

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

**GILSON DOS SANTOS CROSCATO**

**Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis com Líquidos Iônicos Próticos  
com Base Catiônica Metil Monoetanolamina**

**Maringá  
Paraná – Brasil  
Maio de 2013**

**GILSON DOS SANTOS CROSCATO**

**Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis com Líquidos Iônicos  
Próticos com Base Catiônica Metil Monoetanolamina**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Tecnologias Verdes, para obtenção do título de Mestre.

**Maringá  
Paraná – Brasil  
Maio de 2013**

GILSON DOS SANTOS CROSCATO

**Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis com Líquidos Iônicos  
Próticos com Base Catiônica Metil Monoetanolamina.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Tecnologias Verdes, para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 07 de Maio de 2013.

---

Profª Drª Camila da Silva  
PEQ – UEM / Orientadora

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
EQA-UFSC

---

Prof. Dr. Fernando Augusto  
Pederson Voll  
DEQ-UFPR

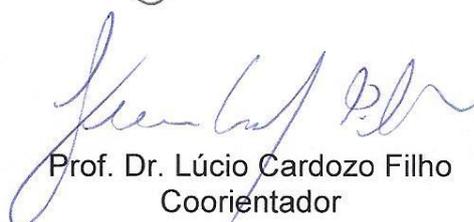
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Gilson dos Santos Crosato perante a Comissão Julgadora do Curso de  
Mestrado em Engenharia Química em 07 de maio de 2013.

COMISSÃO JULGADORA



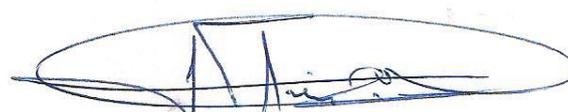
Prof.ª Dr.ª Camila da Silva  
Orientadora / Presidente



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
Coorientador



Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll  
Membro



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
Membro

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

C949m Croscato, Gilson dos Santos  
Medidas de solubilidade de corantes têxteis com líquidos iônicos próticos com base catiônica metil monoetanolamina / Gilson dos Santos Croscato. -- Maringá, 2013.  
94f.: figs., tabs.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva. Co-Orientadores: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Miguel Angel Iglesias Duro e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Tecnologias Verdes, 2013.

1. Líquidos iônicos próticos. 2. Correntes têxteis. 3. Solubilidade. I. Silva, Camila da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. III. Título.

CDD 21.ed.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu amor eterno nos bons e maus momentos da minha vida.

À minha família, em especial minha esposa Chiara e meus filhos Matheus e Ana Gabriela pela paciência, amor, dedicação e a companhia, que sempre me motivaram para alcançar os objetivos traçados.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM), ao Programa de Pós Graduação da Engenharia Química (PEQ), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e Têxtil (DET), pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados, os quais foram fundamentais para a condução deste trabalho.

Ao Pró Reitor de Pós Graduação Prof. Mauro Ravagnani, pela visão e o trabalho para concretização desta capacitação.

Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela orientação, confiança depositada neste desafio, comprometimento profissional, pelos ensinamentos e pela amizade.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camila da Silva, pela orientação, apoio, dedicação, respeito e confiança.

Aos Professores Miguel e Silvana, coorientadores, pelos importantes direcionamentos e conceitos neste trabalho, pelo apoio e confiança no trabalho.

Às companheiras de grupo Fábria, Maria Renata e Alessandra e os amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica Hellen, Wilian e Leandro, obrigado pelo auxílio em momentos de dificuldade, por compartilharem seus conhecimentos e experiências, pela convivência, pela amizade.

Ao Prof. Medina, da COMCAP, pelo auxílio nos ensaios.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>12</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	18
1.1.1. <i>Objetivos Específicos</i> .....	18
1.2. <i>Justificativa</i> .....	18
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>19</b>
2.1. <i>Indústria Têxtil</i> .....	19
2.1.1. <i>Beneficiamento Têxtil</i> .....	21
2.2. <i>Corantes Têxteis</i> .....	24
2.2.1. <i>Corante Ácido</i> .....	25
2.2.2. <i>Corante Disperso:</i> .....	27
2.2.3. <i>Corante Reativo</i> .....	28
2.3. <i>Líquidos Iônicos</i> .....	30
2.4. <i>Classificação dos Líquidos Iônicos</i> .....	32
2.4.1. <i>Líquidos Iônicos Apróticos (LIAp)</i> .....	32
2.4.2. <i>Líquidos Iônicos Próticos (LIP)</i> .....	33
2.5. <i>Processos alternativos do setor têxtil</i> .....	33
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>36</b>
3.1. <i>Aplicação de Líquidos Iônicos com corantes</i> .....	36
3.2. <i>Estruturas e formação dos LIs</i> .....	37
3.3. <i>Característica e propriedade dos LIs</i> .....	38
3.3.1. <i>Ponto de Fusão dos Líquidos Iônicos</i> .....	38
3.3.2. <i>Toxicidade</i> .....	39

3.3.3 Ionicidade .....	40
3.3.4 Viscosidade .....	40
3.3.5. Análise Termogravimétrica .....	41
3.3.6. Densidade .....	41
3.3.7. Condutividade.....	42
3.3.8. Teor de Água.....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
4.1. <i>Materiais</i> .....	44
4.2 <i>Sínteses dos Líquidos Iônicos</i> .....	45
4.2.1. Síntese 1 – Acetato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio m-2HEAA ....	45
4.3. <i>Purificação de Líquidos Iônicos</i> .....	47
4.4. <i>Identificação e caracterização do Líquido Iônico</i> .....	47
4.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	47
4.4.2. Termogravimetria (Tg/DSC) .....	48
4.5. <i>Propriedades Físico-Químicas do Líquido Iônico</i> .....	48
4.5.1. Teor de água .....	48
4.5.2. Viscosidade .....	49
4.5.3. Densidade .....	49
4.5.4. Condutividade.....	49
4.6. <i>Medidas de Solubilidade</i> .....	50
4.6.1. Teste para determinação da supersaturação da mistura .....	51
4.6.2. Varredura para determinação da curva de calibração.....	52
4.7. <i>Curva de Calibração</i> .....	54
4.7.1 Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs sintetizados .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
5.1. <i>Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos</i> .....	58
5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear .....	58
5.1.2. Termogravimetria (Tg/DSC) .....	62
5.1.3. Teor de água (Karl Fischer).....	63

5.1.4. Condutividade.....	64
5.1.5. Densidade .....	64
5.1.6. Viscosidade .....	65
5.2. Solubilidade.....	66
5.2.1. Medidas de Solubilidade.....	66
5.2.2. Medidas de Solubilidade para o corante ácido nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.....	67
5.2.3. Medidas de Solubilidade para o corante disperso nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe. ....	68
5.2.4 Medidas de Solubilidade para o corante reativo nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe. ....	68
5.2.5. Avaliação estatística dos resultados de solubilidade, análise de variância (ANOVA) e método de Tukey. ....	69
<b>6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>73</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
<b>8. APÊNDICE.....</b>	<b>79</b>
8.1. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAA.....	79
8.2. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAPr.....	81
8.3. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAB.....	84
8.4. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAPe.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Correlação de Afinidade Química (Tintorial) entre algumas Fibras Têxteis e Corantes Têxteis.....	25
Tabela 2.2. Informações técnicas do corante ácido Orange 67. ....	27
Tabela 2.3. Informações técnicas do corante disperso Azul 56. ....	28
Tabela 2.4 Informações técnicas do corante reativo Blue 160. ....	29
Tabela 2.5. Áreas de pesquisas para melhoria de processo. ....	35
Tabela 3.1. Emprego de LIs em processos têxteis. ....	37
Tabela 3.2. Ponto de fusão de alguns sais contendo ânion cloreto. ....	39
Tabela 4.1. Compostos Químicos utilizados para síntese dos LIs. ....	44
Tabela 4.2. Dados experimentais da síntese dos Líquidos Iônicos.....	47
Tabela 4.3. Concentração da solução supersaturada.....	52
Tabela 4.4. Concentrações de alíquotas do solubilizado (LIP+corante) para curva de calibração do corante ácido, disperso e reativo. ....	54
Tabela 4.5. Equações de retas e os valores dos coeficientes de regressão linear ( $r^2$ ) para cada curva de calibração das misturas. As amostras das alíquotas (LIP+Corante) foram obtidas na temperatura de 80 ° C.....	55
Tabela 5.1. Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAA.....	59
Tabela 5.2. Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAPr. ....	59
Tabela 5.3. Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAB.....	60
Tabela 5.4. Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAPe.....	61
Tabela 5.5. Temperatura de degradação (Tg e DSC) dos LI sintetizados....	62
Tabela 5.6. Medidas de percentual de água contido nos líquidos iônicos ....	63
Tabela 5.7. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante ácido por gramas (g) de LIP.....	67
Tabela 5.8. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante disperso por gramas (g) de LIP. ....	68
Tabela 5.9. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante reativo por gramas (g) de LIP. ....	69

Tabela 5.10. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante ácido.....	70
Tabela 5.11. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante disperso.....	70
Tabela 5.12. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante reativo .....	70
Tabela 5.13. Análise de Tukey para o corante ácido .....	71
Tabela 5.14. Análise de Tukey para o corante disperso .....	71
Tabela 5.15. Análise de Tukey para o corante reativo .....	72
Tabela 1A Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C. m-2HEAA .....	93
Tabela 2A Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C m-2HEAPr .....	94
Tabela 3A Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C. m-2HEAB .....	95
Tabela 4A Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C.m-2HEAPe .....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecção.....	20
Figura 2.2. Estrutura Molecular do Corante Ácido Orange 67 .....	26
Figura 2.3. Estrutura Molecular do Corante Azul 56. ....	28
Figura 2.4. Estrutura Molecular do Corante Blue 160. ....	29
Figura 2.5. Consumo Industrial no Brasil de Fibras e Filamentos têxteis no período de 2000 até 2011). □ Fibras artificiais ◇ Fibras sintéticas ○ Fibras naturais.....	30
Figura 2.6. Artigos e patentes publicados sobre LIs entre os períodos de 1.992 a 2012. Legenda: □ Patentes , □ Artigos. ....	32
Figura 3.1. Estruturas mais comuns de cátions e ânions que formam os LIs. ....	38
Figura 3.2. Classificação dos LIs próticos com a linha sólida indicando LI de bom comportamento e abaixo da linha LI considerados comportamento pobre (próticos). ....	41
Figura 3.3. - Esquema que ilustra o postulado lamelar ou micelar da fase Líquido/Cristal do LIP m-2-HEAB.....	43
Figura 4.1. Estrutura molecular em que R é o grupo alquil presente no ácido orgânico: Ácido acético (R= Me), Ácido propiônico (R= Et), Butanóico (R= n-Pr) e Pentanoico (R = n-Butil) .....	46
Figura 4.2. Aparato experimental utilizado para síntese dos LIPs: (1) Tubo de três bocas contendo mono-metiletanolamina, (2) Funil de separação contendo ácido orgânico, (3) sistema de agitação mecânica, (4) refluxo, (5) termômetro, (6) banho termostarizado, (7) agitação magnética.....	46
Figura 4.3. Aparato experimental desenvolvido para coleta de dados das medidas de solubilidade: (1) Tubo com a solução corante+LI; (2) Banho termostatizado; (3) Motor do mecanismo de agitação do banho (4); Mecanismo de agitação interna de todas as amostras com a mesma velocidade; (5) Termômetro com controle automático de temperatura do banho.....	50
Figura 4.4. Imagem do aparato desenvolvido para coleta de dados de medidas de solubilidade: (1) Tubo de Vidro com o Sóluto (LIP+corante), (2)	

Banho Termostatizado, (3) agitadores do banho termostatizado, (4) Motor de acionamento dos agitadores do soluto, (5) termostato .....	51
Figura 4.5. Espectrograma de varredura para os corantes ácido, disperso e reativo, medidos na temperatura de 80 °C. LIP m-2HEAA com o corante ácido, LIP m-2HEAA com o corante disperso, LIP m-2HEAA com o corante reativo. ....	53
Figura 5.1. Estrutura molecular do LIP m-2HEAA.....	59
Figura 5.2. Estrutura molecular do LIP m-2HEAPr.....	60
Figura 5.3. Estrutura molecular do LIP m-2HEAB.....	61
Figura 5.4. Estrutura molecular do LIP m-2HEAPe.....	61
Figura 5.5. Curvas de Condutividade ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) obtidas na faixa de temperatura de 25-80 °C [(●) 2HDEAA, (■) 2HDEAPr, (◆) 2HDEAB, (▲) 2HDEAPe.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 5.6. . Curvas de densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) obtidas na faixa de temperatura de 20-80 °C [(●) m-2HEAA, (○) m-2HEAA Iglesias, 2010, (■)m-2HEAPr, (□) m-2HEAPr Iglesias, 2010; (◆)m-2HEAB, (◇)m-2HEAB Iglesias, 2010, (▲)m-2HEAPe, (△)m-2HEAPe Iglesias, 2010 .....	64
Figura 5.7. Curvas de viscosidade ( $\eta$ /mPa.s) obtidas na faixa de temperatura de 20-70 °C [(●) m-2HEAA, (○) m-2HEAA Iglesias, 2010, (■)m-2HEAPr, (□)m-2HEAPr Iglesias, 2010; (◆)m-2HEAB, (◇)m-2HEAB Iglesias, 2010, (▲)m-2HEAPe, (△)m-2HEAPe Iglesias, 2010.....	65
Figura 1A. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de m-2HEAA .....	80
Figura 2A. Representação gráfica do espectro de HSQC de m-2HEAA.....	80
Figura 3A. Representação gráfica do espectro de HMBC de m-2HEAA .....	81
Figura 4A. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de m-2HEAPr .....	82
Figura 5A. Representação gráfica do espectro de HSQC de m-2HEAPr .....	83
Figura 6A. Representação gráfica do espectro de HMBC de m-2HEAPr .....	84
Figura 7A. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de m-2HEAPr .....	85
Figura 8A. Representação gráfica do espectro de HSQC de G3-m2HEAB..	86
Figura 9A. Representação gráfica do espectro de HMBC de G3-m2HEAB .	87
Figura 10A. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de m2HEAPe .....	88
Figura 11A. Representação gráfica do espectro de HSQC de m2HEAPe....	89
Figura 12A. Representação gráfica do espectro de HMBC de m2HEAPe....	90

Figura 13A. Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAA.....	90
Figura 14A. Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAPr.....	91
Figura 15A. Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAB.....	91
Figura 16A. Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAPe.....	92

## RESUMO

CROSCATO, Gilson dos Santos, Universidade Estadual de Maringá, Maio de 2013. **Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis com Líquidos Iônicos Próticos com Base Catiônica Metil Monoetanolamina.** Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camila da Silva; Coorientadores: Prof. Dr. Miguel Iglesias e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvana Mattedi.

O elevado consumo de água na indústria têxtil, que estima, para cada quilograma de tecido têxtil processado, um consumo entre 100 a 150 litros de água, reforça a necessidade de processos alternativos. A tecnologia dos Líquidos Iônicos (LIs), objeto deste estudo, é um avanço recente e se destaca na substituição de solventes orgânicos em diversas áreas com boas perspectivas de aplicação a curto prazo. Dentro deste contexto, o presente trabalho visou à síntese de Líquidos Iônicos Próticos (LIPs), a partir da base catiônica metil monoetanolamina em adição às soluções aniônicas, variando a cadeia alquila dos ácidos acético, propanoico, butírico e pentanoico, bem como a medida de dados de solubilidade de corantes têxteis de diferentes classes (ácido, disperso e reativo) nos LIPs sintetizados. A identificação dos compostos foi comprovada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Para os LIPs sintetizados determinou-se o teor de água, densidade, viscosidade, termogravimetria (TGC/DSC) e condutividade. Os resultados comprovaram similaridade com os dados reportados na literatura. Na determinação da solubilidade, foi elaborado um aparato experimental com aquecimento e agitação mecânica, proporcionando uma homogeneidade na mistura saturada entre o LIP e corante. A determinação da solubilidade foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS, utilizando dados de calibração obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações dos corantes em estudo na base catiônica metil monoetanolamina. O teor de água interferiu nos valores obtidos para os corantes ácido e reativo, que possuem grupos solubilizantes de água em sua estrutura química, o que não ocorre para o corante disperso. O aumento do grupo alquila no ânion não influenciou na solubilidade dos corantes. Os resultados obtidos são promissores na aplicação de LIPs como solventes em processos de tingimento têxtil.

**Palavras-chave:** Líquidos Iônicos Próticos, Corante têxteis, Solubilidade.

## ABSTRACT

CROSCATO, Gilson dos Santos, Maringá State University, May 2013. Measures of solubility of textile dyes with ionic liquids protics based cationic Methyl monoethanolamine. Advisor: Dr. Camila da Silva; Co-advisors: Dr. Miguel Iglesias and Dr. Silvana Mattedi.

The high consumption of water in the textile industry, which is estimated for each kilogram of textile processed, a consumption between 100 to 150 liters of water, reinforces the need for alternative processes. The technology of ionic liquids (ILs) the object of this study, is a recent advance and it stands out in replacement of organic solvents in a variety of areas with good prospects for short-term implementation. Within this context, the present work aimed the synthesis of ionic liquids protics (ILPs), from the base cation methyl monoethanolamine in addition to solutions ranging from the anionic alkyl chain of the acetic acid, propionic acid, butyric acid and pentanoico, as well as the measure of solubility data of textile dyes of different classes (acid, disperse and reactive) in ILPs synthesized. The identification of the compounds was demonstrated through the technique of Nuclear Magnetic Resonance (NMR). It was determined the water content, the density, the viscosity, the thermogravimetry (TGC/DSC) and the conductivity for the ILP synthesized. The results have verified similarity with the data reported in the literature. In the determination of solubility was made out an experimental apparatus with heating and mechanical agitation providing a homogeneity in the saturated mixture between the ILP and the dye. The determination of solubility was performed in UV-VIS spectrophotometer, using calibration data obtained from solutions with different concentrations of the dyes in study in base of cation methyl monoethanolamine. The water content has interfered in the values obtained through the acid and reactive dyes, which has water solubilising groups in their chemical structure, which does not occur for the dispersed dye. The increase in the group alkyl in the anion has not influenced the solubility of the dyes. The results gotten are promising for the application of the ILP as solvent in processes of dyeing textiles.

Keywords: ionic liquids proticos, textile dye, solubility.

## 1. INTRODUÇÃO

O setor têxtil desempenha uma posição importante na economia mundial como um dos maiores empregadores e responsável pela geração de renda na indústria em vários segmentos na cadeia produtiva, atingindo um grande número de pequenas e médias empresas.

O processo convencional de tingimento de fibra têxtil utiliza a água como solvente, tingindo pela interação ou reação da fibra com o corante. Este processo é bastante prejudicial ao ambiente, além da necessidade de onerosos tratamentos de efluente.

Estima-se, para cada quilograma de tecido têxtil processado, um consumo entre 100 a 350 litros de água, além de químicos auxiliares como dispersantes, sais, ácidos e alcalinos (MARCUCCI et al., 2001).

Esses processos aplicados na fabricação e beneficiamento de têxteis têm gerado profundo questionamento, principalmente devido aos recursos utilizados, como a água, auxiliares químicos, e a poluição gerada ao ambiente, assim sendo, o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis que suprima as desvantagens do processo convencional é necessário e atual, uma vez que os recursos naturais são sabidamente finitos.

Dentre as novas tecnologias sustentáveis disponíveis na literatura para minimizar os resíduos ambientais em processos de beneficiamento têxtil, os líquidos iônicos como solventes alternativos à água apresentam-se como técnica promissora, devido às suas várias propriedades intrínsecas (baixíssima pressão de vapor, baixo ponto de fusão, estabilidade química, térmica, etc.). Os líquidos iônicos genericamente são definidos como sais orgânicos que possuem um ponto de fusão inferior a 100°C e são formados por íons positivos e negativos (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Os Líquidos Iônicos são classificados quimicamente entre próticos e apróticos. O líquido iônico prótico é caracterizado pela presença de pelo menos um próton que é capaz de promover a ligação de hidrogênio extensa, enquanto os Líquidos apróticos não têm essa característica (GREAVES et al., 2006).

## 1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é determinar a solubilidade de corantes têxteis em Líquidos Iônicos Próticos (LIPs). O trabalho estudará de forma ampla os LIPs derivados da base Metil Monoetanolamina com a variação do ânion.

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- i. Sintetizar os Líquidos Iônicos Próticos(LIPs), Acetato N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2-HEAA), Propionato N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2-HEAPr), Butirato N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2HEAB), e Pentanoato N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2-HEAPe);
- ii. Purificar os líquidos iônicos sintetizados pelo método de rotaevaporação;
- iii. Identificação dos LIPs, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN);
- iv. Caracterização físico-química dos LIPs por: viscosidade, densidade, teor de água, condutividade iônica e estabilidade térmica utilizando a análise termogravimétrica (Tg e DSC).
- v. Medição de solubilidade dos corantes têxteis: ácido (acid orange 67), reativo (reactive blue 160), disperso (disperse blue 56), nos líquidos iônicos sintetizados, avaliando o efeito nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

## 1.2. Justificativa

Estudar alternativas de novos processos de beneficiamento têxteis aplicando Líquidos Iônicos, considerando que os atuais processos consomem elevadas quantidades de água e auxiliares químicos. O Líquido Iônico tem se mostrado promissor por suas características e, com o propósito de minimizar impactos ambientais, torna-se opção de substituição da água, que é o solvente líquido mais aplicado nas indústrias têxteis para a solubilização dos corantes têxteis.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

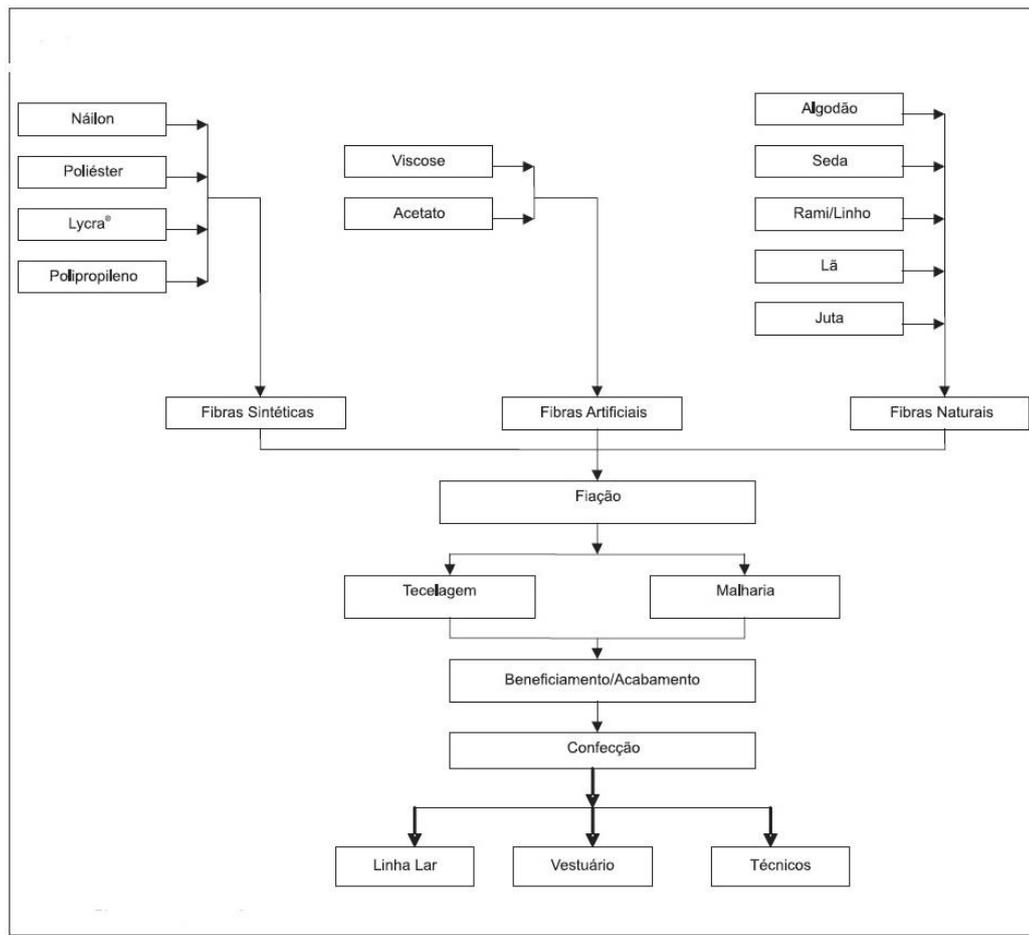
Neste tópico serão abordados conceitos e definições referentes às fibras têxteis, corantes, líquidos iônicos e processos de tingimento convencionais utilizados na indústria Têxtil, com intuito de situar a aplicação dos resultados preliminares como uma alternativa/possibilidade aos processos convencionais de tingimento de fibras têxteis.

Os processos industriais nacionais existentes para o tingimento de fibras têxteis requerem um alto consumo de água, energia e compostos químicos ambientalmente não corretos. Diante dessa perspectiva, processos alternativos ambientalmente sustentáveis tornam-se atrativos para a substituição desses processos.

Os resultados prévios obtidos neste trabalho têm como ambição a utilização de líquidos iônicos próticos (LIP) para aplicação ao processo de beneficiamento de materiais têxteis, considerando que na indústria de beneficiamento têxtil convencional são, em média, consumidos 100 litros de água para cada quilograma de tecido tinto, e que esta quantidade pode ser substancialmente reduzida com o emprego de novas tecnologias. Assim, em um primeiro momento, os resultados prévios obtidos possuem um potencial de aplicação direta na etapa de tingimento de fibras têxteis.

### **2.1. Indústria Têxtil**

A indústria têxtil é composta por uma cadeia ampla, destacando-se os setores de: fiação, malharia ou tecelagem, beneficiamento (pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento) e confecção (ARAÚJO e CASTRO, 1984). Na Figura 2.1 estão ilustradas a cadeia Produtiva Têxtil e suas etapas



**Figura 2.1.** Estrutura da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecção

Fonte: BNDES Setorial (2009)

A cadeia produtiva têxtil se divide em setores de acordo com o material a ser produzido e suas características de aplicação. De forma geral, destacamos os principais setores inter-relacionados com este processo:

- Fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis; após a manufatura do fio este pode ser enviado ao beneficiamento/tingimento ou diretamente para tecelagem ou malharia.
- A Tecelagem ou Malharia são etapas de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
- Os beneficiamentos químico e físico preparam o substrato têxtil para o tingimento, estamparia e enobrecimentos, alterando as características das fibras e fios têxteis.

- d. Uma das últimas etapas da cadeia têxtil é o setor de confecção, que possui aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

De acordo com esta cadeia produtiva, a pesquisa será dirigida ao beneficiamento, mais precisamente ao setor de tingimento, onde são empregados os corante têxteis para aplicar cor ao substrato Têxtil (fibra, fio, tecido de malha, tecido plano).

### **2.1.1. Beneficiamento Têxtil**

O beneficiamento é o setor onde ocorre o tratamento têxtil da fibra ou tecido. Esta área tem uma fundamental importância na indústria têxtil, em que se agrega valor ao tecido ou fio produzido aplicando processos físicos como lixado, rama, calandragem, etc., ou químicos, como tingimento, estamparia e resinagem (SALEM, 2010).

O beneficiamento é dividido em três fases:

Beneficiamento Primário, em que ocorre um pré-tratamento no tecido ou fio com o objetivo de eliminar impurezas da matéria prima (cascas, folhas, pigmentos naturais, etc), ou adquiridas no processo de fabricação, como óleos e graxas.

Beneficiamento Secundário: é a etapa de tingimento propriamente dito, em que são aplicados corantes ou pigmentos nobres ao tecido ou fio.

Beneficiamento Terciário: é uma etapa de enobrecimento final do tecido, em que ocorrem as correções de alterações dimensionais (encolhimento) ocorridas nas etapas posteriores e também são aplicados processos e tratamentos que agregam valor. Estes tratamentos variam conforme a finalidade do artigo. Destacamos o amaciamento, resinas e aplicação antimicrobiana (SALEM et al., 2005).

Alguns autores destacam o processo de tingimento e seus conceitos. De acordo com Araújo e Castro (1984), o tingimento engloba um conjunto de operações a que um tecido é submetido após sua fabricação, até estar pronto para a confecção.

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato têxtil de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor, ou, por definição, tingimento é uma operação que visa a conferir cor aos artigos têxteis de maneira uniforme e o mais irreversível possível. Os produtos que provocam estas modificações são denominados matérias corantes (corantes e pigmentos (ALCANTARA e DALTIM, 1995).

Tingimento consiste em uma modificação física ou química do substrato (fibra, fio ou tecido), de forma que a luz refletida, ao sensibilizar o olho humano, provoque uma percepção de cor (SALEM, 2010). Resumidamente, tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis.

Salem (2010) relata que o tingimento é dividido em dois processos, como segue:

Por esgotamento: O corante é deslocado do banho para a fibra. Há contato frequente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou dos dois; o corante desloca-se do banho para a fibra através da substantividade (propriedade do corante se deslocar do banho de tingimento para fibra).

Por impregnação: O banho de impregnação permanece parado enquanto o tecido passa continuamente por ele. Após, é espremido continuamente e fixado por calor seco, vapor, ou por repouso prolongado.

Para Alcantara e Daltin (1995), o tingimento deve atender às seguintes características:

Afinidade: O corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento.

Igualização: A cor do material deve ser uniforme em toda a extensão do substrato têxtil.

Resistência a Solidez: Resistir a todos os agentes que causam desbotamento, como: lavagem, suor, água clorada, luz, entre outros.

Economia: O tingimento deve possuir todas as características anteriores sem ultrapassar as quantidades necessárias de corantes, produtos auxiliares e tempo de reação.

De acordo com Alcantara e Daltin (1995), o Tingimento é dividido em três etapas: Montagem, fixação e tratamento final.

- a. A montagem é a fase na qual o corante é transferido do banho para a superfície da fibra e pode ser feita (cinética) por esgotamento ou por impregnação. A velocidade da Montagem depende das propriedades de cada corante em função da sua estrutura química.
- b. A fixação é a reação entre o corante e a fibra. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver, basicamente, quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI e ZANONI, 1999).
- c. O tratamento final é a lavagem para retirada do corante que não reagiu com a fibra.

Salem (2010) relata que a velocidade de montagem e a fixação do corante na fibra dependem da temperatura empregada no banho de acordo com a característica do corante. Para essas etapas de tingimento ocorrerem com qualidade, é necessário controlar alguns fatores como: temperatura, tempo, pH (ácido ou alcalino), eletrólitos (sais), aceleradores ou retardadores, relação de banho.

Araújo e Castro (1984) consideram que a fixação do corante na fibra é um processo exotérmico, ou seja, ocorre uma reação entre corante solução e corante fibra.

A força que atrai o corante para a fibra é designada de afinidade, dessa forma, a afinidade vai diminuir à medida em que o corante vai se fixando na fibra. Quando atingir o equilíbrio corante na solução igual ao corante na fibra, ocorre a saturação, ou seja, a fibra não fixa o corante (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

O tingimento é considerado satisfatório quando o corante não puder ser retirado por esfregamento, lavagem, suor, calor, luz, etc. A palavra “solidez” indica o grau de resistência de um tingimento aos diversos agentes físicos e/ou químicos. Portanto, a solidez de um tingimento depende dos tipos de corante utilizados e do tipo da matéria-prima (fibra) utilizada (SALEM, 2010).

## 2.2. Corantes Têxteis

Entendem-se por corantes, produtos químicos coloridos capazes de fixarem-se sobre determinada fibra em certas condições de temperatura, tempo, pH do banho, massa do tecido, relação de banho e pureza da água (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A luz solar é composta de diferentes radiações em diferentes comprimentos de onda. As radiações que são detectadas pela vista humana são conhecidas como radiações visíveis, o comprimento de onda está entre 400 a 700 nm ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ), as substâncias corantes têm a propriedade de absorver apenas determinadas radiações, difundindo as restantes, provocando a sensação de cor (ARAÚJO e CASTRO, 1984; MOODY e NEEDLES, 2004).

Os corantes são moléculas coloridas solúveis em água ou em solvente, que podem penetrar as fibras, ocorrendo a coloração (MOODY et al., 2004). De acordo com Salem (2010), os responsáveis pela cor são os grupos cromóforos que fazem parte da estrutura química do corante, e quem intensifica essa cor proporcionando afinidade tintorial são os grupos auxocromos.

Corantes são solúveis ou dispersáveis no meio da aplicação. No tingimento, eles são absorvidos e se difundem para o interior da fibra. Há interação físico-química entre corante e fibra (SALEM, 2010).

É importante dizer que não há corante que tinja todas as fibras existentes e que não há fibra que possa ser tinta por todos os corantes conhecidos (ALCANTARA e DALTIM, 1995).

Os corantes devem possuir algumas propriedades necessárias, como: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade (permanente ou temporária) ou dispersabilidade, difundibilidade e solidez (SALEM, 2010).

Os corantes são classificados em: direto, reativo, disperso, ácido, catiônico, entre outras classes. Cada uma dessas classes de corantes possui corante amarelo, vermelho, azul, etc. Antes de tingir qualquer artigo têxtil, é indispensável conhecer com muita precisão a proporção de cada matéria.

Na Tabela 2.1 é possível correlacionar a fibra têxtil com os corantes têxteis através de sua afinidade tintorial, ou seja, afinidade química.

**Tabela 2.1.** Correlação de Afinidade Química (Tintorial) entre algumas Fibras Têxteis e Corantes Têxteis

Fibra Têxtil	Corante Têxtil
Algodão (celulósica)	Reativo, Direto
Viscose (artificial)	Reativo, Direto
Lã (proteica)	Ácido
Poliamida (sintética)	Ácido
Seda (proteica)	Ácido
Poliéster (sintética)	Disperso
Acrílico (sintética)	Catiônico

Fonte: Adaptado de Ribeiro (1984); Araújo e Castro (1984) e Salem (2010).

A constituição química dos corantes possui alguns aspectos importantes para ser possível a afinidade com a fibra. Esses aspectos são: tamanho da molécula, grupos funcionais, planaridade e número de grupos iônicos (SALEM, 2010).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (ABRAHANT, 1977 e VENKATARAMAN, 1974).

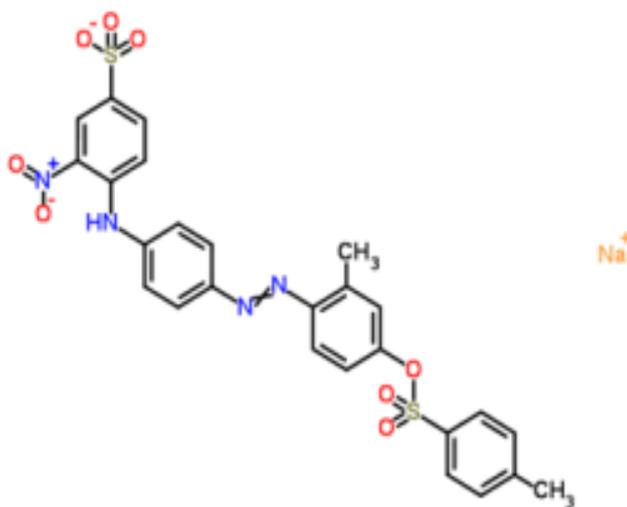
Vários autores definem os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação. Abaixo há a definição dos corantes que foram utilizados na pesquisa.

### 2.2.1. Corante Ácido

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital

importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada. Esses corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Na Figura 2.2 observamos a estrutura molecular do corante, destacando os ânions de interação no processo de tingimento, sendo que a Tabela 2.2 apresenta informações técnicas para o corante ácido Orange 67.



**Figura 2.2.** Estrutura Molecular do Corante Ácido Orange 67

Fonte: Colour Index International

**Tabela 2.2.** Informações técnicas do corante ácido Orange 67.

<b>Informações Técnicas do Corante Ácido</b>	
Nome científico	Ácid Orange 67
Nome comercial	Erionyl Yellow A-R
Fabricante	Huntsman Advanced Materials
N° CAS	12220-06-3
N° CI – Colour Index	14.172
Composição Química	$C_{26}H_{21}N_4NaO_8S_2$
Massa Molecular (MW)	604,58671
Classe Química	Monoazo

Fonte: Colour Index International

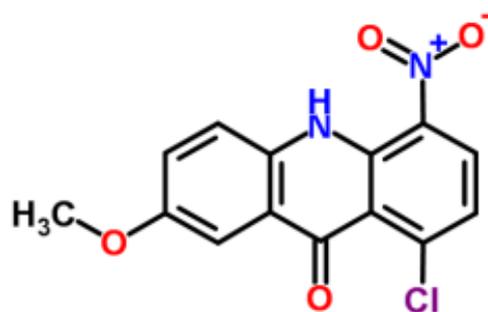
### 2.2.2. Corante Disperso:

São corantes não iônicos (apolares) e praticamente são insolúveis em água fria, porém, com o aumento da temperatura, aumenta sua solubilidade. São aplicados em dispersões aquosas, sendo que o tamanho das partículas em dispersão é de 0,5 a 1  $\mu$ . Sua estrutura química é composta por grupo azo ou antraquinônico (SALEM, 2010).

Alcantara e Daltin (1995) descrevem que os corantes dispersos são insolúveis em água. Para sua aplicação, são necessários agentes dispersantes que normalmente estão contidos na formulação do corante. Possuem grande emprego no tingimento do poliéster, através de máquinas pressurizadas e que operam com elevadas temperaturas (130°C).

Os corantes dispersos podem ser empregados para tingir as fibras consideradas hidrófobas e são praticamente os únicos corantes que podem tingir o acetato e o triacetato de celulose, bem como o poliéster, conduzindo a uma boa solidez. No caso da fibra de poliéster, embora sua fixação seja difícil (necessita de 130°C/alta temperatura), os níveis de solidez são muito bons (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

A Figura 2.3 apresenta a estrutura molecular do corante disperso, e observamos o agrupamento Antraquinônico característico do corante disperso. A Tabela 2.3 apresenta informações técnicas para o disperso Azul 756.



**Figura 2.3.** Estrutura Molecular do Corante Azul 56.

Fonte: Colour Index International

**Tabela 2.3.** Informações técnicas do corante disperso Azul 56.

Informações Técnicas do Corante Disperso	
Nome científico	Disperse Blue 56
Nome comercial	Azul Terasil 3RL – 02
Fabricante	Huntsman
N° CAS	12217-79-7
N° CI – Colour Index	C.I. 63285
Fórmula Molecular	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Massa Molecular (MW)	304.69
Classe Química	Antraquinona

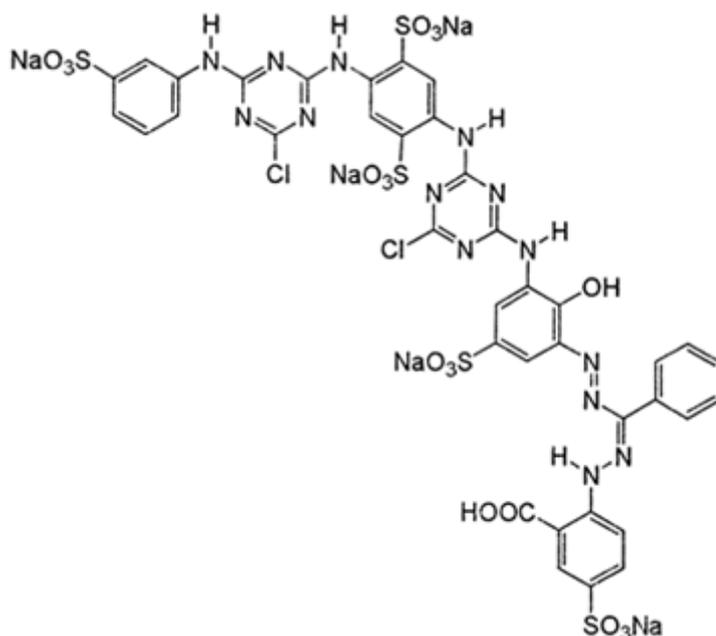
Fonte: Colour Index International

### 2.2.3. Corante Reativo

São solúveis em água e reagem com algumas fibras têxteis, formando uma ligação do tipo covalente. É a mais importante classe de corantes utilizados hoje em dia, podendo ser utilizados em fibras celulósicas, e fibras proteicas. A reação desses corantes com a fibra é obtida em meio alcalino. Eles são detentores de melhores propriedades de solidez do que os corantes diretos e favorecem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes (ALCANTARA e DALVIN, 1995).

Observamos na Figura 2.4 a estrutura molecular do corante reativo, destacando os grupos Azo responsáveis pela cor, e o agrupamento de

interação reativo Monoclorotriazina. A Tabela 2.4 apresenta informações técnicas para o reativo Blue 160.



**Figura 2.4.** Estrutura Molecular do Corante Blue 160.

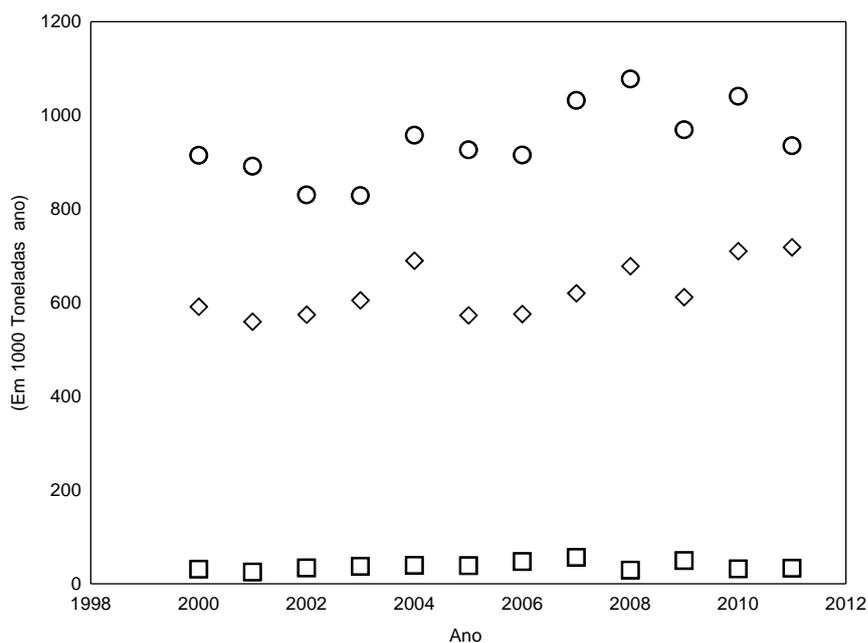
Fonte: Colour Index International

**Tabela 2.4** Informações técnicas do corante reativo Blue 160.

Informações Técnicas do Corante Reativo	
Nome científico	Reativo Blue 160
Nome comercial	Procion Blue HE-RD
Fabricante	DYSTAR
N° CAS	71872-76-9
N° CI – Colour Index	137160
Formula Molecular	$C_{38}H_{23}Cl_2N_{14}O_{18}S_5 \cdot 5Na$
Massa Molecular (MW)	1309,86
Classe Química	Diazo

Fonte: Colour Index International

A escolha desses corantes deve-se ao fato de possuírem afinidade tintorial com as fibras e estas serem mais consumidas no Brasil e no Mundo. Na Figura 2.5 é ilustrado o consumo de fibras Têxteis no Brasil.



**Figura 2.5.** Consumo Industrial no Brasil de Fibras e Filamentos têxteis no período de 2000 até 2011). □ Fibras artificiais ◇ Fibras sintéticas ○ Fibras naturais.

Fonte: ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil, (2013).

Como é possível observar na Figura 2.5, no período de 2000 até 2011 o destaque foi do consumo de fibras naturais, em que o algodão é a fibra de maior consumo, seguindo-se as fibras sintéticas destacando o poliéster. Este fato justifica a escolha dos corantes (ácido, disperso e reativo) para estudo da solubilidade em LIPs, considerando que a aplicação desses corantes contempla a maiorias das fibras utilizadas nos processos industriais têxteis.

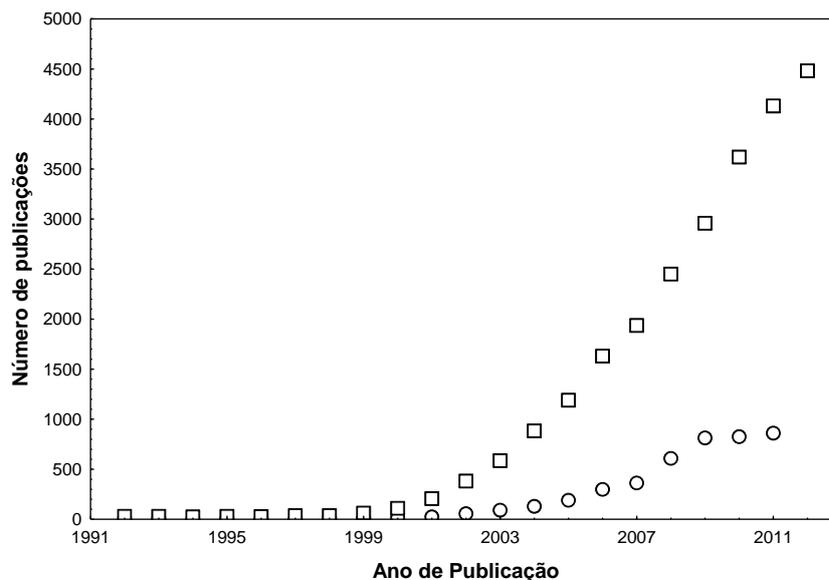
### 2.3. Líquidos Iônicos

Os Líquidos Iônicos, LIs, são compostos apenas de íons (ânions e cátions) e possuem ponto de fusão abaixo de 100°C. (apud EL SEOUD, et al., 2007). Muitas razões fazem desse composto um grande atrativo para a indústria química. Como principais propriedades e características podem-se destacar (EL SEOUD et al., 2007):

- a. Os LIs possuem pressão de vapor extremamente baixa, desta forma, a evaporação de gases e a perda por evaporação ao meio ambiente é praticamente nula.
- b. Possuem elevada estabilidade térmica e química e também alta polaridade;
- c. São facilmente reciclados, podendo usar as técnicas de extração; separação de fases; destilação a pressão reduzida, eliminando resíduos dos componentes voláteis;
- d. Propriedades físico-químicas dos LIs como: viscosidade, densidade, miscibilidade em água e solvente, podem ser realizadas apenas pela troca do ânion ou aumento ou diminuição da cadeia alquílica do cátion.

Apesar de ter intensificado as pesquisas nos últimos anos, o conceito de Líquido Iônico não é recente (WASSERSCHIED e KEIM, 2000). O estudo começou em 1914, quando Paul Walden relatou a propriedade física do Nitrato de Etilamônio formado através da neutralização da Etilamina com Ácido Nítrico concentrado. Apesar da exposição clara de Walden sobre uma nova classe de líquido, o trabalho não gerou nenhum interesse significativo naquele momento, mas atualmente é reconhecido como o início dos estudos sobre Líquidos Iônicos (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

De acordo com Figura 2.6, a “redescoberta” dos LIs teve início em 1999. O número de artigos e patentes envolvendo LIs vem crescendo significativamente desde o início da década de 2000.



**Figura 2.6.** Artigos e patentes publicados sobre ILs entre os períodos de 1.992 a 2012. Legenda: □ Patentes , ○ Artigos.

Fonte: Elaborado pelo autor

## 2.4. Classificação dos Líquidos Iônicos

Os solventes com uma constante dielétrica ( $\epsilon$ ) superior a 15 podem ser classificados em duas grandes categorias, apróticos e próticos (Parker, 1961). Solventes próticos são bons doadores de prótons e formam ligação de hidrogênio, e solventes apróticos são aqueles que não são doadores. Nessa definição, os líquidos iônicos, também sendo solventes, recebem essa classificação.

### 2.4.1. Líquidos Iônicos Apróticos (LIAp)

Os líquidos iônicos apróticos (LIA) receberam maior atenção da comunidade científica principalmente nas aplicações eletroquímicas, e também tem sido sugerido seu uso em células foto-voltaicas ao substituir solventes orgânicos voláteis como o acetonitrilo (WANG et al., 2012).

Por definição, solventes apróticos não podem doar ligações de hidrogênio. LIAp são favoráveis para reação de substituição nucleofílica  $SN_2$ , e os próticos, para  $SN_1$ .

No entanto, recentemente, há um grande interesse da comunidade científica pelos líquidos iônicos próticos (LIP), por apresentarem características ambientalmente corretas em relação aos LIAP.

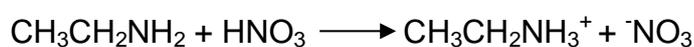
#### 2.4.2. Líquidos Iônicos Próticos (LIP)

Um subconjunto de LIs são os grupos próticos, que são facilmente sintetizados através da combinação de um ácido de Bronsted com uma base de Bronsted (GREAVES E DRUMMOND, 2008).

A propriedade-chave que distingue LIs próticos dos apróticos é a transferência de prótons do ácido com a base, tendo a presença do doador de prótons e receptores, o que pode ser usado, por exemplo, para construir uma rede de hidrogênio interligado, como pode ser observado no esquema abaixo (GREAVES e DRUMMOND, 2008):

A reação abaixo apresenta um exemplo da interação entre um ácido de bronsted e uma base de bronsted, através da transferência de prótons formando o LIP.

Ácido Bronsted (A) para uma Base Bronsted (B)



O processo de transferência pode ser melhorado utilizando-se ácidos mais fortes e/ou bases mais fortes, conduzindo assim para uma força maior de condução para transferência de prótons.

#### 2.5. Processos alternativos do setor têxtil

O conceito de “química verde” foi concebido com o objetivo de reduzir o impacto ambiental dos processos químicos, em particular as sínteses orgânicas e inorgânicas.

Dentre muitas propostas, a principal sugere “desenho, invenção e aplicação de processos e produtos químicos que reduzem, ou eliminam, o uso e a geração de substâncias perigosas”. Doze princípios foram propostos com o intuito de redução de impacto ambiental e direcionamento de processos rumo ao desenvolvimento sustentável, destacando-se os

seguintes itens (ANASTAS e EGHBALI, 2010) para os objetivos deste trabalho:

- a. Prevenção: prevenir a formação de resíduos para posteriormente evitar seu tratamento;
- b. Economia de átomos: desenvolver métodos sintéticos com o objetivo de incorporar todos os reagentes empregados no processo para a obtenção do produto final, sem a geração de resíduos;
- c. Sínteses químicas menos perigosas: sempre que possível, fazer uso de reações que utilizem e gerem substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e meio ambiente;
- d. Desenvolver produtos químicos mais seguros : sínteses que realizam a sua função e não causem danos à saúde humana e ao meio ambiente;
- e. Uso de matéria prima renovável: sempre que pertinente , empregar matéria prima de fonte renovável;
- f. Eficiência energética: conduzir processos químicos com o uso mínimo de energia, proporcionando um baixo custo econômico e pouco impacto ambiental; realizar reações químicas, se possível à temperatura ambiente.

Pesquisas no setor têxtil têm abordado uma forma de gerenciar a escassez de recursos, como a reciclagem de água e a eliminação de produtos de alta toxicidade, além da diminuição de recursos energéticos no processo aplicado. Na Tabela 2.5 encontram-se as principais linhas de pesquisas atuais para melhoria de processos têxteis, com o intuito de reduzir o consumo de recursos não renováveis e que é possivelmente aplicável em um futuro próximo (MUNDINGER, 2009).

**Tabela 2.5.** Áreas de pesquisas para melhoria de processo.

<b>Terra</b>	<b>Óleo</b>	<b>Água</b>	<b>Energia Processo</b>
Algodão Orgânico Algodão geneticamente modificado	Reciclagem e Reutilização   Fibras biodegradáveis Seda de aranha	Eficiente Irrigação Tratamento com óleo orgânico	Tingimento supercrítico CO <sub>2</sub> Líquido Iônico Pré tratamento enzimático do algodão Ultrassom Nanotecnologia aplicada

Fonte: (Mundinger, 2009).

Nota-se que o emprego dos líquidos iônicos é uma alternativa promissora para a substituição total ou parcial da água e redução energética do processo.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

Este capítulo aborda o conceito de Líquidos Iônicos (LIs) e suas propriedades físico-químicas, visto que estudar essas propriedades é fundamental para estabelecer uma relação com os corantes empregados avaliando seu desempenho com a solubilidade medida.

#### **3.1. Aplicação de Líquidos Iônicos com corantes**

Apesar do amplo estudo referente à utilização de LIPs, a sua aplicação direta utilizando corantes e fibras na área têxtil ainda se encontra em fase inicial. Destacam-se somente algumas patentes de tingimento, como a de Knittel e Schollmeyer (2008), que faz a aplicação direta em tingimentos têxteis utilizando os corantes disperso e reativo sobre as fibras de poliéster, algodão e poliamida com líquidos iônicos apróticos.

A Tabela 3.1 apresenta os principais artigos e patentes relacionados ao uso de corante com LIs; a aplicação ocorre principalmente na extração e tingimento.

Ao contrário dos aproximadamente 600 solventes convencionais existentes e que são amplamente utilizados em processos industriais, Líquidos Iônicos representam um paradigma diferente, uma vez que existem pelo menos um milhão de LIs simples e um trilhão de sistemas ternários, que podem ser concebidos para otimizar uma reação específica ou utilizado para garantir o rendimento e pureza máximos de um produto isolado (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

**Tabela 3.1.** Emprego de LIs em processos têxteis.

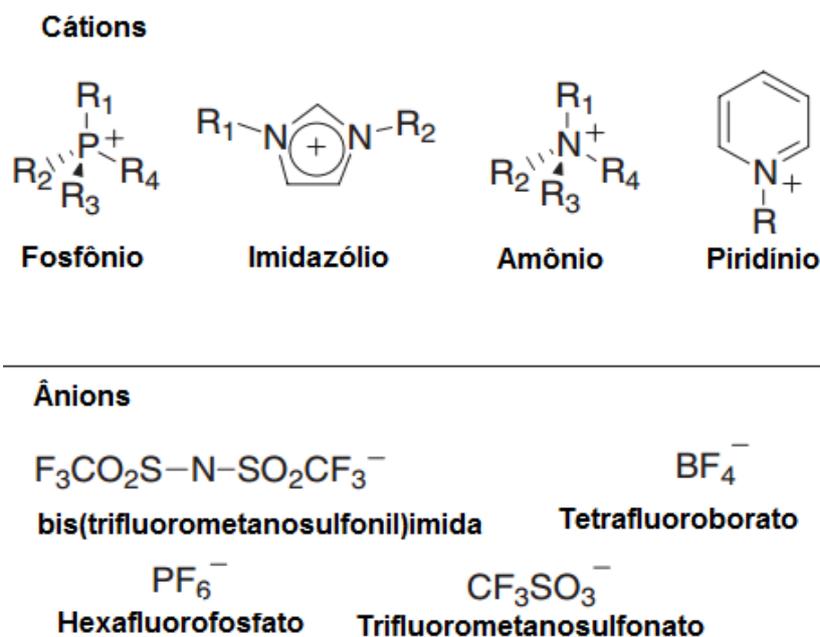
<b>Tipo de Documento</b>	<b>Área</b>	<b>Referência</b>
Patente	Tingimento de lã com LI	Zhu et al. (2011)
Patente	Tingimento e tratamento de superfície da lã com LI	Chen et al. (2011)
Patente	Tingimento de fibras e materiais com LI	Earle e Seddon, (2008)
Artigo	Extração corante fibra lã	Lovejoy et al. (2012)
Artigo	Remoção de corante	Gharehbaghi e Shemirani, (2012)
Artigo	Extração de corantes azo	LI et al. (2011)
Artigo	Investigação da cinética do corante com LI	Ghasemi et al. (2009)

Fonte: Elaborado pelo autor, origem web of Science.

Diante da facilidade de produzir novos compostos com características específicas, foram denominados de "solventes designers" (FREEMANTLE, 1998). LIs podem ser compostos de íons de baixa toxicidade (mesmo comestível) em alguns casos ou inversamente, como a aplicação de íons de cianeto gerando efeitos tóxicos (FREEMANTLE, 2004).

### **3.2. Estruturas e formação dos LIs**

A Figura. 3.1 destaca os principais cátions e ânions formadores dos LIs próticos e apróticos comumente aplicados. Destaque para os cátions imidazólicos na classe de LI aprótico e a base de amônio aplicado aos LIs próticos.



**Figura 3.1.** Estruturas mais comuns de cátions e ânions que formam os LIs.

Fonte: Imagem reproduzida da referência (DAVIS, 2004).

### 3.3. Característica e propriedade dos LIs

A caracterização dos Líquidos Iônicos é necessária para conhecer as propriedades dos LIPs sintetizado. Dessa forma, foram realizadas análises laboratoriais de identificação e caracterização. Na sequência segue informações sobre pontos de interesse nesta pesquisa na determinação da solubilidade dos corantes têxteis em LIPs

#### 3.3.1. Ponto de Fusão dos Líquidos Iônicos

O baixo ponto de fusão característico dos LIs é resultante de uma relação existente entre o ponto de fusão, tamanho da molécula e geometria dos íons e pode ser demonstrado de forma simples em termos de potencial eletrostático (E). Esse potencial existe entre as cargas de cátions e ânions, conforme definido pela equação 01, que expressa a energia de retículo do sal.

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad (3.1)$$

Em que  $k$  é a constante de Madelung,  $Q_1$  e  $Q_2$  as cargas dos íons e  $d$  a distância de separação dos íons (DAVIS, 2004).

Dessa forma, um sal NaCl possui pequena distância iônica e, portanto, alta energia reticular, com isso, alto ponto de fusão. Em líquido iônico, o tamanho dos íons resulta no afastamento das cargas, aumentando o  $d$  e, portanto, menor energia e, conseqüentemente, menor ponto de fusão, conforme apresentam os valores na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Ponto de fusão de alguns sais contendo ânion cloreto.

Sal	Ponto de fusão [°C]
NaCl	803
KCl	772
[C <sub>1</sub> MIm]Cl	125
[C <sub>2</sub> MIm]Cl	87
[C <sub>4</sub> MIm]Cl	65

Fonte: Wasserscheid e Keim (2000).

Essas regras funcionam de forma geral, porém existem diversas exceções. Krossing, S. *et al.* (2007) alertam para o fato de o ponto de fusão dos LIs aumentar com o tamanho do ânion, como [C<sub>2</sub>MIm]<sup>+</sup> e [C<sub>4</sub>MIm]<sup>+</sup>. Por isso, apesar de ser possível uma previsão teórica, muitos fatores podem interferir nesse processo, alterando o valor previsto do valor real obtido (LOPEZ-MARTIN *et al.*, 2007).

### 3.3.2. Toxicidade

Em relação à toxicidade dos LIs, se por um lado não oferece risco à saúde humana e ambiental pelo ar, alguns autores vêm chamando a atenção para o potencial risco de contaminação da água, fauna, flora e o acúmulo no organismo humano (ZHAO *et al.*, 2007). Grande parte dos LIs não são biodegradáveis, porém, a quantificação e os danos que os mesmos podem causar ainda não foram completamente pesquisados, pois cada LI pode se comportar de forma diferente, dependendo da sua estrutura (RANKE e JASTTORFF, 2000). Grandes incertezas sobre os potenciais riscos dos LIs são atribuídas à sua classificação na categoria de riscos

desconhecidos e são classificados como 4, o máximo da escala (RANKE e JASTORFF, 2000).

### 3.3.3 Ionicidade

Idealmente seria importante que a transferência de prótons a partir da adição do ácido à base fosse completa, na formação do LIP, de tal forma que as únicas espécies presentes seriam o cátion e o ânion resultantes. Na realidade, isso é improvável, uma vez que a transferência pode não ser completa.

Por consequência, seria necessário determinar, através de uma técnica apropriada, a medição da ionicidade dos líquidos. Pesquisas relevantes foram realizadas há décadas por Kohler et al. (1981), que investigaram as interações moleculares de ácidos carboxílicos e aminas. Alguns trabalhos mostraram os resultados das interações iônicas nessa classe de LIPs. Podemos destacar os trabalhos de Noda et al. (2003); Yoshizawa et al. (2003); Macfarlane et al. (2006), enquanto TOKUDA et al., 2006 se destacaram com a análise dos LIAs.

Yoshizawa et al. (2003) destacaram outro aspecto importante dos LIPs sobre a sua transferência de prótons, que depende muito da relação de forças entre o ácido e a base.

### 3.3.4 Viscosidade

As propriedades físicas dos LIs são bastante investigadas e alguns casos devem ser analisados, como o estudo de Widegren et al. (2005), que faz uma análise do comportamento da viscosidade do LI em variação à adição de água, como o caso do  $[C_2mim][Tf_2N]$ , em que sua viscosidade diminuiu cerca de 30% com a adição de apenas 1% (massa) de água.

Alvarez et al. (2010) relatam a tendência decrescente da viscosidade com o aumento da temperatura e diminuição do peso molar para os LIPs.

Os LIPs sintetizados neste trabalho apresentaram a viscosidade classificada como fluido newtoniano.

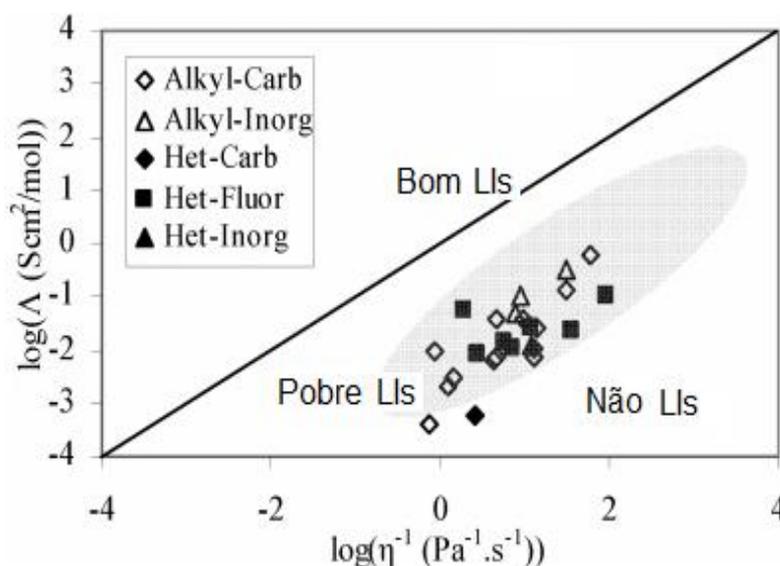
### 3.3.5. Análise Termogravimétrica

Para uma análise termogravimétrica, a massa de uma deve ocorrer em uma atmosfera controlada é determinada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura aumenta. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica (SKOOG et al., 2002)

Para os LIPs observa-se que a taxa de decomposição ( $T_g$ ) está na faixa de 120 a 360°C, variando conforme sua estrutura química (Greaves e Drummond, 2008). A estabilidade térmica pode ser melhorada por ânions com interações pequenas com outros íons ou por ânion inorgânico.

### 3.3.6. Densidade

A densidade varia conforme os íons vão se rearranjando em conjunto, dependendo do tamanho e da forma dos íons e suas interações íon-íon. Esse espaçamento ideal em LIs pode ser representado utilizando o volume molar (XU et al., 2003). Anteriormente foi demonstrado por Walden, na Figura 3.2, que LIPs não são ideais, podendo ter alguma associação de íons ou incompleta transferência de prótons a partir do ácido e da base.



**Figura 3.2.** Classificação dos LIs práticos com a linha sólida indicando LI de bom comportamento e abaixo da linha LI considerados comportamento pobre (próticos).

Fonte: adaptado XU et al. (2003).

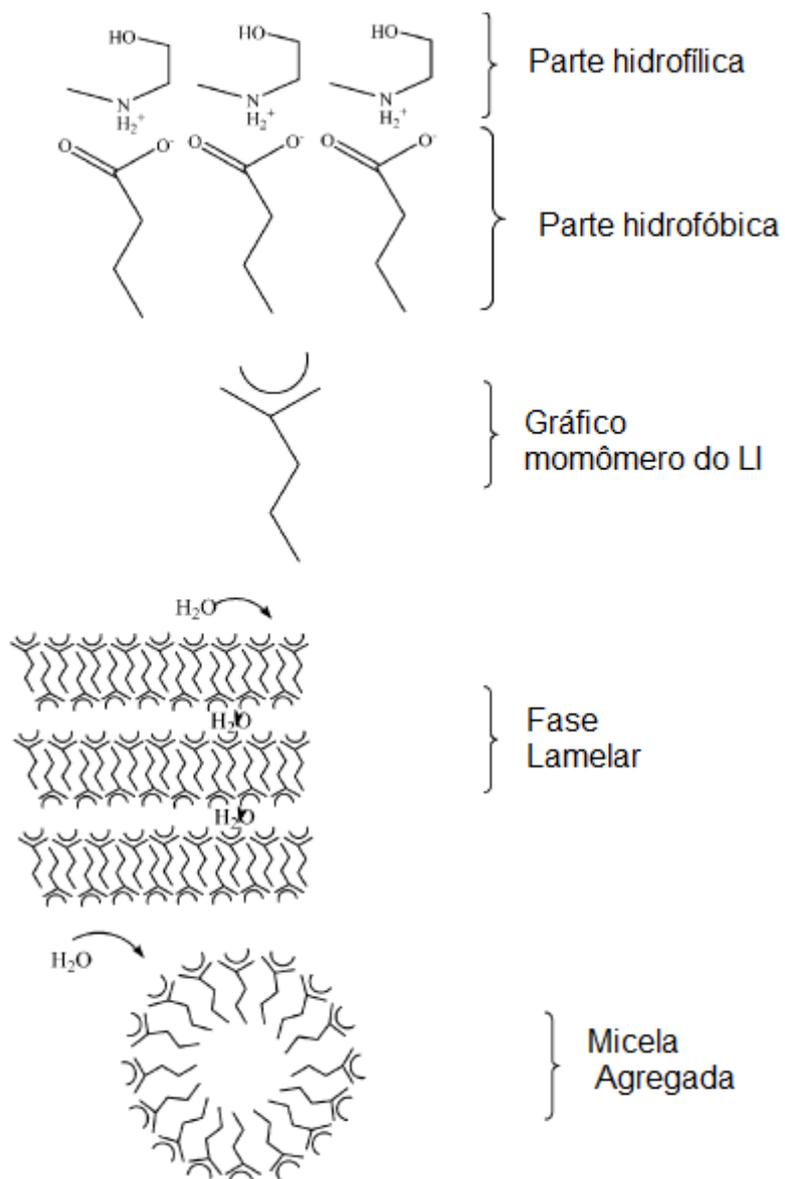
### **3.3.7. Condutividade**

A condutividade iônica é determinada pela mobilidade dos íons, que depende da viscosidade, densidade e peso molecular, além do tamanho dos íons (Bonhote et al., 1996; Hirao et al., 2000; Bagno et al., 2005). Qualquer associação iônica irá causar uma redução da condutividade, diminuindo o número de íons disponíveis (TOKUDA et al., 2004)

### **3.3.8. Teor de Água**

As análises de teor de água (Karl Fischer) são importantes na caracterização dos líquidos iônicos, sua influência é direta sob os resultados de testes físico-químicos como densidade, viscosidade e condutividade, de acordo com WIDEGREN et al., 2010.

Na estrutura lamelar indicada na Figura 3.3, a cadeia alquila de moléculas aniônicas altamente hidrofóbicas seria mantida em conjunto na fase lamelar/micelar, deixando o grupo polar de ânions carboxilato de cabeça hidrofílica exposto ao espaço interlamelar/micelar. A formação de fases lamelares/micelares não é incomum em molécula anfifílica (ALVAREZ et al., 2010).



**Figura 3.3.** - Esquema que ilustra o postulado lamelar ou micelar da fase Líquido/Cristal do LIP m-2-HEAB.

Fonte: Adaptado de (ALVAREZ et al., 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias de síntese química dos líquidos iônicos, de identificação (RMN), caracterização físico-química (densidade, viscosidade, teor de água, condutividade iônica e análise termogravimétrica) e a obtenção de dados de solubilidade dos corantes nos LIs sintetizados.

### 4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos, relacionados na Tabela 4.1, e descritos seu fabricante e seu grau de purificação; todos foram utilizados da forma adquirida. Os corantes foram utilizados tal como recebidos, sem posterior purificação.

**Tabela 4.1.** Compostos Químicos utilizados para síntese dos LIs.

<b>Composto Químico</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Massa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Grau de Pureza</b>
Ácido Acético	Nuclear	60,05	1,05	≥ 99,5%
Ácido Propanoico	Sigma Aldrich	74,08	0,993	≥ 99%
Ácido Butanoico	Sigma Aldrich	88,11	0,964	≥ 99%
Ácido Pentanoico	Sigma Aldrich	102,13	0,938	≥ 99%
Metil	Sigma Aldrich	75,11	0,935	≥ 99%
Monoetanolamina				
Corante ácido Orange 67	Hutsmann	604,59	-	Comercial
Corante disperso Azul 56	Hutsmann	304,69	-	Comercial
Corante reativo Blue 160	Dystar	1309,86	-	Comercial

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.2 Sínteses dos Líquidos Iônicos

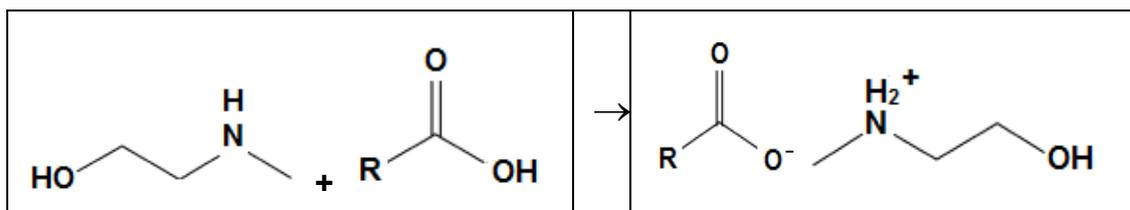
O protocolo de síntese dos líquidos iônicos aplicados neste trabalho foi obtido a partir das informações contidas nos trabalhos de Welton (1999); Alvarez et al. (2010); Bicak (2005) e Cota et al. (2007).

### 4.2.1. Síntese 1 – Acetato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio m-2HEAA

Inicialmente, adicionaram-se 159,8 mL da base Metil monoetanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em um banho térmico (banho maria). Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionaram-se 114,4 mL de ácido acético. Gotejou-se, lentamente (média de 1gota/6s), o ácido acético sobre a base metil monoetanolamina por um período 480 min. Em umas das bocas laterais do balão de vidro introduziu-se um agitador mecânico para permitir uma agitação vigorosa. Na outra boca lateral foi acoplado um condensador para permitir o refluxo do solvente. O monitoramento da temperatura da síntese do LIP foi realizado com um termômetro digital que ficou submerso em contato com a solução ácido e base em torno de 15°C. Como a reação de síntese química LIP é exotérmica, houve a necessidade de refrigerar o banho com bolsas de gelo para que houvesse o resfriamento do meio reacional. Na Figura 4.1 encontra-se uma ilustração do aparato experimental descrito anteriormente.

Após o término da reação, obteve-se um líquido de cor translúcida. Transferiu-se o meio reacional para um erlenmeyer de 500 mL e sob agitação magnética (220 rpm) a 50°C por 24 horas, Figura 4.2. Após o procedimento de evaporação, obteve-se um líquido iônico de cor transparente viscoso, conforme Figura 6. Volume total do líquido iônico após a síntese: 274,2 mL.

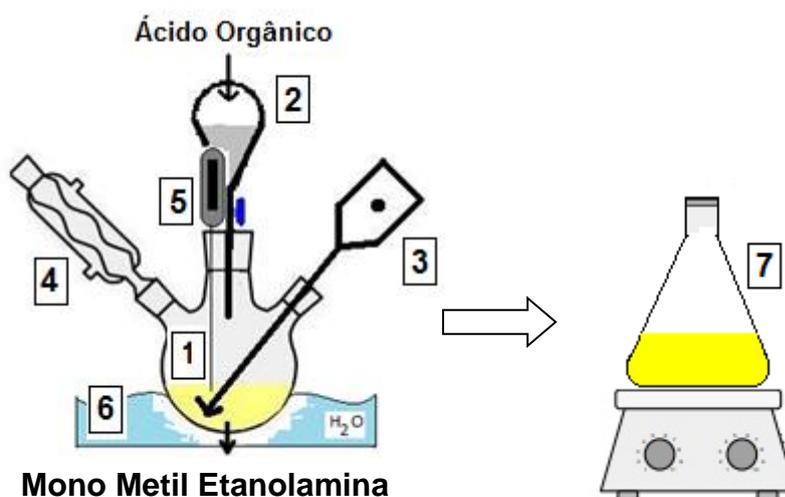
A reação é uma neutralização simples, ácido-base, e origina um sal de éster de N-metil-2-etanolamina, que de uma forma geral pode ser expressa como segue (ALVAREZ et al., 2010):



**Figura 4.1.** Estrutura molecular em que R é o grupo alquil presente no ácido orgânico: Ácido acético (R= Me), Ácido propiônico (R= Et), Butanóico (R= n-Pr) e Pentanoico (R = n-Butil)

Fonte: Alvarez et al. (2010).

Na Figura 4.2, encontra-se uma ilustração do equipamento utilizado para todas as sínteses dos LIs.



**Figura 4.2.** Aparato experimental utilizado para síntese dos LIPs: (1) Tubo de três bocas contendo mono-metiletanolamina, (2) Funil de separação contendo ácido orgânico, (3) sistema de agitação mecânica, (4) refluxo, (5) termômetro, (6) banho termostarizado, (7) agitação magnética.

Fonte: Elaborado pelo autor

A síntese dos LIPs, Propionato N-metil-2-hidroxietilamônio (m-2-HEAPr), Butirato, N-metil-2-hidroxietilamônio (m-2HEAB) e Pentanoato N-metil-2-hidroxietilamônio (m-2-HEAPe), seguiu o protocolo descrito acima, cada um com suas características particulares de quantidades de ácido e base, tempo de gotejamento e cor do líquido conforme Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Dados experimentais da síntese dos Líquidos Iônicos.

LIP	Acido	Volume de Ácido (mL)	Volume de Base (mL)	Tempo gotejamento (horas)	Cor*
m-2HEAA	Ácético	114,4	159,8	5	Transparente
m-2HEAPr	Propanoico	149,14	159,8	5,5	Transparente
m-2HEAB	Butanoico	182,80	159,8	8	Transparente
m-2HEAPe	Pentanoico	200,0	146,76	7	Transparente

\*Determinada após gotejamento

Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3. Purificação de Líquidos Iônicos

Esta metodologia foi utilizada para reduzir o teor de água dos líquidos iônicos, tendo em vista que as propriedades físicas são influenciadas por esse teor e também para vaporizar os solventes não reagidos.

Conforme Carvalho et al. (2009), a rotaevaporação dos LIs é realizada sob vácuo e temperatura ambiente ou levemente superior a esta, durante várias horas. Assim, neste procedimento, utilizou-se uma bomba de vácuo marca Edwards e o modelo D-Lab 34-8, com sistema fechado e com refluxo, sob agitação constante e em banho termostático em aquecimento na temperatura de 50 °C durante 48 horas.

### 4.4. Identificação e caracterização do Líquido Iônico

#### 4.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para verificar a estrutura dos líquidos iônicos sintetizados pelos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O equipamento utilizado foi o Espectrômetro Bruker AVANCE III de 11,75 Tesla (500 MHz para a frequência do  $^1\text{H}$ ), equipado com uma sonda TBI de 4 mm e com gradiente de campo no eixo z. O solvente deutero utilizado nas análises foi  $\text{D}_2\text{O}$  (Óxido de Deutério) para m-2HEAA e m-2HEAPe e  $\text{CDCl}_3$  (Clorofórmio Deutério), para m-2HEAPr e

m-2HEAB. Os espectros de RMN foram processados na Universidade Federal de Goiás.

#### **4.4.2. Termogravimetria (Tg/DSC)**

As duas técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho que envolvem análise térmica são: Tg e DSC. Esses testes foram realizados em equipamento da Marca Netzsch, Modelo STA 409 PG/4/G Lux, no Laboratório de Análises Térmicas COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa), da Universidade Estadual de Maringá, utilizando gás nitrogênio no equipamento.

Para as análises termogravimétricas realizadas, as amostras dos LIPs foram colocadas em uma atmosfera controlada, com temperaturas que variaram na faixa de 20 a 500°C, com uma velocidade de subida da temperatura de 10°C/min.

#### **4.5. Propriedades Físico-Químicas do Líquido Iônico**

Foram estudadas algumas propriedades físicas dos líquidos iônicos sintetizados para complementar a sua caracterização. As propriedades físico-químicas medidas foram medidas: teor de água (%), Densidade ( $\rho$ ), Viscosidade ( $\eta$ ) e Condutividade Iônica ( $K$ ).

##### **4.5.1. Teor de água**

O teor de água foi determinado pela reação com iodo em metanol anidro (Mettler Toledo), sendo o conteúdo em porcentagem determinado volumetricamente com a adição do reagente Karl-Fischer. O dosamento foi realizado no aparelho Karl Fischer (Analyser KF-1000). 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 por um dos orifícios presentes na tampa da cela de titulação.

A amostra ficou sob agitação por um determinado tempo até que atingisse um grau de homogeneização e a medida de porcentagem de

mássica de água fosse feita. O equipamento possui uma bomba que envia o reagente de Karl Fischer. De acordo com a quantidade de material, é determinado o teor de água.

#### **4.5.2. Viscosidade**

A viscosidade aparente das amostras de líquido iônico foi analisada por um Reômetro Marca Brookfield, modelo DV III, versão 3.1 LV. A quantidade de LIP utilizado foi de aproximadamente 13 ml, a variação de rotação de acordo com o LI; foi utilizado o spindle SC4-27, com precisão de  $\pm 1\%$ . A temperatura foi controlada com auxílio de banho termostático do equipamento Brastec mod. 502; os ensaios de viscosidade foram realizados nas temperaturas de 20, 30, 50 e 70 °C.

O intervalo de velocidade foi selecionado com a faixa de torque (mínimo de 10% e máximo de 90%).

As medidas de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Reologia do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

#### **4.5.3. Densidade**

As medidas de densidades foram tomadas em equipamento Anton Paar, DMA 4500M, densímetro com uma resolução de  $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . A calibração do aparelho foi realizada de acordo com as instruções do provedor, usando uma dupla referência (milipore da qualidade da água e do ar ambiente para cada temperatura). A precisão na temperatura foi melhor do que 0,01 °C, por meio de um dispositivo de controle de temperatura que se aplica ao princípio de manter as condições isotérmicas durante as medições.

#### **4.5.4. Condutividade**

A condutividade iônica foi conduzida em um equipamento Modelo 4510, Condutímetro Jenway, com resolução de 0,01 mS a 1 mS e precisão

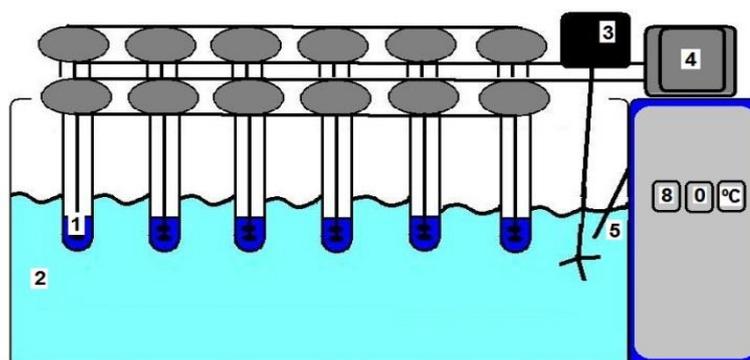
de  $\pm 0,5\%$  no intervalo de temperatura. A precisão da temperatura na célula de medição foi de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Uma amostra de 15 ml de LIP foi adicionada em um tubo de ensaio que foi acondicionado em banho termostaticado. As medidas de condutividade iônica foram realizadas nas temperaturas 25 a 80  $^\circ\text{C}$ , em intervalo de cinco graus Celsius.

#### 4.6. Medidas de Solubilidade

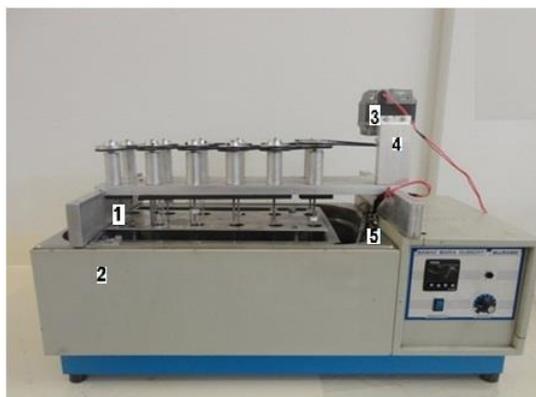
As medidas de solubilidade dos corantes têxteis foram efetuadas nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80  $^\circ\text{C}$ . Os corantes foram utilizados na sua forma de preparação atual que é disponibilizada para comercialização, sendo aplicado nesta forma em processos convencionais de tingimento no setor têxtil.

Para realizar as medidas experimentais de solubilidade dos corantes nos LIPs, houve a necessidade de desenvolver um aparato experimental com sistema de aquecimento e agitação mecânica. Todas as análises foram realizadas em triplicata. A representação ilustrativa do aparato encontra-se na Figura 4.3 e a Figura 4.4 apresenta a imagem do equipamento utilizado.



**Figura 4.3.** Aparato experimental desenvolvido para coleta de dados das medidas de solubilidade: (1) Tubo com a solução corante+LI; (2) Banho termostaticado; (3) Motor do mecanismo de agitação do banho (4); Mecanismo de agitação interna de todas as amostras com a mesma velocidade; (5) Termômetro com controle automático de temperatura do banho.

Fonte: Elaborado pelo autor



**Figura 4.4.** Imagem do aparato desenvolvido para coleta de dados de medidas de solubilidade: (1) Tubo de Vidro com o Soluto (LIP+corante), (2) Banho Termostatizado, (3) agitadores do banho termostatizado, (4) Motor de acionamento dos agitadores do soluto, (5) termostato

Fonte: Elaborado pelo autor

#### **4.6.1. Teste para determinação da supersaturação da mistura**

Testes iniciais de supersaturação foram conduzidos para determinar a quantidade de corante necessária para solubilizar os LIPs sintetizados. Inicialmente, a dietanolamina foi selecionada como solvente a ser utilizada neste teste por suas características de viscosidade, densidade e cor. A partir deste teste foi possível estimar as quantidades de corantes necessárias para se obter a supersaturação nos LIPs.

Inicialmente, pesaram-se 10 gramas de dietanolamina. Em seguida, adicionaram-se alíquotas de corante com massa inicial de 50 mg de corante até a supersaturação, sob agitação magnética com o equipamento da marca IKA, modelo C Mag HS 7) na temperatura de 80 °C por 60 minutos. Desligou-se a agitação magnética e manteve-se a temperatura para observar a presença de corante precipitado. Repetiu-se este procedimento adicionando-se a alíquota até obter a saturação.

Com esse procedimento foi possível estabelecer a quantidade de massa de corante necessária para garantir a supersaturação da mistura. Para o corante ácido, a razão mássica utilizada foi de 1:20 mg (corante ácido/LIP). Para os corantes disperso e reativo a razão mássica utilizada foi de 1:6,7 mg (de corante disperso/reativo-LIP).

#### 4.6.2. Varredura para determinação da curva de calibração

Para a coleta das amostras nos LIPs sintetizados, utilizou-se o aparato experimental descrito nas Figuras 4.3 e 4.4

Adicionou-se uma determinada massa de LIP nos tubos de vidro de capacidade de 80 mL do aparato experimental. Em seguida, acrescentou-se uma determinada massa de corante nos tubos de vidro contendo o LIP para preparação das soluções “supersaturadas”. Na Tabela 4.3 encontram-se as quantidades de LIP e corantes adicionadas.

Foram utilizados simultaneamente 9 tubos de vidro, com o mesmo LIP contendo três corantes (ácido, disperso e reativo), cada conjunto de três tubos continha o mesmo LIP e o mesmo corante.

**Tabela 4.3.** Concentração da solução supersaturada

<b>Corante</b>	<b>Massa corante (mg)</b>	<b>Massa LIP (g)</b>	<b>Massa do Solubilizado (mg)</b>	<b>Massa do Solvente (g)</b>
<b>1-Ácido</b>	500	10,0	100	5,0
<b>2-Disperso</b>	150	10,0	100	5,0
<b>3-Reativo</b>	150	10,0	400	5,0

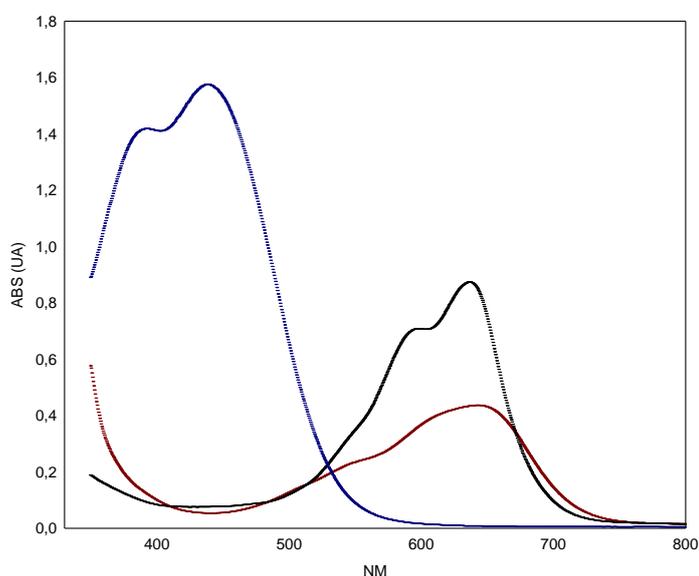
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, introduziram-se os conjuntos de tubos de vidro contendo a mistura no aparato experimental. Acionou-se a agitação mecânica em cada tubo de vidro nas respectivas temperaturas das medidas experimentais de solubilidade. As medidas de solubilidades iniciaram-se na temperatura de 40 °C e foram até 80 °C, com intervalo de 10 °C. Após 40 minutos desligou-se a agitação de dentro do tubo, mantendo-se a temperatura da mistura por 60 minutos para que o corante não solubilizado decantasse. Mantendo-se a temperatura da mistura constante, sem remover o tubo do aparato, com o auxílio de um bastão de vidro retirou-se uma alíquota do sobrenadante. O peso da alíquota do sobrenadante está referido na Tabela 4.2 como a massa do solubilizado em miligramas (mg). Os valores dos pesos das alíquotas do sobrenadante foram definidos previamente,

respeitando os limites da leitura da absorvância no espectrofotômetro UV-Vis.

Adicionou-se a massa de 5 gramas do solvente trietanolamina à massa do solubilizado em um becker. Esse procedimento foi realizado em triplicata. Após a homogeneização da mistura, transferiu-se o conteúdo da mistura para a cubeta de polietileno com capacidade de 5 mL, para leitura no equipamento espectrofotômetro UV-Vis, marca Shimadzu, modelo 1601 DC. Para a determinação do ponto máximo de absorvância, foi realizada a varredura na faixa de 350 a 800 nm (região visível). Este procedimento foi repetido para as temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

Na Figura 4.5, como ilustração, encontra-se um espectro de varredura para a mistura de LIPs e corantes.



**Figura 4.5.** Espectrograma de varredura para os corantes ácido, disperso e reativo, medidos na temperatura de 80 °C ■ LIP m-2HEAA com o corante ácido, ■ LIP m-2HEAA com o corante disperso, ■ LIP m-2HEAA com o corante reativo.

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir do valor do ponto de comprimento de onda  $\lambda$  (nm) de máxima absorvância de cada mistura, foi possível construir a curva de calibração. Os valores de máxima absorvância foram utilizados como referência para proceder às diluições conforme a Tabela 4.3.

#### 4.7. Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração, realizou-se o seguinte procedimento: pesou-se a massa de solubilizado em 10 concentrações, conforme a Tabela 4.4. Acrescentou-se a quantidade de 5 gramas de solvente trietanolamina em cada bécker que continha a alíquota do solubilizado.

Após a homogeneização da mistura de cada concentração, transferiu-se o conteúdo em uma cubeta de polietileno de volume 5 mL, para leitura no equipamento espectrofotômetro UV-Vis, marca Shimadzu, modelo 1601 DC, onde foi realizada a leitura de absorbância de cada concentração para construção da curva de calibração. Repetiu-se este procedimento para os corantes ácido (acid orange 67), disperso (disperse blue 56) e reativo (reactive blue 160).

**Tabela 4.4.** Concentrações de alíquotas do solubilizado (LIP+corante) para curva de calibração do corante ácido, disperso e reativo.

<b>Massa Solvente</b>	<b>Alíquotas do solubilizado (mg)</b>		
	<b>(g)</b>	<b>Ácido</b>	<b>Disperso</b>
5,0	10	10	40
5,0	20	20	80
5,0	30	30	120
5,0	40	40	160
5,0	50	50	200
5,0	60	60	240
5,0	70	70	280
5,0	80	80	320
5,0	90	90	360
5,0	100	100	400

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados fornecidos na leitura realizada no espectrofotômetro, construiu-se o gráfico da curva de calibração. Utilizando-se o software *Statística 8.0*, pôde-se calcular os coeficientes da equação da reta.

As equações referentes às curvas de calibração para todas as misturas encontram-se na Tabela 4.5. A partir da determinação da equação da reta, foi possível calcular a solubilidade dos corantes: ácido, disperso e reativo nos LIPs em quantidade de concentração (C) em miligrama (mg) de corante por grama (g) de líquido iônico prótico.

**Tabela 4.5.** Equações de retas e os valores dos coeficientes de regressão linear ( $r^2$ ) para cada curva de calibração das misturas. As amostras das alíquotas (LIP+Corante) foram obtidas na temperatura de 80 °C.

LIP	Corante	Equação da Reta $Cd_{g/g}=a * UA+b$	$r^2$
m-2HEAA	Ácido	$8E^{-05} * UA + 1E^{-06}$	0,9928
	Disperso	$4E^{-05} * UA + 7E^{-07}$	0,9931
	Reativo	$4E^{-05} * UA - 6E^{-07}$	0,9934
m-2HEAPr	Ácido	$8E^{-05} * UA - 9E^{-06}$	0,9928
	Disperso	$4E^{-05} * UA + 4E^{-07}$	0,9924
	Reativo	$4E^{-05} * UA - 3E^{-06}$	0,9919
m-2HEAB	Ácido	$1E^{-04} * UA - 2E^{-05}$	0,9918
	Disperso	$5E^{-05} * UA - 2E^{-06}$	0,9889
	Reativo	$4E^{-05} * UA - 3E^{-06}$	0,9919
m-2HEAPe	Ácido	$8E^{-05} * UA - 8E^{-07}$	0,9938
	Disperso	$4E^{-05} * UA - 8E^{-07}$	0,9919
	Reativo	$7E^{-05} * UA + 2E^{-06}$	0,9930

Onde:  $Cd_{g/g}$  = concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP; UA = a média da triplicata da absorvância .

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.7.1 Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs sintetizados

A partir dos resultados das concentrações obtidos pelas equações das retas, Tabela 4.5, determinou-se a fração mássica de corante contida nas alíquotas.

A fração mássica de corante ( $W_{diluição}$ ) na alíquota (LPI+corante) foi calculada a partir da Equação 4.1.

$$W_{diluição} = \frac{Cd_{g\ g-1}}{Cd_{\frac{g}{g}} + 1} \quad (4.1)$$

A fração mássica de corante contida na mistura ( $W_{experimental}$ ) foi calculada a partir da Equação 4.2.

$$W_{experimental} = \frac{P_{(Base+LIP+Corante)} \times W_{diluição}}{P_{(LIP+Corante)}} \quad (4.2)$$

Em que  $P_{(Base+LI+Corante)}$  é a somatória do peso da base trietanolamina, do LIPs e do corante;  $P_{(LI+Corante)}$  é o peso da alíquota (LIPs+corante).

A partir da determinação da fração mássica experimental, foi possível calcular a massa de corante ( $M_{corante}$ ) e a massa de LIP ( $M_{LIP}$ ).

O cálculo da Massa de Corante ( $M_{corante}$ ) na alíquota foi determinado a partir da Equação 4.3.

$$M_{corante} = W_{experimental} \times P_{Corante+LIP} \quad (4.3)$$

O cálculo da massa de LIP ( $M_{LIP}$ ) na alíquota em análise foi determinado a partir da Equação 4.4.

$$M_{LI} = (1 - M_{corante}) \times P_{Corante+LIP} \quad (4.4)$$

A concentração da quantidade em grama de corante em um grama de LI ( $C_{g/g}$ ) foi determinada a partir da Equação 4.5.

$$C_{g\ g-1} = \frac{M_{corante}}{M_{LIP}} \quad (4.5)$$

A concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama de LI  $C_{mg/g}$ , foi determinada a partir da Equação 4.6.

$$C_{g.g-1} = C_{g.g-1} \times 1000 \quad (4.6)$$

Ao determinar o resultado da concentração ( $C \text{ mg. g}^{-1}$ ), estabeleceu-se que esta será a medida da solubilidade dos corantes têxteis em LIPs.

Calcularam-se as medidas de solubilidade dos corantes ácido (acid orange 67) , disperso (disperse blue 56) e reativo (reactive blue 160) nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão relatados os resultados da caracterização dos líquidos iônicos com os testes de RMN e TG/DSC, suas propriedades físicas Teor de água, Densidade, Viscosidade e Condutividade Iônica, e as medidas de solubilidade de corantes têxteis em líquidos iônicos práticos, utilizando quatro tipos de líquidos iônicos: m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPr, e três tipos de corantes, de classes Ácido, Disperso e Reativo.

A análise de variância paramétrica (ANOVA) foi aplicada a correlação dos resultados de solubilidade em diferentes temperaturas e verificado o seu resultado aplicando o teste de Tukey ao nível de 95%.

### 5.1. Caracterização dos Líquidos Iônicos Práticos

#### 5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear

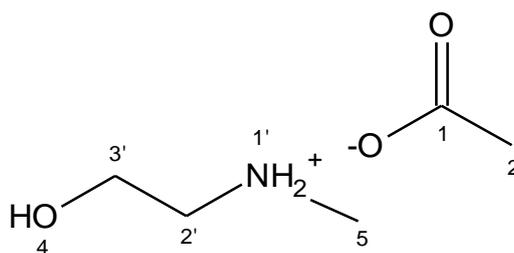
Após a síntese dos LIP, foi empregada a técnica espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , HMBC -  $\delta$  (ppm) e HSQC para confirmar a presença dos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe

Nas Tabelas 5.1 a 5.4 encontram-se esses resultados dos espectros de RMN referentes aos LIPs. Nas Figuras 5.1 a 5.4 apresentam-se as estruturas químicas referentes aos LIPs sintetizados. No Apêndice A encontram-se os espectros de RMN referentes aos LIPs.

**Tabela 5.1.** Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAA.

H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C δ (ppm)	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)		<sub>2J</sub>	<sub>3J</sub>
1	-	180,0	-	-
2	1,93 (s)	25,0	180,0 (C-1)	-
5'	2,64 (s)	33,0	-	52,0 (C-2')
1'	8,21 (s)	-	-	-
2'	3,01 (m)	52,0	58,0 (C-3')	33,0 (C-5)
3'	3,82 (m)	58,0	52,0 (C-2')	-

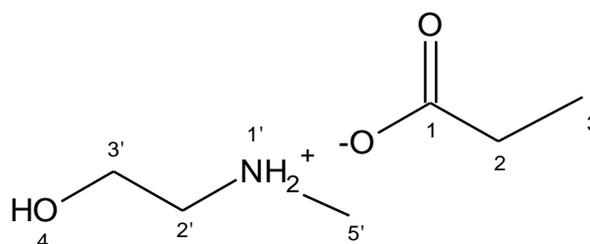
Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás

**Figura 5.1.** Estrutura molecular do LIP m-2HEAA**Tabela 5.2.** Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAPr.

H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C δ (ppm)	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)		<sub>2J</sub>	<sub>3J</sub>
1	-	181,9	-	-
2	2,20 (q, J=7,55)	31,0	10,7 (C-3) 181,9 (C-1)	-
3	1,08 (t, J=7,55)	10,7	31,0 (C-2)	181,9 (C-1)
1'	8,06 (s)	-	-	-
2'	3,03 (m)	51,6	57,1 (C-3')	33,0 (C-5')

3'	3,84 ( <i>m</i> )	57,1	51,6 (C-2')	-
5'	2,64 ( <i>s</i> )	33,0	-	51,6 (C-2')

Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás

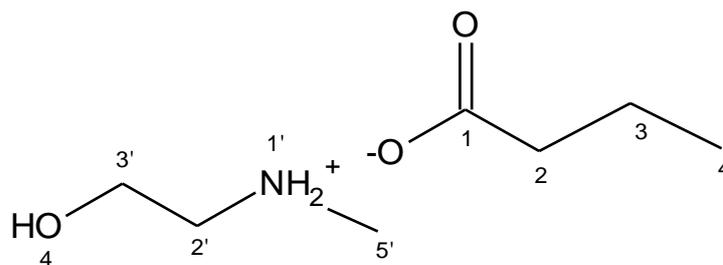


**Figura 5.2.** Estrutura molecular do LIP m-2HEAPr

**Tabela 5.3.** Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAB.

H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)		δ (ppm)	<sub>2</sub> J
1	-	180,0	-	-
2	2,16 ( <i>m</i> )	40,1	180,0 (C-1) 19,8 (C-3)	14,2 (C-4)
3	1,59 ( <i>st</i> , J=7,55)	19,8	40,1 (C-2) 14,2 (C-4)	180,0 (C-1)
4	0,93 ( <i>t</i> , J=7,55)	14,2	19,8 (C-3)	40,1 (C-2)
1'	7,72 ( <i>sl</i> )	-	-	-
2'	3,00 ( <i>m</i> )	51,9	57,5 (C-3')	33,0 (C-5')
3'	3,84 ( <i>m</i> )	57,5	51,9 (C-2')	-
5'	2,62 ( <i>s</i> )	33,0	-	51,9 (C-2')

Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás

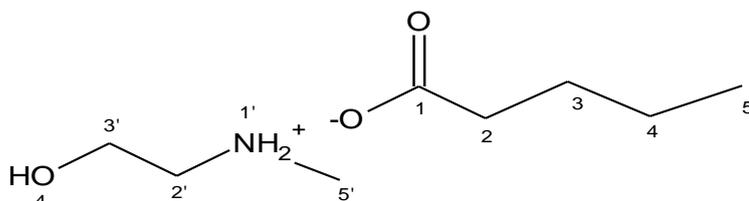


**Figura 5.3.** Estrutura molecular do LIP m-2HEAB

**Tabela 5.4.** Resultados de ressonância Magnética Nuclear para o LI m-2HEAPe.

H/C	<sup>1</sup> H δ (ppm), multiplicidade	<sup>13</sup> C δ (ppm)	HMBC - δ (ppm)	
			<sub>2</sub> J	<sub>3</sub> J
1	-	184,0	-	-
2	2,18 ( <i>t</i> , <i>J</i> = 7,45)	41,1	184,0 (C-1) 31,7 (C-3)	25,6 (C-4)
3	1,53 ( <i>qt</i> , <i>J</i> = 7,45)	31,7	41,1 (C-2) 25,6 (C-4)	184,0 (C-1) 16,4 (C-5)
4	1,31 ( <i>st</i> , <i>J</i> = 7,45)	25,6	31,7 (C-3) 16,4 (C-5)	41,1 (C-2)
5	0,89 ( <i>t</i> , <i>J</i> =7,45)	16,4	25,6 (C-4)	31,7 (C-3)
2'	3,18 ( <i>m</i> )	54,1	60,1 (C-3')	36,0 (C-5')
3'	3,85 ( <i>m</i> )	60,1	54,1 (C-2')	-
5'	2,75 ( <i>s</i> )	36,0	-	54,1 (C-2')

Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.



**Figura 5.4.** Estrutura molecular do LIP m-2HEAPe

### 5.1.2. Termogravimetria (Tg/DSC)

Na análise de Tg/DSC foi determinada a temperatura de decomposição térmica dos líquidos iônicos sintetizados. A temperatura de decomposição dos LIs apresentadas na Tabela 5.5 demonstram que os LIPs sintetizados possuem resultados próximos em seu ponto de degradação. A degradação ocorre em média entre 125 a 225 °C. Esses valores estão condizentes com os estudos de Greaves et al., (2006), em relação às LIPs, que apresentaram resultados variando entre 120 e 360 °C. A análise do teste de DSC confirma também esses valores, considerando um decréscimo apresentado na curva endotérmica da amostra e após a degradação uma forte curva exotérmica, como causa a degradação do LIP e formação de gases oxidativos.

**Tabela 5.5.** Temperatura de degradação (Tg e DSC) dos LI sintetizados

LIPs	Tg (°C)>90%	DSC (°C)
m-2HEAA	126,6 a 197,67	183,72
m-2HEAPr	125,2 a 192,72	182,67
m-2HEAB	131,05 a 204,2	192,25
m-2HEAPe	138,9 a 223,2	191,34

Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

Os resultados obtidos de decomposição térmica e por calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram satisfatórios. Considerando que a temperatura máxima aplicada para determinação da solubilidade no corante foi de 80 °C, bem inferior ao valor de degradação do LIP, garantimos, desta forma, que os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho não se degradaram com relação à temperatura.

### 5.1.3. Teor de água (Karl Fischer)

Os LIPs sintetizados possuem caráter hidrofílico, dessa forma, foi necessário analisar o teor de água.

De acordo com Alvarez et al., (2010), o aumento da cadeia alquila proporciona maior região micelar da molécula, aumentando as características higroscópicas dos LIPs. Foi observado este comportamento nos resultados das análises. Para Widegren et al. (2005), dependendo do teor encontrado de água, isso pode influenciar diretamente nos resultados das análises físico-químicas (viscosidade, densidade e condutividade iônica).

Na Tabela 5.6, encontram-se os valores em percentual de água contidos nos líquidos iônicos próticos.

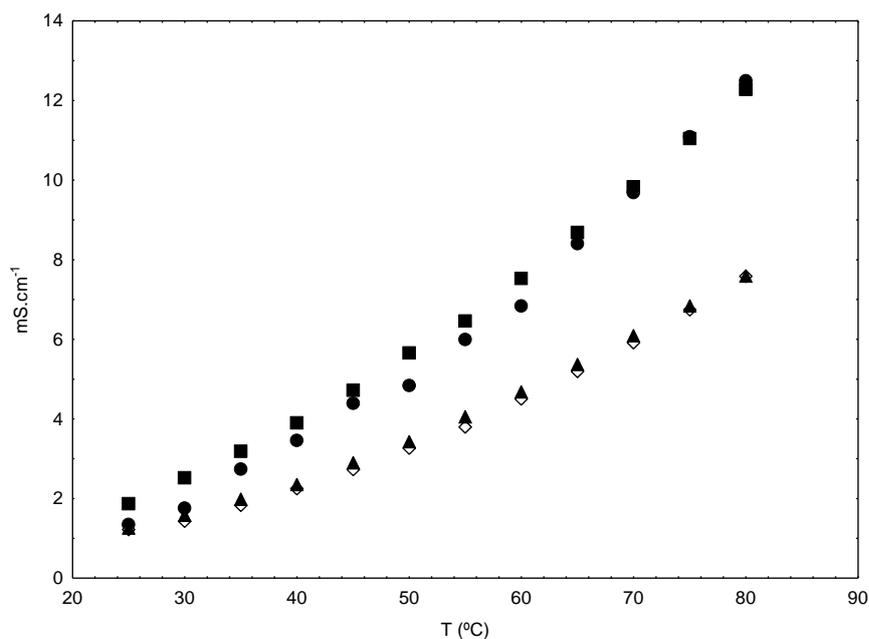
**Tabela 5.6.** Medidas de percentual de água contido nos líquidos iônicos

<b>Karl Fischer</b>	<b>m-2HEAA</b>	<b>m-2HEAPr</b>	<b>m-2HEAB</b>	<b>m-2HEAPe</b>
<b>% Teor de Água</b>	3,83±0,14	4,64±0,08	5,03±0,1	5,89±0,09
<i>Grau de Incerteza</i>	0,0804	0,0488	0,0588	0,0575

Fonte: Elaborado pelo autor. Análise realizada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá

### 5.1.4. Condutividade

Ao realizar este teste, observa-se a tendência de aumento do valor da Condutividade com o aumento da temperatura (Figura 5.5). Este fator é fortemente influenciado pela interação entre as moléculas, que varia com o aumento da temperatura. Este comportamento foi também observado por Iglesias et al. (2010).



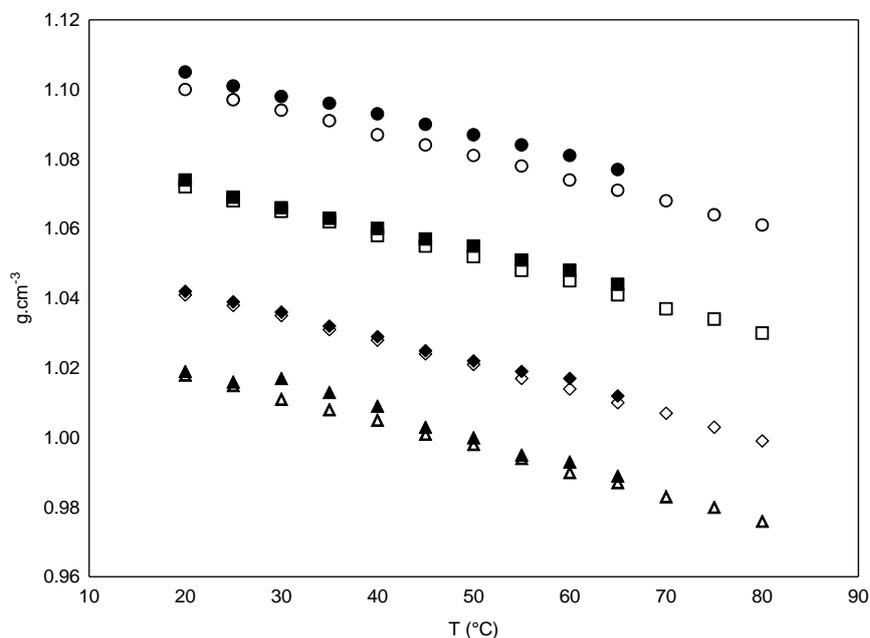
**Figura 5.5.** Curvas de Condutividade ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) obtidas na faixa de temperatura de 25-80 °C [(●) 2HDEAA, (■) 2HDEAPr, (◆) 2HDEAB, (▲) 2HDEAPe].

A cadeia alquila do ânion está relacionada com a condutividade: quanto menor a cadeia, maior a condução. O resultado da análise mostrou que o LIPs m-2HEAA e m-2HEAPr apresentaram valores similares, e os LIPs m-2HEAB e m-2HEAPe, menor condutividade.

### 5.1.5. Densidade

Na Figura 5.6 são apresentados os resultados de densidade em função da temperatura com os dados comparativos de Alvarez et al., (2010). Verificou-se que os resultados de densidade diminuem lentamente à medida que o grupo alquila aumenta o comprimento da sua cadeia. Este comportamento também foi destacado para estes LIPs por (ALVAREZ et al., 2010). Observa-se que os resultados das densidades estão relacionados

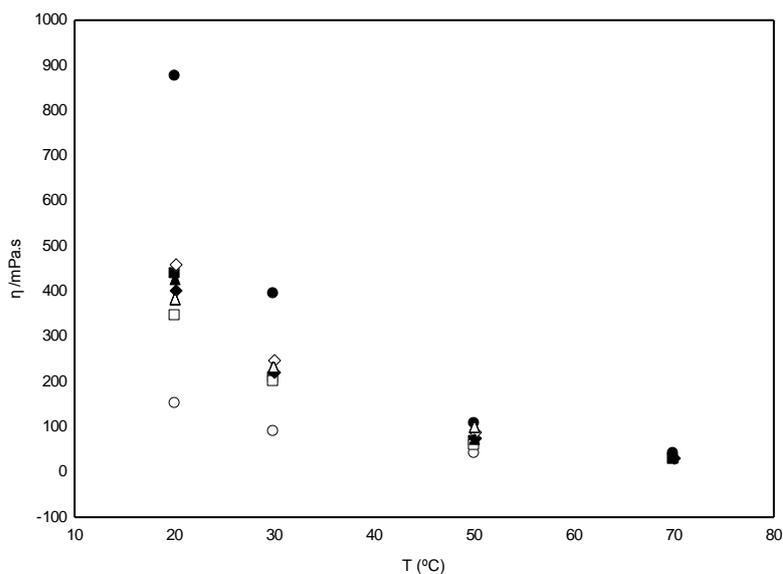
com os ânions, ou seja, quanto menor o anion, maior a densidade, sendo o LIP m-2HEAA com maior densidade seguido sequencialmente pelos LIPs m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.



**Figura 5.6.** Curvas de densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) obtidas na faixa de temperatura de 20-80 °C [(●) m-2HEAA, (○) m-2HEAA Iglesias, 2010, (■)m-2HEAPr, (□)m-2HEAPr Iglesias, 2010; (◆) m-2HEAB, (◇)m-2HEAB Iglesias, 2010, (▲)m-2HEAPe, (△)m-2HEAPe Iglesias, 2010]

### 5.1.6. Viscosidade

A viscosidade é dependente das interações íon-íon, tal como as interações de Van-der-Walls e ligações de Ponte de Hidrogênio. Essas interações e o resultado foram objeto de estudo de Bonhote et al. (1996) que observaram essas interações e a influência da viscosidade com o aumento da cadeia alquila para os LIPs. Os resultados obtidos na Figura 5.7 mostraram pouca variação da viscosidade em relação ao aumento da cadeia alquila dos LIPs m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe. As análises de Alvarez et al. (2010) para esses mesmos LIPs, apresentaram resultados similares. Somente o LI m-2HEAA apresentou um resultado inconsistente para o teste realizado, enquanto que, para Alvarez *et al.* (2010), o resultado foi coerente à literatura sobre viscosidade.



**Figura 5.7.** Curvas de viscosidade ( $\eta$  /mPa.s) obtidas na faixa de temperatura de 20-70 °C [(●) m-2HEAA, (○) m-2HEAA Iglesias, 2010, (■)m-2HEAPr, (□)m-2HEAPr Iglesias, 2010; (◆)m-2HEAB, (◇)m-2HEAB Iglesias, 2010, (▲)m-2HEAPe, (△)m-2HEAPe Iglesias, 2010

## 5.2. Solubilidade

### 5.2.1. Medidas de Solubilidade

Neste tópico serão apresentados e analisados os resultados das medidas de solubilidade dos corantes nos LIPs nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °, a estatística dos resultados pelo desvio padrão ( $\sigma$ ) e a correlação dos resultados pelo método de Tukey.

Para a análise dos resultados de solubilidade consideraram-se os seguintes parâmetros:

**Temperatura:** Independentemente do tipo de corante e do LIPs, houve um aumento da solubilidade do corante no LIP com a temperatura, como esperado. Em todos os casos a maior solubilidade ocorreu na temperatura de 80 °C.

**Ânion:** Não houve influência direta do tamanho da cadeia aniônica em relação à solubilidade para os corantes disperso e reativo nos LIPs.

**Teor de Água:** Maior a cadeia aniônica, menor o teor de água. Esse comportamento é semelhante ao observado na solubilidade dos corantes.

### 5.2.2. Medidas de Solubilidade para o corante ácido nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.

Os resultados das medidas de solubilidade do corante ácido nos líquidos iônicos próticos: m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe são apresentados na Tabela 5.7.

De acordo com os resultados, verifica-se que o aumento da cadeia alquila do ânion diminui a solubilidade a 40° C e, na faixa de 80 °C, todos os LIPs apresentam solubilidade semelhante, mas não existe uma semelhança com relação ao comportamento da temperatura entre a maioria dos LIs como observado na Tabela 5.13 pela avaliação de Tukey.

Destaca-se também que no LIP m-2HEAA, ocorreu menor interferência da temperatura comparada aos demais, necessitando menor energia para atingir seu ponto de solubilidade.

O teor de água influenciou para o corante ácido, como esperado, nos dados de solubilização do corante no LIPs. Quanto menor o teor de água, maior a solubilidade.

**Tabela 5.7. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante ácido por gramas (g) de LIP.**

<i>T</i> °C	$\mu 1$		$\mu 2$		$\mu 3$		$\mu 4$	
	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAA</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAPr</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAB</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAPe</i>	$\sigma$
<b>40</b>	50,88	3,06	25,02	2,34	19,49	2,8	6,40	1,19
<b>50</b>	61,96	0,43	24,88	2,67	22,96	1,32	10,66	1,77
<b>60</b>	63,39	0,22	52,86	4,93	22,04	1,1	38,25	2,6
<b>70</b>	63,13	2,58	56,11	0,15	37,32	7,62	53,78	6,05
<b>80</b>	63,63	0,43	60,37	3,33	59,51	10,01	54,27	3,35

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.2.3. Medidas de Solubilidade para o corante disperso nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.

Os resultados de solubilidade para o corante disperso nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe estão demonstrados na Tabela 5.8.

O corante disperso apresentou uma variação 12 a 16 *mg/g* de solubilidade nas faixas de temperatura de 40 a 80 °C. De acordo com o resultado, verifica-se que, independente das propriedades físico-químicas dos LIPs, não houve influência direta para o corante disperso.

**Tabela 5.8.** Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante disperso por gramas (g) de LIP.

<i>T</i> °C	$\mu 1$		$\mu 2$		$\mu 3$		$\mu 4$	
	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) m-2HEAA	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) m-2HEAPr	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) m-2HEAB	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) m-2HEAPe	$\sigma$
40	12,95	0,06	15,66	0,48	15,46	0,78	12,27	0,65
50	14,79	0,25	15,65	0,32	16,82	0,53	13,64	0,18
60	17,04	0,37	15,95	0,26	16,47	0,29	14,90	0,45
70	17,05	0,60	15,79	0,37	15,57	0,26	14,39	1,08
80	17,65	0,21	16,06	0,45	16,21	0,63	14,22	0,10

Fonte: Elaborado pelo autor

O teor de água não influenciou no resultado, comportamento semelhante também descrito por Salem (2010) para o processo convencional, em que a solubilidade do corante disperso em água é em torno de 5 mg g<sup>-1</sup>, isso devido à estrutura do corante disperso “Antraquinona”, que dificulta a solubilidade do corante.

### 5.2.4 Medidas de Solubilidade para o corante reativo nos LIPs m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.

Na Tabela 5.9 estão demonstrados os resultados de solubilidade do corante reativo nos LIPs: m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe. O teor de água para o corante reativo que possui em sua estrutura química

grupos solubilizantes em água ( $\text{NaSO}_3$ ), influenciou diretamente os resultados de solubilidade. Alvarez et al. (2010) analisou que o teor de água também faz uma interação micelar entre estes LIPs em sua parte hidrofílica catiônica, desta forma validando os resultados para este corante. A temperatura também influenciou na solubilidade, em menor grau para o LI m-2HEAPe, esta variação ocorreu em toda a faixa, porém, mostrou uma maior influência à temperatura de 80 °C

**Tabela 5.9.** Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante reativo por gramas (g) de LIP.

<i>T</i> °C	$\mu 1$		$\mu 2$		$\mu 3$		$\mu 4$	
	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAA</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAPr</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAB</i>	$\sigma$	<i>C</i> (mg g <sup>-1</sup> ) <i>m-2HEAPe</i>	$\sigma$
<b>40</b>	3,20	0,21	1,10	0,37	5,30	0,008	20,87	2,61
<b>50</b>	7,43	0,25	3,65	1,47	7,57	0,09	25,47	1,20
<b>60</b>	8,28	0,27	7,05	0,28	10,44	0,86	27,38	0,67
<b>70</b>	10,78	1,42	11,70	0,32	15,08	0,53	28,15	1,52
<b>80</b>	13,89	0,44	12,17	0,45	25,70	0,05	32,79	0,76

Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Tabelas 1A, 2A, 3A e 4A foram elaborados um resumo da metodologia de cálculo na determinação da solubilidade do corante nos LIPs e as variações estatísticas de desvio padrão e o grau de incerteza entre as amostras.

### 5.2.5. Avaliação estatística dos resultados de solubilidade, análise de variância (ANOVA) e método de Tukey.

A Análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística que permite avaliar afirmações sobre as médias de populações. A análise visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Nas Tabelas de 5.10 a 5.12 verificamos os resultados de variância considerando as médias de triplicata dos dados de solubilidade com relação a temperatura das análises dos LIs propostos.

**Tabela 5.10.** Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante ácido

<i>Modelo</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>
Regressão	12.282,17	3	4.094,05	<b>1,53</b>
Residual	45.345,29	17	2.667,37	
Total	57.627,46	20		

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 5.11.** Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante disperso

<i>Modelo</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>
Regressão	1.210,22	3	403,40	<b>0,901</b>
Residual	7.609,93	17	447,64	
Total	8.820,15	20		

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 5.12.** Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante reativo

<i>Modelo</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>
Regressão	2.488,85	3	829,61	<b>1,284</b>
Residual	10.979,50	17	645,85	
Total	13.468,35	20		

Fonte: Elaborado pelo autor

O teste de Tukey Equação 5.1 tem como base a DMS (diferença mínima significativa), é aplicada para comparar as diferenças entre as médias de todos os tratamentos e apontar quais delas são significativas, o teste declara duas médias significativamente diferentes se o valor absoluto de suas diferenças amostrais ultrapassar o valor de dms

$$dms = q(k, N - k) \sqrt{\frac{QMR}{n}} \quad (5.1)$$

Onde,  $n$  é o número de réplicas do nível,  $q$  é o valor da amplitude estudentizada, cujo valor é encontrado em tabelas em função do número de tratamentos e do número de grau de liberdade do resíduo.  $QMR$  é o quadrado médio residual obtido pelo cálculo da ANOVA, os resultados foram considerados ao nível  $\alpha$  de probabilidade (em geral 5%).

Em outras palavras, rejeitamos a igualdade da média de dois níveis se  $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > F$ .

Considerando o parâmetro temperatura de acordo com a análise de Tukey, verifica-se pela Tabela 5.13 que existe apenas uma igualdade entre os LIs M-2HEAB e M-2HEAPe em relação ao corante ácido.

**Tabela 5.13.** Análise de Tukey para o corante ácido

<b>RESULTADO ENTRE Lis</b>	<b><math> \bar{X}_1 - \bar{X}_2 </math></b>	<b>Dms</b>	<b>Resultado</b>
M-2HEAA - M-2HEAPr	20,93	103,81	$\mu_1 \neq \mu_2$
M-2HEAA - M-2HEAB	35,41	103,81	$\mu_1 \neq \mu_3$
M-2HEAA - M-2HEAPe	34,90	103,81	$\mu_1 \neq \mu_4$
M-2HEAPr - M-2HEAB	14,48	103,81	$\mu_2 \neq \mu_3$
M-2HEAPr - M-2HEAPe	13,97	103,81	$\mu_2 \neq \mu_4$
M-2HEAB - M-2HEAPe	0,51	103,81	$\mu_3 = \mu_4$

Fonte: Elaborado pelo autor

Para o corante disperso de acordo com a Tabela xx não tivemos variação nos resultados, validando a relação entre todos os Lis.

**Tabela 5.14.** Análise de Tukey para o corante disperso

<b>RESULTADO ENTRE Lis</b>	<b><math> \bar{X}_1 - \bar{X}_2 </math></b>	<b>Dms</b>	<b>Resultado</b>
M-2HEAA - M-2HEAPr	0,09	42,53	$\mu_1 = \mu_2$
M-2HEAA - M-2HEAB	0,26	42,53	$\mu_1 = \mu_3$
M-2HEAA - M-2HEAPe	2,51	42,53	$\mu_1 = \mu_4$
M-2HEAPr - M-2HEAB	0,35	42,53	$\mu_2 = \mu_3$
M-2HEAPr - M-2HEAPe	2,42	42,53	$\mu_2 = \mu_4$
M-2HEAB - M-2HEAPe	2,78	42,53	$\mu_3 = \mu_4$

Fonte: Elaborado pelo autor

A avaliação de Tukey para o corante reativo, observa-se que existe apenas uma relação da temperatura entre os Lis M-2HEAA e M-2HEAPr, os resultados são verificados na Tabela 5.15.

**Tabela 5.15.** Análise de Tukey para o corante reativo

<b>RESULTADO ENTRE Lis</b>	<b><math> \bar{X}_1 - \bar{X}_2 </math></b>	<b>Dms</b>	<b>Resultado</b>
M-2HEAA - M-2HEAPr	1,98	51,08	$\mu_1 = \mu_2$
M-2HEAA - M-2HEAB	5,12	51,08	$\mu_1 \neq \mu_3$
M-2HEAA - M-2HEAPe	22,77	51,08	$\mu_1 \neq \mu_4$
M-2HEAPr - M-2HEAB	7,10	51,08	$\mu_2 \neq \mu_3$
M-2HEAPr - M-2HEAPe	24,75	51,08	$\mu_2 \neq \mu_4$
M-2HEAB - M-2HEAPe	17,64	51,08	$\mu_3 \neq \mu_4$

Fonte: Elaborado pelo autor

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho procurou estudar de forma ampla os Líquidos Iônicos Próticos derivados da base Metil Monoetanolamina com a variação da cadeia aniônica. Foram realizadas as sínteses dos LIPs, identificação, análise de suas propriedades físico-químicas e determinação da solubilidade de corantes têxteis nos LIPs sintetizados.

Considerando os objetivos propostos no presente estudo, concluem-se as seguintes premissas:

1. A identificação dos LIPs por espectroscopia via RMN demonstrou que a condução das sínteses dos LIPs foi adequada, visto que comprovou a identidade dos mesmos;
2. A partir dos resultados das análises termogravimétricas, verificou-se não ocorrer degradação térmica dos LIPs nas temperaturas consideradas para estudo;
3. O aumento do teor de água presente no LIP ocasiona o decréscimo da viscosidade;
4. Quanto maior a cadeia aniônica do LIP, maior a sua hidrofibilidade;
5. O acréscimo da temperatura aumenta a condutividade iônica dos LIPs;
6. A viscosidade e a densidade dos LIPs sintetizados decrescem com o aumento da temperatura;
7. As propriedades físico-químicas dos LIPs estudadas foram semelhantes ou coincidentes com os resultados na literatura.
8. A temperatura influencia diretamente os resultados de solubilidade no intervalo considerado para os corantes ácido e reativo, com um maior grau de solubilidade na faixa de 60 a 80°C, e verifica-se pouca influência para o corante disperso. Este comportamento tem uma relação direta em relação à solubilidade, pois o aumento da temperatura diminui a viscosidade e densidade do LIP.
9. Verifica-se que o teor de água presente no LIP influencia diretamente a solubilidade quando aplicado em corantes com grupos solubilizantes na sua estrutura química (corantes ácido e reativo) e pouca influência para o corante disperso. Ainda em relação ao LIP, o

teor de água relaciona-se com a fase lamelar, em que a molécula de água interage com o LIP e a micela é agregada à parte catiônica, que é hidrófila.

Nesta análise, podemos ainda considerar que um dos principais fatores para que tenhamos a realização de tingimento é uma interação entre corante, fibra têxtil e o solvente condutor. Neste caso, a utilização de Líquidos Iônicos substituindo a água apresenta resultados promissores de solubilidade dos corantes têxteis em LIPs e, desta forma, estes dados obtidos representam uma contribuição no desenvolvimento de processos alternativos de tingimento têxtil.

Tendo como base os resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros foram definidas:

- Verificar a influência do teor de água nas medidas realizadas;
- Estudo da solubilidade de outras classes de corantes têxteis (direto e catiônico) nos LIPs utilizados neste trabalho, bem como ampliar a faixa de temperatura para estudo;
- Proceder o tingimento de fibras têxteis utilizando os LIPs sintetizados, visando a promover a substituição da água no processo de tingimento têxtil;
- Verificar a possibilidade de reutilização dos LIPs;
- Estudar a viabilidade econômica dos LIPs no tingimento de fibras têxteis.

## 7. REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção. **Consumo Industrial de Fibras e Filamentos – 1970 a 2010**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/adm/Editor/Document/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202011.pdf> . Acesso em: 17 jan. 2013

ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.

ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processo têxtil. **Química Nova**. 19, 03, 320-330p, 1996.

ALVAREZ V.; DOSIL, N., GONZALEZ-CABALEIRO, R., MATTEDI, S. MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J.M. **Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 55, pp. 625-632, 2010.

ANASTAS, P., EGHBALI, N. **Green Chemistry: Principles and Practice**. Chemical Society Reviews, v. 39, pp. 301-312, 2010

ARAÚJO, M., CASTRO, E.M.M. **Manual de engenharia têxtil**. In: ARAÚJO, M.Tingimento. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 1648, 1984

BAGNO, A., BUTTS, C., CHIAPPE, C., D'AMICO, F., LORD, J. C. D., PIERACCINI, D., RASTRELLI, F. **The effect of the anion on the physical properties of trihalide-based N,N-dialkylimidazolium ionic liquids**. Organic & Biomolecular Chemistry, v. 3, pp. 1624-1630, 2005.

BICAK, N. **A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate**, Journal of Molecular Liquids, pp. 116, 15–18, 2005

BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 159-202, mar.2009.

BONHOTE, P., DIAS, A. P., PAPAGEORGIOU, N., KALYANASUNDARAM, K., GRATZEL, M. **Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts**. Inorganic Chemistry, v. 35, pp. 1168-1178, 1996.

CHEN, J., JIAN, Y., WANG, N., YI, B. **Method for modifying and dyeing wool surface, involves treating wool with ionic liquid at preset conditions, followed by dyeing, filtering, washing, dewatering and drying treated wool, and recycling ionic liquid by adding de-ionized water**: Hunan Inst Eng; Yiyang Longyuan Textile Co Ltd. Patente número CN102277754-A, 28 jun 2011, 14 dez. 2011.

COTA, I. GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA **New short aliphatic chain ionic liquids: Synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations**. Journal of Physical Chemistry B, v. 111, pp. 12468-12477, 2007.

DAVIS, J. H. **Task-specific ionic liquids**. Chemistry Letters, v. 33, pp. 1072-1077, 2004.

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. Patente Numero: WO2009024766-A2 ; 17 agosto 2007  
12 maio 2009.

EL SEOUD, O.;KOSCHELLA, A. ;FIDALE, L.;DORN, S.; HEINZE, T., **Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities**, American Chemical Society, pp. 2629 - 2647, 2007.

FREEMANTLE, M. **Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development**. Chemical & Engineering News, v. 76, pp. 32-37, 1998.

\_\_\_\_\_. SWEETENERS FOR IONIC LIQUIDS. **Chemical & Engineering News Archive**, v. 82, pp. 10, 2004.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, pp. 73-78, 2000

GHAREHBAGHI, M.; SHEMIRANI, F. **A Novel Method for Dye Removal: Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Extraction (IL-DLLE)**. Clean-Soil Air Water, v. 40, n. 3, pp. 290-297, 2012.

GHASEMI, S., RAHIMNEJAD, S., SETAYESH, S. R., HOSSEINI, M., GHOLAMI, M. R. **Kinetics investigation of the photocatalytic degradation of acid blue 92 in aqueous solution using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared in an ionic liquid**. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, v. 34, pp. 55-76, 2009.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. **Protic ionic liquids: Properties and applications**. Chemical Reviews, v. 108, n. 1, pp. 206-237, 2008..

GREAVES, T. L., WEERAWARDENA, A., FONG, C., KRODKIEWSKA, I., DRUMMOND, C. J. **Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties** Journal of Physical Chemistry B, v. 110, pp. 26506-26506, 2006.

HIRAO, M.; SUGIMOTO, H.; OHNO, H. **Preparation of novel room-temperature molten salts by neutralization of amines**. Journal of the Electrochemical Society, v.147, pp. 4168-4172, 2000.

KNITTEL, D.; SCHOLLMEYER, E. **Process to dye man-made or natural fibres in which the dye is applied as an 'ionic fluid'**: Deut Textilforschungszentrum Nord-West Patente Número DE102006040075-A1,

28 agosto 2006, 20 março 2008.

KROSSING, I., SLATTERY, J. M., DAGUENET, C., DYSON, P. J., OLEINIKOVA, A., WEINGAERTNER, H. **Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies.** Journal of the American Chemical Society, v. 129, pp. 11296-11296, 2007.

LI, D., WANG, Z., WANG, L., XU, X., ZHANG, H. **Ultrasonic Extraction Coupled with Capillary Electrophoresis for the Determination of Azo Dyes in Lipsticks Using Ionic Liquid as Dynamic Coating and Background Electrolyte.** Chinese Journal of Chemistry, v. 29, pp. 147-152, 2011.

LOPEZ-MARTIN, I., BURELLO, E., DAVEY, P. N., SEDDON, K. R., ROTHENBERG, G. **Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: A descriptor modelling study.** Chemphyschem, v. 8, pp. 690-695, 2007.

LOVEJOY, K. S., LOU, A. J., DAVIS, L. E., SANCHEZ, T. C., IYER, S., CORLEY, C. A., WILKES, J. S., FELLER, R. K., FOX, D. T., KOPPISCH, A. T., DEL SESTO, R. E. **Single-Pot Extraction-Analysis of Dyed Wool Fibers with Ionic Liquids.** Analytical Chemistry, v. 84, pp. 9169-9175, 2012.

MACFARLANE, D. R., PRINGLE, J. M., JOHANSSON, K. M., FORSYTH, S., A., FORSYTH, M. Lewis base ionic liquids. **Chemical Communications**, pp. 1905-1917, 2006.

MARCUCCI, M., NOSENZO, G., CAPANNELLI, G., CIABATTI, I., CORRIERI, D., CIARDELLI, G. **Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies.** Desalination, v. 138, pp. 75-82, 2001.

MUNDINGER, A. K. **Resource scarcity and textile production.** Overview Report, Düsseldorf, 2009.

NODA, A., SUSAN, A. B., UDO, K., MITSUSHIMA, S., HAYAMIZU, K., WATANABE, M. **Bronsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes.** Journal of Physical Chemistry B, v. 107, pp. 4024-4033, 2003.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. **Applications of ionic liquids in the chemical industry.** Chemical Society Reviews, v. 37, n. 1, pp. 123-150, 2008

RANKE, J.; JASTORFF, B. **Multidimensional risk analysis of antifouling biocides.** Environmental Science and Pollution Research, v. 7, pp. 105-114, 2000.

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

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Londres: Bookman, 2002.

TOKUDA, H., HAYAMIZU, K., ISHII, K., ABU BIN HASAN SUSAN, M., WATANABE, M. **Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species**. Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 42, 2004.

TOKUDA, H., TSUZUKI, S., SUSAN, M. A. B. H., HAYAMIZU, K., WATANABE, M. **How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties**. Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 39, pp. 19593-19600, 2006.

VENKATARAMAN, K. The Chemistry of synthetic dyes. **The Reactive Dyes**; Academic Press; New York, Vol. VII, 1974

WANG, M., GRAETZEL, C., ZAKEERUDDIN, S. M., GRAETZEL, M. **Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells**. Energy & Environmental Science, v. 5, n. 11, pp. 9394-9405, 2012.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. **Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis**. Angewandte Chemie-International Edition, v. 39, n. 21, pp. 3772-3789, 2000

WELTON, T. **Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis**. *Chem. Rev.* pp 99, 2071–2083, 1999.

WIDEGREN, J. A.; LAESECKE, A.; MAGEE, J. W. **The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids**. Chemical Communications, n. 12, pp. 1610-1612, 2005.

XU, W.; COOPER, E. I.; ANGELL, C. A. **Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities**. Journal of Physical Chemistry B, v. 107, n. 25, pp. 6170-6178, 2003.

YOSHIZAWA, M.; XU, W.; ANGELL, C. A. **Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of  $[\Delta]pK_a$  from aqueous solutions**. J. Am. Chem. Soc., v. 125, pp. 15411-15419, 2003.

ZHAO, D.; LIAO, Y.; ZHANG, Z. **Toxicity of ionic liquids**. Clean-Soil Air Water, v. 35, n. 1, pp. 42-48, 2007.

ZHU, L., ZHOU, Q., ZHENG, J., CHEN, W., CHEN, J., **Processing surface of wool and dyeing at low temperature, comprises processing surface of wool at room temperature by binary solvent composed of ionic liquid and water, washing with water, and dyeing**: Univ Zhejiang Sci Tech Patente número CN102409557-A, 11 nov. 2011, 11 abr. 2012.

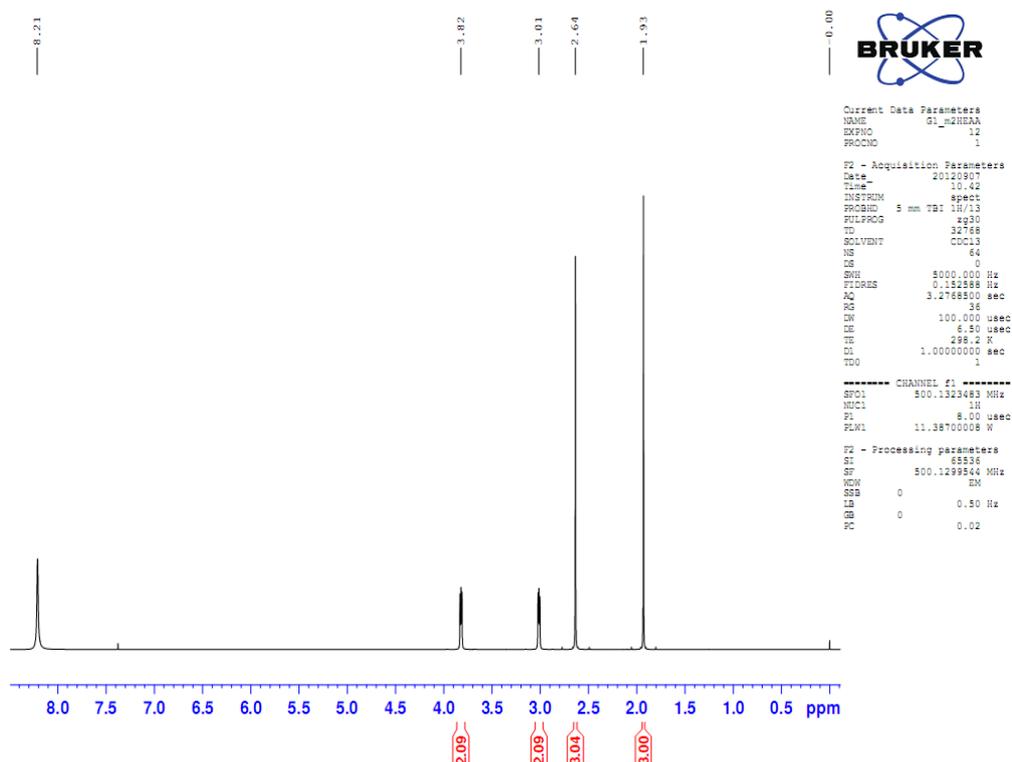
## 8. APÊNDICE

No apêndice estão apresentados os resultados de Ressonância Magnética Nuclear e Termogravimetria (TG/DSC) para os LIP m-2HEAA, m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe.

### 8.1. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAA

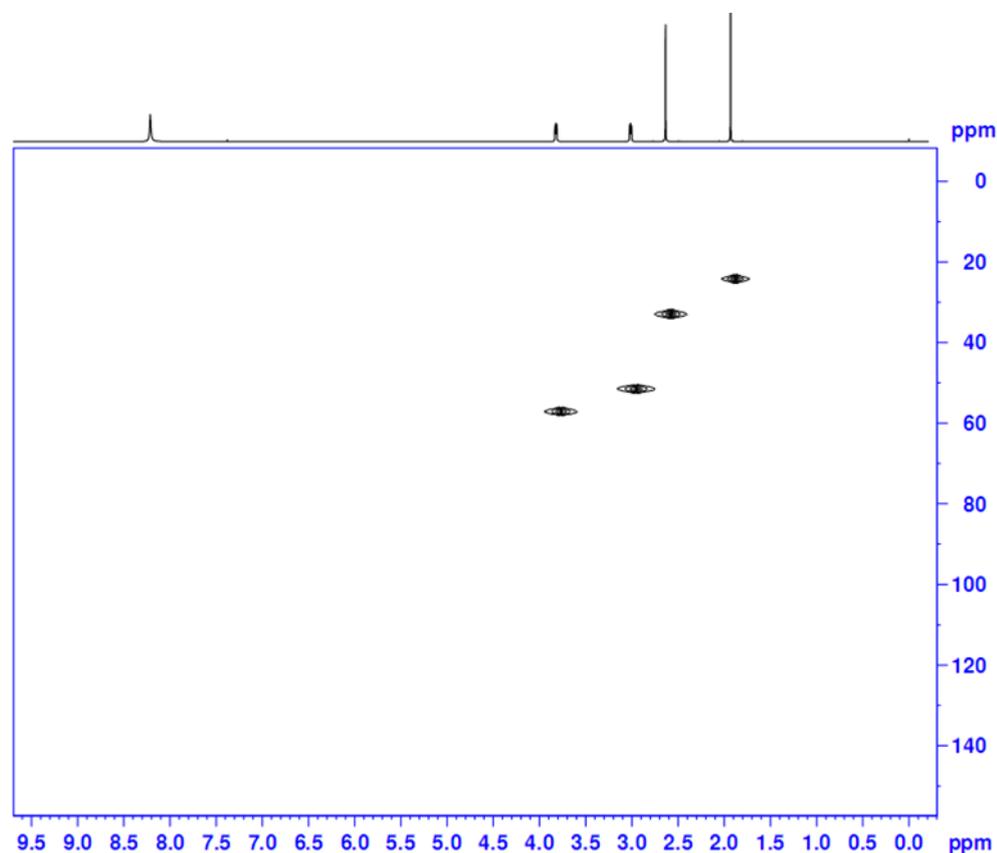
O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  Figura 1A apresentou dois singletos, em  $\delta$  1,93 e  $\delta$  2,64, evidenciando a presença de duas metilas na estrutura, uma (H-2) ligada a um grupo carboxilato, e outra (H-5') mais desblindada, ligada a um grupo amina, respectivamente. Os multipletos observados em  $\delta$  3,01 e  $\delta$  3,82 foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2' e H-3'. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  8,21.

Dessa forma, através dos dados espectrais da substância m-2HEAA, pode-se confirmar que se trata do N-metil-2-hidroxietilamônio.



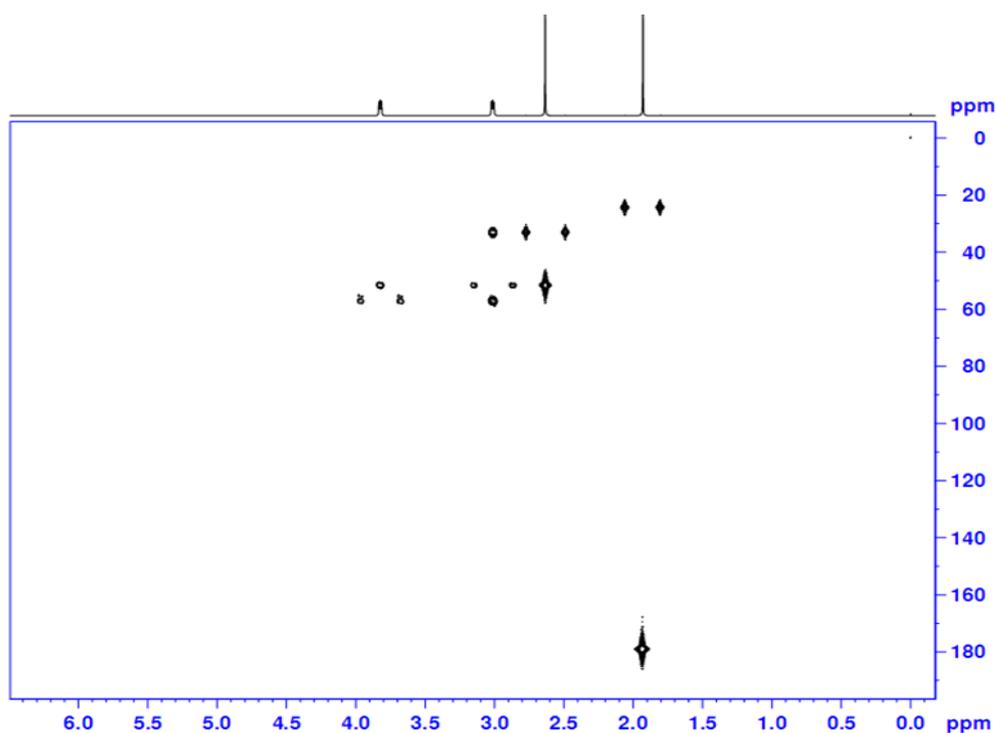
**Figura 1A.** Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de m-2HEAA

Através da análise dos dados do espectro de HSQC, Figura 2<sup>a</sup>, foi possível atribuir os valores de  $\delta$  52,0 para C-2' e  $\delta$  58,0 para C-3'. Além dos carbonos das metilas em  $\delta$  25,0 e  $\delta$  33,0 para C-2 e C-5', respectivamente.



**Figura 2A.** Representação gráfica do espectro de HSQC de m-2HEAA

A correlação observada no espectro de HMBC, Figura 3<sup>a</sup>, entre os sinais  $\delta$  1,93 (H-2) e  $\delta$  180,0 a  ${}_2J$  permitiu a atribuição deste valor a C-1. Ainda foi possível notar a correlação de H-2' ( $\delta$  3,01) com C-3' ( $\delta$  58,0) a  ${}_2J$  e com C-5' ( $\delta$  33,0) a  ${}_3J$ . O sinal em  $\delta$  2,64 do H-5', também apresenta correlação a  ${}_3J$  com C-2' ( $\delta$  52,0) confirmando a presença dos hidrogênios metilênicos mais blindados ( $\delta$  3,01) próximo ao grupo amina.



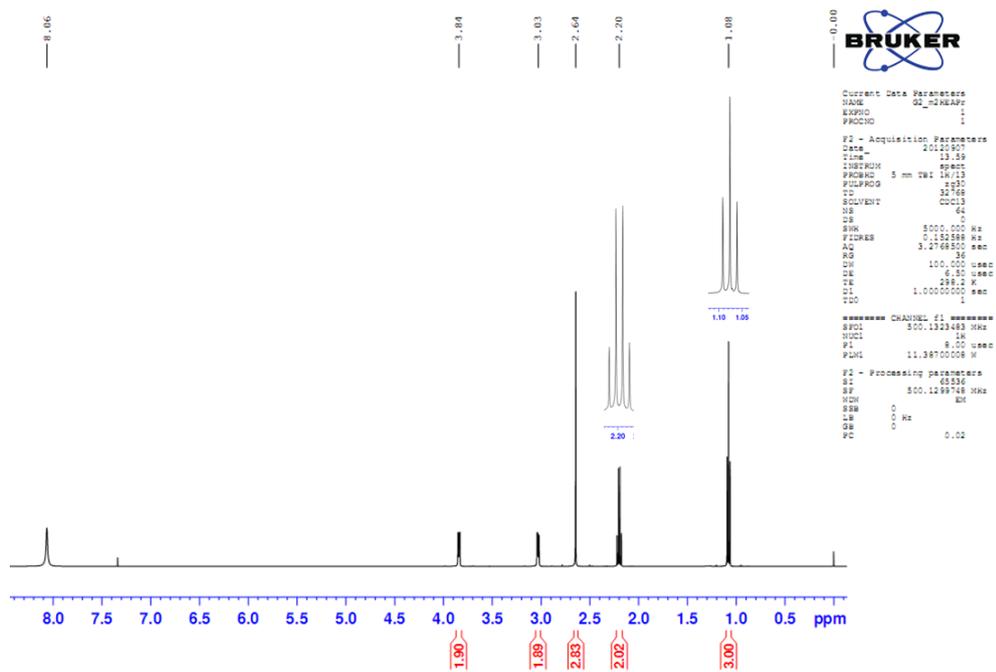
**Figura 3A.** Representação gráfica do espectro de HMBC de m-2HEAA

## 8.2. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAPr

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , Apêndice, Figura 4<sup>a</sup>, apresentou sinal para duas metilas, como um singleto em  $\delta$  2,64 e um quadrupeto em  $\delta$  2,20, evidenciando a presença de um grupo amino ligado à mais desblindada (H-5') e a outra na posição beta, a um grupo carboxilato.

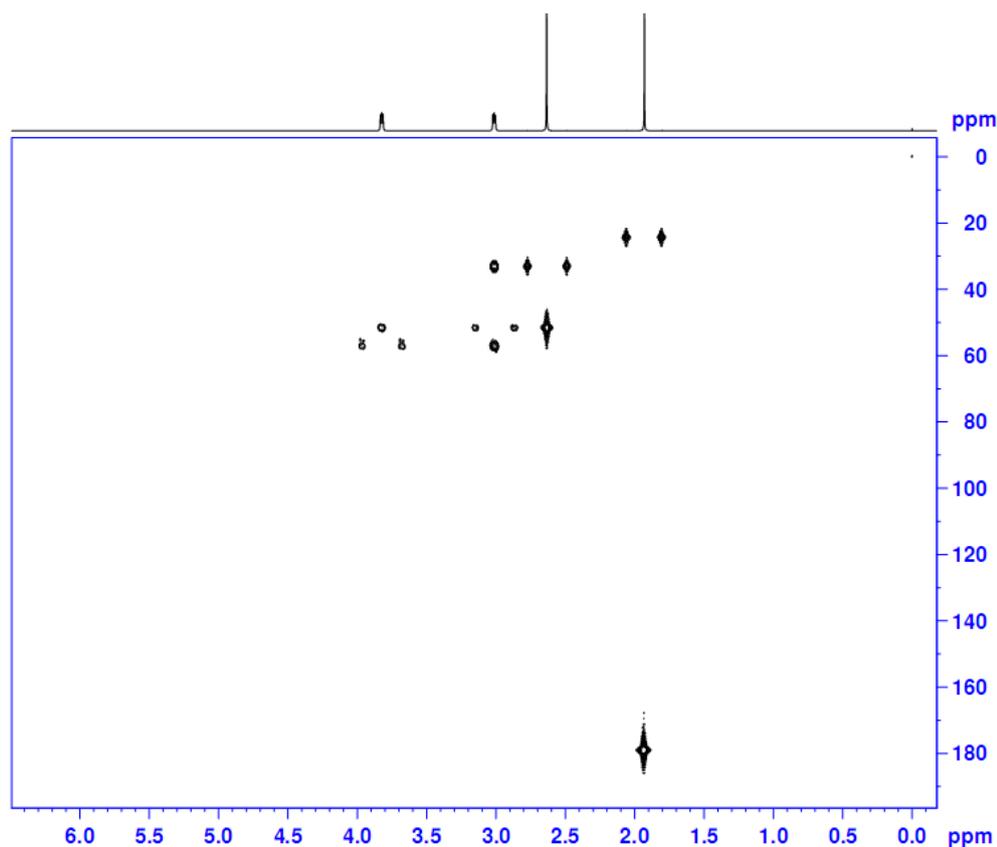
Os multipletos observados em  $\delta$  3,03 e  $\delta$  3,84 foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2' e H-3'. O sinal observado em  $\delta$  2,20 como quadrupeto foi atribuído ao hidrogênio alfa do grupo carboxila. A presença dos hidrogênios da amina foi confirmada pelo singleto com deslocamento em  $\delta$  8,06.

Os dados espectrais da substância m2HEAPr são compatíveis para propionato de N-metil-2-hidroxietilamônio. Os resultados de RMN para o LI m-2HAPr são verificados na Tabela 5.2



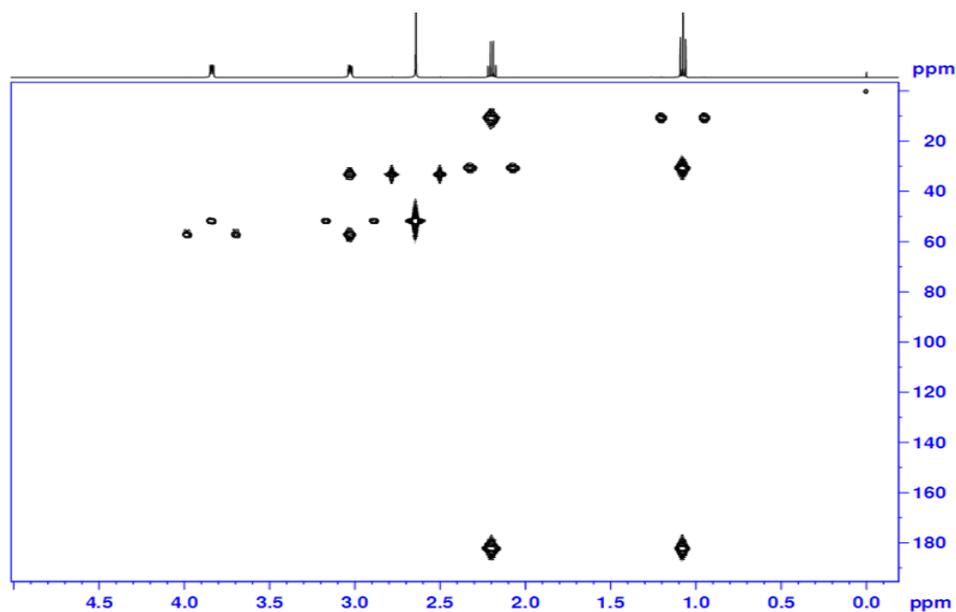
**Figura 4A.** Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de m-2HEAPr

Os deslocamentos químicos dos carbonos foram verificados através da análise do espectro de HSQC, Figura 5A, que permitiu a atribuição dos metilênicos C-2' ( $\delta$  51,6) e C-3' ( $\delta$  57,1) e dos metílicos C-3 ( $\delta$  10,7) e C-5' ( $\delta$  33,0).



**Figura 5A.** Representação gráfica do espectro de HSQC de m-2HEAPr

Os hidrogênios metilênicos H-2 ( $\delta$  2,20) mostraram correlação no HMBC, Figura 6<sup>a</sup>, com a carboxila em  $\delta$  181,9 a  ${}_2J$ . Observou-se também a correlação de H-2' ( $\delta$  3,03) com C-3' ( $\delta$  57,1) a  ${}_2J$  e com C-5' ( $\delta$  33,0) a  ${}_3J$ . O sinal em  $\delta$  2,6 do H-5', também apresenta correlação a  ${}_3J$  com C-2' ( $\delta$  51,6) confirmando a presença do grupo metilênico mais blindado próximo ao grupo amina.

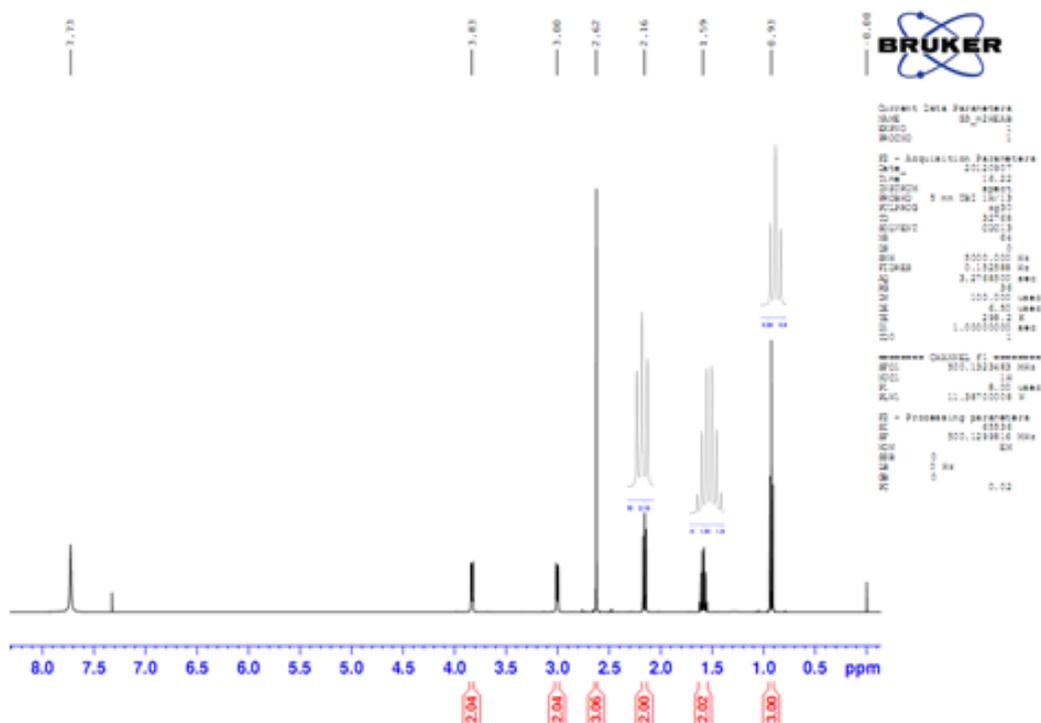


**Figura 6A.** Representação gráfica do espectro de HMBC de m-2HEAPr

### 8.3. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAB.

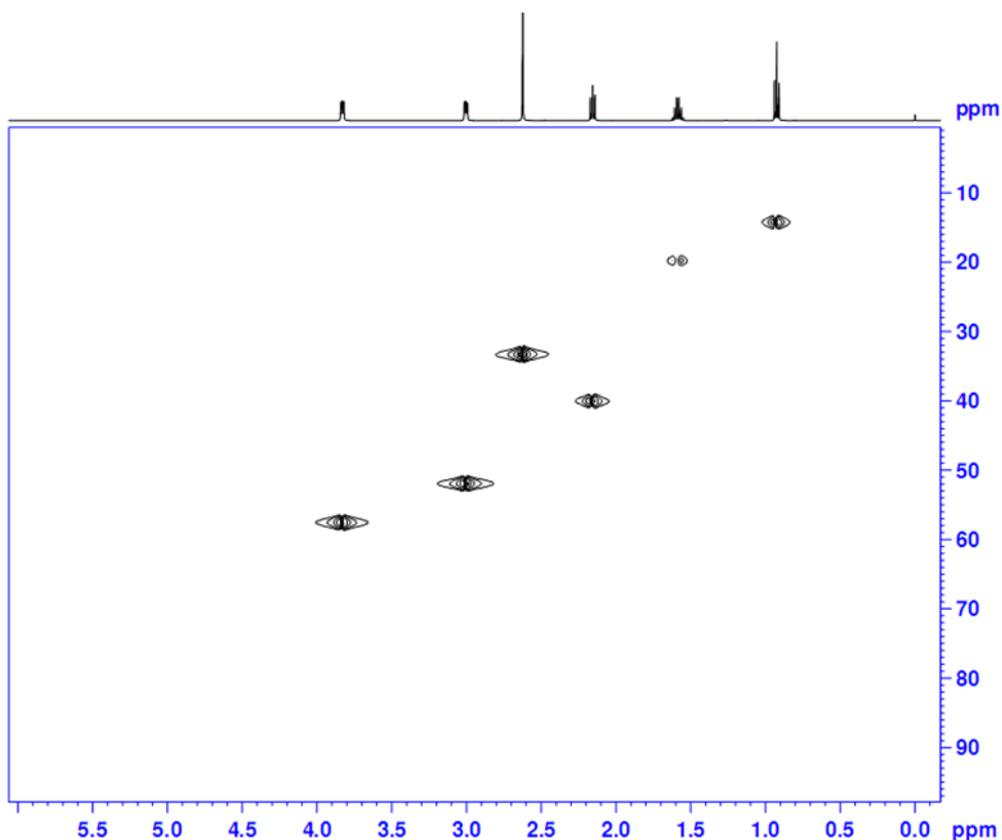
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , Apêndice, Figura 7<sup>a</sup>, mostrou sinais característicos para hidrogênios metílicos como singlete, em  $\delta$  2,62 e tripleto em  $\delta$  0,93, correspondentes a uma metila ( $\delta$  2,62) ligada a um grupo amino e outra ligada ao grupo carboxilato. Os multipletos observados em  $\delta$  3,00 e  $\delta$  3,84 foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2' e H-3'e o multipletto em  $\delta$  2,16 e o sexteto  $\delta$  1,59 foram atribuídos aos hidrogênios alfa e beta ao grupo carboxilato. Os hidrogênios do grupo amino foram confirmados pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  7,72.

Dessa forma, através dos dados espectrais da amostra m2HEAB, pode-se confirmar que se trata da substância chamada butanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio.



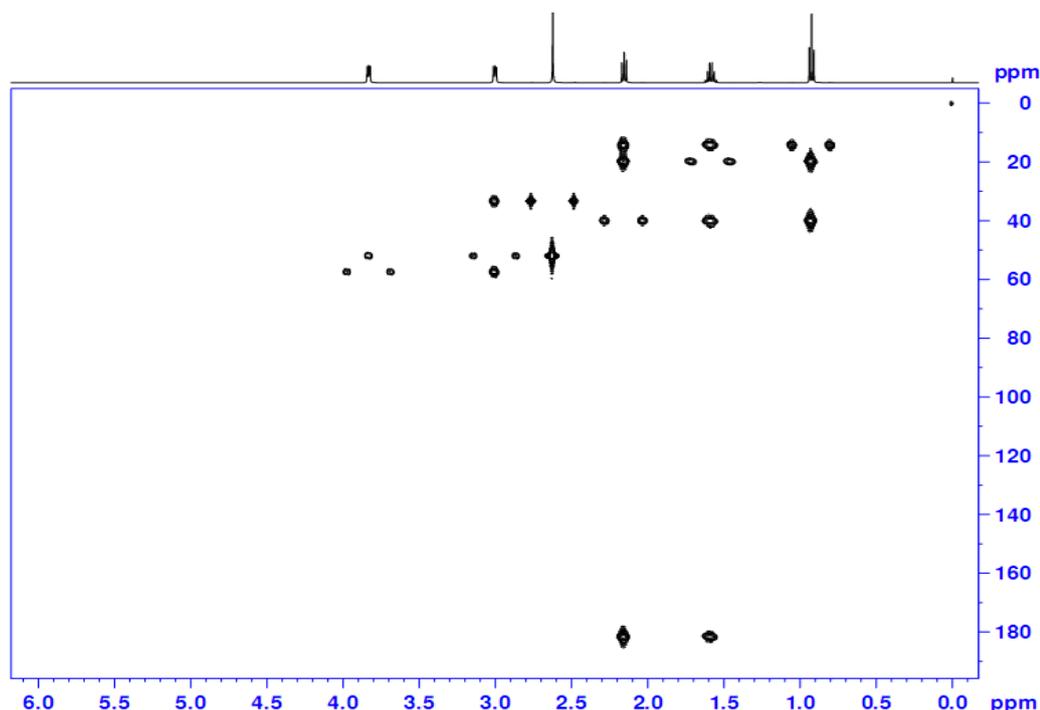
**Figura 7A.** Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de m-2HEAPr

Os dados do espectro de HSQC, Figura 8<sup>a</sup>, possibilitaram a atribuição dos valores de deslocamentos dos carbonos C-2 ( $\delta$  40,1), C-2' ( $\delta$  51,9) e C-3' ( $\delta$  57,5). Além das metilas em  $\delta$  14,2 e  $\delta$  33,0 para C-3 e C-5', respectivamente.



**Figura 8A.** Representação gráfica do espectro de HSQC de G3-m2HEAB

A correlação observada no HMBC, Figura 9<sup>a</sup>, para os hidrogênios metilênicos H-2 ( $\delta$  2,16) com a carboxila ( $\delta$  180,0) a  ${}_2J$  e com a metila C-4 (14,2), confirmou a atribuição dos valores de deslocamentos realizada para este grupo. Foi possível observar ainda a correlação de H-2' ( $\delta$  3,00) com C-3' ( $\delta$  57,5) a  ${}_2J$  e com C-5' ( $\delta$  33,0) a  ${}_3J$ . O sinal em  $\delta$  2,62 do H-5'também apresenta correlação a  ${}_3J$  com C-2' ( $\delta$  51,9), confirmando a presença dos hidrogênios metilênicos mais blindados próximo ao grupo amina.



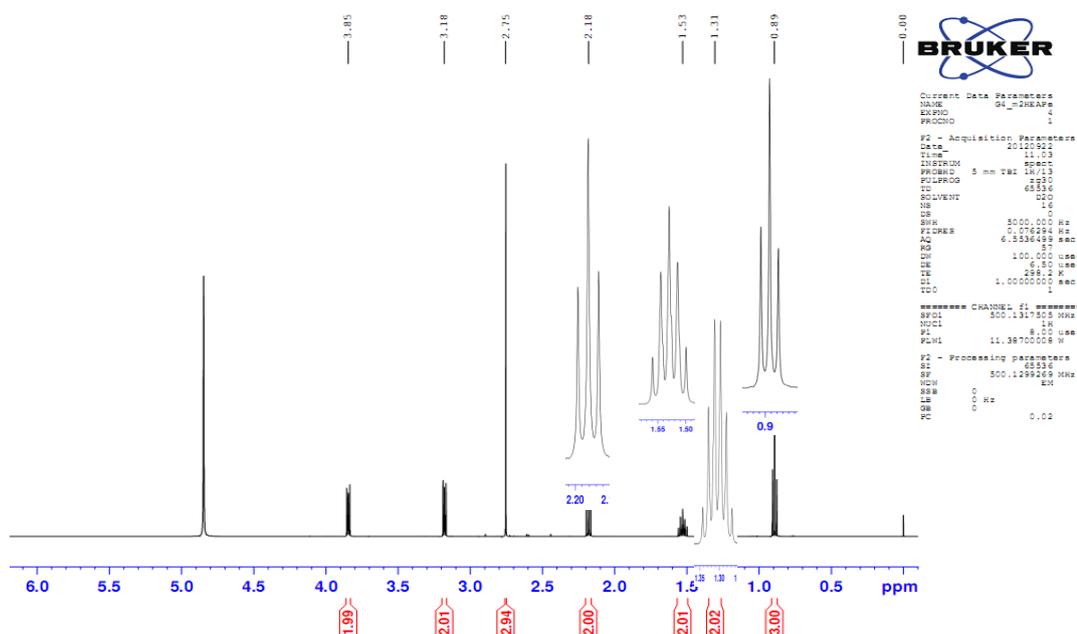
**Figura 9A.** Representação gráfica do espectro de HMBC de G3-m2HEAB

#### 8.4. Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o m-2HEAPe.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , Figura 10<sup>a</sup>, apresentou sinais característicos para duas metilas, como um singleto em  $\delta$  2,75 e um tripleto em  $\delta$  0,89, que foram atribuídos a H-5' e H-5, respectivamente.

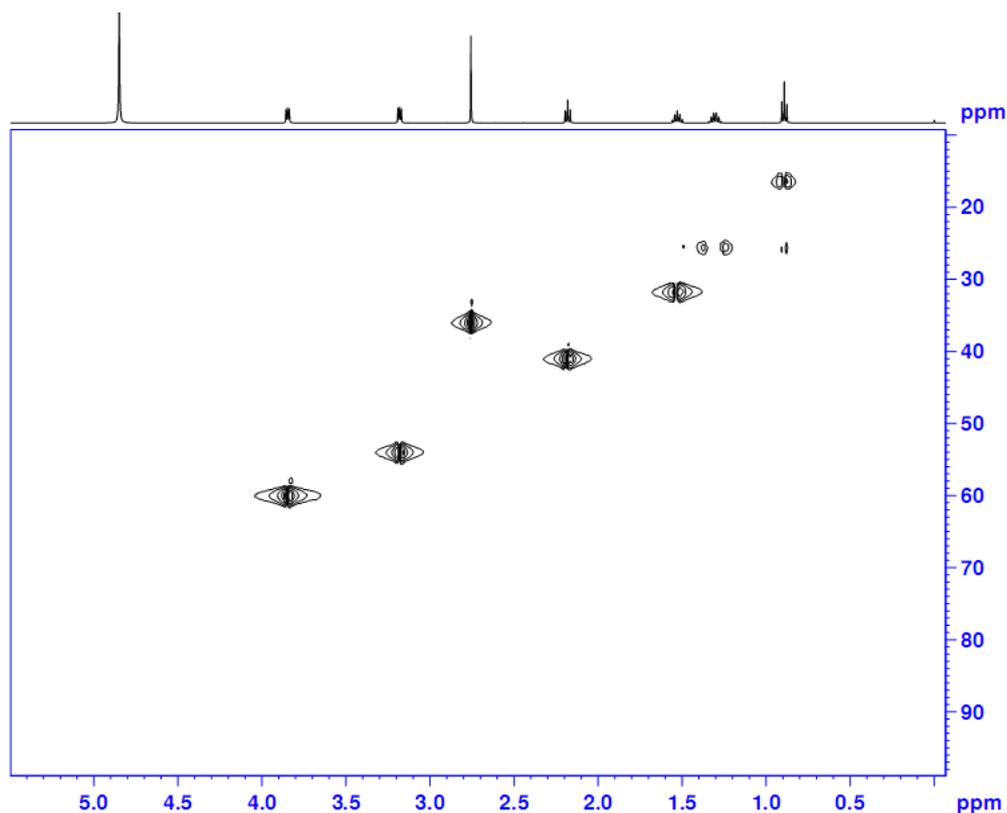
Os multipletos observados em  $\delta$  3,18 e  $\delta$  3,85 evidenciaram a presença de hidrogênios metilênicos nas posições H-2' e H-3', sendo o sinal mais desblindado em  $\delta$  3,85 atribuído aos hidrogênios pertencentes ao carbono ligado a hidroxila. Os hidrogênios metilênicos alfa, beta e gama ao grupo carboxilato apresentaram um tripleto em  $\delta$  2,18, um quintupletto em  $\delta$  1,53 e um sexteto em  $\delta$  1,31, respectivamente. (Plechkova e Seddon, 2008)

Dessa forma, através dos dados espectrais da substância m2HEAPe, pode-se confirmar que se trata do pentanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio. Os resultados de RMN para o LI m-2HAPe são verificados na Tabela 5.4



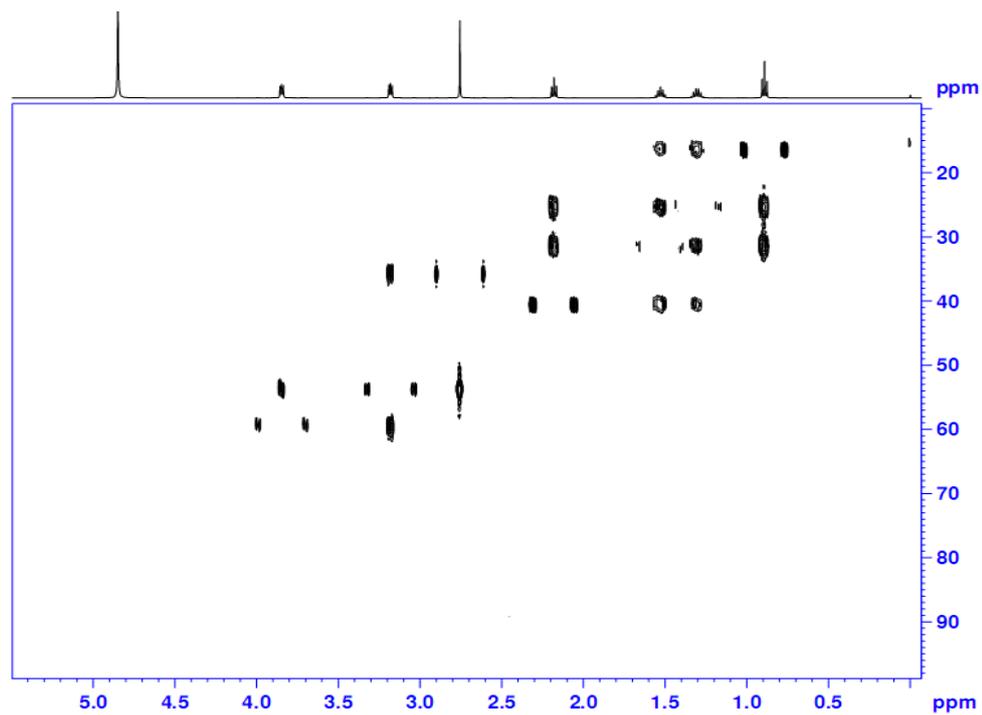
**Figura 10A.** Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de m2HEAPE

Os valores de C-2' e C-3' foram atribuídos através dos dados obtidos no espectro de HSQC, Figura 11A, como  $\delta$  54,1 e  $\delta$  60,1, respectivamente. Também observaram-se os deslocamentos das metilas  $\delta$  16,4 (C-5) e  $\delta$  36,0 (C-5'), além dos carbonos alfa, beta e gama carboxílico em  $\delta$  41,1 (C-2),  $\delta$  31,7 (C-3) e  $\delta$  25,6 (C-4).

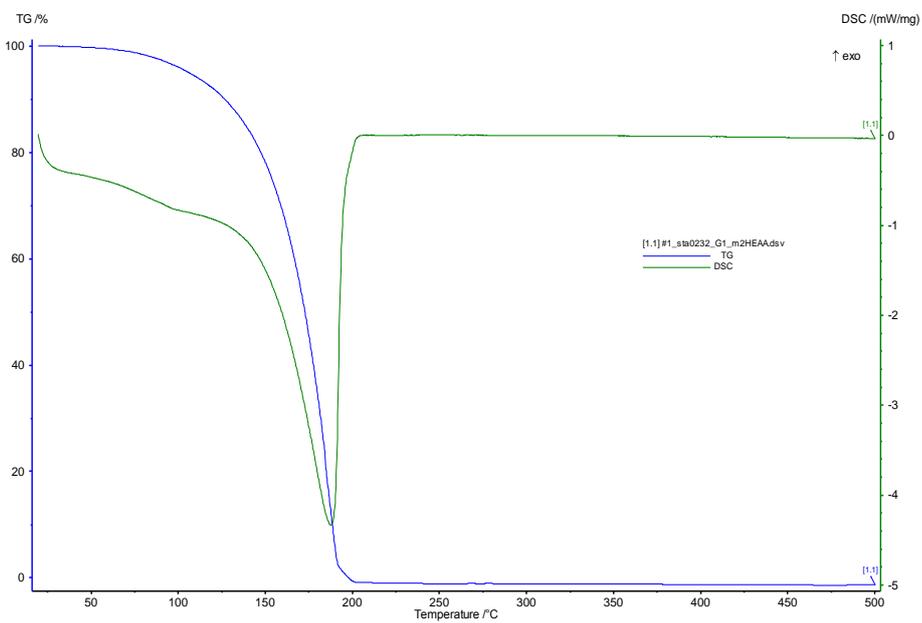


**Figura 11A.** Representação gráfica do espectro de HSQC de m2HEAPe

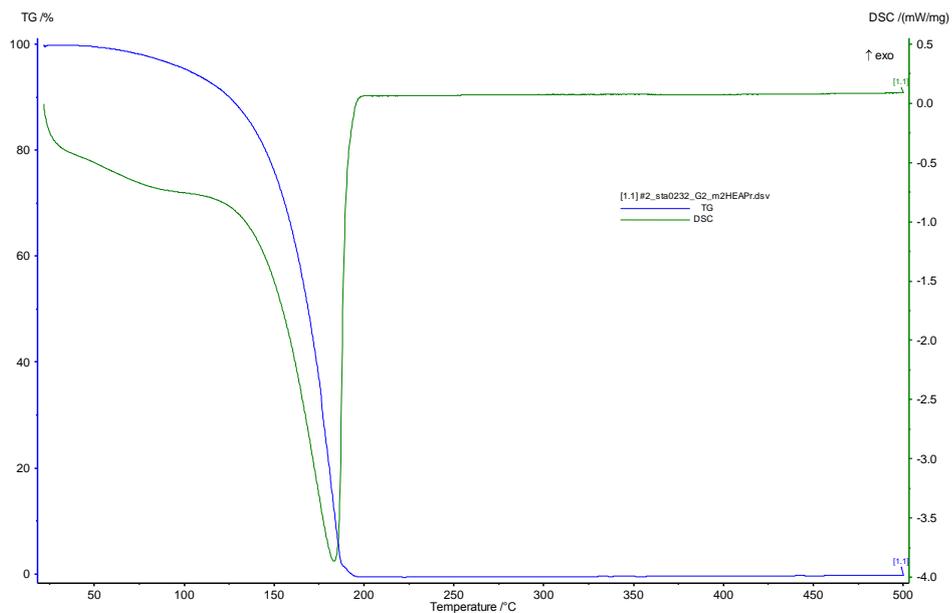
A correlação dos hidrogênios H-2 ( $\delta$  2,18) com o sinal em  $\delta$  184,0 a  ${}_2J$  determinou o valor do deslocamento químico para a carboxila C-1. Ainda foi possível observar no espectro de HMBC, Figura 12<sup>a</sup>, a correlação de H-2' ( $\delta$  3,18) com C-3' ( $\delta$  60,1) a  ${}_2J$  e com C-5' ( $\delta$  36,0) a  ${}_3J$ . O sinal em  $\delta$  2,75 do H-5', apresentou correlação a  ${}_3J$  com C-2' ( $\delta$  54,1), confirmando a atribuição dos deslocamentos químicos realizada para este grupo.



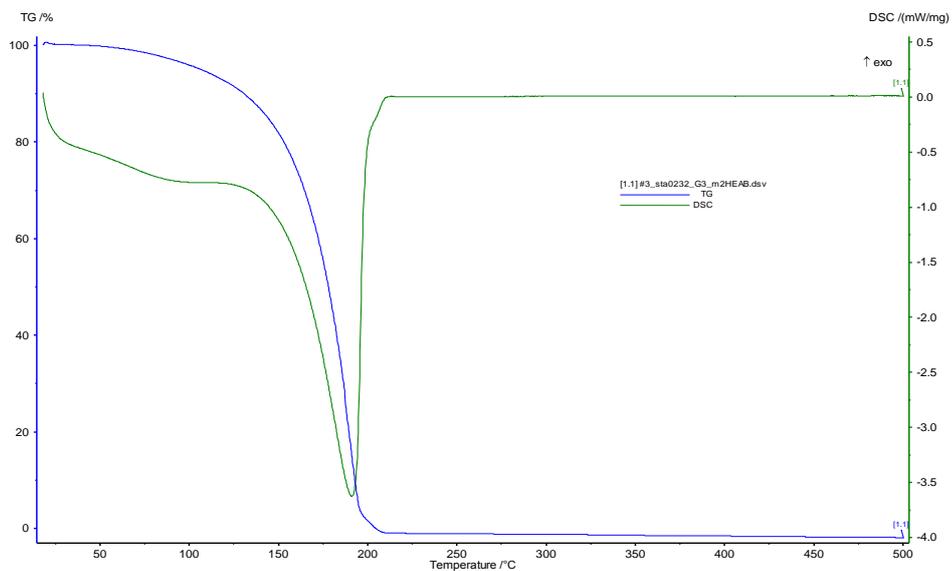
**Figura 12A.** Representação gráfica do espectro de HMBC de m2HEAPe



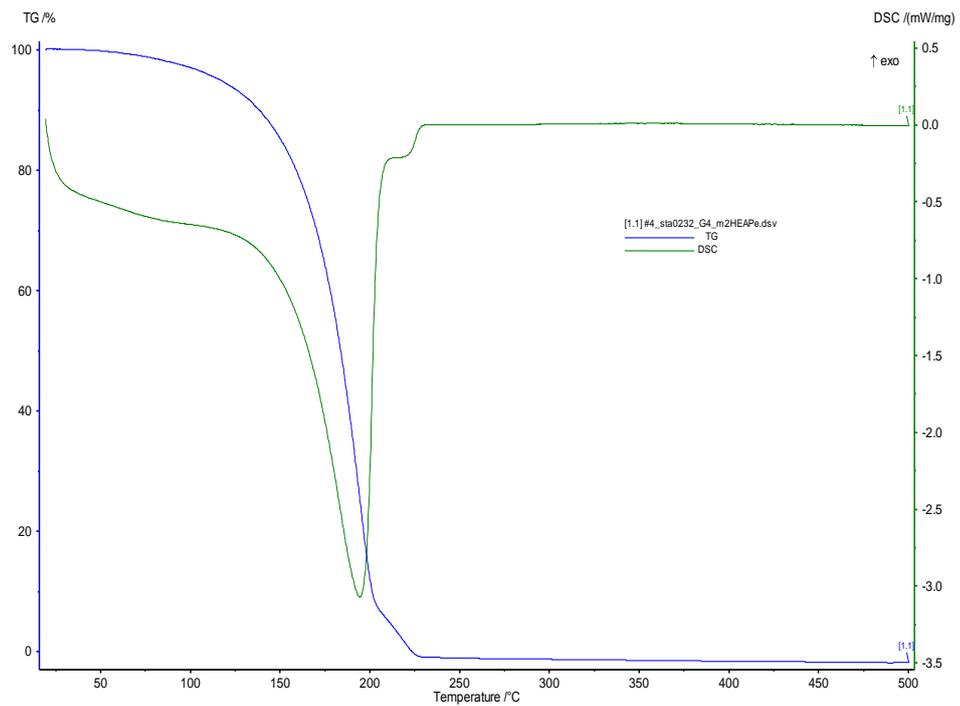
**Figura 13A.** Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAA



**Figura 14A.** Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAPr



**Figura 15A.** Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAB



**Figura 16A.** Representação gráfica do espectro de Tg/DSC para o LI m-2HEAPe

**Tabela 1A** Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C. m-2HEAA

Temperatura (°C)	(UA)	C (g g <sup>-1</sup> )	(W <sub>diluição</sub> )	(W <sub>experimental</sub> )	(M <sub>corante</sub> )	(M <sub>LI</sub> )	C <sub>g/g</sub>	C (mg g <sup>-1</sup> ) média	σ	u
Acetato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante ácido										
40	1,1960	9,67E-05	9,67E-05	4,84E-02	4,84E-04	9,52E-03	5,09E-02	50,88	3,06	1,77
50	1,4430	1,16E-04	1,16E-04	5,83E-02	5,83E-04	9,42E-03	6,19E-02	61,96	0,43	0,25
60	1,4698	1,19E-04	1,19E-04	5,94E-02	5,94E-04	9,41E-03	6,32E-02	63,22	0,22	0,13
70	1,4698	1,19E-04	1,19E-04	5,94E-02	5,94E-04	9,41E-03	6,32E-02	63,13	2,58	1,49
80	1,4949	1,21E-04	1,21E-04	6,04E-02	6,04E-04	9,40E-03	6,43E-02	64,29	0,43	0,25
Acetato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante disperso										
40	0,6542	2,55E-05	2,55E-05	1,28E-02	1,28E-04	9,87E-03	1,29E-02	12,95	0,06	0,03
50	0,7393	2,89E-05	2,89E-05	1,45E-02	1,45E-04	9,86E-03	1,47E-02	14,79	0,25	0,14
60	0,8446	3,31E-05	3,31E-05	1,66E-02	1,66E-04	9,83E-03	1,69E-02	17,04	0,37	0,21
70	0,8209	3,21E-05	3,21E-05	1,61E-02	1,61E-04	9,84E-03	1,64E-02	17,05	0,60	0,35
80	0,8101	3,17E-05	3,17E-05	1,59E-02	1,59E-04	9,84E-03	1,61E-02	17,65	0,21	0,12
Acetato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante reativo										
40	0,1819	6,68E-06	6,68E-06	3,34E-03	3,34E-05	9,97E-03	3,36E-03	3,20	0,21	0,12
50	0,3728	1,43E-05	1,43E-05	7,17E-03	7,17E-05	9,93E-03	7,22E-03	7,43	0,25	0,14
60	0,4275	1,65E-05	1,65E-05	8,27E-03	8,27E-05	9,92E-03	8,34E-03	8,28	0,27	0,16
70	0,5568	2,17E-05	2,17E-05	1,09E-02	1,09E-04	9,89E-03	1,10E-02	10,77	1,42	0,82
80	0,6866	2,69E-05	2,69E-05	1,35E-02	1,35E-04	9,87E-03	1,36E-02	13,89	0,44	0,25

**Tabela 2A** Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C m-2HEAPr

Temperatura (°C)	(UA)	C (g g <sup>-1</sup> )	(W <sub>diluição</sub> )	(W <sub>experimental</sub> )	(M <sub>corante</sub> )	(M <sub>LI</sub> )	C(g g <sup>-1</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> ) média	σ	u
Propionato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante ácido										
40	0,5123	5,00E-05	5,00E-05	2,50E-02	2,50E-04	9,75E-03	2,57E-02	25,68	2,34	1,35
50	0,4934	4,85E-05	4,85E-05	2,43E-02	2,43E-04	9,76E-03	2,49E-02	24,89	2,67	1,55
60	1,1840	1,04E-04	1,04E-04	5,20E-02	5,20E-04	9,48E-03	5,48E-02	54,81	4,93	2,81
70	1,2189	1,07E-04	1,07E-04	5,34E-02	5,34E-04	9,47E-03	5,64E-02	56,36	0,15	0,08
80	1,3080	1,14E-04	1,14E-04	5,69E-02	5,69E-04	9,43E-03	6,04E-02	60,37	3,33	1,92
Propionato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante disperso										
40	0,7400	3,00E-05	3,00E-05	1,50E-02	1,50E-04	9,85E-03	1,53E-02	15,66	0,48	0,27
50	0,7415	3,01E-05	3,01E-05	1,51E-02	1,51E-04	9,85E-03	1,53E-02	15,64	0,32	0,189
60	0,7598	3,08E-05	3,08E-05	1,54E-02	1,54E-04	9,85E-03	1,57E-02	15,95	0,26	0,15
70	0,7501	3,04E-05	3,04E-05	1,52E-02	1,52E-04	9,85E-03	1,55E-02	15,79	0,37	0,21
80	0,7591	3,08E-05	3,08E-05	1,54E-02	1,54E-04	9,85E-03	1,57E-02	16,06	0,45	0,26
Propionato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante reativo										
40	0,120	1,8 E-06	1,8E-06	9,02 E-06	9,01E-06	9,99 E-03	9,02 E-03	1,10	0,37	0,21
50	0,230	6,20E-06	6,20E-06	3,11 E-06	3,108E-05	9,96 E-03	3,11 E-03	3,65	1,47	0,85
60	0,421	1,38E-05	1,38E-05	6,94 E-06	6,946E-05	9,93 E-03	6,99 E-03	7,05	0,28	0,16
70	0,650	2,30E-05	2,30E-05	1,15 E-03	1,15 E-05	9,88 E-03	1,16 E-02	11,69	0,32	0,18
80	0,685	2,44 E-05	2,49E-05	1,22 E-03	1,22 E-05	9,87 E-03	1,23 E-03	12,17	0,45	0,26

**Tabela 3A** Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C. m-2HEAB

Temperatura (°C)	(UA)	C (g g <sup>-1</sup> )	(W <sub>diluição</sub> )	(W <sub>experimental</sub> )	(M <sub>corante</sub> )	(M <sub>LI</sub> )	C(g g <sup>-1</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> ) média	σ	u
Butirato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante ácido										
40	0,5820	3,82E-05	3,82E-05	1,91E-02	1,91E-04	9,81E-03	1,95E-02	19,50	2,80	1,62
50	0,6655	4,66E-05	4,65E-05	2,33E-02	2,33E-04	9,77E-03	2,39E-02	22,96	1,32	0,76
60	0,6239	4,24E-05	4,24E-05	2,12E-02	2,12E-04	9,79E-03	2,17E-02	22,04	1,10	0,63
70	0,7780	5,78E-05	5,78E-05	2,90E-02	2,90E-04	9,71E-03	2,98E-02	31,66	7,62	4,40
80	1,2333	1,03E-04	1,03E-04	5,18E-02	5,18E-04	9,48E-03	5,46E-02	54,66	10,01	5,78
Butirato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante disperso										
40	0,6803	3,20E-05	3,20E-05	1,60E-02	1,60E-04	9,84E-03	1,63E-02	15,45	0,78	0,45
50	0,689	3,25E-05	3,24E-05	1,63E-02	1,63E-04	9,84E-03	1,65E-02	16,82	0,53	0,30
60	0,6989	3,29E-05	3,29E-05	1,65E-02	1,65E-04	9,83E-03	1,68E-02	16,47	0,29	0,16
70	0,7058	3,33E-05	3,33E-05	1,67E-02	1,67E-04	9,83E-03	1,70E-02	15,57	0,26	0,15
80	0,7031	3,32E-05	3,32E-05	1,66E-02	1,66E-04	9,83E-03	1,69E-02	16,21	0,63	0,34
Butirato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante reativo										
40	0,119	1,05E-05	1,05E-05	5,27E-03	5,27E-05	9,95E-03	5,30E-03	5,30	0,008	0,004
50	0,1763	1,51E-05	1,51E-05	7,57E-03	7,57E-05	9,92E-03	7,62E-03	7,57	0,09	0,05
60	0,2509	2,11E-05	2,11E-05	1,06E-02	1,06E-04	9,89E-03	1,07E-02	10,44	0,86	0,49
70	0,3508	2,91E-05	2,91E-05	1,46E-02	1,46E-04	9,85E-03	1,48E-02	15,08	0,53	0,31
80	0,6134	5,01E-05	5,01E-05	2,51E-02	2,51E-04	9,75E-03	2,57E-02	25,69	0,05	0,03

Fonte: Elaborado pelo Autor

**Tabela 4A** Resultados de Solubilidade dos corantes nas temperaturas de 40 a 80 °C.m-2HEAPe

Temperatura (°C)	(UA)	C (g g <sup>-1</sup> )	(W <sub>diluição</sub> )	(W <sub>experimental</sub> )	(M <sub>corante</sub> )	(M <sub>LI</sub> )	C(g g <sup>-1</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> ) média	σ	u
Pentanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante ácido										
40	0,0710	1,27E-05	1,27E-05	6,35E-03	6,35E-05	9,94E-03	6,39E-03	6,39	1,19	0,69
50	0,1760	2,11E-05	2,11E-05	1,06E-02	1,06E-04	9,89E-03	1,07E-02	10,67	1,77	1,02
60	0,8594	7,58E-05	7,57E-05	3,79E-02	3,79E-04	9,62E-03	3,94E-02	38,25	2,60	1,50
70	1,2560	1,07E-04	1,07E-04	5,38E-02	5,38E-04	9,46E-03	5,69E-02	50,57	6,05	3,49
80	1,2450	1,07E-04	1,07E-04	5,34E-02	5,34E-04	9,47E-03	5,64E-02	54,27	3,35	1,93
Pentanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante disperso										
40	0,6237	2,41E-05	2,41E-05	1,21E-02	1,21E-04	9,88E-03	1,22E-02	12,27	0,65	0,37
50	0,6924	2,69E-05	2,69E-05	1,35E-02	1,35E-04	9,87E-03	1,37E-02	13,64	0,18	0,10
60	0,7712	3,00E-05	3,00E-05	1,51E-02	1,51E-04	9,85E-03	1,53E-02	14,90	0,45	0,26
70	0,7881	3,07E-05	3,07E-05	1,54E-02	1,54E-04	9,85E-03	1,56E-02	14,39	1,077	0,62
80	0,7164	2,79E-05	2,79E-05	1,40E-02	1,40E-04	9,86E-03	1,42E-02	14,22	0,10	0,05
Pentanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio com corante reativo										
40	0,5906	4,33E-05	4,33E-05	2,17E-02	2,17E-04	9,78E-03	2,22E-02	20,87	2,61	1,51
50	0,6986	5,09E-05	5,09E-05	2,55E-02	2,55E-04	9,74E-03	2,62E-02	25,47	1,20	0,69
60	0,7467	5,43E-05	5,43E-05	2,72E-02	2,72E-04	9,73E-03	2,79E-02	27,38	0,67	0,39
70	0,7419	5,39E-05	5,39E-05	2,70E-02	2,70E-04	9,73E-03	2,78E-02	28,15	1,52	0,87
80	0,8844	6,39E-05	6,39E-05	3,20E-02	3,20E-04	9,68E-03	3,31E-02	32,79	0,76	0,44

Fonte: Elaborado pelo Autor

