

Helen Ronise Mazzer

**“TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA ASSOCIADA A LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS
AO PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Maringá – PR

2013

Helen Ronise Mazzer

**“TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA ASSOCIADA A LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS
AO PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Lúcio Cardozo Filho

Co-orientador: Vladimir Ferreira Cabral

Co-orientador: Rodrigo O.M.A. de Souza

Maringá – PR

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

M477t Mazzer, Helen Ronise
Tecnologia supercrítica associada a líquidos
iônicos aplicados ao processo de tingimento têxtil /
Helen Ronise Mazzer. -- Maringá, 2013.
107 f. color., figs., tabs.

Orientador: Lucio Cardozo Filho.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2013.

1. Tingimento. 2. Tecnologia supercrítica. 3.
Líquido iônico. 4. PET. I. Cardozo Filho, Lucio.
II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.


CDD 21.ed.667.2

MGC-000820


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Helen Ronise Mazzer perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 28 de junho de 2013.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Miguel Angel Iglesias Duro
Membro



Prof. Dr. Adriano Valim Reis
Membro



Dr. Guilherme Duenhas Machado
Membro



Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk
Membro

Dedico esta tese carinhosamente aos meus pais,
por acreditarem no meu potencial e de
permanecerem sempre ao meu lado.

Agradecimentos

À Deus que concedeu-me a graça e a força para que vencendo as adversidades pudesse chegar ao final de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e pela compreensão nos momentos de ausência devido às horas dedicadas a este trabalho.

Ao professor Lúcio Cardozo Filho, meu orientador, por proporcionar a oportunidade de vivenciar essa experiência e transmitir seus conhecimentos que foram imprescindíveis para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores Jürgen (FURB) e Miguel (UFBA), por compartilharem seus conhecimentos e por suas disponibilidades.

Aos técnicos dos DEQ e a Ivania, técnica do DQI, que na dedicação dos seus afazeres, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas que fizeram e fazem parte deste grupo de pesquisa, agradeço o apoio, incentivo, discussões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

Enfim agradeço a todos que fizeram parte desta caminhada direta ou indiretamente, por que ninguém faz nada sozinho. Realizar este trabalho trouxe a mim além do conhecimento técnico, a experiência de grandes amizades de que tenho certeza ficaram marcadas em nossas histórias.

“...e assim, depois de muito esperar, num dia como outro qualquer, decidi triunfar...
Decidi não esperar as oportunidades e sim, eu mesmo buscá-las.
Decidi ver cada problema como uma oportunidade de encontrar uma solução....
Naquele dia, aprendi que os sonhos existem para tornar-se realidade.
E desde aquele dia já não durmo para descansar... simplesmente durmo para sonhar.”

Walt Disney

ÍNDICE

Resumo	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Esquemas	v
Lista de Nomenclatura	vi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Estrutura da Proposta de Tese.....	5
Referências.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. <i>Aplicabilidade dos Líquidos Iônicos</i>	7
2.2. <i>Relação entre Fibras e Líquidos Iônicos</i>	8
2.3. <i>Aparatos para Medidas de Equilíbrio</i>	9
2.4. <i>Tingimento Usando CO₂ Supercrítico</i>	11
2.5. <i>Tingimento Usando Líquidos Iônicos</i>	13
Referências.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 <i>Materiais: Especificações</i>	16
3.2 <i>Procedimentos Experimentais para a Síntese dos Líquidos Iônicos</i>	17
3.2.1 Síntese de 1-butil-3-metilimidazol bromo.....	17
3.2.2 Síntese de 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato.....	18
3.2.3 Síntese de 2-hidroxietilamônio acetato	19
3.3 <i>Procedimento Experimental de Purificação dos Corantes</i>	20
3.4 <i>Determinação da Pureza do Líquido Iônico por Ressonância Nuclear Magnética – RMN</i>	21
3.5 <i>Procedimento Experimental para Análise de Karl Fischer</i>	22
3.6 <i>Procedimento Experimental para Recuperação do Líquido iônico</i>	22
3.7 <i>Planejamento Fatorial dos Tingimentos</i>	23
3.8 <i>Descrição do Aparato Experimental de Medidas de Equilíbrios</i>	

<i>de Fases a Alta Pressão.....</i>	24
3.8.1 Procedimento Experimental de Medidas de Equilíbrios <i>de Fases a Alta Pressão..</i>	27
3.9 <i>Descrição do Aparato Experimental de Tingimento em Meio</i> <i>Supercrítico.....</i>	30
3.9.1 Procedimento Experimental de Tingimento de PET em Meio Supercrítico.....	31
3.10 <i>Descrição do Aparato Experimental de Tingimento à</i> <i>Alta Temperatura (High Temperature – HT)</i>	33
3.10.1 Procedimento Experimental de Tingimento de PET no Equipamento HT.....	33
3.11 <i>Procedimento Experimental da Força Colorística.....</i>	34
3.12 <i>Quantificação de Massa do Corante por Massa de Tecido.....</i>	35
3.12.1 Curva de Calibração.....	35
3.12.2 Extração dos Corantes absorvidos na Amostra.....	36
<i>Referências.....</i>	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética (RMN)de ¹ H e (RMN)de ¹³ C.....	38
4.2 Medidas de Quantidades de Água.....	43
4.3 Reprodutibilidade e Confiabilidade do Aparato Experimental de Equilíbrio de Fases.....	43
4.4 Dados Experimentais das Medidas de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão dos Corantes Dispersos.....	46
4.4.1 Transição de fases do Corante Disperso Red 60.....	46
4.4.2 Transição de fases do Corante Disperso Orange 30.....	47
4.4.3 Transição de fases do Corante Disperso Yellow 163.....	47

4.5	Teste Preliminares Tingimento com Líquidos Iônicos	49
4.5.1	Tingimentos à Alta Pressão CO ₂ +Corante.....	49
4.5.2	Tingimentos à Alta Pressão CO ₂ +LI+Corante.....	50
4.5.2.1	Reaproveitamento do Banho de Tingimento à Alta Pressão.....	53
4.5.3	Tingimentos no aparato Experimental à Alta Temperatura HT.....	54
4.6	Recuperação dos Líquidos Iônicos após os Tingimentos.....	58
4.7	Tingimentos Experimentais à Alta Pressão.....	59
4.7.1	Análise Estatística dos Dados Experimentais à Alta Pressão.....	60
4.7.1.1	Análise dos Dados do Corante Orange 30.....	61
4.7.1.2	Análise dos Dados do Corante Yellow 163.....	62
4.8	Quantificação da Massa de Corante por Massa de tecido.....	65
4.9	Cinética de Tingimento.....	67
	<i>Referências</i>	69
5.	CONCLUSÕES	72
5.1	Conclusões	72
5.1.1	Considerações Finais	74
5.2	Contribuições Científicas	75
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	APÊNDICE-I	77
	Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Red 60 Purificado.....	78
	Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Orange 30 Purificado.....	79
	Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Yellow 163 Purificado.....	80
	APÊNDICE-II	81
	Espectro de RMN de ¹ H [bmim][Br].....	82
	Espectro de RMN de ¹³ C [bmim][Br].....	83
	Espectro de RMN de ¹ H [bmim][PF ₆].....	84
	Espectro de RMN de ¹³ C [bmim][PF ₆].....	85

Espectro de RMN de ^1H [bmim][BF ₄].....	86
Espectro de RMN de ^{13}C [bmim][BF ₄].....	87
Espectro de RMN de ^1H [hmim][Cl].....	88
Espectro de RMN de ^{13}C [hmim][Cl].....	89
Espectro de RMN de ^1H [hmim][OAc].....	90
Espectro de RMN de ^{13}C [hmim][OAc].....	91
Espectro de RMN de ^1H [omim][Br].....	92
Espectro de RMN de ^{13}C [omim][Br].....	93
Espectro de RMN de ^1H [omim][BF ₄].....	94
Espectro de RMN de ^{13}C [omim][BF ₄].....	95
Espectro de RMN de ^1H [omim][OAc].....	96
Espectro de RMN de ^{13}C [omim][OAc].....	97
Espectro de RMN de ^1H 2HEAA.....	98
Espectro de RMN de ^{13}C 2HEAA.....	99
Espectro de RMN de ^1H [bmim][PF ₆] _{recuperado}	100
Espectro de RMN de ^{13}C [bmim][PF ₆] _{recuperado}	101
APÊNDICE-III.....	102
Amostra de tecido PET Catalogadas dos Testes Preliminares.....	103
Amostra de tecido PET Catalogadas Tingidas à Alta Pressão.....	105
APÊNDICE-IV.....	106
Gráficos de Paretos dos Dados Estatísticos.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Classificação de métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão.....	11
Figura 3.1. Aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões.....	25
Figura 3.2. Esquema da transição líquido-vapor.....	29
Figura 3.3. Esquema do aparato para o tingimento de tecido em meio supercrítico.....	30
Figura 3.4 Foto do equipamento de tingimento HT, adaptada do manual de instruções do equipamento.....	33
Figura 3.5. Foto ilustrativa o espectrofotômetro.....	34
Figura 4.1. Comparação dos dados experimentais de transição de fases tipo ponto de bolha obtidos neste trabalho.....	45
Figura 4.2. Comparação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO ₂ + etanol a 313 K.....	46
Figura 4.3. Espectro do LI [bmim][PF ₆] sintetizado e espectro do LI [bmim][PF ₆] recuperado.....	59
Figura 4.4. Cinética de tingimento do corante Orange 30.	67
Figura 4.5. Cinética de tingimento do corante Yellow 163.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2. Resultado de solubilização de celulose com líquidos iônicos.....	9
Tabela 2.3. Capacitação e especificações de diferentes aparatos experimentais.....	10
Tabela 3.1. Especificações de materiais utilizados nesta pesquisa.....	16
Tabela 3.2 Fatores e níveis utilizados para os tingimentos.	23
Tabela 3.3 Valores das concentrações dos corantes Orange 30 e Yellow 163, analisados por UV-Vis.....	35
Tabela 4.1. Dados referentes aos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C dos LI's [bmim][Br], [bmim][BF ₄] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.....	39
Tabela 4.2. Dados referentes aos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C dos	

LI's [hmim][Cl], [hmim][BF ₄] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.....	41
Tabela 4.3. Dados referentes aos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C dos LI's [omim][Br], [omim][BF ₄] e [omim][OAc] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.....	42
Tabela 4.4. Dados referentes aos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C do líquido iônico 2HEAA sintetizado neste trabalho e sua estrutura.	43
Tabela 4.5. Valores de frações mássicas de água nos LI's.	44
Tabela 4.6 – Valores experimentais de transição de fases do CO ₂ puro obtidos neste trabalho e os reportados por Angus <i>et al.</i> , (1976).	45
Tabela 4.7 – Valores experimentais de transição de fases do tipo ponto de bolha para o sistema CO ₂ - etanol obtidos neste trabalho.....	46
Tabela 4.8 Dados experimentais de transição de fases de CO ₂ + corante Disperso Red 60	46
Tabela 4.9. Dados experimentais de transição sólido-fluido para o sistema binário CO ₂ + corante Orange 30	48
Tabela 4.10. Dados experimentais de transição sólido - fluido para o sistema binário CO ₂ + corante Yellow 163.	49
Tabela 4.11. Condições experimentais de tingimento supercrítico do sistema binário CO ₂ /corante e valores de intensidade de cor obtidos.	50
Tabela 4.12. Dados dos sistemas ternários utilizados para os tingimentos supercríticos.	51
Tabela 4.13. Dados dos experimentais utilizados para os tingimentos supercríticos, com fração mássica de 0,35.	53
Tabela 4.14. Dados experimentais utilizados no tingimentos da amostra 10 e no reaproveitamento de banho da amostra 11.	54
Tabela 4.15. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT.....	55
Tabela 4.16. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT.	57
Tabela 4.17. Condições experimentais de tingimento utilizando o	

aparato experimental HT.....	58
Tabela 4.18. Condições experimentais de tingimento com o corante disperso Orange 30 e resultados de força colorística (K/S).....	60
Tabela 4.19. Condições experimentais de tingimento com o corante disperso Yellow 163 e resultados de força colorística (K/S).	61
Tabela 4.20. Efeito das estimativas de parâmetros de 2^3 para o tingimento supercrítico com o corante Orange 30.	62
Tabela 4.21 Análise da variância dos tingimentos do corante Orange 30.	63
Tabela 4.22. Efeito das estimativas de parâmetros de 2^3 para o tingimento supercrítico com o corante Yellow 163.....	64
Tabela 4.23 Análise da variância dos tingimentos do corante Yellow 163.....	64
Tabela 4.24. Dados experimentais da variação de absorção do corante Orange 30 no tecido PET.....	65
Tabela 4.25. Dados experimentais da variação de absorção do corante Yellow 163 no tecido PET.	66

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema I. Reação de n-alquilação do 1-metilimidazol com bromobutano ([bmim][Br]).....	18
Esquema II. Reação de n-alquilação do n-butil 3-metilimidazol hexafluorofosfato ([bmim][PF ₆]).....	19
Esquema III. Reação de neutralização ácido base para a obtenção do 2-hidroxi-etilamônio acetato (2-HEAA).....	20

LISTA DE ACRÔNIMOS

Geral

[bmim][BF ₄]	1-butil-3-metilimidazol Tetrafluoroborato;
[bmim][Br]	1-butil-3-metilimidazol Bromo;
[Bmim][PF ₆]	1-Butil-3-Metilimidazol Hexafluorofosfato;
[hmim][Cl]	1-hexil-3-metilimidazol Cloro;
[hmim][OAc]	1-hexil-3-metilimidazol Acetato;
[omim][BF ₄]	1-octil-3-metilimidazol Tetrafluoroborato;
[omim][Cl]	1-octil-3-metilimidazol Cloro;
[omim][OAc]	1-octil-3-metilimidazol Acetato;
2-HEAA	2-hidroxietilamônio acetato
ABS	Absorbância;
D	duplete;
DPP	desvio padrão percentual
f	frequência = Hz
F	teste de hipótese para ajuste de regressão
HT	High Temperature;
Ict	índice da massa do corante por massa do tecido.
K/S	coeficiente de absorção da cor.
L	Líquido = mL;
LI's	Líquidos Iônicos;
m	Multiplete;
Massa	gramas;
P	Pressão (MPa);
p-Calculado	Nível de significância
quit	Quinteto;
RMN ¹³ C	Ressonância Nuclear Magnética de Carbono 13;
RMN ¹ H	Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio;
s	singleto;
SCFs	Fluidos supercríticos;
T	Temperatura = K;

t	Tripleto;
UV-Vis	Ultra Violeta- Visível;
x ₁	Fração molar do dióxido de carbono;
x ₂	Fração molar do etanol;
x ₃	Fração molar do corante disperso Red 60
x ₄	Fração molar do corante disperso Yellow 163
δ	Deslocamento químico em ppm;
λ	Comprimento de onda nm;
Ac ⁻	ânion acetato;
BF ₄ ⁻	ânion tetrafluoro borato;
CDCl ₃	clorofórmio deuterado;
CO ₂	dióxido de carbono;
PF ₆ ⁻	ânion hexafluorofosfato de sódio;
I ₂	iodo;
KPF ₆	Hexafluorofosfato de potássio;
N ₂	Gás Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico;
SO ₂	Dióxido de enxofre;

MAZZER, H. R. Tecnologia supercrítica associada a líquidos iônicos aplicados ao processo de tingimento têxtil. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2013.

RESUMO

Novas tecnologias têm sido desenvolvidas ou adaptadas com o intuito de reduzir a agressão ao meio ambiente e diminuir a utilização de solventes orgânicos dentro do conceito de “química verde”. A busca por novos processos para diminuir a emissão de grandes quantidades de efluentes produzidos pelas indústrias têxteis fez com que estudos conduzissem à possibilidade da associação da tecnologia supercrítica com líquidos iônicos para substituir os processos de tingimentos convencionais. No entanto, a viabilidade técnica e econômica para a aplicação da tecnologia supercrítica exige o conhecimento prévio do comportamento de fases da mistura dos compostos envolvidos no processo. A viabilidade técnica econômica do emprego dos líquidos iônicos envolve processos de síntese e recuperação dos líquidos iônicos após a sua utilização. É proposto, como sistema de tingimento alternativo, com associação de: líquidos iônicos e corantes; líquidos iônicos e corantes e CO₂ supercrítico; líquidos iônicos e corantes e água; CO₂ supercrítico e corantes. Os líquidos iônicos utilizados foram: 1-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato, [bmim][BF₄] ou 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato, [bmim][PF₆] ou 1-hexil-3-metilimidazol acetato [hmim][OAc] ou 1-octil-3-metilimidazol acetato [omim][OAc]) ou 2 hidroxietilamônio acetato 2HEAA, CO₂ e corantes utilizados foram: disperso Red 60, Orange 30, Blue 56 e Yellow 163. Desta forma, o presente trabalho propõe o estudo do comportamento de fases a altas pressões usando o método sintético para os sistemas binários CO₂ + corante e o tingimento utilizando a tecnologia supercrítica com líquido iônico e CO₂ supercrítico (scCO₂). Propõe-se também, uma metodologia para o reaproveitamento do banho de tingimento em um novo tingimento e recuperação dos líquidos iônicos do meio de tingimento usando uma coluna de carvão ativo e diclorometano como eluente.

Palavras chaves: tecnologia supercrítica, líquido iônico, tingimento têxtil.

MAZZER, H. R. Supercritical fluid technology associated with ionic liquid applied to the textile dyeing process. 2013. Thesis (Doctor Thesis in Chemical Engineering), Universidade Estadual de Maringá, 2013.

ABSTRACT

New technologies have been developed or adapted to reduce harm to the environment and reduce the use of organic solvents in the concept of "green chemistry". The search for new processes to reduce the emission of large quantities of effluent produced by the textile industry has made studies would lead to the possibility of combining ionic liquids with supercritical technology to replace the conventional dyeing processes. However, the technical and economic feasibility for the application of supercritical technology require prior knowledge of the phase behavior of the mixture of compounds involved in the process. The technical feasibility of the economic use of ionic liquids involves processes of synthesis and recovery of ionic liquids after use. It is proposed as a system for dyeing, alternatively, with the association of: ionic liquid / dye, ionic liquid / dye / sc CO₂, ionic liquid / dye / water, scCO₂ / dye. The ionic liquid employed were: 1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate ([bmim] [BF₄]), 1-butyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate ([bmim] [PF₆]), 1-hexyl-3-methylimidazole acetate ([hmim] [OAc]), 1-octyl-3-methylimidazole acetate ([omim] [OAc]), ethyl hydroxyethyl (2HEAA) and dye employed were: disperse dyes Red 60, Orange 30, Blue 56 and Yellow 163. Thus, this paper proposes to study the phase behavior at high pressures using the synthetic method for the binary systems CO₂ dye and dyeing using supercritical technology with ionic liquid and supercritical CO₂ (scCO₂). It also proposes a methodology for the reuse of dye bath for a new dyeing and recovery of ionic liquids through the dyeing using a charcoal column and dichloromethane as eluent.

Key words: supercritical technology, ionic liquid, textile dyeing.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico precisa de inovações tecnológicas e pesquisas para a modernização dos processos industriais e dar atenção às exigências do mercado.

Entre os setores industriais mais proeminentes no Brasil, destaca-se o setor têxtil que iniciou seu crescimento na segunda metade do século XVIII, onde as máquinas que antes eram acionadas por força humana passaram a ser acionadas mecanicamente. Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), hoje o setor representa 17,5% do Produto Interno Bruto (PIB) da indústria de transformação, 3,5 % do PIB total brasileiro e o segundo maior empregador da indústria de transformação.

O processo produtivo da indústria têxtil pode ser dividido em várias etapas: fiação, tecelagem e beneficiamento (pré-tratamento, tingimento ou estampagem e acabamento). Segundo Melo Filho e Macht (2001), a técnica de tingimento envolve um processo de natureza físico-química que proporciona cor a fibra têxtil mediante uma solução ou dispersão.

As fibras têxteis podem ser classificadas como natural (de origem animal e vegetal), destacando o algodão como a mais utilizada, e química (artificiais e sintéticas) onde o politereftalato de etileno (PET) é o mais utilizado (Avinc *et al.*, 2011).

Os corantes empregados no tingimento das fibras são substâncias que apresentam coloração intensa e podem absorver luz visível na faixa de 400 a 700 nm que lhe proporcionam cor quando aplicadas a um material. A classificação mais utilizada para os corantes sintéticos segue o padrão adotado pelo Colour Index (CI), publicada pela *American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists (ABIQUIM, 2010)*, como: reativos, diretos, azóicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersos, pré-metalizados e branqueadores. A facilidade de padronização e grande oferta dos corantes sintéticos contribuíram para a sua expansão. Porém, na década de 70 constatou-se que estes apresentavam grandes problemas à natureza e ao ser humano. A divulgação destes efeitos nocivos contribuiu para a substituição por corantes naturais (Oliveira, 2005).

O emprego de corantes naturais em substituição aos artificiais tem sido estudado em diversas áreas da pesquisa. Sendo provenientes de fontes naturais e renováveis, auxiliariam nas exigências do tingimento têxtil, minimizando o impacto ambiental. Porém os mesmos apresentam problemas de instabilidade e solidez exigindo cuidados especiais durante o processamento (Piccoli, 2008).

A indústria têxtil consome grandes quantidades de água e produtos químicos, incluindo corantes sintéticos em seus processos de beneficiamento (pré-tratamento, tingimento ou estampagem e acabamento). O consumo médio de água é de aproximadamente de 30 milhões de m³ água/ano (Rebouças, *et al.*, 2006). Desta forma, grandes quantidades de efluentes são liberadas ao meio ambiente, carregados de corantes, aditivos químicos e metais pesados. Com o intuito de reduzir o consumo de água, energia e a geração de efluentes, as indústrias têxteis vêm buscando modificações nos processos de beneficiamento. Com a necessidade de modificar e otimizar os processos torna-se indispensável o conhecimento das matérias primas e tecnologias que serão envolvidas. Uma das alternativas é de substituir o processo convencional pela tecnologia de fluidos supercríticos e utilização de líquido iônico (LI).

A tecnologia supercrítica é uma tecnologia limpa, que ao invés da utilização de solventes orgânicos utilizam fluidos supercríticos (FSCs) que permitem alteração no número de fases presentes no sistema, dissolução de reagente e precipitação de produtos. O dióxido de carbono (CO₂) é muito utilizado como FSCs, por ser de baixo custo, fácil disponibilidade, possuir baixa temperatura crítica (304,2 K), pressão crítica moderada 7,38 MPa, não ser inflamável e não tóxico (Zhang *et al.*, 2007).

Líquidos iônicos não são materiais novos; relata-se que foi descoberto em 1914 por Paul Walden o qual identificou nitrato de etilamônia [EtNH₃][NO₃], (Plechkova e Seddon, 2008). Segundo Guarda (2009), no período entre 1998 e 2008 estudos científicos contendo líquidos iônicos resultaram em 42.212 patentes e artigos publicados, o que demonstra um interesse crescente entre os pesquisadores e indústrias químicas sobre o assunto.

Os Líquidos Iônicos (LI's) são sais orgânicos compostos por íon positivos e negativos. Apresentam-se na forma líquida a temperatura ambiente, possuem alta estabilidade térmica, alta condutividade iônica, pressão de vapor desprezível e alta capacidade de

solubilização tanto de materiais orgânicos como inorgânicos (Zhang *et al.*, 2006). Uma de suas principais vantagens são a variabilidade da combinação dos cátions e ânions, resultando em um número elevado de líquidos iônicos teoricamente acessíveis e a possibilidade de otimizar as propriedades como: solubilidade, densidade, índice de refração viscosidade, condutividade elétrica e térmica, para aplicações industriais específicas.

Com as exigências do mercado em minimizar o impacto ambiental e obter tingimento mais efetivo buscou-se desenvolver novas metodologias de tingimento utilizando a tecnologia supercrítica, líquidos iônicos e a associação de tecnologia supercrítica e líquido iônico.

O líquido iônico foi incorporado ao processo de tingimento de fibras têxteis em meio supercrítico devido a resultados obtidos em estudos anteriores pelo grupo de pesquisa nos quais foi possível aumentar a solubilidade do corante (sistema ternário - corante + líquido iônico+ CO₂), esse fato favoreceria um tingimento mais efetivo. Quanto ao custo dos mesmos, Branco et al., (2011) relata que a possibilidade de encontrar um líquido iônico que se enquadre no orçamento da empresa é tão grande quanto ao número de líquidos iônicos existente (aproximadamente 10¹⁸).

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é demonstrar a potencialidade da utilização de líquidos iônicos e um fluido supercrítico no tingimento de fibras de PET com corante disperso Disperse Orange 30 e corante Yellow 163.

Como objetivos parciais desenvolveu-se as seguintes atividades:

- Síntese de líquidos iônicos apróticos e prótico;
- Equilíbrio de fases do sistema binário scCO₂ + corantes dispersos (Red 60, Orange 30 Blue 56 e Yellow163);
- Tingimento de fibras PET;
- Recuperação do líquido iônico.

Para tais estudos foram utilizadas as técnicas de RMN ¹H e ¹³C para caracterização dos LI's sintetizados, após a purificação do corante o mesmo foi avaliado por UV-Visível, no protocolo de recuperação da solução LI + corante utilizou-se a técnica de RMN ¹H e ¹³C e espectroscopia UV-Visível. Para a análise da força colorística sobre a área do tecido (K/S) utilizou-se um espectrofotômetro de remissão.

1.2. Estrutura da Tese

Para melhor compreensão deste trabalho, o mesmo foi dividido em 5 capítulos.

- Capítulo 1 “INTRODUÇÃO” é exposto uma visão geral sobre: o processo produtivo têxtil, tecnologia supercrítica, líquidos iônicos e os objetivos.
- Capítulo 2 “REVISÃO BIBLIOGRÁFICA” é apresentado uma revisão bibliográfica, com ênfase aos resultados apresentados na literatura referentes ao tema deste trabalho, como forma de embasar e justificar os objetivos do mesmo;
- Capítulo 3 “MATERIAIS e MÉTODOS” descrevem os métodos a serem considerados em relação síntese do líquido iônico, tingimentos em meio supercrítico e por aquecimento com placas de infravermelho;
- Capítulo 4 “RESULTADOS E DISCUSSÕES” são apresentadas e discutidas as atividades desenvolvidas, bem como a conclusão dos resultados.
- Capítulo 5 “CONCLUSÕES” é apresentada a conclusão dos resultados.
- Capítulo 6 “CONSIDERAÇÕES FINAIS” são apontadas sugestões para trabalhos futuros, bem como contribuições científicas realizadas nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM 2010; http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp. Acessado em: maio 2011.
- AVINC, O.; KHODDAMI, A.; HASANI, H. A mathematical model to compare the handle of PLA and PET knitted fabrics after different finish steps. **Fibers and Polymers** 12, 405-413, (2011).
- BRANCO, L. C.; CARRERA, G. V. S. M.; AIRES de Souza J.; MARTIN I. L.; FRADE, R.; AFONSO, C. A. M. Physico-Chemical Properties of Task-Specific Ionic Liquids. **Ionic Liquids: Theory, Properties**, New Approaches. Editado por Alexandre Kokorin, 1° Ed. InTech., 2011 India.
- MELO FILHO, J. A. S.; MACHT, A. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para a Tipologia Têxtil. Projeto controle ambiental no estado de Pernambuco. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. Recife, Março, 2001.
- OLIVEIRA, J. S. **Caracterização, Extração e Purificação por Cromatografia de Compostos de Urucum (Bixa orellana L.)**. 2005, Tese de Doutorado, UFSC/PPEQ, Florianópolis-SC, 2005.
- PICCOLI, H. H. **Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão**. 2008, Dissertação, UFSC/PPEQ, Florianópolis-SC, 2008.
- PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Application of Ionic Liquids in the Chemical Industry. **Chemical Society Reviews** 37, 123-150, 2008.
- REBOUÇAS, A. C.; BRAGA B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil - Capital Ecológico, Uso e Conservação**, Editora: Escrituras 2006, 3° Edição.
- ZHANG, S.; SUN, N.; HE, X.; LU, X.; ZHANG, X. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. **Journal of Physical Chemical Refence Data** 35, 1475-1517, 2006.
- ZHANG, Z.; WU, W.; WANG, B.; CHEN, J.; SHEN, D.; HAN, B. High-Pressure Behavior of CO₂/Acetone/Ionic Liquid System. **The Journal of Supercritical Fluids** 40, 1-6, 2007.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 APLICABILIDADE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.

Devido suas propriedades únicas, os líquidos iônicos (LI's) possuem uma grande possibilidade de aplicações em vários ramos da indústria de transformação. Existem inúmeros estudos na literatura pertinente que relatam as áreas de aplicação, bem como os desafios e as potencialidades para a utilização dos diversos tipos de LI's.

Plechkova e Seddon (2008), relatam em uma revisão crítica quais colaborações que estão ocorrendo entre pesquisas acadêmicas e desenvolvimento industrial. Dentre as indústrias destaca-se a BASF, possuindo o maior número de patentes, ampla gama de aplicações e trabalha em parceria com proeminentes acadêmicos. Outro processo industrial bem sucedido com tecnologia de líquido iônico e o BasilTM (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids), este foi divulgado no site da BASF em Ludwigshafen, na Alemanha em 2002. O processo BasilTM é utilizado para a produção de precursor genérico do fotoiniciador de alcoxifenilfosfina. Entre os processos citados na revisão crítica estão: *quebra de azeotrópicos, substituição de fosgênio, dissolução de celulose, revestimento de alumínio, processo de isomerização, dimerização de alcanos, hidrolisação, aditivos de tintas, baterias de íons-lítio, reações intermediárias em farmacêuticos*. Outra empresa mencionada é a IoLiTec (Ionic Liquids Technologies), esta desenvolveu uma *tecnologia para limpar superfícies sensíveis* como a limpeza de agentes antiestáticos, também aplicações da tecnologia de líquidos iônicos em medicina (*revestimento de implantes*), *análise de alimentos, sensores e bombas de calor*. Os autores concluem que inúmeras aplicações mais interessantes serão imprevisíveis, havendo uma infinidade de possibilidades a serem descobertas.

Zhang *et al.* (2009), relata em seu livro sobre “Propriedades físico-química de líquidos iônicos” que inúmeros trabalhos publicados sobre líquido iônico tem crescido de forma exponencial, demonstrando o aumento de interesse em diversas áreas de catalise, síntese/biocatálise, ciência de materiais, eletroquímica e tecnologia de separação, em níveis laboratoriais como em níveis industriais.

Brennecke e Gurkan (2010), investigaram líquidos iônicos para captura de CO₂ e redução de emissão. Mencionam que líquidos iônicos com o grupo funcional amina tem um

grande potencial para uma ampla variedade de separação de CO₂, incluindo captura de CO₂ pós-combustão. Em conclusão os autores relatam que o custo-benefício de separação de CO₂ dos gases e combustão e pós-combustão é um grande desafio técnico. Os líquidos iônicos foram considerados uma nova tecnologia com potencial para atingir esse objetivo e que possuem elevada seletividade para o CO₂.

2.2. RELAÇÃO ENTRE FIBRAS E LÍQUIDO IÔNICO

Para embasar o trabalho é importante conhecer e compreender qual a relação entre fibras e líquidos iônicos. Com esses dados é possível trabalhar com maior confiabilidade nos parâmetros utilizados no tingimento e sem quais quer alterações físico-químicas nas fibras investigadas.

Pinkert et al. (2009), relatam em uma revisão, a importância da dissolução da celulose para o meio-ambiente, promovendo a utilização dos biopolímeros em novos materiais. Comenta ainda que a dissolução da celulose só ocorre em condições muito drásticas. Os experimentos realizados com melhores resultados foram com líquidos iônicos com cátion metilimidazol e metilpiridínio. Em sua metodologia utilizou um microondas diminuindo desta forma o risco de degradação parcial em altas temperaturas e potencializando a dissolução da celulose. Vitz et al. (2009), também investigou a dissolução da celulose tendo como objetivo a influência de líquidos iônicos com base imidazol. Os autores observaram que a solubilidade da celulose diminui com o aumento da percentagem de água nos líquidos iônicos. Na Tabela 2.2 são ilustrados os resultados dos estudos de dissolução de celulose em líquidos iônicos a 100 °C por duas horas.

Nos resultados concluíram que o tamanho do ânion e o tamanho da cadeia imidazólica influenciam na solubilidade da celulose.

Hameed e Guo (2009) reportam a investigação da dissolução da lã natural e preparação de blenda de lã natural regenerada + acetato de celulose utilizando o líquido iônico 1-butil-3metilimidazol cloro([Bmim][Cl]) como solvente. Para a preparação da blenda as condições foram de 100 °C por 12 horas. Nos resultados, a blenda com maior solubilidade foi a que possuía maior percentagem de acetato de celulose. A dissolução de polímeros naturais com líquidos iônicos com base imidazol e o efeito da estrutura molecular foi investigada por

Sashina e Novoselov (2009). Estes autores relacionaram os resultados com o caráter de distribuição de densidade de elétrons nas moléculas do solvente, sendo definido pela estrutura dos cátions e ânions.

Tabela 2.2. Resultado de solubilização de celulose com líquidos iônicos.

Li/ânion	DiMIM	C ₂ MIM	C ₃ MIM	C ₄ MIM	C ₅ MIM	C ₆ MIM	C ₇ MIM	C ₈ MIM	C ₉ MIM	C ₁₀ MIM	AllyMIM
F ⁻		2%									
Cl ⁻		10-14%	não sol.	20%	1%	6%	5%	4%	2%	não sol.	15%
Br ⁻		1-2%	1-2%	2-3%	1-2%	1-2%	1%	1%	1%	não sol.	não sol.
I ⁻	não sol.			1-2%							
SCN ⁻				5-7%							
BF ₄ ⁻				não sol.							
PF ₆ ⁻				não sol.							
NO ₃ ⁻				não sol.							
Ntf ₂ ⁻				não sol.							
F ₃ CSO ₃ ⁻				não sol.							
EtSO ₄ ⁻		não sol.									
(CN) ₂ N ⁻		não sol.									
TsO ⁻		1%									
AcO ⁻		8%		12%							
R ₂ PO ₄ ⁻	10%	12-14%		não sol.							

(Adaptado de Vitz *et al.*, 2009)

2.3 APARATOS PARA MEDIDAS DE EQUÍLIBRIO.

É de suma importância conhecer quais os aparatos utilizados para medidas experimentais de equilíbrio de fases. Investigar também quais componentes anexados ao mesmo, sua evolução e suas respectivas vantagens e desvantagens, com o intuito aprimorar as medidas de equilíbrio, aperfeiçoar aparato utilizado neste trabalho.

Gironi e Maschietti (2010), estudaram medidas de equilíbrio de fases a alta pressão por meio de recirculação de câmara dupla (uma câmara fica a fase gasosa e na outra o equilíbrio gás-líquido). Segundo os autores, a principal vantagem é a amostragem da fase gasosa enquanto o equilíbrio gás-líquido é mantido inalterado, a desvantagem é que o método é muito lento.

Kariznovi *et al.* (2011), utilizaram um novo aparato, sendo que uma das características é o método de determinar as diferentes fases baseada nos valores de densidade e viscosidade ao invés da observação visual. A aplicabilidade deste aparelho não se restringe a líquidos, permite a coleta de amostras de cada fase e é projetado para uma medida de equilíbrio rápida. Menciona também que o aparato desenvolvido não possui limitações para o número de fases e pode medir a fração molar ou peso fluidos injetados. Este artigo relata também as deficiências, limitações e capacidades de outros aparatos, com o propósito de elaborar e

construir um aparato experimental superando as mesmas. Na Tabela 2.3 serão descrito os aparatos com maiores detalhes.

Tabela 2.3. Capacitação e especificações de diferentes aparatos experimentais.

Configuração experimental	Jacobs et al.	Fu et al.	Svrcek and Mehrotra	Sayegh et al.	Abedi et al.	Badamchi-Zadeh et al.	New Setup
Mecanismo de equilíbrio	Circulação	Rocking	Circulação	Circulação	---	Mistura magnética	Agitação & bola
Observação visual	×	×	×	×	✓	✓	×
Condições operacionais	T, °C P, MPa	150 13.8	120 10	140 13	452 28	200 69	200 40
Estudo PVT	V-L L-L V-L-L	✓ × ×	✓ × ×	✓ × ×	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓
Tipos de medidas	Solubilidade	✓	✓	✓	✓	---	✓
	Densidade	✓	×	✓	✓	✓	✓
	Viscosidade	✓	×	✓	✓	×	✓
	Volume	×	✓	×	×	✓	✓
Capacitação	Tipo de amostra	L	V, L	L	×	---	✓
	Razão S/B	×	×	×	✓	✓	✓
	Volume cm ³	---	---	>1200	---	10-175	100

Adaptado de Kariznovi *et al.*, 2011)

Os pesquisadores observaram que uma das características importantes do aparato desenvolvido foi à determinação do volume exato do fluido de alimentação e no equilíbrio de fases é capaz de obter os dados volumétricos do equilíbrio, bem como a detecção de inúmeras fases, bem como a obtenção de dados confiáveis.

Dohrn *et al.* (2010), e Fonseca *et al.* (2011), fizeram um levantamento em revistas relevantes sobre equilíbrio de fases a alta pressão. Ambos os grupos de pesquisa concluem que em altas pressões a medição de equilíbrio de fases é o método mais adequado para determinar o comportamento de fases. São inúmeros os métodos utilizados para medir equilíbrio de fases a alta pressão, estes e suas classificações são ilustradas na Figura 2.1.

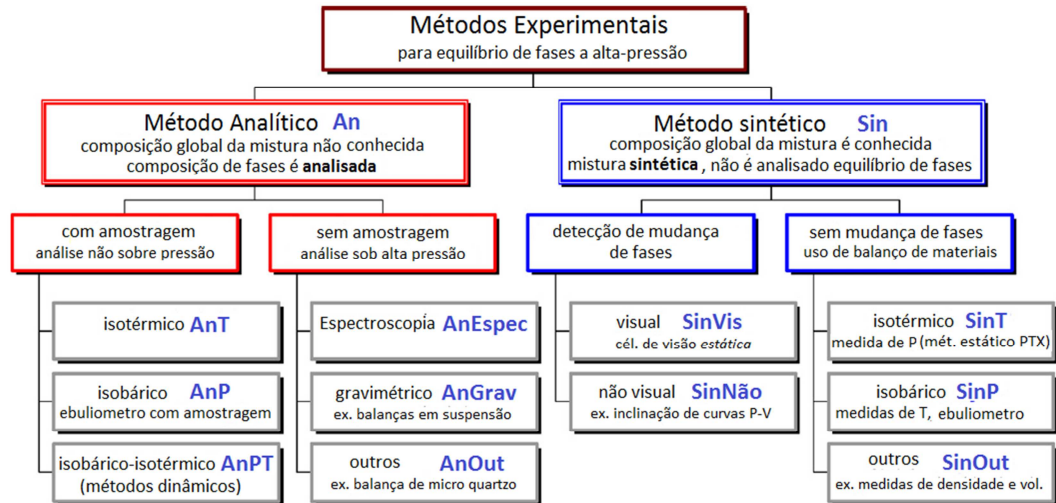


Figura 2.1. Classificação de métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão. (Adaptado de Dohm et al., (2010))

Os pesquisadores relatam que o tamanho da célula de equilíbrio deve ser levado em consideração, sendo que células de método sintético geralmente são de volumes menores, pois não é necessária a amostragem, porém em métodos sintéticos volumes maiores podem ser vantajosos.

2.4. TINGIMENTO USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO

O processo de tingimento por meio supercrítico vem sendo estudado desde o século passado, visando minimizar a contaminação do meio-ambiente, diminuir o consumo de energia e reduzir a quantidade de água usada no beneficiamento da fibra. Os artigos auxiliaram no entendimento do comportamento das fibras com fluidos supercríticos, e serviram de embasamento para o promissor tingimento do sistema ternário (dióxido de carbono supercrítico+líquido iônico+corante).

Bach *et al.* (1996), pesquisaram o tingimento de fibras de poli-terafalato de etileno (PET) em dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). Neste experimento as fibras sintéticas foram preparadas por um processo térmico entre 160 a 200 °C, como propósito de alterar a morfologia das fibras, ou seja, um relaxamento da tensão interna do material e um processo de cristalização em regiões amorfas da estrutura macromolecular do PET. Os experimentos foram realizados com o corante CO2PES MARINE SM1F, em diferentes temperaturas à

pressão de 280 bar. Após o tingimento efetivo, as fibras coloridas de PET foram lavadas, friccionadas, em diferentes temperaturas para testar a solidez e todos os resultados foram bons.

O grupo de pesquisa de Kraan *et al.* (2007), estudou o tingimento de tecidos naturais e sintéticos em dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) com corantes dispersos e reativos, utilizando tecidos úmidos. As condições experimentais foram pressões até 278 bar e temperaturas de 100 a 116 °C. As análises de tingimento dos tecidos foram feitas em um espectrofotômetro de Avantes. Nos resultados, a fixação do corante vinilsulfona em poliéster foi independente da pressão. Nos tingimentos com tecidos úmidos tingidos no tempo de 2 horas os valores foram superiores a 79%. Os autores concluem que a água facilita a reação química entre o corante e a fibra, ou que a água age como um agente de expansão.

Hou *et al.* (2010), também investigaram o tingimento do polietileno tereftalato (PET) porém com corante disperso (C.I. Disperse Blue 79). As condições experimentais foram temperaturas de 80 à 130 °C, pressões de 14 à 23 MPa e os tempos de tingimentos de 5 à 90 min. Os resultados foram analisados por espectrofotômetro Datacolor. Segundo os autores a temperatura teve uma forte influência na difusividade do corante (reduzindo o tempo de tingimento), no valor da solidez da cor (K/S), este valor foi mais evidenciado com temperaturas acima de 110 °C, devido ao aumento de flexibilidade das cadeias de polímeros PET. Em relação à pressão, o valor de K/S também aumentou quando a pressão atingiu 20 MPa isso pode ser explicado pelo aumento da densidade que auxilia no aumento da capacidade de dissolução do corante. O tecido tingido teve boa resistência e propriedades físicas.

Long *et al.* (2011), investigaram o nível de tingimento com dióxido de carbono supercrítico scCO₂, nos tecidos de poliéster e algodão com corantes dispersos e um corante reativo. O diferencial deste artigo está no modo como o tecido foi fixado para o tingimento (ao redor de tubos ou feixe). Na conclusão os autores relatam que os resultados foram bons utilizando este método. A intensidade de cor foi aumentada com temperaturas superiores a 130 °C e pressão de 10,0 a 30,0 MPa, o tempo de tingimento de 1 a 5 horas bem como a relação de tempo de circulação de fluido pela estática de tingimento. A intensidade da cor diminui com o número elevado de camadas no tubo (ou feixe) em condições idênticas. Os resultados de tingimento para poliéster e algodão foram muito bons. Os corantes com

estruturas mono-azóico foram mais fáceis de atingir nível de tingimento dos que os com estrutura antraquinona.

2.5. TINGIMENTO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

Novos processos de tingimento com líquidos iônicos estão sendo estudados às baixas pressões. Artigos sobre assunto auxiliaram na compreensão do processo de tingimento com LI, bem como quais combinações entre corantes e LI resultam em tingimentos mais efetivos. Porém a literatura é muito escassa dificultando a compreensão do processo.

O estudo de Mundinger (2009) relata que os ensaios de tingimento com LI's têm sido bem sucedidos. Estes ocorrem em sistemas não pressurizados, sem adição de auxiliares nos corantes, aquecidos por ar. Destaca ainda que o tingimento utilizando essa tecnologia é promissor, porém há necessidade de aumentar o número de pesquisas a esse respeito. O fato de existirem poucas pesquisas e menor demanda na produção resulta em preços relativamente mais caros para os LI's.

Na patente de Earle e Seddon (2009) o tingimento é realizado com corantes reativos e fibras de celulose, seda e poliéster. Os LI's utilizados são compostos por uma combinação de mais de 27 cátions e 24 ânions. Afirmam nas conclusões que obtiveram bons resultados de tingimentos com corantes reativos com menor probabilidade de desbote e que a seleção criteriosa dos LI's permite controlar o grau de tingimento.

Santos (2012) pesquisou o tingimento com os corantes Dispersos: Orange 30 e Blue 56, na fibra de PET por diversas técnicas, entre elas foi realizada a associação de corante + LI (2HDEAA) + PET e corante + LI (2HEAA) + PET. Nestes resultados pode ser observado que as fibras foram tingidas com valores de K/S variando de 0,39 à 10,55.

REFERÊNCIAS

BACH, E.; CLEVE, E.; SCHOLLMMEYER, E. Dyeing of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers in Supercritical Carbon Dioxide. **High Pressure Chemical Engineering**, 581 -586, 1996.

BRENNECKE, J., F.; GURKAN B. E. Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 1, 3459-3464, 2010.

DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, 288, 1-54, 2010.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Dyeing Fiber for Fabric Material or Textiles, Involves Contacting the Fiber with Dye Solution Comprising Ionic Liquid. Univ. Queens Belfast. **Patentes: WO2009024766-A2**.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; Peper, S. High-pressure equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, 300, 1-69, 2011.

HAMEED, N.; GUO, Qipeng. Natural wool/cellulose acetate blends regenerated from the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Carbohydrate Polymers**, 78, 999-1004, 2009.

HOU, A.; CHEN, B.; DAI, J.; ZHANG K. Using supercritical carbon dioxide as solvent to water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures. **Journal of Cleaner Production**, 18, 1009-1014, 2010.

KARIZNOVI, M.; NOUROZIEH, H.; ABEDI, J. Experimental apparatus for phase behavior study of solvent-bitumen systems: A critical review and design of a new apparatus. **FUEL-The Science and Technology of Fuel and Energy**, 90, 536-546, 2011.

KRAAN van der M.; CID, M.V. F.; WOERLEE, G. F.; VEUGELERS, W. J. T.; WITKAMP, G. J. Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. **The Journal of Supercritical Fluids**, 40, 470-476, 2007.

LONG, J. J.; MA, Y. Q.; ZHAO, J. P. Investigations on the level dyeing of fabrics in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 57, 80-86, 2011.

MUNDINGER, A., K. Resource Scarcity and Textile Production. **Overview Report, Düsseldorf, Zukünftige Technologien Consulting**, Working Paper (2009), N^o 7.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. **Chemical Reviews**, 109,6712-6728, 2009.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, 37, 123-150, 2008.

SASHINA, E. S.; NOVOSELOV, N. P. Effect of Structure of Ionic Liquids on their dissolving Power toward natural polymers. **Russian Journal of General Chemistry**, 79 (6), 1057-1062, 2009.

VITZ, J.; ERDMENGER, T.; HAENSCH, C.; SCHUBERT, U. S. Extended Dissolution Studies of Cellulose in Imidazolium Based Ionic Liquids. **Green Chemistry**, 11, 417-424, 2009.

ZHANG, S.; LU X.; ZHOU, Q.; LI, X.; ZHANG, X.; LI, S. Ionic Liquids – Physicochemical Properties. (2009), Elsevier B. V., 1^o edition. Oxford, UK.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, descrição dos procedimentos de síntese e identificação dos líquidos iônicos utilizados, das medidas experimentais; dos tingimentos em meio supercrítico e no equipamento HT; cinética do tingimento em meio supercrítico; análise do coeficiente de absorção da cor (força do colorística – K/S) no tecido, quantificação do corante absorvido pela fibra, bem como metodologia de recuperação do líquido iônico e purificação do corante.

3.1. Materiais: Especificações

As especificações dos materiais utilizados neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1, com suas procedências e as purezas de todos os componentes químicos, os quais foram utilizados sem nenhum pré-tratamento, exceto diclorometano, acetona e corante.

Tabela 3.1. Especificações de materiais utilizados nesta pesquisa.

Componentes	Procedência	Pureza
1-Metilimidazol	Fluka	99,0%
1-Bromobutano	Fluka	99,0%
1-Clorohexano	Fluka	99,0%
1-Bromoctano	Fluka	99,0%
Acetato de Etila	Tedia Brazil	98,5%
Etanolamina	Merck	99,0%
Ácido Acético	Merck	99,0%
Acetona	F Maia	99,0%
Hexafluorofosfato de Sódio	Aldrich Chemicals	98,0%
Acetato de Potássio	Aldrich Chemicals	99,0%
Tetrafluoroborato de Sódio	Aldrich Chemicals	98,0%
Cloreto de Sódio	Nuclear	PA
Carvão Ativo	Nuclear	PA
Sílica Gel 60 Å; mesh 0,035-0,070mm	Acros	99,5%

Tabela 3.1. Especificações de materiais utilizados nesta pesquisa.

Componentes	Procedência	continuação
		Pureza
Gás Nitrogênio	White Martins	Comercial
Gás Dióxido de Carbono	White Martins	Comercial
Corante Sintético: Dianix Vermelho E-FB (Disperso Red 60)	DyStar	Comercial
Corante Sintético: Terasil Castanho S-2RL (Disperso Orange 30)	Dystar	Comercial
Corante Sintético: Teratop Azul HL-B (Disperso Blue 56)	Huntsman	Comercial
Corante Sintético: Teratop Amarelo HL-G-d 150% (Disperso Yellow 163)	Huntsman	Comercial
Tecidos: PET	Empresa Biobia	Comercial

3.2. Procedimento Experimental para a Síntese dos Líquidos Iônicos

Os protocolos de síntese dos líquidos iônicos aprótico utilizados desse trabalho foram obtidos conforme os trabalhos de Aki *et al.* (2004), Grings (2008), e os próticos conforme os trabalhos de Yuan *et al.* (2007), Cota *et al.* (2007), Alvarez *et al.* (2011).

3.2.1 - Síntese de 1-butil-3-metilimidazol bromo ([Bmim][Br])

Esta metodologia de síntese foi utilizada para todos os líquidos iônicos imidazólicos, variando apenas o tamanho da cadeia do solvente (haleto de alquila). Para os *bmim*, utilizou-se 1-bromobutano, para o *hmim* hexaclorobutano e para o radical *omim* bromoetano.

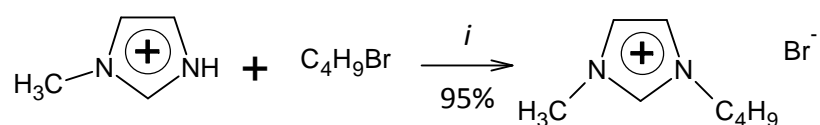
Os experimentos reacionais foram conduzidos em um balão de duas bocas acoplado a um condensador e um balão de borracha foi acoplado em um septo para garantir que o meio reacional esteja em uma atmosfera inertizada com nitrogênio. Para manter a temperatura controlada e agitação uniforme, foi empregado um agitador magnético com controle de temperatura.

Em um balão de 500 mL, 1-metilimidazol (32,7 mL) e 1-Bromobutano (44,3 mL) ficaram sob agitação magnética a uma temperatura de 45 °C por 48 h, sob atmosfera inerte (N₂). Após 48 h, um líquido levemente amarelado e de alta viscosidade foi obtido.

Após a solução resfriar até a temperatura ambiente, procedeu-se uma extração em um funil de separação utilizando acetato de etila (3 x 60 mL), e éter etílico (1 x 60 mL), para a retirada do material de partida que não tenha reagido. Em seguida, o meio reacional foi evaporado (evaporador rotatório, marca Fisaton, acoplado a uma bomba de vácuo, marca Edwards D-Lab 34-8) por aproximadamente duas horas a 50°C, garantindo desta forma, total evaporação dos solventes utilizados.

O esquema I ilustra a reação de n-alkilação do 1-metilimidazol com bromobutano.

Esquema I



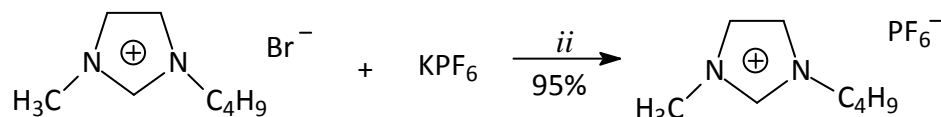
i: 45 °C, 48 h

3.2.2 - Síntese do 1-Butil-3-Metilimidazol Tetrafluoroborato ([Bmim][PF₆])

Este protocolo que consiste na troca iônica foi utilizado em todos os líquidos iônicos apróticos (imidazólicos), variando somente os sais utilizados, para o ânion BF_4^- o sal utilizado foi tetrafluoro borato, para ânion PF_6^- , o sal utilizado foi hexafluorofosfato de sódio e para o ânion AOC^- utilizou-se acetato de potássio.

Em um balão de 500 mL, contendo [Bmim][Br] (80,6 g) foram adicionados 48,3 g de hexafluorofosfato de potássio (KPF_6) e acetona (150 mL). A mistura reacional ficou sob agitação magnética e atmosfera inerte (N_2) em temperatura ambiente durante 48 h. O líquido branco obtido foi filtrado à vácuo por três vezes e evaporado por duas horas a 50 °C. Em seguida, o líquido iônico [Bmim][PF₆] foi deixado em agitação com carvão ativado e diclorometano por 30 h para retirar impurezas coloridas sendo novamente filtrado a vácuo. O mesmo foi purificado em coluna cromatográfica contendo sílica-gel (silicagel 60 Å; mesh 0,035-0,70 mm), utilizando diclorometano como eluente para a retirada de íons brometo. Em seguida foi evaporado por 12 h a 50 °C, garantindo a total evaporação dos solventes utilizados. O esquema II ilustra a reação de troca iônica para obtenção do 1-n-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato ([Bmim][PF₆]).

Esquema II



ii: acetona, temperatura ambiente, 48 h.

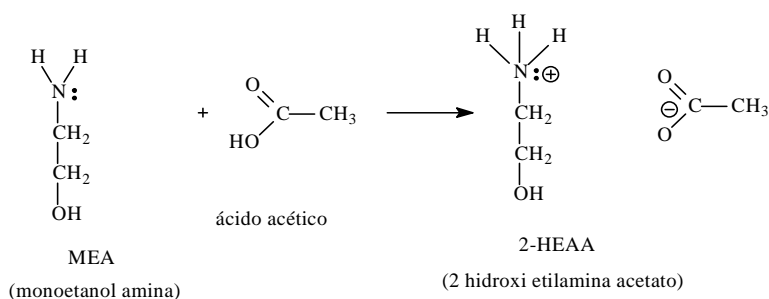
3.2.3 - Síntese de 2-hidroxi-etilamônio acetato (2-HEAA)

Os experimentos reacionais foram conduzidos em um balão de três bocas acoplado a um condensador, funil de separação para o gotejamento do ácido e um agitador mecânico. Para garantir que o meio reacional mantivesse a temperatura inferior a 50°C empregou-se um banho de resfriamento com gelo.

Em um balão de 500 mL, com etanolamina (60,36 mL), foi adicionado lentamente uma quantidade equimolar de ácido acético (57,25 mL) com agitação vigorosa. Após a adição do ácido, o meio reacional permaneceu com agitação continuada por 24 h à temperatura ambiente. Decorrido 24 h, um líquido levemente amarelado e de alta viscosidade foi obtido. Em seguida, o meio reacional foi purificado em um evaporador rotatório (marca Fisaton) acoplado a uma bomba de vácuo (marca Edwards D-Lab 34-8) por aproximadamente 48 h a 50°C, garantindo desta forma, total evaporação do material de partida que não tenha reagido e da água absorvida da atmosfera.

O esquema III ilustra a reação de neutralização ácido base para a obtenção do 2-hidroxi-etilamônio acetato (2-HEAA).

Esquema III



3.3. Procedimento Experimental para Purificação dos Corantes

Foram realizadas purificações dos corantes estudados neste trabalho com o intuito de eliminar compostos auxiliares (surfactantes, amaciantes...) acrescentados aos corantes, para facilitar o tingimento em meio aquoso. Foram realizadas duas metodologias de purificações devido o mesmo protocolo não ser aplicável para todos os corantes. Uma das purificações foi realizada por solução salina e a outra por solubilidade em acetona. Os espectros de UV-Vis referentes a estas purificações e as estruturas dos corantes encontra-se no APÊNDICE I.

O protocolo de purificação do corante *disperso Orange 30* foi adaptado do trabalho de Draper *et al.*, 1999. A metodologia consiste em: adicionar 10 g de corante disperso a 100 mL de solução salina supersaturada (NaCl / H₂O) em um erlenmeyer a uma temperatura de 35°C, com agitação magnética vigorosa. A cada 20 minutos acrescentou-se 50 mL da solução salina até que houvesse uma separação de fases. Após a separação o meio reacional ficou sob-reposo em refrigeração a uma temperatura de 8°C, até que todo o material insolúvel precipita-se (aproximadamente três dias). O sobrenadante foi retirado com auxílio de uma seringa, ao precipitado adicionou-se água e permaneceu sob agitação por 4 horas. Após a agitação o mesmo foi deixado em repouso sob refrigeração até que o particulado (corante) decanta-se. O procedimento descrito anteriormente foi repetido por três vezes, para que todo o NaCl adicionado fosse removido do precipitado (corante). A etapa seguinte foi a centrifugação da solução para coletar o corante. As condições para centrifugação foram a 5 °C, a 9000 rpm por 20 minutos em uma centrífuga (Jouan GR 20 22). O material retido nas paredes do tubo, foi transferido para uma placa de Petri e deixado secar sob temperatura ambiente.

Não sendo possível a aplicação deste protocolo para os corantes *Disperso Red 60 e Yellow 163*, devido a não separação de fases durante o procedimento, realizou-se uma purificação com acetona. Esta metodologia foi realizada em um balão de 500 mL, contendo uma massa de 10 g do corante Red 60 e 200 mL de acetona em temperatura ambiente sob agitação magnética durante 30 mim. A solução foi filtrada e evaporada em estufa à 45 °C.

Os corantes purificados foram armazenados em vidros escuros e vedados para que não houvesse nenhuma degradação.

3.4. Determinação da Pureza do Líquido Iônico por Ressonância Nuclear Magnética – RMN

As análises de RMN foram realizadas com o intuito de caracterizar os LI's sintetizados. O RMN é baseado na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, sendo uma técnica importante para a investigação a nível molecular que permite elucidar a estrutura de espécies químicas (Skoog et al., 2002).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono (RMN ^{13}C) foram realizados em um espectrômetro marca Varian, (modelo Mercury Plus BB). Os espectros foram obtidos a 300,057 MHz para ^1H e 75,499 MHz para ^{13}C , utilizando como solvente e padrão interno cloroformio deuterado (CDCl_3). Os deslocamentos químicos foram descritos em unidades adimensionais (δ) expressos em parte por milhão (ppm) da frequência aplicada. As multiplicidades referentes a cada absorção são expressas da seguinte forma: singlete (s), dubleto (d), tripleto (t), multipletto (m).

3.5. Procedimento Experimental para Análise de Karl-Fischer

O método de Karl Fischer é um método utilizado para a determinação do teor de humidade em diversos tipos de solventes, em compostos orgânicos ou inorgânicos, sólidos e líquidos. Esse método se baseia na oxidação de dióxido de enxofre (SO_2) pelo iodo (I_2) em presença de água.

As análises de Karl-Fischer foram determinadas pela reação do iodo em metanol anidro sendo o conteúdo determinado volumetricamente através do consumo de reagente Karl Fischer (Merck) gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra como titulante. O aparelho utilizado foi Titulador Karl Fischer Volumétrico marca Orion, modelo AF8.

Com o auxílio de uma seringa pesou-se 1g de LI (balança Marte, modelo AM-220), essa amostra foi injetada no aparelho de Karl Fischer. A amostra ficou sob agitação, com o intuito de homogeneizar a solução para que a medida de porcentagem mássica de água fosse analisada. Este procedimento foi realizado em triplicatas para todas as amostras analisadas.

Tal método é utilizado por inúmeros pesquisadores entre eles Fu *et al.*, 2006; Arce *et al.*, 2006; Keskin *et al.*, 2007, Smets *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2012.

3.6. Procedimento Experimental para Recuperação do Líquido Iônico

Após sua utilização o LI foi armazenado e, quando em quantidade suficiente, foi recuperado para os demais estudos. O LI obtido após a recuperação foi submetido a análise de RMN para garantir que o mesmo não houvesse sofrido alterações.

O procedimento iniciou-se com a adição de carvão ativo (1:7), em uma solução de LI + Corante (Disperso Orange 30) com concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ g/g (LI/corante) e 50 mL de acetona. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 48 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi filtrada em papel filtro qualitativo (faixa Azul). O Filtrado foi purificado utilizando uma coluna cromatográfica (50 cm) contendo sílica-gel (silicagel 60 Å; mesh 0,035-0,70 mm). A acetona foi utilizada como eluente. A solução purificada foi evaporada à vácuo a 60°C por um período de 12 h.

3.7. Planejamento Fatorial dos Tingimentos

O planejamento fatorial foi aplicado ao processo de tingimento (tecnologia supercrítica) como um método simultâneo onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta serão avaliadas.

Foram determinados primeiramente quais fatores (variáveis) e resposta para este sistema seriam estudados. Após essa definição fez-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com três pontos centrais, para avaliar a influência dos fatores estudados sobre a incorporação de corantes no tecido PET, totalizando 11 experimentos. Na Tabela 3.2 são demonstrados os fatores e os níveis utilizados.

Tabela 3.2 Fatores e níveis utilizados para os tingimentos à 20,0 MPa.

Fatores	Níveis		Pontos Centrais
	-1	1	0
Temperatura □C	80	100	90
Tempo (horas)	1	5	3
Corante (%)	1	3	2

3.8. Descrição do Aparato Experimental de Medidas de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram conduzidas em uma célula de equilíbrio de volume variável com visualização, baseada no método estático. Um aparato semelhante foi utilizado por Corazza (2004), Favareto (2006) e Guifrida (2010). A unidade experimental é ilustrada na Figura 3.1

A seguir são descritos os componentes da unidade experimental.

C1) Cilindro de solvente. Solvente - gás dióxido de carbono (CO_2);

V1) Válvula. Permite o fluxo de solvente do cilindro para a bomba;

V2) Válvula de Retenção. Permite o fluxo em apenas um sentido e é inserido entre o cilindro de solvente e a bomba após a válvula V1;

BS-1) Controlador (ISCO 260D). A bomba é do tipo seringa, possui um cilindro interno onde pode ser calculado o volume ou massa de fluido e, ao mesmo tempo, permite a pressurização e despressurização do sistema pela movimentação do êmbolo da seringa, conforme o fluido é deslocado do reservatório.

BS-2) Bomba Seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 500 bar de pressão. O cilindro da bomba é encamisado, permitindo a manutenção da temperatura do reservatório com auxílio de um banho de recirculação;

P) Pistão. O pistão é inserido no interior da célula, tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. O mesmo possui dois anéis Tipo BUNA O'RINGS N90 localizados em suas extremidades, que permitem o deslocamento no interior da célula e garantem a vedação entre o fundo e a frente da célula;

CE) Célula de equilíbrio. Consiste em um cilindro concêntrico de aço inonel 625, com capacidade máxima de 25 mL. A célula possui duas entradas superiores: uma para conexão com o sensor de temperatura (**TE**) do tipo "PT-100" e outra com a válvula de alimentação (**V5**); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (**JL**) para entrada de luz e entradas frontal (**JF**), para permitir a visualização do interior da célula, e traseira (fechamento e conexão com a válvula **V6**);

V5) Válvula de Alimentação (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 15-11AF1). Permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula;

V6) Válvula Agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1). Sua função é impedir a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de carga do solvente ao sistema e também para permitir a pressurização do fundo da célula através da passagem do líquido comprimido até a parte posterior do pistão;

V7) Válvula de Descarga (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 15-11AF2). Usada para descarga do sistema e despressurização do fundo da célula.

TE) Indicador de temperatura (Marca COEL, Modelo HW 1440). Sendo um conjunto composto por um termopar tipo PT 100 mais um indicador de temperatura. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula.

TD) Transdutor de pressão (Marca SMAR Modelo LD 301). Sendo conectado à linha proveniente da bomba para medir a pressão do sistema;

IP) Indicador de Pressão (Marca SMAR, Modelo HT2). Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do **TD** indicando a pressão da linha.

AM) Agitador Magnético (Marca Ika RCT Basic). O sistema de agitação tem como objetivo agilizar a miscibilização, através de uma barra magnética revestida de teflon, acionada pelo agitador inserido em baixo da célula.

BT) Banho Termostático (Marca JULABO, Modelo F-25). O controle de temperatura é realizado pelo banho termostático de recirculação (**BT**), para o cilindro da bomba.

A Temperatura da célula de equilíbrio é feita por uma camisa usinada em inonel, aquecida por dois resistores. A temperatura desta é controlada por um termopar tipo “PT-100”, este é conectado ao um indicador de temperatura (Marca COEL, Modelo HW 1440)

3.8.1 - Procedimento Experimental para Medidas de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão

O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões é realizado utilizando o aparato experimental descrito anteriormente. Inicia-se com o carregamento do cilindro da bomba (BS-2) com dióxido de carbono CO₂ (solvente) proveniente do cilindro de estocagem (C1).

Ajusta-se a temperatura em 293,15 K no banho de recirculação (BT), para manter a temperatura no cilindro da bomba constante. Abre-se as válvulas V3 e V4 para elevar a pressão por meio da bomba, pressurizando-se toda linha a 10 MPa.

Primeiramente o pistão foi montado de forma que o fechamento das extremidades permitisse o deslizamento do mesmo dentro da célula de equilíbrio de forma que não houvesse passagem de volume do gás CO₂ da frente para o fundo e vice-versa. Posteriormente fecha-se o fundo da célula, a janela lateral de safira e por último a janela frontal de safira. Após a célula de equilíbrio ser montada, a mesma é encamisada para manter a temperatura de reação.

Esta camisa foi fixada no aparato sendo que em um dos orifícios da célula de equilíbrio é fixado um termopar e no outro a válvula V5 de alimentação, ambos os orifícios localizam-se na parte superior frontal da mesma.

Certos cuidados como verificação de possíveis vazamentos foram averiguados cuidadosamente após a montagem e fechamento da célula de equilíbrio enquanto a pressão se normalizava.

Neste trabalho foi utilizado o método estático sintético, pelo qual a composição global do sistema em estudo deve ser conhecida. Após os cálculos da composição global do sistema por meio de frações molares desejadas, adiciona-se na célula de equilíbrio uma quantidade de massa do soluto conhecida e pesada em uma balança analítica (Marca Marte Modelo AM-220; $\pm 0,001$). Caso o soluto seja líquido utiliza-se uma seringa com agulha, para introdução do mesmo na célula, através do orifício onde é conectado o sensor de temperatura (IT). Após a introdução do soluto o termopar (TP) e a válvula V5 foram fechadas. Se o soluto for sólido (corante/tecido) será colocado na célula de equilíbrio ainda aberta através do orifício da janela frontal (JF), em seguida fecha-se a janela frontal da célula de equilíbrio. Montada a célula, a mesma será conectada a cuba e levada para o aparato experimental.

O volume do solvente inserido na célula foi registrado pelo decaimento do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V5, mantendo temperatura e pressão constantes durante o carregamento (293,15 K e 100 bar respectivamente). Para obter uma mistura de composição desejada foi necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba. Através da densidade pode-se determinar a massa do solvente adicionado na célula.

Os valores de densidade do solvente CO₂, a uma dada temperatura e pressão, foram obtidos a partir de Angus *et al.*, (1976). Após o sistema ser estabilizado, a válvula V5 é aberta lentamente, permitindo a entrada do solvente na célula até que, o volume pré-determinado para a composição global desejada dentro da célula de equilíbrio seja atingido.

Após a alimentação a pressão do sistema foi reduzida e a válvula V6 aberta para permitir que o solvente entre em contato com o fundo do pistão. Inicia-se a agitação da mistura por meio de um agitador magnético e o sistema do controle de temperatura é acionado. O sistema de aquecimento da célula de equilíbrio consiste de um banho de recirculação ou uma resistência elétrica de 500 W fixada a cuba, com controlador de temperatura.

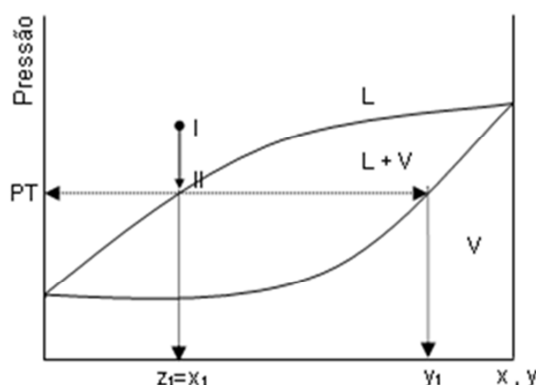
O procedimento iniciava-se após serem conectadas as mangueiras do banho de recirculação à cuba (já completa de água) e aquecida até o valor pré-determinado do banho. A temperatura da solução na célula foi medida através do termopar (TE) inserido dentro da célula e monitorada pelo indicador de temperatura (IT). Para este estudo, a temperatura iniciava-se em 40° C, sendo elevada de 10° em 10° até chegar ao valor máximo utilizado de 80°C.

Após a temperatura permanecer estável, a pressão é aumentada com o auxílio da bomba seringa (BS-2) utilizando o próprio solvente como fluido pneumático, até que fosse possível a visualização de uma única fase no interior da célula de equilíbrio (ponto I na figura 3.5).

Sob temperatura constante e agitação a solução, iniciava-se a despressurização gradativa da bomba. A despressurização era mantida até o surgimento de uma segunda fase (ponto II na figura 3.2). Ao menor sinal de transição de fase interrompe-se a despressurização, aguarda-se estabilizar a oscilação de pressão e anota-se o valor desta pressão e identifica-se o tipo de transição observada. Em seguida o sistema foi pressurizado novamente para repetir o procedimento, este procedimento é executado no mínimo três vezes, para obter um valor médio da pressão de transição e para validar a reprodutibilidade da metodologia experimental à temperatura e composição global constante.

Uma transição do tipo bolha (PB) ocorre quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula. Uma transição do tipo orvalho (PO) é observada quando uma fina névoa e / ou gotículas de líquido surgem dentro da célula. A composição de fases tanto no ponto de bolha

quanto no ponto de orvalho é considerada igual à composição global da mistura, sendo que a quantidade de massa presente na segunda fase é desprezível.



Fonte: Gupta e Jae-Jim (2006)

Figura 3.2. Esquema da transição líquido-vapor em um diagrama P-x. PT pressão de transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida.

Realizadas as medidas experimentais, inicia-se a despressurização gradativa do sistema, o mínimo possível para se recuperar uma boa quantidade de solvente alojada no fundo da célula. Fecha-se a válvula V4, as válvulas V6 e V7 são abertas. Após esse procedimento a válvula V5 é aberta sutilmente para a descarga do solvente na fase vapor. Terminada a descarga do solvente, toda a célula é desconectada da unidade e limpa, primeiramente com água e sabão e uma segunda lavagem com acetona.

Foram realizados testes experimentais preliminares para validação da metodologia experimental e verificação da reprodutibilidade do aparato utilizado. Tais testes são apresentados na próxima seção.

3.9. Descrição do Aparato Experimental de Tingimento em Meio supercrítico.

Os tingimentos prévios foram realizados em um reator tipo batelada (Figura 3.3), utilizando-se um percentual fixo de corante em relação à massa da fibra de PET. Foi estabelecido uma relação de banho (RB) de aproximadamente 1:200 (g de tecido / mL de solvente $scCO_2$).

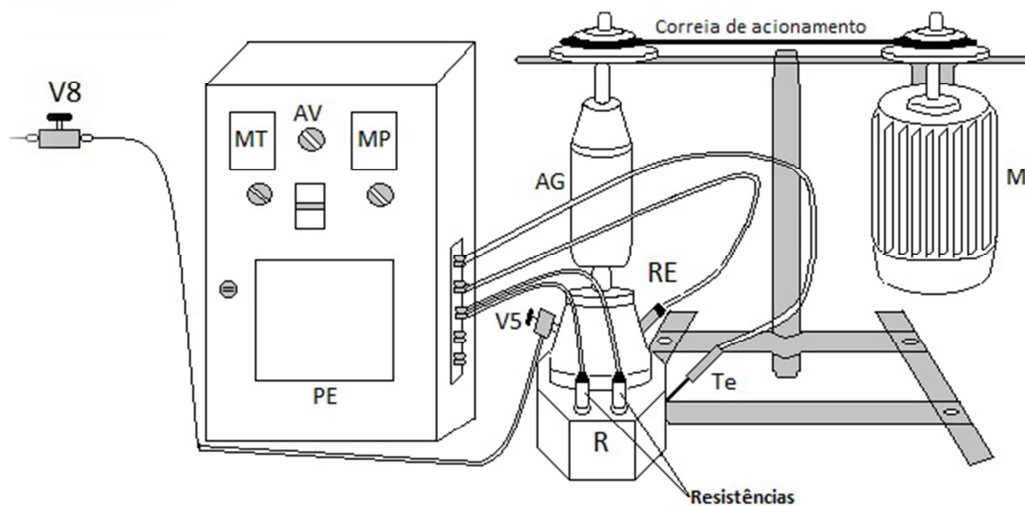


Figura 3.3. Esquema do aparato para o tingimento de tecido em meio supercrítico.

A unidade experimental de tingimento em meio supercrítico foi descrita abaixo:

R) Reator. O reator consiste de um prisma hexagonal em aço inox 316, com 130,28 mL de capacidade total;

V4) Válvula de Alimentação. Permite a alimentação do solvente CO₂ ao reator. É do tipo Agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF2), controla a abertura gradual e, conseqüentemente, a regulagem do fluxo de solvente ao reator;

V8) Válvula Agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF2). Sua função é impedir ou permitir a passagem de fluxo de solvente ao sistema. Permite a alimentação do líquido comprimido ao reator. Essa é acoplada à bomba de pressão e possui controle gradual de abertura, regulando o fluxo desejado de solvente alimentando o reator;

PE) Painel Eletrônico. É composto por monitor de temperatura (**MT**), transdutor de pressão (marca Smar, Modelo LD 301), monitorador de pressão (**MP**), controlador de velocidade do agitador mecânico (**AG**);

MT) Indicador de Temperatura (Marca COEL, Modelo HW 1440). Conjunto composto por um termopar (**TE**) tipo “T” e um indicador de temperatura, usado para medir a temperatura do meio reacional no interior da célula;

MP) Monitor de Pressão (Marca SMAR, Modelo HT2). Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do transdutor de pressão, indicando a pressão da linha;

M) Motor marca WEG, de 0,5 CV. O meio reacional é agitado mecanicamente (**AG**). Sua velocidade é controlada no painel eletrônico;

AG) Agitador mecânico;

3.9.1 - Procedimento Experimental de Tingimento de PET em Meio Supercrítico

O tingimento em meio supercrítico envolveu o sistema solvente (CO₂) + soluto (corante) + Fibra (PET). Utilizando de dados de solubilidade CO₂/corante, adotou-se que o tingimento realizar-se-ia acima do ponto de equilíbrio (sólido líquido), para ambos os corantes deste estudo.

A massa de corante foi pesada em uma balança analítica, marca Marte, Modelo AM-220 e, em seguida, colocada no fundo do reator de tingimento. Após a pesagem do corante, pesou-se a massa de tecido (PET) correspondente aos percentuais pré-estabelecidos, a mesma foi fixada em uma tela de inox em forma de um cilindro, o qual foi colocado no interior do reator. O reator foi fechado, a linha de abastecimento do solvente (CO₂), os cabos de leitura de pressão e de temperatura foram conectados. A chave geral do painel eletrônico é ligada em seguida, são ligados os disjuntores internos, que acionam o funcionamento do motor, temperatura, pressão e rotação do agitador mecânico.

Por meio da planilha e do solver do software Excel Microsoft®, calculou-se o volume de CO₂ necessário para o estabelecimento da pressão e temperatura de trabalho. Estabelecido os valores de temperatura e pressão desejados, estes são inseridos no software, juntamente com a fração molar desejada do corante. Dentre esses valores, a temperatura é controlada, por um painel eletrônico. A pressão é dependente da quantidade de CO₂ alimentado, do volume do sistema e da temperatura. Conhecendo o volume e a temperatura, calcula-se a quantidade de CO₂ para que a pressão do sistema seja atingida. Isto foi realizado de maneira iterativa. A pressão foi calculada pela equação de Peng-Robinson e a quantidade de CO₂ (em mols) necessária é estimada pela minimização da seguinte função de erro:

$$F_{obj} = (P^{calc} - P^{des})^2 \quad (1)$$

onde, o CO₂ foi inserido no sistema a uma temperatura de 20 °C, uma pressão de 100 bar, e densidade de 0,8565 g/cm³. Com esta informação calcula-se o volume de CO₂ alimentado no sistema pela bomba seringa.

Com o valor do volume de CO₂ (em mols) e fração molar estabelecida, calcula-se a massa de corante a ser adicionada no reator.

Uma vez conhecida o percentual e massa de corante a ser acrescentada, calcula-se a massa de tecido a ser adicionado no reator.

Após estimar e calcular todos os parâmetros o meio reacional permaneceu por 5 horas no reator à temperatura, pressão e agitação constante.

O mesmo procedimento foi utilizado para os sistemas solvente (CO₂) / soluto (Disperso Orange 30) / Fibra (PET) e solvente (CO₂) / soluto (Teratop Amarelo HL-G-d 150%) / Fibra (PET).

3.10. Descrição do Aparato Experimental de Tingimento à Alta Temperatura (High Temperature - HT).

Os tingimentos foram realizados no equipamento High Temperature (HT) com agitação vertical marca Mathis, modelo ALT-1, utilizando-se canecas de inox (volume de 100 mL) fixadas por hastes no interior do mesmo aquecidas com placas de infravermelho. A relação de banho adotada foi 1:10, sendo a massa (g) do meio reacional 10 vezes maior que a massa (g) do tecido. Procedimento semelhante foi utilizado por Santos, (2012). A unidade experimental é ilustrada na Figura 3.4.



Figura 3.4 Foto do equipamento de tingimento HT, adaptada do manual de instruções do equipamento.

3.10.1 - Procedimento Experimental de Tingimento de PET no Equipamento HT

O procedimento de tingimento no equipamento HT iniciou-se com a pesagem da amostra de tecido em malha PET e as massas dos corantes em uma balança marca Marte, modelo AM 220, precisão de 0,0001 g, correspondente aos percentuais pré-estabelecidos. A massa do corante foi calculada pela Equação 2.

$$\text{Massa de corante} = [\text{massa tecido (g)}] \times [\% \text{ corante}] \quad (2)$$

O volume de banho de líquido iônico foi determinado de modo que as concentrações, percentual de corante fossem as mesmas utilizadas no aparato de tingimento supercrítico. Estes foram colocados em um tubo de ensaio fechados com tampa de baquelite, sendo fixado nas canecas de alumínio por anéis de borracha.

Em seguida o equipamento foi programado, as canecas fechadas e fixadas no interior do aparato HT, e o processo iniciado.

O procedimento descrito foi utilizado para o tingimento dos seguintes sistemas envolveu o sistema solvente (2-HEAA) + soluto (C.I. Disperse Orange 30) + Fibra (PET), (2-HEAA/H₂O) + soluto (C.I. Disperse Orange 30) + Fibra (PET), solvente (2-HEAA) + soluto (Teratop Amarelo HL-G-d 150%) + Fibra (PET), solvente (H₂O) + soluto (C.I. Disperse Orange 30) + Fibra (PET) e solvente (H₂O) + soluto (Teratop Amarelo HL-G-d 150%) + Fibra (PET).

3.11. Procedimento Experimental da Força do Corante.

A análise do coeficiente de absorção da cor e seu espalhamento ao substrato (K/S), ou seja, a força do corante no tingimento sobre o tecido é realizada pelo Espectrofotômetro da marca Datacolor 550™ disponível no Laboratório de Controle de Qualidade Têxtil do Departamento de Engenharia Têxtil - DET da Universidade Estadual de Maringá – Campus Goioerê.

Após a calibração do equipamento, a amostra do tecido tingido foi colocada, fixando-a por meio de uma haste de pressão ao orifício de leitura do equipamento. A área de tecido a ser analisada deve possuir tamanho mínimo de 1,5 cm². Com o tecido preso ao aparato de leitura executa-se o software do equipamento. Foram realizadas 4 leituras para cada amostra analisada. Os resultados gerados são apresentados em forma de gráfico e em uma planilha de dados.

Na Figura 3.5 é apresentada o espectrofotômetro Datacolor 550™, acoplado ao computador, para a execução das leituras da força do corante (K/S).



Figura 3.5. Foto ilustrativa do espectrofotômetro – Datacolor 500™

3.12. Quantificação de Massa do Corante por Massa de Tecido.

Para verificar a quantidade de corante transferida para o interior da fibra e qual a quantidade de corante restante na solução fez-se uma curva de calibração para ambos os corantes analisado para posterior comparação entre absorbância e concentração obtidas com padrões previamente injetados. A extração do corante absorvido na amostra foi realizada pela metodologia relatada por West *et al.*, 1981.

3.12.1. - Curva de Calibração

Para quantificar a massa de corante preparou-se uma curva de calibração com concentrações conhecidas.

Na elaboração da curva de calibração, utilizou-se uma solução padrão de corante + acetona a $8,00 \times 10^{-5}$ para o Orange 30 e $6,00 \times 10^{-5}$ para o Yellow 163. Os padrões foram preparados em balões de 100 mL. As amostras foram diluídas para que as concentrações dos analitos de interesse estivessem dentro de uma determinada faixa. As concentrações utilizadas para ambos os corante estão ilustradas na Tabela 3.3.

Para esta análise instrumental empregou-se Espectrofotômetro Shimadzu UV-1203, cubeta de quartzi de 10 mm.

Tabela 3.3 Valores das concentrações dos corantes Orange 30 e Yellow 163, analisados por UV-Vis.

Solução	Orange 30 ($\lambda=440\text{nm}$)	Yellow 163 ($\lambda=450\text{ nm}$)
1	$8,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$
2	$7,20 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$
3	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$
4	$4,00 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-6}$
5	$3,20 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-6}$
6	$2,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-6}$
7	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-6}$

Realizada as diluições e a calibração do equipamento, foram realizadas varreduras para determinar o melhor comprimento de onda para os corante analisados. Para o corante Orange 30 o comprimento de onda foi de 440 nm e para o e para o corante Yellow 163 foi 450 nm. Após a determinação do melhor comprimento de onda realizou-se as leituras em

espectrofotômetro utilizando como solvente e como solução-branco para zerar o equipamento a acetona.

A identificação e quantificação desconhecidas das concentrações do corante foram realizadas por comparação entre absorvância e concentração obtidas com padrões previamente injetados.

3.12.2. - Extração dos corantes absorvidos na amostra

Para a extração pesou-se uma massa de tecido (aproximadamente 0,040 g) esta foi colocada em um balão (20 mL) com 3 mL de diclorometano, este foi acoplado a uma coluna de destilação e condicionado a um banho termostático de 65 °C, por 15 minutos. Após o tempo estabelecido a solução obtida é transferida para um recipiente de vidro. O mesmo procedimento é repetido até que todo o corante seja removido do tecido.

Os frascos onde foram armazenadas as soluções foram mantidos abertos até que todo o solvente (diclorometano) fosse evaporado. Após a evaporação adicionou-se um volume conhecido de acetona para posterior leitura em espectrofotômetro.

REFERÊNCIAS

- AKI, S. N. V. K.; MELLEIN, B. R.; SAURER, E. M.; BRENNECKE, J. F. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal Physical Chemical**, 108, 20355-20365, 2004.
- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical Properties of Binary Mixtures of { Ionic Liquid 2-Hydroxy Ethylammonium Acetate + (Water, Methanol, or Ethanol)}. **Journal Chemical Thermodynamics**, 43, 997-1010, 2011.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K. M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide. **Pergamon Press.**,(1976) v. 3.
- ARCE, A.; RODIL, E.; SOTO A. Physical and Excess Properties for Binary Mixtures of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate, [Omim][BF₄], Ionic Liquid with Different Alcohols. **Journal of Solution Chemistry**, 35, 63-78, 2006.
- COTA, I.; OLMOS, R. G.; IGLESIAS, M.; Medina F. New Short Aliphatic Chain Ionic Liquids: Synthesis, Physical Properties, and Catalytic Activity in Aldol Condensations. **Journal of Physical Chemistry B**, 111, 12468-12477, 2007.
- CORAZZA, M. L. **Um Estudo sobre Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor a Altas Pressões**. 2004, Tese (Doutorado), PEQ/UEM, Maringá-PR, 2004.
- DRAPER, S. L; MONTERO, G. A; SMITH, B; BECK, K. Solubility Relationships for Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. **Dyes and Pigments**, 45, 177-183, 2000.
- FAVARETO, R. **Equilíbrio de Fases de Progesterona em Gases Comprimidos**. 2006, Dissertação (Mestrado), PEQ/UEM, Maringá, PR, 2006.
- FU, D.; SUN, X.; PU, J., ZHAO, S. Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [Bmim][PF₆]. **Journal of Chemical Engineering Data**, 51, 371-375, 2006.
- GIUFRIDA W. M.; **Determinação do Comportamento de Fases a Altas Pressões dos Sistemas CO₂+Colvente Orgânico+Curcumina**. 2010, Dissertação (Mestrado), PEQ/UEM, Maringá, PR, 2010.
- GRINGS, M. B. **Tingimento de Poli(Tereftalato De Etileno) Utilizando CO₂ Supercrítico e Líquidos Iônicos** 2008, Tese (Doutorado), PEQ/ UEM, Maringá, PR, 2008.

- GUPTA, R. B.; JAE-JIM, S. **Solubility in Supercritical Carbon Dioxide**. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- KESKIN, S.; KAYRAK-TALAY, D.; AKMAN, U.; HORTAÇSU, Ö. A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications. **Journal of Supercritical Fluids**, 43, 150-180, 2007.
- SANTOS J. C. O. **Processo de Tingimento Têxtil Usando Solventes Ambientalmente Corretos**. 2012, Tese (Doutorado), PEQ/UEM, Maringá, PR, 2012.
- SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5° ed., Bookman, 2002.
- SMETS, K.; ADRIAENSENS, P.; VANDEWIJNGAARDEN, J.; STALS, M.; CORNELISSEN, T.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Water Content of Pyrolysis Oil: Comparison Between Karl Fischer Titration, GC/MS-Corrected Azeotropic Distillation and H-NMR Spectroscopy. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 90, 100-105, 2011.
- YUAN, X.; ZHANG, S.; LIU, J.; LU X. Solubilities of CO₂ in Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids at Elevated Pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 257, 195-200, 2007.
- WANG, H.; MA, K.; ZHANG, W.; LI, J.; SUN, G.; LI, H. Certification of the Reference Material of Water Content in Water Saturated 1-Octanol by Karl Fisher Coulometry, KarlFischer Volumetry and Quantitative Nuclear Magnetic Resonance. **Food Chemistry** 134, 2362-2366, 2012.
- WEST, J. C. Extraction and Analysis of Disperse Dyes on Polyester Textiles. **Journal of Chromatography**, 208, 47-54, 1981.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos líquidos iônicos investigados referente a síntese e aplicabilidade no tingimento de fibras bem como o tingimento utilizando fluido supercrítico.

4.1. Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) ^1H e ^{13}C

Empregou-se a técnica de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C para identificar os LI's apróticos [bmim][Br], [bmim][BF₄], [hmim][Cl], [hmim][BF₄], [omim][Br] e [omim][BF₄] e do LI prótico 2HEAA, sintetizados (procedimento descrito em materiais e métodos do capítulo 3). As estruturas dos compostos [bmim][Br], [bmim][BF₄] e os dados referentes (os deslocamentos químicos (δ), o número de hidrogênios e de carbonos e suas localizações nas estruturas) aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 -Dados referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos LI's [bmim][Br], [bmim][BF₄] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.

continuação		
LI/Estrutura	RMN ^1H δ ,	RMN ^{13}C δ
	O,96 (3H, t, H10)	13,4 (C10)
	1,40 (2H, m, H9)	19,4 (C6)
	1,92 (2H, quit, H8)	32,1 (C9)
	4,13 (3H, s, H6)	36,7 (C8)
	4,36 (2H, t, H7)	49,7 (C7)
	7,58 (1H, t, H5)	122,1 (C4)
	7,70 (1H,t, H4)	123,8 (C5)
	10,18 (1H, s, H2)	137,0 (C2)

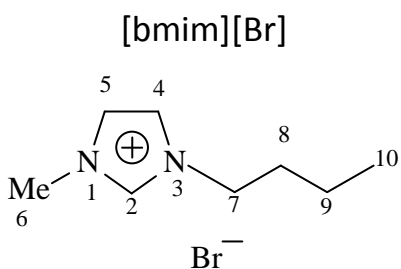
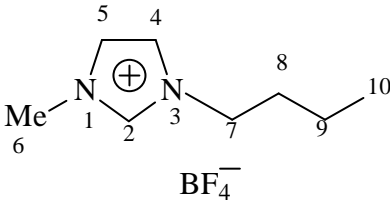
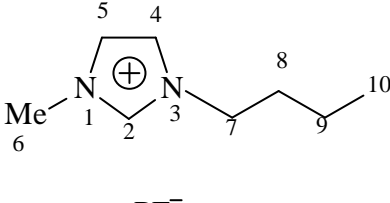
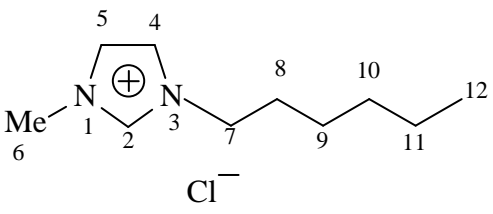
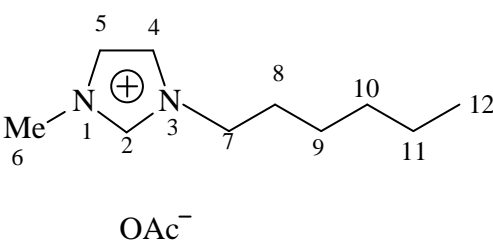


Tabela 4.1. Dados referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos LI's [bmim][Br], [bmim][BF₄] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.

continuação		
LI/Estrutura	RMN ^1H δ ,	RMN ^{13}C δ
[bmim][BF ₄] 	0,96 (3H, t, H10)	13,5 (C10)
	1,36 (2H, m, H9)	19,6 (C6)
	1,87 (2H, m, H8)	32,0 (C9)
	3,96 (3H, s, 6H)	36,5 (C8)
	4,19 (2H, t, H7)	50,1 (C7)
	7,26 (1H, s, H5)	122,2 (C4)
	7,42 (1H, s, H4)	123,7 (C5)
	8,83 (1H, s, H2)	136,8 (C2)
[bmim][PF ₆] 	0,85 (3H, t, H10)	13,3 (C10)
	1,27 (2H, m, H9)	19,3 (C6)
	1,78 (2H, m, H8)	31,8 (C9)
	3,83 (3H, s, 6H)	36,1 (C8)
	4,09 (2H, t, H7)	49,8 (C7)
	7,28 (1H, s, H5)	122,5 (C4)
	7,31 (1H, s, H4)	123,8 (C5)
	8,34 (1H, s, H2)	135,8 (C2)

A estrutura dos compostos [hmim][Cl], [hmim][BF₄], e os dados referentes aos espectros RMN ^1H e ^{13}C encontram-se na Tabelas 4.2.

Tabela 4.2 - Dados referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos LI's [hmim][Cl], [hmim][BF₄] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.

LI/Estrutura	RMN ^1H δ	RMN ^{13}C δ
 <p>[hmim][Cl]</p>	0,85 (3H, t, H12)	13,9 (C12)
	1,31 (2H, m, H11, H10, H9)	22,4 (C6) 25,9 (C11)
	1,91 (2H, quit,H8)	30,3 (C10)
	4,13 (3H, s, H6)	31,1 (C9)
	4,36 (2H, t, H7)	36,6 (C8)
	7,49 (t, 2H, H5)	50,1 (C7)
	7,69 (1H, s, H4)	121,9 (C4)
	10,51 (1H, s, H2)	123,8 (C5)
		137,8 (C2)
	 <p>[hmim][OAc]</p>	0,86 (3H, t, H12)
1,30 (2H, m, H11, H10, H9)		22,5 (C6) 26,0 (C11)
1,86 (2H, quit,H8)		30,3 (C10)
3,94 (3H, s, H6)		30,1 (C9)
4,17 (2H, t, H7)		31,2 (C8)
7,36 (t, 2H, H5)		36,4 (C7)
7,41 (1H, s, H4)		50,2 (C6)
8,75 (1H, s, H2)		122,3 (C4)
		123,9 (C5)
		136,3(C2)

A estrutura dos compostos [omim][Br], [omim][BF₄], e os dados referentes aos espectros RMN ¹H e ¹³C encontram-se na Tabelas 4.3.

Tabela 4.3. - Dados referentes aos espectros de RMN ¹H e ¹³C dos LI's [omim][Br], [omim][BF₄] e [omim][OAc] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.

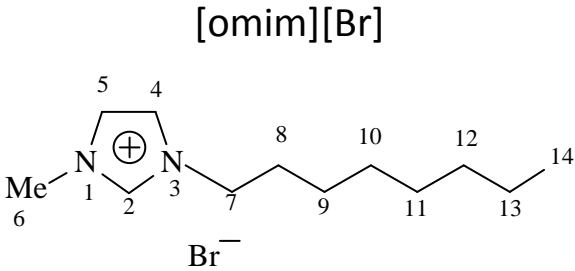
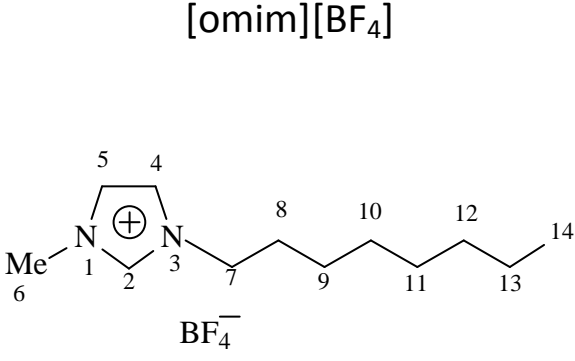
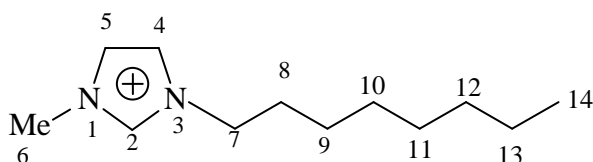
continuação			
LI/Estrutura	RMN ¹ H δ	RMN ¹³ C δ	
 <p>[omim][Br]</p>	0,87 (3H, t, H14)	13,9 (C14)	
	1,29 (10H, m, H13, H12, H11, H10, H9)	22,4 (C6) 26,1 (C13)	
	1,93 (2H, t, H8)	28,6 (C12, C11)	
	4,14 (2H, s, H7)	30,2 (C10)	
	4,34 (1H, t, H6)	31,5 (C9)	
	7,56 (1H, s, H4)	36,6 (C8)	
	7,75 (1H, s, H5)	50,0 (C7)	
	10,25 (1H, s, H2)	122,0 (C4) 123,8 (C5) 137,0 (C2)	
	 <p>[omim][BF₄]</p>	0,87 (3H, t, H14)	14,2 (C14)
		1,25 (10H, m, H13, H12, H11, H10, H9)	22,7 (C6) 26,4 (C13)
1,87 (2H, t, H8)		29,1 (C12, C11)	
3,95 (2H, s, H7)		30,2 (C10)	
4,17 (1H, t, H6)		31,8 (C9)	
7,32 (1H, s, H4)		36,4 (C8)	
7,39 (1H, s, H5)		50,3 (C7)	
8,77 (1H, s, H2)		122,3 (C4) 123,9 (C5) 136,5 (C2)	

Tabela 4.3 - Dados referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos LI's [omim][Br], [omim][BF₄] e [omim][OAc] sintetizados neste trabalho e suas estruturas.

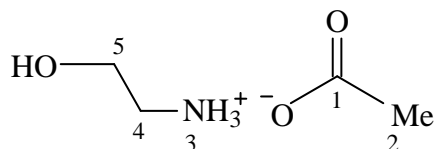
LI/Estrutura	RMN ^1H δ	RMN ^{13}C δ
	0,87 (3H, t, H14)	14,1 (C14)
	1,26 (10H, m, H13, H12, H11, H10, H9)	22,7 (C6)
[omim][OAc]	1,95 (2H, t, H8)	26,4 (C13)
	4,05 (2H, s, H7)	29,1 (C12, C11)
	4,27 (1H, t, H6)	30,4 (C10)
	7,24 (1H, s, H4)	31,8 (C9)
		36,4 (C8)
	7,31 (1H, s, H5)	50,0 (C7)
	7,33 (1H, s, H2)	121,3 (C4)
		123,1 (C5)
		139,8 (C2)


 OAc⁻

A estrutura do composto 2HEAA, e os dados referentes aos espectros RMN ^1H e ^{13}C encontram-se na Tabelas 4.4.

 Tabela 4.4. Dados referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C do líquido iônico 2HEAA sintetizado neste trabalho e sua estrutura.

LI/Estrutura	RMN ^1H δ	RMN ^{13}C δ
2-HEAA	1,90 (3H, s, H2)	179,31 (C1)
	3,05 (2H, m, H4)	24,51 (C2)
	3,77 (2H, m, H5)	41,86 (C4)
		58,40 (C5)



Os deslocamentos químicos dos picos relativos aos espectros, de RMN, tanto para o hidrogênio quanto para o carbono para o [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], [hmim][Cl], [hmim][BF₄], [omim][Br], [omim][BF₄] e 2-HEAA estão de acordo com a literatura (Broch e Armstrong

(2003), Arce *et al.* (2005), Gómez *et al.* (2006), Frizzo (2007), Zhang *et al.* (2007), Yuan *et al.* (2007), Petit *et al.* (2008), Inoue e Iwasaki (2010). Os espectros dos líquidos iônicos estudados encontram-se no APÊNDICE II.

4.2. - Medidas de Quantidade de Água

Foram medidos os teores de água contidos nos LI's antes e após as medidas de transição de fases para os sistemas selecionados utilizando o método de Karl Fischer. Os trabalhos como Anthony *et al.*, (2001), Widegren *et al.*, (2005), Fu *et al.*, (2006), relataram que a água além de ser um contaminante dos líquidos iônicos, influenciam significativamente nos valores de transição de fases. Esta metodologia também é utilizada por Chen *et al.*, (2006), Aki *et al.*, (2004), Barrosse-Antle *et al.*, (2010). Na Tabela 4.5 estão representados os dados de fração mássica de água dos LI's ([bmim][Br], [bmim][BF₄], [hmim][Cl], [hmim][BF₄], [omim][Br] e [omim][BF₄]) medidos pelo Titulador Karl Fischer e os desvios padrões percentuais.

Tabela 4.5. Valores de frações mássicas de água nos LI's.

Líquido iônico (LI)	Teor de água (g/g)	DPP*
[bmim][Br]	1,20	1,7%
[bmim][BF ₄]	1,00	2,0%
[hmim][Cl]	1,80	1,1%
[hmim][BF ₄]	0,85	2,4%
[omim][Br]	2,10	1,0%
[omim][BF ₄]	0,54	3,7%
2-HEAA	5,00	0,4%

*DPP-desvio padrão percentual $\left(100 \times \frac{\text{desvio padrão amostral}}{\text{valor da média amostral}}\right)$.

4.3. Validação do Aparato Experimental de Equilíbrio de Fases

Para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos dados experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão da unidade experimental utilizada foram obtidos dados experimentais de transição de fases para os sistemas: CO₂ (1) puro, CO₂ (1) - etanol (2), usando o procedimento experimental descrito no item 3.9.1. Estes dados encontram-se

disponíveis na literatura (Giufriada, 2009; Joung, 2001; Santos, 2012) para posterior comparação.

Na Tabela 4.6 encontra-se os dados experimentais deste trabalho, os relatos por Angus et al., (1976), os desvios padrões e o número de réplicas feito para cada ponto experimental de transição de fases tipo ponto de bolha. A comparação entre os pontos experimentais obtidos neste trabalho e os valores relatados na literatura está ilustrada na Figura 4.1.

Tabela 4.6 – Valores experimentais de transição de fases do CO₂ puro obtidos neste trabalho e os reportados por Angus *et al.*, (1976).

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)			Nº de réplicas
	Angus et al. (1976)	Dados Exp. deste Trabalho	DPP (deste trabalho)*	
25	6,44	6,4	6,3%	3
26	6,59	6,6	1,5%	3
27	6,73	6,7	1,5%	3
28	6,88	6,9	1,4%	3

*DPP-desvio padrão percentual $\left(100 \times \frac{\text{desvio padrão amostral}}{\text{valor da média amostral}}\right)$.

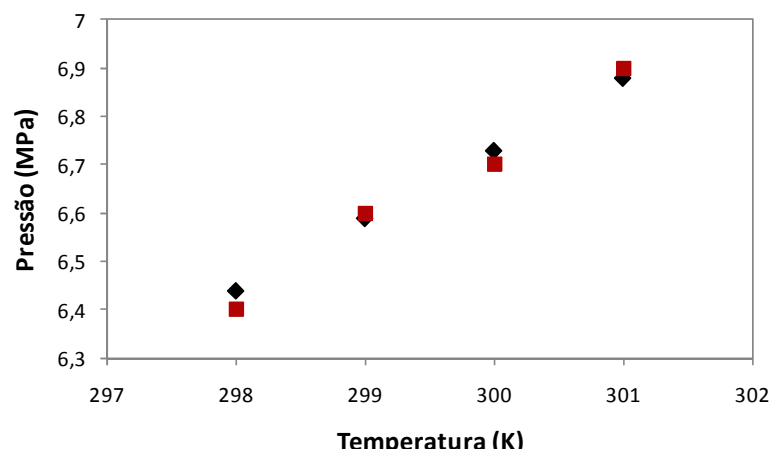


Figura 4.1. Comparação dos dados experimentais de transição de fases tipo ponto de bolha obtidos neste trabalho representado por [■], e os reportados por Angus *et al.*, (1976) representados por [▼].

Na Tabela 4.7 encontram-se os pontos experimentais de transição de fase do tipo ponto de bolha, os desvios padrões e o número de réplicas obtidos para este sistema.

Tabela 4.7 – Valores experimentais de transição de fases do tipo ponto de bolha para o sistema CO₂ (1) - etanol (2) obtidos neste trabalho, realizadas em triplicatas.

Fração Molar CO ₂ X ₁	Valores Pressão (MPa)	DPP*	Nº de réplicas
0,41	6,1	8,2%	3
0,51	6,9	1,4%	3
0,63	7,4	4,1%	3
0,72	7,4	5,4%	3
0,82	7,7	3,9%	3

*DPP-desvio padrão percentual $\left(100 \times \frac{\text{desvio padrão amostral}}{\text{valor da média amostral}}\right)$.

Na Figura 4.2 encontram-se a comparação dos pontos experimentais de transição de fase do tipo ponto de bolha obtidos neste trabalho e dados reportados por Seung *et al.* (2001), Knez *et al.* (2008), Tsivintzelis *et al.* (2004), para o sistema CO₂ (1) - etanol (2) a 40 °C. Esse sistema foi selecionado devido a grande disponibilidade de dados experimentais a alta pressão na literatura.

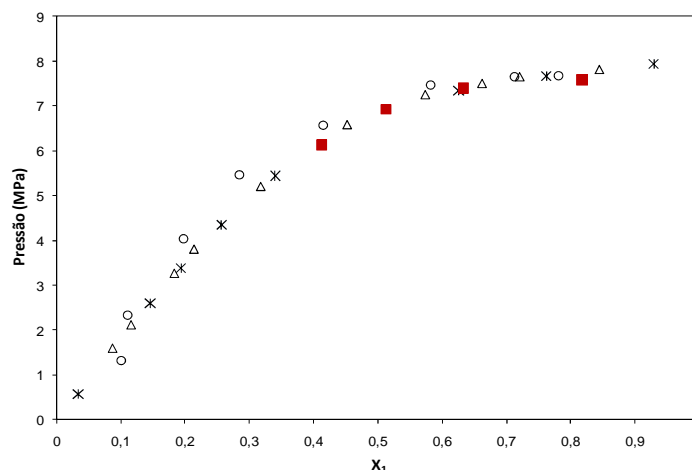


Figura 4.2. Comparação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO₂ + etanol a 313 K obtidos neste trabalho representado por [■], e os reportados por Seung *et al.*, (2001) representados por [*], os reportados por Knez *et al.*, (2008) representados por [o] e os reportados por Tsivintzelis *et al.*, (2004) representados por [Δ].

4.4. Dados Experimentais das Medidas de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão dos Corantes Dispersos.

Após a validação do aparato, realizaram-se medidas experimentais de transição de fases a alta pressão do sistema binário CO₂–corante, pelo método estático sintético. Estas medidas foram realizadas com o intuito de verificar a solubilidade dos corantes dispersos Red 60, Yellow 163 e Orange 30 em CO₂, garantindo desta forma um tingimento mais homogêneo.

4.4.1 Transição de Fases do Corante Disperso Red 60.

Foram realizadas várias tentativas para medir transição de fases do sistema. Porém não foi possível realiza-las, pois em uma determinada massa de corante a coloração foi muito intensa impossibilitando a confirmação da solubilização completa do sistema. Em valores de massas mais baixos pode-se visualizar a solubilização, porém o início da transição de fases foi imperceptível.

Perante estes fatos foi utilizado dados referenciados na literatura (Lee *et al.*, 1999) e ilustrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Dados experimentais de transição de fases de CO₂ + corante Disperso Red 60.

$X_{\text{corante-Red 60}}$	T/°C	P/MPa
$0,78 \times 10^{-6}$	80	10,15
$5,17 \times 10^{-6}$	80	15,36
$9,81 \times 10^{-6}$	80	20,47
$20,21 \times 10^{-6}$	80	25,23
$29,53 \times 10^{-6}$	80	30,56

Tabela adaptada de Lee *et al.*, 1999.

Analisando os resultados da Tabela 4.8 observou-se que as melhores condições para o tingimento com o corante Disperso Red 60 seria uma fração molar de $9,00 \times 10^{-6}$ e pressão igual ou superior a 20,0 MPa, e temperaturas superiores a 80 °C.

4.4.2 Transição de Fases do Corante Orange 30.

Foram utilizados dados experimentais de transição de fases do corante Orange 30 realizado por nosso grupo de pesquisa, este está disponível na literatura (Santos *et al.*, 2012). Estes dados estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Dados experimentais de transição sólido-fluido para o sistema binário CO₂ + corante Orange 30.

X _{corante-Orange 30}	T/ °C	P/MPa	DPP**
9,31x10 ⁻⁶	50	13,9	1%
9,31x10 ⁻⁶	60	13,4	1%

*Adaptada de Santos *et al.*, 2012. **Desvio Padrão Percentual

Analisando os resultados da Tabela 4.9 observou-se que as melhores condições para o tingimento com o corante Orange 30 seria uma fração molar superior a 9,31x10⁻⁶ e pressão superior a 14,0 MPa, e temperaturas superiores a 50 °C.

4.4.3 Transição de Fases do Corante Yellow 163.

Para obter as medidas experimentais de transição de fases do corante Yellow 163 foram realizadas várias tentativas. As temperaturas avaliadas foram de 40 à 70 °C em uma faixa de pressão até 30,0 MPa (pressão limite do aparato utilizado) e em frações mássicas de 8,20x10⁻⁶ à 2,20x10⁻⁵. Porém as medidas de solubilização só foram possíveis após a purificação do corante (descrita no capítulo Materiais e Métodos).

Para as medidas experimentais utilizou-se uma massa de corante purificado igual a 1,25x10⁻³ g. Essa massa foi acrescida à célula, através de uma alíquota de 2,5 mL de uma solução acetona/corante de concentração igual a 5,0x10⁻⁴ g/mL. A célula permaneceu aberta e em repouso sob temperatura de 27 °C até que todo o solvente fosse evaporado. Após a evaporação realizaram-se as medidas experimentais de transição de fases.

Procedimento similar para a obtenção de medidas experimentais de transição de fases foi adotado por Santos *et al.* (2012), nas medidas de equilíbrio do corante Orange 30 também estudado neste trabalho.

Para o sistema binário estudado (CO₂+corante), o único tipo de transição de fase observado foi do tipo sólido → fluido (S→ F).

Na Tabela 4.10 encontram-se os dados experimentais da fração molar dos compostos CO₂ e corante disperso Yellow 163 HL-G 150 %, a temperatura, a pressão de transição de fases, do tipo sólido-fluido bem como os desvios médios experimentais da temperatura e pressão calculados utilizando de dados em triplicatas.

4.10. Dados experimentais de transição sólido - fluido para o sistema binário CO₂ + corante Yellow 163.

X _{corante-Yellow 163}	T/°C	P/MPa	DPP*
2,20x10 ⁻⁵	323	19,2 ± 0,1	0,5%
2,20x10 ⁻⁵	333	17,5 ± 0,1	0,6%

*DPP – Desvio Padrão Percentual

Após a obtenção dos dados de equilíbrio obtidos deste corante definiu-se quais seriam as condições experimentais ideais em que as amostras de PET seriam tingidas a alta pressão. Uma vez que a solubilidade do mesmo apresentou um decréscimo no valor de pressão com o aumento da temperatura, para frações molares inferiores a 2,20x10⁻⁵, temperatura superior a 60 °C e a uma pressão superior a 18,0 MPa.

Os valores relatados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 auxiliaram a delinear as condições experimentais as quais foram utilizadas, pressupondo que corantes estejam solubilizados e tingimentos sejam mais homogêneos.

4.5. TESTES PRELIMINARES DE TINGIMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO

Foram realizados testes preliminares de tingimento com o intuito de verificar a eficiência de algumas condições e composições. E reaproveitamento do banho de tingimento.

As condições operacionais da etapa de tingimento supercrítico foram estabelecidas a partir da solubilidade do corante em CO₂. Houve também a minimização do teor de água no LI, para evitar altas pressões operacionais. Foram avaliados os valores de intensidade de cor em diferentes temperaturas, tempos e pressões. Em relação ao processo de despressurização dos sistemas este foi realizado lentamente para que o corante permaneça no interior da fibra. Já no processo de tingimento em pressões ambientais foram avaliados os valores de intensidade de cor nos tingimentos em meio aquoso e com LI em diferentes frações de água em diferentes temperaturas e diferentes percentagens de corantes.

Realizou-se também um teste de reaproveitamento do banho de tingimento e de remoção total do corante. No APÊNDICE III encontram-se as amostras catalogadas referentes aos testes preliminares.

4.5.1 Tingimentos à alta pressão CO₂ + Corante.

As condições experimentais utilizadas no tingimento à alta pressão do sistema binário CO₂ e corante Disperso Red 60 estão descritas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Condições experimentais de tingimento supercrítico do sistema binário CO₂/corante e valores de intensidade de cor obtidos.

Amostras	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	%Corante	Temp./°C	Pressão/MPa	Tempo (h)	K/S _(s/lavar)	K/S _(lavado)
1	3,500	0,052	1,5	100	20,0	8	20,47	20,17
2	2,894	0,043	1,5	100	25,0	8	21,95	21,45

Avaliando os resultados observou-se que o valor de K/S foi alto e que o aumento da pressão teve um efeito positivo aumentando uma unidade no valor de K/S. A variação do

valor de K/S sem lavar e lavado foi pequeno, comprovando que houve uma boa incorporação do corante na malha.

4.5.2 Tingimentos à alta pressão CO₂ +LI + Corante.

Perante os bons resultados de K/S das amostras 1 e 2, foram realizados novos experimentos a alta pressão em um sistema ternário. Os sistemas foram compostos por CO₂, líquido iônico (LI) e corante. Os ensaios foram realizados com os LI's práticos (imidazólicos), variando cátions e ânions, em várias condições para posterior análise da influência dos LI's no tingimento, além das variáveis temperatura, pressão e tempo.

Os tingimentos ocorreram em uma célula de equilíbrio onde permaneceram 12 horas sob agitação magnética à temperatura ambiente sob pressão de 75 bar, para favorecer a solubilização do LI no CO₂. Na Tabela 4.12 encontram-se as condições e os resultados de intensidade de cor dos primeiros ensaios.

Tabela 4.12. Dados dos sistemas ternários utilizados para os tingimentos supercríticos.

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	X _{CO2}	Temp./°C	Pressão/MPa	Tempo (h)	K/S _(lavado)
<u>Corante: Dianix Red 60</u>				<u>LI – [bmim][PF₆]</u>			
3	0,2755	0,0225	0,40	60	9,1	8	0,3566
<u>Corante: Dianix Red 60</u>				<u>LI – [bmim][BF₄]</u>			
4	0,1012	0,0030	0,40	80	29,5	8	0,2686
<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>				<u>LI – [bmim][BF₄]</u>			
5	0,050	0,0060	0,40	80	20,0	6	0,0000
<u>Corante: Dianix Red 60</u>				<u>LI – [omim][BF₄]</u>			
6	0,0143	0,0003	0,45	80	20,0	6	0,0000

No tingimento da amostra 3 foi utilizado o LI [bmim][PF₆], nas condições de 60°C, pressão de 9,1 MPa por 8 horas. Decorrido o tempo a amostra é lavada, seca e analisada. O valor de K/S foi inferior ao obtido no tingimento com sistema binário (CO₂+corante).

Neste experimento (amostra 3) não foi possível realiza-lo com uma pressão superior devido ao tamanho da mostra ser grande para o aparato utilizado, impossibilitando aumentar a

pressão de um maneira segura. Assim nos demais tingimentos reduziu-se o tamanho das amostras.

Os resultados de tingimento com o LI [bmim][BF₄] (amostra 4), apresentaram valor de K/S inferior ao tingimento realizado com o LI [bmim][PF₆]. As condições experimentais mais elevadas (temp. 80 °C e pressão 29,5 MPa) e a mudança do ânion, não resultaram em um valor de K/S mais elevado.

No tingimento da amostra 5, foi utilizado o LI [bmim][BF₄] e um corante com peso molecular menor (Yellow 163). A mudança de corante foi realizada em função de verificar se o tamanho molecular e a estrutura auxiliariam na mobilidade e fixação do mesmo. As condições foram temperatura de 80 °C e pressão de 20,0 MPa por 6 horas. Após o tingimento a amostra lavada, seca e avaliada. A mesma descoloriu totalmente, não havendo incorporação de corante na amostra.

No experimento referente a amostra 6, foi utilizado o LI [omim][BF₄]. Este LI possui um peso molecular maior do que os demais já avaliados. O corante utilizado foi Dianix Red 60, previamente purificado (descrita no Capítulo Materiais e Métodos). A purificação foi realizada para verificar se alguma impureza ou substância acrescentada ao corante (surfactante, dispersante, amaciante,...), estaria impossibilitando uma maior transferência de massa para o tecido PET. As condições utilizadas foram 80 °C, 20,0 MPa, durante 6 horas. Decorrido o tempo a amostra foi lavada, seca e analisada. Após a lavagem a amostra descoloriu totalmente, não havendo incorporação do corante na amostra.

Analisando a Tabela 4.11 observou-se que dentre os LI's estudados o que favoreceu melhor a incorporação de cor foi o [bmim][PF₆], em condições brandas de temperatura e pressão, para o [bmim][BF₄] foi necessário valores mais elevados de temperatura e pressão para que houvesse incorporação de cor. Houve uma melhor interação do corante com o LI de cadeia menor e ânion [PF₆]⁻, facilitando o transporte de massa do corante para o interior da amostra de tecido. Mas os tingimento com sistema binário foram ainda mais expressivos, com valores de K/S muito mais elevados.

Nos ensaios seguintes optou-se em verificar a influência de líquidos iônicos com o ânion acetato e com o LI 2HEAA.

Para o tingimento utilizando o LI prático houve dificuldade na solubilização do corante. Para que o mesmo fosse solubilizado a solução LI/corante permaneceu sob agitação vigorosa por 4h à 60 °C. Este fato pode ser positivo devido a fraca interação entre os mesmo, facilitando assim a incorporação do corante na amostra.

Na Tabela 4.13 estão relacionados os líquidos iônicos utilizados, as condições experimentais e os valores de K/S obtidos.

Tabela 4.13. Dados dos experimentais utilizados para os tingimentos supercríticos, com fração mássica de 0,35.

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	X _{CO2}	Temp./°C	Pressão/MPa	Tempo (h)	K/S _(lavado)
		<u>Corante: Dianix Red 60</u>		<u>LI – [hmim][OAc]</u>			
7	0,0504	0,0030	0,35	80	20,0	6	0,2223
		<u>Corante: Terasil Azul 3RL-02</u>		<u>LI – [hmim][OAc]</u>			
8	0,1012	0,0030	0,35	80	20,0	6	0,1223
		<u>Corante: Dianix Red 60</u>		<u>LI – [Omim][OAc]</u>			
9	0,050	0,0060	0,35	80	20,0	6	0,2785
		<u>Corante: Orange 30</u>		<u>LI – 2HEAA</u>			
10	0,0606	0,1322	0,35	80	250	5	1,91

No tingimento das amostras 7 e 8, foi utilizado o LI [hmim][OAc], com variação de corante e condições experimentais iguais. Decorrido 6 horas a amostra foi lavada e após a secagem foi avaliada. A amostra com o corante Dianix Red 60 teve uma incorporação de cor maior do que a amostra com o corante Terasil Azul 3RL-02, este fato foi observado analisando os valores de K/S.

No tingimento referente a amostra 9, utilizou-se um LI com o mesmo ânion, mas com um cátion maior (2 carbonos a mais) e uma quantidade maior de massa de corante. As condições experimentais foram mantidas. Decorrido o tempo determinado a amostra foi lavada e após estar completamente seca foi analisada. O valor de K/S foi maior que o valores obtidos com o LI [hmim][AOc].

O experimento de tingimento da amostra 10 foi realizado com Orange 30 e com LI da classe dos práticos, neste o valor de K/S superior aos demais tingimentos realizados com os

líquidos iônicos apróticos. A menor interação entre o corante e o LI favoreceu o tingimento resultando em uma melhor incorporação de corante à amostra.

Analisando os dados relatados na Tabela 4.13, em relação ao LI [hmim][OAc] observamos que o corante Terasil Azul 3RL-02 não favoreceu a incorporação do corante na amostra e que o aumento de cadeia e massa de corante utilizados no tingimento da amostra 9 favoreceu na incorporação do corante.

4.5.2.1 Reaproveitamento do banho de tingimentos à alta pressão.

O tingimento da amostra 11 foi realizado reaproveitando o banho de tingimento utilizado na amostra 10. As condições experimentais foram 80 °C e 25,0 MPa por 6 horas.

Para reaproveita a solução de banho utilizada na amostra 10, a mesma foi retirada da célula cuidadosamente para que o mínimo de solução (LI + corante) fosse perdido sem ser quantificado. A quantificação da solução foi realizada pela diferença do peso inicial da amostra antes do tingimento e logo após ser retirada da célula.

Após determinar o volume do banho disponível pode-se iniciar um novo tingimento mantendo a fração mássica de CO₂ e as condições de pressão, temperatura e tempo utilizadas no tingimento da amostra 10.

Na Tabela 4.14 encontram se as condições experimentais do tingimento da amostra 10 e as condições experimentais do reaproveitamento de banho utilizadas no tingimento da amostra 11.

Tabela 4.14. Dados experimentais utilizados no tingimentos da amostra 10 e no reaproveitamento de banho da amostra 11.

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	X _{CO2}	Temp. (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (h)	K/S _(lavado)
<u>Corante: Orange 30</u>		<u>LI – 2HEAA</u>					
10	0,0606	0,1322	0,35	80	25,0	5	1,91
<u>Corante: Orange 30</u>		<u>LI – 2HEb AA</u>					
11	0,0607	não quantificado	0,35	80	25,0	5	0,77

Analisando os resultados foi possível observar que o reaproveitamento de banho nos tingimentos é possível. A incorporação de cor na amostra 11 foi menor do que a obtida na amostra 10, devido a concentração dos banhos serem diferentes.

Após este experimento de reutilização do corante restante no banho foi realizado a completa remoção do mesmo por carvão ativado. Permitindo que o LI fosse submetido a novos tingimentos com outros corantes.

O grupo de pesquisa de Agudelo *et al.*, 2006 estudou a reutilização de banhos de tingimentos em meio aquoso. Observaram que a reutilização é viável, porém há uma diminuição da incorporação de cor no tecido no primeiro reaproveitamento e uma estabilidade com variações muito pequenas nas demais reutilizações.

4.5.3 Tingimento no aparato experimental a alta temperatura (HT)

Foram realizados também experimentos em um aparato de alta temperatura (HT), para estudar de modo comparativo os resultados obtidos nas mesmas condições experimentais (temperatura, tempo e % de corante) nas quais foram realizados tingimentos supercríticos. Os experimentos foram realizados em pressões atmosféricas e o aquecimento por placas de infravermelho. Os banhos de tingimentos foram compostos por sistemas binários (LI + corante e H₂O + corante) e por sistema ternário (LI + H₂O + corante). As condições experimentais e os valores de K/S estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	Temp. (°C)	Tempo (h)	% Cor	continuação
12	<u>Corante: Orange 30</u>		80	3	1	<u>LI – 2HEAA</u>
13	<u>Corante Orange 30</u>		80	3	1	ÁGUA
14	<u>Corante: Orange 30</u>		80	3	3	<u>LI – 2HEAA</u>

Tabela 4.15. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT

continuação

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	Temp. (°C)	Tempo (h)	% Cor	K/S
15		<u>Corante Orange 30</u>	80	3	ÁGUA 3	0,29
16		<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>	80	3	LI – 2HEAA 1	
17		<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>	80	3	ÁGUA 1	
18		<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>	80	3	LI – 2HEAA 3	
19		<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>	80	3	ÁGUA 3	

Os tingimentos realizados não obtiveram coloração intensa. Os experimentos nos quais foi utilizado o corante Orange 30 obtiveram uma coloração mais expressiva com a água. Este fato pode ser explicado pela associação entre LI + corante formando um complexo, impossibilitando uma maior transferência de massa de corante para a amostra. Em relação ao corante Teratop Yellow 163 o incremento de temperatura foi insuficiente para aumentar a mobilidade da fibra PET em ambos os solventes dificultando a penetração do corante na mesma.

Perante os melhores resultados apresentados na Tabela 4.15, foram realizados novos testes com um incremento de 10 °C na temperatura e o solvente utilizado foi uma solução LI+ H₂O em diferentes proporções. Estes testes foram realizados com o intuito de verificar a influência da água no LI durante o processo de tingimento. Os dados experimentais são listados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT.

Amostra	M _{tecido}	M _{corante}	Temp.	Tempo (h)	% Cor.	LI :	K/S
---------	---------------------	----------------------	-------	-----------	--------	------	-----

continuação

		(□C)	Água			
20	Corante: Orange 30	90	3	2HEAA / ÁGUA		0,04
	0,1270 0,0012			1	1:40	
21	Corante: Orange 30	90	3	2HEAA / ÁGUA		0,10
	0,3000 0,0030			1	1:7	
22	Corante: Orange 30	90	3	2HEAA / ÁGUA		0,03
	0,0500 0,0015			3	1:3	
23	Corante: Orange 30	90	3	2HEAA / ÁGUA		0,04
	0,1000 0,0030			3	1:1,5	
24	Corante: Orange 30	90	3	2HEAA / ÁGUA		0,06
	0,1100 0,0011			1	1:1	
25	Corante: Orange 30	90	3	ÁGUA		0,04
	0,1500 0,0015			1	100%	
26	Corante: Yellow 163	90	3	ÁGUA		0,06
	0,1000 0,0010			1	100%	
27	Corante: Orange 30	90	3	ÁGUA		2,04
	0,1600 0,0033			2	100%	
28	Corante: Yellow 163	90	3	ÁGUA		0,29
	0,0800 0,0016			2	100%	

Analisando os dados referente a Tabela 4.16 houve tingimento em todas as amostras. Os melhores resultados foram com o solvente água.

Analisando os resultados até o momento pode-se verificar que a temperatura e a percentagem de corante influenciaram de modo significativo na intensidade de cor quando o solvente foi água. Em relação ao solvente LI houve uma pequena variação em relação aos valores de K/S.

Perante estas conclusões investigou os resultados de intensidade de cor em uma temperatura mais elevada (100 °C), tanto para o LI como para a água. Na Tabela 4.17 estão discriminadas as condições experimentais utilizadas nos próximos experimentos.

Tabela 4.17. Condições experimentais de tingimento utilizando o aparato experimental HT.

Amostra	M _{tecido} (g)	M _{corante} (g)	emp. (°C)	tempo (h)	% Cor	K/S
29	0,127	Corante: Orange 30	100	3	LI – 2HEAA	0,04
		0,0012			1	
30	0,300	Corante Orange 30	100	3	ÁGUA	0,41
		0,0030			1	
31	0,050	Corante: Orange 30	100	3	LI – 2HEAA	0,09
		0,0015			3	
		Corante Orange 30			ÁGUA	

32	0,100	0,0030	100	3	3	3,96
		<u>Corante: Teratop Yellow 163</u>			<u>ÁGUA</u>	
33	0,110	0,011	100	3	1	0,58

Os resultados de K/S obtidos nos tingimentos em meio aquoso podem ser compreendidos pelo fato das temperaturas utilizadas serem inferiores as utilizadas nos métodos tradicionais. O grupo de pesquisa de Koh *et al.*, 2011, relata em seus estudos que tingimentos em meios aquosos a pressões atmosféricas e temperaturas inferiores à 100 °C, ocorrem mas em taxas de 700 a 1000 vezes mais lentas.

Em relação aos tingimentos com LI's podem ser relacionadas às interações muito fortes ocorridas entre o LI + corante (Safavi *et al.*, 2008) e as condições as quais ocorreram o tingimento (tempo e temperatura) não foram suficientes para que estas interações fossem rompidas possibilitando a difusão do corante na amostra.

4.6. Recuperação dos Líquidos Iônicos após os Tingimentos

Após os tingimento os LI's foram armazenados em frasco escuros (âmbar) e vedados com septo e Parafiml® para que pudesse ser recuperados posteriormente.

O processo de recuperação foi idêntico para os LI's apróticos e para o LI prótico.

Durante o processo houve uma perda de 10% da solução LI + corante (matéria a ser reciclada), parte desta perda está relacionada a massa do corante que é retirada no carvão ativo, a outra parte é atribuída à filtragem da solução (acetona + LI + carvão ativo), a passagem pela coluna cromatográfica para a purificação e a transferência do LI para o frasco de armazenagem uma vez que o mesmo apresenta uma viscosidade acentuada. Stark *et al.*, (2008) relata que após a remoção do corante houve uma perda de 20%.

Para a comprovação que todo o corante foi removido da amostra foram realizadas análise de RMN. Os espectros de RMN do LI reciclado foi equivalente ao espectro realizado após a síntese do mesmo. Na Figura 4.3 estão apresentados os espectros dos LI recuperado.

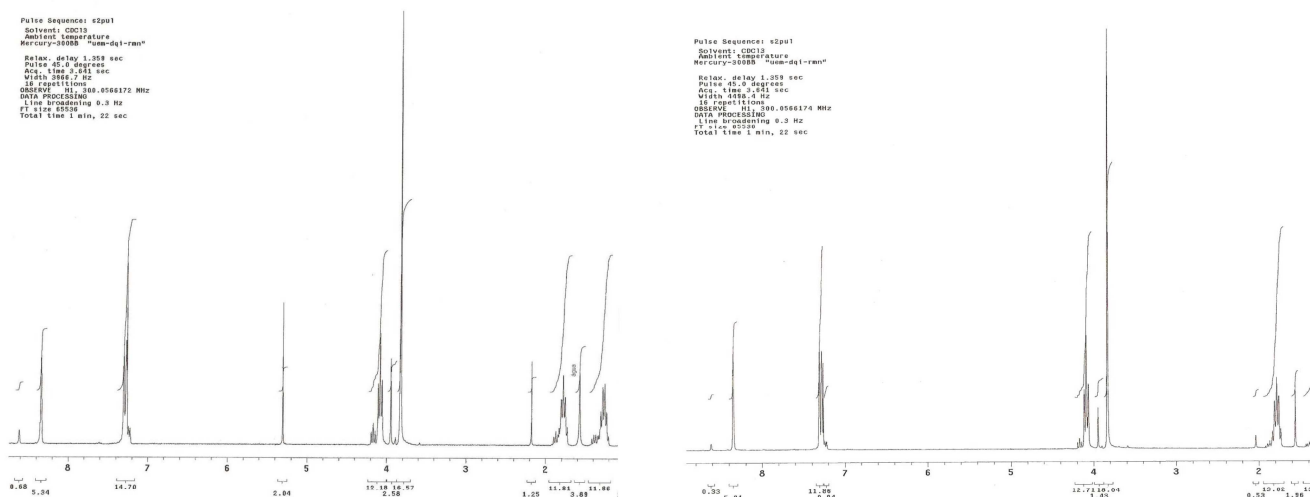


Figura 4.3 Espectro do LI [bmim][PF₆] sintetizado (à esquerda) e espectro do LI [bmim][PF₆] recuperado (à direita)

4.7. TINGIMENTOS EXPERIMENTAIS À ALTA PRESSÃO

Analisando os resultados obtidos nos testes preliminares optou-se em dar continuidade aos estudos dos tingimentos realizados a altas pressões no sistema binário (CO_2 + corante), devido aos valores de intensidade de cor (K/S), ter sido mais expressivos. Os estudos referenciados nesta etapa iniciaram-se por um planejamento fatorial completo. A partir deste foram realizados os experimentos e a análise dos resultados através dos valores de intensidade de cor (K/S). No APÊNDICE III encontram-se catalogadas as amostras tingidas nesta etapa.

O planejamento fatorial completo 2^3 descrito no Capítulo 3 foi utilizado para avaliar as influências das variáveis sobre a incorporação do corante disperso na malha PET, utilizando o aparato de tingimento supercrítico como meio de impregnação. Após cada tingimento, as amostras foram catalogadas e submetidas à leitura de força colorística (K/S), antes e após serem lavadas. A lavagem das mesmas realizou-se de acordo com a norma de lavagem ABNT-NBR 13062:1994, com o intuito de determinar a solidez de cor à ação da lavagem. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19.

Tabela 4.18. Condições experimentais de tingimento com o corante disperso Orange 30 e resultados de força colorística (K/S).

Amostra	% Cor	Temp. (°C)	Tempo (h)	M_{tecido} (g)	Conc. (g/mL)	K/S_{inicial}	K/S_{final}
33	1	80	1	0,67	$8,00 \times 10^{-5}$	6,49	6,19
34	1	100	1	0,67	$8,00 \times 10^{-5}$	9,33	9,29
35	1	80	5	0,67	$8,00 \times 10^{-5}$	9,94	9,12
36	1	100	5	0,18	$8,00 \times 10^{-5}$	10,55	8,75
37	3	80	1	0,22	$8,00 \times 10^{-5}$	6,85	6,64
38	3	100	1	0,18	$8,00 \times 10^{-5}$	11,52	11,46
39	3	80	5	0,22	$8,00 \times 10^{-5}$	12,11	11,22
40	3	100	5	0,18	$8,00 \times 10^{-5}$	17,09	16,02
41	2	90	3	0,30	$8,00 \times 10^{-5}$	12,26	11,57
42	2	90	3	0,30	$8,00 \times 10^{-5}$	12,46	11,34
43	2	90	3	0,30	$8,00 \times 10^{-5}$	12,26	11,79

Tabela 4.19. Condições experimentais de tingimento com o corante disperso Yellow 163 e resultados de força colorística (K/S).

Amostra	% Cor	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa de tecido (g)	Concentração (g/mL)	K/S _{inicial}	K/S _{final}
44	1	80	1	0,33	4,00x10 ⁻⁵	0,27	0,26
45	1	100	1	0,33	4,00x10 ⁻⁵	0,60	0,57
46	1	80	5	0,33	4,00x10 ⁻⁵	0,79	0,70
47	1	100	5	0,11	4,00x10 ⁻⁵	1,16	0,92
48	3	80	1	0,30	4,00x10 ⁻⁵	0,33	0,31
49	3	100	1	0,11	4,00x10 ⁻⁵	0,65	0,52
50	3	80	5	0,30	4,00x10 ⁻⁵	0,88	0,81
51	3	100	5	0,11	4,00x10 ⁻⁵	1,88	1,64
52	2	90	3	0,15	4,00x10 ⁻⁵	1,01	0,95
53	2	90	3	0,15	4,00x10 ⁻⁵	1,04	1,01
54	2	90	3	0,15	4,00x10 ⁻⁵	1,02	0,98

Analisando os efeitos da temperatura, tempo, percentagem de corante em um sistema isobárico, observou-se que os fatores tempo e temperatura influenciaram aumentando os valores de K/S. A percentagem de corante também foi um fator importante no tingimento.

Na avaliação referente a variação de cor após a lavagem (desbote), foi muito pequena imperceptível visualmente. As mesmas obtiveram um percentual de fixação (% fixação) superior a 90 para o corante Orange 30 e superior a 80 para o corante Yellow 163.

Comparando os dados apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19 pôde-se observar que o corante Orange 30 teve uma maior fixação na fibra. Este fato pode ser relacionado à maior solubilidade do mesmo nas condições em que o tingimento foi realizado.

Fazendo um estudo comparativo com os resultados obtidos no trabalho de Santos, 2012 referente ao tingimento com o corante Orange 30, na percentagem de cor igual a 1, temperaturas de 80 e 100 °C, e nos tempos de 2 e 6 horas, foram obtidos resultados mais expressivos com a mesma percentagem de cor e temperaturas em tempos reduzidos (1 e 5 horas).

4.7.1. Análise Estatística dos Dados Experimentais à Alta Pressão.

Para esclarecer os fatores (temperatura, tempo, pressão, percentagem de corante) que influenciaram no tingimento dos corantes: Orange 30 e Yellow 163, fez-se uma análise estatística, dos valores dos coeficientes de absorção (K/S) obtidos nos tingimentos à alta pressão. O gráfico de pareto referente a estas análises encontram-se no APÊNDICE IV.

4.7.1.1 Análise dos Dados do Corante Orange 30.

Na Tabela 4.20 são apresentadas as estimativas dos efeitos lineares, quadráticos e a interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 4.20. Efeito das estimativas de parâmetros de 2^3 para o tingimento supercrítico com o corante Orange 30.

Variáveis	Efeito	p-Valor
Média	10,18	0,000063*
Temperatura °C	2,82	0,0032*
Tempo (h)	3,44	0,0022*
% Corante	2,88	0,0031*
Temperatura (°C) x Tempo (h)	-1,06	0,0222*
Temperatura (°C) x % Corante	1,47	0,0118*
Tempo (h) x % Corante	1,44	0,0123*
Temperatura (°C) x Tempo (h) x % Corante	0,68	0,0515

*Significativas estatisticamente com nível de confiança de 95%

Os resultados dos planejamentos experimentais demonstram que as variáveis independentes e as interações temperatura e % corante, tempo e % corante são significativas estatisticamente e melhoram a intensidade de cor do tecido tingido com $scCO_2$. No entanto o aumento da temperatura e do tempo não produziu um efeito sinérgico positivo, considerando a interação das variáveis.

Uma análise comparativa entre os efeitos de parâmetros mostram que o tempo tem um maior impacto na intensidade de cor e a influência da temperatura e cor estão na mesma ordem de grandeza, enquanto a interação entre temperatura e %Corante, tempo %Corante e temperatura e tempo possuem menor influência mais não menos importante.

Realizou-se também uma análise de variância (ANOVA), confrontando com os resultados obtidos pelo programa Statistica®

Avaliou-se também os resultados do planejamento fatorial 2^3 destes tingimentos pelo programa Statistica® e pelos efeitos das variáveis, confrontando a validação, pela análise de variância (ANOVA), ilustrada na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Análise da variância dos tingimentos do corante Orange 30.

	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados médios	<i>F</i> Calculado	<i>F</i> Tabelado
Regressão	67,9448	6	11,3241	7,9465	8,94
Resíduo	4,2751	3	1,4250		
Falta de ajuste	4,17113	1			
Erro Puro	0,10398	2			
Total	72,21990	10			

Através da análise da variância observou-se que 99,8% dos resultados são explicados pelo modelo conforme o valor de R^2 . O teste de *F* calculado é maior que o *F* tabelado ao nível de confiança de 95%.

4.7.1.2. Análise dos Dados do Corante Yellow 163

Na Tabela 4.22, encontram-se as estimativas de parâmetros de do tingimento supercrítico com o corante Yellow 163, ao nível de 95 % confiança.

Os resultados dos planejamentos experimentais demonstram que as variáveis lineares, quadráticas e as interações são significativas estatisticamente e melhoram a intensidade de cor do tecido tingido com $scCO_2$. Uma análise comparativa entre os efeitos de parâmetros mostram que o tempo tem um maior impacto na intensidade de cor seguido da temperatura e %Corante.

Analisando as variáveis independentes observa-se que os resultados são significativos estatisticamente e produzem um efeito sinérgico positivo.

4.22 Efeito das estimativas de parâmetros de 2^3 para o tingimento supercrítico com o

corante Yellow 163.

Variáveis	Efeito	p-Valor
Média	0,72	0,0002*
Temperatura °C	0,39	0,0028*
Tempo (h)	0,61	0,0012*
% Corante	0,21	0,0098*
Temperatura (°C) x Tempo (h)	0,13	0,0242*
Temperatura (°C) x % Corante	0,13	0,0248*
Tempo (h) x % Corante	0,20	0,0103*
Temperatura (°C) x Tempo (h) x % Corante		0,0138*

*Significativas estatisticamente com nível de confiança de 95%

Puderam-se avaliar também os resultados do planejamento fatorial 2³ destes tingimentos pelo programa Statistica® e pelos efeitos das variáveis, confrontando a validação, pela análise de variância (ANOVA), ilustrada na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 Análise da variância dos tingimentos do corante Yellow 163.

	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados médios	<i>F</i> Calculado	<i>F</i> Tabelado
Regressão	1,3486	8	0,16858	3,34319	8,85
Resíduo	0,1513	3	0,05042		
Falta de ajuste	0,1495	1			
Erro Puro	0,00174	2			
Total	1,49992	10			

Através da análise da variância observou-se que 99,9% dos resultados são explicados pelo modelo conforme o valor de R². O teste de *F* calculado é 2,6 vezes maior que o *F* tabelado ao nível de confiança de 95%.

4.8. QUANTIFICAÇÃO DA MASSA DE CORANTE POR MASSA DE TECIDO

Realizou-se um estudo para quantificar a absorção de corante na fibra após o processo de tingimento supercrítico, para verificar o efeito de três variáveis: temperatura, tempo e % de corante. A concentração do corante na fibra foi medida por espectroscopia UV, após a extração à quente do corante por diclorometano.

Na Tabela 4.24 ilustra os valores de absorção das soluções de extração, a quantificação da massa de corante absorvido na fibra, o índice de massa de corante por massa de tecido absorvido e a percentagem de corante utilizada no tingimento. Estes dados são referentes ao tingimento scCO_2 + corante Orange 30.

Tabela 4.24. Dados experimentais da variação de absorção do corante Orange 30 no tecido PET.

Amostra	Abs	M_{corante} (mg)	$M_{\text{tecido-inicial}}$ (g)	I_{ct} (mg/g) ¹	Cor _{utilizado} ²
33	1,0634	$32,4 \times 10^{-2}$	0,6693	3,77	38,2%
34	1,7039	$52,0 \times 10^{-2}$	0,5389	5,75	57,4%
35	0,8054	$44,5 \times 10^{-2}$	0,6693	5,30	52,9%
36	1,3607	$41,5 \times 10^{-2}$	0,5394	5,69	56,8%
37	0,6888	$20,9 \times 10^{-2}$	0,2229	4,70	15,6%
38	1,0614	$32,3 \times 10^{-2}$	0,1805	11,0	36,8%
39	1,5137	$46,2 \times 10^{-2}$	0,2233	8,19	27,3%
40	2,5911	$79,2 \times 10^{-2}$	0,1807	22,0	73,6%
41	2,7994	$57,1 \times 10^{-2}$	0,3006	7,63	41,5%
42	1,5535	$47,4 \times 10^{-2}$	0,3005	8,19	41,0%
43	1,7401	$53,1 \times 10^{-2}$	0,3005	8,33	41,7%

¹ I_{ct} - Índice da massa do corante por massa do tecido.

² % Cor_{utilizado} = $(M_{\text{cor-extraída}}/M_{\text{cor-inicial}}) \times 100$

Os resultados demonstram que a concentração de corante absorvida pelo tecido aumentou com o tempo e o acréscimo da temperatura também contribuiu para uma maior permeabilidade das moléculas de corante nas amostras.

Na Tabela 4.25 estão apresentadas as variações de corante Yellow 163 absorvida nas amostras durante o tingimento, bem como os valores de absorção das soluções de extração,

a quantificação da massa de corante absorvido na fibra, o índice de massa de corante por massa de tecido absorvido.

Tabela 4.25. Dados experimentais da variação de absorção do corante Yellow 163 no tecido PET.

Amostra	Abs	M _{corante} (mg)	M _{tecido-inicial} (g)	I _{ct} (mg/g) ¹	Cor _{utilizado} ²
44	0,1783	5,03x10 ⁻²	0,3271	0,50	4,9%
45	0,2839	8,19 x10 ⁻²	0,2724	1,02	9,0%
46	0,4686	13,73 x10 ⁻²	0,3295	1,27	12,7%
47	0,6366	18,77 x10 ⁻²	0,2912	1,86	18,7%
48	0,1415	3,93 x10 ⁻²	0,109	0,93	3,1%
49	0,4371	12,79 x10 ⁻²	0,1068	1,98	6,6%
50	0,2543	7,31 x10 ⁻²	0,1162	1,35	4,5%
51	0,5334	15,68 x10 ⁻²	0,1068	2,89	9,7%
52	0,3485	10,14 x10 ⁻²	0,147	1,77	8,6%
53	0,3782	11,03 x10 ⁻²	0,1529	1,82	9,0%
54	0,3723	10,85 x10 ⁻²	0,1541	1,73	8,6%

¹I_{ct} - Índice da massa do corante por massa do tecido.

²% Cor_{utilizado} = (M_{cor-extraída}/M_{cor-inicial})x100

O comportamento do corante Yellow 163 foi semelhante ao corante Orange 30 em relação a influencia do tempo e da temperatura no aumento da quantidade de massa de corante por massa de tecido. Mas a percentagem de corante absorvido durante o tingimento na amostra foi inferior. Esse comportamento pode ser atribuído a diferença de solubilidade dos corantes devido suas formulas estruturais e a diferença de potencial (Burkinshaw S. M.,1995).

Os valores apresentados nas Tabelas 4.23 e 4.24 condizem com o comportamento dos valores do coeficientes de intensidade de cor (K/S), obtidos nas amostras de 33 a 55 relacionadas ao corante Orange 30 e com as amostras de 44 a 55 relacionadas ao corante Yellow 163.

4.9. CINÉTICA DO TINGIMENTO

Com o intuito de verificar a influência do tempo no grau de saturação da amostra, realizou-se um estudo da cinética de tingimento nas condições de 90 °C, e 20,0 MPa, percentual de corante igual a 2, nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas. Os resultados deste

estudo são expressos em intensidade de cor (K/S). Esta metodologia de avaliação da influência do tempo em função do coeficiente de absorção no tingimento, também foi utilizada pelo grupo de pesquisa de Long *et al.*, (2011) e Rabie Navid *et al.*, (2012). No APÊNDICE III encontram-se as amostras da cinética de tingimento catalogadas.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 encontram-se os gráficos dos comportamentos cinéticos dos corantes: Orange 30 e Yellow 163 respectivamente nas amostras de tecido PET.

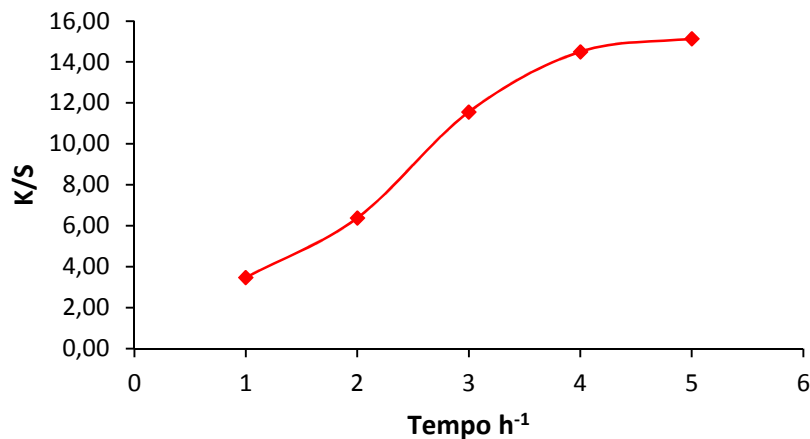


Figura 4.4. Cinética de tingimento do corante Orange 30.

Analisando a Figura 4.4, há acréscimo inicial nos valores do coeficiente de absorção nos tempos de 1 a 4 horas. Nos tempos de 4 e 5 horas houve uma pequena variação na intensidade de cor e nos tempos seguintes conclui-se o comportamento tende a saturação das fibras, permanecendo constante os valores de K/S.

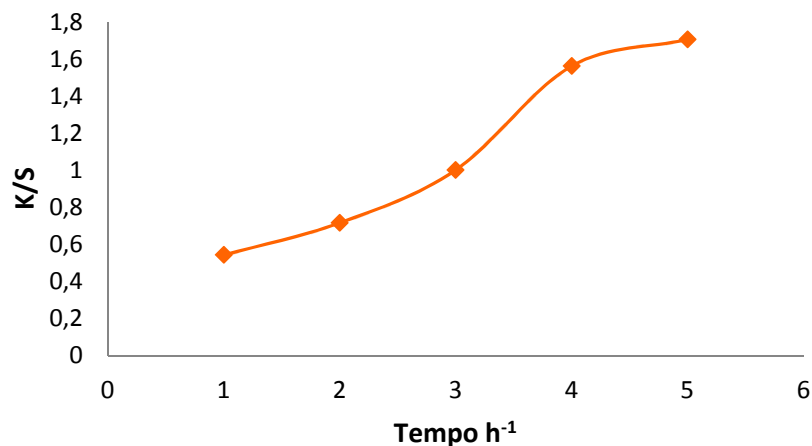


Figura 4.5. Cinética de tingimento do corante Yellow 163.

Observa-se na Figura 4.5 que na cinética de tingimento do corante Yellow 163 possui comportamento semelhante a cinética de tingimento do corante Orange 30. Entre os tempos de 1 a 4 horas há um grande aumento nos valores de K/S . Entre 4 e 5 horas a diferença do valor do coeficiente de absorção (K/S) diminui tendendo a permanecer constante para reações em tempos superiores.

REFERÊNCIAS

- AGUDELO, C. A.; LIS, M. J.; VALLDEPERAS, J.; NAVARRO J. A. Tintura en Baños de Reutilización Directa: Microfibras de Poliéster con Colorantes Dispersos. **Boletín Intexter (U. P. C)**, 129, 13-20, 2006.
- AKI, S. N. V. K.; MELLEIN B. R., SAURER E., BRENNECKE J. F. High-Pressure Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal Physical Chemical B**, 108, 20355-20365, 2004.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUK, K.M. **Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide**. Eds. International, Pergamon Press, New York 1976.
- ANTHONY, L. A.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water. **Jouranal of Physical Chemistry B**, 105, 10942-10949, 2001.
- ARCE A.; RODIL E.; SOTO A. Physical and Excess Properties for Binary Mixtures of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate, [Omim][Bf₄], Ionic Liquid with Different Alcohols. **Journal of Solution Chemistry**, 35, 63-78, 2006.
- BARROSSE-ANTLE, L. E.; BOND, A. M.; COMPTON, R. G.; O'MAHONY, A. M.; ROGERS, E. I.; SILVETER, D. S. Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons And Contrast with Conventional Electrochemical Solvents. **Chemistry an Asian Journal** 5, 202-230, 2010.
- BROCH-CARDA, S.; BERTHOD, A.; ARMSTRONG, D. W. Solvent Properties Of The 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid. **Analitycal and Bionalalitycal Chemical** 375, 191-199, 2003.
- BURKINSHAW S. M. **Principles of Synthetic Fibre Dyeing**. Chapman &Hall, 26 Boundary Row, London, (1995) 23-24.
- CHEN Y., ZHANG S., YUAN X., ZHANG Y., ZHANG X., DAI W., MORI R.; Solubility Of CO₂ In Imidazolium-Based Tetrafluoroborate Ionic Liquids. **Thermochemica Acta** 441, 42-44, 2006.
- FRIZZO, C.P. **Líquidos Iônicos: Aplicados na Síntese de β-Dimetilaminovinilcetonas e na N-Alquilação de Pirazóis**. 2007, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Santa Maria, Santa Maria-RS 2007.

FU D., SUN X.; PU J., ZHAO S. Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [Bmim][Pf₆]. **Journal of Chemical Engineering Data**, 51, 371-375, 2006.

GIUFRIDA W. M. **Determinação do Comportamento de Fases a Altas Pressões dos Sistemas CO₂+Colvente Orgânico+Curcumina**. 2010, Dissertação (Mestrado), PEQ/UEM, Maringá, PR, 2010.

GÓMEZ, E.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, Á.; TOJONJ, E. Dynamic Viscosities of Series of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. **Journal Chemical Engineering Data**, 51, 696-701, 2006.

INOUE, T.; IWASAKI, Y. Cloud Point Phenomena of Polyxyethylene-Type Surfactants in Ionic Liquid Mixtures of emimBF₄ and hmimBF₄. **Journal of Colloid and Interface Science**, 348, 522-528, 2010.

JOUNG, S. N.; YOO C. W.; SHIN H. Y.; KIM S. Y.; YOO K. P.; LEE C. S.; HUH W. S. Measurements and correlations of high-pressure VLE of Binary CO₂ – Alcohol Systems (Methanol, Ethanol, 2-Methoxyethanol and 2-Ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, 185, 219-230, 2001.

KNEZ, Z.; SKERGET, M.; ILIC, L.; LÜTGE, C. Vapor–Liquid Equilibrium of Binary CO₂–Organic Solvent Systems (Ethanol, Tetrahydrofuran, Ortho-Xylene, Meta-Xylene, Para-Xylene). **Journal of Supercritical Fluids**, 43, 383-389, 2008.

KOH J. **Dyeing with Disperse Dyes, Textile Dyeing**. Hauser P. (Ed.) InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/textile-dyeing/dyeing-with-disperse-dyes>. Acessado 21/04/2013.

LONG, J. J.; MA, Y. Q.; ZHAO, J. P. Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbono Dioxide. **The journal of Supercritical Fluids**, 57, 80-86., 2011.

PETIT, S.; AZZOUZ, R.; FRUIT, C.; BISCHOFF, L.; MARSAIS, F. An Efficient Protocol for the Preparation of Pyridinium and Imidazolium Salts Based on the Mitsunobu Reaction. **Tetrahedron Letters**, 49, 3663-3665, 2008.

RABIEI, N.; KISH, M. H.; AMIRSHAHI, S. H.; RADJABIAN, M. The Kinetic and Thermodynamic Parameters of Dyeing of Polypropylene/Clay Composite Fibers Using Disperse Dye. **Dyes and Pigments**, 94, 386-392, 2012.

- SAFAVI, A; ABDOLLAHI, H.; MALEKI, N.; ZEINALI, S. Interaction of Anionic Dyes and Cationic Surfactants with Iônico Liquid Character. **Journal of Colloid and Interface Science**, 322, 274-280, 2008.
- SANTOS, J. C. O.; MAZZER, H. R.; MACHADO, G. D.; ANDREAUS, J.; CABRAL, V. F.; ZABALOY, M. S. High-Pressure Phase Behaviour of the System (CO₂+ C.I. Disperse Orange 30 dye). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 48, 284-290, 2012.
- SANTOS J. C. O. **Processo de Tinigmento Têxtil Usando Solventes Ambientalmente Corretos**. 2012, Tese (Doutorado), UEM/PR, Maringá,PR, 2012.
- STARK, A.; BEHREND, P.; BRAUN, O.; MÜLLER, A.; RANKE, J.; ONDRUSCHKA, B.; JASTORFF, B. Purity Specification Methods for Ionic Liquids. **Green Chemistry**, 10, 1152-1161, 2008.
- TSIVINTZELIS, I.; MISSOPOLINO, D.; KALOGIANNIS, K.; PANAYIOTU, C. Phase Compositions And Saturated Densities For The Binary Systems of Carbon Dioxide With Ethanol and Dichloromethane. **Fluid Phase Equilibria**, 224, 89-96, 2004.
- WIDEGREN, J. A.; SAURER, E. M.; MARSH, K. N.; MAGEE, J. W. Electrolytic Conductivity of Four Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids And The Effect Of A Water Impurity. **Journal Chemical Thermodynamics** 37, 569-575, 2005.
- YUAN, X.; ZHANG, S.; LIU, J.; LU, X. Solubities of CO₂ in Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 257, 195-200, 2007.
- ZHANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Y.; ZHANG, S. Quality Control Of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquid Precursors with Hplc. **The Chinese Journal of Process Engineering**, 1094-1098, 2007.

5.1 CONCLUSÕES

Nesta tese foram estudadas e analisadas, a potencialidade da utilização de líquidos iônicos (apróticos e próticos) e fluido supercrítico (CO₂) no tingimento de fibras de PET com os corantes C.I. Disperso Red 60, Disperso Orange 30, Disperso Blue 56 e Disperso Yellow 163.

A metodologia de síntese dos líquidos iônicos (LI's) utilizada neste trabalho demonstrou ser um processo simples e eficiente quanto a reprodutibilidade dos dados confrontados com a literatura. O LI prótico 2-HEAA sintetizado foi mais atrativo que os LI's imidazólicos por ter um custo bem inferior, o tempo de síntese pequeno (24 horas) e poder ser sintetizado em volumes maiores.

Os corantes selecionados para este trabalho foram purificados devido a sua baixa solubilidade em scCO₂. Essa purificação proporcionou uma maior solubilidade auxiliando nas medidas de equilíbrio de fases. Esta metodologia foi avaliada por espectroscopia UV, analisando os espectrômetros observou-se que o comprimento de onda do mesmo não foi alterado após a purificação.

Em relação às medidas experimentais de transição de fases a altas pressões realizadas para validar o aparato experimental baseado no método estático demonstraram confiabilidade e exatidão quando comparados com dados experimentais da literatura. Isto nos permitiu medir a solubilidade do corante Yellow 163 com confiabilidade. Através dos dados de equilíbrio de fases pôde-se afirmar que para frações molares inferiores a $2,20 \times 10^{-5}$, temperaturas superiores a 60 °C e pressões superiores a 18,0 MPa o corante está totalmente solúvel. Como a solubilidade do mesmo é inédita não foi possível comparar os dados obtidos neste trabalho com os dados da literatura.

Os dados de solubilidade do corante C.I. Orange 30 foram obtido pelo nosso grupo de pesquisa (Santos *et al.*, 2012) e constatou-se que estes estão coerente com a literatura.

Em relação ao corante C.I. Red 60 e o corante C.I. Blue 56, não foram construídas diagrama de fases em virtude da não possibilidade de visualização da solubilidade completa do mesmo em CO₂ e em concentrações mais baixas não foi possível visualizar o início da transição. Perante este fato foram adotados dados referenciados na literatura.

Dentre os testes preliminares o tingimento com melhor potencialidade em relação aos valores de K/S foi o tingimento a alta pressão no sistema binário (CO₂ + corante), em função disto deu-se continuidade aos estudos a ele relacionados.

Os tingimentos em sistema binário foram realizados com C.I. Orange 30 e C.I. Yellow 163. O critério de escolha dos corantes foi em utilizar os que possuíam estruturas e pesos moleculares diferentes, com valores de comprimentos de ondas próximos.

Ao se avaliar os resultados dos tingimentos de ambos os corantes concluiu-se que todos os tingimentos obtiveram solidez após a lavagem. E o incremento de tempo foi o que mais influenciou no efeito de K/S.

Em relação à intensidade de cor (corante Orange 30), pode-se concluir que as variações dos valores de K/S (intensidade de cor) foram coerentes aos valores de corante retido das amostras, analisados e quantificados na extração. E dos resultados obtidos da extração concluiu-se que o consumo de corante utilizado durante o tingimento foi inferior a 45%.

Como o tempo foi um fator importante, analisou-se a cinética de tingimento e concluiu-se que no intervalo de 1 a 4 horas, houve uma variação de K/s em tempos superiores à 5 horas (tempo máximo investigado) há uma tendência de saturação do corante na fibra.

Para o tingimento com o corante Yellow 163 concluiu-se que também houve uma variação de cor entre as amostras e que estes resultados foram coerentes aos valores de corantes extraídos das amostras pós-tingimento. Em relação ao consumo de corante concluiu-se que este foi inferior a 10%.

O protocolo de purificação dos LI's utilizados nos tingimentos, pela remoção de corantes, obteve-se resultados muito bons, sem alteração estrutural do mesmo, podendo ser reutilizado em novos tingimentos e/ou novas atividades. No entanto o processo de purificação resultou em uma perda de 10% do material de partida.

5.1.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo o intuito de promover processos que reduzam ou eliminem a geração de substâncias nocivas ao meio ambiente, estes resultados mostraram que é possível realizar tingimento por tecnologia supercrítica em condições térmicas amenas e tempos reduzidos. A associação da tecnologia supercrítica com LI's em tingimentos também é possível, mas é

necessário realizar estudos mais aprofundados sobre as interações que ocorrem nesta associação para uma melhor adição de cor a fibra. Este estudo auxiliará a delinear quais corantes são adequados para um determinado LI que será utilizado.

Outro fator importante é que a recuperação dos LI's e reaproveitamento dos banhos de tingimento (LI + corante) são possíveis. Isto mostra que os LI's tenham um grande potencial nestes procedimentos, minimizando os custos de síntese, aproveitamento de corantes remanescente e redução do impacto ambiental.

5.2. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Neste capítulo serão apresentadas as contribuições científicas referentes a esta pesquisa.

1 – Congresso: VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTermo 2011 – Salvador – BA, de 22 a 25 de novembro de 2011.

Título: Estudo do comportamento de fases dos sistemas ternários: CO₂ supercrítico + [Bmim][PF₆] + corante disperso (Red 60) e CO₂ supercrítico + [Omim][BF₄] + corante disperso (Red 60).

Autores: H. R. Mazzer, V. F. Cabral, J. C. Oliveira, A. Zuber, G. D. Machado, V. A. S. Garcia, L. Cardozo-Filho.

2 – Congresso: 12ª Conferência Latino-Americana de Físico-Química Orgânica – CLAFQO – 2013 – Foz do Iguaçu – Paraná, de 7 a 12 de abril de 2013.

Título: Thermophysical properties as a function of temperature of protic ionic liquids with large anion.

Autores: Mazzer, H. R., Cardozo Filho, L., Andrade, R. S., Iglesias, M.

3 – Artigo Publicado

H. R. Mazzer, J. C. O. Santos, V. F. Cabral, C. Dariva, M. H. Kunita, A. F. Rubira, M. A., L. Cardozo-Filho. *Phase Behavior at High Pressure of the Ternary System: CO₂, Ionic Liquid and Disperse Dye*. **Journal of Thermodynamics**, p. 1-6, 2012.

4 – Artigo Submetido

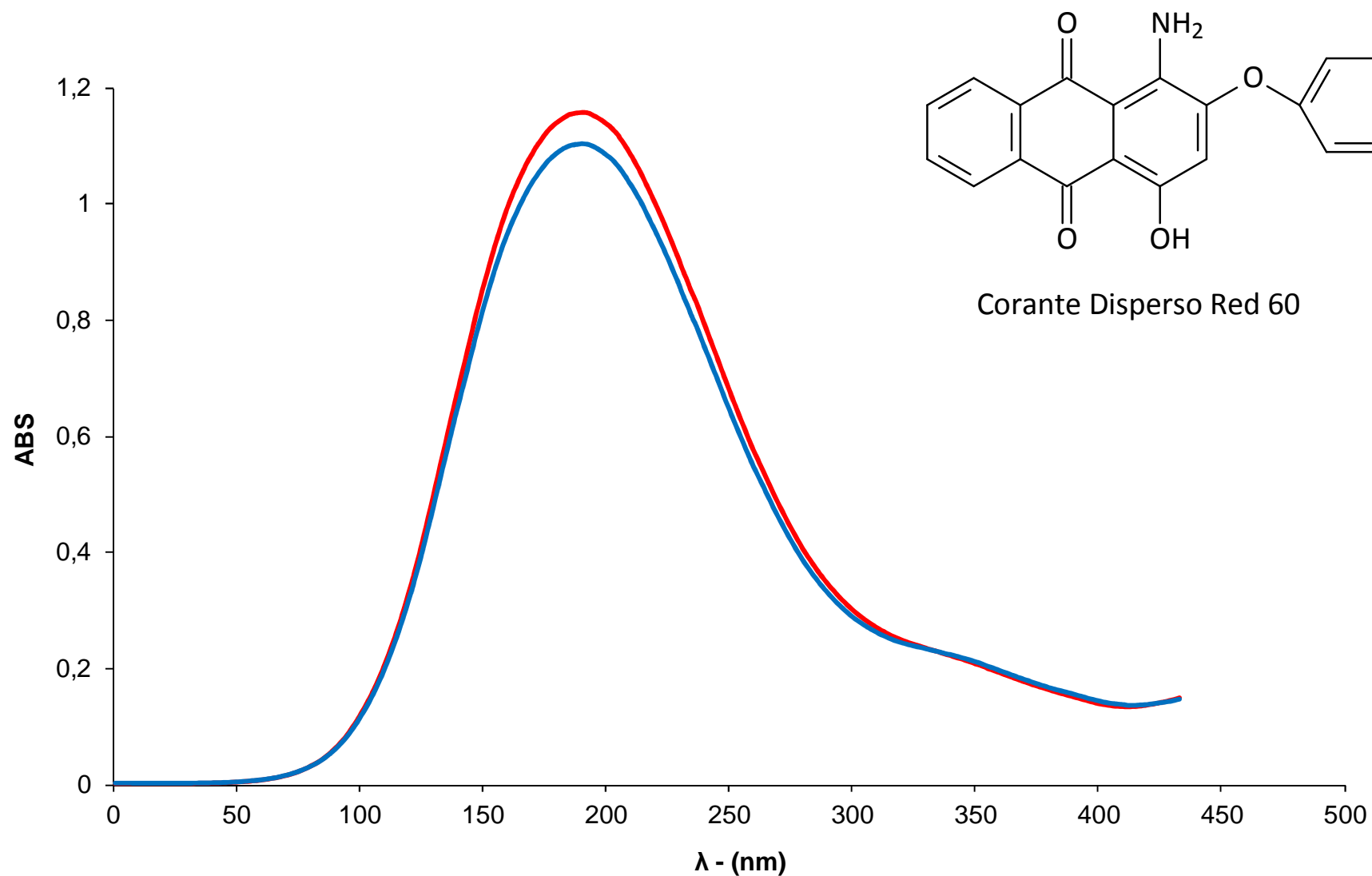
H. R. Mazzer, J. C. O. Santos, L. H. Queiroz Junior, V. F. Cabral, C. Benincá, E. F. Zanoelo, L. Cardozo-Filho. *Dyeing of fibers of polyethylene terephthalate with a disperse dye in supercritical carbon dioxide*. **The Journal of Supercritical Fluids**. 2013.

6. SUGESTÃO de TRABALHOS FUTUROS

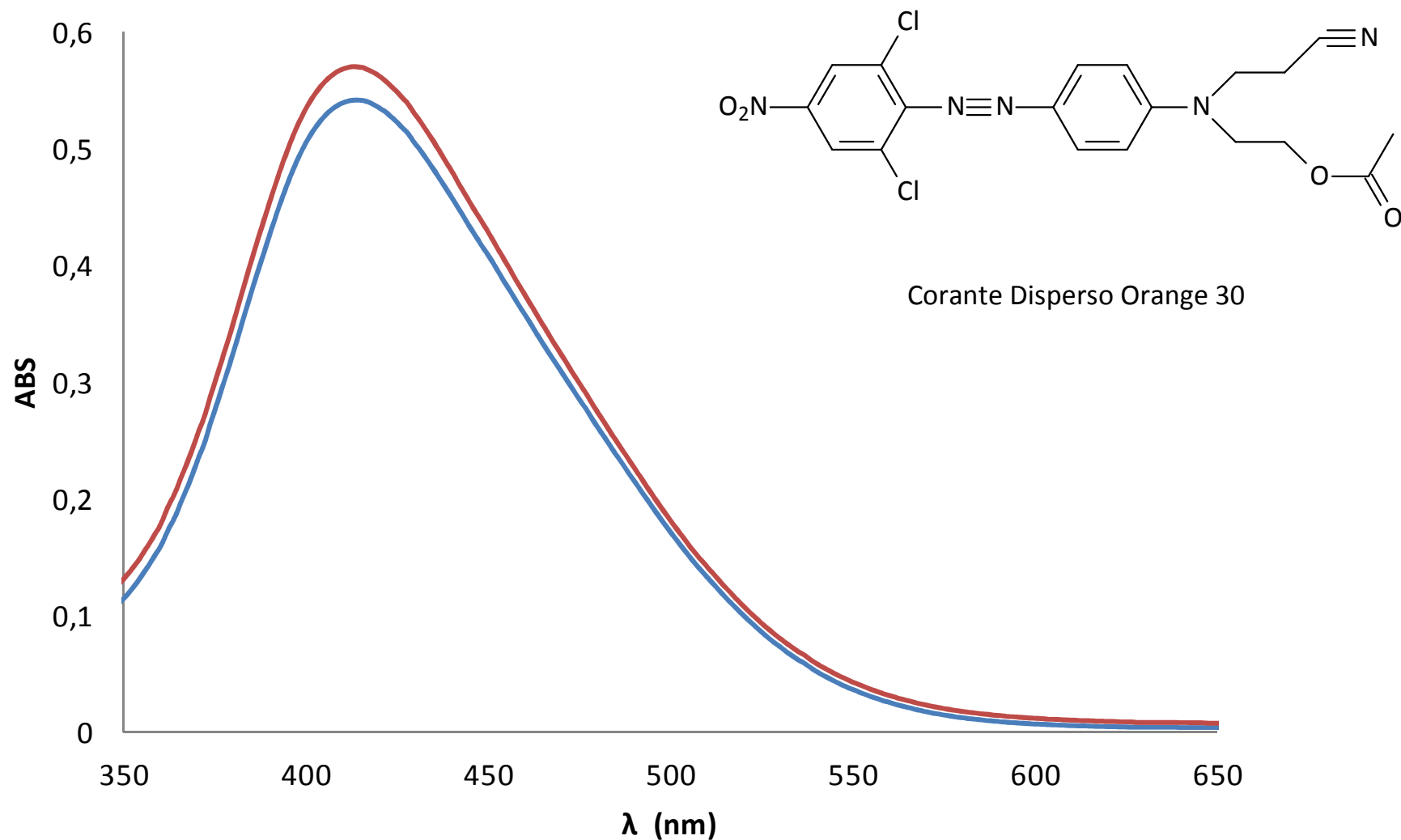
A partir das observações verificadas durante o desenvolvimento deste trabalho, são pertinentes algumas sugestões envolvendo futuros estudos que poderão contribuir para o aumento do conhecimento e melhoria nos tingimentos com novas metodologias. Seguem as sugestões:

- Estudo aprofundado das propriedades estruturais e físico-químicas dos corantes;
- Análise estrutural dos tecidos tingidos em líquidos iônicos e $scCO_2$, com intuito de verificar a integridade do tecido;
- Estudo do reaproveitamento do corante remanescente no reator após tingimento com $scCO_2$;
- Analisar a eficiências de outras classes de corantes nos tingimentos de tecido PET;
- Fazer um estudo cinético das variáveis pressão, temperatura e percentagem de cor.

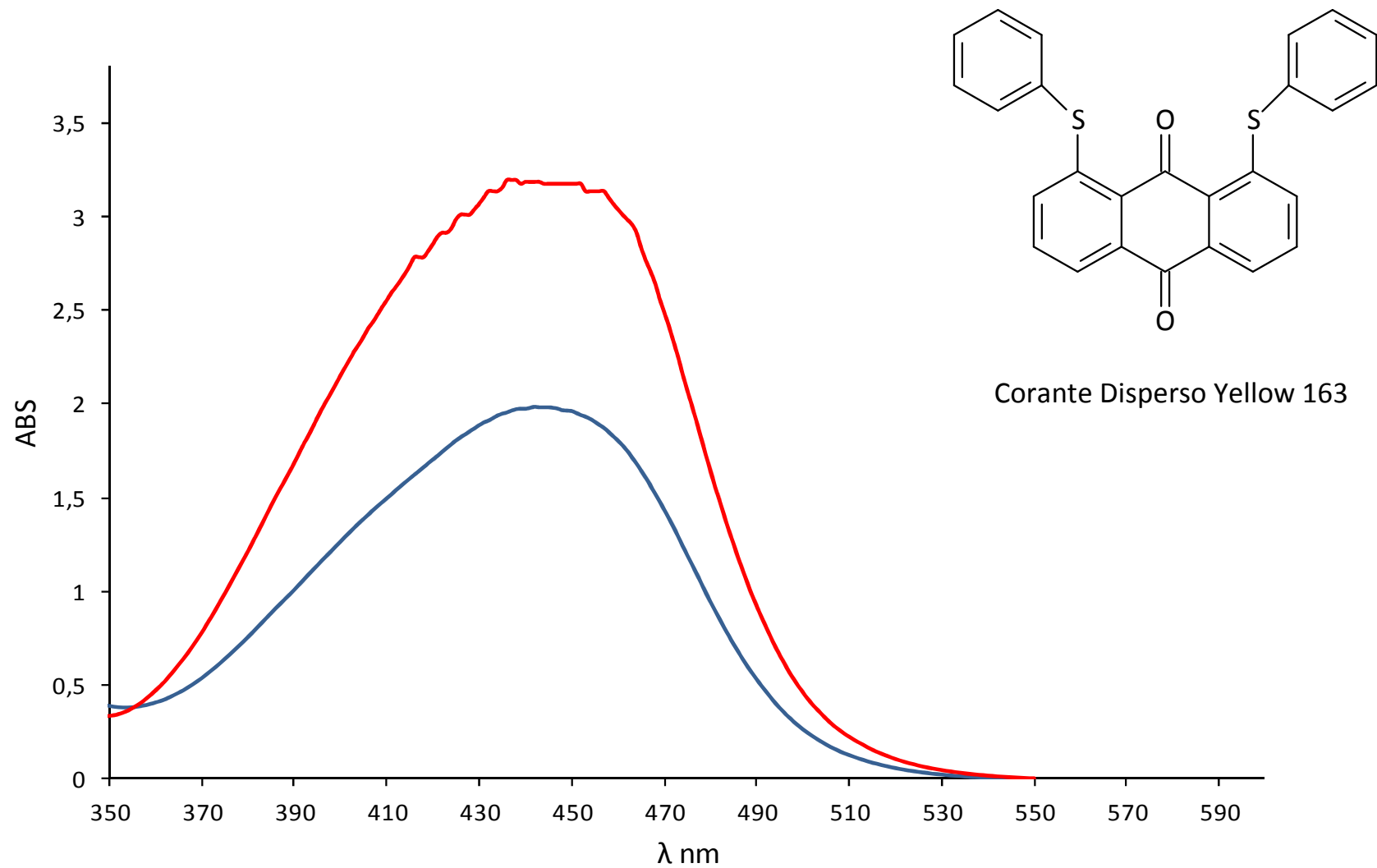
APÊNDICE I



Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Red 60 Purificado. A Curva azul representa corante sem alteração, curva vermelha representa o corante após a purificação.

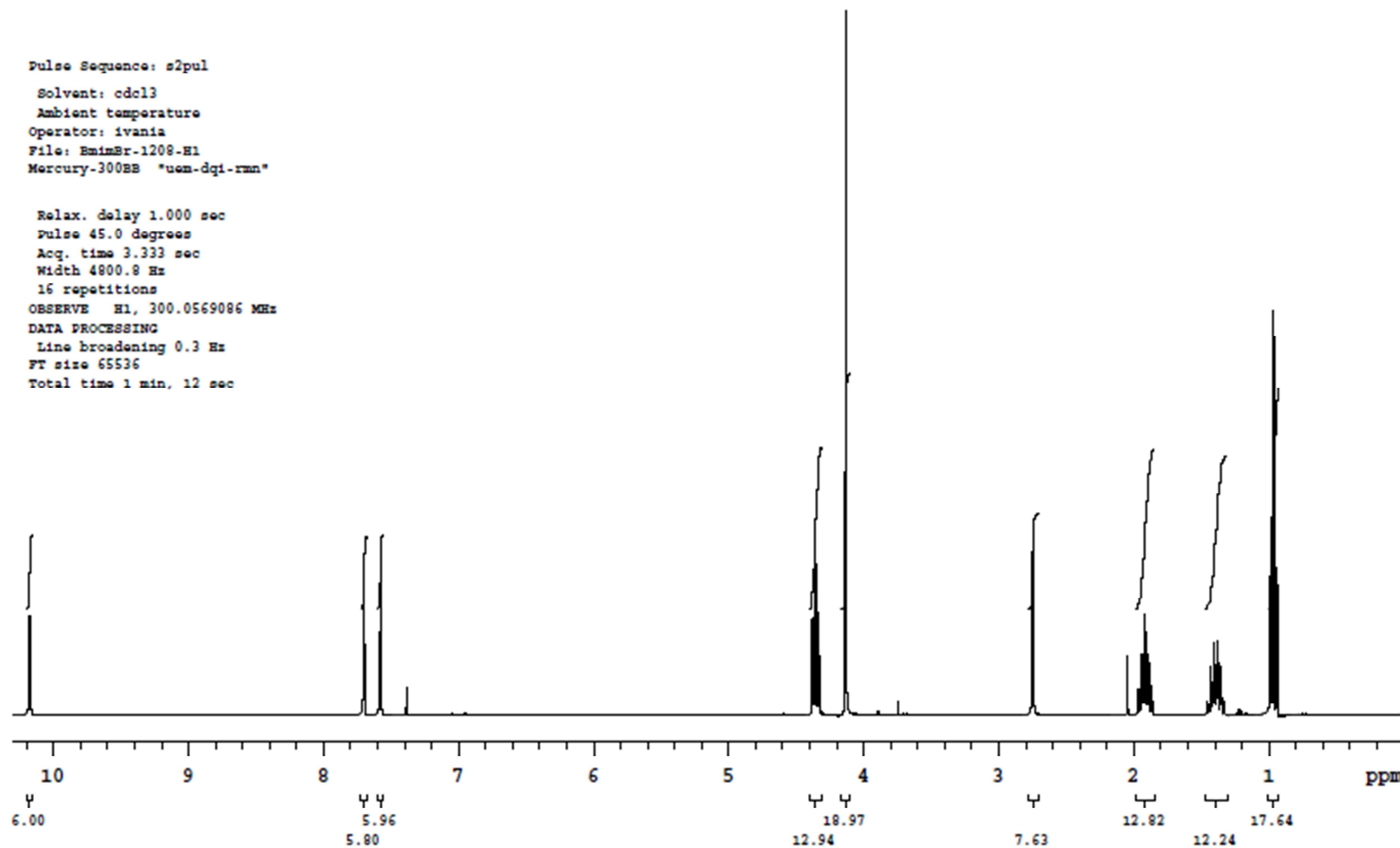


Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Orange 30 Purificado. A Curva azul representa corante sem alteração, curva vermelha representa o corante após a purificação salina.



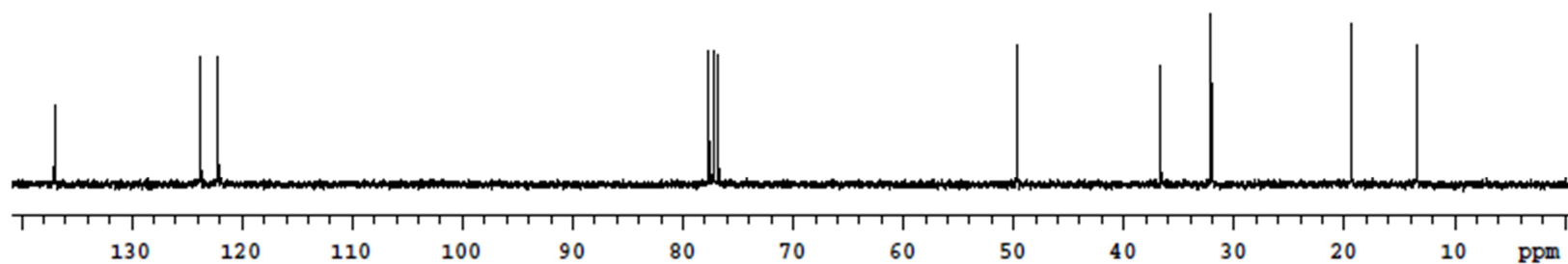
Espectro de Ultra Violeta do Corante disperso Yellow 163 Purificado. A Curva azul representa corante sem alteração, curva vermelha representa o corante após a purificação.

APÊNDICE II

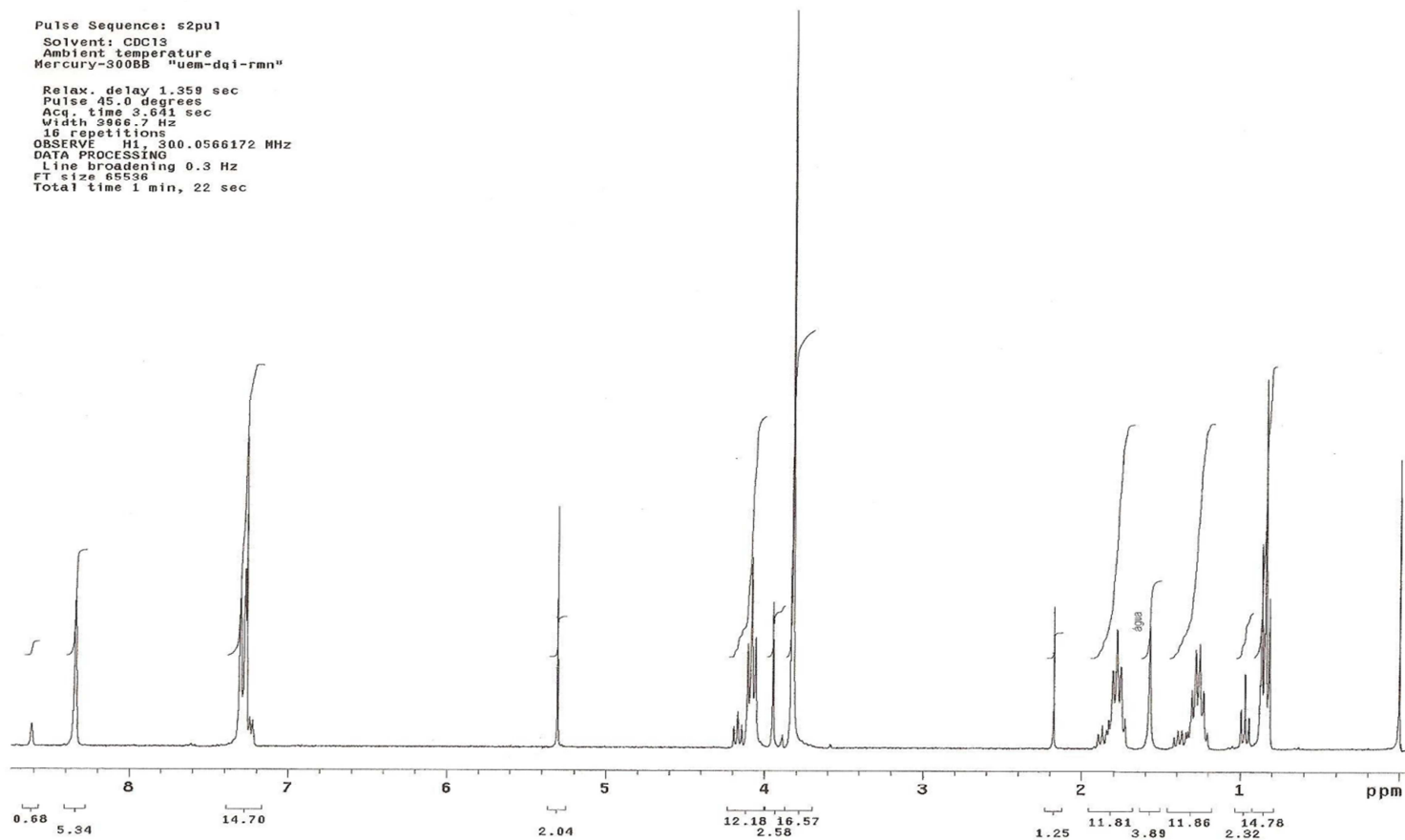


Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{bmim}][\text{Br}]$

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
256 repetitions
OBSERVE C13, 75.4493780 MHz
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz
Low power 10 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 10 min, 45 sec



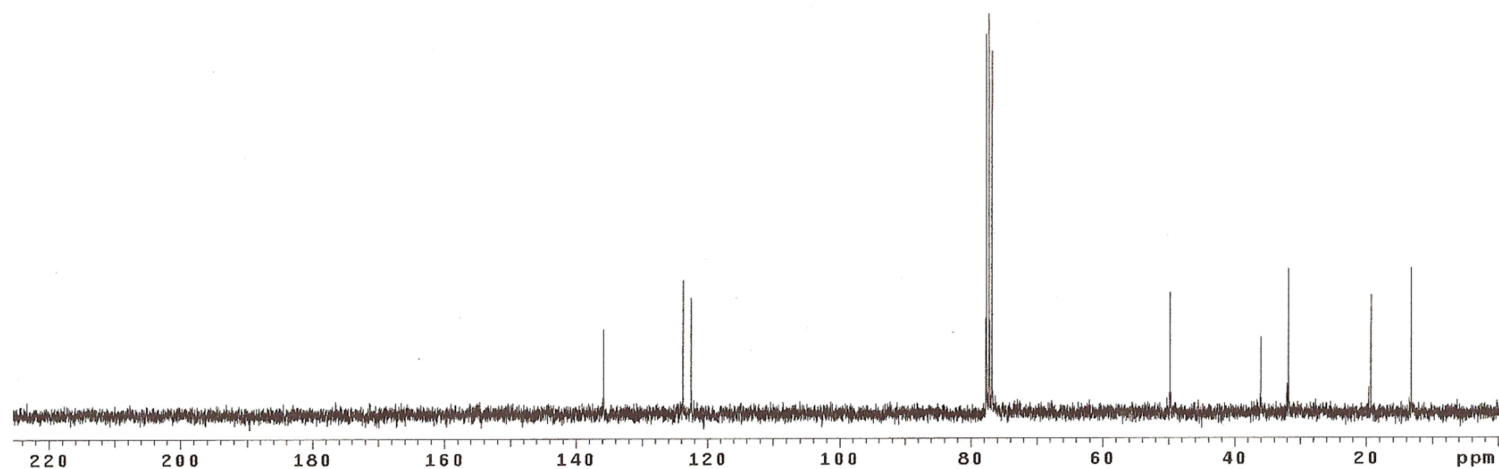
Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [bmim][Br]



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$

Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

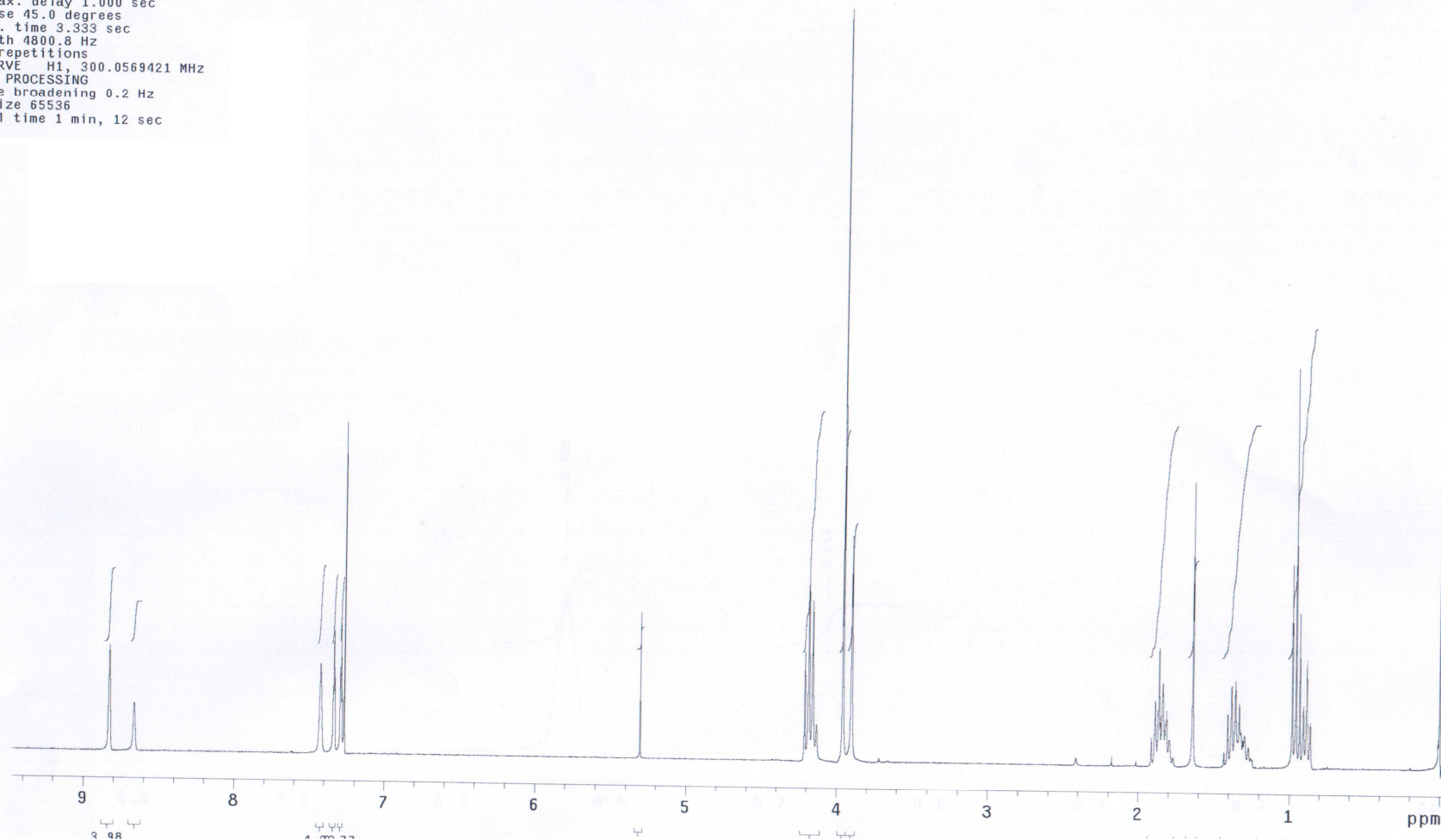
Relax. delay 1.132 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.888 sec
Width 18867.9 Hz
1024 repetitions
OBSERVE C13, 75.4492788 MHz
DECOUPLE H1, 300.0581721 MHz
Low power 1023 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 36 min, 57 sec



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [bmim][PF_6]

Pulse Sequence: s2pu1
 Solvent: cdc13
 Ambient temperature
 Operator: ivania
 Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

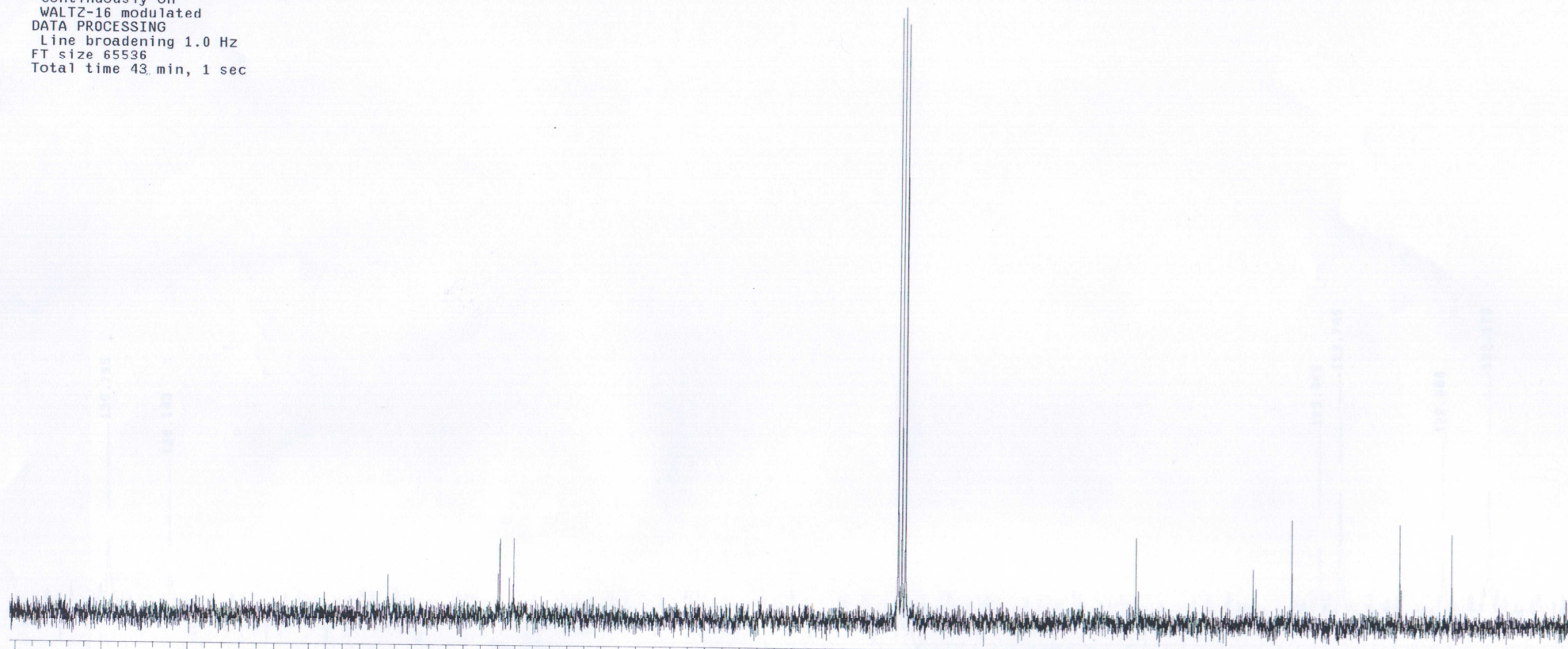
Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 3.333 sec
 Width 4800.8 Hz
 16 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0569421 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 FT size 65536
 Total time 1 min, 12 sec



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$

Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

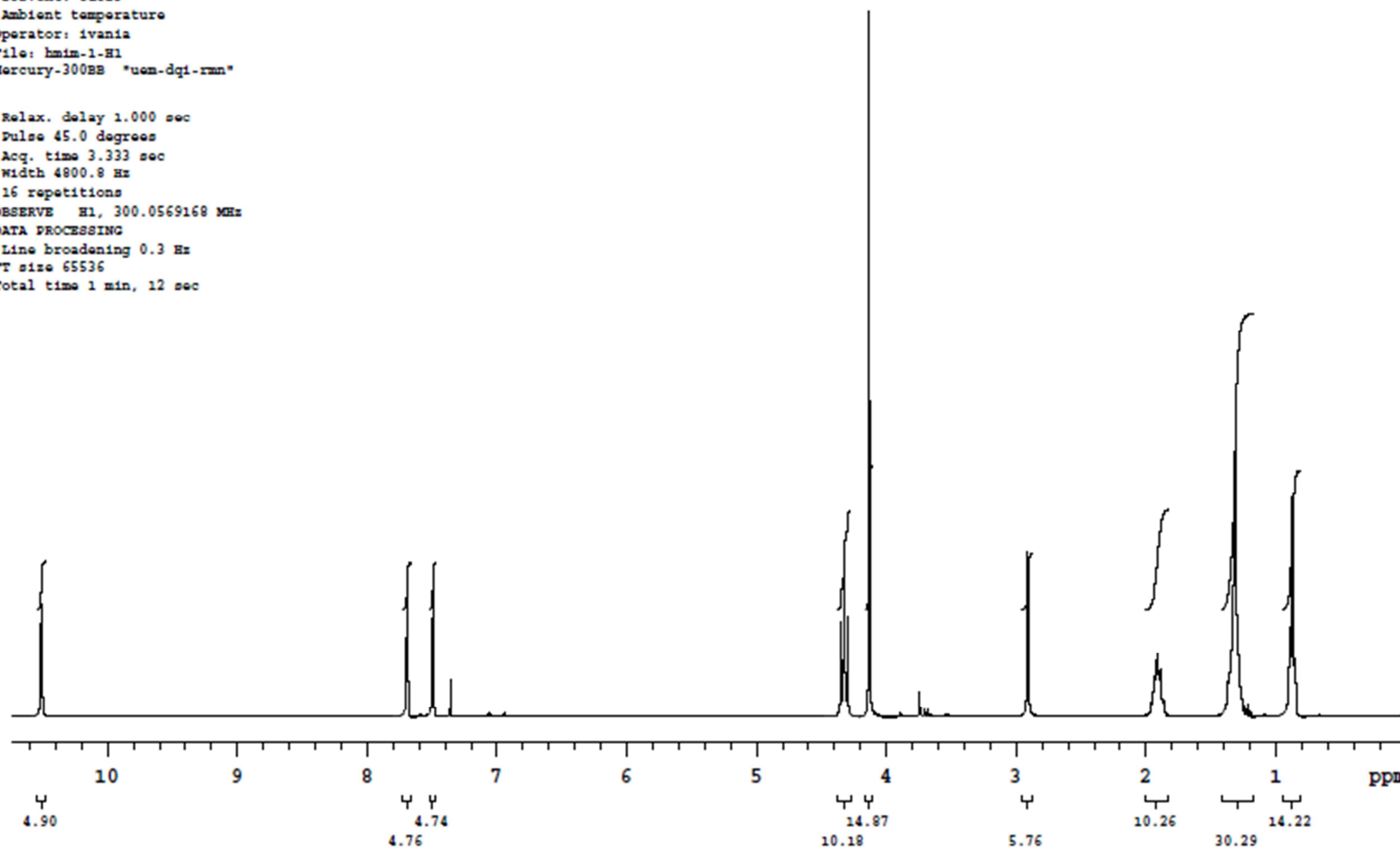
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
464 repetitions
OBSERVE C13, 75.4493625 MHz
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz
Low power 10 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 43 min, 1 sec



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$

Pulse Sequence: s2pul
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
File: hmim-1-H1
Mercury-300BB "ucm-dqi-rmn"

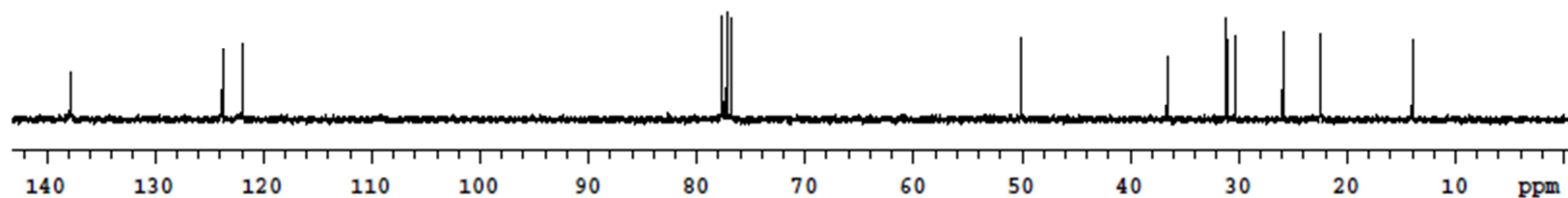
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 3.333 sec
Width 4800.8 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0569168 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 65536
Total time 1 min, 12 sec



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – [hmim][Cl]

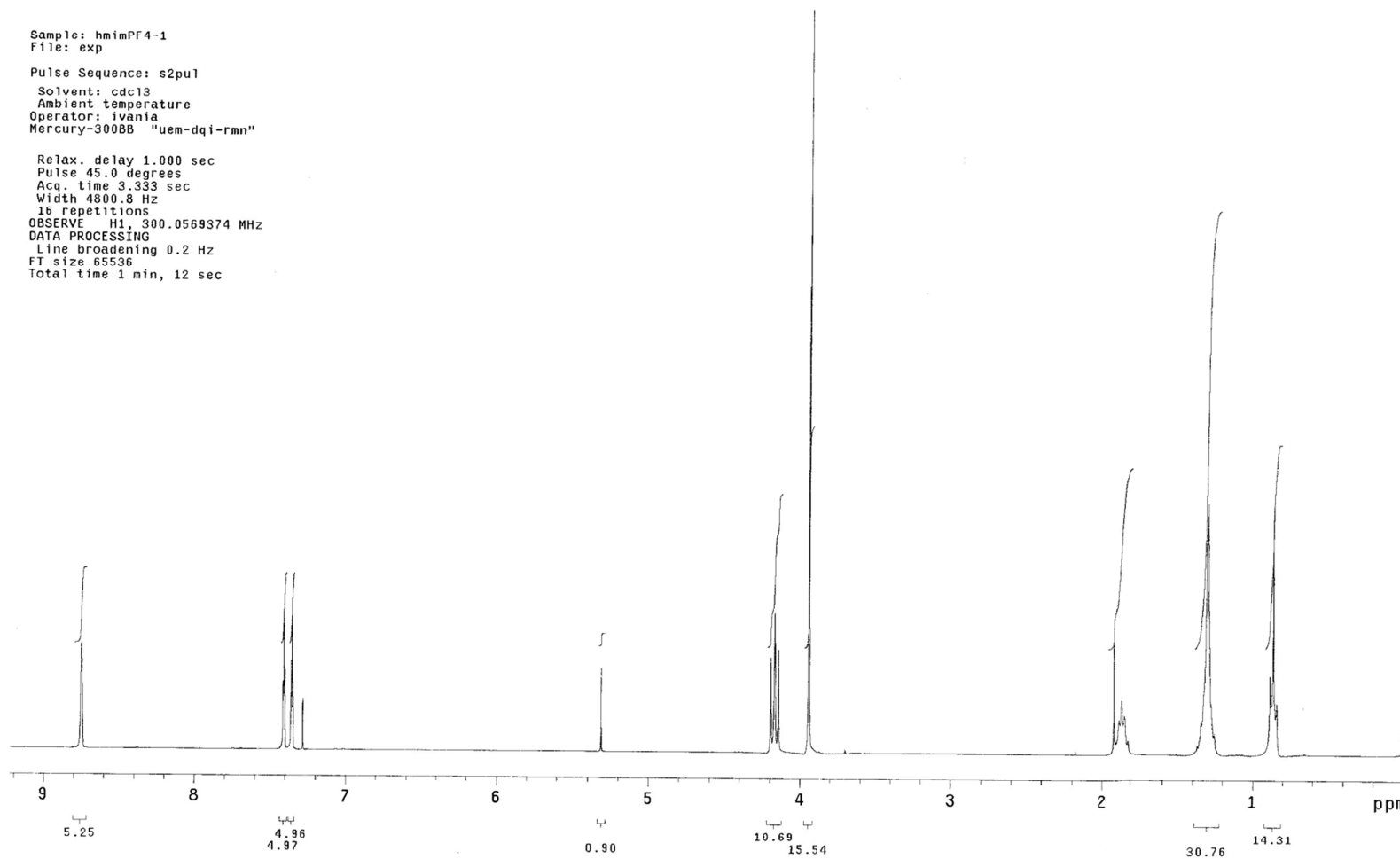
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
File: hmim-1-C13
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
224 repetitions
OBSERVE C13, 75.4493719 MHz
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz
Low power 10 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 21 min, 31 sec



Espectro de RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) – [hmim][Cl]

Sample: hmimPF4-1
 File: exp
 Pulse Sequence: s2pu1
 Solvent: cdcl3
 Ambient temperature
 Operator: ivania
 Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 3.333 sec
 Width 4800.8 Hz
 16 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0569374 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 FT size 65536
 Total time 1 min, 12 sec



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – [hmim][OAc]

```
Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: cdcl3  
Ambient temperature  
Operator: ivania  
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"
```

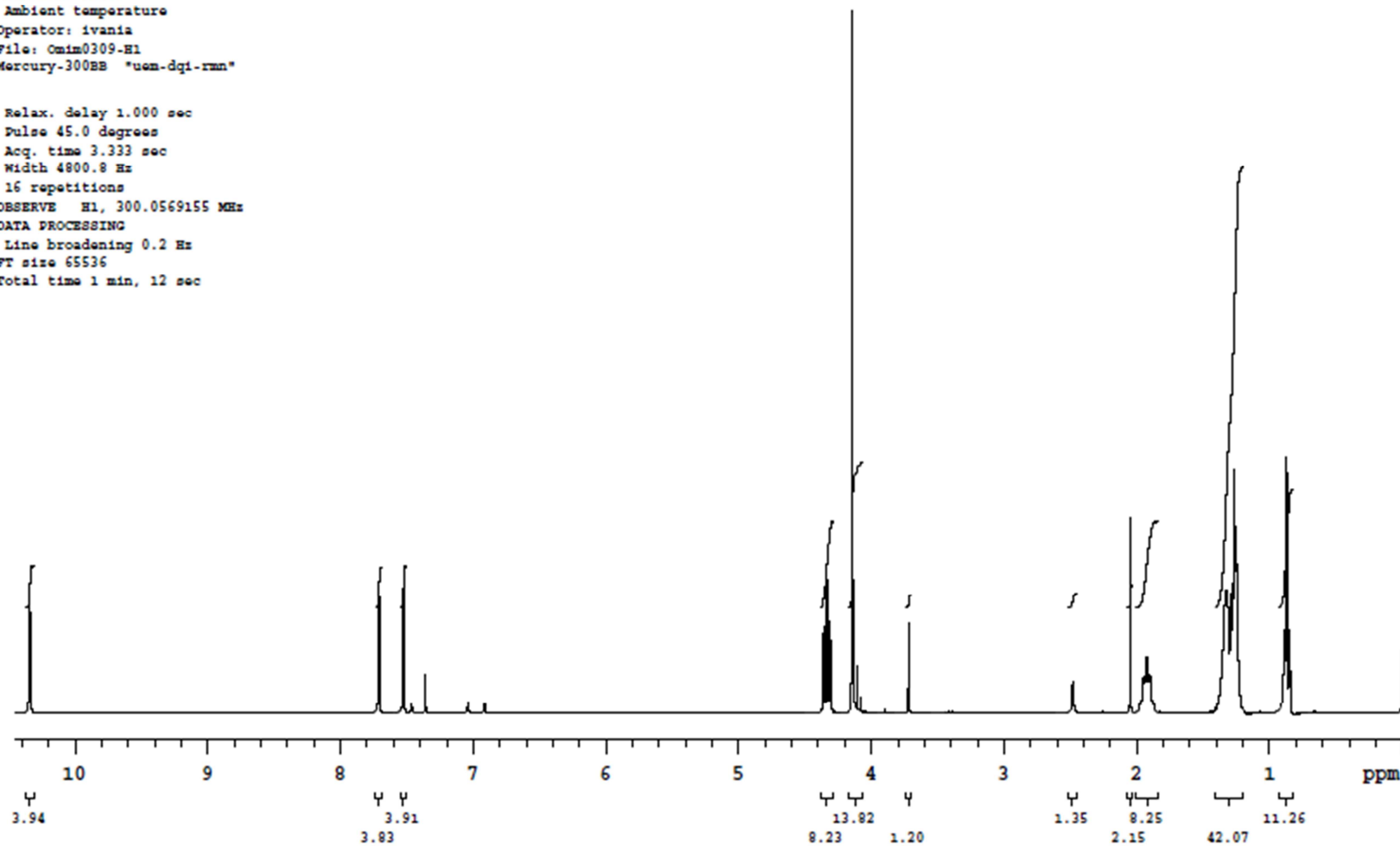
```
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.301 sec  
Width 18115.9 Hz  
128 repetitions  
OBSERVE C13, 75.4493653 MHz  
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz  
Low power 10 dB atten.  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 1.0 Hz  
FT size 65536  
Total time 43 min, 1 sec
```



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [hmim][OAc]

Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: cdcl3
 Ambient temperature
 Operator: ivania
 File: Omim0309-H1
 Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

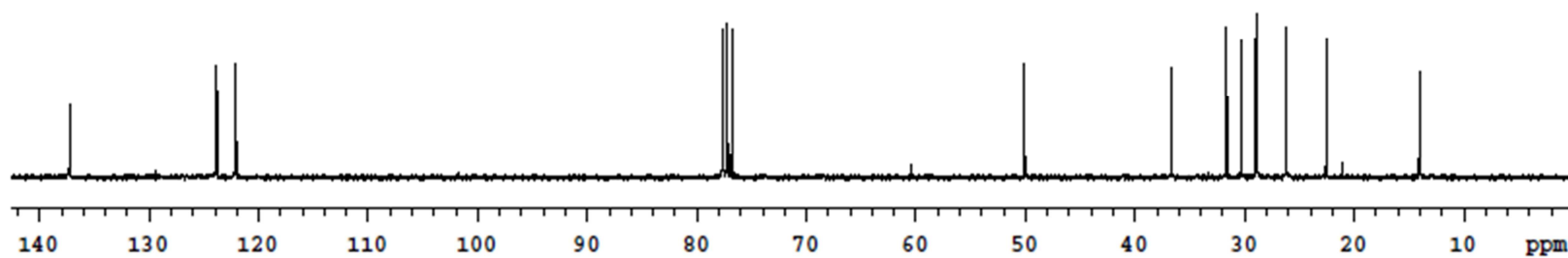
Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 3.333 sec
 Width 4800.8 Hz
 16 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0569155 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 FT size 65536
 Total time 1 min, 12 sec



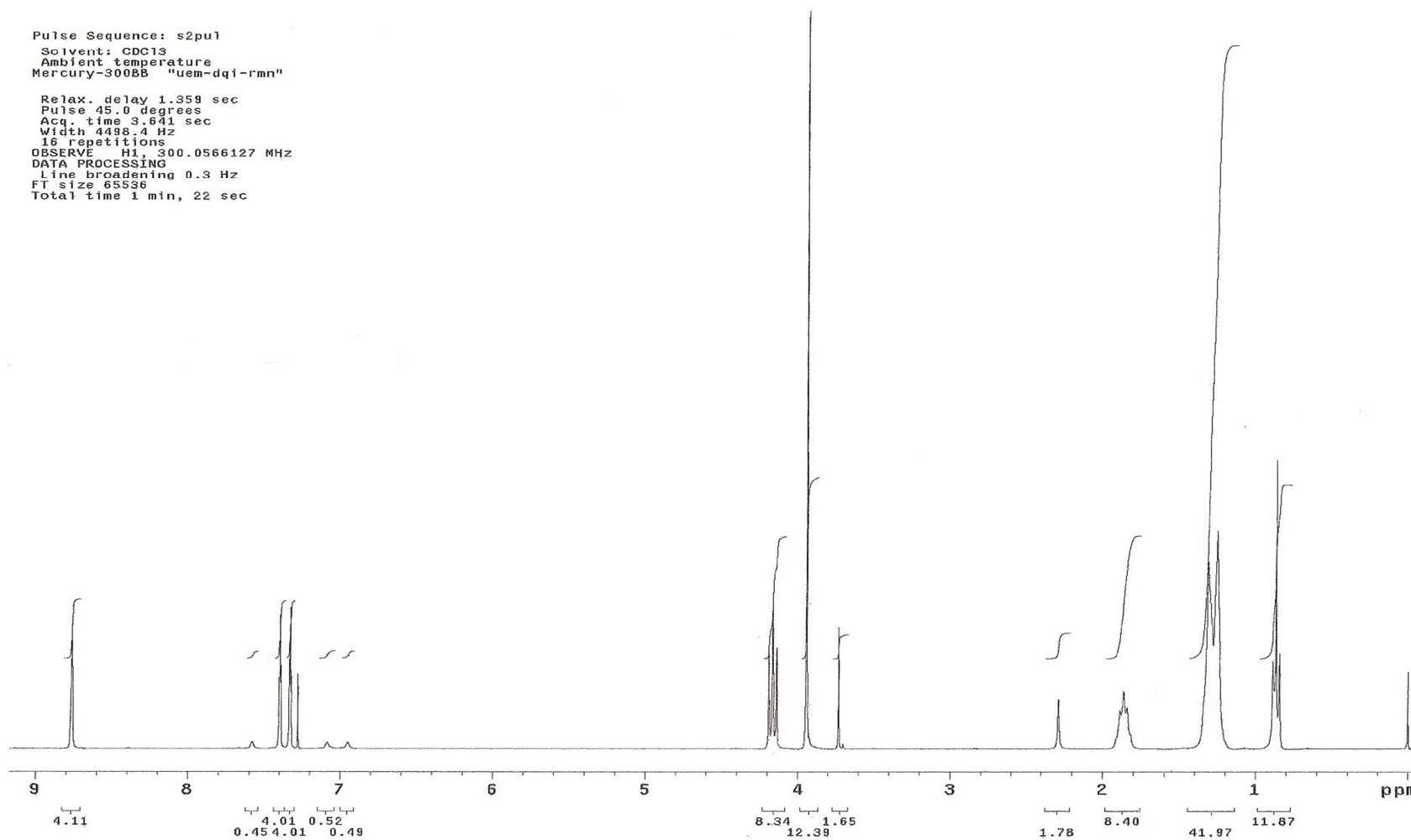
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{omim}][\text{Br}]$

Pulse Sequence: s2pul
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
File: Omim0309-C13
Mercury-300BB *uom-dqi-rmn*

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
1024 repetitions
OBSERVE C13, 75.4493741 MHz
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz
Low power 10 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 43 min, 1 sec



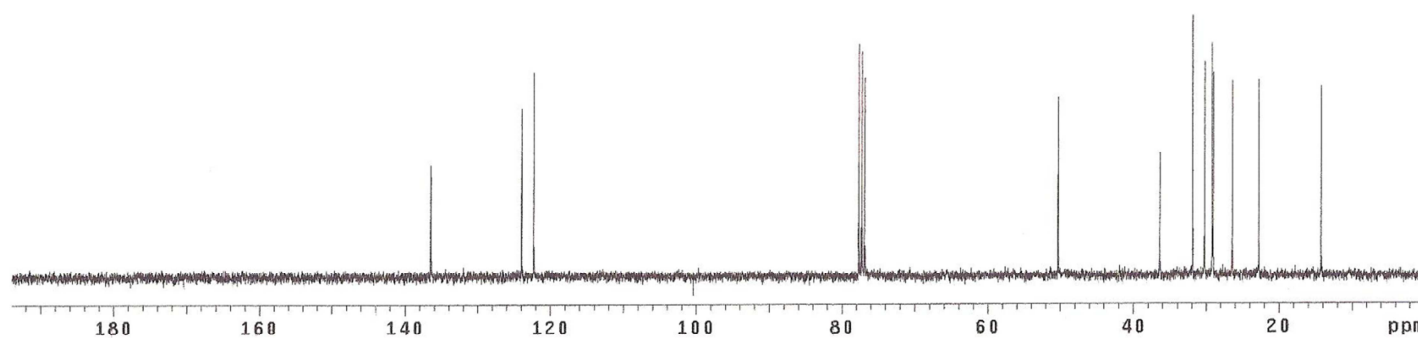
Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [omim][Br]



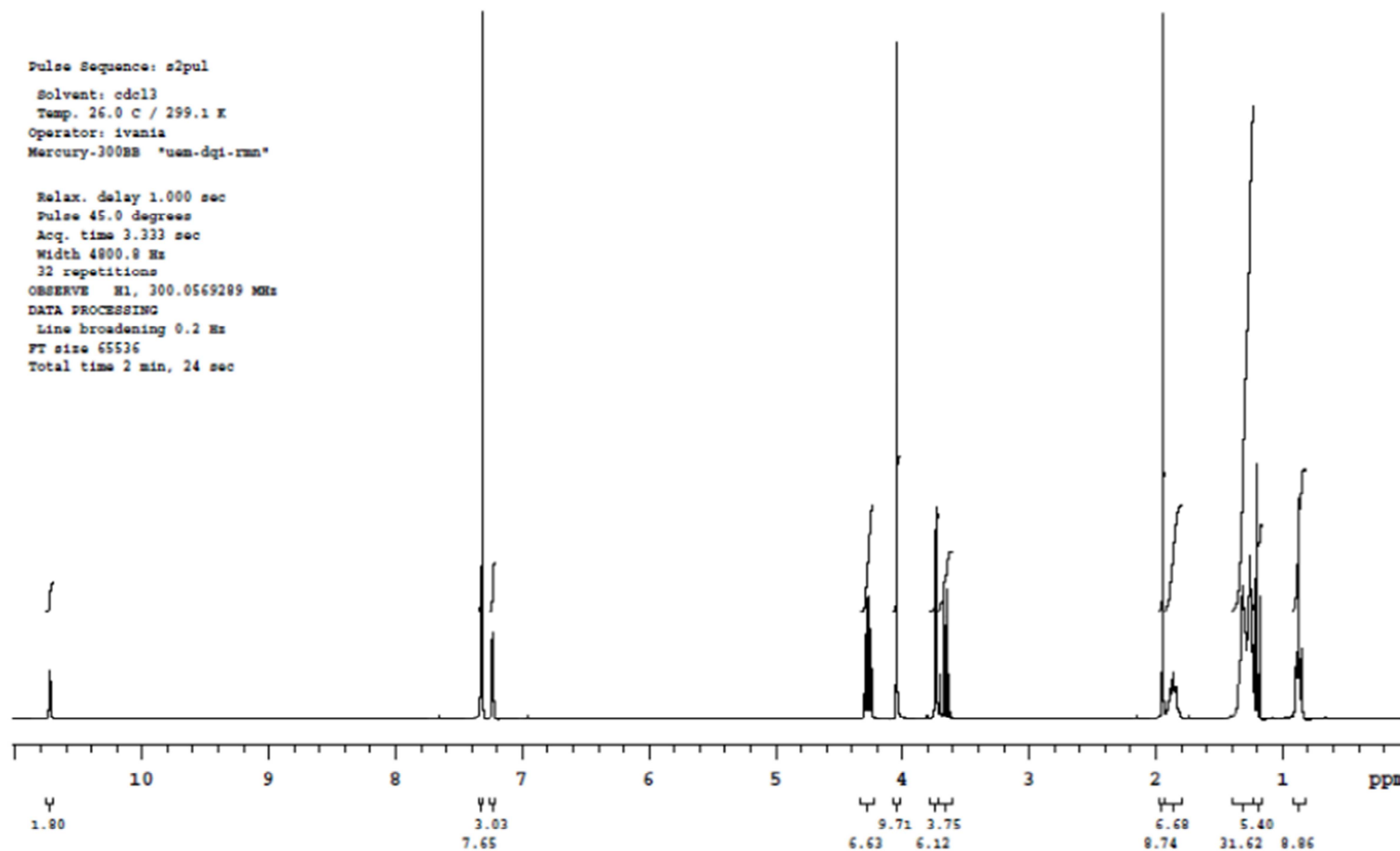
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{omim}][\text{BF}_4]$

Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
Mercury-300BB "uem-dq1-rmn"

Relax. delay 1.132 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.868 sec
Width 18867.9 Hz
512 repetitions
OBSERVE C13, 75.4492811 MHz
DECOUPLE H1, 300.0581721 MHz
Low power 1023 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 36 min, 57 sec



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [omim][BF_4]



Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) – [omim][OAc]

File: PROTON

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: cdcl3

Temp. 26.0 C / 299.1 K

Operator: ivania

Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

Relax. delay 1.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 1.301 sec

Width 18115.9 Hz

384 repetitions

OBSERVE C13, 75.4493658 MHz

DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz

Low power 10 dB atten.

continuously on

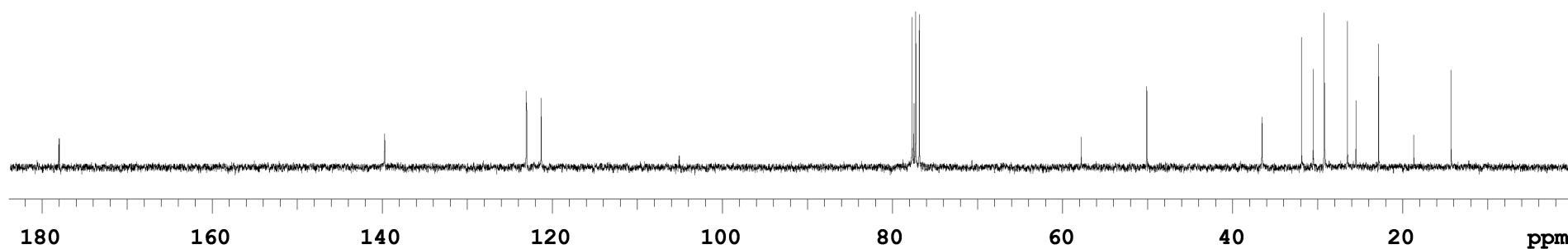
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 1.0 Hz

FT size 65536

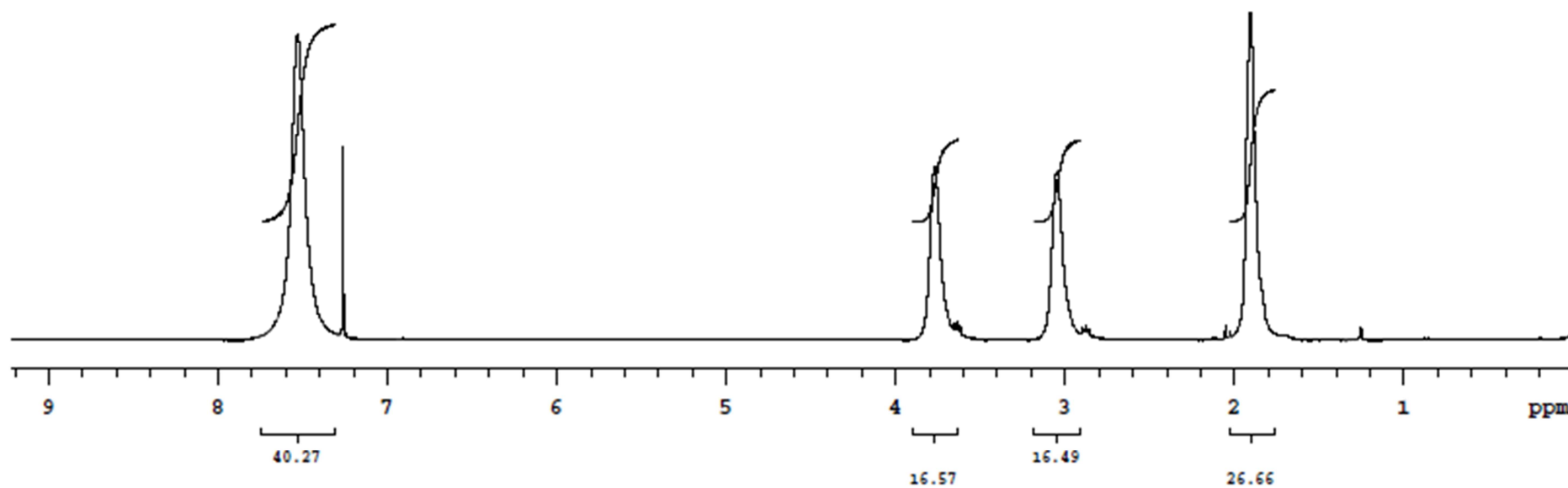
Total time 43 min, 1 sec



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – [omim][OAc]

File: Proton
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

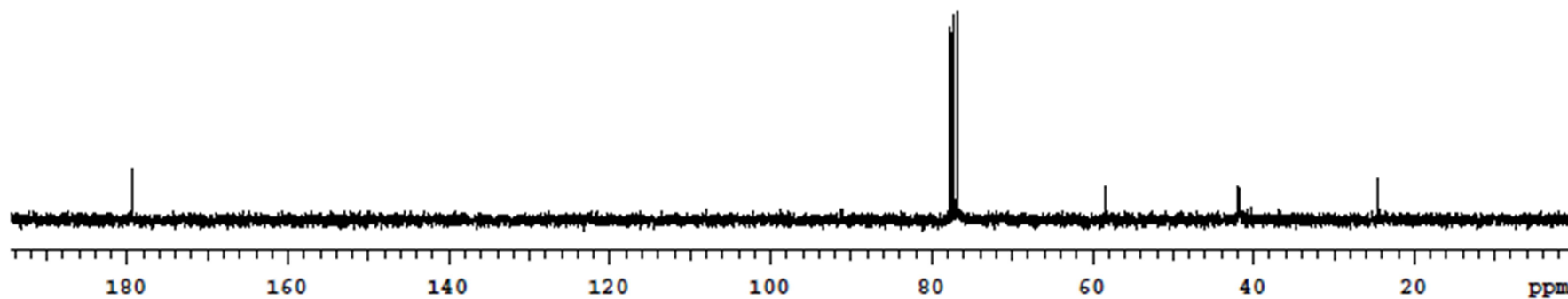
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 3.333 sec
Width 4800.8 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0569436 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.2 Hz
FT size 65536
Total time 1 min, 12 sec



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – 2-HEAA

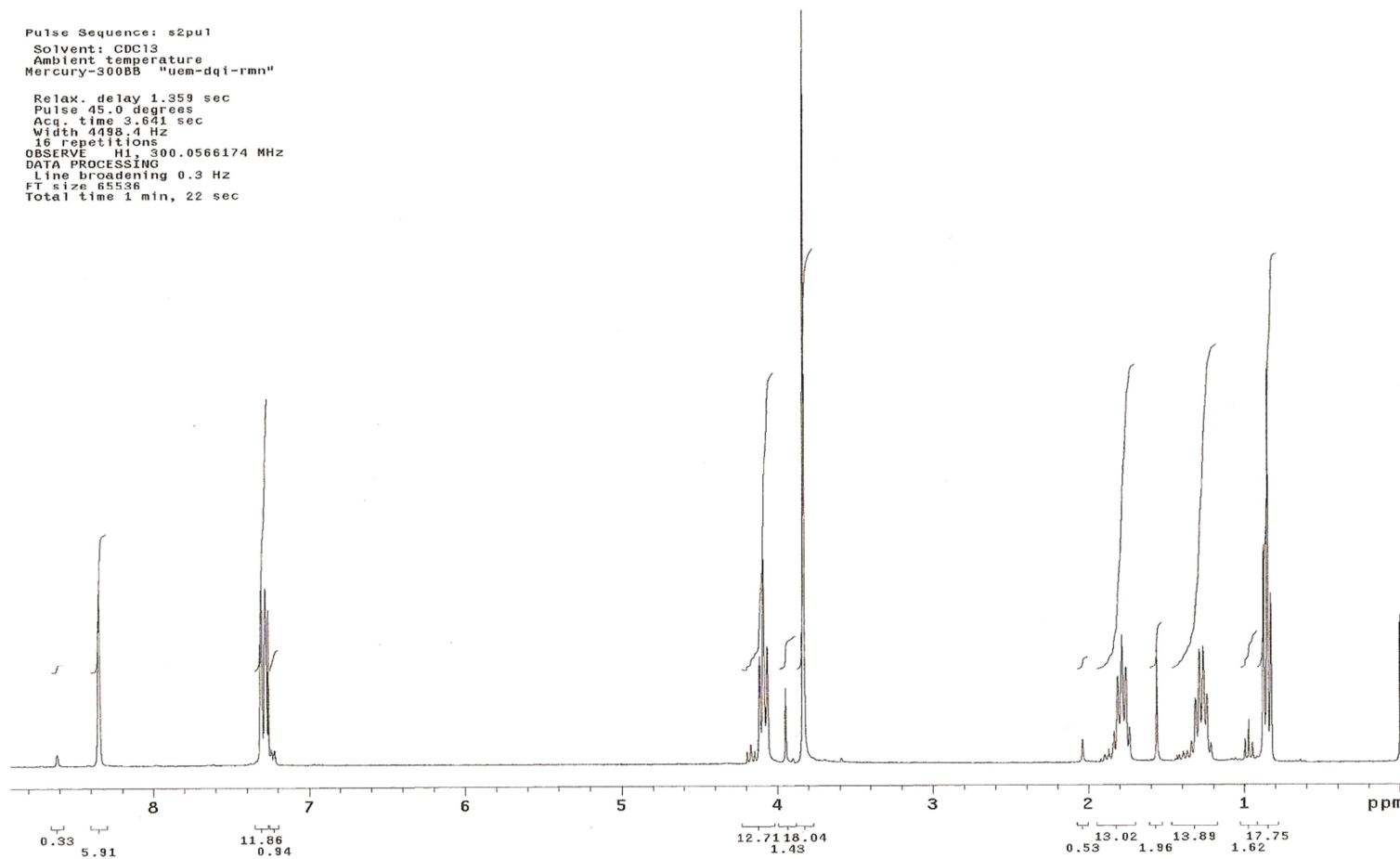
File: PROTON
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: ivania
Mercury-300BB "ucm-dqi-rmn"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
320 repetitions
OBSERVE C13, 75.4493620 MHz
DECOUPLE H1, 300.0584204 MHz
Low power 10 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 13 min, 27 sec



Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) – 2-HEAA

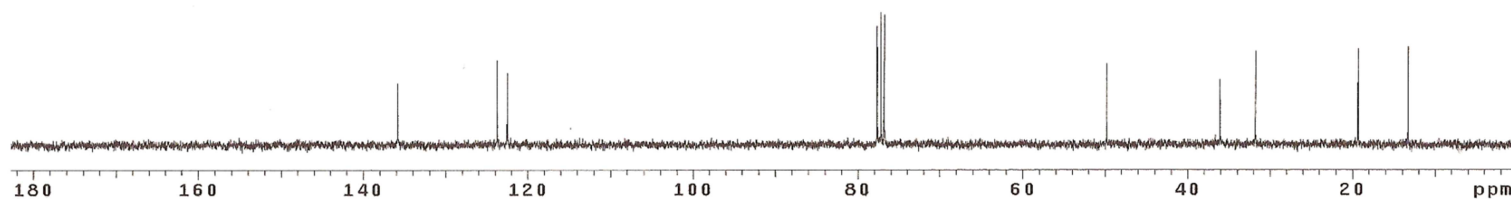
Pulse Sequence: s2pu1
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"
 Relax. delay 1.359 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 3.641 sec
 Width 4498.4 Hz
 16 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0566174 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.3 Hz
 FT size 65536
 Total time 1 min, 22 sec



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) – $[\text{bmim}][\text{PF}_6]_{\text{recuperado}}$

Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
Mercury-300BB "uem-dqi-rmn"

Relax. delay 1.132 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.868 sec
Width 18867.9 Hz
304 repetitions
OBSERVE C13, 75.4492788 MHz
DECOUPLE H1, 300.0581721 MHz
Low power 1023 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 36 min, 57 sec



RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl₃) – [bmim][PF₆]recuperado.

APÉNDICE III

APÊNDICE- AMOSTRA de TECIDO PET TINGIDAS

Amostras de Tecido PET Catalogadas, dos Testes Preliminares

Amostra 01



Amostra 02



Amostra 03



Amostra 04



Amostra 05



Amostra 06



Amostra 07



Amostra 08



Amostra 09



Amostra 10



Amostra 11



Amostra 12



Amostra 13



Amostra 14



Amostra 15



Amostra 16



APÊNDICE- AMOSTRA de TECIDO PET TINGIDAS

Amostras de Tecido PET Catalogadas, dos Testes Preliminares

Amostra 17



Amostra 18



Amostra 19



Amostra 20



Amostra 21



Amostra 22



Amostra 23



Amostra 24



Amostra 25



Amostra 26



Amostra 27



Amostra 28



Amostra 29



Amostra 30



Amostra 31



Amostra 32



APÊNDICE -AMOSTRAS de TECIDO PET TINGIDAS

Amostra de Tecido PET Catalogadas dos Tingimentos com Corante Orange 30 à Alta Pressão

Amostra 33



Amostra 34



Amostra 35



Amostra 36



Amostra 37



Amostra 38



Amostra 39



Amostra 40



Amostra 41



Amostra 42



Amostra 43



Cinética 1h



Cinética 2h



Cinética 3h



Cinética 4h



Cinética 5h



APÊNDICE -AMOSTRAS de TECIDO PET TINGIDAS

Amostra de Tecido PET Catalogadas dos Tingimentos com Corante Yellow 163 à Alta Pressão

Amostra 44



Amostra 45



Amostra 46



Amostra 47



Amostra 48



Amostra 49



Amostra 50



Amostra 51



Amostra 52



Amostra 53



Amostra 54



Cinética 1h



Cinética 2h



Cinética 3h



Cinética 4h



Cinética 5h



APÊNDICE IV

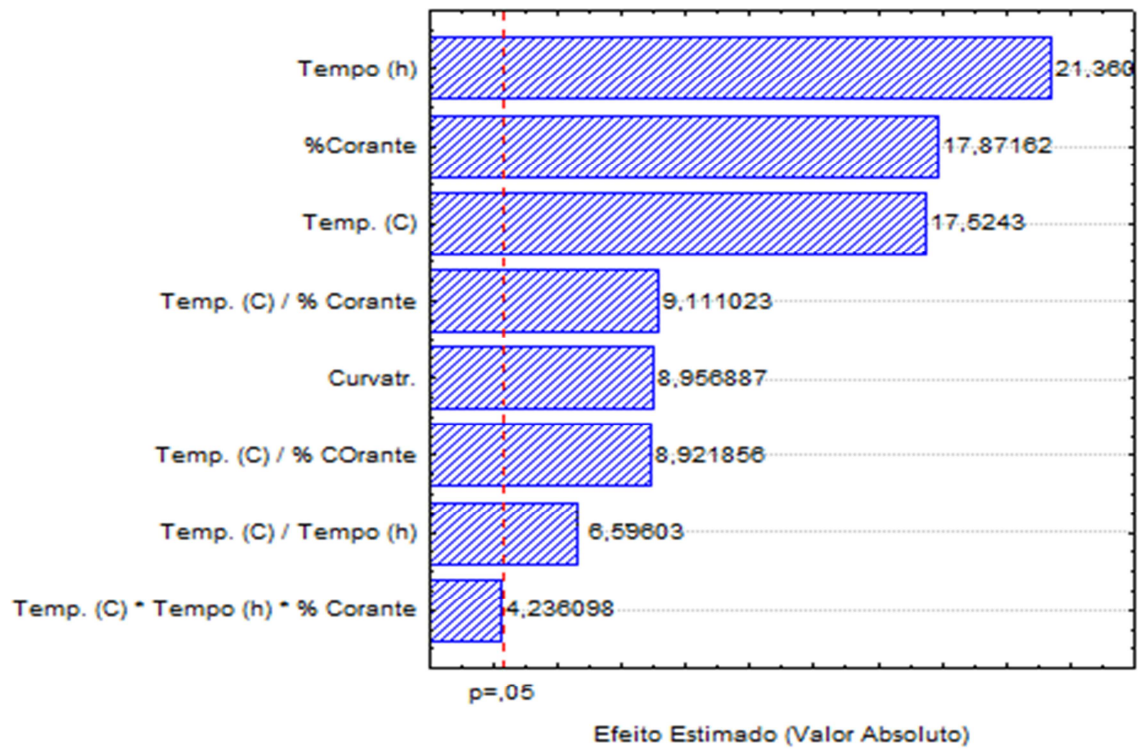


Gráfico de Pareto do corante Orange 30 após a lavagem da amostra, com variável K/S.

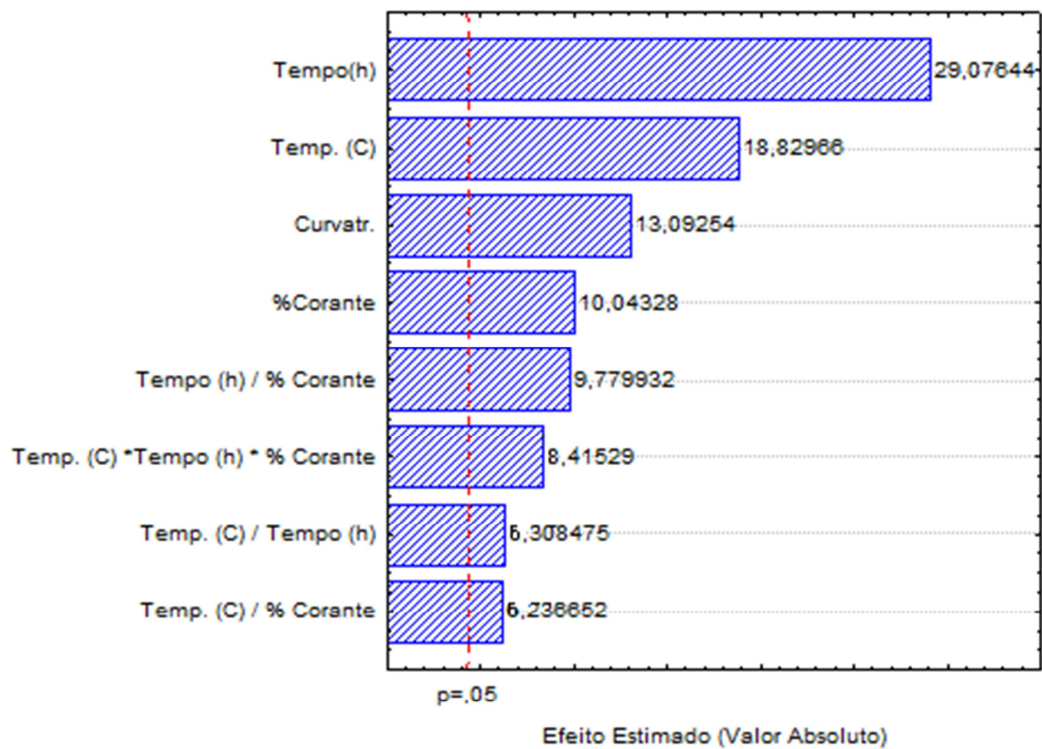


Gráfico de Pareto do corante Yellow 163 após a lavagem da amostra, com variável K/S.