

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

MARIA RENATA MORAES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COM
BASE CATIONICA 2-HIDROXI TRIETILAMÔNIO: SOLUBILIDADE DE
CORANTES TÊXTEIS**

Maringá
Paraná – Brasil
Maiο de 2013

MARIA RENATA MORAES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COM
BASE CATIÔNICA 2-HIDROXI TRIETILAMÔNIO: SOLUBILIDADE DE
CORANTES TÊXTEIS**

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

**Maringá
Paraná – Brasil
Maio de 2013**

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

M827s Moraes, Maria Renata
Síntese e caracterização de líquidos iônicos próticos com base catiônica 2-hidroxi trietilamônio: solubilidade de corantes têxteis / Maria Renata Moraes. -- Maringá, 2013.
100f.: figs., tabs.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Camila da Silva. Co-Orientadores: Prof^o. Dr^o. Vladimir Ferreira Cabral e Prof^a. Dr^a. 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 Processos, 2013.

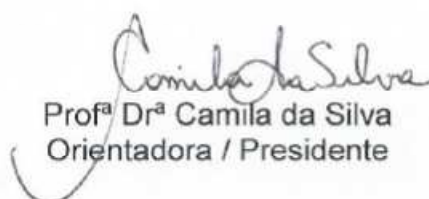
1. Líquidos iônicos próticos. 2. Solubilidade. 3. Corantes têxteis. I. Silva, Camila da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. III. Título.

CDD 21.ed.

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 Maria Renata Moraes 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. Fernando Augusto Pedersen Voll
Membro



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Membro

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria, saúde, vida, pelas bênçãos e por este momento em particular.

À minha família, pelo amor e dedicação que sempre tiveram comigo, meu eterno agradecimento pelos momentos em que estiveram ao meu lado, apoiando-me e fazendo acreditar que nada é impossível.

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

À Prof^a Camila da Silva, pela orientação, confiança depositada neste desafio, comprometimento profissional, pelos ensinamentos transferidos e também por ter tido o privilégio de ser uma de suas primeiras orientandas no PEQ.

Em especial, gostaria de agradecer imensamente o Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, por quem tenho grande admiração, respeito e confiança. Muito obrigada por ter acreditado em mim desde 2011, mesmo considerando minhas dificuldades.

Não poderia esquecer de agradecer ao Prof. Dr. Miguel Angel Duro Iglesias por ter transmitido seus conhecimentos sobre as especificidades desta pesquisa em geral.

Aos companheiros de grupo de pesquisa e aos amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica, obrigada pelo auxílio em momentos de dificuldade, por compartilharem seus conhecimentos e experiências, pela convivência, pela amizade.

A empresa Trutzschler unidade Brasil pela ajuda financeira e por ter acreditado nesta pesquisa.

As empresas Huntsman e Antex pela doação de corantes têxteis.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE TABELA | VII |
| LISTA DE FIGURA | IX |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. OBJETIVO GERAL | 2 |
| 1.1.1. Objetivos Específicos | 2 |
| 1.2. JUSTIFICATIVA..... | 3 |
| 1.2.1. Aspectos Ecológicos do Tingimento..... | 3 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 4 |
| 2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL | 4 |
| 2.1.1. Beneficiamento Têxtil | 6 |
| 2.1.2. Tingimento..... | 6 |
| 2.1.3. Corantes Têxteis | 7 |
| 2.1.4. Generalidades Sobre os Corantes Utilizados na Pesquisa | 11 |
| 2.1.5 Consumo de Água na Indústria Têxtil | 13 |
| 2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS..... | 14 |
| 2.2.1. Classificação dos Líquidos Iônicos..... | 16 |
| 2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SINTETIZADOS..... | 17 |
| 2.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 17 |
| 2.3.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 18 |
| 2.3.3. Karl-Fischer (Teor de Água) | 18 |
| 2.3.4. Condutividade Iônica..... | 19 |
| 2.3.5. Densidade | 19 |
| 2.3.6. Viscosidade | 20 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 3.1. PESQUISAS COM APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL..... | 21 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 4.1. MATERIAIS..... | 24 |
| 4.2. PROTOCOLO DA SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS | 24 |
| 4.2.1. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Acetato (2HTEAA) | 25 |
| 4.2.2. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Propionato (2HTEAPr)..... | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.3. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Butanoato (2HTEAB) | 26 |
| 4.2.4. Síntese 2-Hidroxi Trietilamonio Pentanoato (2HTEAPe) | 27 |
| 4.2.5. Purificação dos Líquidos Iônicos Próticos | 28 |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SINTETIZADOS | 29 |
| 4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 29 |
| 4.4. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS..... | 30 |
| 4.4.1. Teor de Água..... | 30 |
| 4.4.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 30 |
| 4.4.3. Condutividade Iônica | 31 |
| 4.4.4. Densidade | 31 |
| 4.4.5. Viscosidade | 31 |
| 4.5. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE | 32 |
| 4.5.1. Pré-teste de supersaturação da mistura..... | 33 |
| 4.5.2. Realização da Varredura para determinação da curva de calibração | 33 |
| 4.6. CURVA DE CALIBRAÇÃO..... | 35 |
| 4.6.1. Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs sintetizados | 38 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 40 |
| 5.1. ESPECTROSCOPIAS DE RMN ¹ H E ¹³ C..... | 40 |
| 5.2. ANÁLISE TÉRMICA - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) | 44 |
| 5.3. TEOR DE ÁGUA | 45 |
| 5.4. CONDUTIVIDADE IÔNICA..... | 46 |
| 5.5 DENSIDADE | 47 |
| 5.6. VISCOSIDADE..... | 50 |
| 5.7. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE | 51 |
| 5.7.1. Medidas de Solubilidade do corante ácido nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe | 51 |
| 5.7.2. Medidas de Solubilidade do corante Disperso nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe. | 53 |
| 5.7.3. Medidas de Solubilidade do Corante Reativo nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe | 54 |
| 5.7.4. Avaliação estatística dos resultados de solubilidade, análise de variância (ANOVA) e de Tukey..... | 56 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| CONCLUSÕES | 59 |
| 7. PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 61 |
| 8. REFERÊNCIAS..... | 62 |
| APÊNDICES | 74 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Correlação de afinidade química entre algumas fibras têxteis e corantes..... | 9 |
| Tabela 3.1. Pesquisas atuais referentes a líquidos iônicos aplicados na área têxtil. | 21 |
| Tabela 4.1. Especificação dos componentes químicos..... | 24 |
| Tabela 4.2. Concentração da solução supersaturada | 34 |
| Tabela 4.3. Concentrações de alíquotas do solubilizado (LIP+corante) para curva de calibração do corante ácido, disperso e reativo. | 36 |
| Tabela 4.4. Equações da reta e os valores dos coeficientes de regressão linear (R^2)..... | 38 |
| Tabela 5.1. Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HTEAA..... | 40 |
| Tabela 5.2. Espectro de RMN do LIP 2HTEAB..... | 41 |
| Tabela 5.3. Espectro de RMN do LIP 2HTEAB..... | 42 |
| Tabela 5.4. Espectro de RMN do LIP 2HTEAPe..... | 43 |
| Tabela 5.5. Temperatura de degradação dos LIPs..... | 45 |
| Tabela 5.6. Medidas de frações mássicas de água nos LIPs..... | 45 |
| Tabela 5.7. Comparação da diferença dos resultados de densidade dos LIPs 2HTEAPe..... | 49 |
| Tabela 5.8. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante ácido por gramas (g) de LIP..... | 52 |
| Tabela 5.9. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante disperso por gramas de LIP..... | 53 |
| Tabela 5.10. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante reativo por gramas de LIP..... | 55 |
| Tabela 5.11. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante ácido | 56 |
| Tabela 5.12. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante disperso | 57 |
| Tabela 5.13. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante reativo | 57 |
| Tabela 5.14. Análise de Tukey para o corante ácido | 58 |
| Tabela 5.15. Análise de Tukey para o corante disperso | 58 |
| Tabela 5.16. Análise de Tukey para o corante reativo | 58 |
| Tabela C.1. Condutividade Iônica dos LIPs..... | 90 |
| Tabela C.2. Comparação de resultados de condutividade do LIP 2HTEAPe..... | 90 |

| | |
|--|----|
| Tabela D.1. Resultado de densidade dos LIPs. | 91 |
| Tabela E.1. Resultado de viscosidade dos LIPs. | 92 |
| Tabela F.1. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAA | 95 |
| Tabela F.2. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAPr | 96 |
| Tabela F.3. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAB..... | 97 |
| Tabela F.4. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAPe | 98 |
| Tabela G.1. Consumo Industrial Brasileiro de fibras e filamentos (em 1000 toneladas) de 1970 a 2011. | 99 |

LISTA DE FIGURA

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Cadeia Produtiva Têxtil | 5 |
| Figura 2.2. Consumo industrial no Brasil de fibras e filamentos (em 1000 toneladas) no período de 1970 a 2010 | 12 |
| Figura 2.3. Estrutura química do corante ácido..... | 13 |
| Figura 2.4. Estrutura química do corante disperso..... | 13 |
| Figura 2.5. Estrutura química do corante reativo..... | 13 |
| Figura 4.1. Aparato experimental utilizado na síntese dos LIPs..... | 25 |
| Figura 4.2. Líquidos iônicos próticos sintetizados | 28 |
| Figura 4.3. Aparato experimental desenvolvido para coleta dos dados de medidas de solubilidade | 32 |
| Figura 4.4. Foto do aparato experimental desenvolvido para coleta de dados de medidas de solubilidade..... | 33 |
| Figura 4.5. Espectrograma de varredura para os corantes ácido, disperso e reativo medido na temperatura de 80 °C..... | 35 |
| Figura 4.6. Curva de calibração do LIP 2HTEAB - corante disperso..... | 37 |
| Figura 5.1. Estrutura química do LIP 2HTEAA..... | 40 |
| Figura 5.2. Estrutura química do LIP 2HTEAPr..... | 41 |
| Figura 5.3. Estrutura molecular do LIP 2HTEAB..... | 42 |
| Figura 5.4. Estrutura molecular do LIP 2HTEAPe..... | 43 |
| Figura 5.5. Curva de decomposição térmica (%) dos LIPs..... | 44 |
| Figura 5.6. Curva de condutividade iônica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos LIPs..... | 46 |
| Figura 5.7. Curva de Condutividade iônica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos LIPs 2HTEAPe..... | 47 |
| Figura 5.8. Curva de densidade ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dos LIPs nas temperaturas de 20 °C a 80 °C | 48 |
| Figura 5.9. Curva de densidade ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dos LIPs 2HTEAPe | 49 |
| Figura 5.10. Curva de viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) dos LIPs. | 50 |
| Figura 5.11. Resultado de solubilidade do corante ácido nos LIPs | 53 |
| Figura 5.12. Resultado de solubilidade do corante disperso nos LIPs | 54 |
| Figura 5.13. Resultado de solubilidade do corante reativo nos LIPs..... | 55 |
| Figura A.1. Representação gráfica do espectro ^1H do LIP 2HTEAA..... | 75 |
| Figura A.2. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAA..... | 76 |
| Figura A.3. Representação gráfica do espectro HMBC do LIP 2HTEAA..... | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura A.4. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAPr. | 78 |
| Figura A.5. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAPr..... | 79 |
| Figura A.6. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAPr. | 80 |
| Figura A.7. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAB. | 81 |
| Figura A.8. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAB..... | 82 |
| Figura A.9. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAB..... | 83 |
| Figura A.10. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAPe..... | 84 |
| Figura A.11. Representação gráfica de espectro de HSQC do LIP 2HTEAPe..... | 85 |
| Figura A.12. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAPe..... | 86 |
| Figura B.1. Termograma do LIP 2HTEAA. | 87 |
| Figura B.2. Termograma do LIP 2HTEAPr. | 88 |
| Figura B.3. Termograma do LIP 2HTEAB. | 88 |
| Figura B.4. Termograma do LIP 2HTEAPe. | 89 |
| Figura E.1. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAA..... | 92 |
| Figura E.2. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAPr..... | 93 |
| Figura E.3. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAB..... | 93 |
| Figura E.4. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAPe..... | 94 |

Nomenclaturas

| | |
|---------------------|--|
| [2HTEA][A] | 2 Hidroxi Trietanolamina Acetato |
| [2HTEA][Pr] | 2 Hidroxi Trietanolamina Propionato |
| [2HTEA][B] | 2 Hidroxi Trietanolamina Butanoato |
| [2HTEA][Pe] | 2 Hidroxi Trietanolamina Pentanoato |
| A | Ânion Acetato |
| Pr | Ânion Propionato |
| B | Ânion Butanoato |
| Pe | Ânion Pentanoato |
| ABIT | Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção |
| DyStar | DyStar Colours Distribution GmbH |
| LIs | Líquidos Iônicos |
| LIP | Líquido Iônico Prótico |
| LIPs | Líquidos Iônicos Próticos |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| RMN ¹³ C | Ressonância Nuclear Magnética de Carbono 13 |
| RMN ¹ H | Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio |
| TG | Termogravimetria |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| ONGs | Organizações não governamentais |
| D ² O | Óxido de Deutorado |
| KCl | Cloreto de Potássio |
| mS | Milisiemens |
| UV-Vis | Ultravioleta - Visível |

| | |
|-------------------------|---|
| Nm | Nanômetro |
| R^2 | Coeficientes de regressão linear |
| C | Concentração |
| mg | Miligrama |
| g | Gramma |
| $C_{d_{g.g-1}}$ | Concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP |
| UA | Absorbância |
| $W_{diluição}$ | Fração mássica de corante |
| $W_{experimental}$ | Fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+Base) |
| $P_{(Base+LI+Corante)}$ | Somatória do peso da base trietanolamina, do LIPs e do corante |
| $P_{(LI+Corante)}$ | Peso da alíquota (LIPs+corante) |
| $M_{corante}$ | Massa de corante |
| M_{LIP} | Massa de líquido iônico prótico |
| $C_{g.g-1}$ | Concentração da quantidade em grama de corante em um grama LIP |
| $C_{mg.g-1}$ | Concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama LIP |
| HMBC | Correlação Heteronuclear ligação múltipla |
| HSQC | Coerência Quântica Heteronuclear Única |
| PPM | Parte por Milhão |
| μS | Microsiemens |
| ρ | Densidade |

RESUMO

MORAES, Maria Renata. Universidade Estadual de Maringá, Maio de 2013. **Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis em Líquidos Iônicos Próticos com Base Catiônica 2-HIDROXI TRIETILAMONIO**. Orientador: Profa. Dra. Camila da Silva. Coorientadores: Professor Dr. Vladimir Ferreira Cabral e Professora Dra. Silvana Mattedi.

No Brasil, o setor têxtil possui uma grande importância, e vem se preocupando cada vez mais com a conservação dos recursos hídricos, pois são gastos em média 100 litros de água para tingir cada quilo de tecido. Por existir essa preocupação com os recursos hídricos, a referente pesquisa objetivou a síntese de líquidos iônicos próticos a partir da base catiônica 2 hidroxí trietilamônio 2(HTEA), variando-se a base aniônica A-acetato, Pr-propionato, B-butanoato e Pe-pentanoato, que resultou em 4 sínteses. Os LIPs sintetizados foram utilizados para o estudo de medidas de solubilidade de três classes de corantes (ácido, disperso e reativo), analisados nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. As medidas de solubilidade das três classes de corantes nos LIPs (realizadas em espectrofotômetro UV-VIS) tiveram como princípio norteador a substituição da água, que é o meio líquido mais utilizado pela indústria têxtil para solubilização de corantes têxteis, pelos LIPs sintetizados neste trabalho. Durante a pesquisa realizou-se a identificação química dos LIPs através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), que verifica a estrutura do sal iônico. Analisaram-se: o teor de água, as análises térmicas (termogravimetria/TG e calorimetria exploratória diferencial/DSC), condutividade iônica, densidade e viscosidade. De acordo com os resultados obtidos nesses estudos e os resultados obtidos por vários autores com relação às análises acima citadas, constatou-se que apontaram o mesmo comportamento das características de alguns LIPs. Identificou-se uma tendência dos resultados de viscosidade e densidade em diminuir com o aumento da temperatura. O contrário foi observado nas análises de condutividade iônica e de medidas de solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs. Com base nos resultados experimentais, a simplicidade de síntese, o baixo custo, possibilidade de reutilização (reciclagem) e os resultados das medidas de solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs estudados, conclui-se que a substituição da água pelos LIPs na solubilização dos corantes na indústria têxtil

possui um potencial muito promissor, inclusive para substituição no processo de tingimento têxtil.

Palavras-chave: Líquido iônico prótico, solubilidade, corantes têxteis.

ABSTRACT

MORAES, Maria Renata. State University of Maringá, May of 2013. **Solubility measurements of textile dyes in protic ionic liquids with cationic base 2-HYDROXY TRIETHYLAMMONIUM.** Advisor: Professor Dr. Camila da Silva. Co-advisors: Professor Dr. Vladimir Ferreira Cabral and Professor Dr. Silvana Mattedi.

In Brazil the textile sector has a great importance, and has been concerning increasingly with the conservation of hydrous resources, because are spent in average 100 liters of water for each kilo of fabric to dye. Because of this concern with hydrous resources the referring research aimed the synthesis of protic ionic liquids from the cationic base 2-hydroxy triethylammonium 2 (HTEA) varying the anionic base: A-acetate, Pr-propionate, B-butanoate and Pe-pentanoate which resulted in 4 syntheses. The PILs synthesized were used to the study of measurements of solubility of three dyes classes (acid, dispersed and reactive) analyzed in the temperatures of 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C and 80 °C. The measurements of solubility of the three dyes classes in the PILs (performed on a spectrophotometer UV-VIS) had as guiding principle the substitution of water, which is the liquid environment most used by the textile industry to the solubilization of textiles dyes, by the PILs synthesized in this work. During the research was realized the chemical identification of the PILs through the nuclear magnetic resonance (NMR) technique which verifies the structure of the ionic salt. It was analyzed: water content, the thermic analysis (thermogravimetry/TG and differential scanning calorimetry/DSC), ionic conductivity, density and viscosity. The results achieved by many authors regarding the analysis mentioned above pointed the same behavior by the characteristics of some PILs. It was identified a trend of results with the decrease of viscosity and density with the temperature increase, the opposite was observed in the analysis of ionic conductivity and the measures of the solubility of textiles dyes in the PILs. Based on the experimental results, the simplicity of synthesis, low coast, the possibility of reutilization (recycling) and the results of solubility of the textile dyes in the PILs studied, is concluded that the substitution of water by the PILs in the solubilization of dyes in the textile industry has a very promising potential, including the substitution in the textile dyeing process.

Key-words: protic ionic liquid, solubility, textile dyes.

1. INTRODUÇÃO

Nos processos convencionais de tingimento usados nas indústrias têxteis, utilizam-se a fibra, o corante, água e outros produtos auxiliares. Em uma indústria convencional, são em média gastos 100 litros de água para cada quilo de tecido a tingir. Essa quantidade pode ser substancialmente reduzida mas, mesmo assim, é de se notar que a água é um fator determinante na localização de fábricas de tingimento: em locais onde a água possui condições ideais para o tingimento e próximos de rios, para lançar os seus efluentes. A sua qualidade deverá ser bem conhecida e controlada periodicamente pois, caso contrário, poderá causar problemas no tingimento (SALEM, 2010).

Cerca de 125 a 150 litros de água são usados para 1 kg de produto têxtil, produzindo grandes quantidades de águas residuais (KORBAHTI et al., 2008; COUTO, 2009; HAN et al., 2009; MOUSSAVI et al., 2009). A água, em termos de quantidade, é a principal matéria-prima no tingimento têxtil.

À luz da preocupação ambiental, a indústria têxtil tem acelerado os esforços para reduzir ou eliminar o consumo de água em todas as áreas de preparação de fios, tingimento e acabamento (FISIHI et al., 2004).

Devido à real necessidade de eliminar o consumo de água, os custos de tratamentos de afluentes e efluentes, destinação dos resíduos químicos sólidos (lodos), provenientes do processo de tingimento têxtil convencional e não agredir o meio ambiente, houve a necessidade da pesquisa referente à solubilização de corantes têxteis em meio ao líquido iônico (menos poluente) em substituição à água e produtos químicos, a fim de sanar a problemática citada acima.

Portanto, o tingimento menos poluente difere substancialmente do tingimento convencional. A pesquisa prevê a substituição da água que solubiliza os corantes têxteis na indústria têxtil por líquidos iônicos próticos, para diminuir impactos ambientais.

Para entender melhor, líquidos iônicos (LIs) são, por definição, como os sais iônicos que têm um ponto de fusão inferior a 100°C e são formados por íons positivos e negativos. Tipicamente, esses compostos têm excelente estabilidade química e térmica, a pressão de vapor desprezível, e muitos deles são descritos

como amigos do ambiente (ALVAREZ et al., 2010a; ALAVAREZ et al., 2010b; IGLESIAS et al., 2010)

Líquidos iônicos podem ser divididos em duas categorias: líquidos iônicos apróticos e líquidos iônicos próticos. São produzidas por meio de transferência de prótons a partir de um ácido de Bronsted para uma base de Bronsted. Por definição, solventes apróticos não podem doar ligações de hidrogênio e os próticos podem doar a ligação de hidrogênio (H^+ dissociável), ou seja, podem doar H^+ (prótons). Os líquidos iônicos utilizados nesta pesquisa foram os próticos.

Os corantes utilizados no trabalho foram escolhidos de acordo com sua classificação, que remete à afinidade com as fibras mais consumidas mundialmente que são: poliéster, algodão e poliamida. Conseqüentemente, consomem maior quantidade de água em comparação às demais fibras têxteis.

Durante a pesquisa será analisada a solubilidade das classes de corantes ácido, disperso e reativo, em líquido iônico prótico, mantendo a base catiônica: 2 hidroxí trietilamonio variando a base aniônica A-acetato, Pr-propionato, B-butanoato e Pe-pentanoato.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a solubilidade de corantes têxteis em líquidos iônicos próticos e hidrofílicos. Para o alcance desse objetivo será necessário percorrer os seguintes objetivos específicos:

1.1.1. Objetivos Específicos

- i. Sintetizar o líquido iônico (LIs) 2 hidroxí trietilamonio 2[HTEA] e variar a base aniônica A-acetato [2HTEA] [A], Pr-propionato [2HTEA] [Pr], B-butanoato [2HTEA] [B], Pe-pentanoato [2HTEA] [Pe] que resultarão em 4 sínteses;
- ii. Purificar os líquidos iônicos sintetizados pelo método de rotaevaporação;
- iii. Identificação dos LIs, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN);
- iv. Analisar o teor de água do LIPs sintetizados utilizando o método Karl Fischer;

- v. Propriedades físico-químicas dos LIs: Análise térmica (termogravimetria/TG e calorimetria diferencial exploratória/DSC), condutividade iônica, densidade e viscosidade.
- vi. Medidas de solubilidade dos corantes têxteis: ácido (acid orange 67 - erionyl amarelo AR), reativo (reactive blue 160 monoclorotrizina - procion) e 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 substituição da água, que é o meio líquido mais utilizado nas indústrias têxteis para a solubilização dos corantes têxteis, por líquidos iônicos com o propósito de minimizar impactos ambientais.

1.2.1. Aspectos Ecológicos do Tingimento

Com o grande desenvolvimento científico e tecnológico ocorrido nos últimos anos, surgiram problemas e ansiedades não registradas no passado. O maior consumo de matérias primas vem provocando reações justas e necessárias em segmentos da população, em entidades governamentais ou em ONGs, preocupados com a preservação do ecossistema. A interação entre atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema de maior relevância política e social na atualidade (SALEM, 2010).

A indústria têxtil é muito diversificada, heterogênea e caracterizada pelo elevado consumo de água, combustível e produtos químicos. Os problemas ambientais estão associados principalmente com água de esgoto. Com relação à globalização e escassez de água, de águas residuais, possibilidades de tratamento e reciclagem na indústria têxtil são da mais alta importância (VALH et al., 2012).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico serão abordados alguns conceitos e definições referentes às fibras têxteis, corantes, processo de tingimento convencional, com o intuito de situar a aplicação dos resultados preliminares como uma alternativa/possibilidade aos processos convencionais de tingimento de fibra têxtil.

Os processos industriais nacionais existentes para esse tingimento requerem um alto consumo de água, energia e compostos químicos altamente poluentes, e agridem o meio ambiente. Diante dessa perspectiva, torna-se atrativa a substituição desses processos por outros que diminuam esses impactos ambientais.

Os resultados prévios desta pesquisa têm como anseio a utilização de líquidos iônicos próticos (LIP) para aplicação aos processos convencionais de beneficiamento de materiais têxteis. Em um primeiro momento, a aplicação dos resultados obtidos possui um potencial de aplicação direta na etapa de tingimento de fibras têxteis.

Para complementar o embasamento teórico do presente trabalho, serão apresentados alguns conceitos em relação aos líquidos iônicos, que são classificados em próticos e apróticos, e suas caracterizações (ressonância magnética nuclear, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, teor de água, condutividade iônica, densidade e viscosidade).

2.1. Indústria Têxtil

De acordo com Araujo e Castro (1984), a indústria têxtil é composta por uma cadeia ampla, como segue: fiação, malharia ou tecelagem, beneficiamento (pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento) e confecção. Na Figura 2.1 está ilustrada a cadeia produtiva têxtil que possui várias etapas.

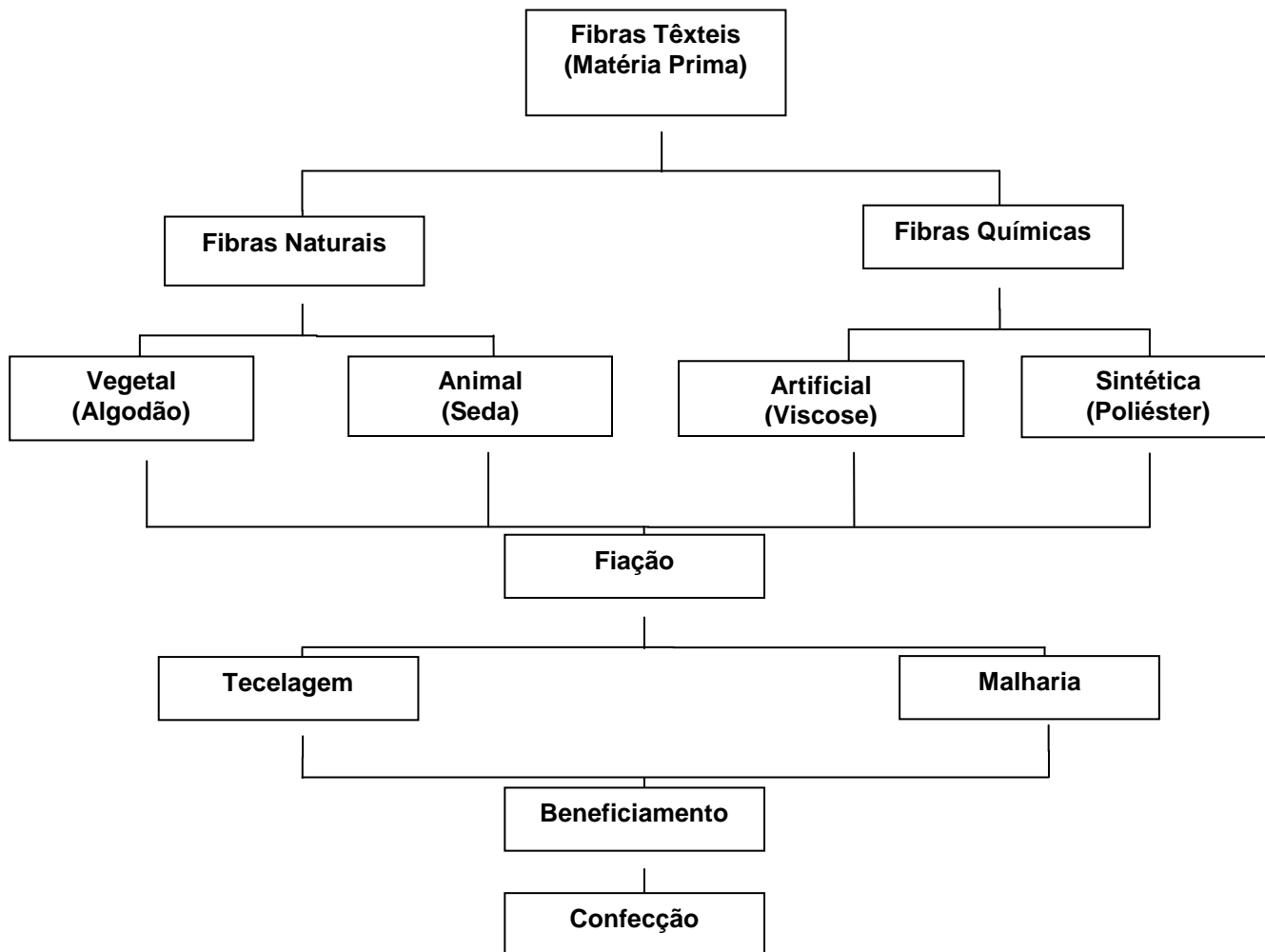


Figura 2.1. Cadeia Produtiva Têxtil

Fonte: Elaborado pela autora

A cadeia produtiva têxtil divide-se principalmente nas seguintes etapas:

1. Fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis.
2. Tecelagem ou malharia são etapas de obtenção de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
3. Beneficiamento, que prepara o substrato (fio ou tecido) têxtil para o tingimento, estamparia e acabamento.
4. E a última etapa é a confecção, que é o setor que possui aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

A pesquisa será dirigida ao beneficiamento, mais precisamente o tingimento, em que são empregados os corantes têxteis para aplicar cor ao substrato têxtil (fibra, fio, tecido de malha, tecido plano).

2.1.1. Beneficiamento Têxtil

Ribeiro (1984) relata que a primeira coisa que chama a atenção ao olharmos uma peça confeccionada é a cor ou a harmonia de cores. Cada um pode imaginar a poluição visual se todos vestissem com artigo de fibras cruas (sem cor).

Araújo e Castro (1984) explicam que o beneficiamento têxtil engloba o conjunto de operações a que um tecido é submetido após a sua fabricação, até estar pronto para a confecção. Essas operações podem ser subdivididas da seguinte forma:

- i. Tratamento prévio ou preparação: conjunto de operações necessárias para preparar o material para o tingimento.
- ii. Tingimento: Operação de coloração uniforme do material têxtil.
- iii. Estamparia: Consiste na aplicação de um desenho colorido no material têxtil.
- iv. Acabamento: Operações efetuadas sobre o tecido tinto e estampado, de forma a torná-lo mais adequado ao uso.

Ribeiro (1984) diz que beneficiar/enobrecer é conferir ao artigo têxtil: cor, visual, toque, caimento, enfim, “vida”.

A pesquisa será dirigida à etapa de tingimento, na qual é utilizado o corante têxtil para aplicar cor ao substrato têxtil.

2.1.2. Tingimento

Salem (2010) explica que 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. Resumidamente, tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis.

De acordo com Alcantara e Daltin (1995), o tingimento deve atender às seguintes características:

- i. Afinidade: O corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento.
- ii. Igualização: A cor do material deve ser uniforme em toda a extensão do substrato têxtil.
- iii. Resistência (Solidez): resistir a todos os agentes que causam desbotamento, como: lavagem, suor, água clorada, luz, entre outros.

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

Alcantara e Daltin (1995) relatam também que o tingimento é dividido em três etapas: montagem, fixação e tratamento final.

- i. 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.
- ii. 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, 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.
- iii. O tratamento final: é a lavagem para retirada do corante que não reagiu com a fibra.

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 (SALEM, 2010).

Salem (2010) comenta também que 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:

- i. Dos tipos de corante utilizados;
- ii. Do tipo da matéria-prima (fibra) utilizada.

Foram necessárias essas definições sobre tingimento para ser possível entender sobre a etapa em que são aplicados os corantes têxteis na indústria têxtil. Logo, os corantes ácido, disperso e reativo são objetos desta pesquisa.

2.1.3. Corantes Têxteis

Segundo Guaratini (2001), corantes são produtos químicos coloridos capazes de fixar-se sobre determinada fibra em certas condições de temperatura, tempo, pH do banho, massa do tecido, relação de banho e pureza da água.

Moddy et al. (2004) informam que os corantes são moléculas coloridas solúveis em água ou em solvente, que podem penetrar nas fibras ocorrendo a coloração. 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.

Salem (2010) diz que os corantes são solúveis ou dispersáveis no meio da aplicação. No tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra. Há interação físico-química entre corante e fibra.

Alcatara et al. (1995) ressaltam que não há corante que tinja todas as fibras existentes e que não há fibra que possa ser tinta por todos os corantes conhecidos.

Salem (2010) descreve que os corantes devem possuir algumas propriedades necessárias, como: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade (permanente ou temporária) ou dispensabilidade, difundibilidade e solidez.

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; VENKATARAMAN, 1974).

Araujo e Castro (1984) definem que 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 a corante na fibra, ocorre a saturação, ou seja, a fibra não fixa o corante.

Na Tabela 2.1 é possível observar algumas fibras têxteis e seus respectivos corantes.

Tabela 2.1. Correlação de afinidade química entre algumas fibras têxteis e corantes.

| 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); Salem (2010)

Salem (2010) informa que 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.

Os corantes são classificados em: direito, 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-prima (fibra) que compõe o artigo (GUARATINI et al., 2000).

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

Guaratini et al. (200) ressaltam que o 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.

Salem (2010) explica, sobre os corantes dispersos, que são corantes não iônicos (apolares) e praticamente são insolúveis em água fria, porém, com 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 μ . Sua estrutura química é composta por grupo azo ou antraquinônico.

Alcântara e Daltin (1995) descrevem que os corantes dispersos são insolúveis em água e são utilizados para o tingimento de fibras hidrófobas. 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).

Há também a opinião de Araujo e Castro (1984), que diz que os corantes dispersos podem ser empregados para tingir as fibras consideradas hidrófobas. É praticamente o único corante que pode 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.

Sobre o corante reativo, Alcântara et al. (1995) relatam que 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.

Nesse contexto, houve a definição apenas dos corantes pesquisados, ou seja, os que possuem afinidades com as principais fibras têxteis (em relação a consumo), porém, existem vários outros tipos de corantes no mercado mundial.

2.1.4. Generalidades Sobre os Corantes Utilizados na Pesquisa

Para entender melhor a escolha dos corantes ácido, disperso e reativo para realizar esta pesquisa, é necessário compreender sobre fibras têxteis.

Pita (1996) explica que, ao se referir sobre a fibra têxtil, deve-se concluir que é um termo genérico aplicado a qualquer um dos tipos de materiais que formam os elementos básicos de um produto têxtil, ou seja, é todo material que pode ser usado para fins têxteis e que é caracterizado por sua flexibilidade, finura, e por ter um comprimento, no mínimo, 100 vezes maior que seu diâmetro.

Ribeiro (1984) fala sobre as diferentes fibras existentes na indústria têxtil, como segue: a indústria têxtil utiliza diferentes espécies de fibras oriundas dos reinos da natureza: vegetal, animal e mineral, existindo ainda as produzidas quimicamente (artificial e sintética). Assim sendo, todo material proveniente dos três reinos da natureza que apresenta capacidade de produzir fio é considerado uma fibra têxtil.

A escolha desses corantes deve-se ao fato de possuírem afinidade tintorial com as fibras mais consumidas no Brasil e no mundo (como foi explicado no tópico sobre corantes têxteis), ou seja, algodão, que é uma fibra natural vegetal (corante reativo), poliéster, que é uma fibra sintética (corante disperso) e poliamida, que é uma fibra sintética (corante ácido). Na Figura 2.2 está ilustrado o consumo de fibras têxteis no Brasil do ano de 1970 até o ano de 2010. Na Tabela G 1.1 encontra-se o consumo de fibras e filamentos.



Figura 2.2. Consumo industrial no Brasil de fibras e filamentos (em 1000 toneladas) no período de 1970 a 2010: (○) Algodão, (□) Poliéster, (◇) Poliamida, (△) Acrílico. Adaptado da Fonte:

<http://www.abit.org.br/adm/Editor/Document/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202011.pdf>.

Como é possível observar na Figura 2.2, no período de 1970 até 2010 houve um crescimento considerável no consumo de fibras têxteis no Brasil, principalmente nas seguintes fibras: primeiro lugar algodão, segundo lugar poliéster e em terceiro lugar poliamida. Esse fato justifica a escolha dos corantes ácido, disperso e reativo para análise de solubilidade em líquidos iônicos próticos, por haver conseqüentemente alto consumo de água no processo de tingimento. Os resultados dessa pesquisa abrem possibilidades para que no futuro esses corantes com maior consumo possam deixar de ser solubilizados em água para serem solubilizados em líquidos iônicos próticos, o que diminuirá os impactos ambientais pela indústria de tingimento têxtil.

Durante a pesquisa serão analisadas medidas de solubilidade dos corantes têxteis: acid orange 67 (erionyl amarelo AR), reactive blue 160 monoclorotrizina (Procion) e disperso blue 56, nos líquidos iônicos sintetizados, avaliando o efeito nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. Nas Figuras 2.3, 2.4 e 2.5 estão ilustradas as estruturas químicas dos corantes utilizados na pesquisa.

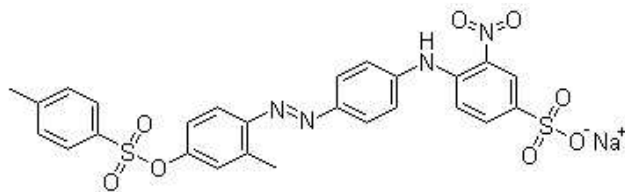


Figura 2.3. Estrutura química do corante ácido.

Fonte: <http://www.chemblink.com/products/12220-06-3.htm>.

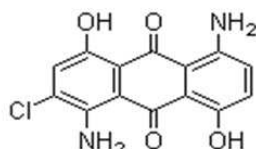


Figura 2.4. Estrutura química do corante disperso.

Fonte: <http://www.chemblink.com/products/12217-79-7.htm>.

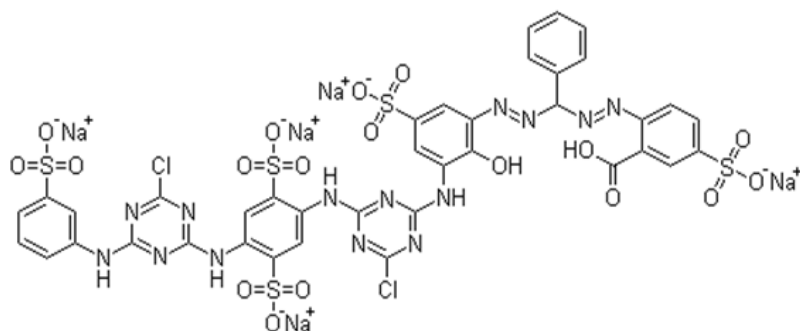


Figura 2.5. Estrutura química do corante reativo.

Fonte: <http://www.chemblink.com/products/71872-76-9.htm>.

2.1.5 Consumo de Água na Indústria Têxtil

Salem (2010) explica que, em uma indústria convencional de tingimento, são em média gastos 100 litros de água para cada quilo de tecido a tingir. Essa quantidade pode ser substancialmente reduzida, mas, mesmo assim, é de se notar que a água é um fator determinante na localização de fábricas de tingimento: em locais onde a água possui condições ideais para o tingimento e próximos de rios, para lançar os seus efluentes. A sua qualidade deverá ser bem conhecida e controlada periodicamente, pois, caso contrário, poderá causar problemas no tingimento.

Fisihi et al. (2004) relata sobre os impactos ambientais do tingimento, ou seja, o processo industrial convencional para o tingimento de fibras têxteis utiliza

água, tanto quanto o material corante e solvente, como o solvente para as lavagens subsequentes dos tecidos. Isso leva a efluentes contaminados que se tornam as maiores fontes de poluição do meio ambiente.

Devido à real necessidade de eliminar o consumo de água, os custos de tratamentos de afluentes e efluentes, destinação dos resíduos químicos sólidos (lodos), provenientes do processo de tingimento têxtil convencional e diminuir a agressão ao meio ambiente, houve a necessidade da pesquisa referente a medidas de solubilidade de corantes têxteis utilizando líquido iônico (solvente verde) em substituição à água e produtos químicos, a fim de sanar a problemática citada acima.

Vários autores relatam a importância da preservação do meio ambiente através da sustentabilidade, ou seja, ter uma qualidade de vida sem agredir a natureza. E seguindo essa preocupação mundial foi que surgiu nossa investigação sobre solubilidade de corantes têxteis nos líquidos iônicos próticos, para que no futuro possamos substituir a água utilizada nos tingimentos de substratos têxteis por esses líquidos iônicos.

2.2. Líquidos Iônicos

Alvarez et al. (2010) e Iglesias et al. (2010) definem que líquidos iônicos são sais orgânicos que possuem um ponto de fusão inferior a 100 °C e são formados por íons positivos e negativos.

Logo, líquidos iônicos são uma classe de sais fundidos orgânicos que são compostos inteiramente por ânions e cátions (MARSH et al., 2009; PINKERT et al., 2010; PINKERT et al., 2011).

Segundo Dzyuba et al. (2002), acredita-se que o baixo ponto de fusão dos líquidos iônicos é devido à assimetria do cátion, enquanto que muitas das propriedades físicas dos líquidos iônicos, tais como a sua miscibilidade com solventes convencionais e higroscopicidade, são determinadas pela natureza do ânion.

De acordo com Mattedi et al. (2011), líquidos iônicos são os sais orgânicos ou mistos (orgânico e inorgânico) que são líquidos à temperatura ambiente. Heintz (2005) relata que os líquidos iônicos surgiram como possíveis solventes "verde", porque eles têm baixa pressão de vapor e são estáveis dentro de uma ampla gama

de temperaturas e, portanto, não têm as emissões de gases poluentes. Através da combinação adequada de cátions e ânions, é possível permitir o desenvolvimento de processos mais eficientes e produtos. Consistem geralmente de cátions grandes combinados com ânions menores.

Zhao et al. (2008) relatam que são sais que existem no estado líquido à temperatura ambiente. Líquidos iônicos em temperatura ambiente têm recebido atenção crescente na última década, porque substituem com sucesso os solventes orgânicos tradicionais, em muitos processos químicos (HUDDLESTON et al., 1998; WELTON, 1999; AKI et al., 2001; GU et al., 2001; WILKES, 2004)

Poole (2004) expõe que os líquidos iônicos são simplesmente líquidos compostos inteiramente de íons. Eles têm atraído um interesse crescente nos últimos anos, como solventes para processos químicos. Líquidos iônicos orgânicos eram conhecidos por quase um século, mas foi só na última década que surgiram como materiais importantes com uma base de aplicações crescente suficiente para manter o interesse no seu desenvolvimento. Por comparação, líquidos iônicos têm geralmente ponto de fusão mais baixo e propriedades de solvatação favoráveis para suportar uma ampla gama de aplicações químicas envolvendo compostos orgânicos.

De acordo com Plechkova e Seddon (2008), a natureza única e diversificada dos líquidos iônicos (LIs) levou a muitos avanços científicos e tecnológicos nessa nova área multidisciplinar de conhecimento. No entanto, qualquer desenvolvimento industrial requer dados de referência confiáveis sobre as propriedades termodinâmicas de LIs puros e suas misturas com outros solventes (PIRES et al., 2013). Apesar de inúmeras aplicações, pouca informação sobre suas propriedades termodinâmicas é publicada (SEDDON et al., 2000; HANKE et al., 2003; HANK e LYNDEN-BELL, 2003; REBELO et al., 2004; ZHANG et al., 2004; HEINTZ, 2005; LOPES et al., 2005; LU et al., 2005; YANG et al., 2005; JACQUEMIN et al., 2006).

Iglesias et al. (2010) relatam que seu campo de estudo potencial está crescendo em um ritmo muito rápido, pois suas propriedades benéficas são identificadas e aplicadas em processos.

Devido a haver inúmeras possibilidades de pesquisas com os líquidos iônicos e não existirem estudos relacionados à solubilidade de corantes têxteis

utilizando os LIPs, houve a necessidade dessa pesquisa, para que no futuro possamos substituir a água, que é um bem natural escasso e necessário para a vida humana, por esses LIPs aqui pesquisados no processo de tingimento têxtil, dessa forma possibilitando a diminuição dos impactos ambientais.

2.2.1. Classificação dos Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos podem ser divididos em duas grandes categorias: líquidos iônicos apróticos e líquidos iônicos próticos. São produzidos por meio de transferência de prótons a partir de um ácido de Bronsted para uma base de Bronsted. O primeiro recebeu maior atenção, no entanto, recentemente tem havido um crescente interesse nos líquidos iônicos próticos, devido ao seu potencial como solventes ambientais amigáveis e aplicações promissoras (COTA et al., 2007; ALVAREZ et al., 2010; IGLESIAS et al., 2010)

Essa afirmação acima citada, que os líquidos iônicos próticos possuem potenciais como solventes ambientalmente amigáveis, motivou sua escolha nessa pesquisa.

Hou et al. (2013) expõem que líquidos iônicos próticos (LIPs) são produzidos através da combinação de um ácido de Bronsted e base de Bronsted e estão recebendo cada vez mais atenção devido às suas propriedades únicas. As propriedades principais que distinguem líquidos iônicos próticos dos líquidos iônicos apróticos são a transferência de prótons a partir do ácido com a base, que conduz à presença de doador de prótons e aceitadores-locais e podem ser utilizados para construir pontes de hidrogênio. Um subconjunto de líquidos iônicos próticos é constituído de amônio, que pode ser preparado através de uma reação de neutralização entre uma amina e um ácido de Bronsted e têm um custo relativamente baixo e de baixa toxicidade, à temperatura ambiente (ANOUTI et al., 2008). Eles têm sido amplamente aplicados em síntese orgânica (SHATERIAN et al., 2012).

Outro fator determinante para a escolha dos líquidos iônicos próticos foi o fato de possuírem um custo relativamente baixo e baixa toxicidade à temperatura ambiente.

Nos últimos anos, vários trabalhos relatam as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos próticos e as suas misturas com o solvente polar, que são

importantes para o projeto de engenharia de processo envolvendo líquidos iônicos (GREAVES et al., 2006; BELIERES e ANGELL, 2007; ZHAO et al., 2008; LV et al., 2012; ZHU et al., 2009; ATTRI et al., 2010; ATTRI et al., 2011; VEREVKIN et al., 2011; XU et al., 2012; GOVINDA et al., 2013).

Hiroyuk (2005) diz que os líquidos iônicos práticos oferecem uma nova abordagem e são ambientalmente benignos para a química sintética moderna. Os líquidos iônicos práticos têm vantagens interessantes, tais como a pressão de vapor muito baixa, uma excelente estabilidade térmica, capacidade de reutilização e talento de dissolver muitos substratos orgânicos e inorgânicos.

O fator preponderante para a escolha dos líquidos iônicos práticos foi devido a possuírem a capacidade de reutilização como citado acima, ou seja, reciclagem.

2.3. Caracterização das Amostras dos Líquidos Iônicos Sintetizados

A caracterização dos líquidos iônicos é necessária para ter confiabilidade sobre a síntese realizada. Dessa forma, houve algumas análises laboratoriais para essa confirmação como segue: ressonância magnética nuclear (RMN), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), teor de água (Karl Fisher), condutividade iônica, densidade e viscosidade.

De acordo com Plechkova e Seddon (2008) não há muitos dados sobre propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos. Dessa forma, houve a necessidade dessa investigação para obtermos maiores informações dos LIPs sintetizados. A seguir estão descritas as especificidades dessas análises.

2.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Skoog et al. (2002) relatam que na química orgânica se utiliza principalmente o RMN de ^1H e de ^{13}C para determinar a estrutura dos compostos. A análise do espectro de RMN de ^{13}C , associada com a análise de espectros de RMN ^1H , permite que se determine a fórmula molecular da substância, a fórmula estrutural e até mesmo a espacial. Em se tratando de moléculas de estrutura complexa, os espectros de RMN ^1H e ^{13}C podem ser obtidos simultaneamente de modo correlacionado, dando origem à categoria da RMN em duas dimensões (2D ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) constitui uma importante técnica de caracterização dos líquidos iônicos, pois fornece informações estruturais e dinâmicas de qualquer estado da matéria.

A análise de RMN foi realizada nos LIPs para poder identificar a estrutura química e dessa forma poder realizar a caracterização do LIPs e assim ter confiabilidade na síntese.

2.3.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida em 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).

Skoog et al. (2002) explicam que a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada, ou seja, é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia. Os resultados de DSC são obtidos para avaliar alterações no pico de fusão e entalpia de fusão das amostras envolvidas na pesquisa.

Neste trabalho, as análises de termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o objetivo de obter o conhecimento da temperatura em que os LIPs começam a degradar. Essas informações são necessárias para saber se durante as análises de solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C houve degradação dos LIPs.

2.3.3. Karl-Fischer (Teor de Água)

É um método fundamentado na oxidação de dióxido de enxofre (SO₂) pelo iodo (I₂) em presença de água. Blanchard et al. (2001) e Fun et al. (2006) evidenciam que o fato importante na reação da água com o reagente de Karl Fischer é a redução do iodo a iodeto, sendo o ponto final da reação determinado pelo aparecimento de iodo livre cuja detecção é realizada pelo método amperimétrico.

Para a análise das propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos práticos, é importante medir a quantidade de água presente nas amostras, pois a água pode ter um efeito significativo sobre essas propriedades, principalmente na viscosidade (GREAVES e DRUMMOUND, 2008; GREAVES et al., 2008).

O método de Karl Fischer é comumente utilizado para determinação do teor de água nos líquidos iônicos (FU et al., 2006).

O objetivo da análise de teor da água nos LIPs sintetizados foi para poder ter o conhecimento desse percentual, pois o teor de água interfere nas características físico-químicas dos LIPS.

2.3.4. Condutividade Iônica

A condutividade iônica é uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas. Tendo em vista que são compostos somente de íons, seria de se esperar que os LIPs tivessem elevadas condutividades. De acordo com Endres et al. (2006), essa suposição não é verificada na prática, uma vez que, além do número de íons, ela também é dependente de sua mobilidade, que, no caso dos líquidos iônicos, é reduzida pelo tamanho de seus componentes e pelas interações entre eles.

A condutividade iônica dos líquidos iônicos aumenta com o aumento da temperatura. Este fato pode ser atribuído ao aumento da mobilidade dos íons com o aumento da temperatura, porém, os líquidos iônicos possuem baixa condutividade (IGLESIAS et al., 2010).

2.3.5. Densidade

A densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume.

Quando se aumenta a temperatura de um determinado fragmento de matéria, tem-se um aumento do volume fixo desta, pois haverá a dilatação ocasionada pela separação dos átomos e moléculas. Ao contrário, ao se diminuir a temperatura, tem-se uma diminuição deste volume fixo.

De acordo com Iglesias et al. (2010), com o aumento da temperatura há a diminuição da densidade. O que confirma a informação acima.

2.3.6. Viscosidade

Viscosidade descreve a resistência interna do fluido, podendo ser considerada como uma medida de atrito do fluido. A informação sobre viscosidade de fluidos e as suas misturas é essencial para a concepção de equipamento de transferência de calor, tubulação de processo, reatores, colunas de extração, colunas de destilação e de outras unidades químicas e indústria de alimentos, pois a viscosidade afeta fortemente o comportamento do fluxo, deve ser considerada nos cálculos de engenharia de processos, análise e desenho, sendo também uma entrada para a simulação e otimização de processos (GARBAS e COUTINHO, 2008).

Iglesias et al. (2010) relatam que os líquidos iônicos práticos possuem uma tendência decrescente da viscosidade com o aumento da temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão abordadas as pesquisas referentes às aplicações dos líquidos iônicos na área têxtil. É necessário investigar essas aplicações a fim de demonstrar o potencial desta tecnologia inovadora.

3.1. Pesquisas com Aplicação de Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil

A Tabela 3.1 apresenta pesquisas atuais referentes a líquidos iônicos utilizados na indústria têxtil.

Tabela 3.1. Pesquisas atuais referentes a líquidos iônicos aplicados na área têxtil.

| Tipo de Documento | Definição | Autor |
|-------------------|--|--|
| Patente | Modificação de parte (s) da superfície de fibras têxteis com LI | Price et al. (2006) |
| Patente | Tingimento de fibra têxtil utilizando LI | Earle e Seddon (2009) |
| Patente | Preparação de tecido não-tecido utilizando líquido iônico | Ebeling e Fink (2009) |
| Patente | Líquido iônico utilizado como detergente para têxteis | Cron et al. (2010) |
| Patente | Fabricação de fibra têxtil de celulose com líquido iônico | Okumura et al. (2012) |
| Patente | Produção de fibra a partir da celulose com líquido iônico e posterior processo de fiação | Kapoor et al. (2011) |
| Patente | Tingimento corante reativo com LI | Fang et al. (2012) |
| Patente | Tingimento de lã com LI | Zhu et al. (2012) |
| 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) Ingildeev et al. (2012) |
| Artigo | Novas fibras de celulose / mistura de Polímero obtida usando líquido iônico | |
| Artigo | Tratamento do tecido de algodão com líquido iônico | Hong et al. (2012) |
| Artigo | Remoção de corantes catiônicos de águas | Ueda et al. (2011) |

| | | |
|--------|--|---------------------------------|
| | residuais | |
| Artigo | Extração e recuperação de corante azo | Vijayaraghavan et al. (2006) |
| Artigo | Atividade antifúngica de líquido iônico aplicado a tecido de linho | Foksowicz-Flaczyk et al. (2012) |

Fonte: Elaborado pela autora, origem web of Science.

De acordo com a tabela 3.1 é possível descrever em geral sobre as patentes publicadas sobre a utilização do líquidos iônicos na indústria têxtil.

Price et al. (2006) desenvolveram um trabalho com a utilização de líquido iônico onde a principal função desse Líquido iônico é a modificação da fibra têxtil para melhorar o desempenho do substrato têxtil. Compreende a modificação de fibras, fios têxteis, tecidos, não tecidos têxteis, malha têxtil, Resultado - Apresenta melhor propriedade de: resistência a rugas, maciez, suavidade e/ou retenção da forma do tecido.

Earle e Seddon (2009) utilizaram no tingimento com o líquido iônico as seguintes fibras: Seda, lã, poliéster, algodão, viscose, linho, cânhamo, juta e liocel. A temperatura de tingimento foi de 30 a 100 °C com o pH da solução entre 5 a 11. O corante utilizado foi o corante reativo. Resultado: Redução de quantidade de corante aplicado ao banho de tingimento em comparação ao tingimento que utiliza água.

Ebeling e Fink (2009) dissolveram a celulose em meio ao líquido iônico para produção de tecido não tecido de alta resistência. O processo foi realizado através de fiação por coagulação onde resultou em um produto de cor castanha.

Cron et al. (2010) estudaram o líquido iônico aplicado como detergente para a remoção de sujeira de substratos têxteis. Resultados: O líquido iônico tem uma elevada capacidade de solubilização, devido à sua elevada polaridade e da densidade de carga e, portanto, melhora a capacidade de remoção da sujidade; mostra propriedades de solvatação eficaz; não são voláteis, não inflamáveis, e apresenta uma estabilidade térmica elevada, não tem pressão de vapor e, assim, evita os problemas associados com vapores químicos; produz resultados esteticamente agradáveis nas superfícies tratadas; alivia problemas de resíduos e apresenta baixa viscosidade.

Kapoor et al. (2011) produziram as fibras a partir de fiação por coagulação: A solução atravessa a fiação em um banho de coagulação contendo líquido iônico, a

temperatura das fibras são mantidas a 5 a 60 °C. As fibras são lavadas e secas, para se obter fibras de celulose de baixa finura (baixo título). Resultado: As fibras de celulose de baixa finura (baixo título) apresentou excelente resistência e excelente característica de alongamento, baixo custo de produção por ser um método simples e baixa poluição ambiental.

Fang et al. (2012) estudaram o tingimento têxteis utilizando líquido iônico e vários tipos de corantes reativos. Adicionou-se água para dissolver os corantes e o líquido iônico, adicionou-se o tecido de algodão na solução à temperatura ambiente, houve o aquecimento de 50 a 60 °C durante 40 minutos, a adição de carbonato de sódio (pH do banho 8 a 11), processo de fixação, lavagem e secagem.

Zhu et. al. (2012) estudaram o tingimento da fibra de lã a baixa temperatura utilizou-se: o corante ativo (concentração de 0,5 á 2%), o solvente binário composto de líquido iônico (clorobutilo imidazol) e água, sal (quantidade de 30 g/L), pH do banho de 4 a 5, temperatura de tingimento de 65-85 °C, após lavagem com água.

Como pode ser observado na Tabela 3.1, há muitos autores que relatam pesquisas de aplicação de líquidos iônicos na área têxtil, porém, pesquisas referentes à solubilidade de corantes têxteis em líquidos iônicos práticos não foram encontradas na literatura aberta.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias de síntese química dos líquidos iônicos próticos, de identificação (RMN), caracterização físico-química (densidade, viscosidade, teor de água, condutividade iônica, a análise termogravimétrica e análise calorimetria exploratória diferencial) e a determinação da solubilidade dos corantes nos LIPs sintetizados.

4.1. Materiais

As especificações dos reagentes químicos e corantes têxteis utilizados encontram-se na Tabela 4.1, com suas respectivas procedências e purezas. Todos os produtos foram utilizados sem pré-tratamento.

Tabela 4.1. Especificação dos componentes químicos.

| Componente | Fabricante | Pureza |
|----------------------------|------------|-----------|
| Trietanolamina | Synth | 99,5% |
| Ácido Acético | Glacial | 99,5% |
| Ácido Propiônico | Sigma | 99% |
| Ácido Butanoico | Sigma | 99% |
| Ácido Pentanoico | Sigma | 99% |
| Corante Acid Orange 67 A-R | Huntsman | Comercial |
| Disperse Blue 56 3RL-02 | Huntsman | Comercial |
| Reactive Blue 160 | Dystar | Comercial |

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2. Protocolo da Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos

Neste tópico será apresentado o protocolo da síntese química dos líquidos iônicos próticos: 2 hidroxil trietilamonio acetato (2HTEAA), 2 hidroxil trietilamonio propionato (2HTEAPr), 2 hidroxil trietilamonio butanoato (2HTEAB) e 2 hidroxil trietilamonio pentanoato (2HTEAPE). O protocolo da síntese química dos líquidos iônicos sintetizados neste trabalho teve como referência os trabalhos de IGLESIAS et al., 2010; CHEN et al., 2010.

4.2.1. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Acetato (2HTEAA)

Inicialmente, adicionaram-se 264,04 mL da base trietanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em um banho térmico. Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionaram-se 114,48 mL de ácido acético. Gotejou-se, lentamente, o ácido acético sobre a base trietanolamina por um período 06h38min. 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 na temperatura de 28 °C (abaixo dessa temperatura havia solidificação/cristalização da solução). Como a reação de síntese química LIP é altamente endotérmica, houve a necessidade de introduzir uma serpentina para que houvesse o aquecimento no meio reacional. Na Figura 4.1 encontra-se uma ilustração do aparato experimental descrito anteriormente.

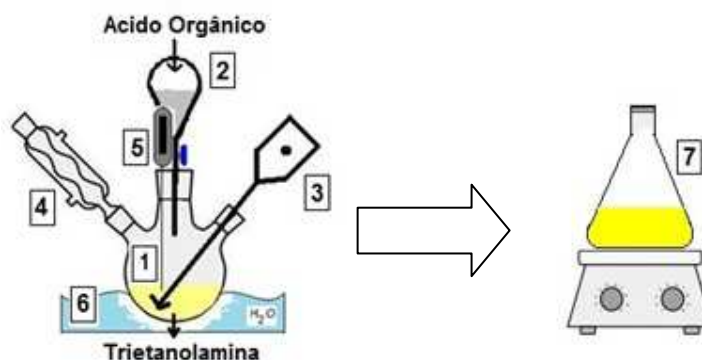


Figura 4.1. Aparato experimental utilizado na síntese dos LIPs: (1) Tubo de três bocas contendo trietanolamina, (2) Funil de separação contendo ácido orgânico, (3) sistema de agitação mecânica, (4) condensador de refluxo, (5) termômetro digital, (6) banho termostarizado, (7) agitação magnética.

Após o término da reação, obteve-se o líquido iônico prótico 2 hidroxi trietanolamina acetato (2HTEAA). Transferiu-se o meio reacional para um erlenmeyer de 500 mL e sob agitação magnética (220 RPM) a 50 °C por 24 horas, conforme ilustrado na Figura 4.1.

Após o procedimento de evaporação, obteve-se um líquido iônico de cor castanho escuro bem viscoso.

Como não há dados na literatura sobre essa síntese, até o momento, esta foi realizada em uma temperatura de 28 °C, porém, às 18h00min iniciou-se um processo de solidificação/cristalização e retornou-se à fase líquida após o aquecimento na faixa de 50 °C. Conclui-se que a melhor temperatura para ocorrer a reação entre a base trietanolamina e o ácido acético para formar o 2HTEAA é na temperatura de 50 °C. Volume total do líquido iônico após a síntese: 378,52 mL.

4.2.2. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Propionato (2HTEAPr)

Adicionaram-se 264,04 mL da base trietanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em banho térmico. Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionaram-se 149,64 mL de ácido propiônico. Gotejou-se, lentamente, o ácido propiônico sobre a base trietanolamina por um período de 04h20min. Em um 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 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 a base e a temperatura foi controlada em torno de 17°C. O controle da temperatura foi realizado introduzindo gelo para haver o resfriamento da água onde estava submerso o balão de três bocas.

Após o final da reação, obteve-se o líquido iônico 2 hidroxi trietanolamina propionato (2HTEAPr). Após o final do gotejamento, manteve-se sob agitação magnética (220 RPM) a 40 °C por 24 h, em erlenmeyer, para evaporação total dos solventes utilizados. Volume total do líquido iônico após a síntese: 413,04 mL. Obteve-se um líquido iônico de cor castanho escuro bem viscoso.

4.2.3. Síntese 2 Hidroxi Trietilamonio Butanoato (2HTEAB)

Adicionaram-se 264,04 mL da base trietanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em banho térmico. Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionaram-se 182,80 mL de ácido butanóico. Gotejou-se, lentamente, o ácido butanóico sobre a base trietanolamina por um período de 05h55min. Em um 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 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 a base e a temperatura foi controlada em torno de 21°C. O controle da temperatura foi realizado introduzindo gelo para haver o resfriamento da água onde estava submerso o balão de três bocas.

Após o final da reação, obteve-se o líquido iônico 2 hidroxil trietanolamina butanoato (2HTEAB). Após o final do gotejamento, manteve-se sob agitação magnética (220 RPM) a 40 °C por 24 h, em erlenmeyer, para evaporação total dos solventes utilizados. Volume total do líquido iônico após a síntese: 446,84 mL. Obteve-se um líquido iônico de cor castanho médio bem viscoso.

4.2.4. Síntese 2-Hidroxi Trietilamônio Pentanoato (2HTEAPE)

Inicialmente, adicionaram-se 264,04 mL da base trietanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em um banho térmico. Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionaram-se 217,76 mL de ácido pentanoico. Gotejou-se, lentamente, o ácido pentanoico sobre a base trietanolamina por um período 06h49min. 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 foi em torno de 40°C (abaixo dessa temperatura havia solidificação/cristalização da solução). Como a reação de síntese química LIP é altamente endotérmica, houve a necessidade de introduzir uma serpentina para que houvesse o aquecimento do meio reacional.

Após o final da reação, obteve-se o líquido iônico 2 hidroxil trietanolamina butanoato (2HTEAB). Após o final do gotejamento, manteve-se sob agitação magnética (220 RPM) a 40 °C por 24 h, em erlenmeyer, para evaporação total dos solventes utilizados. Volume total do líquido iônico após a síntese: 481,80 mL. Obteve-se um líquido iônico de cor castanho médio bem viscoso.

Como não há dados na literatura sobre essa síntese, esta foi realizada em uma temperatura de 17 °C, porém, depois da experiência de solidificação/cristalização durante o processo, o LIP retornou à fase líquida após o aquecimento na temperatura de 40 °C. Conclui-se que a melhor temperatura para

ocorrer a reação entre a base trietanolamina e o ácido pentanoico para formar o 2HTEAPe é em torno de 40 °C.

Essas sínteses produzidas e descritas acima utilizaram o mesmo aparato experimental, como é possível visualizar na Figura 4.1. De acordo com Mattedi et al. (2011), o controle de temperatura é essencial ao longo da reação química, pois o aumento da temperatura pode produzir a desidratação do sal. Mattedi et al. (2011) também relatam que no laboratório, durante a síntese do líquido iônico, houve desidratação a partir de 150 °C.

Na Figura 4.2 estão ilustrados os quatro líquidos iônicos sintetizados.

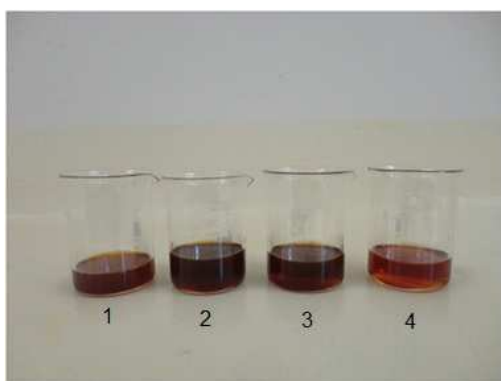


Figura 4.2. Líquidos iônicos próticos sintetizados: (1) 2HTEAA; (2) 2HTEAPr; (3) 2HTEAB e (4) 2HTEAPe. Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.5. Purificação dos Líquidos Iônicos Próticos

Para a purificação definitiva dos líquidos iônicos sintetizados, foi utilizado o equipamento rotaevaporador que tem o objetivo de retirar solventes que não reagiram, concentrando, assim, o produto desejado. Realiza a destilação a pressão reduzida.

Houve a necessidade de utilizar 30 rotações por minuto (RPM) durante 48 horas, com controle de temperatura para cada líquido iônico para garantir a purificação. O procedimento para rotaevaporação foi idêntico para os quatro líquidos iônicos sintetizados.

Foi adicionado o líquido iônico em um balão de 500 mL. O LIP foi acoplado ao rotaevaporador. Outro balão vazio foi acoplado no condensador para coletar o material evaporado (não houve evaporação). O balão contendo o LIP ficou submerso em um banho termostatizado em aquecimento (temperatura de 50 °C para o 2HTEAA e 40 °C para os demais LIP sintetizados) durante 48 horas. O

rotaevaporador trabalhou com rotação de 30 RPM. Foi necessária a utilização de uma bomba de vácuo marca Edwards, modelo D-Lab 34-8, para haver a evaporação.

No término da purificação não houve resíduo líquido de reagente no balão vazio.

Após a síntese e a purificação os quatro líquidos iônicos próticos sintetizados foram armazenados em recipientes de vidro de cor escura para não haver contato com a luz. Esta armazenagem é necessária para prevenir possíveis degradações dos LIPs sintetizados.

4.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos Sintetizados

A caracterização dos líquidos iônicos foi necessária para ter confiabilidade sobre a síntese realizada. Dessa forma, houve análise de ressonância magnética nuclear (RMN) para essa confirmação.

4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para verificar a estrutura química dos líquidos iônicos sintetizados pelos espectros de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C). O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker AVANCE III de 11,75 Tesla (500 MHz para a frequência do ^1H), equipado com uma sonda TBI de 4 mm e com gradiente de campo no eixo z. O solvente deuterado utilizado nas análises foi D^2O . Essa análise foi realizada no laboratório de ressonância magnética nuclear do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

4.4. Propriedades Físico-químicas

Foram estudadas algumas propriedades físicas dos líquidos iônicos sintetizados para complementar a sua caracterização. Foi investigado o teor de água existente nos LIPs sintetizados e analisadas as propriedades físico-químicas: Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), condutividade iônica, densidade e viscosidade.

4.4.1. Teor de Água

Para a medida do teor de água, utilizou-se a reação do iodo em metanol anidro (Mettler Toledo) utilizado como solvente. As amostras dos LIPs sintetizados ficaram em agitação por 5 minutos com solvente para garantir a extração da umidade, sendo o conteúdo de água determinado em porcentagem com a adição volumetricamente do reagente Karl Fischer. A dosagem é realizada no aparelho Karl Fischer (Analyser KF-1000), disponível no Laboratório de Engenharia Química III no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

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 tempo de 5 minutos para atingir o grau de homogeneização e a medida de porcentagem mássica de água fosse feita. O equipamento possui uma bomba que suga o reagente Karl-Fischer. De acordo com a quantidade de Karl-Fischer que a bomba absorve, é calculado o teor de umidade da amostra.

4.4.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas foram conduzidas no equipamento marca Netzsch, Modelo STA 409 PG/4/G Luxx, no Laboratório de Análises Térmicas-COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá, utilizando gás nitrogênio no equipamento.

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

4.4.3. Condutividade Iônica

A análise de condutividade foi realizada no Laboratório Químico Têxtil II do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá – Campus Regional de Goioerê.

Calibrou-se o equipamento com o solvente cloreto de potássio (KCl) segundo as instruções do manual do fabricante. Adicionaram-se 15 mL de cada LIP em tubos de vidro. Os tubos de vidro foram acondicionados em um banho termostaticado. As medidas de condutividade iônica foram realizadas nas temperaturas de 25 °C a 80 °C para os LIPs 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe e para o LIP 2HTEAA as temperaturas de medição foram de 45 °C a 80 °C (menor que a temperatura de 45 °C cristaliza) e o monitoramento dos resultados de condutividade foi realizado a cada 5 °C.

A condutividade iônica foi medida por um equipamento Condutímetro Jenway Modelo 4510, 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 $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

4.4.4. Densidade

As medidas de densidades foram realizadas no equipamento Densímetro Marca Anton Paar, modelo DMA 4500M, com uma resolução de $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$. A calibração do aparelho foi realizada de acordo com as instruções do fabricante, usando uma dupla referência (milipore da qualidade da água e do ar ambiente para cada temperatura). A precisão na temperatura foi melhor do que 10^{-2}K , por meio de um dispositivo de controle de temperatura que se aplica ao princípio de manter as condições isotérmicas durante as medições. As análises de densidade foram realizadas em laboratório físico-químico da UNIT- Universidade Tiradentes em Aracaju (SE).

4.4.5. Viscosidade

A viscosidade dos LIPs foi analisada em um reômetro marca Brookfield, modelo DV – III, versão 3.1LV, nas temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70°C. O intervalo da velocidade foi selecionado de acordo com a faixa de torque (mínimo de 10% e máximo de 90%), como sugerido pelas instruções do fabricante. A quantidade de

LIP utilizado foi de 13 mL. A variação de rotação de acordo com o LIP, Haste (*spindle*) SC4-27, com precisão de $\pm 1\%$. A temperatura foi controlada com o auxílio do banho termostático Brastec, modelo TC 502, acoplado ao sistema de medição.

As medidas de viscosidade foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, no Laboratório de Engenharia Química I do Departamento de Engenharia Química.

4.5. Medidas de Solubilidade

As medidas de solubilidade dos corantes têxteis foram efetuadas nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

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 uma foto do equipamento desenvolvido encontra-se na Figura 4.4.

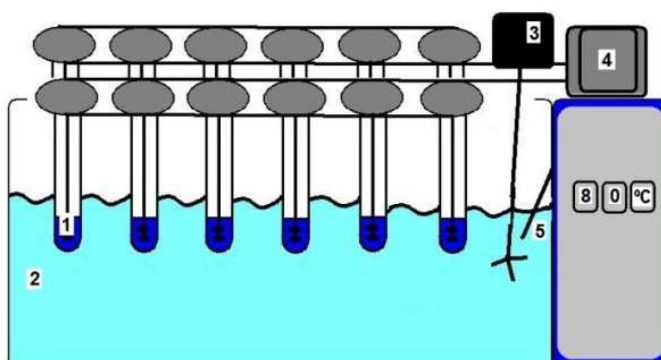


Figura 4.3. Aparato experimental desenvolvido para coleta dos dados de medidas de solubilidade: (1) Tubo de Vidro com o Soluto (LIP+corante), (2) Banho Termostático, (3) agitadores do banho termostático, (4) Motor de acionamento dos agitadores do soluto, (5) termostato.

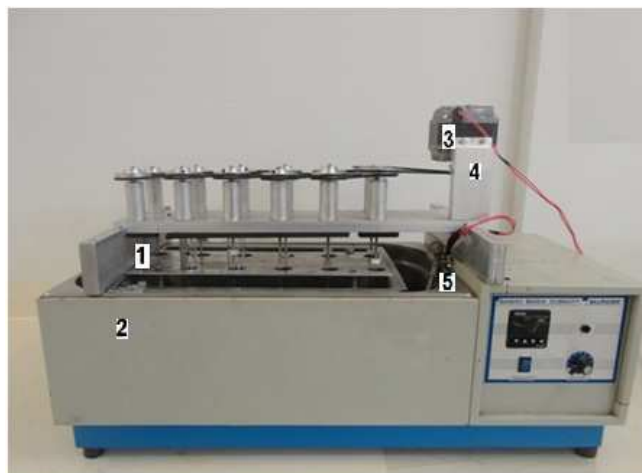


Figura 4.4. Foto do aparato experimental desenvolvido para coleta de dados de medidas de solubilidade: (1) Tubo de Vidro com o Soluto (LIP+corante), (2) Banho Termostatizado, (3) Agitadores do banho termostatizado, (4) Motor de acionamento dos agitadores do soluto, (5) termostato.

4.5.1. Pré-teste de supersaturação da mistura

Testes iniciais de supersaturação foram conduzidos para determinar a quantidade de corante necessário para solubilizar nos LIPs sintetizados. Inicialmente, a trietanolamina foi selecionada como solvente por ser a base comum utilizada na síntese dos LIPs sintetizados neste trabalho. A partir deste protocolo, foi possível estimar as quantidades de corantes necessárias para obter a supersaturação nos LIPs.

Inicialmente, pesaram-se 10 gramas de trietanolamina. Em seguida, adicionaram-se alíquotas de corante, sob agitação magnética, no agitador magnético (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.

A partir desse 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/reactivo-LIP).

4.5.2. Realização da Varredura para determinação da curva de calibração

Para a coleta das amostras nos LIPs sintetizados, utilizou-se o aparato experimental descrito e ilustrado 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, adicionou-se uma determinada massa de corante nos tubos de vidro contendo o LIP para preparação das soluções “supersaturadas”. Na Tabela 4.2 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 4.2. Concentração da solução supersaturada

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

Fonte: Elaborado pela autora.

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 absorbância 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 seu conteúdo 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 absorbância, foi realizada a varredura na faixa de 350 a 800 nm (região visível). Esse 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.

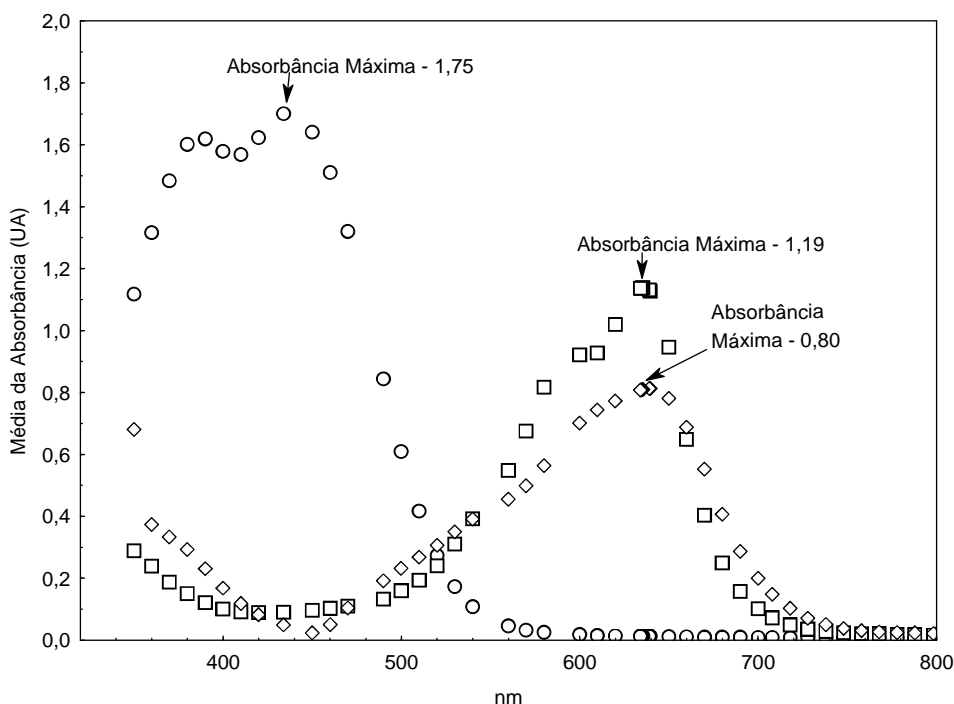


Figura 4.5. Espectrograma de varredura para os corantes ácido, disperso e reativo medido na temperatura de 80 °C: (○) LIP 2HTEAA com o corante ácido, (□) LIP 2HTEAB com o corante disperso, (◇) LIP 2HTEPe com o corante reativo.

A partir do valor do ponto de comprimento de onda λ (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: Tabela F.1, Tabela F.2, Tabela F.3 e Tabela F.4.

4.6. 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 4.3. Acrescentou-se a quantidade de 5 gramas de solvente trietanolamina em cada becker que continha a alíquota do solubilizado.

Tabela 4.3. Concentrações de alíquotas do solubilizado (LIP+corante) para curva de calibração do corante ácido, disperso e reativo.

| Massa Solvente (g) | Alíquotas do solubilizado (mg) | | |
|-----------------------|--------------------------------|----------|---------|
| | Ácido | Disperso | Reativo |
| 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 pela autora.

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 absorvância 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).

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

Na Figura 4.6, para exemplificar a obtenção das curvas de calibração da mistura (LIP+Corante+solvente), encontram-se os valores dos coeficientes da equação da reta, bem como o erro percentual (R^2).

As equações referentes às curvas de calibração para todas as misturas encontram-se na Tabela 4.4.

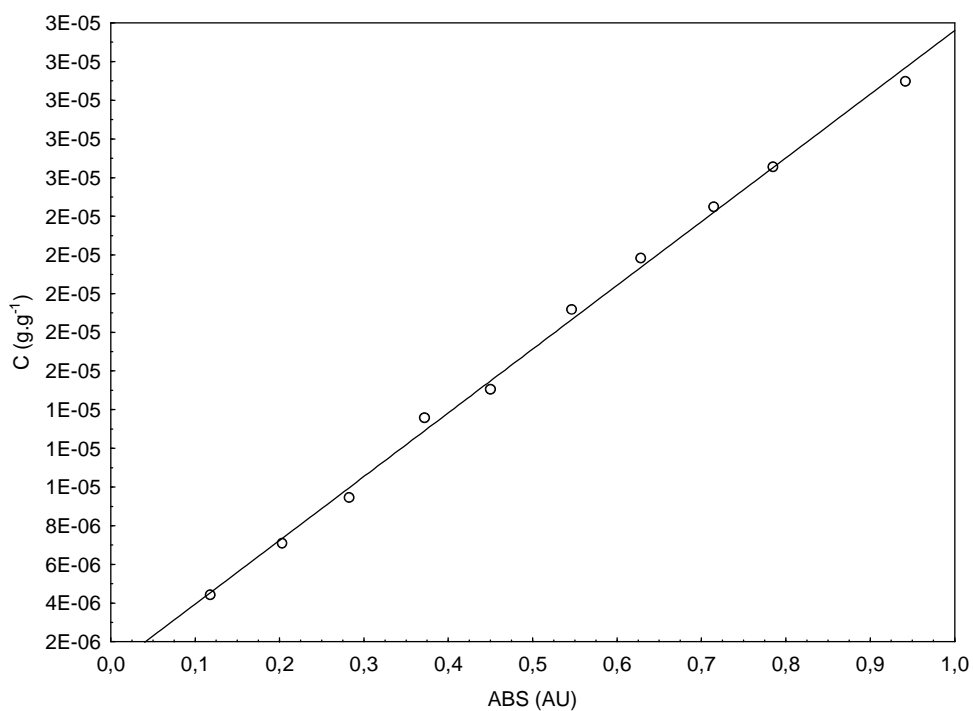


Figura 4.6. Curva de calibração do LIP 2HTEAB - corante disperso.

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 4.4. Equações da reta 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 $Cd_{g,g}^{-1} = a \cdot UA + b$ | R^2 |
|---------|----------|---|-------|
| 2HTEAA | Ácido | $y = 0,0001x + 2E-06$ | 0,99 |
| | Disperso | $y = 3E-05x + 4E-07$ | 0,98 |
| | Reativo | $y = 0,0004x + 7E-07$ | 0,98 |
| 2HTEAPr | Ácido | $y = 6E-05x + 7E-06$ | 0,99 |
| | Disperso | $y = 3E-05x + 8E-07$ | 0,99 |
| | Reativo | $y = 0,0002x - 9E-07$ | 0,99 |
| 2HTEAB | Ácido | $y = 6E-05x + 6E-06$ | 0,99 |
| | Disperso | $y = 3E-05x + 7E-07$ | 0,99 |
| | Reativo | $y = 0,0006x + 4E-07$ | 0,99 |
| 2HTEAPe | Ácido | $y = 6E-05x + 5E-06$ | 0,98 |
| | Disperso | $y = 3E-05x + 1E-07$ | 0,99 |
| | Reativo | $y = 0,0004x + 4E-06$ | 0,99 |

$Cd_{g,g}^{-1}$ = concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP; UA = a média da triplicata da absorvância. Fonte: Elaborado pela autora.

4.6.1. Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs sintetizados

A partir dos resultados de concentração obtidos pelas equações de calibração, Tabela 4.4, determinou-se a fração mássica de corante contida nas alíquotas.

A fração mássica de corante ($W_{diluição}$) na alíquota (LPI+corante) foi calculada utilizando a concentração da diluição em grama (g), de corante por grama (g), de LIP ($Cd_{g,g}^{-1}$) encontrada pela equação da reta. Segue a Equação 1:

$$W_{diluição} = \frac{Cd_{g,g-1}}{Cd_{g,g-1} + 1} \quad (\text{Eq.1})$$

A fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+base) ($W_{experimental}$) foi calculada a partir da Equação 2:

$$W_{experimental} = \frac{P_{(Base+LIP+Corante)} \cdot W_{diluição}}{P_{(LIP+Corante)}} \quad (\text{Eq. 2})$$

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 3:

$$M_{corante} = W_{experimental} \times P_{Corante+LIP} \quad (\text{Eq. 3})$$

O cálculo da massa de LIP (M_{LIP}) na alíquota em análise foi determinado a partir da Equação 4:

$$M_{LIP} = (1 - M_{corante}) \times P_{Corante+LIP} \quad (\text{Eq. 4})$$

A concentração da quantidade em grama de corante em um grama de LIP ($C_{g.g^{-1}}$) foi determinada a partir da Equação 5:

$$C_{g.g^{-1}} = \frac{M_{corante}}{M_{LIP}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP $C_{mg.g^{-1}}$, foi determinada a partir da Equação 6:

$$C_{mg.g^{-1}} = C_{g.g^{-1}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 6})$$

Ao determinar o resultado da concentração ($C_{mg/g}$), 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 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das espectroscopias de RMN ^1H e ^{13}C para os LIPs 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe, os dados experimentais de TG, DSC, teor de água, condutividade iônica, densidade e viscosidade e solubilidade.

5.1. Espectroscopias de RMN ^1H e ^{13}C

Após a síntese dos LIPs, foi empregada a técnica espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C para confirmar a presença dos LIPs 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

Na Tabelas 5.1 a 5.4 encontram-se os resultados dos espectros de RMN referentes aos LIPs. Nas Figuras 5.1 a 5.4 encontram-se as estruturas químicas referentes aos LIPs sintetizados. Nas Figuras A.1 a A.2 encontram-se os espectros de RMN referentes aos LIPs.

Tabela 5.1. Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HTEAA.

| H/C | ^1H δ (ppm), multiplicidade, J(Hz) | ^{13}C δ (ppm) | HMBC - δ (ppm) | |
|-----------|---|-----------------------------------|--------------------------|-------|
| | | | 2J | 3J |
| 1 | | 181,2 | | |
| 2 | 1,92 (s) | 23,2 | 181,2 (C-1) | |
| 2'4' e 6' | 3,48 (m) | 55,0 | 55,2 (C-3'; C-5' e C-7') | |
| 3'5' e 7' | 3,96 (m) | 55,2 | 55,0 (C-2'; C-4' e C-6') | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 5.1 está ilustrada a estrutura molecular do LIP 2HTEAA.

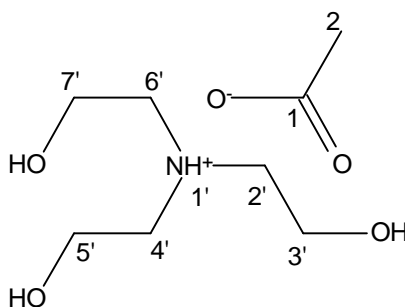


Figura 5.1. Estrutura química do LIP 2HTEAA.

Os dados espectrais da amostra 2HTEAA são compatíveis para a substância acetato de tris (2-hidroxiethylamônio).

Tabela 5.2. Espectro de RMN do LIP 2HTEAB.

| H/C | ¹ H δ (ppm), multiplicidade, J(Hz) | ¹³ C δ (ppm) | HMBC - δ (ppm) | |
|-------------|---|----------------------------|--------------------------|----------------|
| | | | ₂ J | ₃ J |
| 1 | - | 184,8 | - | |
| 2 | 2,19 (q, J=7,67) | 30,7 | 184,8 (C-1); 10,1 (C-3) | |
| 3 | 1,06 (t, J=7,67) | 10,1 | 30,7 (C-2) | 184,8 (C-1) |
| 2', 4' e 6' | 3,48 (m) | 55,0 | 55,2 (C-3'; C-5' e C-7') | |
| 3', 5' e 7' | 3,96 (m) | 55,2 | 55,0 (C-2'; C-4' e C-6') | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 5.2 está ilustrada a estrutura molecular do LIP 2HTEAPr.

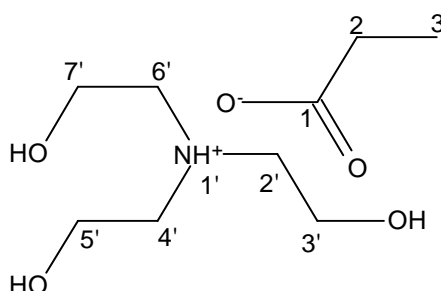


Figura 5.2. Estrutura química do LIP 2HTEAPr.

Através dos dados espectrais da substância 2HTEAPr, pode-se confirmar que se trata do propionato de tris (2-hidroxiethylamônio).

Tabela 5.3. Espectro de RMN do LIP 2HTEAB.

| H/C | ¹ H δ (ppm), multiplicidade, J(Hz) | ¹³ C δ (ppm) | HMBC - δ (ppm) | |
|-------------|---|----------------------------|---------------------------|----------------|
| | | | ₂ J | ₃ J |
| 1 | - | 183,9 | - | - |
| 2 | 2,16 (<i>t</i> , J=7,40) | 39,4 | 183,9 (C-1) 19,3 (C-3) | 13,2 (C-4) |
| 3 | 1,56 (<i>st</i> , J=7,40) | 19,3 | 13,2 (C-4) 39,5 (C-2) | 183,9 (C-1) |
| 4 | 0,90 (<i>t</i> , J=7,40) | 13,2 | 19,3 (C-3) | 39,5 (C-2) |
| 2', 4' e 6' | 3,48 (<i>m</i>) | 55,1 | 55,2 (C-3'; C-5' e C-7') | |
| 3', 5' e 7' | 3,96 (<i>m</i>) | 55,2 | 55,1 (C-2'; C-4' e C-6') | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 5.3 está ilustrada a estrutura molecular do LIP 2HTEAB.

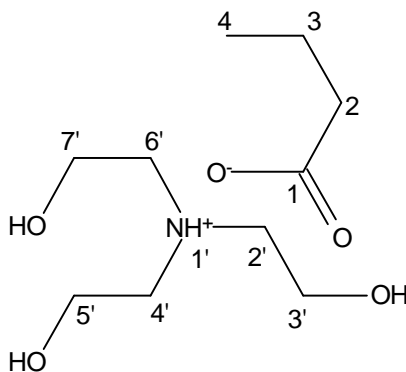


Figura 5.3. Estrutura molecular do LIP 2HTEAB.

Com os dados espectrais obtidos foi possível confirmar a estrutura da amostra 2HTEAB, como butanoato de tri (2-hidroxiethylamônio).

Tabela 5.4. Espectro de RMN do LIP 2HTEAPe.

| H/C | ¹ Hδ (ppm), multiplicidade, J(Hz) | ¹³ C δ (ppm) | HMBC - δ (ppm) | |
|-------------|---|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | ₂ J | ₃ J |
| 1 | - | 184,1 | - | |
| 2 | 2,20 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7,49) | 37,2 | 184,1 (C-1) 28,0 (C-3) | 22,0 (C-4) |
| 3 | 1,53 (<i>m</i>) | 28,0 | 22,0 (C-4) 37,2 (C-2) | 184,1 (C-1) 13,1 (C-5) |
| 4 | 1,31 (<i>m</i>) | 22,0 | 13,1 (C-5) 28,0 (C-3) | 37,2 (C-2) |
| 5 | 0,89 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7,39) | 13,1 | 22,0 (C-4) | 28,0 (C-3) |
| 2', 4' e 6' | 3,48 (<i>m</i>) | 55,0 | 55,2 (C-3'; C-5' e C-7') | |
| 3', 5' e 7' | 3,96 (<i>m</i>) | 55,2 | 55,0 (C-2'; C-4' e C-6') | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 5.4 está ilustrada a estrutura molecular do LIP 2HTEAPe.

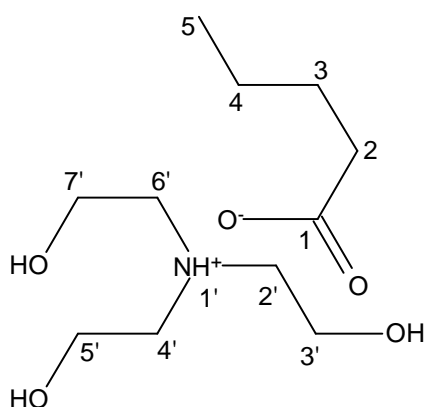


Figura 5.4. Estrutura molecular do LIP 2HTEAPe.

Através dos dados espectrais da substância 2HTEAPe, pode-se confirmar que se trata do pentanoato de tris (2-hidroxietilamônio).

5.2. Análise térmica - Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica objetivou conhecer o comportamento da decomposição térmica e da estabilidade térmica dos LIPs sintetizados. Isso foi necessário para avaliar se houve degradação dos LIPs nas temperaturas avaliadas.

Os LIPs sintetizados possuem caráter higroscópico e também há presença de impurezas na sua composição química. Devido a essas características dos LIPs, houve a necessidade de analisar os resultados de termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial considerando 90% da massa inicial das amostras.

A Figura 5.5 ilustra o comportamento dos LIPs na análise termogravimétrica. Verifica-se que a decomposição térmica ocorreu em média de 124 °C a 417 °C.

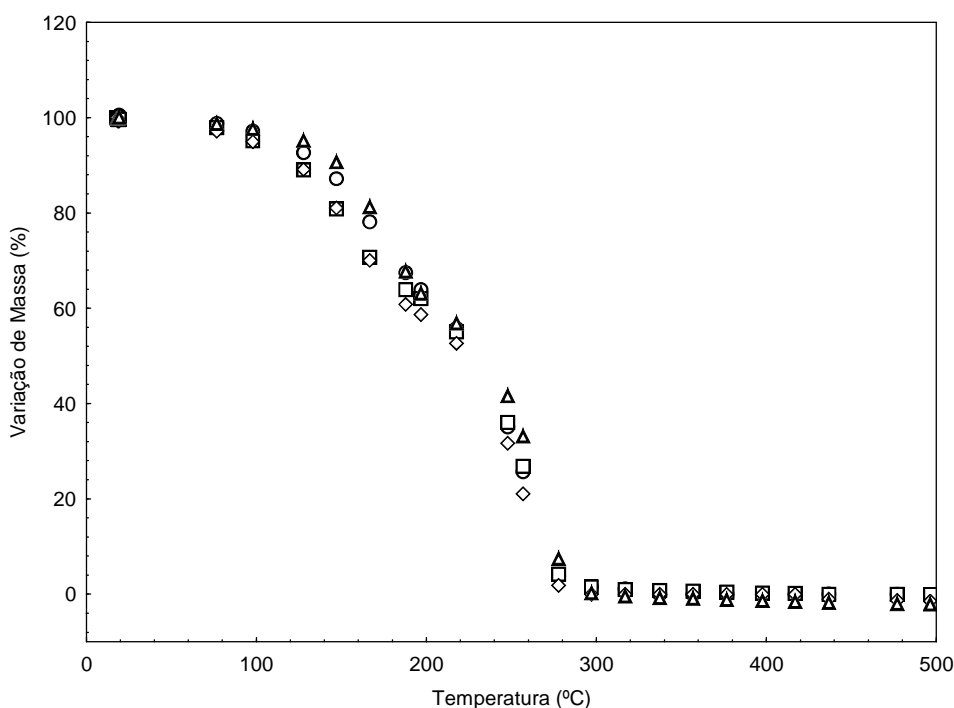


Figura 5.5. Curva de decomposição térmica (%) dos LIPs. Analisado nas temperaturas de 17 °C a 500 °C: (○) 2 hidroxi trietilamonio acetato (2HTEAA), (□) 2 hidroxi trietilamonio propionato (2HTEAPr), (◇) 2 hidroxi Trietilamina butanoato (2HTEAB) e (△) 2 hidroxi trietilamonio pentanoato (2HTEAPE).

Na Tabela 5.5 encontram-se as temperaturas iniciais e finais de degradação dos LIPs.

Tabela 5.5. Temperatura de degradação dos LIPs.

| LIPS | Temperatura Inicial (°C) | Temperatura Final (°C) |
|---------|--------------------------|------------------------|
| 2HTEAA | 138 | 443 |
| 2HTEAPr | 124 | 435 |
| 2HTEAB | 124 | 329 |
| 2HTEAPe | 148 | 302 |

Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com os resultados da Tabela 5.5 a menor temperatura de degradação térmica completa foi em 302 °C (2HTEAPe). Os LIPs sintetizados não apresentaram perda de massa abaixo de 124 °C (2HTEAB e 2HTEAPr), o que garante uma confiabilidade, ou seja, os LIPs sintetizados não degradaram ou decomporam-se termicamente durante as análises de solubilidade (temperatura máxima de 80 °C).

5.3. Teor de Água

Os LIPs sintetizados possuem caráter hidrofílico, dessa forma, foi necessário analisar o teor de água (fração mássica) nos LIPs, pois, segundo Widegren et al. (2005), o teor encontrado pode influenciar diretamente nos resultados das análises físico-químicas (viscosidade, densidade e condutividade iônica). Na Tabela 5.6 encontra-se o teor de água de cada LIP.

Tabela 5.6. Medidas de frações mássicas de água nos LIPs.

| | 2HTEAA | 2HTEAPr | 2HTEAB | 2HTEAPe |
|------------------|--------|---------|--------|---------|
| Teor de Água (%) | 2,10 | 2,20 | 0,75 | 0,31 |

Não há nenhuma informação na literatura aberta, até o momento, sobre o teor de água destes líquidos iônicos sintetizados. Dessa forma, a discussão foi realizada sobre os quatro LIPs deste trabalho.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6, observa-se que a cadeia aniônica influencia o teor de água nos LIPs. Quanto menor a cadeia aniônica, maior o teor de água. Logo, os LIPs 2HTEAA e 2HTEAPr obtiveram maior resultado de teor de água e os LIPs 2HTEAB e 2HTEAPe obtiveram o menor resultado de teor de água.

5.4. Condutividade Iônica

Na análise de condutividade iônica dos LIPs sintetizados, observa-se uma tendência crescente para as temperaturas mais elevadas. Esse comportamento também foi observado por Iglesias et al. (2010), os quais o atribuem ao aumento da mobilidade dos íons sob o efeito da temperatura. A influência na estrutura molecular, em termos de condutividade, produz os menores valores em 2HTEAB e mais elevado para 2HTEAA, como se pode observar na Figura 5.6 para os LIPs sintetizados. Na Tabela C.1 encontram-se todos os resultados de condutividade iônica medidos.

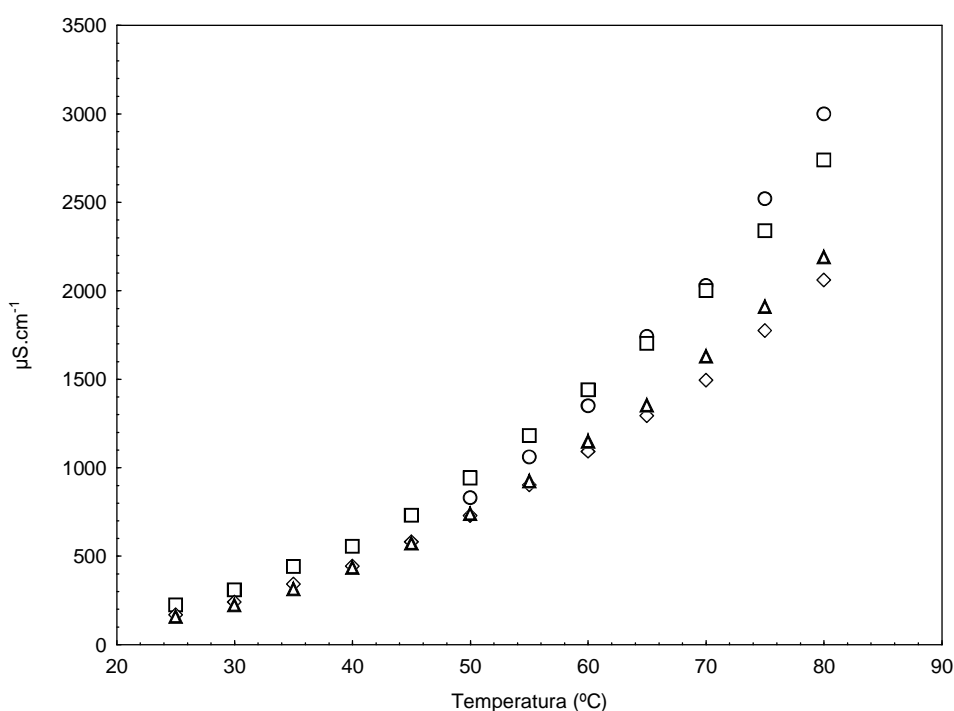


Figura 5.6. Curva de condutividade iônica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos LIPs. Analisados na gama de temperatura 25 °C a 80 °C: (○) 2 hidróxi trietilamônio acetato (2HTEAA), (□) 2 hidróxi trietilamônio propionato (2HTEAPr), (◇) 2 hidróxi Trietilamina butanoato (2HTEAB) e (△) 2 hidróxi trietilamônio pentanoato (2HTEAPe).

A medida de condutividade iônica para o LIP 2HTEAA iniciou-se a 50 °C, visto que, em temperaturas inferiores, o LIP encontra-se no estado sólido e, para os demais LIPs, iniciou-se em 25°C.

Na Figura 5.7 está ilustrada a comparação do resultado de condutividade iônica entre o LIP 2HTEAPe sintetizado neste trabalho e o LIP 2HTEAPe sintetizado por Iglesias et al. (2010). Observa-se que, nas temperaturas iniciais da análise, o comportamento de condutividade iônica é semelhante, ou seja, possui a mesma tendência: com o aumento da temperatura, o LIP 2HTEAPe deste trabalho

apresentou maior valor de condutividade iônica em comparação ao resultado do LIP 2HTEAPe de Iglesias et al. (2010). Na tabela C.2 encontram-se os dados de condutividade iônica do LIP 2HTEAPe de Iglesias et al. (2010) em comparação aos dados deste trabalho.

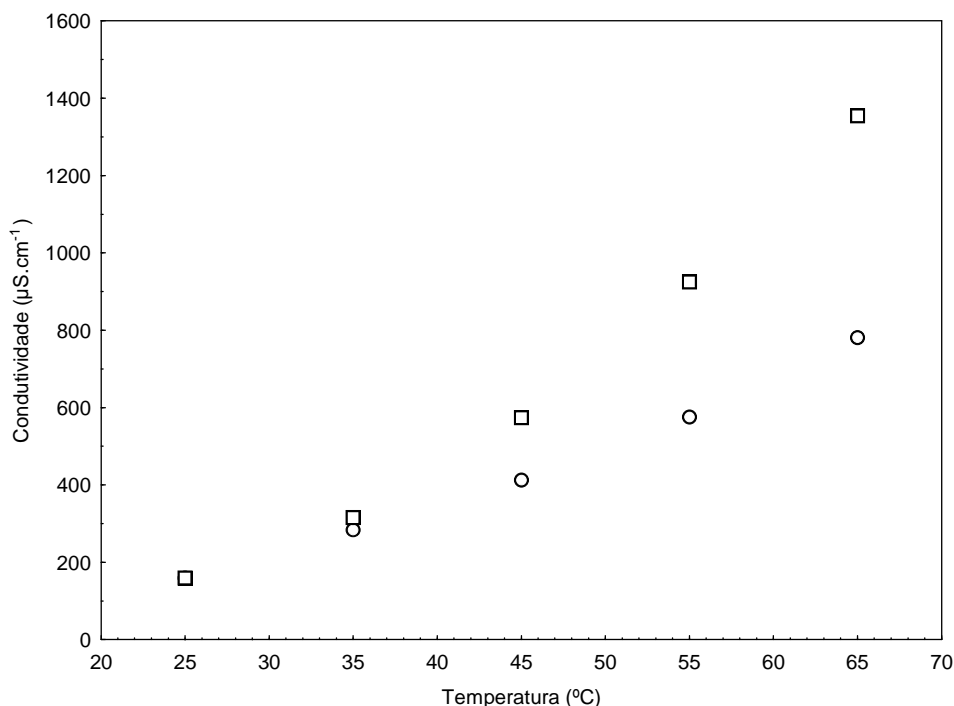


Figura 5.7. Curva de Condutividade iônica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos LIPs 2HTEAPe. Analisados na gama de temperatura 25 °C a 65 °C: (□) 2 hidroxil trietilamonio pentanoato (2HTEAPe) e (○) 2 hidroxil Trietilamina pentanoato 2HTEAPe de Iglesias et al. (2010).

5.5 Densidade

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados da média da duplicata de densidade em função da temperatura dos LIPs pesquisados. Os resultados mostram uma diminuição da densidade em função do aumento da temperatura. Os dados experimentais da média e desvio padrão de densidade encontram-se Tabela D.1. em função da temperatura para cada LIP.

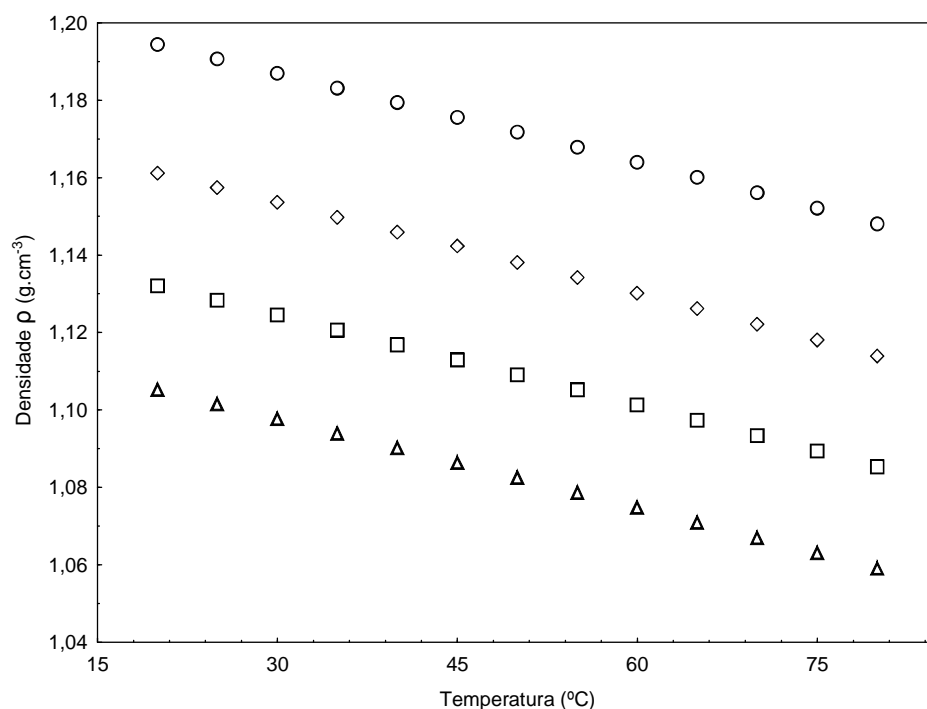


Figura 5.8. Curva de densidade ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dos LIPs nas temperaturas de 20 °C a 80 °C: (○) 2-hidroxi trietanolamina acetato 2HTEAA, (◇) 2-hidroxi trietanolamina propionato 2HTEAPr, (◻) 2-hidroxi trietanolamina butanoato 2HTEAB e (△) 2-hidroxi trietanolamina pentanoato 2HTEAPe.

Na Figura 5.8 observa-se que os resultados das densidades estão relacionados com os ânions, ou seja, quanto menor o ânion, maior a densidade. O LIP 2HTEAA possui maior densidade, seguido pelo LIP 2HTEAPr, 2HTEAB e o LIP 2HTEAPe.

Iglesias et al. (2010) estudaram a densidade do LIP 2HTEAPe na temperatura de 20 ° a 65 °C. Os resultados comparativos com o LIP 2HTEAPe sintetizados neste trabalho e no de Iglesias et al. (2010) foram gerados na Figura 5.9, e as densidades possuem um comportamento semelhante.

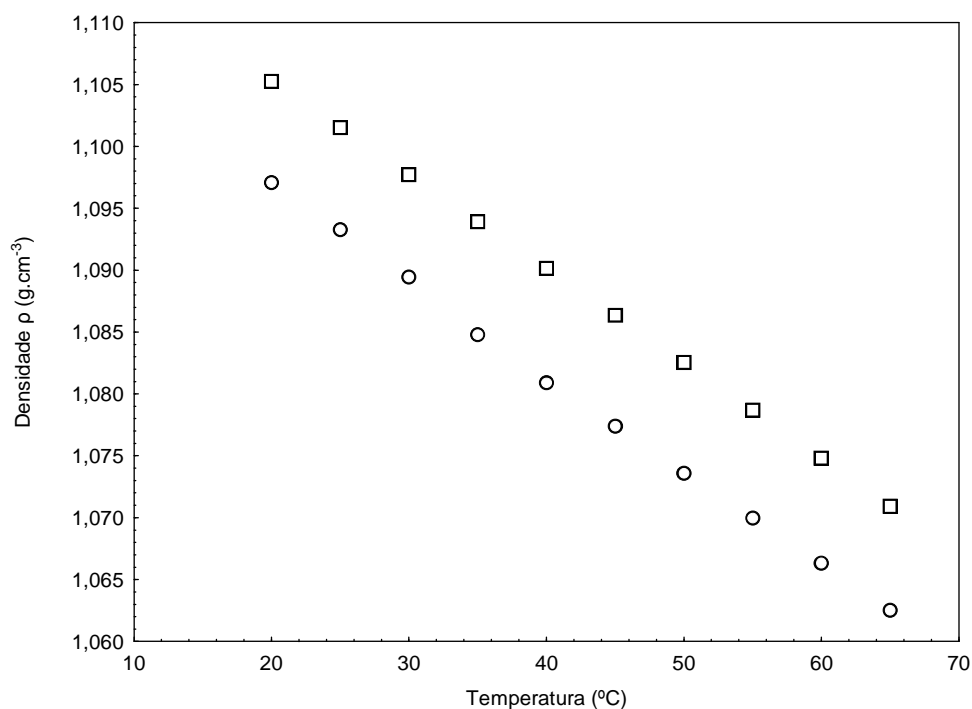


Figura 5.9. Curva de densidade ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$) dos LIPs 2HTEAPE: Comparação com Iglesias et al. (2010), estudados nas temperaturas 35 °C a 65 °C: (□) 2-hidroxi trietanolamina pentanoato 2HTEAPE e (○) 2-hidroxi trietanolamina pentanoato Iglesias et al. (2010).

O LIP 2HTEAPE sintetizado nesse trabalho possui um comportamento de maior densidade em relação ao LIP 2HTEAPE de Iglesias et al. (2010), porém, a diferença entre os resultados não foi significativa, conforme a Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Comparação da diferença dos resultados de densidade dos LIPs 2HTEAPE.

| T (°C) | ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 2HTEAPE | ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) Iglesias et al. (2010) | Erro (%) |
|--------|---|--|----------|
| 20 | 1,11 | 1,10 | 1 |
| 25 | 1,10 | 1,09 | 1 |
| 30 | 1,10 | 1,09 | 1 |
| 35 | 1,09 | 1,08 | 1 |
| 40 | 1,09 | 1,08 | 1 |
| 45 | 1,09 | 1,08 | 1 |
| 50 | 1,08 | 1,07 | 1 |
| 55 | 1,08 | 1,07 | 1 |
| 60 | 1,07 | 1,07 | 1 |

Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a Tabela 5.7, a diferença dos resultados entre os LIPs 2HTEAPe da literatura e o sintetizado neste trabalho é na ordem de 1% nas temperaturas medidas.

5.6. Viscosidade

Realizou-se a análise de viscosidade na faixa de 50 °C a 70 °C, em menores temperaturas. A haste (*splindle*) não efetuou a rotação necessária para obtenção de resultados confiáveis de viscosidade, e o equipamento trabalha apenas até à temperatura de 70 °C.

Na Figura 5.10 são apresentados os resultados de viscosidade dos LIPs sintetizados e foram verificados baixos valores de viscosidade para temperaturas mais elevadas, visto que o aumento da temperatura ocasiona a separação das moléculas (BONHOTE et al., 1996). Observa-se, na Figura 5.10, que o LIP 2HTEAA apresenta maior viscosidade em relação aos demais LIPs em todas as temperaturas analisadas, seguido por 2HTEAPr , 2HTEAB e 2HTEAPe.

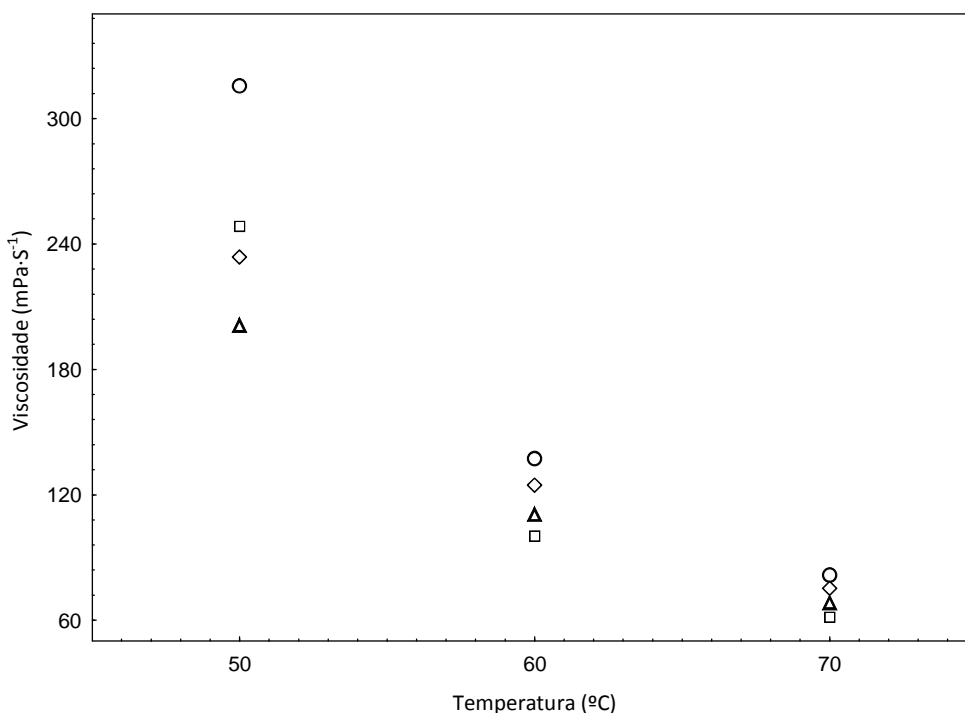


Figura 5.10. Curva de viscosidade (mPa.s⁻¹) dos LIPs. Analisados na faixa de temperatura 50 °C a 70°C: (○) 2-hidroxi trietanolamina acetato 2HTEAA, (◻) 2-hidroxi trietanolamina propionato 2HTEAPr (◊) 2-hidroxi trietanolamina butanoato 2HTEAB e (△) 2-hidroxi trietanolamina pentanoato 2HTEAPe.

Os resultados de viscosidade do LIPs sintetizados são apresentados na Tabela E.1. Com base nos resultados obtidos, todos os LIPs apresentaram comportamento newtoniano conforme: Figura E.1, Figura E.2, Figura E.3 e Figura E.4.

Iglesias et al. (2010) trazem, em seu trabalho, a síntese do LIP 2HTEAPe e a análise de viscosidade nas temperaturas de 15 °C a 50 °C. Dessa forma, não foi possível realizar uma análise comparativa.

5.7. 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 °C, a estatística dos resultados pelo desvio padrão (σ) 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.

5.7.1. Medidas de Solubilidade do corante ácido nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe

Na Tabela 5.8 estão descritos os resultados de solubilidade do corante ácido nos líquidos iônicos práticos: 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe. Considerando os resultados apresentados na Tabela 5.7, verifica-se a maior solubilidade do corante ácido no LIP 2HTEAA na faixa de concentração de 87 a 97 mg de corante.g de LIP⁻¹ nas temperaturas analisadas (40 °C a 80 °C), quando comparado com os demais LIPs. É possível observar que os LIPs 2HTEAPr e 2HTEAB não obtiveram um aumento significativo da solubilidade nas temperaturas

de 40 °C a 80 °C. Podem-se constatar menores valores de solubilidade nas temperaturas iniciais do corante ácido no LIP 2HTEAPe. Pode-se destacar que, na temperatura de 40 °C a 60 °C, houve um aumento mais significativo da solubilidade em relação às temperaturas de 70 °C e 80 °C.

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

| T °C | μ1 | | μ2 | | μ3 | | μ4 | |
|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|
| | C (mg g ⁻¹) 2HTEAA | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPr | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAB | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPe | σ |
| 40 | 81,10 | 0,13 | 50,01 | 0,07 | 50,35 | 0,07 | 35,23 | 0,04 |
| 50 | 84,80 | 0,05 | 55,07 | 0,07 | 50,80 | 0,11 | 40,13 | 0,02 |
| 60 | 88,67 | 0,07 | 55,76 | 0,12 | 51,43 | 0,07 | 50,51 | 0,08 |
| 70 | 90,01 | 0,01 | 55,81 | 0,07 | 51,83 | 0,08 | 51,97 | 0,03 |
| 80 | 97,44 | 0,03 | 55,81 | 0,04 | 54,20 | 0,03 | 53,70 | 0,08 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Logo, o LIP 2HTEAA, que possui menor cadeia aniônica quando comparado com os demais LIPs, apresentou maior quantidade de corante solubilizado (97 mg corante.g LIP⁻¹). Esse fato foi observado desde a temperatura de 40 °C, em que se obtiveram 81 mg corante.g LIP⁻¹. Correlacionando suas propriedades físico-químicas, este possui maior viscosidade, densidade.

Como o corante é o mesmo para todos os LIPs sintetizados, o que irá diferenciar o resultado da solubilidade é a estrutura química de cada LIP. Portanto, os resultados relatados acima estão relacionados com o comportamento químico das moléculas dos LIPs, ou seja, a cadeia aniônica do 2HTEAPe é a maior em relação aos demais LIPs sintetizados. Por essa razão, ao aumentar a temperatura, ocorre a separação das moléculas (diminuem a densidade e a viscosidade) dos LIPs, o que permite um maior $\Delta(C_{mg.g^{-1}})$, conforme Tabela 5.8.

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

Na Figura 5.11 pode ser visualizado o comportamento da solubilidade do corante ácido nos LIPs.

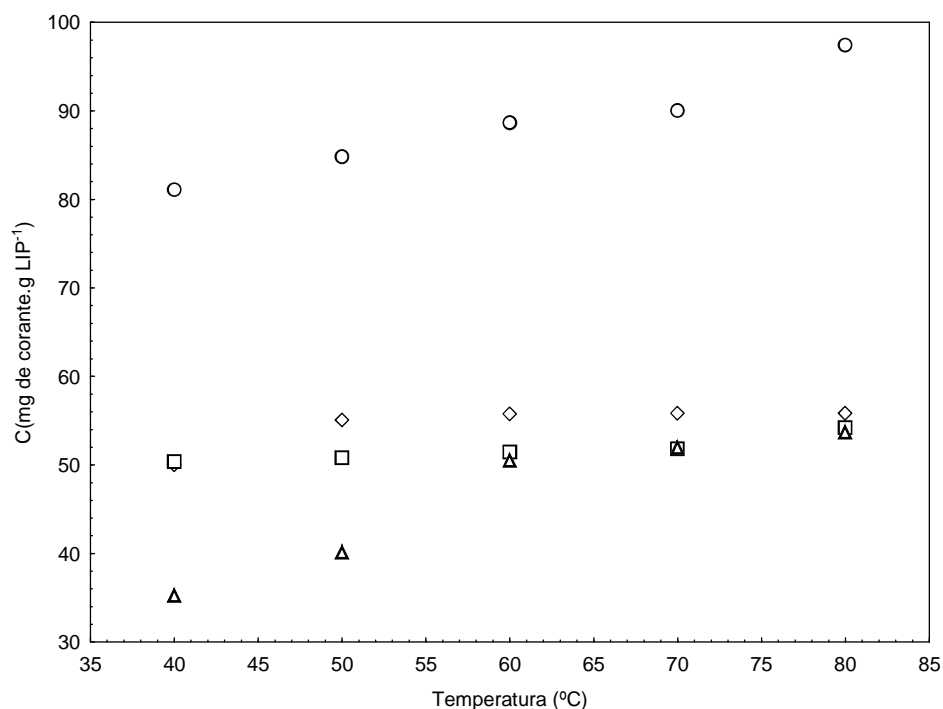


Figura 5.11. Resultado de solubilidade do corante ácido nos LIPs: (○) 2HTEAA, (□) 2HTEAPr, (◇) 2HTEAB, (△) 2HTEAPe.

5.7.2. Medidas de Solubilidade do corante Disperso nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

Na Tabela 5.9 estão descritos os resultados de solubilidade do corante disperso nos líquidos iônicos práticos: 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

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

| T °C | μ1 | | μ2 | | μ3 | | μ4 | |
|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|
| | C (mg g ⁻¹) 2HTEAA | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPr | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAB | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPe | σ |
| 40 | 9,14 | 0,18 | 13,40 | 0,09 | 12,86 | 0,04 | 8,49 | 0,11 |
| 50 | 10,15 | 0,03 | 13,95 | 0,01 | 13,26 | 0,04 | 10,87 | 0,09 |
| 60 | 10,76 | 0,03 | 14,19 | 0,05 | 13,84 | 0,06 | 11,13 | 0,02 |
| 70 | 12,70 | 0,12 | 14,22 | 0,04 | 14,11 | 0,03 | 11,07 | 0,02 |
| 80 | 13,65 | 0,14 | 14,53 | 0,93 | 16,46 | 0,24 | 12,05 | 0,03 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos dados da Tabela 5.9 foi gerado o gráfico ilustrado na Figura 5.12, onde é possível visualizar o comportamento de solubilidade do corante disperso nos LIPs.

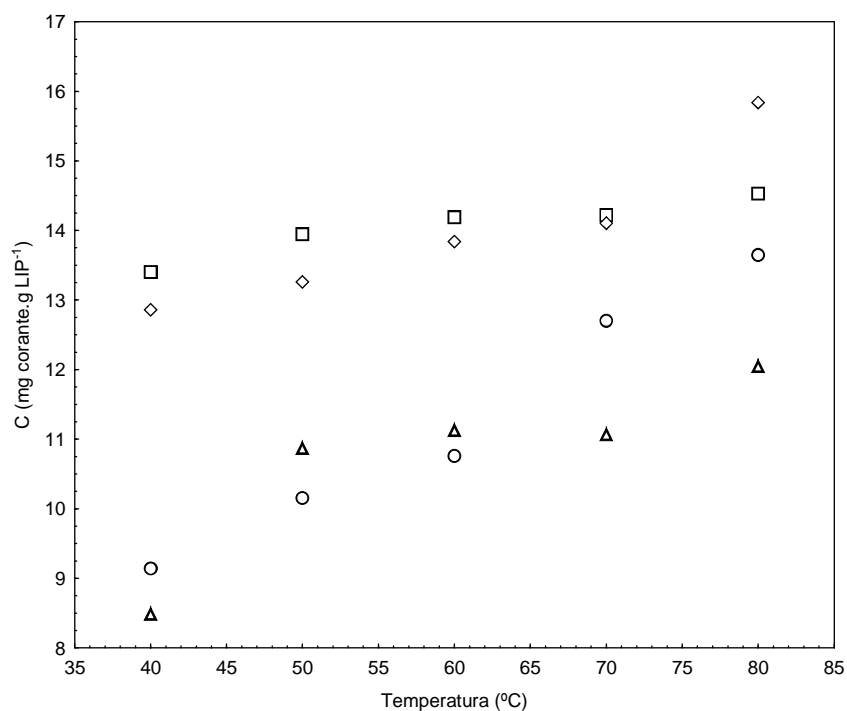


Figura 5.12. Resultado de solubilidade do corante disperso nos LIPs: (○) 2HTEAA, (□) 2HTEAPr, (◇) 2THEAB, (△) 2HTEAPe.

Os resultados de solubilidade da Figura 5.12 obtiveram influência direta da característica do corante disperso. De acordo com Salem (2010), a solubilidade do corante disperso em água aumenta com a temperatura, podendo alcançar valores de solubilidade superiores a 100 miligramas por litro (mg.L^{-1}) na temperatura de tingimento ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Um comportamento semelhante de solubilidade do corante disperso nos LIPs é observado na Figura 5.12.

O LIP 2HTEAB obteve o resultado de $16\text{ mg corante.g LIP}^{-1}$ na temperatura final analisada ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dessa forma, esse foi o melhor resultado de solubilidade, comparando com os demais LIPs.

5.7.3. Medidas de Solubilidade do Corante Reativo nos Líquidos Iônicos 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe

Na Tabela 5.10 estão descritos os resultados de solubilidade do corante reativo nos líquidos iônicos práticos: 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

Tabela 5.10. Medidas de solubilidade em concentração de miligramas (mg) de corante reativo por gramas de LIP.

| T °C | μ1 | | μ2 | | μ3 | | μ4 | |
|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|
| | C (mg g ⁻¹) 2HTEAA | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPr | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAB | σ | C (mg g ⁻¹) 2HTEAPe | σ |
| 40 | 33,28 | 0,06 | 10,74 | 0,01 | 35,77 | 0,01 | 15,39 | 0,02 |
| 50 | 41,57 | 0,03 | 12,21 | 0,01 | 45,24 | 0,02 | 22,53 | 0,01 |
| 60 | 42,37 | 0,03 | 14,11 | 0,02 | 50,28 | 0,04 | 28,15 | 0,01 |
| 70 | 43,62 | 0,06 | 15,32 | 0,01 | 55,15 | 0,01 | 37,88 | 0,03 |
| 80 | 46,75 | 0,05 | 16,49 | 0,05 | 58,47 | 0,01 | 45,23 | 0,04 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos dados da Tabela 5.10 gerou-se o gráfico ilustrado na Figura 5.13.

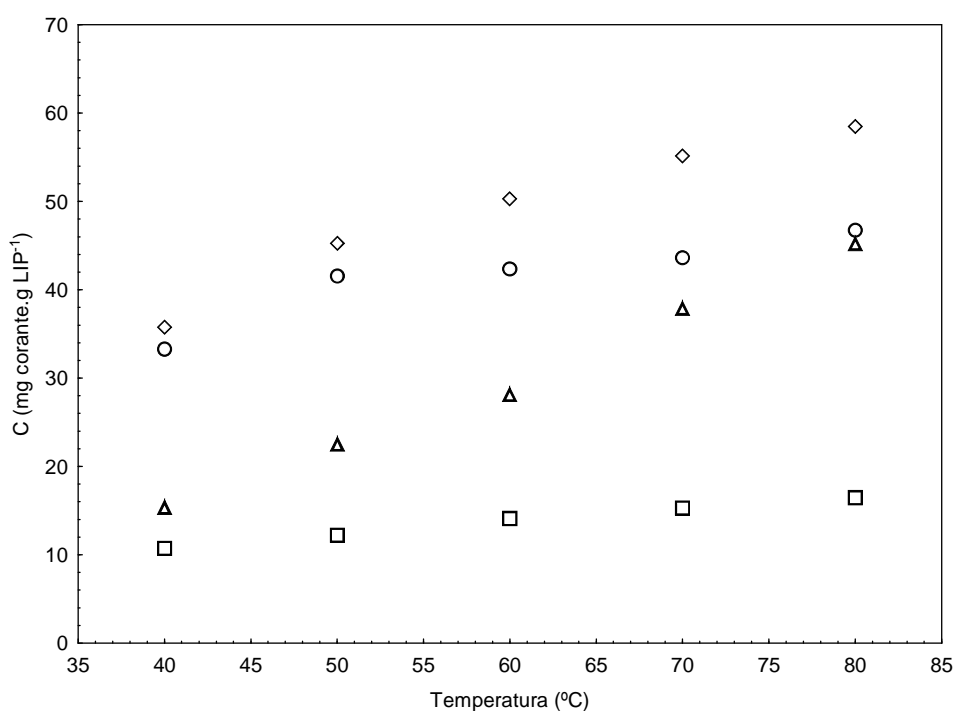


Figura 5.13. Resultado de solubilidade do corante reativo nos LIPs: (○)2THEAA, (□) 2THEAPr, (◇)2HTEAB, (△) 2HTEAPe.

Não houve um efeito significativo da temperatura em relação à solubilidade do corante no 2THEAPr. O corante reativo obteve maior valor de $\Delta(C_{mg.g^{-1}})$ no LIP 2HTEAPe nas temperaturas analisadas. Não houve uma influência direta do tamanho da cadeia aniônica na solubilidade. As explicações desses comportamentos requerem maiores estudos do meio reacional.

O LIP 2HTEAB obteve o resultado de 58 mg corante. g LIP⁻¹ na temperatura final analisada (80 ° C). Dessa forma, esse foi o melhor resultado de solubilidade, comparando com os demais LIPs.

5.7.4. Avaliação estatística dos resultados de solubilidade, análise de variância (ANOVA) e 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 5.11 a 5.13 verificamos os resultados de variância considerando as médias de triplicata dos dados de solubilidade com relação a temperatura das análises dos LIs propostos.

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

| Modelo | Soma dos Quadrados | Graus de liberdade | Quadrado Médio | F |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------|----------|
| Regressão | 11,74513718 | 3 | 3,915045728 | 0,866005 |
| Residual | 72,33296632 | 16 | 4,520810395 | |
| Total | 84,0781035 | 19 | | |

Fonte: Elaborado pelo autor

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

| Modelo | Soma dos Quadrados | Graus de liberdade | Quadrado Médio | F |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Regressão | 3,432376 | 3 | 1,144125333 | 0,803582425 |
| Residual | 22,7804949 | 16 | 1,423780931 | |
| Total | 26,2128709 | 29 | 1,144125333 | |

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5.13. Análise de Variância (Anova) para os dados de solubilidade do corante reativo

| Modelo | Soma dos Quadrados | Graus de liberdade | Quadrado Médio | F |
|--------------|--------------------|--------------------|----------------|-------------|
| Regressão | 2,148638345 | 3 | 0,716212782 | 1,108682833 |
| Residual | 10,33605299 | 16 | 0,646003312 | |
| Total | 12,48469133 | 19 | | |

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 α de probabilidade (em geral 5%), ou seja, rejeita-se a igualdade da média de dois níveis se $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > F$.

Considerando o parâmetro temperatura utilizou-se a análise de Tukey e verifica-se pela Tabela 5.14 que existe igualdade entre os LIPs analisados em relação ao corante ácido.

Tabela 5.14. Análise de Tukey para o corante ácido

| Resultado entre LIPs | $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $ | Dms | Resultado |
|----------------------|---------------------------|-------------|-----------------|
| 2HTEAA - 2HTEAPr | 0,032308333 | 4,971672841 | $\mu_1 = \mu_2$ |
| 2HTEAA - 2HTEAB | 0,081166667 | 4,971672841 | $\mu_1 = \mu_3$ |
| 2HTEAA - 2HTEAPe | 0,30095 | 4,971672841 | $\mu_1 = \mu_4$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAB | 0,048858333 | 4,971672841 | $\mu_2 = \mu_3$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAPe | 0,268641667 | 4,971672841 | $\mu_2 = \mu_4$ |
| 2HTEAB - 2HTEAPe | 0,219783333 | 4,971672841 | $\mu_3 = \mu_4$ |

Fonte: Elaborado pelo autor

Para o corante disperso de acordo com a Tabela 5.15 não obteve variação nos resultados, validando a relação entre todos os LIPs.

Tabela 5.15. Análise de Tukey para o corante disperso

| Resultado entre LIPs | $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $ | Dms | Resultado |
|----------------------|---------------------------|------------|-----------------|
| 2HTEAA - 2HTEAPr | 0,166908333 | 2,79007567 | $\mu_1 = \mu_2$ |
| 2HTEAA - 2HTEAB | 0,205641667 | 2,79007567 | $\mu_1 = \mu_3$ |
| 2HTEAA - 2HTEAPe | 0,062775 | 2,79007567 | $\mu_1 = \mu_4$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAB | 0,038733333 | 2,79007567 | $\mu_2 = \mu_3$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAPe | 0,229683333 | 2,79007567 | $\mu_2 = \mu_4$ |
| 2HTEAB - 2HTEAPe | 0,268416667 | 2,79007567 | $\mu_3 = \mu_4$ |

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a Tabela 5.16 o corante reativo não obteve variação nos resultados, validando a relação entre todos os LIPs.

Tabela 5.16. Análise de Tukey para o corante reativo

| Resultado entre LIPs | $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $ | Dms | Resultado |
|----------------------|---------------------------|-------------|-----------------|
| 2HTEAA - 2HTEAPr | 0,2961 | 1,879367741 | $\mu_1 = \mu_2$ |
| 2HTEAA - 2HTEAB | 0,217941667 | 1,879367741 | $\mu_1 = \mu_3$ |
| 2HTEAA - 2HTEAPe | 0,293108333 | 1,879367741 | $\mu_1 = \mu_4$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAB | 0,078158333 | 1,879367741 | $\mu_2 = \mu_3$ |
| 2HTEAPr - 2HTEAPe | 0,002991667 | 1,879367741 | $\mu_2 = \mu_4$ |
| 2HTEAB - 2HTEAPe | 0,075166667 | 1,879367741 | $\mu_3 = \mu_4$ |

Fonte: Elaborado pelo autor

CONCLUSÕES

Esta conclusão será baseada nos resultados da síntese dos LIPs e das medidas de solubilidade dos corantes ácido, disperso e reativos nos LIPs sintetizados. Cabe ressaltar que não há informações na literatura aberta referentes à solubilidade dos corantes ácido (Acid Orange 670 - Erionyl Amarelo AR), reativo (Reactive Blue 160 Monoclorotrizina -Procion) e disperso (Disperse Blue 56) nos LIPs: 2 hidroxí trietilamonio acetato, 2 hidroxí trietilamonio propionato, 2 hidroxí trietilamonio butanoato e 2 hidroxí trietilamonio pentanoato, analisados nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

Com base nos objetivos propostos em relação ao presente estudo, conclui-se que:

1. A caracterização de espectroscopia via RMN demonstrou que a condução das sínteses dos LIPs foi adequada, visto que se comprovou a identidade dos LIPs sintetizados;
2. As análises termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial demonstraram que não ocorreu degradação térmica dos LIPs nas temperaturas consideradas no estudo;
3. Quanto menor a cadeia aniônica do LIP, maior a sua hidrofiliabilidade;
4. Com o aumento da temperatura e do teor de água, observou-se o aumento da condutividade iônica dos LIPs;
5. A viscosidade e a densidade dos LIPs sintetizados apresentam decréscimo com o aumento da temperatura;
6. Reporta-se que o aumento da temperatura ocasiona o acréscimo da solubilidade dos corantes selecionados nos LIPs sintetizados no intervalo de temperatura considerado;
7. Os resultados de solubilidade do corante disperso nos LIPs tiveram influência direta da característica intrínseca desse corante, ou seja, necessita de temperaturas maiores do que as estudadas neste trabalho para solubilização.
8. Não houve uma influência direta do tamanho da cadeia aniônica na solubilidade do corante reativo, pois, o corante reativo possui o melhor

resultado de solubilidade no LIP 2HTEAB. As explicações desses comportamentos requerem maiores estudos do meio reacional.

9. Dentre os três corantes estudados, o corante ácido apresentou melhores resultados de solubilidade no LIP 2HTEAA.

Com base nos resultados experimentais, a simplicidade de síntese, o baixo custo, possibilidade de reutilização (reciclagem) e os resultados das medidas solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs estudados, conclui-se que a substituição da água pelos LIPs na solubilização dos corantes na indústria têxtil possui um potencial muito promissor, inclusive para substituição no processo de tingimento têxtil.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

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

- Estudar a influência do teor de água nas medidas realizadas;
- Estudo sobre solubilidade de corantes têxteis direto e catiônico nos LIPs utilizados neste trabalho;
- Ampliar a faixa de temperatura de análise, considerando as análises térmicas;
- Investigar o processo de tingimento de fibras têxteis utilizando os LIPs sintetizados, visando a promover a substituição da água no processo de tingimento têxtil.
- Pesquisa sobre a reciclagem e reutilização dos LIPs, bem como a viabilidade econômica dos LIPs no processo de tingimento das fibras têxteis.

8. 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 janeiro de 2013.

ABRAHANT, E. N. Dyes and Their Intermediates; **Edward Arnold Ltd**, v. 23 London, 1977.

AGUIAR NETO, Pedro Pita. Fibras têxteis. v.1 e 2. Rio de Janeiro: **SENAI/CETIQT**, pp. 13-341, 1996.

AKI, S.; BRENNECKE, J. F.; SAMANTA, A. How polar are room-temperature ionic liquids? **Chemical Communications**, pp. 413-414, 2001.

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

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

ALVAREZ, V.; MATTEDI, S., MARTIN-PASTOR, M.; ARZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, pp. 42-50, 2010.

ALVAREZ, V.; MATTEDI, S., MARTIN-PASTOR, M.; ARZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, pp. 997-1010, 2011.

ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; AZNAR, M. Density, Refraction Index, and Vapor-Liquid Equilibria of n-Methyl-2-hydroxyethylammonium Hexanoate Plus (Methyl Acetate, Ethyl Acetate, or Propyl Acetate) at Several Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, pp.14543-14554, 2012.

ALVAREZ-GUERRA, E.; IRABIEN, A. Extraction of lactoferrin with hydrophobic ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 98, pp. 432-440, 2012.

ANOUTI, M.; CAILLON-CARAVANIER, M.; LE FLOCH, C.; LEMORDANT, D. Alkylammonium-based protic ionic liquids part I: Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, pp. 9406-9411, 2008.

- ANOUTI, M.; JACQUEMIN, J.; PORION, P. Transport Properties Investigation of Aqueous Protic Ionic Liquid Solutions through Conductivity, Viscosity, and NMR Self-Diffusion Measurements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, pp. 4228-4238, 2012.
- ANTHONY, J. L.; GU, Z.Y.; BLANCHARD, L.A.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F. Gbs solubility in ionic liquids. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, pp. U610-U610, 2001.
- ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, pp. 10942-10949, 2001.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E.M.M. Manual de engenharia têxtil. **Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian**, v.2, pp.695-1634, 1984.
- ATTRI, P.; REDDY, P. M.; VENKATESU, P.; KUMAR, A.; HOFMAN, T. Measurements and Molecular Interactions for N,N-Dimethylformamide with Ionic Liquid Mixed Solvents. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, pp. 6126-6133, 2010.
- ATTRI, P.; VENKATESU, P.; HOFMAN, T. Temperature Dependence Measurements and Structural Characterization of Trimethyl Ammonium Ionic Liquids with a Highly Polar Solvent. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, pp. 10086-10097, 2011.
- BELIERES, J.-P.; ANGELL, C. A. Protic ionic liquids: Preparation, characterization, and proton free energy level representation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 18, p. 4926-4937, 2007.
- BLANCHARD, L. A.; BRENNECKE, J. F. Recovery of organic products from ionic liquids using supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, pp. 287-292, 2001.
- BLANCHARD, L. A.; GU, Z. Y.; BRENNECKE, J. F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, pp. 2437-2444, 2001.
- BONHOTE, P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. **Inorganic Chemistry**, v. 35, pp. 1168-1178, 1996.
- BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. **Aiche Journal**, v. 47, pp. 2384-2389, 2001.
- CARPER, W. R.; WAHLBECK, P. G.; HEIMER, N. E.; WILKES, J.S. ¹³C NMR relaxation and viscosity studies of the ionic liquid 1-ethyl-3-methyl-imidazolium butanesulfonate. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 231, pp. 84-95, 2006.
- CARPER, W. R.; WAHLBECK, P. G.; HEIMER, N. E.; WILKES, J.S. (¹³C NMR Relaxation Studies of Ionic Liquids. **Not Just Solvents Anymore**, (Acs Symposium Series), v.975, pp.21-34, 2007.

CHEMBLINK - Banco de dados online de Produtos Químicos. **Corante ácido (Ácid Orange 67 - Erionyl Amarelo AR)**. Disponível em: <http://www.chemblink.com/products/12220-06-3.htm>. Acesso em: 11 de Maio de 2012.

CHEMBLINK - Banco de dados online de Produtos Químicos. **Corante disperso (Disperse Blue 56)**. Disponível em: <http://www.chemblink.com/products/12217-79-7.htm>. Acesso em: 11 de Maio de 2012.

CHEMBLINK - Banco de dados online de Produtos Químicos. **Corante reativo (Reactive Blue 160 Monoclorotrizina - Procion)**. Disponível em: <http://www.chemblink.com/products/71872-76-9.htm>. Acesso em: 11 de Maio de 2012.

CHEN, S.-H.; YANG, F.-R.; WANG, M.-T.; WANG N.-N. Synthesis, characterization, and crystal structure of several novel acidic ionic liquids based on the corresponding 1-alkylbenzimidazole with tetrafluoroboric acid. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, pp. 1391-1396, 2010.

CIARDELLI, G.; CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A. Ozone treatment of textile wastewaters for reuse. **Water Science and Technology**, v. 44, pp. 61-67, 2001.

CIARDELLI, G.; RANIERI, N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. **Water Research**, v. 35, pp. 567-572, 2001.

CORREIA, I.; WELTON, T. An old reaction in new media: kinetic study of a platinum (II) substitution reaction in ionic liquids. **Dalton Transactions**, pp. 4115-4121, 2009.

COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. 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.

COUTO, S. R. Dye removal by immobilised fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, pp. 227-235, 2009.

CRON, S. L.; EARLE, M.; GUNARATME, H. Q. N.; HECHT, S.E.; MIRACLE, G.S.; SCHEIBEL, J. J.; SEDDON, K. R. Water immiscible ionic liquid, useful as laundry detergent, dish cleaning detergent, hard surface cleaning composition and textile treating composition, comprises anion and cation (amine oxide compounds and/or betaine compounds). **Patente US2010099314-A1**, 2010.

DZYUBA, S. V.; BARTSCH, R. A. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids. **Chemphyschem**, v. 3, pp. 1-161, 2002.

EARLE, M. J.; PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Green synthesis of biodiesel using ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, pp. 2045-2057, 2009.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Dyeing fiber for fabric material or textiles, involves contacting the fiber with dye solution comprising ionic liquid: Univ Queens Belfast. **Patentes: WO2009024766-A2 ; WO2009024766-A3, 2009.**

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, pp. 1391-1398, 2000.

EBELING, H.; FINK, H. Cellulose carbamate-spinning solution, useful to prepare non-woven fabric, which is useful e.g. as surgical drapes and gauze, comprises a solution of cellulose carbamate in at least one ionic liquid e.g. butyl-methyl imidazolium acetate. **Patentes DE102008018746-A1 ; EP2110467-A1 ; US2009258561-A1 ; EP2110467-B1 ; DE502009000102-G ; US8263507-B2, 2009.**

ENDRES, F.; EL ABEDIN, S. Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, pp. 2101-2116, 14 2006.

FANG, L.; LIU, X.; SUN, D.; ZHANG, X. Dyeing of reactive dye-containing ionic liquid comprises adding water to dissolve dyes and ionic liquid, adding cotton fabric into solution at room temperature, heating, adding soda ash, processing fixation, cooling, washing and airing. **Patente CN102493222-A, 2012.**

FASIHI, J.; Yamini, Y.; NOURMOHAMMADIAN, F.; BAHRAMIFAR, N. et al. Investigations on the solubilities of some disperse azo dyes in supercritical carbon dioxide. **Dyes and Pigments**, v. 63, pp. 161-168, 2004.

FERGUSON, J. L.; HOLBREY, J. D.; NG., S.; PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K.R.; TOMASZOWSKA, A. A.; WASELL, D. F. et al. A greener, halide-free approach to ionic liquid synthesis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, pp. 723-744, 2012.

FICKE, L. E.; BRENNECKE, J. F. Interactions of Ionic Liquids and Water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, pp. 10496-10501, 2010.

FICKE, L. E.; NOVAK, R. R.; BRENNECKE, J. F. Thermodynamic and Thermophysical Properties of Ionic Liquid plus Water Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, pp. 4946-4950, 2010.

FOKSOWICZ-FLACZYK, J.; WALENTOWSKA, J. Antifungal activity of ionic liquid applied to linen fabric. **International Biodeterioration & Biodegradation**, pp. 1-4 2012.

FRIBERG, S. E.; YIN, Q.; PAVEL, F.; MACKAY, R. A.; HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R.; AIKENS, P. A. et al. Solubilization of an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, in a surfactant-water system. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 21, pp. 185-197, 2000.

FU, D. B.; SUN, X. W.; PU, J. J.; ZHAO, S. Q. et al. Effect of water content on the solubility of CO₂ in the ionic liquid bmim PF₆. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, pp. 371-375, 2006.

GANESAN, R.; THANASEKARAN, K. Decolourisation of textile dyeing wastewater by modified solar photo-Fenton oxidation, **Int. J. Environ. Sci.** pp. 1168–1176, 2011.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 266, pp. 195-201, 2008.

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, 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 tio₂ prepared in an ionic liquid. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 34, pp. 55-76, 2009.

GORDILLO, M. D.; PEREYRA, C.; DE LA OSSA, E. J. M. Solubility estimations for Disperse Blue 14 in supercritical carbon dioxide. **Dyes and Pigments**, v. 67, pp. 167-173, 2005.

GOVINDA, V.; ATTRI, P.; VENKATESU, P. VENKATESWARLU, P. Temperature effect on the molecular interactions between two ammonium ionic liquids and dimethylsulfoxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 164, pp. 218-225, 2011a.

GOVINDA, V.; ATTRI, P.; VENKATESU, P. VENKATESWARLU, P. Thermophysical properties of dimethylsulfoxide with ionic liquids at various temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 304, pp. 35-43, 2011b.

GOVINDA, V.; REDDY, P. M.; ATTRI, P.; VENKATESU, P. VENKATESWARLU, P.. Influence of anion on thermophysical properties of ionic liquids with polar solvent. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, pp. 269-278, 2013.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media. **Chemical Society Reviews**, v. 37, pp. 1709-1726, 2008a.

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

GREAVES, T. L.; KENNEDY, D. F.; MUDIE, S. T.; DRUMMOND, C. J. Diversity Observed in the Nanostructure of Protic Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, pp. 10022-10031, 2010.

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. 22479-22487, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; FOGG, A. G.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the application of cathodic stripping voltammetry to the analysis of diazo reactive dyes and their hydrolysis products. **Dyes and Pigments**, v. 50, pp. 211-221, 2001.

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

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. **Chemical Reviews**, v. 111, pp. 3508-3576, 2011.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis a-General**, v. 359, pp. 25-40, 2009.

HANKE, C. G.; LYNDEN-BELL, Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. **Chemical Physics Letters**, v. 374, pp. 85-90, 2003.

HANKE, C. G.; LYNDEN-BELL, R. M. A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, pp. 10873-10878, 2003.

HEINTZ, A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, pp. 525-535, 2005.

HIROYUKI, O. Electrochemical Aspect of Ionic Liquids, **editor: John Wiley & Sons, Inc.**, Hoboken, New Jersey. pp.1-376, 2005.

HONG, F.; GUO, X.; ZHANG, S.; HAN, S.-F.; YANG, G.; JONSSON, L. J. et al. Bacterial cellulose production from cotton-based waste textiles: Enzymatic saccharification enhanced by ionic liquid pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 104, pp. 503-508, 2012.

HOU, M.; XU, Y.; HAN, Y.; CHEN, B.; ZHANG, W.; YE, Q.; SUN, J. Thermodynamic properties of aqueous solutions of two ammonium-based protic ionic liquids at 298.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 178, pp. 149-155, 2013.

HUDDLESTON, J. G.; WILLAUER, H. D.; SWATLOSKI, R. P.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. **Chemical Communications**, pp. 1765-1766, 1998.

HUSSEIN, F. H. Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. **Asian Journal of Chemistry**, v. 24, pp. 5427-5434, 2012.

IGLESIAS, M.; GONZALEZ-OLMOS, R.; COTA, I.; MEDINA, F. Bronsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, pp. 802-808, 2010.

IGLESIAS, M.; TORRES, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; SALVATIERRA D. Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: (Iglesias, Torres *et al.*). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, pp. 119-133, 2008.

INGILDEEV, D.; HERMANUTZ, F. BREDERECK, K.; EFFENBERGER, F. Novel Cellulose/Polymer Blend Fibers Obtained Using Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, pp. 585-594, 2012.

JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A. A. H.; MAJER, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 8, pp. 172-180, 2006.

KAPOOR, B.; KAPOOR, B.; LODHA, P.; PATIL, P.; SHRIVASTAVA, A.; SHOUCHE, K.; UERDINGEN, E.; SIEMER, M.; WISNIEWSKI, T.; VAGTUWE; KLEMENS, M.; SRIVASTAVA, A.; VAGT, U. Production of low-fibrillating cellulose fibers used for textiles, involves dissolving cellulose in solvent containing ionic liquid, spinning fibers from solution in coagulation bath having ionic liquid, washing and drying fibers. **Patentes: WO2011048608-A2 , WO2011048608-A3 , IN200902333-I3 , CA2775909-A1 , EP2486062-A2 , KR2012091181-A, US2012253030-A1, CN102630230-A**, 2011.

KAPPE, E. D.; WILKES, J. S. Energetic ionic liquids. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 229, pp. U516-U516, 2005.

KAVITHA, T.; ATTRI, P.; VENKATESU, P.; DEVI, R. S. R.; HOFMAN. Influence of Alkyl Chain Length and Temperature on Thermophysical Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids with Molecular Solvent. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, pp. 4561-4574, 2012

KORBAHTI, B. K.; TANYOLAC, A. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, pp. 422-431, 2008.

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.

LOPES, J. N. C.; CORDEIRO, T. C.; ESPERANCA, J.; GUEDES, H. J. R.; HUQ, S.;

REBELO, L. P. N.; SEDDON, K. R. Deviations from ideality in mixtures of two ionic liquids containing a common ion. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, pp. 3519-3525, 2005.

LOVEJOY, K. S.; LOU, A. J.; DAVIS, L. E.; SANCHES, 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.

LU, X. M.; XU, W. G.; GUI, J. S.; LI, H. W.; YANG, J. K. Volumetric properties of room temperature ionic liquid 1. The system of {1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate plus water} at temperature in the range (278.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, pp. 13-19, 2005.

LV, Y.; GUO, Y.; LUO, X. Y.; LI, H. Infrared spectroscopic study on chemical and phase equilibrium in triethylammonium acetate. **Science China-Chemistry**, v. 55, pp. 1688-1694, 2012.

MARKUSSON, H.; BELIERES, J.-P.; JOHANSSON, P.; ANGELL, C. A.; JACOBSSON, P. Prediction of macroscopic properties of protic ionic liquids by ab initio calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, pp. 8717-8723, 2007.

MARSH, K. N., BRENNECKE, J. F.; CHIRICO, R. D.; FRENKEL, M.; HEINTZ, A.; MAGEE, J. W.; MAGEE, J. W.; PETERS, C. J.; REBELO, L. P. N. SEDDON, K. R. Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl)sulfonyl amide (including mixtures) part 1. experimental methods and results (iupac technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, pp. 781-790, 2009.

MATTEDI, S.; CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P.; ALVAREZ, V. H.; IGLESIAS, M. High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, pp. 224-230, 2011.

MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M. Structural and Aggregation Study of Protic Ionic Liquids. 1st International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS), Antalya, TURKEY. **Amer Inst Physics**, 12-15. pp.154-158, 2011.

MIRJAFARI, A.; PHAN, L. N.; MCCABE, J. R.; MOBARREZ, N.; SALTER, E. A.; WIERZBICKI, A.; WEST, K. N.; SYKORA, R. E.; DAVIS, J. H. J. Building a bridge between aprotic and protic ionic liquids. **Rsc Advances**, v. 3, pp. 337-340, 2013.

MOODY, V.; Needles. H. L. Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes. **Tufted Carpet**, pp. 155-175, 2004.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 806-812, 2009.

NIEDERMEYER, H.; HALLETT, J. P.; VILLAR-GARCIA, I. J.; HUNT, P. A.; WELTON, T. Mixtures of ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 41, pp. 7780-7802, 2012.

OKUMURA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARMOKAR, A. K. Manufacture of purified cellulose fiber useful in textile industry field involves mixing ionic liquid, water-soluble polymer and cellulose raw material, dissolving cellulose, and adding cellulose solution in nonsolvent. **Patente: JP2012092467-A**, 2012.

PINKERT, A.; ANG, K. L.; MARSH, K. N.; PANG, S. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, pp. 5136-5143, 2011.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. Alkanolamine Ionic Liquids and Their Inability To Dissolve Crystalline Cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, pp. 11809-11813, 2010.

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

PLECHKOVA, N.; SEDDON, K. Ionic liquids - instantly on site. **Chemical Communications**, pp. T5-T5, 2008.

POOLE, C. F. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, pp. 49-82, 2004.

PRICE, K. N.; WANG, J.; WASHINGTON, N. M.; HECHT, S. E.; MIRACLE, G. S.; SCHEIBEL, J. J. Modification of textile to improve performance of textile, comprises contacting textile comprising fibers with treating composition comprising ionic liquid under conditions sufficient to modify portion(s) of surface of fibers. **Patentes: US2006090271-A1 ; WO2006050300-A2 ; EP1807565-A2 ; JP2008516106-W ; WO2006050300-A3**, 2006.

REBELO, L. P. N.; NAJDANOVIC-VISAK, V.; VISAK, Z. P.; DA PONTE, M. N.; SZYDLOWSKI, J.; CERDEIRINA, C. A.; TRONCOSO, J.; ROMANI, L.; ESPERANCA, J.; GUEDES, H. J. R.; DE SOUZA, H. C. A detailed thermodynamic analysis of C(4)mim BF₄ plus water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. **Green Chemistry**, v. 6, pp. 369-381, 2004.

RIBEIRO, L. G. Introdução à tecnologia têxtil. **CETIQT/SENAI**. Rio de Janeiro: CETIQT/SENAI, pp. 1-214, 1984.

SALEM, V. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher: **Golden Tecnologia**, pp. 15-297, 2010.

SANIN, L. B. B., A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*, pp.13-34, 1997.

SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, pp. 2275-2287, 2000.

SEKAR, S.; SURIANARAYANAN, M.; RANGANATHAN, V.; MACFARLANE, D. R.; MANDAL, A. B. Choline-Based Ionic Liquids-Enhanced Biodegradation of Azo Dyes. **Environmental Science & Technology**, v. 46, pp. 4902-4908, 2012.

SHATERIAN, H. R.; MOHAMMADNIA, M.; MORADI, F. Acidic ionic liquids catalyzed three-component synthesis of 12-aryl-12H-indeno 1,2-b naphtho 3,2-e pyran-5,11,13-trione and 13-aryl-indeno 1,2-b naphtho 1,2-e pyran-12(13H)-one derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 172, pp. 88-92, 2012.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Londres: Bookman, pp. 18-805, 2002.

SONG, X.; KANZAKI, R.; ISHIGURO, S.-I.; UMEBAYASHI, Y. Physicochemical and Acid-base Properties of a Series of 2-Hydroxyethylammonium-based Protic Ionic Liquids. **Analytical Sciences**, v. 28, pp. 469-474, 2012.

TOLEDO, R. A. S., **Tecnologia da Reciclagem**. Química Têxtil, pp.8-14, 2004.

UEDA, A. C.; DE OLIVEIRA, L. H.; HIOKA, N.; AZNAR, M. Liquid-Liquid Extraction of Basic Yellow 28, Basic Blue 41, and Basic Red 46 Dyes from Aqueous Solutions with Reverse Micelles. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, pp. 652-657, 2011.

VALH, V. J.; LE MARECHAL, M. A.; KRIZANEC, B.; VAJNHANDL, S. The Applicability of an Advanced Oxidation Process for Textile Finishing Waste Streams & Fate of Persistent Organic Pollutants. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, pp. 863-874, 2012.

VAN VALKENBURG, M. E.; VAUGHN, R. L.; WILLIAMS, M.; WILKES, J. S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. **Thermochimica Acta**, v. 425, pp. 181-188, 2005.

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

VEREVKIN, S. P.; ZAITSAU, D. H.; TONG, B.; WELZ-BIERMANN, U. New for old. Password to the thermodynamics of the protic ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, pp. 12708-12711, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, R.; VEDARAMA, N.; SURIANARAYANAN, M.; MACFARLANE, D. R. Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. **Talanta**, v. 69, pp. 1059-1062, 2006.

VISSER, A. E.; HUDDLESTON, J. G.; HOLBREY, J. D.; REICHERT, W. M.; SWATLOSKI, R. P.; ROGERS, R. D. Hydrophobic n-Alkyl-N-isoquinolinium Salts: Ionic Liquids and Low Melting Solids. In: BRENNECKE, J. F.; ROGERS, R. D., *et al* (Ed.). **Ionic Liquids Iv: Not Just Solvents Anymore**, (Acs Symposium Series).

v.975, pp.362-380, 2007.

VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; SWATLOSKI, R. P.; WILLAUER, H. D.; HUDDLESTON, J. G.; ROGERS, R. D. Characterization of hydrophilic and hydrophobic ionic liquids: Alternatives to volatile organic compounds for liquid-liquid separations. **Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry**, v. 818, pp. 289-308, 2002.

WELTON, T. Ionic liquids in Green Chemistry. **Green Chemistry**, v. 13, pp. 225-225, 2011.

Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical magazine**, pp. 2071-2084, 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**, pp. 1610-1612, 2005.

WIDEGREN, J. A.; SAURER, E. M.; MARSH, K. N.; MAGEE, J. W. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, pp. 569-575, 2005.

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

WILKES, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 214, pp. 11-17, 2004a.

XU, Y.; YAO, J.; WANG, C.; LI, H. Density, Viscosity, and Refractive Index Properties for the Binary Mixtures of n-Butylammonium Acetate Ionic Liquid plus Alkanols at Several Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, pp. 298-308, 2012.

YANG, H. Z.; JIN, Y.; XU, W. G.; ZHANG, Q. G.; ZANG, S. L. Studies on mixture of ionic liquid EMIGaCl₄ and EMIC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, pp. 41-46, 2005.

YANG, H. Z.; LU, X. M.; GUI, J. S.; XU, W. G.; LI, H. W. Volumetric properties of room temperature ionic liquid 2. The concentrated aqueous solutions of {1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate plus water} in a temperature range of 278.2 K to 338.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, pp. 1250-1255, 2005.

ZHANG, S. J.; LI, M.; CHEN, H. P.; WANG, J. F.; ZHANG, J. M.; ZHANG, M. L. Determination of physical properties for the binary system of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + H₂O. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, pp. 760-764, 2004.

ZHAO, C.; BURRELL, G.; TORRIERO, A. A. J.; SEPAROVIC, F.; DUNLOP, N. F.; MACFARLANE, D. R.; BOND, A. M. Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, pp. 6923-6936, 2008.

ZHAO, D. B.; WU, D. B.; KOU, Y.; MIN, E. Ionic liquids: applications in catalysis. **Catalysis Today**, v. 74, pp. 157-189, 2002.

ZHAO, H.; MALHOTRA, S. V. Applications of ionic liquids in organic synthesis. **Aldrichimica Acta**, v. 35, pp. 75-83, 2002.

ZHU, X.; WANG, Y.; LI, H. The Structural Organization in Aqueous Solutions of Ionic Liquids. **Aiche Journal**, v. 55, pp. 198-205, 2009.

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. **Patente: CN102409557-A**, 2012.

APÊNDICES

APENDICE A

No apêndice A estão representado os espectros da ressonância magnética nuclear obtida a partir da síntese dos LIPs: 2HTEAA, 2HTEAPr, 2HTEAB e 2HTEAPe.

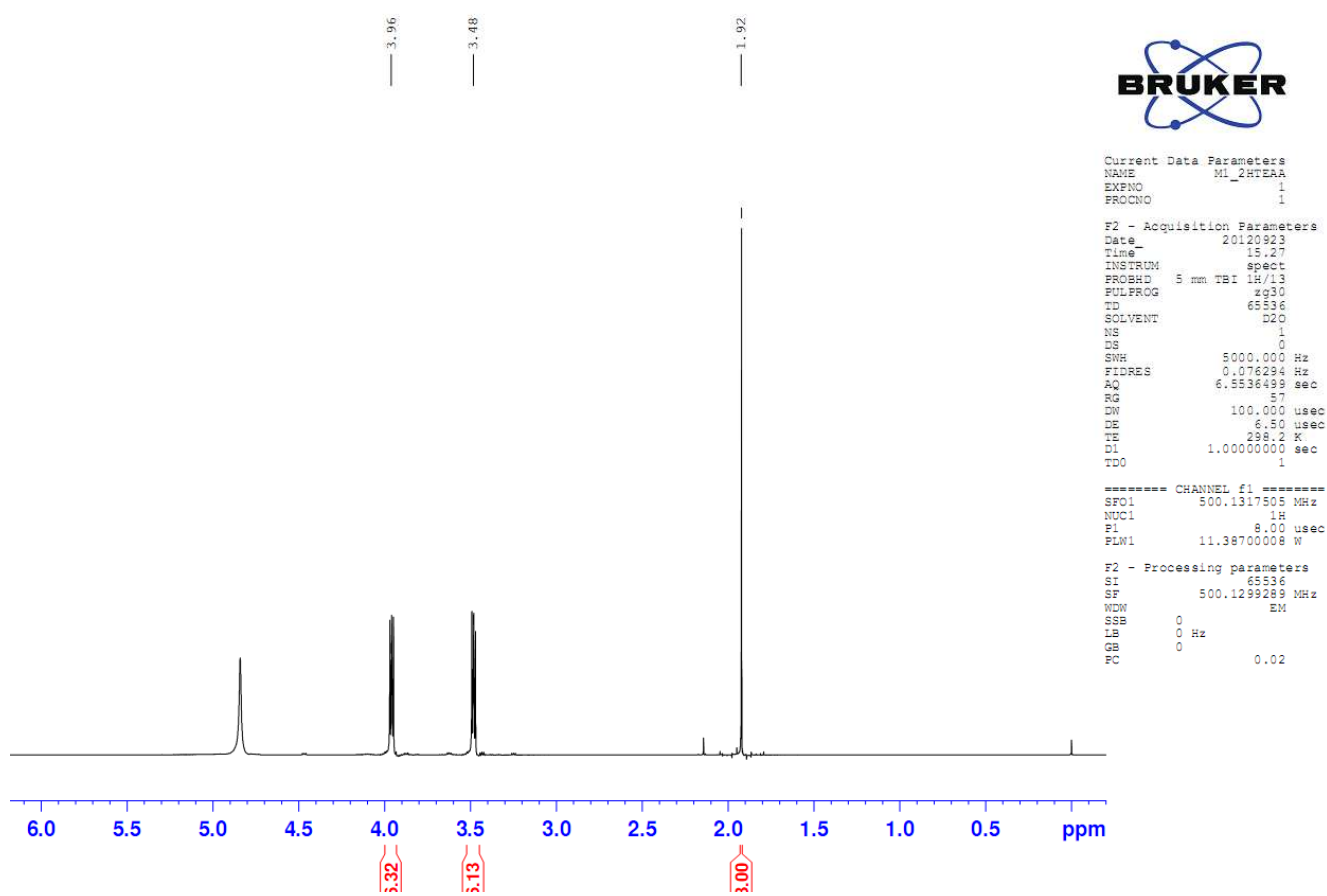


Figura A.1. Representação gráfica do espectro ^1H do LIP 2HTEAA

O espectro de RMN de ^1H (Figura A.1) apresentou um singlete em δ 1,92 característico de hidrogênios metílicos de um carboxilato. Os multipletos observados em δ 3,48 e δ 3,96 foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-2'/H-4'/H-6' e H-3'/H-5'/H-7', respectivamente.

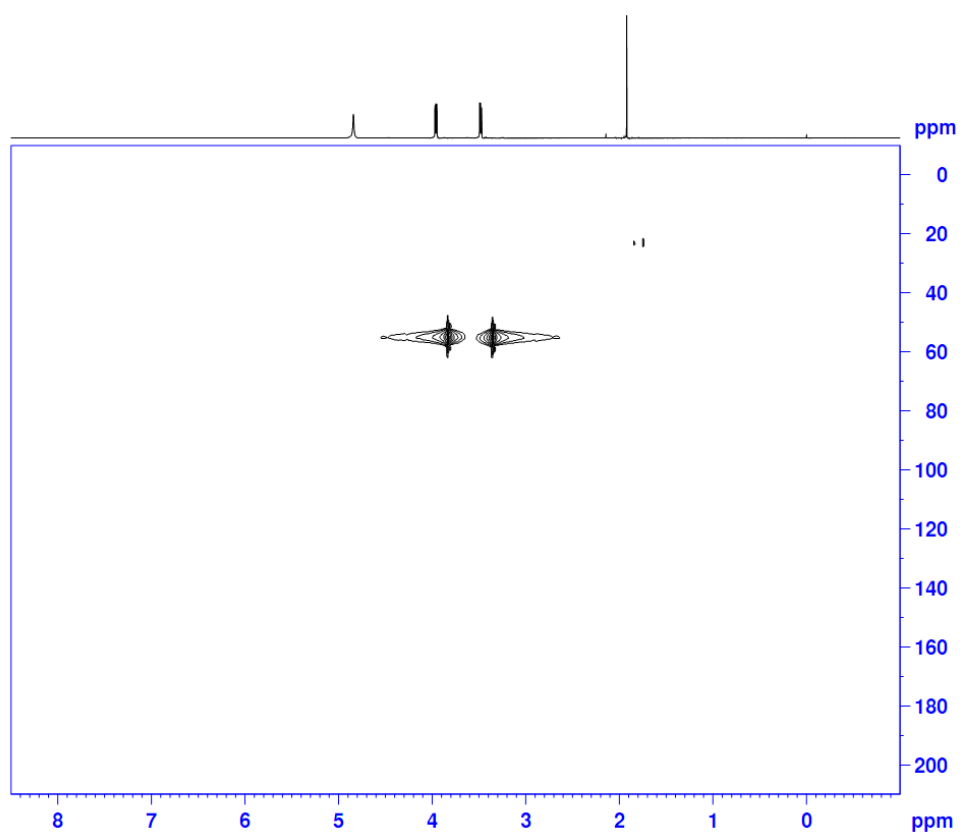


Figura A.2. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAA.

Os deslocamentos químicos dos carbonos C-2, C-2'/C-4'/C-6 e C-3'/C-5'/C-7' tiveram seus deslocamentos químicos atribuídos através do experimento HSQC (Figura A.2), com valores de δ 23,2, (C-2), δ 55,0 (C-2'/C-4'/C-6) e δ 55,2 (C-3'/C-5'/C-7').

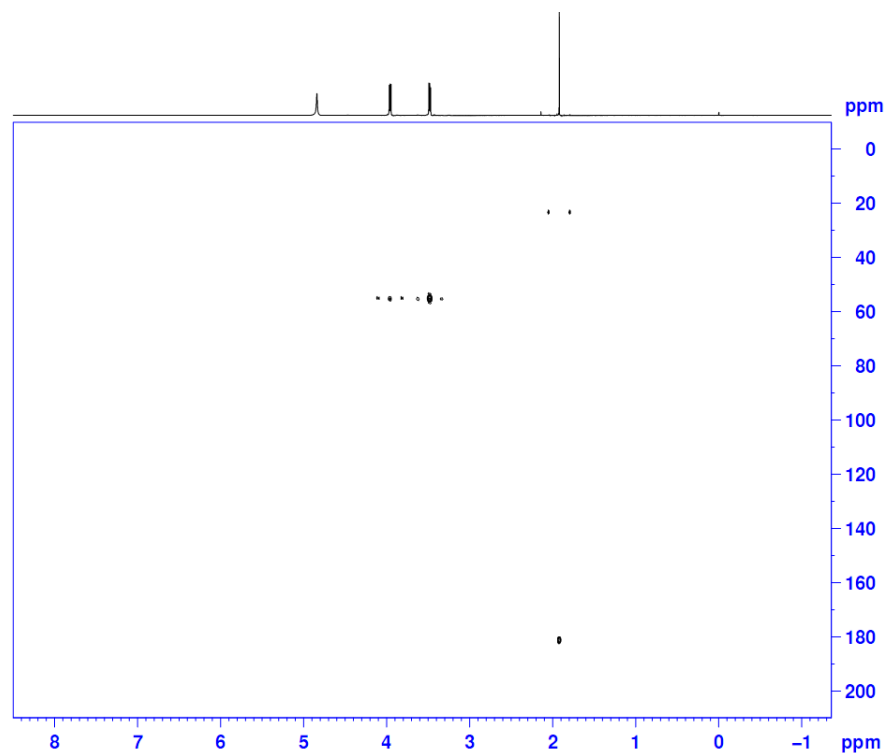


Figura A.3. Representação gráfica do espectro HMBC do LIP 2HTEAA.

No espectro de HMBC Figura A.3, foi observado correlação dos hidrogênios em δ 1,92 (H-2) com um sinal em δ 181,2 a 2J , que foi atribuído à carboxila C-1. Ainda no HMBC, o sinal dos hidrogênios metilênicos em δ 3,48 (H-2'/H-4'/H-6') apresenta correlação com δ 55,2 (C-3'; C-5' e C-7').

1H
23/09/2012
32/468 ul 6,3%
D2O



```
NAME      M3_2HTEAPr
EXPNO     11
PROCNO    1
Date_     20120923
Time      17.50
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm TBI 1H/13
PULPROG   zg30
TD        65536
SOLVENT   D2O
NS        16
DS        0
SWH       5000.000 Hz
FIDRES    0.076294 Hz
AQ        6.5536499 sec
RG        57
DW        100.000 usec
DE        6.50 usec
TE        298.2 K
D1        1.00000000 sec
TD0       1
```

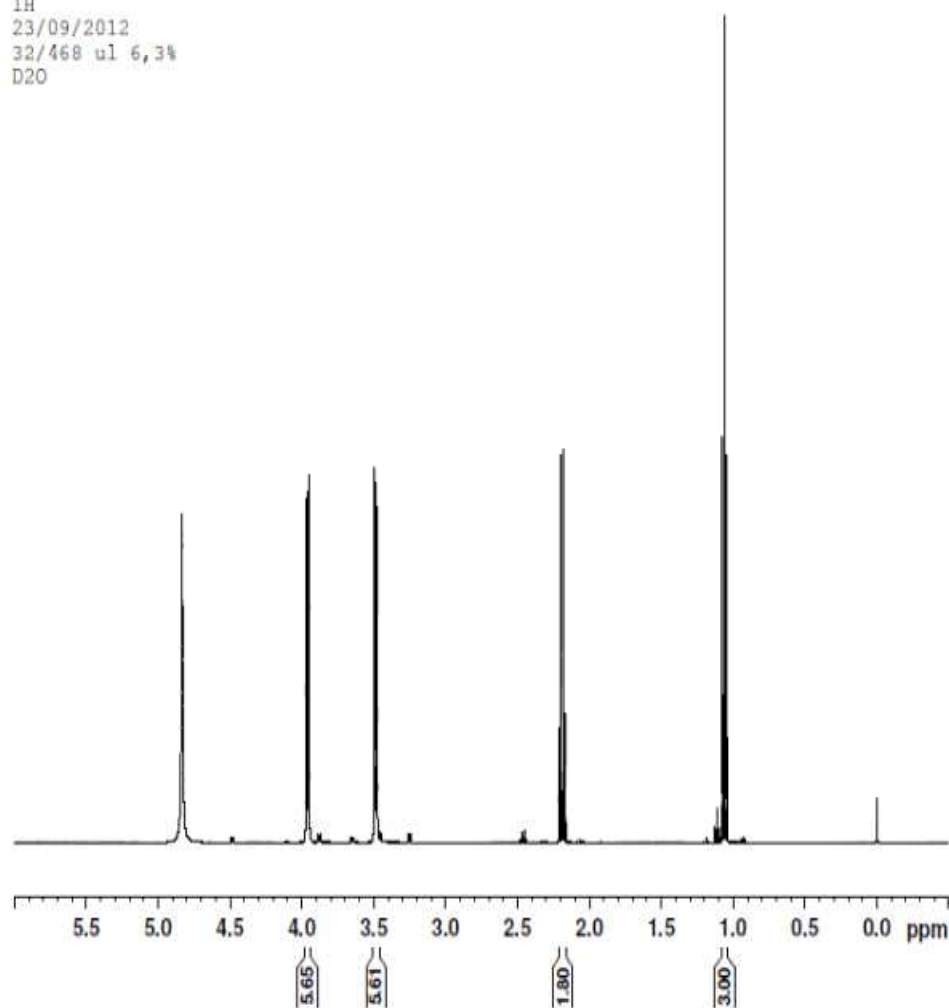


Figura A.4. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAPr.

No espectro de RMN de ^1H (Figura A.4) é possível observar dois multipletos, em δ 3,48 e δ 3,96, integrando para seis cada, que foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2'/H-4'/H-6' e H-3'/H-5'/H-7', respectivamente. Os sinais observados e δ 1,06 como triplo e δ 2,19 como quadruplo, foram atribuídos aos hidrogênios metílicos e metilênicos do carboxilato, respectivamente.

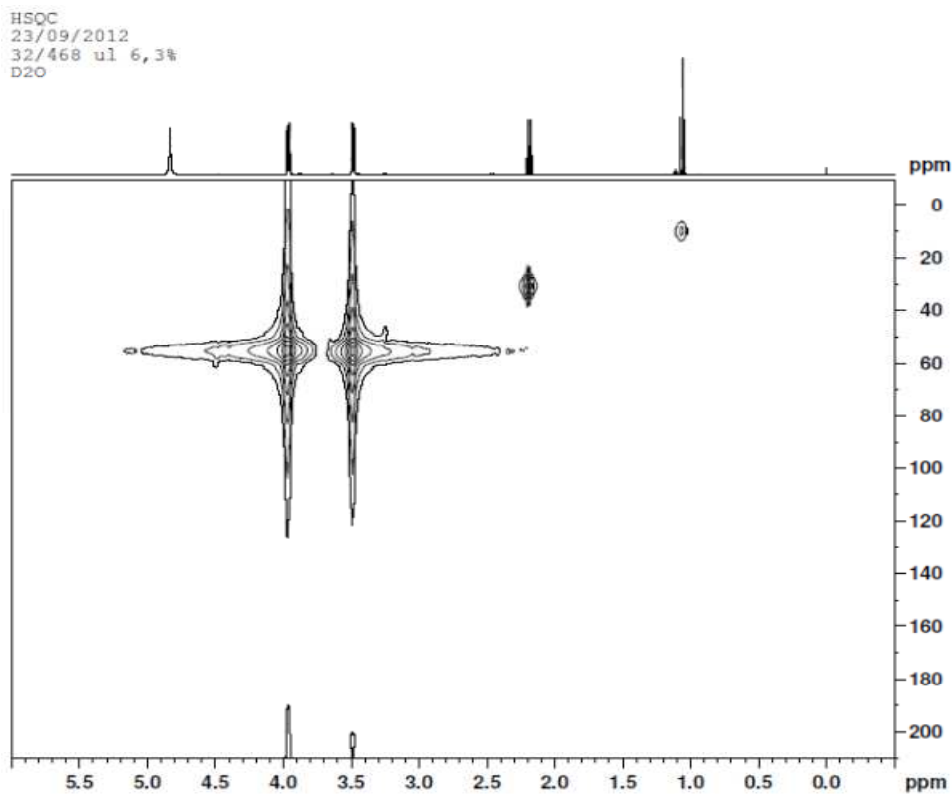


Figura A.5. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAPr.

Através da análise do espectro de HSQC (Figura A.5.) verificou-se os valores dos carbonos C-2 (δ 30,7), C-3 (δ 10,1), δ 55,0 (C-2'/C-4'/C-6) e δ 55,2 (C-3'/C-5'/C-7').

23/09/2012
32/468 ul 6,3%
d2o

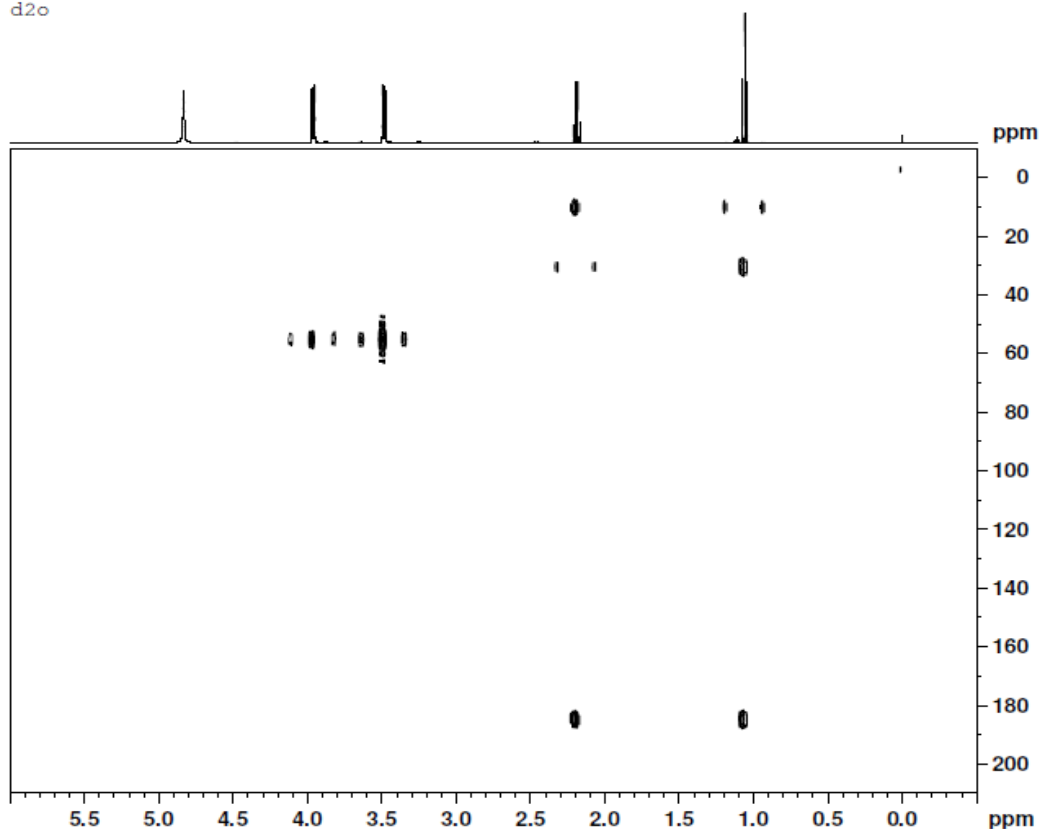


Figura A.6. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAPr.

O espectro de HMBC (Figura A.6.) mostra a correlação dos hidrogênios H-2 (δ 2,19) com C-1 (δ 184,8) e C-3 (δ 10,1) a ${}_2J$, confirmando a atribuição dos deslocamentos realizada para este grupo. É possível notar também a correlação dos hidrogênios metilênicos H-2'/H-4'/H-6' com C-3'/C-5'/C-7'.

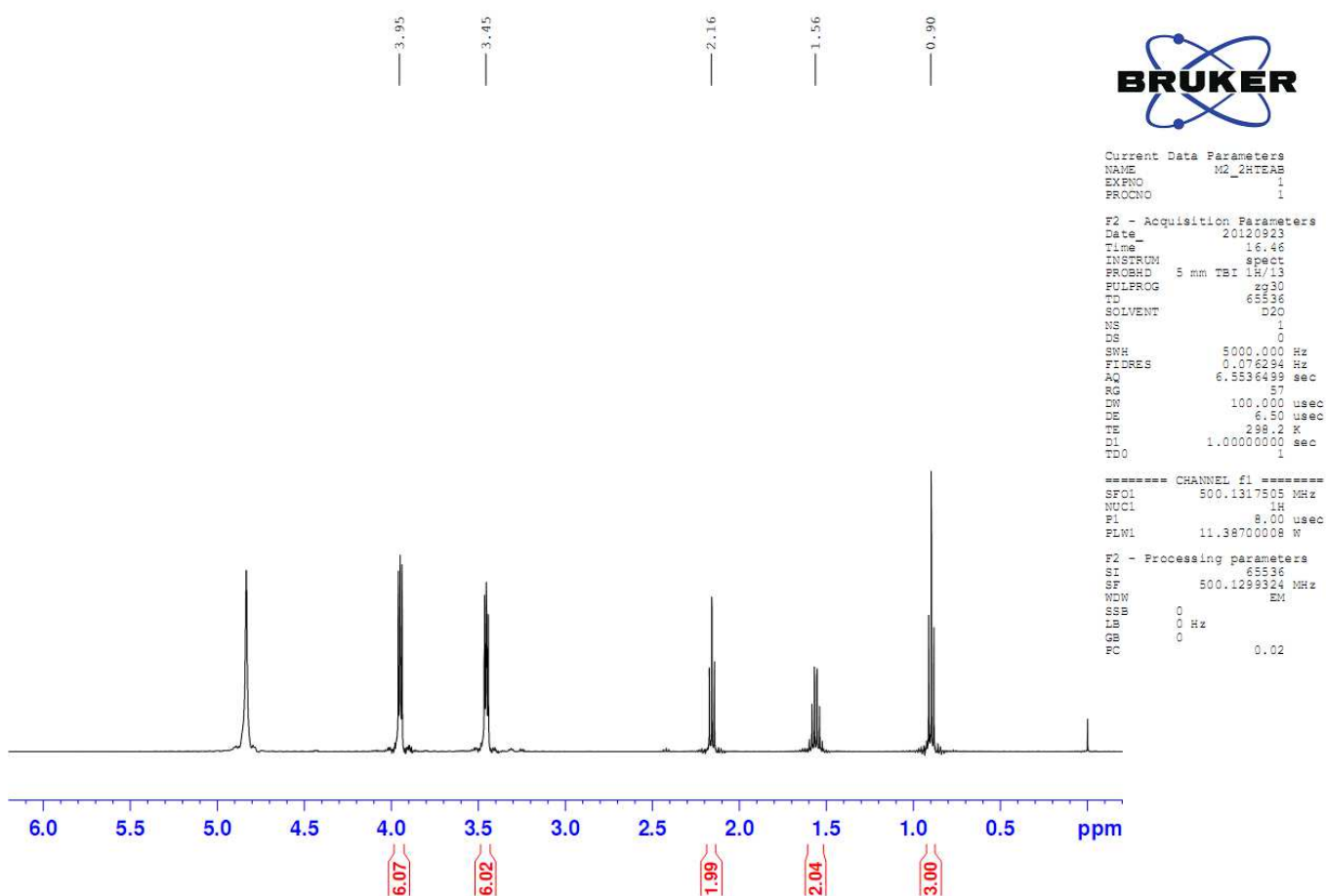


Figura A.7. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAB.

O espectro de RMN de ^1H (Figura A.7.) apresenta um tripleto em δ 0,90 atribuídos aos hidrogênios metílicos gama ao carboxilato. Os multipletos observados em δ 3,48 e δ 3,96 foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-2'/H-4'/H-6' e H-3'/H-5'/H-7', respectivamente.

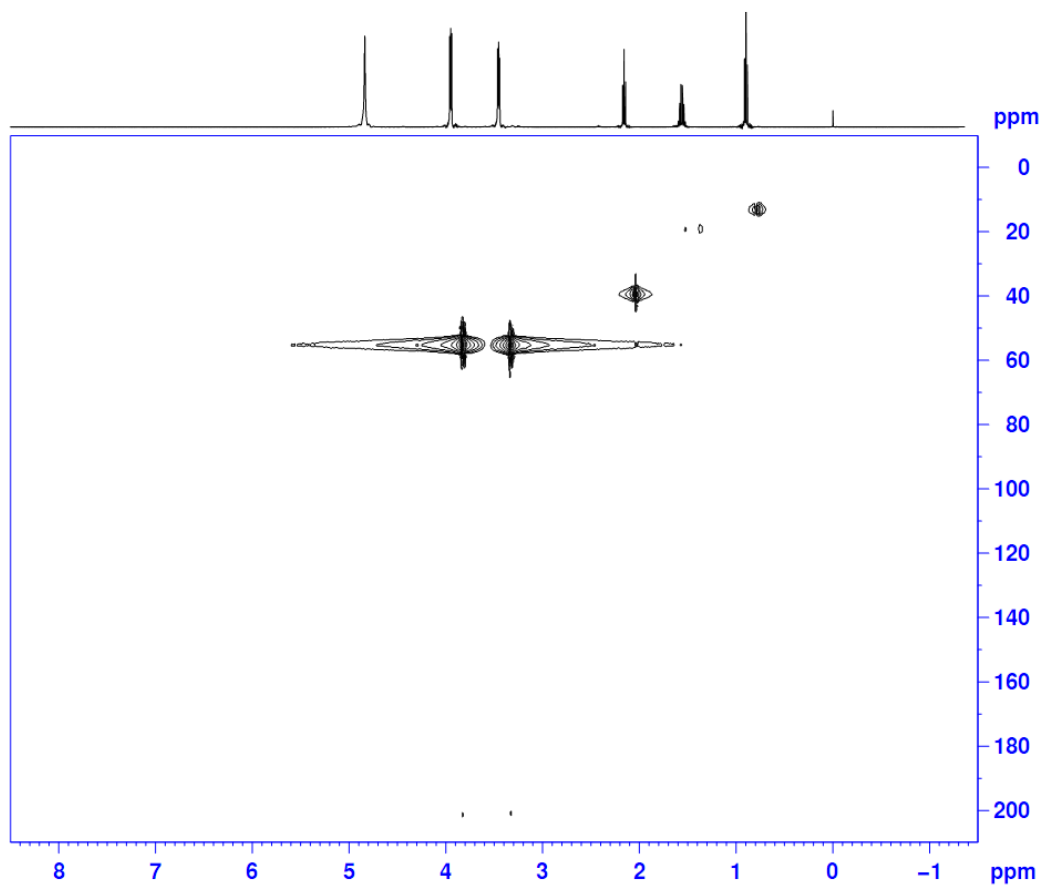


Figura A.8. Representação gráfica do espectro de HSQC do LIP 2HTEAB.

Os deslocamentos químicos dos carbonos C-2, C-2'/C-4'/C-6 e C-3'/C-5'/C-7' tiveram seus deslocamentos atribuídos através do experimento HSQC (Figura A.8.), com valores δ 39,4 (C-2), 55,1 (C-2'/C-4'/C-6) e δ 55,2 (C-3'/C-5'/C-7').

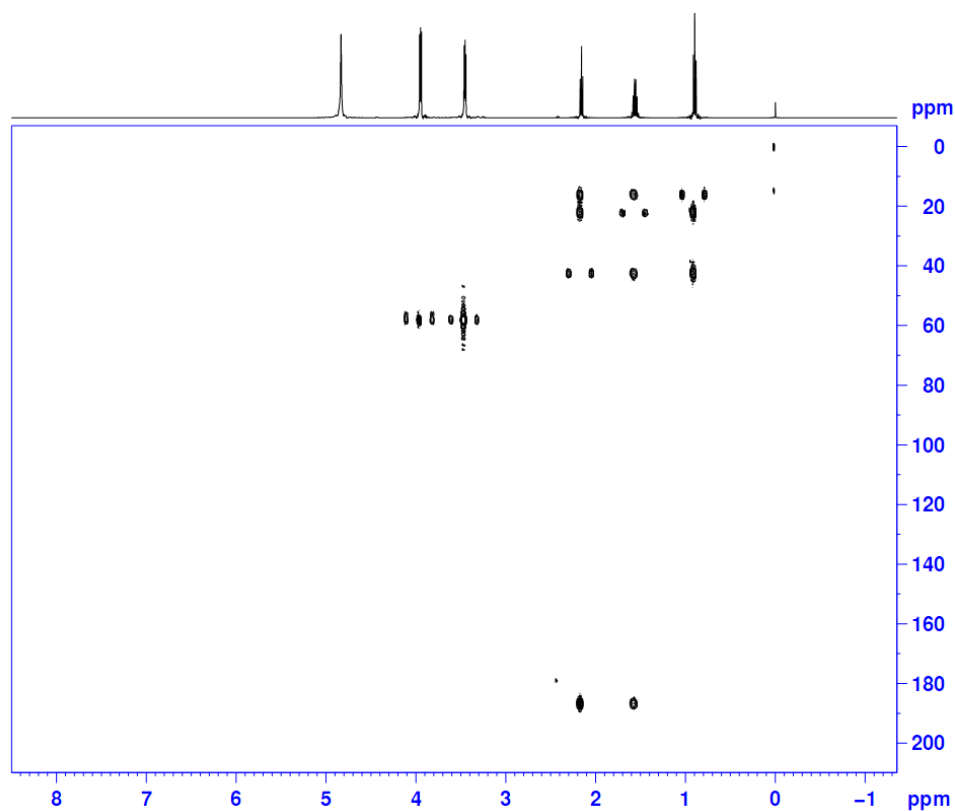


Figura A.9. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAB.

No HMBC (Figura A.9.) a correlação dos hidrogênios H-2 (δ 2,16) com C-1 (δ 183,9) e C-3 (δ 19,2) a 2J e C-4 (δ 13,2) a 3J , confirmou a atribuição dos valores de deslocamentos realizada para este grupo.

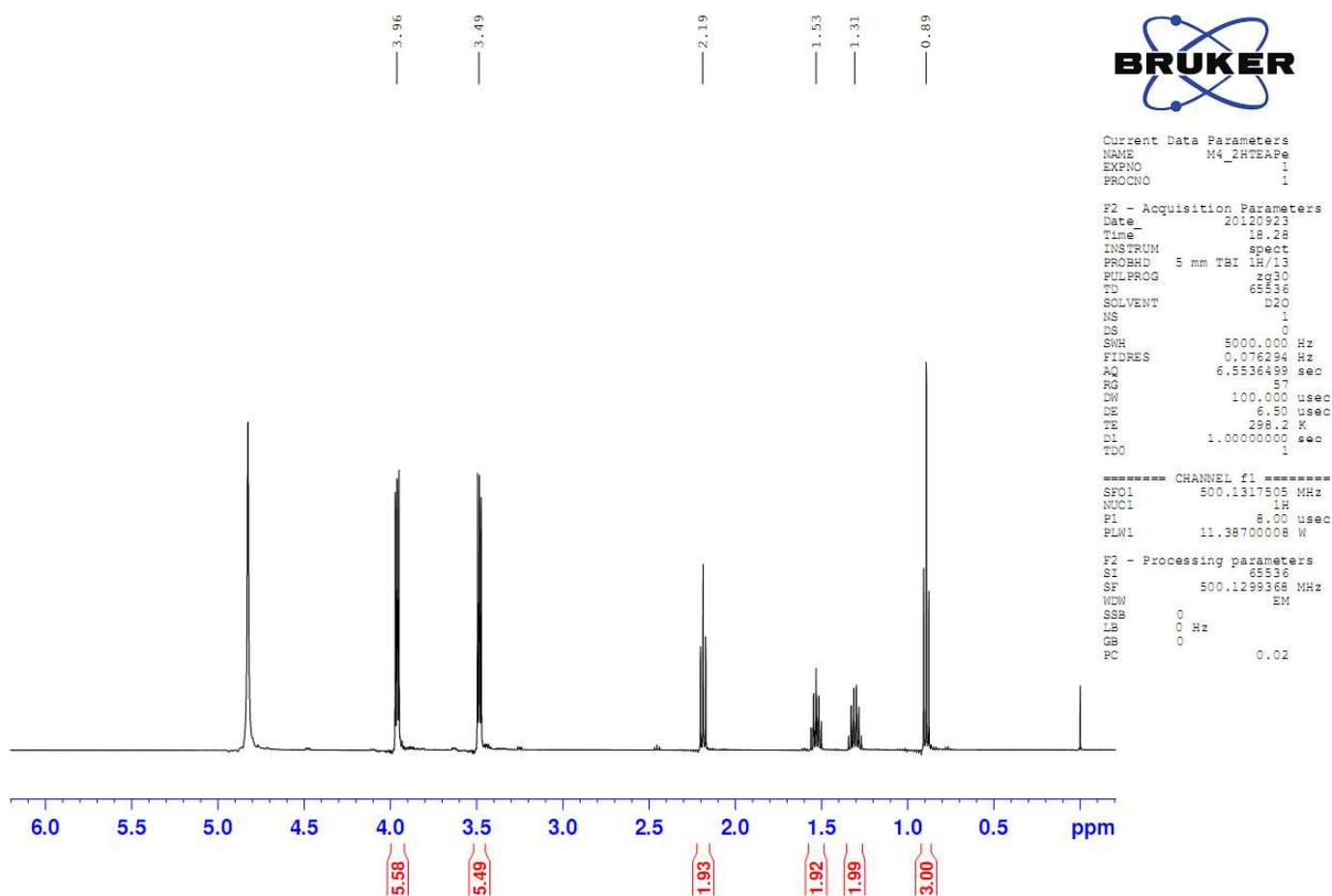


Figura A.10. Representação gráfica do espectro de ^1H do LIP 2HTEAPe.

No espectro de RMN de ^1H (Figura A.10.) pode ser observado dois multipletos, em δ 3,48 e 3,96, atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-2'/H-4'/H-6' e H-3'/H-5'/H-7', respectivamente. Verificou-se também um triplete em δ 0,89 atribuído aos hidrogênios da metila terminal do grupo carboxilato, e um triplete em δ 2,20 que foi atribuído aos hidrogênios metilênicos alfa a carboxila.

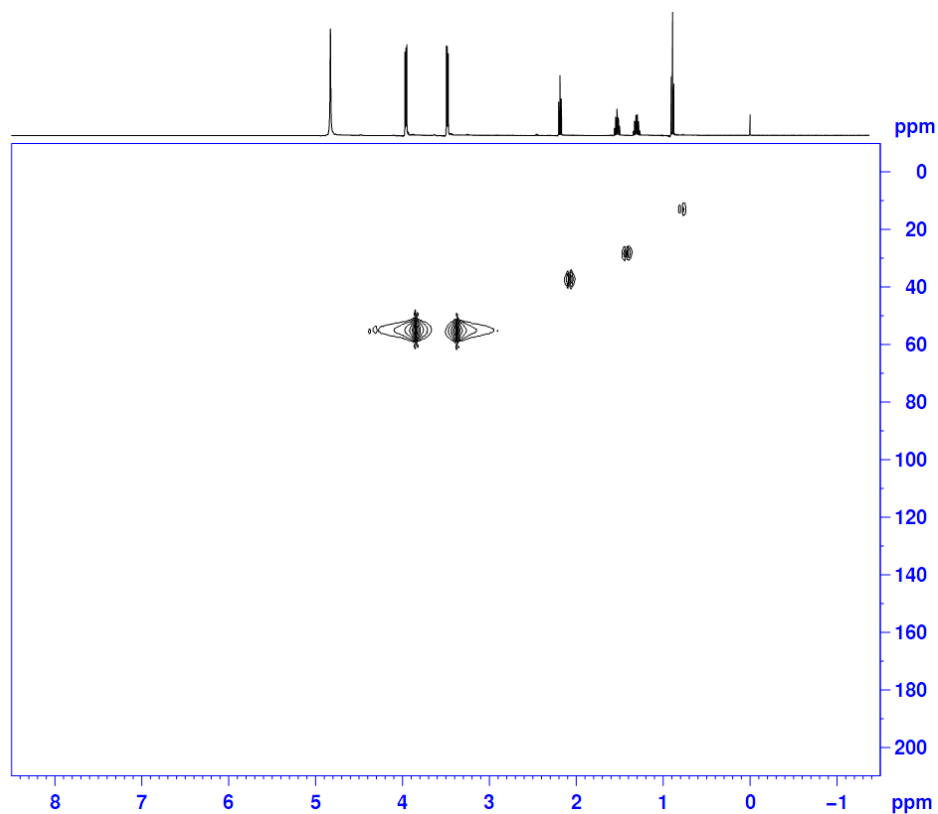


Figura A.11. Representação gráfica de espectro de HSQC do LIP 2HTEAPe.

Os deslocamentos químicos dos carbonos foram atribuídos através do espectro de HSQC (Figura A.11), onde os valores de δ 55,0 e δ 55,2 foram atribuídos aos carbonos C-2'/C-4'/C-6 e C-3'/C-5'/C-7', respectivamente. Também verificou-se os deslocamentos químicos dos carbonos alfa, beta e gama ao grupo carboxila em δ 37,2 (C-2), δ 28,0 (C-3), δ 22,0 (C-4) e 13,1 (C-5).

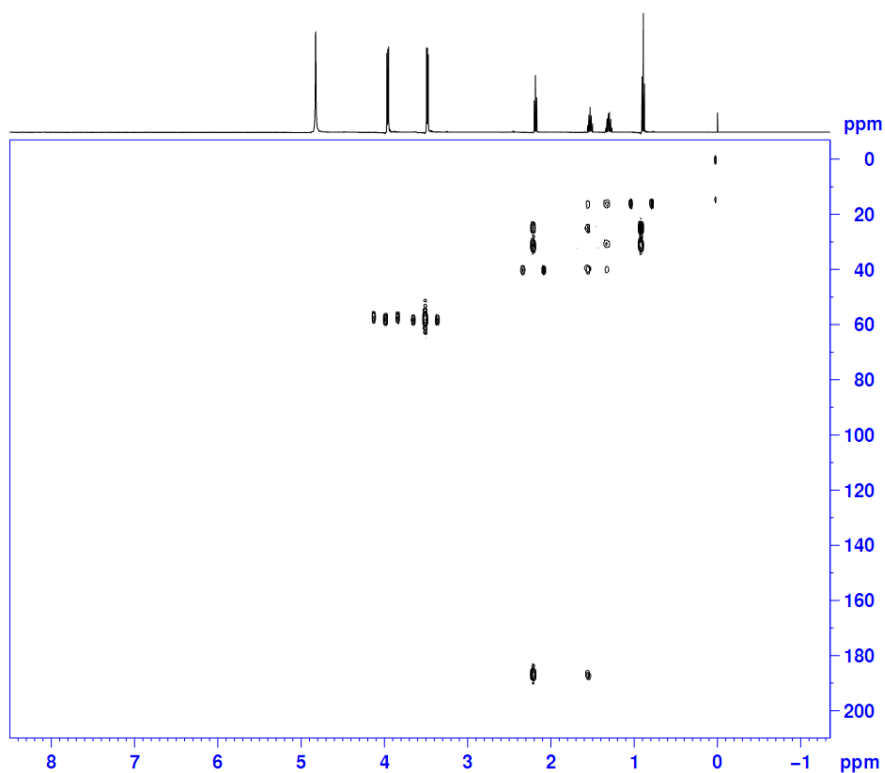


Figura A.12. Representação gráfica do espectro de HMBC do LIP 2HTEAPe.

Observou-se a correlação a ${}_2J$ dos hidrogênios H-2 (δ 2,20) com o sinal em δ 184,1 que foi atribuído a carboxila. Ainda no espectro HMBC (Figura A.12.) foi possível notar a correlação dos hidrogênios metílicos H-5 (δ 0,89) com C-4 (δ 22,0) a ${}_2J$ e C-3 (δ 28,0) a ${}_3J$.

APENDICE B

No apêndice B são apresentados os resultados experimentais obtidos nesse estudo referente a análise térmica.

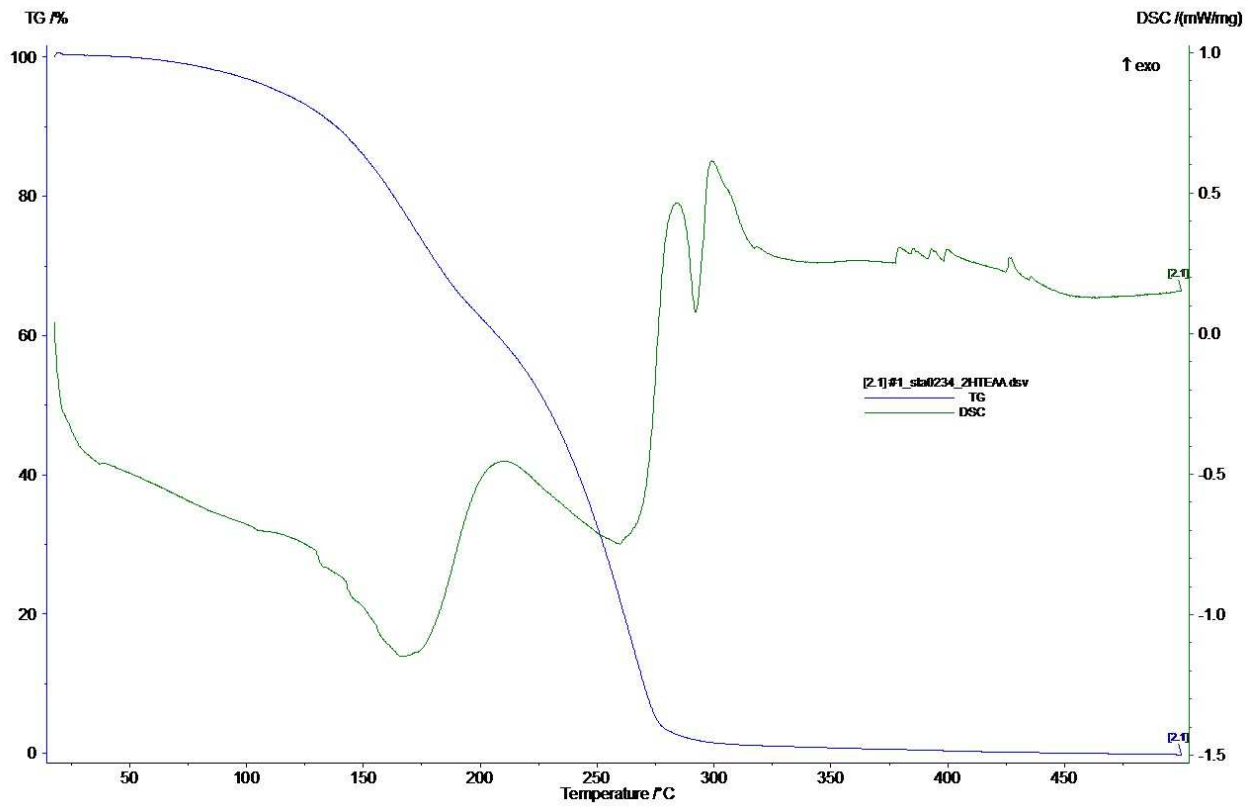


Figura B.1. Termograma do LIP 2HTEAA.

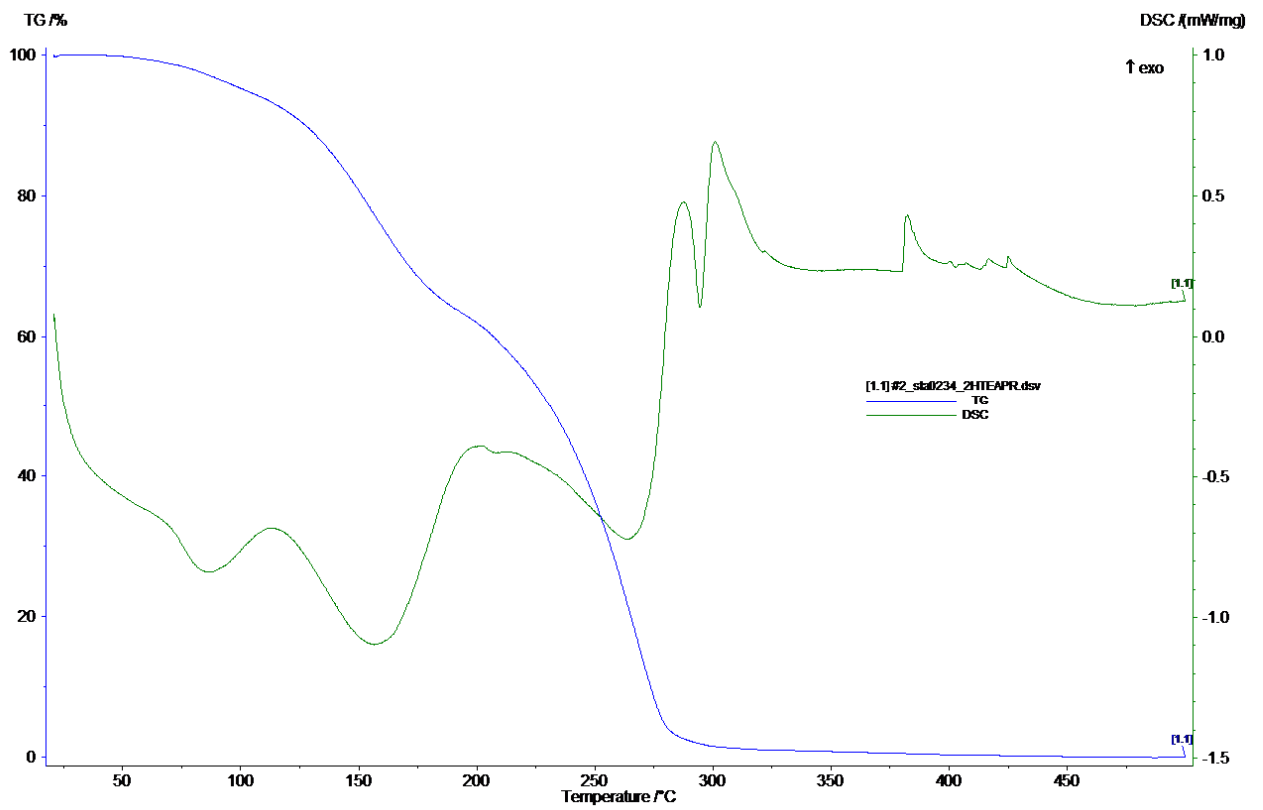


Figura B.2. Termograma do LIP 2HTEAPr.

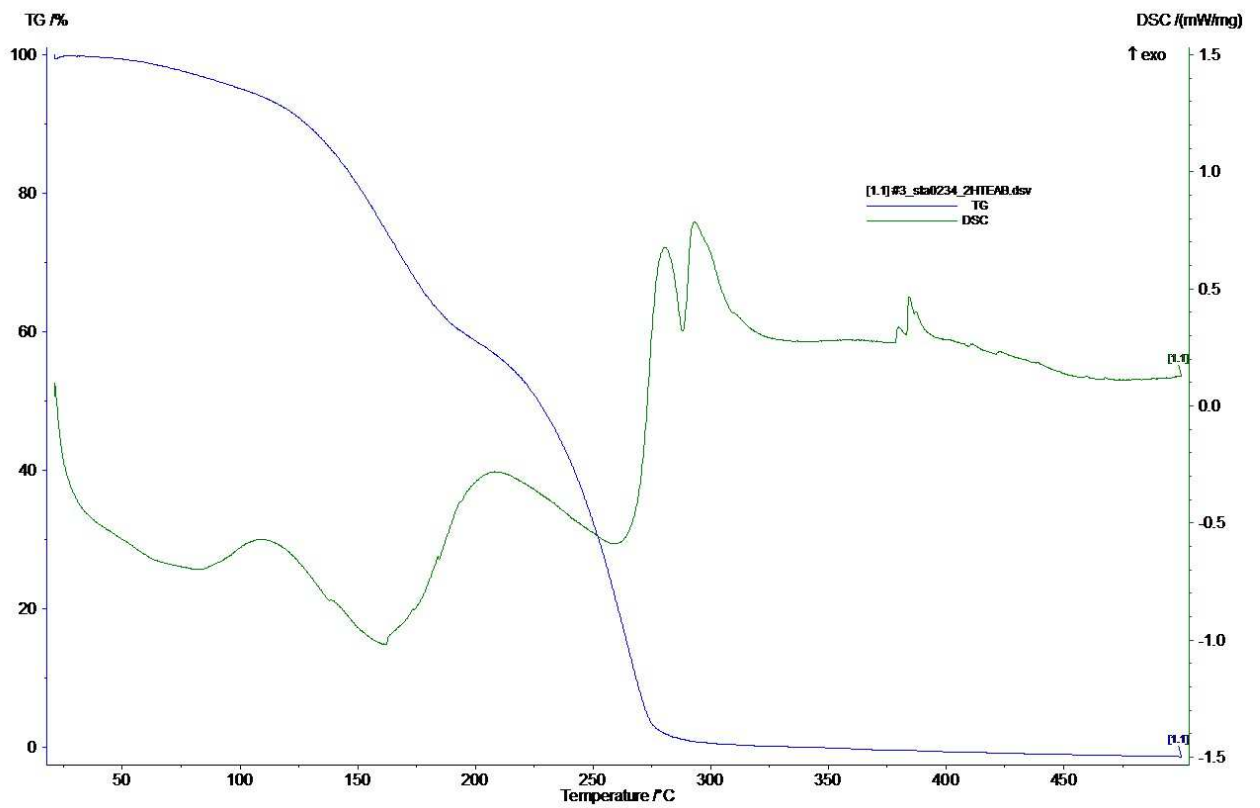


Figura B.3. Termograma do LIP 2HTEAB.

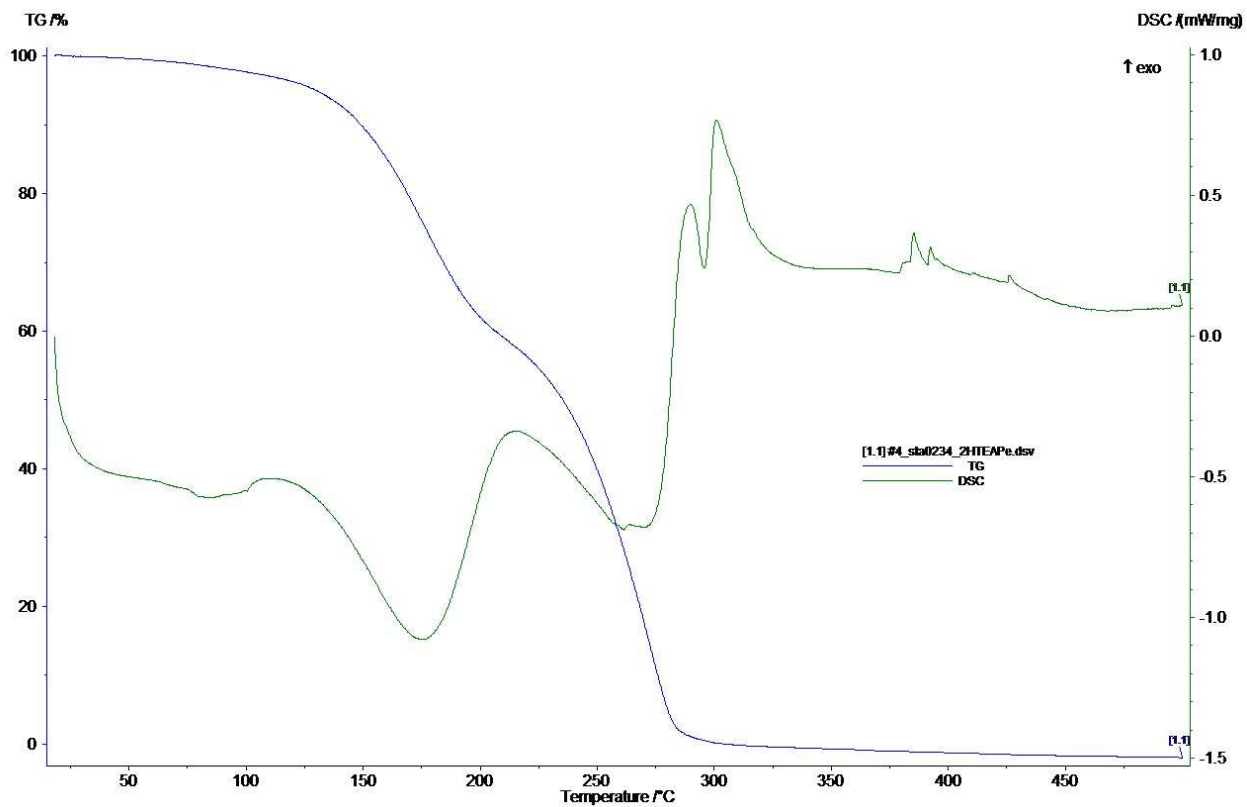


Figura B.4. Termograma do LIP 2HTEAPe.

APENDICE C

No apêndice C, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente a condutividade iônica dos LIPs sintetizados.

Tabela C.1. Condutividade iônica dos LIPs.

| Temperatura (°C) | 2HTEAA Condutividade (μS.cm ⁻¹) | 2HTEAPr Condutividade (μS.cm ⁻¹) | 2HTEAB Condutividade (μS.cm ⁻¹) | 2HTEAPe Condutividade (μS.cm ⁻¹) |
|------------------|--|---|--|---|
| 25 | - | 225 | 169 | 160 |
| 30 | - | 310 | 241 | 225 |
| 35 | - | 441 | 341 | 316 |
| 40 | - | 556 | 444 | 437 |
| 45 | - | 730 | 580 | 574 |
| 50 | 830 | 942 | 728 | 739 |
| 55 | 1061 | 1181 | 902 | 925 |
| 60 | 1351 | 1440 | 1091 | 1150 |
| 65 | 1743 | 1702 | 1295 | 1354 |
| 70 | 2030 | 2000 | 1495 | 1630 |
| 75 | 2520 | 2340 | 1775 | 1911 |
| 80 | 3000 | 2740 | 2060 | 2190 |

Tabela C.2. Comparação de resultados de condutividade do LIP 2HTEAPe.

| Temperatura (°C) | 2HTEAPe Iglesias et al. (2010) Condutividade (μS.cm ⁻¹) | 2HTEAPe Condutividade (μS.cm ⁻¹) |
|------------------|--|---|
| 25 | 160 | 160 |
| 35 | 284 | 316 |
| 45 | 413 | 574 |
| 55 | 576 | 925 |
| 65 | 781 | 1354 |

APENDICE D

No apêndice D, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente a média e desvio padrão de densidade dos LIPs sintetizados.

Tabela D.1. Resultado de densidade dos LIPs.

| T (°C) | 2HTEAA (g.cm ⁻³) | 2HTEAPr (g.cm ⁻³) | 2HTEAB (g.cm ⁻³) | 2HTEAPe (g.cm ⁻³) |
|--------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 20 | 1,19±7,0x10 ⁻⁶ | 1,13±2,3x10 ⁻⁴ | 1,16±1,4x10 ⁻⁴ | 1,11±5,2x10 ⁻⁴ |
| 25 | 1,19±7,0x10 ⁻⁶ | 1,13±1,8x10 ⁻⁴ | 1,16±6,4x10 ⁻⁵ | 1,10±5,4x10 ⁻⁴ |
| 30 | 1,19±1,4x10 ⁻⁵ | 1,13±1,9x10 ⁻⁴ | 1,15±4,2x10 ⁻⁵ | 1,10±5,3x10 ⁻⁴ |
| 35 | 1,18±1,4x10 ⁻⁵ | 1,12±1,9x10 ⁻⁴ | 1,15±3,5x10 ⁻⁵ | 1,10±5,7x10 ⁻⁴ |
| 40 | 1,18±2,1x10 ⁻⁵ | 1,12±2,1x10 ⁻⁴ | 1,15±2,1x10 ⁻⁵ | 1,10±5,6x10 ⁻⁴ |
| 45 | 1,18±7,0x10 ⁻⁶ | 1,11±2,3x10 ⁻⁴ | 1,14±4,3x10 ⁻⁴ | 1,10±5,5x10 ⁻⁴ |
| 50 | 1,17±7,0x10 ⁻⁶ | 1,11±2,3x10 ⁻⁴ | 1,14±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±5,4x10 ⁻⁴ |
| 55 | 1,17±1,4x10 ⁻⁵ | 1,11±2,5x10 ⁻⁴ | 1,13±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±5,2x10 ⁻⁴ |
| 60 | 1,16±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±2,6x10 ⁻⁴ | 1,13±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±5,0x10 ⁻⁴ |
| 65 | 1,16±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±2,5x10 ⁻⁴ | 1,13±7,0x10 ⁻⁶ | 1,10±4,9x10 ⁻⁴ |
| 70 | 1,16±2,1x10 ⁻⁵ | 1,10±2,3x10 ⁻⁴ | 1,12±7,0x10 ⁻⁶ | 1,10±4,7x10 ⁻⁴ |
| 75 | 1,15±7,0x10 ⁻⁶ | 1,10±2,1x10 ⁻⁴ | 1,12±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±4,5x10 ⁻⁴ |
| 80 | 1,14±1,4x10 ⁻⁵ | 1,10±1,9x10 ⁻⁴ | 1,11±2,1x10 ⁻⁵ | 1,10±4,3x10 ⁻⁴ |

APENDICE E

No apêndice E, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente a viscosidade dos LIPs sintetizados.

Tabela E.1. Resultado de viscosidade dos LIPs.

| T (°C) | 2HTEAA μ (m Pa.s ⁻¹) | 2HTEAPR μ (m Pa.s ⁻¹) | 2HTEAB μ (m Pa.s ⁻¹) | 2HTEAPE μ (m Pa.s ⁻¹) |
|--------|---|--|---|--|
| 50 | 316 | 248 | 234 | 201 |
| 60 | 137 | 100 | 125 | 111 |
| 70 | 082 | 061 | 075 | 068 |

Nas figuras E.1, E.2, E.3 e E.4 ilustra-se o comportamento reológico dos LIPs sintetizados.

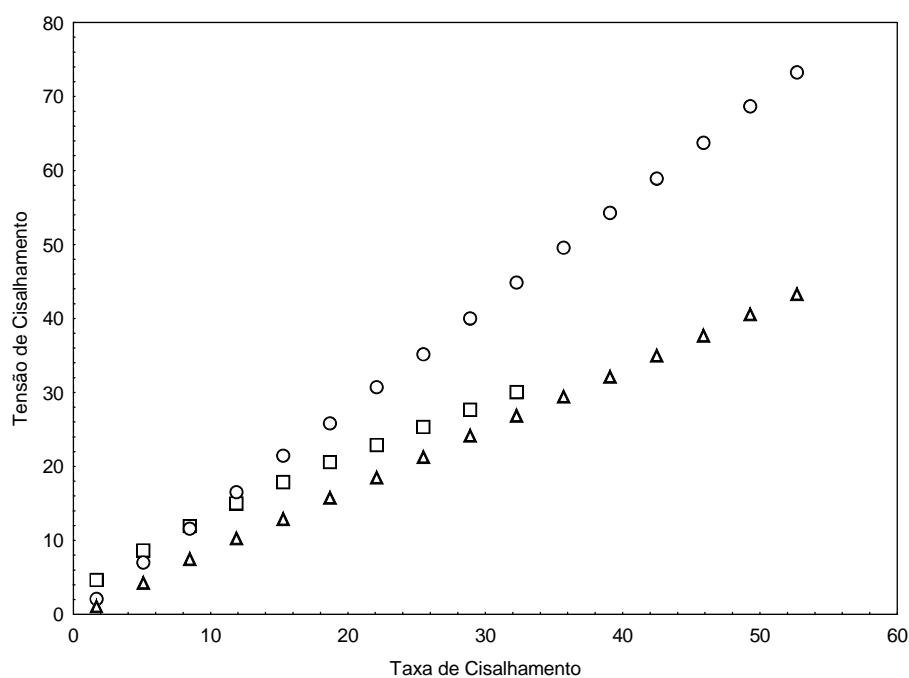


Figura E.1. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAA. Analisado na faixa de temperatura de (○) 50°C, (□) 60°C e (△) 70°C.

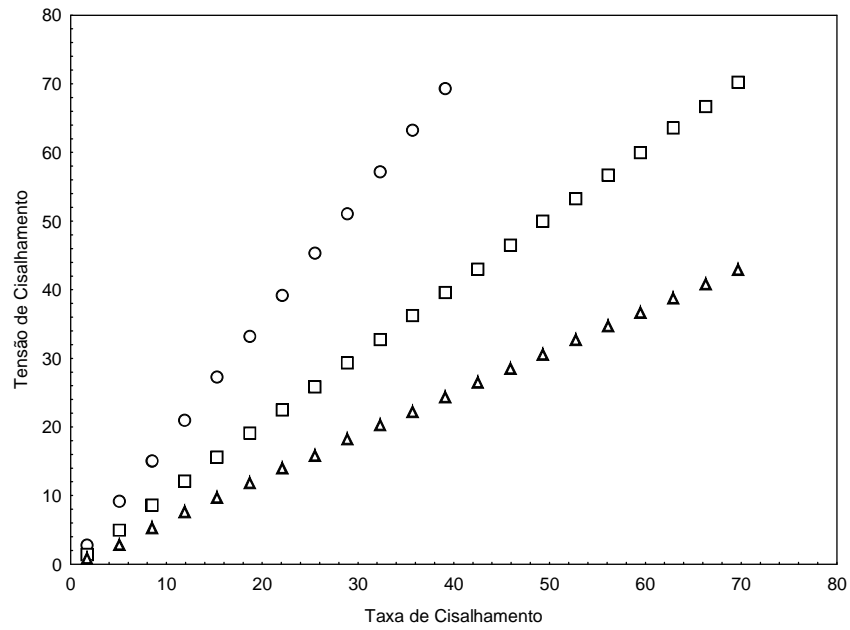


Figura E.2. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAPr. Analisado na faixa de Temperatura de (○) 50°C, (□) 60°C e (△) 70°C.

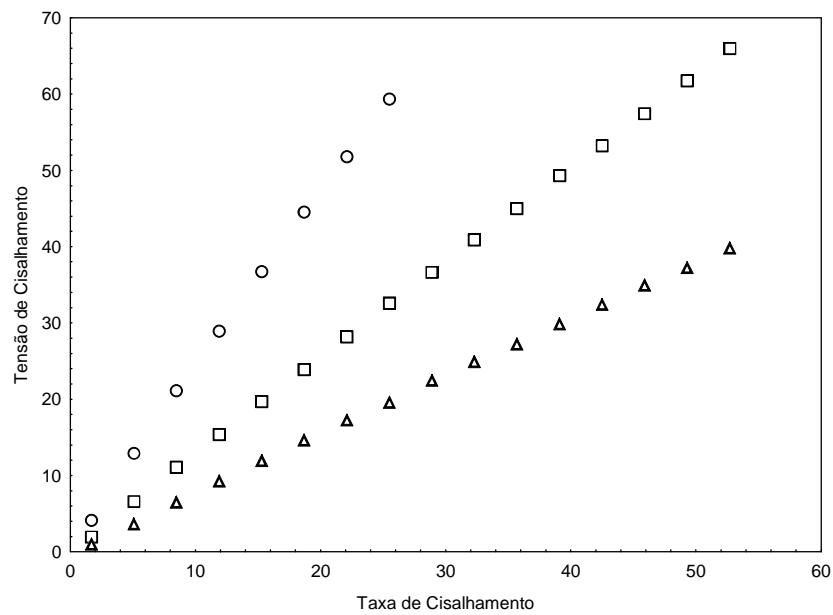


Figura E.3. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAB. Analisados na faixa de temperaturas de (○) 50°C, (□) 60°C e (△) 70°C.

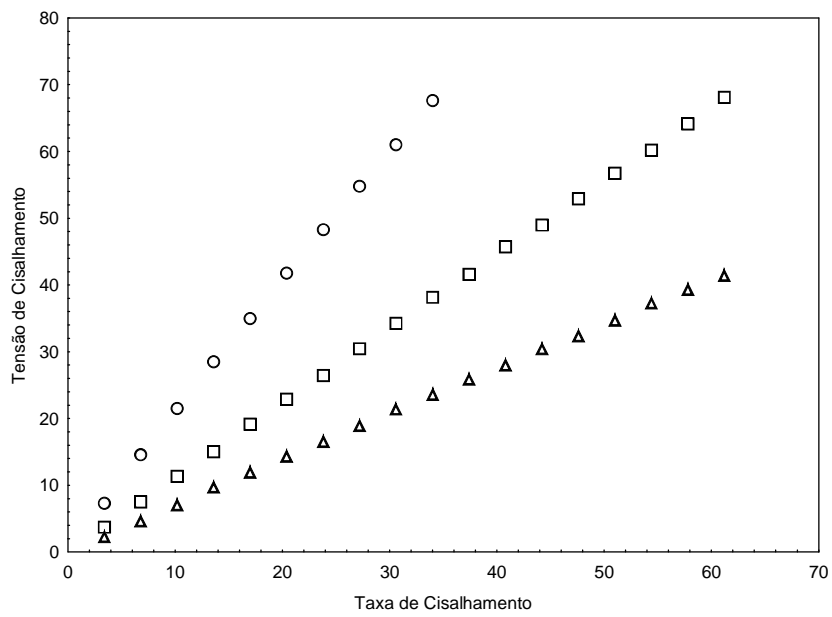


Figura E.4. Representação gráfica do comportamento newtoniano do LIP 2HTEAPe. Analisados na faixa de temperaturas de (○) 50°C, (□) 60°C e (△) 70°C.

APENDICE F

No apêndice F, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente à solubilidade dos LIPs sintetizados nos corantes: ácido, disperso e reativo.

Tabela F.1. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAA nas Temperaturas de 40 °C a 80 °C.

| T(°C) | C (d _{g,g-1}) (AU) | W | | M | | C (g.g ⁻¹) | C (mg.g ⁻¹) | |
|--|---------------------------------|-------------------------|--------------|----------------|-----------|------------------------|-------------------------|---------|
| | | C (d _{g,g-1}) | W (diluição) | (experimental) | (corante) | | | M (LIP) |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Acetato com corante ácido | | | | | | | | |
| 40 | 1,48 | 1,50E-04 | 1,50E-04 | 7,50E-02 | 7,50E-04 | 9,25E-03 | 8,11E-02 | 81,10 |
| 50 | 1,54 | 1,56E-04 | 1,56E-04 | 7,82E-02 | 7,82E-04 | 9,22E-03 | 8,48E-02 | 84,80 |
| 60 | 1,61 | 1,63E-04 | 1,63E-04 | 8,14E-02 | 8,14E-04 | 9,19E-03 | 8,87E-02 | 88,60 |
| 70 | 1,63 | 1,65E-04 | 1,65E-04 | 8,26E-02 | 8,26E-04 | 9,17E-03 | 9,00E-02 | 90,01 |
| 80 | 1,75 | 1,77E-04 | 1,77E-04 | 8,88E-02 | 8,88E-04 | 9,11E-03 | 9,74E-02 | 97,44 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Acetato com corante disperso | | | | | | | | |
| 40 | 0,59 | 1,81E-05 | 1,81E-05 | 9,06E-03 | 9,06E-05 | 9,91E-03 | 9,14E-03 | 9,14 |
| 50 | 0,66 | 2,01E-05 | 2,01E-05 | 1,01E-02 | 1,01E-04 | 9,90E-03 | 1,02E-02 | 10,15 |
| 60 | 0,69 | 2,12E-05 | 2,12E-05 | 1,06E-02 | 1,06E-04 | 9,89E-03 | 1,08E-02 | 10,76 |
| 70 | 0,82 | 2,5E-05 | 2,5E-05 | 1,25E-02 | 1,25E-04 | 9,87E-03 | 1,27E-02 | 12,69 |
| 80 | 0,88 | 2,69E-05 | 2,69E-05 | 1,35E-02 | 1,35E-04 | 9,87E-03 | 1,36E-02 | 13,64 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Acetato com corante reativo | | | | | | | | |
| 40 | 0,64 | 2,56E-04 | 2,56E-04 | 3,22E-02 | 1,29E-03 | 3,87E-02 | 3,33E-02 | 33,27 |
| 50 | 0,79 | 3,17E-04 | 3,17E-04 | 3,99E-02 | 1,60E-03 | 3,84E-02 | 4,16E-02 | 41,57 |
| 60 | 0,81 | 3,23E-04 | 3,23E-04 | 4,06E-02 | 1,63E-03 | 3,84E-02 | 4,24E-02 | 42,36 |
| 70 | 0,83 | 3,32E-04 | 3,32E-04 | 4,18E-02 | 1,67E-03 | 3,83E-02 | 4,36E-02 | 43,62 |
| 80 | 0,88 | 3,55E-04 | 3,54E-04 | 4,47E-02 | 1,79E-03 | 3,82E-02 | 4,68E-02 | 46,75 |

C (d_{g,g-1}): Concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP. W (diluição): Fração mássica do corante na alíquota. W (experimental): Fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+base). M (corante): Massa de corante na alíquota. M (LIP): Massa de LIP na alíquota. C (g.g⁻¹): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g⁻¹): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela F.2. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAPr nas Temperaturas de 40 °C a 80 °C.

| T(°C) | (AU) | C (d _{g,g-1}) | W | | M | | C (g.g ⁻¹) | C (mg.g ⁻¹) |
|---|------|-------------------------|--------------|----------------|-----------|----------|------------------------|-------------------------|
| | | | W (diluição) | (experimental) | (corante) | M (LIP) | | |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Propionato com corante ácido | | | | | | | | |
| 40 | 1,47 | 9,51E-05 | 9,51E-05 | 4,76E-02 | 4,76E-04 | 9,52E-03 | 5,00E-02 | 50,01 |
| 50 | 1,62 | 1,04E-04 | 1,04E-04 | 5,22E-02 | 5,22E-04 | 9,48E-03 | 5,51E-02 | 55,07 |
| 60 | 1,64 | 1,05E-04 | 1,05E-04 | 5,28E-02 | 5,28E-04 | 9,47E-03 | 5,58E-02 | 55,75 |
| 70 | 1,64 | 1,06E-04 | 1,06E-04 | 5,29E-02 | 5,29E-04 | 9,47E-03 | 5,58E-02 | 55,81 |
| 80 | 1,64 | 1,06E-04 | 1,06E-04 | 5,29E-02 | 5,29E-04 | 9,47E-03 | 5,58E-02 | 55,81 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Propionato Com corante disperso | | | | | | | | |
| 40 | 0,85 | 2,64E-05 | 2,64E-05 | 1,32E-02 | 1,32E-04 | 9,87E-03 | 1,34E-02 | 13,4 |
| 50 | 0,89 | 2,75E-05 | 2,75E-05 | 1,38E-02 | 1,38E-04 | 9,86E-03 | 1,39E-02 | 13,94 |
| 60 | 0,90 | 2,79E-05 | 2,79E-05 | 1,40E-02 | 1,40E-04 | 9,86E-03 | 1,42E-02 | 14,19 |
| 70 | 0,91 | 2,80E-05 | 2,80E-05 | 1,40E-02 | 1,40E-04 | 9,86E-03 | 1,42E-02 | 14,21 |
| 80 | 0,93 | 2,86E-05 | 2,86E-05 | 1,43E-02 | 1,43E-04 | 9,86E-03 | 1,45E-02 | 14,52 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Propionato com corante reativo | | | | | | | | |
| 40 | 0,43 | 8,43E-05 | 8,43E-05 | 1,06E-02 | 4,25E-04 | 3,96E-02 | 1,07E-02 | 10,73 |
| 50 | 0,48 | 9,58E-05 | 9,58E-05 | 1,21E-02 | 4,83E-04 | 3,95E-02 | 1,22E-02 | 12,21 |
| 60 | 0,56 | 1,10E-04 | 1,10E-04 | 1,39E-02 | 5,57E-04 | 3,94E-02 | 1,41E-02 | 14,11 |
| 70 | 0,60 | 1,20E-04 | 1,20E-04 | 1,51E-02 | 6,04E-04 | 3,94E-02 | 1,53E-02 | 15,32 |
| 80 | 0,65 | 1,29E-04 | 1,29E-04 | 1,62E-02 | 6,49E-04 | 3,94E-02 | 1,65E-02 | 16,48 |

C (d_{g,g-1}): Concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP. W (diluição): Fração mássica do corante na alíquota. W (experimental): Fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+base). M (corante): Massa de corante na alíquota. M (LIP): Massa de LIP na alíquota. C (g.g⁻¹): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g⁻¹): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela F.3. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAB nas Temperaturas de 40 °C a 80 °C.

| T(°C) | (AU) | W | | | | | C (g.g ⁻¹) | C (mg.g ⁻¹) |
|--|------|-------------------------|--------------|----------------|-------------|----------|------------------------|-------------------------|
| | | C (d _{g,g-1}) | W (diluição) | (experimental) | M (corante) | M (LIP) | | |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Butanoato com corante ácido | | | | | | | | |
| 40 | 1,49 | 9,57E-05 | 9,57E-05 | 4,79E-02 | 4,79E-04 | 9,52E-03 | 5,04E-02 | 50,35 |
| 50 | 1,51 | 9,65E-05 | 9,65E-05 | 4,83E-02 | 4,83E-04 | 9,52E-03 | 5,08E-02 | 50,79 |
| 60 | 1,53 | 9,76E-05 | 9,76E-05 | 4,89E-02 | 4,89E-04 | 9,51E-03 | 5,14E-02 | 51,42 |
| 70 | 1,54 | 9,84E-05 | 9,84E-05 | 4,93E-02 | 4,93E-04 | 9,51E-03 | 5,18E-02 | 51,83 |
| 80 | 1,61 | 1,03E-04 | 1,03E-04 | 5,14E-02 | 5,14E-04 | 9,49E-03 | 5,42E-02 | 54,2 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Butanoato Com corante disperso | | | | | | | | |
| 40 | 1,48 | 1,50E-04 | 1,50E-04 | 7,50E-02 | 7,50E-04 | 9,25E-03 | 8,11E-02 | 81,1 |
| 50 | 1,54 | 1,56E-04 | 1,56E-04 | 7,82E-02 | 7,82E-04 | 9,22E-03 | 8,48E-02 | 84,8 |
| 60 | 1,61 | 1,63E-04 | 1,63E-04 | 8,14E-02 | 8,14E-04 | 9,19E-03 | 8,87E-02 | 88,6 |
| 70 | 1,63 | 1,65E-04 | 1,65E-04 | 8,26E-02 | 8,26E-04 | 9,17E-03 | 9,00E-02 | 90,01 |
| 80 | 1,75 | 1,77E-04 | 1,77E-04 | 8,88E-02 | 8,88E-04 | 9,11E-03 | 9,74E-02 | 97,44 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Propianato com corante reativo | | | | | | | | |
| 40 | 0,45 | 2,74E-04 | 2,74E-04 | 3,45E-02 | 1,38E-03 | 3,86E-02 | 3,58E-02 | 35,76 |
| 50 | 0,57 | 3,44E-04 | 3,44E-04 | 4,33E-02 | 1,73E-03 | 3,83E-02 | 4,52E-02 | 45,24 |
| 60 | 0,63 | 3,80E-04 | 3,80E-04 | 4,79E-02 | 1,92E-03 | 3,81E-02 | 5,03E-02 | 50,28 |
| 70 | 0,68 | 4,15E-04 | 4,15E-04 | 5,23E-02 | 2,09E-03 | 3,79E-02 | 5,51E-02 | 55,14 |
| 80 | 0,72 | 4,39E-04 | 4,38E-04 | 5,52E-02 | 2,21E-03 | 3,78E-02 | 5,85E-02 | 58,46 |

C (d_{g,g-1}): Concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP. W (diluição): Fração mássica do corante na alíquota. W (experimental): Fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+base). M (corante): Massa de corante na alíquota. M (LIP): Massa de LIP na alíquota. C (g.g⁻¹): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g⁻¹): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela F.4. Resultado de Solubilidade do LIP 2HTEAPe nas Temperaturas de 40 °C a 80 °C.

| T(°C) | (AU) | C (d _{g,g-1}) | W | | M | | C (g.g ⁻¹) | C (mg.g ⁻¹) |
|--|------|-------------------------|--------------|----------------|-----------|----------|------------------------|-------------------------|
| | | | W (diluição) | (experimental) | (corante) | M (LIP) | | |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Butanoato com corante ácido | | | | | | | | |
| 40 | 1,05 | 6,79E-05 | 6,79E-05 | 3,40E-02 | 3,40E-04 | 9,66E-03 | 3,52E-02 | 35,22 |
| 50 | 1,20 | 7,70E-05 | 7,70E-05 | 3,86E-02 | 3,86E-04 | 9,61E-03 | 4,01E-02 | 40,13 |
| 60 | 1,52 | 9,60E-05 | 9,60E-05 | 4,81E-02 | 4,81E-04 | 9,52E-03 | 5,05E-02 | 50,50 |
| 70 | 1,56 | 9,86E-05 | 9,86E-05 | 4,94E-02 | 4,94E-04 | 9,51E-03 | 5,20E-02 | 51,96 |
| 80 | 1,61 | 1,02E-04 | 1,02E-04 | 5,10E-02 | 5,10E-04 | 9,49E-03 | 5,37E-02 | 53,69 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Butanoato Com corante disperso | | | | | | | | |
| 40 | 0,56 | 1,68E-05 | 1,68E-05 | 8,42E-03 | 8,42E-05 | 9,92E-03 | 8,49E-03 | 8,49 |
| 50 | 0,71 | 2,15E-05 | 2,15E-05 | 1,08E-02 | 1,08E-04 | 9,89E-03 | 1,09E-02 | 10,86 |
| 60 | 0,73 | 2,20E-05 | 2,20E-05 | 1,10E-02 | 1,10E-04 | 9,89E-03 | 1,11E-02 | 11,12 |
| 70 | 0,73 | 2,19E-05 | 2,19E-05 | 1,10E-02 | 1,09E-04 | 9,89E-03 | 1,11E-02 | 11,07 |
| 80 | 0,79 | 2,38E-05 | 2,38E-05 | 1,19E-02 | 1,19E-04 | 9,88E-03 | 1,21E-02 | 12,05 |
| 2 Hidroxi Trietanolamina Propianato com corante reativo | | | | | | | | |
| 40 | 0,30 | 1,20E-04 | 1,20E-04 | 1,52E-02 | 6,06E-04 | 3,94E-02 | 1,54E-02 | 15,39 |
| 50 | 0,43 | 1,75E-04 | 1,75E-04 | 2,20E-02 | 8,81E-04 | 3,91E-02 | 2,25E-02 | 22,53 |
| 60 | 0,53 | 2,17E-04 | 2,17E-04 | 2,74E-02 | 1,10E-03 | 3,89E-02 | 2,81E-02 | 28,14 |
| 70 | 0,71 | 2,90E-04 | 2,90E-04 | 3,65E-02 | 1,46E-03 | 3,85E-02 | 3,79E-02 | 37,88 |
| 80 | 0,85 | 3,44E-04 | 3,43E-04 | 4,33E-02 | 1,73E-03 | 3,83E-02 | 4,52E-02 | 45,22 |

C (d_{g,g-1}): Concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP. W (diluição): Fração mássica do corante na alíquota. W (experimental): Fração mássica de corante contida na mistura (LIP+corante+base). M (corante): Massa de corante na alíquota. M (LIP): Massa de LIP na alíquota. C (g.g⁻¹): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g⁻¹): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

APENDICE G

No apêndice G está representado o consumo industrial brasileiro de fibras e filamentos dos anos de 1970 a 2011.

Tabela G.1. Consumo Industrial Brasileiro de fibras e filamentos (em 1000 toneladas) de 1970 a 2011.

| ANO | NATURAIS | | | | | | ARTIFICIAIS | | | SINTÉTICAS | | | | | TOTAL GERAL |
|------|----------|-----------|------------|------------|-------|--------------|-------------|---------|-------------|------------|-----------|----------|---------------|--------------|----------------|
| | Algodão | Lã lavada | Linho/Rami | Seda (fio) | Juta | TOTAL | Viscose | Acetato | TOTAL | Poliamida | Poliéster | Acrílico | Polipropileno | TOTAL | |
| 1970 | 291,3 | 13,8 | 23,0 | 0,10 | 76,7 | 404,9 | 42,0 | 8,6 | 50,6 | 28,7 | 22,5 | 8,7 | 1,6 | 61,5 | 517,0 |
| 1971 | 296,1 | 15,6 | 24,0 | 0,10 | 62,7 | 398,5 | 49,2 | 8,7 | 57,9 | 30,9 | 37,2 | 10,1 | 2,7 | 80,9 | 537,3 |
| 1972 | 325,0 | 15,2 | 25,7 | 0,10 | 79,4 | 445,4 | 43,8 | 8,7 | 52,5 | 39,1 | 48,6 | 14,7 | 4,0 | 106,4 | 604,3 |
| 1973 | 379,3 | 13,0 | 21,1 | 0,10 | 106,0 | 519,5 | 51,3 | 9,5 | 60,8 | 46,8 | 63,8 | 18,2 | 13,1 | 141,9 | 722,2 |
| 1974 | 397,0 | 11,0 | 20,0 | 0,10 | 94,8 | 522,9 | 52,4 | 8,9 | 61,3 | 57,6 | 74,4 | 21,1 | 14,8 | 167,9 | 752,1 |
| 1975 | 420,0 | 8,9 | 18,5 | 0,10 | 107,7 | 555,2 | 42,3 | 6,6 | 48,9 | 60,6 | 67,6 | 15,9 | 20,2 | 164,3 | 768,4 |
| 1976 | 467,5 | 14,5 | 15,5 | 0,12 | 96,1 | 593,7 | 47,1 | 6,6 | 53,7 | 68,7 | 85,3 | 20,3 | 23,3 | 197,6 | 845,0 |
| 1977 | 452,6 | 11,1 | 13,5 | 0,26 | 85,3 | 562,8 | 43,2 | 6,3 | 49,5 | 75,9 | 87,2 | 18,8 | 33,0 | 214,9 | 827,2 |
| 1978 | 510,0 | 13,7 | 8,9 | 0,30 | 75,0 | 607,9 | 41,1 | 4,3 | 45,4 | 74,0 | 91,9 | 18,4 | 40,5 | 224,8 | 878,1 |
| 1979 | 552,5 | 16,6 | 15,8 | 0,43 | 97,5 | 682,8 | 45,3 | 3,3 | 48,6 | 82,7 | 111,1 | 26,0 | (1) | 219,8 | 951,2 |
| 1980 | 572,4 | 18,4 | 18,3 | 0,44 | 109,7 | 719,2 | 44,2 | 4,6 | 48,8 | 90,8 | 121,1 | 28,5 | (1) | 240,4 | 1.008,4 |
| 1981 | 561,9 | 16,3 | 14,1 | 0,36 | 94,0 | 686,7 | 39,1 | 3,0 | 42,1 | 70,0 | 89,7 | 23,4 | (1) | 183,1 | 911,9 |
| 1982 | 580,6 | 17,5 | 9,1 | 0,49 | 85,9 | 693,6 | 39,1 | 2,3 | 41,4 | 69,9 | 100,2 | 23,1 | (1) | 193,2 | 928,2 |
| 1983 | 556,7 | 13,2 | 10,0 | 0,30 | 62,9 | 643,1 | 30,0 | 1,7 | 31,7 | 61,1 | 89,4 | 18,9 | (1) | 169,4 | 844,2 |
| 1984 | 555,2 | 14,7 | 13,3 | 0,24 | 78,6 | 662,0 | 34,3 | 1,9 | 36,2 | 55,9 | 90,3 | 17,5 | (1) | 163,7 | 861,9 |
| 1985 | 631,4 | 14,2 | 13,6 | 0,35 | 88,5 | 748,1 | 35,5 | 2,3 | 37,8 | 62,0 | 107,2 | 23,5 | (1) | 192,7 | 978,6 |
| 1986 | 736,5 | 13,4 | 13,2 | 0,51 | 88,7 | 852,3 | 40,1 | 2,4 | 42,5 | 85,5 | 126,1 | 26,5 | (1) | 238,1 | 1.132,9 |
| 1987 | 774,7 | 14,7 | 19,3 | 0,53 | 98,9 | 908,1 | 41,0 | 1,9 | 42,9 | 81,0 | 136,6 | 27,8 | 74,3 | 319,7 | 1.270,7 |
| 1988 | 838,0 | 14,2 | 21,4 | 0,49 | 69,0 | 943,1 | 39,2 | 2,9 | 42,1 | 70,8 | 119,2 | 27,2 | 78,0 | 295,2 | 1.280,4 |
| 1989 | 810,0 | 17,9 | 12,5 | 0,48 | 43,0 | 883,9 | 45,4 | 2,3 | 47,7 | 73,6 | 132,5 | 30,2 | 70,7 | 307,0 | 1.238,6 |
| 1990 | 730,0 | 18,0 | 16,4 | 0,33 | 29,7 | 794,4 | 38,4 | 3,4 | 41,8 | 65,6 | 112,6 | 20,4 | 73,0 | 271,6 | 1.107,8 |
| 1991 | 718,1 | 17,4 | 18,4 | 0,30 | 25,3 | 779,5 | 41,6 | 3,6 | 45,2 | 69,6 | 128,5 | 29,3 | 87,6 | 315,0 | 1.139,7 |
| 1992 | 741,6 | 13,2 | 18,4 | 0,19 | 30,1 | 803,5 | 38,3 | 2,8 | 41,1 | 60,3 | 135,4 | 19,9 | 77,4 | 293,0 | 1.137,6 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---------|------|------|------|------|----------------|-------|----------------------|-------------|-------|--------|-------|-------|--------------|----------------|
| 1993 | 829,5 | 13,0 | 19,1 | 0,25 | 29,5 | 891,4 | 49,5 | 4,5 | 54,0 | 75,6 | 160,8 | 25,1 | 86,3 | 347,8 | 1.293,2 |
| 1994 | 836,6 | 12,5 | 12,4 | 0,15 | 26,9 | 888,6 | 51,7 | 5,3 | 57,0 | 78,3 | 179,4 | 27,4 | 104,5 | 389,6 | 1.335,2 |
| 1995 | 803,7 | 8,2 | 12,1 | 0,13 | 19,9 | 844,0 | 44,7 | 7,2 | 51,9 | 99,1 | 186,5 | 26,5 | 111,9 | 424,0 | 1.319,9 |
| 1996 | 829,1 | 7,8 | 10,6 | 0,11 | 14,6 | 862,2 | 27,2 | 7,6 | 34,8 | 107,3 | 186,6 | 26,9 | 107,1 | 427,9 | 1.324,9 |
| 1997 | 798,7 | 9,8 | 9,2 | 0,06 | 23,0 | 840,8 | 30,5 | 2,9 | 33,4 | 101,1 | 229,6 | 31,6 | 109,0 | 471,3 | 1.345,5 |
| 1998 | 782,9 | 4,1 | 4,4 | 0,06 | 15,6 | 807,1 | 27,0 | 2,4 | 29,4 | 94,5 | 224,1 | 29,4 | 110,0 | 458,0 | 1.294,5 |
| 1999 | 806,5 | 2,3 | 5,7 | 0,07 | 13,0 | 827,6 | 30,8 | 1,9 | 32,7 | 100,5 | 277,5 | 38,6 | 114,3 | 530,9 | 1.391,2 |
| 2000 | 885,0 | 8,3 | 2,4 | 0,11 | 19,0 | 914,8 | 30,1 | 1,5 | 31,6 | 101,5 | 314,6 | 53,3 | 122,1 | 591,5 | 1.537,9 |
| 2001 | 865,0 | 6,4 | 1,6 | 0,11 | 18,5 | 891,6 | 24,3 | 1,0 | 25,3 | 83,3 | 304,9 | 47,7 | 123,7 | 559,6 | 1.476,4 |
| 2002 | 805,0 | 5,0 | 1,6 | 0,16 | 19,0 | 830,8 | 23,90 | 9,85 ⁽²⁾ | 33,8 | 73,14 | 314,64 | 43,0 | 144,0 | 574,8 | 1.439,3 |
| 2003 | 800,0 | 5,5 | 1,4 | 0,16 | 22,0 | 829,1 | 27,18 | 10,02 ⁽²⁾ | 37,2 | 75,13 | 342,90 | 37,5 | 150,0 | 605,6 | 1.473,4 |
| 2004 | 930,0 | 5,0 | 1,20 | 0,18 | 22,0 | 958,4 | 29,21 | 10,06 ⁽²⁾ | 39,3 | 80,49 | 400,56 | 48,1 | 161,0 | 690,2 | 1.687,8 |
| 2005 | 900,0 | 4,5 | 1,92 | 0,21 | 20,0 | 926,6 | 28,25 | 10,35 ⁽²⁾ | 38,6 | 68,34 | 361,8 | 40,77 | 102,5 | 573,4 | 1.538,6 |
| 2006 | 890,0 | 5,0 | 2,31 | 0,15 | 18,2 | 915,7 | 37,44 | 10,79 ⁽²⁾ | 48,2 | 70,85 | 374,97 | 35,03 | 95,8 | 576,7 | 1.540,5 |
| 2007 | 1.005,8 | 5,8 | 1,30 | 0,16 | 19,0 | 1.032,1 | 47,39 | 9,6 | 57,0 | 87,25 | 378,52 | 37,91 | 116,9 | 620,5 | 1.709,6 |
| 2008 | 1.050,0 | 6,0 | 0,90 | 0,11 | 21,0 | 1.078,0 | 19,71 | 9,3 | 29,0 | 80,98 | 446,4 | 41,4 | 110,0 | 678,8 | 1.785,8 |
| 2009 | 948,6 | 4,7 | 0,80 | 0,15 | 15,5 | 969,8 | 41,55 | 8,5 | 50,1 | 71,04 | 404,45 | 34,8 | 102,0 | 612,3 | 1.632,1 |
| 2010 | 1.015,0 | 5,5 | 1,60 | 0,09 | 19,0 | 1.041,2 | 23,84 | 8,4 | 32,2 | 96,7 | 455,97 | 31,9 | 126,0 | 710,6 | 1.784,0 |
| 2011 | 910,0 | 6,2 | 1,36 | 0,07 | 18,0 | 935,6 | 24,79 | 8,71 | 33,5 | 88,12 | 443,18 | 35,13 | 152,0 | 718,4 | 1.687,6 |

Fonte: <http://www.abit.org.br/adm/Editor/Document/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202011.pdf> .ABIT (2011)