

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

**ALESSANDRA BRANDANI BIGGI**

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

**Maringá**  
**Paraná – Brasil**  
**Abril de 2013**

**ALESSANDRA BRANDANI BIGGI**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COM  
BASE CATIÔNICA 2-HIDROXI-ETILAMÔNIO: 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  
Abril de 2013**

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

B592s Biggi, Alessandra Brandani  
Síntese e caracterização de líquidos iônicos  
próticos com base catiônica 2-hidroxi-etilamônio:  
solubilidade de corantes têxteis/ Alessandra Brandani  
Biggi. -- Maringá, 2013.  
---f.: figs., tabs.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Lúcio Cardozo Filho. Co-  
orientadores Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvana Mattedi e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>  
Camila da Silva.

Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de  
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, 2013.

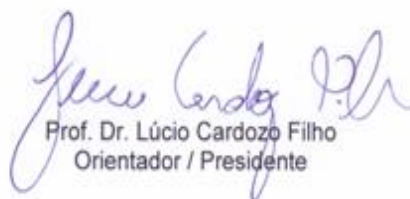
1. Líquido iônico prótico. 2. Corantes têxteis. 3.  
Solubilidade. I. Cardozo Filho, Lucio, orient. II.  
Mattedi, Silvana, Co-orient. III. Silva, Camila de,  
Co-orient. IV. Universidade Estadual de Maringá. V.  
Departamento de Engenharia Química. VI. Título.

CDD 21.ed.677

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  
Alessandra Brandani Biggi perante a Comissão Julgadora do Curso de  
Mestrado em Engenharia Química em 26 de abril de 2013.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye  
Membro



Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
Membro

ALESSANDRA BRANDANI BIGGI

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COM  
BASE CATIONICA 2-HIDROXI-ETILAMÔNIO: 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.

Aprovado em 26 de abril de 2013.

---

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
DEQ – UEM / Orientador

---

Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye  
DEQ – UFPr

---

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
DEQ – UFPr

## **AGRADECIMENTOS**

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

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 condução deste trabalho.

Em especial, gostaria de agradecer imensamente ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, por quem tenho grande admiração, pela orientação, confiança depositada neste desafio, comprometimento profissional, pelos ensinamentos transferidos, por sempre exigir o melhor e pela amizade.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva, pelo empenho, respeito, dedicação e confiança. Muito obrigado horas de atenção e ensinamentos, foram fundamentais para esta pesquisa.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi pela colaboração e ensinamentos passados.

Ao Prof. Miguel Angel Iglesias Duro, pela orientação, incentivo e apoio a este trabalho.

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

As pessoas de meu grupo de pesquisa, Maria Renata Moraes, Fabia Regina Ribeiro e Gilson dos Santos Croscato pelas longas horas de estudo.

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

As empresas Huntsman e Antex pela doação de corantes têxteis.

Ao COMCAP, pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pelas realizações das análises necessárias neste laboratório.

A UNIT – Universidade Tiradentes, UFBA – Universidade Federal da Bahia, UFG – Universidade Federal de Goiás, que colaboraram para realização das análises físico-químicas necessárias.

## **BIOGRAFIA**

Alessandra Brandani Biggi, filha de Ronaldo Laurindo da Silva e Marisa Brandani Silva, nasceu em 13 de setembro de 1984, na cidade Cruzeiro do Oeste – Paraná.

Diplomou-se em 01 de fevereiro de 2007 em Engenharia Têxtil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) Campus de Regional de Goioerê.

Possui especialização em Docência no Ensino Superior pelo Centro Universitário de Maringá (CESUMAR).

É Professor Adjunto da Universidade Estadual de Maringá do DET (Departamento de Engenharia Têxtil).

Em fevereiro de 2011, ingressou no Curso de Mestrado em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá, orientado pelo Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELA</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURA</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo Geral	3
1.1.1. Objetivos Específicos	3
1.2 Justificativa	4
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>5</b>
2.1. Indústria Têxtil	5
2.1.1. Beneficiamento têxtil	6
2.1.2. Tingimento	7
2.2. Corantes	7
2.2.1. Corantes Ácidos	9
2.2.2. Corantes Dispersos	10
2.2.3. Corantes Reativos	11
2.2.4. Escolha dos corantes utilizados na pesquisa	11
2.2. Líquidos Iônicos (LIs)	12
2.2.1. Classificação dos líquidos iônicos	13
2.2.1.1. Líquidos iônicos apróticos (LIA)	14
2.2.1.2. Líquidos iônicos próticos (LIP)	14
2.3. Caracterizações físico-químicas realizadas nos LIPs sintetizados	15
2.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)	15
2.3.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	15
2.3.3. Teor de água (Karl Fischer)	16
2.3.4. Condutividade iônica	16
2.3.5. Densidade	16
2.3.6. Viscosidade	17
2.4. Considerações	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b>	<b>18</b>

3.1. Pesquisas com Aplicação de Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil	18
3.3 Considerações	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
4.1. Materiais	24
4.2. Protocolo de sínteses dos LIPs	24
4.2.1. Síntese Química dos Líquidos Iônicos	25
4.2.2. Purificação dos LIPs	27
4.3. Caracterização dos líquidos iônicos	28
4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	28
4.4. Propriedades Físico-Químicas	28
4.4.1. Teor de água	28
4.4.2. Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	29
4.4.3. Condutividade	29
4.4.4. Densidade	30
4.4.5. Viscosidade	30
4.5. Medidas de Solubilidade	30
4.5.1. Pré-teste de supersaturação da mistura	31
4.5.2. Realização da varredura para determinação da curva de calibração	32
4.5.3. Curva de Calibração	34
4.5.4. Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis em líquidos iônicos de base (EA)	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>44</b>
5.1. Espectroscopias de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$	44
5.2. Análise térmica - Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
5.3. Teor de água (Karl Fischer)	49
5.4. Condutividade iônica	49
5.5. Densidade	51

5.6. Viscosidade _____	53
5.7. Medidas de Solubilidade _____	54
5.7.1. Medidas de Solubilidade do corante ácido nos líquidos iônicos próticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe _____	55
5.7.2. Medidas de Solubilidade do corante disperso nos líquidos iônicos próticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe _____	57
5.7.3. Medidas de Solubilidade do corante reativo nos líquidos iônicos próticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe _____	58
<b>6. CONCLUSÕES _____</b>	<b>60</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS _____</b>	<b>62</b>
<b>8. PUBLICAÇÕES _____</b>	<b>63</b>
<b>9. REFERÊNCIAS _____</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICES _____</b>	<b>69</b>

## LISTA DE TABELA

Tabela 2.1. Classificação dos corantes por aplicação nas fibras têxteis.....	8
Tabela 2.2. Informações técnicas do corante ácido .....	9
Tabela 2.3. Informações técnicas do corante disperso .....	10
Tabela 2.4. Informações técnicas do corante reativo .....	11
Tabela 3.1. Emprego de líquidos iônicos na área têxtil.....	20
Tabela 4.1. Especificação dos componentes químicos.....	24
Tabela 4.2. Dados experimentais da síntese dos líquidos iônicos .....	27
Tabela 4.3. Concentração da solução supersaturada.....	32
Tabela 4.4. Concentrações de alíquotas do solubilizado (LIP+corante) para curva de calibração do corante ácido, disperso e reativo. ....	35
Tabela 4.5. Equações de retas e os valores dos coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) para cada curva de calibração das misturas. As amostras das alíquotas (lip+corante) foram obtidas na temperatura de 80 °c.....	37
Tabela 4.6. Resultados de solubilidade do LIP 2HEAA nas temperaturas de 40°C a 80 °C.....	40
Tabela 4.7. Resultados de solubilidade do LIP 2HEAPr nas temperaturas de 40°C a 80 °C.....	41
Tabela 4.8. Resultados de solubilidade do LIP 2HEAB nas temperaturas de 40°C a 80 °C.....	42
Tabela 4.9. Resultados de solubilidade do LIP 2HEAPe nas temperaturas de 40°C a 80 °C.....	43
Tabela 5.1. Espectro do LIP 2HEAA .....	44
Tabela 5.2. Epectro do LIP 2HEAPr.....	45
Tabela 5.3. Espectro do LIP 2HEAB .....	46
Tabela 5.4. Espectro do LIP 2HEAPe .....	47
Tabela 5.5. Temperatura de degradação dos LIPS .....	48
Tabela 5. 6. Medidas de percentual de água nos LIPs sintetizados .....	49
Tabela 5.7. Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI – corante ácido .....	55
Tabela 5.8. Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI - corante disperso .....	57

Tabela 5.9. Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI - corante reativo .....	58
Tabela C. 1. Condutividade iônica .....	85
Tabela C. 2 Comparação de resultados de condutividade do LIP 2HEAPe.....	85
Tabela D. 1. Densidade dos líquidos iônicos .....	86
Tabela E. 1 Dados experimentais de viscosidade em função da temperatura e teor de água para os líquidos iônicos sintetizados.....	87

## LISTA DE FIGURA

Figura 2.1. Cadeia produtiva têxtil. Fonte: adaptado de araújo e castro (1984). 5	5
Figura 2.2. Estrutura química do corante ácido..... 9	9
Figura 2.3. Estrutura química do corante disperso..... 10	10
Figura 2.4. Estrutura química do corante reativo. .... 11	11
Figura 2.5. Consumo no Brasil de fibras e filamentos (em toneladas) no período de 1970 até 2011. .... 12	12
Figura 4.1. Aparato experimental utilizado para síntese dos líquidos iônicos próticos.. .... 26	26
Figura 4.2. Formação do líquido iônico. .... 26	26
Figura 4.3. Aparato experimental desenvolvido para coleta de dados das medidas de solubilidade..... 31	31
Figura 4.4. Foto do aparato experimental para coleta de dados de medidas de solubilidade..... 31	31
Figura 4.5. Espectrograma de varredura para o corante ácido, disperso e reativo medido na temperatura de 80 °C ..... 34	34
Figura 4.6. Cubetas da diluição do corante ácido orange 67 com LIP 2HEAA para leitura no espectrofotometro. .... 35	35
Figura 4.7. Gráfico da curva de calibração para o corante ácido, com equação da reta e $R_2$ ..... 36	36
Figura 5.1. Estrutura química do LIP 2HEAA ..... 44	44
Figura 5.2. Estrutura química do LIP 2HEAPr..... 45	45
Figura 5.3. Estrutura química do LIP 2HEAB..... 46	46
Figura 5.4. Estrutura química do LIP 2HEAPe ..... 47	47
Figura 5.5. Curva de decomposição térmica (%) para os lis estudados na gama de temperatura 19 °C – 497 °C..... 48	48
Figura 5.6. Curvas de condutividade iônica ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para os Lis estudados na gama de temperatura 25 °C – 80 °C..... 50	50
Figura 5.7. Curvas de condutividade iônica ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para o LI 2HEAPe comparado com estudos de (Iglesias,2010), na gama de temperatura 25 °c – 65 °c..... 51	51
Figura 5.8. Curva da densidade $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ para os Lis estudados no range das temperaturas 20 °C a 80 °C..... 52	52

Figura 5.9. Curva da densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para os li 2HEAPe em comparação com iglesias et al. (2010), estudados no range das temperaturas 20 °c a 65 °c.....	53
Figura 5.10. Curva de viscosidade dinâmica ( $\text{u}/\text{mpa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) para os LIs estudados na faixa de temperatura 20 °c 70°c.....	54
Figura 5.11. Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante ácido em quantidade de concentração do corante ácido em mg por grama de LI nas temperaturas de 40 °c, 50 °c, 60 °c, 70 °c e 80 °c.....	56
Figura 5.12. Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante disperso em mg de corante por grama de LI nas temperaturas de 40 °c, 50 °c, 60 °c, 70 °c e 80 °c.....	57
Figura 5.13. Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante reativo em mg por grama de LI nas temperaturas de 40 °c, 50 °c, 60 °c, 70 °c e 80 °c.....	59
Figura A. 1. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de a1-2HEAA .....	70
Figura A. 2 Representação gráfica do espectro de HSQC de a1-2HEAA.....	71
Figura A. 3 Representação gráfica do espectro de HMBC de a1-2HEAA.....	71
Figura A. 4. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de a3-2HEAPr .....	72
Figura A. 5. Representação gráfica do espectro de HSQC de a3-2HEAPr.....	73
Figura A. 6 Representação gráfica do espectro de HMBC de a3-2HEAPr .....	74
Figura A. 7. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de a2-2HEAPB.....	75
Figura A. 8. Representação gráfica do espectro de HSQC de a2-2HEAB.....	76
Figura A. 9. Representaçãp gráfica do espectro de HMBC de a2-2HEAB.....	77
Figura A. 10. Representação gráfica do espectro de $^1\text{H}$ de a4-2HEAPe. ....	78
Figura A. 11. Representação gráfica do espectro de HSQC de a4-2HEAPe... ..	79
Figura A. 12. Representação gráfica do espectro de HMBC de a4-2HEAPe... ..	80
Figura B. 1. Termograma do LIP 2HEAA .....	81
Figura B. 2. Termograma do LIP 2HEAPr.....	82
Figura B. 3. Termograma do LIP 2HEAB .....	83
Figura B. 4. Termograma do LIP 2HEAPe.....	84

## Nomenclaturas

[2HEA][A]	2 Hidroxi Etanolamina Acetato
[2HEA][Pr]	2 Hidroxi Etanolamina Propionato
[2HEA][B]	2 Hidroxi Etanolamina Butanoato
[2HEA][Pe]	2 Hidroxi Etanolamina 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 <sup>13</sup> C	Ressonância Nuclear Magnética de Carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ONGs	Organizações não governamentais
D <sup>2</sup> 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
$C_{g,g-1}$	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 etanolamina, 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
$\mu S$	Microsiemens
$\rho$	Densidade

## RESUMO

BIGGI, Alessandra Brandani, M. Sc. Universidade Estadual de Maringá, Abril de 2013. **Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Próticos com Base Catiônica 2-Hidroxi-Etilamônio: Solubilidade de Corantes Têxteis.** Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho; Coorientadoras: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva.

Este trabalho aborda medidas de solubilidade de corantes têxteis (ácido, disperso e reativo) nos líquidos iônicos sintetizados, num intervalo de temperatura de 40 °C a 80 °C. As medidas de solubilidades foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis. Os líquidos iônicos próticos sintetizados foram 2-hidroxi etilamônio acetato (2HEAA), 2-hidroxi etilamônio propionato (2HEAPr), 2-hidroxi etilamônio butanoato (2HEAB) e 2-hidroxi etilamônio pentanoato (2HEAPe). Métodos convencionais foram utilizados para síntese e purificação dos líquidos iônicos. Os espectros de RMN (ressonância eletromagnética nuclear) estabelecem a estrutura de sal iônico. No estudo, as caracterizações físico-químicas dos líquidos iônicos foram investigadas: viscosidade, densidade, condutividade iônica, análise termogravimétrica e teor de água. De acordo com os resultados obtidos nesses estudos e os resultados obtidos por vários autores com relação às caracterizações acima citadas, constatou-se que apresentaram o mesmo comportamento das características de alguns líquidos iônicos próticos. Nos compostos pesquisados, os ânions têm forte efeito sobre as medidas de solubilidade e propriedades físico-químicas. Para todos os líquidos iônicos estudados, existe uma inversa relação entre suas propriedades e a temperatura. A partir dos resultados obtidos observou-se que a densidade e a viscosidade diminuem com o aumento da temperatura, o contrário foi observado para condutividade e medidas de solubilidade dos corantes têxteis. Com base nas informações experimentais obtidas no presente trabalho, associado ao baixo custo, simplicidade da síntese e expressiva solubilidade dos corantes têxteis nos líquidos iônicos estudados, observa-se um enorme potencial de aplicação devido à possibilidade de substituição do solvente comumente utilizado em grandes quantidades nas indústrias têxteis de tingimento, a água, por um solvente orgânico, o líquido iônico prótico, no tingimento de fibras têxteis.

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

## ABSTRACT

BIGGI, Alessandra Brandani, M. Sc. Maringá State University, April 2013. **Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Base Cation with protic 2-hydroxy-ethylammonium: Solubility of textile dyes.** Advisor: Prof. Dr. Lucio Cardozo Son; Coorientadoras : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi and Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva.

This paper focuses on solubility measurements of textile dyes (acidic, disperse and reactive) synthesized in ionic liquids in a temperature range from 40 ° C to 80 °C. Measurements of solubility were performed in UV-Vis spectrophotometer. The ionic liquids synthesized were protic 2-hydroxy ethylammonium acetate (2HEAA), 2-hydroxy ethylammonium propionate (2HEAPr), 2-hydroxy ethylammonium butanoate (2HEAB) and 2-hydroxy ethylammonium pentanoate (2HEAPe). Conventional methods were used for synthesis and purification of ionic liquids. NMR spectra (nuclear electromagnetic resonance) establish the structure of ionic salt. In the study, the physicochemical characterization of ionic liquids were investigated: viscosity, density, ionic conductivity, thermal gravimetric analysis and water content. According to the results obtained in these studies and the results obtained by many authors with respect to the characterizations mentioned above, it was found that showed the same behavior as the characteristics of some protic ionic liquids. In the compounds studied, the anions have a strong effect on the measurements of solubility and physicochemical properties. For all ionic liquids studied, there is an inverse relationship between temperature and its properties. From the results obtained it was observed that the density and viscosity decrease with increasing temperature, the opposite was observed for measurements of conductivity and solubility of textile dyes. Based on the obtained experimental data in this work, together with the low cost, simplicity of expressive synthesis and solubility of ionic liquids in textile dyes studied, we see a huge potential application due to the possibility of replacing the solvent commonly used in large quantities in textile dyeing, water, an organic solvent, the protic ionic liquid in dyeing textile fibers.

**Key words:** Textile dyes, protic ionic liquids, solubility.

## 1. INTRODUÇÃO

Assistimos hoje à transformações importantes nos recursos naturais que são extraídos para manufatura de produtos. Alto consumo por produtos e a natureza se modifica. Ao mesmo tempo observamos o aparecimento de novas tecnologias e formas inovadoras para que não haja escassez dos recursos naturais, e a melhor maneira de usá-los.

Há uma pressão da sociedade sobre as indústrias a fim de aprimorar o desenvolvimento de processos que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente. Dentro da problemática exposta, um dos principais problemas é o grande consumo de água e o volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos (PRADO, 2003).

Os maiores consumidores de água doce é a agricultura e à indústria, sendo o setor têxtil responsável por 15% da água consumida pelas indústrias (SILVA et al., 2008) e geram em média de 70 m<sup>3</sup>/h de efluentes líquido que devem ser tratados (LANGE et al., 2007).

O processo de tingimento dos substratos têxteis (fibra, fio e tecido) pelo método convencional, comumente utilizado nas indústrias, utiliza corantes, produtos químicos e água como solvente para colorir uniformemente, tingindo pela reação da fibra com o corante (SALEM, 2010; ANDRADE E SANTOS, 1987; GUARATINI e ZANONI, 2000).

A água é em termos de quantidade, a principal matéria-prima no tingimento têxtil, utilizada como veículo para os corantes e produtos químicos (BARCELLOS et al., 2008). De acordo com Salem (2010) conforme o material a ser tingido, processo e máquinas empregados, o consumo médio é de 100 a 350 L/kg, o que traduz em elevadas perdas de energia, produtos e corantes necessário para este tingimento convencional.

Este alto consumo de água pode ser substancialmente reduzido por solventes alternativos. Porém, o que é observado hoje é o fato da água ser um fator determinante na localização de indústrias de tingimento, ou seja, em locais onde a água possui condições ideais para o tingimento e próximos de rios, para lançar os seus efluentes (ARAÚJO e CASTRO, 1984). A sua qualidade deverá ser bem conhecida e controlada periodicamente, pois, caso

contrário, poderá causar problemas no tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Dentre as novas tecnologias sustentáveis disponíveis na literatura para minimizar os impactos ambientais em processos de tingimento têxtil, os líquidos iônicos como solventes alternativos à água são promissores, devido as suas várias propriedades intrínsecas (baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão, estabilidade química e térmica).

Portanto, neste contexto foi constatada a necessidade de investigar um produto alternativo apropriado para um novo processo de tingimento, sendo o principal objetivo desta pesquisa é substituir água utilizada nas indústrias têxteis de tingimento por um solvente orgânico, conhecido como líquido iônico, com o intuito de reduzir os impactos ambientais (tais como o alto consumo de água e a poluição), custos de tratamentos de afluentes e efluentes provenientes do processo de tingimento têxtil convencional.

Para entender melhor, os líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos que possuem um ponto de fusão inferior a 100 °C e são formados por íons positivos e negativos e o mais importante, as suas propriedades físicas e químicas podem ser manipuladas para uma gama de aplicações através da variação das estruturas dos ânions ou cátions e suas combinações (ALVAREZ et al., 2010; IGLESIAS et al., 2010; MATTEDI et al., 2011).

Os líquidos iônicos podem ser divididos em duas categorias: líquidos iônicos apróticos (LIA) e líquidos iônicos próticos (LIP). Por definição, líquidos iônicos apróticos não podem doar ligações de hidrogênio. O líquido iônico prótico é caracterizado pela presença de pelo menos um próton que é capaz de promover a ligação de hidrogênio extensa, ou seja, trata-se da transferência de prótons ( $H^+$ ) a partir do ácido com a base (COTA et al., 2007; ALVAREZ et al., 2010).

Assim, as principais áreas de aplicação dos líquidos iônicos pesquisadas são para a substituição de solvente, a purificação de gases, a catálise homogênea e heterogênea, meios biológicos e as reações de remoção de íons metálicos (KESKIN et al. 2007).

Diante do exposto acima, a principal finalidade do presente trabalho é o estudo da solubilidade de corantes têxteis em meio aos líquidos iônicos próticos de base 2 hidroxí etilamônio.

Os corantes pesquisados são de classe ácido, disperso e reativo, pois possuem afinidade tintorial com as fibras têxteis mais consumidas mundialmente que são: poliéster, algodão e poliamida..

A proposta do presente trabalho é a reação de síntese, identificação (ressonância eletromagnética nuclear), caracterização físico-química (viscosidade, densidade, condutividade iônica, análise termogravimétrica e teor de água) e medidas de solubilidade de corantes têxteis (ácido, disperso e reativo) em quatro líquidos iônicos próticos de base catiônica 2 hidroxí etilamônio e bases aniônicas em A-acetato, Pr-propionato, B-butanoato e Pe-pentanoato.

### **1.1.Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é a análise da solubilidade de corantes têxteis em líquidos iônicos próticos. Para o alcance desse objetivo foi necessário percorrer objetivos específicos.

#### **1.1.1. Objetivos Específicos**

- I. Sintetizar o líquido iônico (LIs) 2 hidroxí etilamônio 2HEA e variar a base aniônica (A)-Acetato [2HEA] [A], (Pr)-Propionato [2HEA] [Pr], (B)-Butanoato [2HEA] [B], (Pe)-Pentanoato [2HEA] [Pe] onde resultará em 4 sínteses;
- II. Purificar os LIPs sintetizados pelo método de rotaevaporação;
- III. Identificação dos LIPs, utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- IV. Analisar o teor de água do LIPs sintetizados utilizando o método Karl Fischer;
- V. Avaliar as propriedades físico-químicas dos LIPs por: densidade, viscosidade, condutividade iônica e análise térmica (termogravimetria/TG e calorimetria diferencial exploratória/DSC).
- VI. Medidas de solubilidade dos corantes têxteis: Acid Orange 67 (Erionyl Amarelo AR), Reactive Blue 160 Monoclorotrizina (Procion), 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**

Estudo dos líquidos iônicos práticos em substituição da água, que é o meio líquido mais utilizado nas indústrias têxteis de tingimento para solubilização dos corantes têxteis, com o propósito de minimizar os impactos ambientais.

O consumo médio de água é de 100 a 350 litros de água para tingir 1 kilo de tecido (SALEM, 2010). O alto gasto de água acarreta elevadas perdas de energia, produtos, corantes e afeta aspectos ecológicos e econômicos (PRADO, 2003).

Já há muitos anos que o maior consumo de água para realização do tingimento nos substratos têxteis (fibra, fio, tecido) impulsiona estudos objetivando atitudes positivas com relação às funções executadas que afeta diretamente a natureza, como o desenvolvimento de novos produtos e processos.



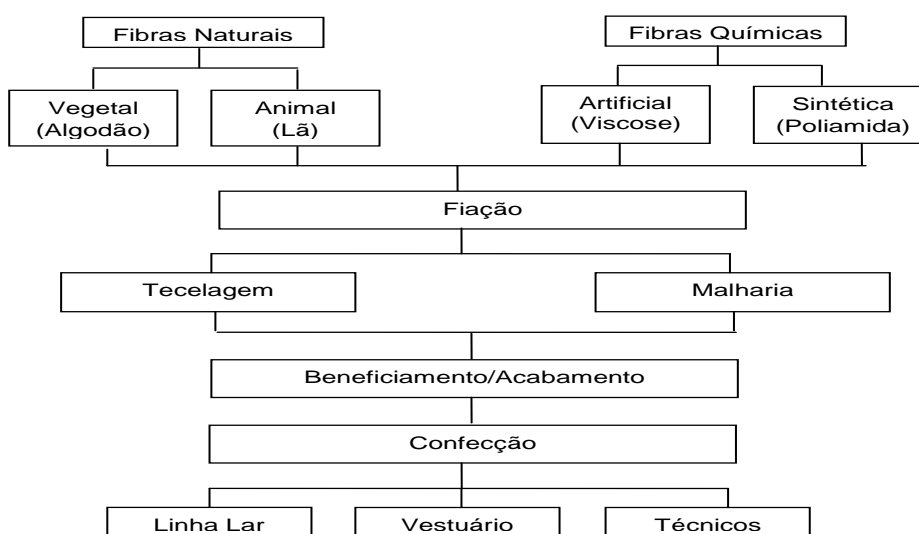
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir, serão apresentados como forma de embasamento teórico do presente trabalho conceitos referentes aos processos convencionais da indústria têxtil, com intuito de situar a aplicação dos resultados preliminares dos líquidos iônicos, como uma alternativa/possibilidade de substituição aos processos convencionais de tingimento de fibras têxteis.

Serão apresentados também conceitos e definições de corantes têxteis, líquidos iônicos, bem como métodos de caracterização dos líquidos iônicos (ressonância magnética nuclear (RMN), teor de água, viscosidade, densidade, condutividade e Termogravimetria) utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1. Indústria Têxtil

A indústria têxtil tem como finalidade a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, artigos para cama, mesa, banho e tecidos para aplicações técnicas. Portanto, é composta por uma cadeia ampla, como segue: fiação, malharia ou tecelagem, beneficiamento (pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento) e confecção (ARAÚJO e CASTRO, 1984). Na Figura 2.1, encontra-se ilustrado o fluxograma dos setores têxteis.



**Figura 2.1.** Cadeia produtiva têxtil. Fonte: Adaptado de Araújo e Castro (1984).

De acordo com a Figura 2.1, o início da cadeia produtiva têxtil se encontra na matéria-prima, que são as fibras têxteis. As fibras podem ser de origem natural, artificial e sintética. Em seqüência a cadeia produtiva têxtil, as fibras são transformadas em fios pelo processo de fiação. Os fios são entrelaçados em estruturas na forma de tecelagem ou malharia. Obtida estas estruturas têxteis, a próxima etapa do processo de fabricação é o beneficiamento/acabamento. Após a etapa do beneficiamento/acabamento os tecidos podem ser confeccionados em artigos para vestuário, cama, mesa, banho e artigos técnicos.

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

### **2.1.1. Beneficiamento têxtil**

De acordo com Andrade e Santos (1987), definiu-se beneficiamento como o conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis, com objetivo de transformá-los, a partir do estado cru, em artigos brancos, tintos estampados e acabados.

Para Ribeiro (1984), o beneficiamento engloba todas as etapas de transformação do tecido quanto à aparência. O material têxtil é tratado com o objetivo de adquirir características como cor e toque agradável. Estas etapas conforme Araújo e Castro (1984) 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.

O tingimento é o que vislumbra o estudo deste trabalho, é a fase na qual são aplicados corantes ao material têxtil.

### **2.1.2. Tingimento**

O tingimento convencional é um processo que utiliza corantes, produtos químicos e grande volume de água como solvente para colorir uniformemente o material têxtil. Para este tingimento, podem-se distinguir dois tipos de processos de aplicação de corantes:

- Processos descontínuos, ou por esgotamento;
- Processos contínuos, por foulardagem.

Nos processos descontínuos, o contato é freqüente entre a fibra e o banho de tingimento, formado pelo corante e produtos auxiliares. O corante é deslocado do banho para a fibra, por meio da atração entre ambos, com auxílio da temperatura, agitação mecânica e os produtos químicos auxiliares (ANDRADE E SANTOS, 1987).

Nos processos contínuos, o material têxtil passa continuamente no banho de tingimento que permanece parado. Após ser imerso no banho é em seguida espremido por meio de força mecânica originária de uma máquina chamada “foulard” e fixado em operação posterior, por calor seco ou vapor por repouso prolongado (SALEM, 2010).

Nesses processos, é necessário o uso de produtos auxiliares para fornecer condições ideais para atuação do corante na fibra têxtil.

Portanto o processo de tingimento se resume em três etapas: a montagem (fase na qual o corante é transferido da solução para a superfície da fibra), fixação (reação entre o corante e a fibra) e o tratamento final (lavagem para retirada do excesso de corantes) (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Foram fundamentais essas definições sobre tingimento entender sobre a etapa que é aplicada os corantes têxteis na indústria têxtil. Logo, os corantes: ácido, disperso e reativo são objetos dessa pesquisa.

### **2.2. Corantes**

É difícil de imaginar as indústrias têxteis, alimentícias, automobilísticas e de cosméticos sem corantes, assim como todas as pessoas vestidas com uma única cor.

Os corantes são substâncias que se aplicam aos materiais têxteis, a fim de modificar a sua cor original, em certas condições de temperatura, tempo,

ph do banho, massa do tecido, relação de banho e pureza da água (GUARATINI, 2001).

A molécula do corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e os grupos auxocromos (KUNZ et al., 2002). Para Maluf e Kolbe (2003), embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a intensidade ou o brilho da cor depende da presença de um ou mais grupos químicos, denominados auxocromos.

Os corantes são solúveis ou dispersáveis no meio da aplicação, em água ou em solvente (MODDY et al., 2004). No tingimento os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra. Há interação físico-química entre corante e fibra (SALEM, 2010).

Não há um tipo de corante que tinja todas as fibras existentes, assim como não há fibra que possa ser tingida por todos os corantes conhecidos (ALCANTATRA e DALVIN, 1996). Cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias (GUARATINI e ZANONI, 2000), ou seja, é necessário que o corante e a fibra tenham afinidade tintorial (ARAÚJO E CASTRO, 1984). De acordo com Salem (2010), no que respeita sobre a classificação dos corantes, são classificáveis por sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou por sua aplicação. Na Tabela 2.1, segue a classificação dos principais corantes utilizados por aplicação às fibras têxteis.

**Tabela 2.1.** Classificação dos corantes por aplicação nas fibras têxteis

<b>Corantes</b>	<b>CELULOSE</b> (Algodão)	<b>WO</b> (Lã)	<b>S</b> (Seda)	<b>CA</b> (Diacetato)	<b>PA</b> (Poliamida)	<b>PES</b> (Poliéster)
<b>Ácidos</b>	---	X	X	---	X	---
<b>Dispersos</b>	---	---	---	X	(X)	X
<b>Reativos</b>	X	(X)	X	---	(X)	---
<b>Catiônicos</b>	---	---	---	---	---	---
<b>Diretos</b>	X	(X)	X	---	(X)	---

Fonte: Adaptado de SALEM (2010). X= Aplicado. (X) = Aplicado com restrições, quanto à solidez ou afinidade. N= Não recomendado para têxteis (má solidez).

Na Tabela 2.1, constata-se que a composição do tecido determinará o tipo de corante a ser utilizado no processo de tingimento, pois cada fibra possui uma estrutura química e o corante uma estrutura física que devem reagir.

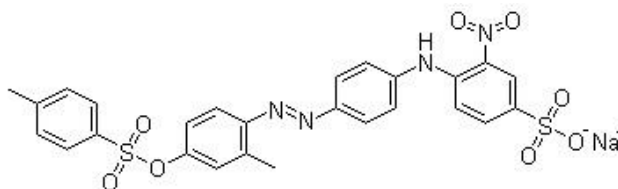
Nos tópicos abaixo, encontram-se as definições dos corantes ácidos, dispersos e reativos, que foram utilizados na pesquisa, considerando sua classificação pelo modo de fixação.

### 2.2.1. Corantes Ácidos

Esta classe de corantes possui um a três grupos sulfônicos que os tornam o corante solúvel em água. Tingem as fibras protéicas (lã e seda) e poliamídicas. São corantes de fácil aplicação e com vasta gama de cores. De acordo com Araújo e Castro (1984), têm elevado brilho e boa solidez à luz.

Quimicamente, os corantes ácidos pertencem a várias subclasses, como nitro, nitroso, monoazo, diazo, trifenil, metano, xanteno, azina, quinolina, cetona-inima e antraquinona, que fornecem uma vasta faixa de cor e grau de fixação (MALUF e KOLBE, 2003). Para Salem (2010), em diversas classes químicas que os corantes ácidos estão agrupados, se destacam: azo, antraquinona e trifenilmetano.

O corante investigado neste trabalho foi o Acid Orange 67 de classe monoazo. A Figura 2.2 apresenta a estrutura molecular do corante Acid Orange 67 e a Tabela 2.2 as informações técnicas deste corante.



**Figura 2.2.** Estrutura química do corante ácido.

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

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

Corante Ácido	
Nome científico	Ácid Orange 67
Nome comercial	Erionyl Yellow A-R
Fabricante	Huntsman Advanced Materials
N° CAS	12220-06-3
N° CI – Colour Index	14172
Composição Química	$C_26H_{21}N_4NaO_8S_2$
Massa Molecular (MW)	604,58671
Classe Química	Monoazo

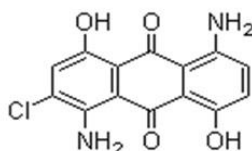
Fonte: Colour Index International.

### 2.2.2. Corantes Dispersos

Constitui de uma classe de corantes insolúveis em água. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes para solubilização das moléculas maiores de corante. Os corantes dispersos foram introduzidos no tingimento do acetato de celulose e atualmente, são utilizados em outras fibras hidrofóbicas, com grande emprego na fibra de poliéster, através de máquinas pressurizadas que operam com elevadas temperaturas (130°C) (ANDRADE e SANTOS, 1987; GUARATINI e ZANONI, 2000). São corantes não iônicos (apolares), com estrutura química: azo ou antraquinônico (SALEM, 2010).

Corantes dispersos são os únicos que tingem homopolímeros de poliéster em processo convencional, eles são usados principalmente para esta fibra (MALUF e KOLBE, 2003).

O corante investigado neste trabalho foi o Disperse Blue 56. A Figura 2.3 apresenta a estrutura molecular do corante e a Tabela 2.3 as informações técnicas deste corante.



**Figura 2.3.** Estrutura química do corante disperso.

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

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

Corante Disperso	
Nome científico	Disperse Blue 56
Nome comercial	Azul Terasil 3RL – 02
Fabricante	Huntsman
N° CAS	12217-79-7
N° CI – Colour Index	63285
Composição Química	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Massa Molecular (MW)	304,69
Classe Química	Antraquinona

Fonte: Colour Index International.

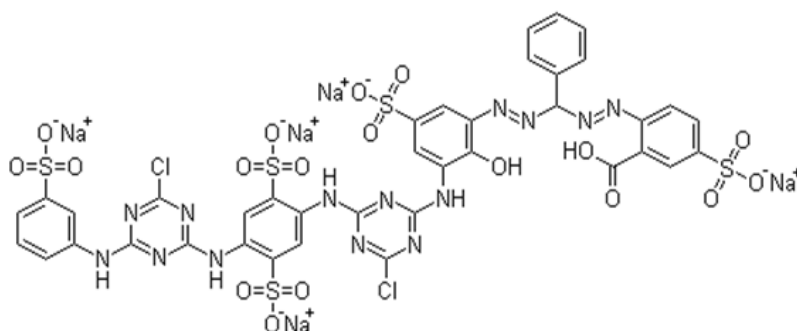
### 2.2.3. Corantes Reativos

São solúveis em água, podendo ser usados em fibras celulósicas (como por exemplo, algodão e viscose), fibras protéicas (seda e lã) (ALCÂNTRA e DALTIM, 1996) e fibras de poliamidas.

Ao reagir, esses corantes tornam-se quimicamente parte da fibra e como a liga química desses corantes não é influenciada pelos tratamentos a úmido, domésticos ou industriais, suas tonalidades não alteram após sucessivas lavagens (MALUF e KOLBE, 2003).

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O corante investigado neste trabalho foi o Reactive Blue 160. A Figura 2.4 apresenta a estrutura molecular do corante e a Tabela 2.4 as informações técnicas deste corante.



**Figura 2.4.** Estrutura química do corante reativo.

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

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

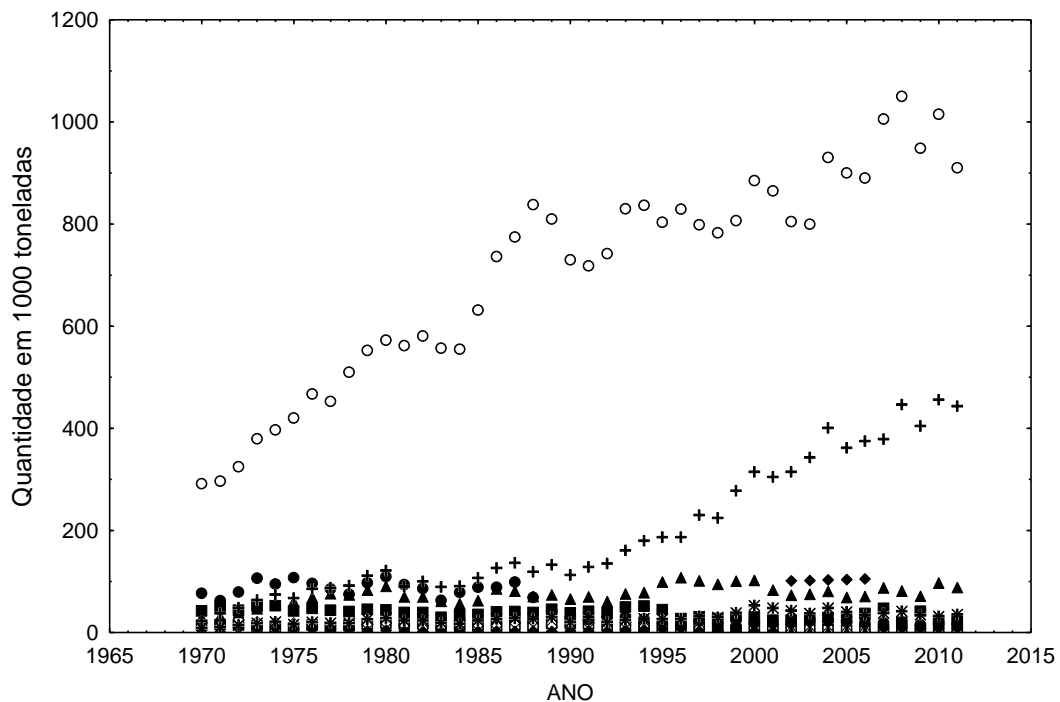
Corante Reativo	
Nome científico	Reactive Blue 160
Nome comercial	Procion Blue HE-RD
Fabricante	Dystar
N° CAS	71872-76-9
Massa Molecular (MW)	1309.86
Classe Química	Diazo

Fonte: Colour Index International

### 2.2.4. Escolha dos corantes utilizados na pesquisa

A escolha dos corantes deve-se ao fato de possuírem afinidade tintorial com as fibras mais consumidas no Brasil, com grande destaque para 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 2.5 segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), é apresentada a evolução do consumo das fibras têxteis, considerando o período de 1979 a 2011.



**Figura 2.5.** Consumo no Brasil de fibras e filamentos (em toneladas) no período de 1970 até 2011. Consumo no Brasil de fibras e filamentos (em 1000 toneladas) no período de 1970 até 2010. ( ◻ ) algodão, ( ◻ ) lã, ( ◊ ) linho e rami, ( ◻ ) seda, ( ● ) juta, ( ■ ) viscose, ( \* ) acetato, ( ▲ ) poliamida, ( + ) poliéster, ( \* ) acrílico. Fonte: ABIT/FEBRALÃ/ABRASEDA/ABRAFAS/AFIPOL/CONAB.

Por esse perfil de consumo das fibras têxteis, conforme se observa na Figura 2.5, resolveu focar a pesquisa com os corantes ácidos, dispersos e reativos, por tingirem as principais fibras de consumo industrial (poliamida, algodão e poliéster), o que se deve pela demanda têxtil do vestuário.

## 2.2. Líquidos iônicos (LIs)

Os líquidos iônicos são solventes que consistem inteiramente de cátions e ânions e têm atraído muito interesse durante a última década devido às suas propriedades únicas que fornecem a possibilidade de fabricação limpa em indústria química (ZHU et al.,2009) e à ampla gama de potenciais



aplicações diferentes (HAERENS et al., 2012) em electrólito nas baterias, lubrificantes, plastificantes, solventes e catálise da síntese, as matrizes de espectroscopia de massa, de solventes para a fabricação de nano-materiais, extração, agentes de absorção de gás, e a maioria dos estudos relatados na literatura têm foco na interação de líquidos iônicos e fluido supercrítico (KESKIN et al.,2007).

Como principais características dos LIs pode-se destacar (EL SEOUD et al., 2007; Earle et al., 2000; CARVALHO et al., 2009; ALVAREZ et al., 2010; HIROYUK, 2005):

- I. Baixa pressão de vapor, desta forma a evaporação de gases e a perda por evaporação ao meio ambiente são praticamente nulas.
- II. Baixo ponto de fusão (abaixo de 100 °C), com possibilidade de serem usados como solventes;
- III. Elevada estabilidade térmica e química;
- IV. Capacidade de reutilização, sendo facilmente reciclados, podendo usar as técnicas de extração, separação de fases, destilação a pressão reduzida eliminando resíduos dos componentes voláteis;
- V. Possibilidade de ajustar as propriedades físico-químicas dos LIs, tais como ponto de fusão, viscosidade, densidade, e hidrofobicidade, mudando o ânion e/ou cátion, como uma grande oportunidade de obter tarefas específicas para uma infinidade de aplicações.

Devido às características dos LIs explanadas acima, avigorou o estudo da solubilidade dos corantes têxteis em meio aos LIs como resultados prévios, devido anseio em substituir a água utilizada nos processos convencionais de tingimento pelos LIPs.

### **2.2.1. Classificação dos líquidos iônicos**

Os líquidos iônicos podem ser divididos em duas grandes categorias, apróticos e próticos (PARKER,1961; IGLESIAS et al., 2010; ALVAREZ et al., 2010).

Líquidos iônicos próticos são bom doadores de prótons e formam ligação de hidrogênio e os líquidos iônicos apróticos são aqueles que não o são doadores. Nesta definição os líquidos iônicos recebem esta classificação: líquidos iônicos apróticos (LIA) e líquidos iônicos próticos (LIPs).

#### **2.2.1.1. Líquidos iônicos apróticos (LIA)**

Os líquidos iônicos apróticos (LIA) receberam maior atenção da comunidade científica principalmente nas aplicações eletroquímicas e também tem sido sugerido seu uso em células foto-voltaicas ao substituir solventes orgânicos voláteis como o acetonitrilo (WANG et al., 2012; COTA et al., 2007).

Por definição, solventes apróticos não podem doar ligações de hidrogênio.

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

#### **2.2.1.2. Líquidos iônicos próticos (LIP)**

Os LIPs são facilmente sintetizados através da transferência de um próton a partir de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted.

Sua principal diferença, em comparação com os líquidos iônicos apróticos, é a transferência de prótons a partir do ácido com a base, conduzindo a presença de doador de prótons e aceitadores locais, o que pode ser usado para construir uma rede hidrogênio ligado (Greaves e Drummond, 2008). Portanto um próton disponível presente nos LIP é capaz de promover a ligação de hidrogênio extensa.

Algumas das aplicações que os LIPs têm sido usados: incluindo síntese orgânica, cromatografia, biológicas aplicações, as células de combustível, explosivos, e, muito recentemente, lubrificantes industriais (MATTEDI et al., 2011; SHATERIAN et al., 2012).

Os LIPs têm facilidade de síntese, um custo relativamente baixo, de baixa toxicidade e degradabilidade como características intrínsecas (ANOUTI et al., 2008; IGLESIAS et al., 2010), além de terem a capacidade de reutilização (HIROYUK, 2005). Esses fatores foram determinantes para a escolha dos LIPs para investigação da solubilidade dos corantes têxteis.

### **2.3. Caracterizações físico-químicas realizadas nos LIPs sintetizados**

A caracterização dos líquidos iônicos é necessária para ter confiabilidade sobre a síntese realizada, através da ressonância magnética nuclear (RMN).

Para completar a identificação e obter o conhecimento das propriedades dos LIPs para determinadas aplicações, este tópico aborda também conceitos e importância da realização das análises de teor de água e das propriedades físico-químicas dos LIPs: termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, condutividade, densidade e viscosidade nos LIPs sintetizados neste trabalho.

#### **2.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)**

Esta análise foi realizada para identificar se os dados espectrais obtidos com a análise de RMN correspondem com a estrutura química dos LIPs sintetizados, dessa forma ter confiabilidade na síntese e nos resultados das demais caracterizações físico-químicas e teste de solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs.

De acordo com Skoog et al. (2002) o RMN é uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para químicos e bioquímicos para elucidar a estrutura de espécies químicas. Na química orgânica utiliza-se principalmente a RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ . É uma importante técnica de caracterização dos líquidos iônicos, pois, fornecem informações estruturais e dinâmicas de qualquer estado da matéria.

#### **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 que a temperatura aumenta (SKOOG et al., 2002). De acordo com Skoog et al. (2002), 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.

O Tg e DSC são realizados para avaliar alterações na temperatura de decomposição.

As caracterizações de TG e DSC foram necessárias para identificação dos LIPs e os resultados obtidos serviram como parâmetros para realização das demais caracterizações físico-químicas (viscosidade, densidade e condutividade iônica) que utiliza de temperatura para obter os resultados e para as análises dos testes de solubilidade (analisados nas temperaturas de 40 °C a 80 °C), com o conhecimento da temperatura a trabalhar sem degradar a estrutura química dos LIPs.

### **2.3.3. Teor de água (Karl Fischer)**

O método de Karl Fischer é um método muito empregado na literatura (FU et al., 2006; BLANCHARD et al., 2001) para determinação de água livre em compostos orgânicos ou inorgânicos, sólidos e líquidos.

De acordo com Welton (2011), sem tratamento especial de secagem, a água é onipresente em líquidos iônicos. A água influencia significativamente as propriedades físico-químicas, por exemplo, viscosidade, densidade e condutividade iônica, propriedades medidas neste trabalho.

O objetivo da análise do teor de água nos LIPs sintetizados se concentra para ter o conhecimento desse percentual, pois, interfere nas características físico-químicas dos LIPs (viscosidade, densidade e condutividade iônica) e nos resultados de solubilidade.

### **2.3.4. Condutividade iônica**

A condutividade iônica é uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas.

Essa caracterização é importante para identificação dos LIPs sintetizados e no caso de seleção para aplicação eletroquímica (WASSERSCHEID e WELTON, 2002).

### **2.3.5. Densidade**

A densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume (WASSERSCHEID e WELTON, 2002). Quando se eleva a temperatura de uma determinada amostra, tem-se o aumento do volume fixo desta, pois

haverá a dilatação ocasionada pela separação das moléculas e átomos. Ao contrário, ao diminuir a temperatura, tem-se uma diminuição deste volume fixo.

A caracterização da densidade foi realizada para identificar os LIPs sintetizados.

### **2.3.6. Viscosidade**

A viscosidade é uma propriedade física de um fluido que resulta do atrito interno como resistência ao fluir (WASSERSCHEID e WELTON, 2002).

A viscosidade afeta o comportamento do fluxo, a informação sobre viscosidade de fluidos são essenciais para a concepção de equipamento de transferência de calor e tubagem de processo (GARDAS, 2008).

A caracterização da viscosidade foi realizada com o propósito de identificar os LIPs sintetizados e ter o conhecimento do comportamento desses LIPs em determinadas aplicações.

## **2.4. Considerações**

Na fundamentação teórica apresentada, procurou explicar sobre a área têxtil, com objetivo de focar a aplicação dos resultados de solubilidade dos LIPs, ou seja, no tingimento de fibras têxteis, como alternativa de um solvente em substituição da água, com intuito de reduzir ou eliminar os impactos ambientais.

As propriedades físico-químicas realizadas nos LIPs sintetizados são as mais utilizadas no momento para caracterização dos LIs, portanto procurou-se também, definir e enfatizar a importância das caracterizações dos LIPs realizadas neste trabalho.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A seguir, será apresentada uma revisão sobre os LIPs, bem como uma investigação das grandes aplicações dos LIs na área têxtil, com intuito de evidenciar o desenvolvimento e o potencial desta tecnologia inovadora na área têxtil e uma pesquisa focalizada nas propriedades físico-químicas dos LIPs sintetizados neste trabalho como forma de embasamento teórico para análise dos resultados obtidos.

#### 3.1. Pesquisas com Aplicação de Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil

O primeiro líquido iônico prótico, nitrato de etanolamônio, relataram em 1888, por Gabriel, que tem um ponto de fusão de 52 °C - 55 °C, seguido por nitrato de etilamônio, em 1914, sintetizados por Walden, com um ponto de fusão de 12,5 °C foi o primeiro líquido à temperatura ambiente verdadeiramente iônico descoberto e tem sido o foco da maior parte dos LIPs, enquanto que o nitrato etanolamônio recebeu pouca atenção (GREAVES e DRUMMOND et al., 2008). Apesar da descoberta significativa de uma nova classe de líquidos por Walden, não houve nenhum interesse significativo na época (PLECHKOVA E SEDDON, 2008). No entanto, é amplamente reconhecido como o início dos líquidos iônicos e deixou um legado importante.

Após duas décadas sem publicações, em 1394 foi solicitada uma patente por Charles Graenahcer, que utilizava de LIs em reações de esterificação. Em 1948, uma nova patente foi requerida através de um artigo de Hurley e Wier, referente a síntese e aplicações de misturas de cloreto de alumínio III e brometo de etilpiridínio em eletro deposição de alumínio. Em 1975, Osteryoung, estudou detalhadamente as propriedades químicas e físicas destes líquidos iônicos com objetivo de desenvolver baterias eletrolíticas. LIs de cloreto de alumínio eram higroscópicos e com elevada instabilidade com água restringindo a utilização em processos industriais. Em 1992, foi relatado por Wilkes e Zaworoto, a síntese do LI formado por cátion 1-ethyl-3-methylimidazolium, e como alternativas de ânion ([CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], [NO<sub>3</sub>] e [BF<sub>4</sub>]), dando início a um LI menos reativo à umidade (PLECHKOVA E SEDDON, 2008).

Recentemente alguns trabalhos relatam a síntese dos LIPs, Bicak (2004), apresentou um novo LI com ponto de fusão muito baixo ( $-82^{\circ}\text{C}$ ) formado a partir da neutralização de mono com ácido fórmico. Greaves e Drummond (2008) conduziram estudos experimentais para síntese de LIPs obtidos a partir de amins primárias e ácidos orgânicos e inorgânicos. Alvarez et al. (2010) apresentaram a síntese e o estudo de uma série de propriedades físico-químicas de seis LIs baseados em amonio. Iglesias et al. (2008) mediram a densidade e velocidade ultra-sonica de um novo LIP 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAF) e na interação com solventes hidroxílicos (água, metanol e etanol), foram medidas no intervalo de temperatura ( $15^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ ) e à pressão atmosférica. Mattedi et al. (2010), aborda o estudo da solubilidade de  $\text{CO}_2$  a alta pressão (até 80 Mpa), em dois LIP, N-metil-2-hidroxietilamonio formiato e N-metil-hidroxietilamonio acetato, numa vasta gama de temperaturas ( $20^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ ).

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

**Tabela 3.1.** Emprego de líquidos iônicos na área têxtil

<b>Tipo de Documento</b>	<b>Descrição</b>	<b>Autor</b>
Patente	Tingimento de lã com LI	Zhu et al. (2012)
Patente	Tingimento e tratamento de superfície da lã com LI	Chen et al. (2012)
Patente	Tingimento Corante reativo com LI	Fang et al. (2012)
Patente	Líquido iônico utilizado como detergente para têxteis	Cron et al. (2010)
Patente	Tingimento de fibras e materiais com LI	Earle e Seddon (2009)
Patente	Preparação de tecido não-tecido utilizando líquido iônico	Ebeling e Fink (2009)
Patente	Produção de fibra a partir da celulose com líquido iônico e posterior processo de fiação	Kapoor et al. (2011)
Patente	Modificação de parte (s) da superfície de fibras têxteis com LI	Price et al. (2006)
Patente	Fibra de celulose purificada é fabricado pela mistura de líquido iônico	Okumura et al. (2012)
Artigo	Análise da fibra de lã tingida com LI	Lovejoy et al. (2012)
Artigo	Remoção de corante	Gharehbaghi et al. (2012)
Artigo	Extração de corantes azo	Li et al. (2011)
Artigo	Investigação da cinética do corante com LI	Ghasemi et al. (2009)
Artigo	Atividade antifúngica do LI aplicado no tecido de linho	Foksowicz-Flaczyk et al. (2012)
Artigo	Extração e recuperação de corante azo	Vijayaraghavan et al. (2006)
Artigo	Remoção de corantes catiônicos de águas residuais	Ueda et al. (2011)

Fonte: Elaborado pela autora, origem web of Science.

Como pode ser observado na Tabela 3.1, é ampla a aplicação dos LIs na área têxtil, no entanto, pesquisas que relacionam corantes têxteis, LIPs e solubilidade não foi encontrado na literatura, até o momento.

### **3.2. Propriedades físico-químicas dos LIPs sintetizados**

Neste tópico serão abordadas as pesquisas referentes aos autores que investigaram sobre teor de água e as propriedades físico-químicas



(condutividade iônica, densidade e viscosidade) de LIs, com intuito de obter um embasamento teórico para análise e entendimento dos resultados das caracterizações realizadas nos LIPs sintetizados neste trabalho:

#### I. Teor de água:

Ao realizar as sínteses de LIs, os relatórios devem incluir informações referentes à metodologia da síntese, RMN e uma informação de alta relevância é o conteúdo de água no LI, pois, mesmo para os LIs hidrofóbicos podem absorver água rapidamente em função do tempo a partir da atmosfera (PLECHKOVA et al., 2008). De acordo com Wasserscheid e Welton (2002) dependendo das condições de produção e da logística para a sua utilização, os LIs podem razoavelmente entrar em contato com alguns vestígios de água, sendo um fator de alta relevância o conhecimento da quantidade aproximada nos LIs e estar ciente que influencia significativamente as propriedades físico-químicas.

Widegren et al. (2005), pesquisou a viscosidade de uma série de LIs relacionando seus resultados com teor de água presente nos LIs. Apresentou que a viscosidade diminui rapidamente com o aumento do conteúdo de água. Relatou também que as propriedades físico-químicas dos LIs podem ser alteradas por outros fatores além da contaminação com água, como síntese de impurezas, decomposição dos LIs, calibração imprópria dos equipamentos ou uma inconsistente técnica experimental, porém, a contaminação da água é o principal problema.

Alvarez et al. (2010), relatou que os resultados de viscosidade de um LIP sintetizado não foram confiáveis devido à sua alta higroscopicidade, portanto, espera-se que haja discrepâncias entre os valores relatados de densidade, viscosidade, condutividade, entre outros, devido à concentração de água na amostra (GREAVES e DRUMMOND, 2008).

O teor de água tem influencia direta com os resultados da viscosidade, uma vez que os LIs mostram forte propensão para absorver água do ar, portanto qualquer conclusão observada deve ser com cuidado com este resultado.

#### II. Condutividade iônica:

A condutividade iônica dos líquidos iônicos aumenta com o aumento da temperatura, Iglesias et al. (2010), atribuíram ao aumento da mobilidade dos

íons com o aumento da temperatura do LIP 2HEAPe, também sintetizado neste trabalho.

Superficialmente, seria de esperar que os LIs possuam alta condutividade porque são compostos inteiramente de íons, porém, este não é o caso. 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.

### III. Densidade:

A densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume. Quando se eleva a temperatura de uma determinada amostra, tem-se o aumento do volume fixo desta, pois haverá a dilatação ocasionada pela separação das moléculas e átomos. Ao contrário, ao 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 do LIP 2HEAPe.

### IV. Viscosidade:

A viscosidade é uma propriedade física de um fluido resulta do atrito interno como resistência ao fluir (WELTON, 2011).

A viscosidade afeta o comportamento do fluxo, a informação sobre viscosidade de fluidos são essenciais para a concepção de equipamento de transferência de calor, tubagem de processo, reatores, colunas de extração, desodorizantes, líquido-líquido extratores, colunas de destilação, o equipamento de cristalização, e de outras unidades químicas encontradas em vários, óleo, tinta, laticínios, argila e indústria de alimentos (GARDAS, 2008).

Bonhote et al., (1996) observaram a influência da viscosidade com o aumento da cadeia alquila para os LIPs, descrevem que resultados mais baixos de viscosidade são conferidos para temperaturas mais elevadas. Iglesias et al. (2010), relataram essa tendência da viscosidade dos LIPs em diminuir com o aumento da temperatura e variar amplamente dependendo do tipo do ânion.

## 3.3 Considerações

Na revisão bibliográfica apresentada, procurou-se relatar o histórico e as utilizações dos LIs no setor têxtil. Durante o período do desenvolvimento do

presente trabalho, não foi encontrado nos bancos de dados da literatura, estudos que busquem concentrar a solubilidade dos corantes têxteis em meio a esses LIPs. Tal fato despertou o interesse para a realização da presente investigação.

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

Os resultados prévios deste trabalho têm como ambição a utilização de líquidos iônicos próticos (LIPs) para aplicação aos processos convencionais de beneficiamento de materiais têxteis.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

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

### 4.1. Materiais

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

**Tabela 4.1.** Especificação dos componentes químicos.

Componente	CAS n°	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Pureza
Etanolamina	141-43-5	Vetec Química	61,08	99,5% - 100%
Ácido Acético	64-19-7	Glacial	88,11	99%
Ácido Propiônico	79-09-4	Sigma	60,05	99%
Ácido Butanóico	107-92-6	Sigma	102,13	99%
Ácido Pentanóico	109-52-4	Sigma	74,08	99%
Corante Acid Orange 67 A-R	12220-06-3	Hunstman	604,59	Comercial
Disperse Blue 56 3RL-02	12217-79-7	Hunstman	365,18	Comercial
Reactive Blue 160	71872-76-9	Dystar	1309,86	Comercial

Fonte: Elaborado pela autora.

### 4.2. Protocolo de sínteses dos LIPs

Neste tópico será apresentado o protocolo da síntese química dos LIPs: 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

Os LIPs foram sintetizados utilizando-se as metodologias convencionais amplamente utilizadas para síntese de líquidos iônicos. Os métodos são normalmente simples, sem a necessidade de equipamentos

específicos. Utiliza-se como referência as técnicas desenvolvidas por Iglesias et al. (2010); Álvarez et al. (2010); Mattedi et al. (2011) e Chen et al.(2010).

#### **4.2.1. Síntese Química dos Líquidos Iônicos**

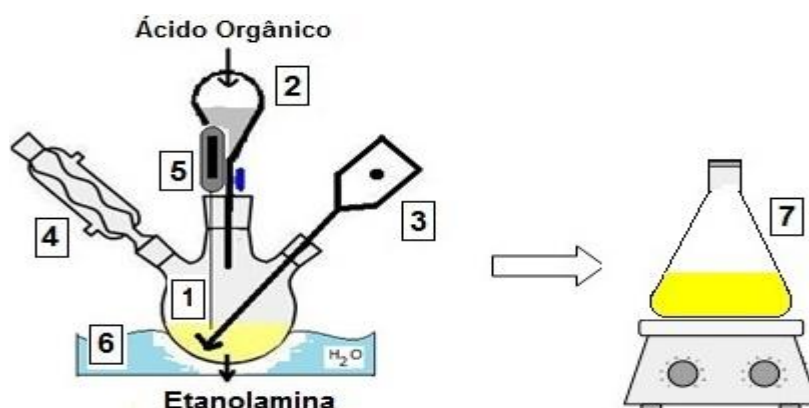
Os líquidos iônicos deste trabalho foram sintetizados quimicamente pelo método de neutralização ácido-base utilizando como reagentes etanolamina e ácido orgânico em proporções estequiométricas. Por questão de segurança a síntese foi realizada em uma capela.

Inicialmente, adicionou-se a etanolamina em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500 mL. O balão foi acondicionado em um banho térmico (banho Maria). Em um funil de separação de capacidade de 500 mL, adicionou-se o ácido orgânico. Gotejou-se, lentamente, o ácido orgânico sobre a etanolamina. Em uma 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.

Para o LIP 2HEAA a temperatura que se realizou a síntese foi de 25 °C, não sendo necessários meios para controle da temperatura do meio reacional. As reações químicas durante as sínteses dos LIPs 2HEAPr e 2HEAPe são altamente exotérmicas, de forma que o monitoramento constante foi essencial durante toda a reação química, a temperatura foi mantida a 18 °C, controlando a temperatura da água do banho a qual o balão esteve submerso com auxílio de bolsas de gelo. A reação de síntese do LIP 2HEAB, é endotérmica, houve a necessidade de introduzir uma serpentina para aquecer o meio reacional, na temperatura de 30 °C (abaixo dessa temperatura havia solidificação/cristalização da solução).

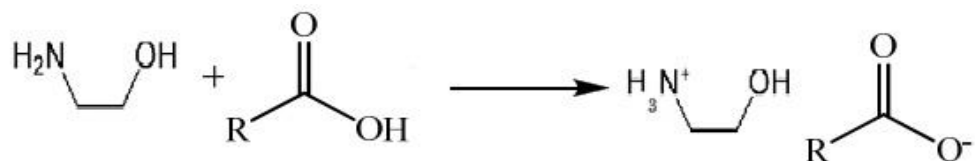
Após o término do gotejamento do ácido, transferiu-se o meio reacional para um erlenmeyer de 500 mL o qual permaneceu sob agitação magnética (220 RPM) a 50 °C por 24 horas, para garantir a evaporação total dos solventes que não reagiram. Após o procedimento de evaporação obteve um líquido iônico translúcido.

Na Figura 4.1, encontra-se uma ilustração dos equipamentos utilizados para todas as sínteses dos LIs.



**Figura 4.1.** Aparato experimental utilizado para síntese dos líquidos iônicos próticos. (1) Tubo de três bocas contendo etanolamina, (2) Funil de separação contendo ácido orgânico, (3) sistema de agitação mecânica, (4) refluxo, (5) termômetro, (6) banho termostatizado, (7) agitação magnética.

A reação de síntese é uma neutralização ácido-base simples (Bicak, 2005), que produz sal éster da base utilizada; este processo, de uma forma geral para etanolamina, pode ser expresso na Figura 4.2 como:



**Figura 4.2.** Formação do líquido iônico. Sendo a etanolamina (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO). R é o grupo alquil presente no ácido orgânico, sendo ácido acético (R=metil), ácido propiônico (R=etil), ácido butanóico (R=n-propil), ácido pentanóico (R=n-butil).

As sínteses dos LIPs seguiram o protocolo descrito acima, cada um com suas características particulares de quantidades de ácido e base, temperatura, tempo de gotejamento, cor do líquido após o final do gotejamento e cor do líquido após a evaporação de 24 horas, conforme Tabela 4.2:

**Tabela 4.2.** Dados experimentais da síntese dos líquidos iônicos.

LIP	Volume de Ácido (mL)	Volume de Base (mL)	Temperatura de Síntese (K)	Tempo de Gotejamento (horas)	Cor do líquido após evaporação
2HEAA	228,96	240,68	298,15	6	Transparente
2HEAPr	299,28	240,68	291,15	8	Amarelo claro
2HEAB	274,2	180,51	303,15	6	Amarelo claro
2HEAPe	326,64	180,51	291,15	6	Transparente

Fonte: Elaborado pela autora.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para verificar a estrutura dos líquidos iônicos sintetizados.

#### 4.2.2. Purificação dos LIPs

Este processo foi utilizado para reduzir o teor de água nos líquidos iônicos, tendo em vista que as propriedades físicas são influenciadas por este teor e também para retirar os solventes que não reagiram, concentrando, assim, o produto desejado.

Conforme Carvalho et al. (2009) a rotaevaporação dos LIPs é realizada sob vácuo e temperatura ambiente ou levemente superior a esta durante várias horas. Assim, neste procedimento um balão de 500 mL contendo 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 termostaticado em aquecimento na temperatura de 50 °C durante 48 horas. O rotaevaporador trabalhou com rotação de 30 rotações por minuto (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. A cor dos LIPs sintetizados variou de transparente a levemente amarelado, quando os processos de reação e purificação foram concluídos.

Após a síntese e a purificação os 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**

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. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) constitui uma importante técnica de caracterização dos líquidos iônicos, pois fornecem informações estruturais e dinâmicas de qualquer estado da matéria.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para verificar a estrutura química dos líquidos iônicos sintetizados pelos espectros de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ).

O equipamento utilizado para análise foi o espectrômetro Bruker AVANCE III de 11,75 Tesla (500 MHz para a frequência do  $^1\text{H}$ ), equipado com uma sonda TBI de 4mm e com gradiente de campo no eixo z. O solvente deuterado utilizado nas análises foi D<sub>2</sub>O. Essa análise foi realizada no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear no 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 (%) nos LIPs sintetizados e as analisadas as propriedades físico-químicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), densidade ( $\rho$ ), viscosidade ( $\eta$ ) e condutividade iônica ( $K$ ).

#### **4.4.1. Teor de água**

Para a medida do teor de água, utilizou-se com a reação do iodo em metanol anidro (Mettler Toledo) utilizado como solvente. As amostras dos LIs 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 de marca NETZSCH, modelo STA 409 PG/4/G Luxx, realizados no laboratório de análises térmicas COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP), utilizando gas nitrogênio no equipamento. As duas técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho que envolve análise térmica são: TG e DSC.

Nas análises termogravimétricas 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 temperature de 10 °C/min.

#### **4.4.3. Condutividade**

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

Calibrou-se o equipamento com o solvente cloreto de potássio (KCl) segundo as instruções do manual fabricante. Adicionou-se 15 mL de cada LIP em tubos de vidro. Estes tubos de vidro foram acondicionado em um banho termostático. As medidas de condutividade foi realizada no intervalo de temperatura de 25 °C a 80 °C e o monitoramento dos resultados de condutividade foi realizado a cada 5 °C.

A condutividade iônica foi medida por um equipamento de marca Jenway TDS, modelo 4510, com resolução de 0,01 mS a 1mS e precisão de  $\pm$

0,5% no intervalo de temperatura. A precisão da temperatura para dentro da célula de medição foi de  $\pm 0,5$  °C.

#### **4.4.4. Densidade**

As medidas de densidades foram tomadas no equipamento densímetro marca Anton Paar, modelo DMA 4500M, com uma resolução de  $10^{-5}$ g.cm<sup>-3</sup>. 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 medidas de densidade foram realizadas em laboratório físico-químico da UNIT - Universidade Tiradentes em Aracajú (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 20 °C à 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, 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.

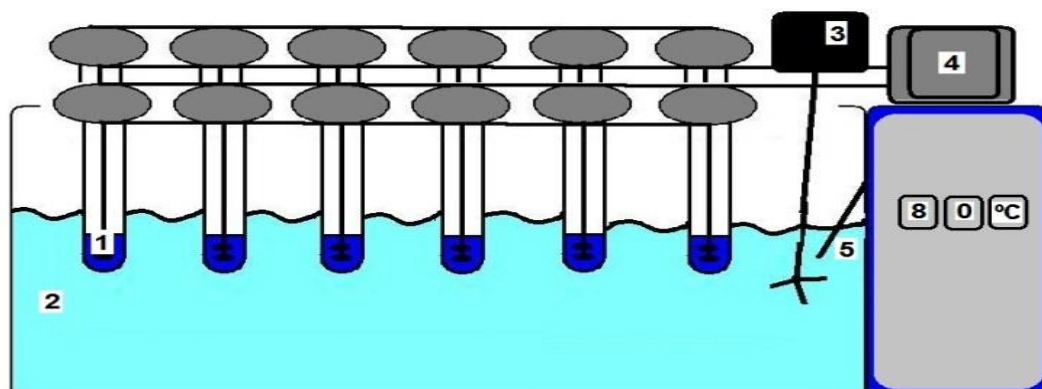
As medidas de viscosidade foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, no Laboratório de Engenharia Química I, do Departamento de Engenharia Química.

### **4.5. Medidas de Solubilidade**

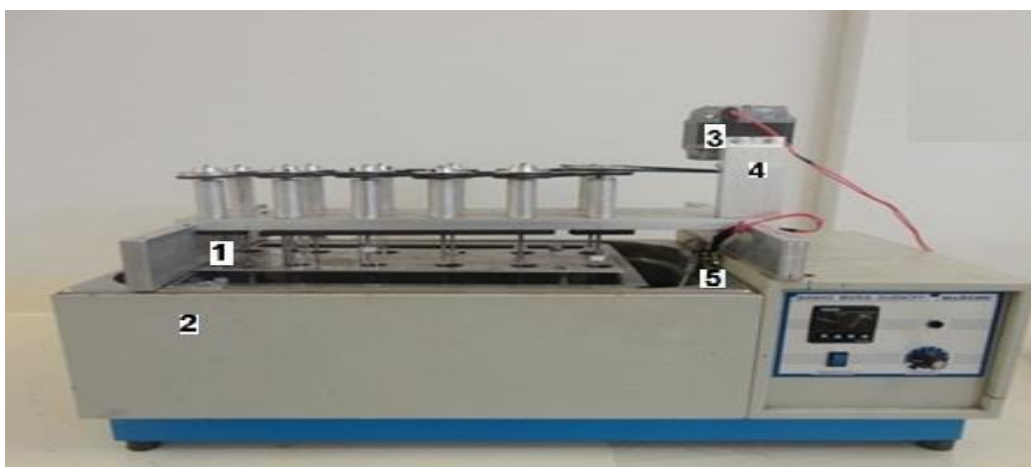
As medidas de solubilidade dos corantes têxteis foram efetuadas nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

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 do aparato encontra-se na Figura 4.3. Uma foto do equipamento desenvolvido encontra-se na Figura 4.4.



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



**Figura 4.4.** Foto do aparato experimental para coleta de dados de medidas de solubilidade. 1-Tubo com a solução corante+LI, 2-Banho termostático, 3-Motor do mecanismo de agitação do banho, 4-Mecanismo de agitação interna de todas as amostras com a mesma velocidade, 5-Termômetro com controle automático de temperatura do banho.

#### 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 etanolamina 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, pesou-se 10 gramas de etanolamina. Em seguida, adicionou-se alíquotas de corante, sob agitação magnética, no agitador magnético (marca IKA, modelo C Mag HS 7) na temperatura em 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 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 4.3 encontram-se as quantidades de LIP e corantes adicionadas.

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

**Tabela 4.3.** Concentração da solução supersaturada.

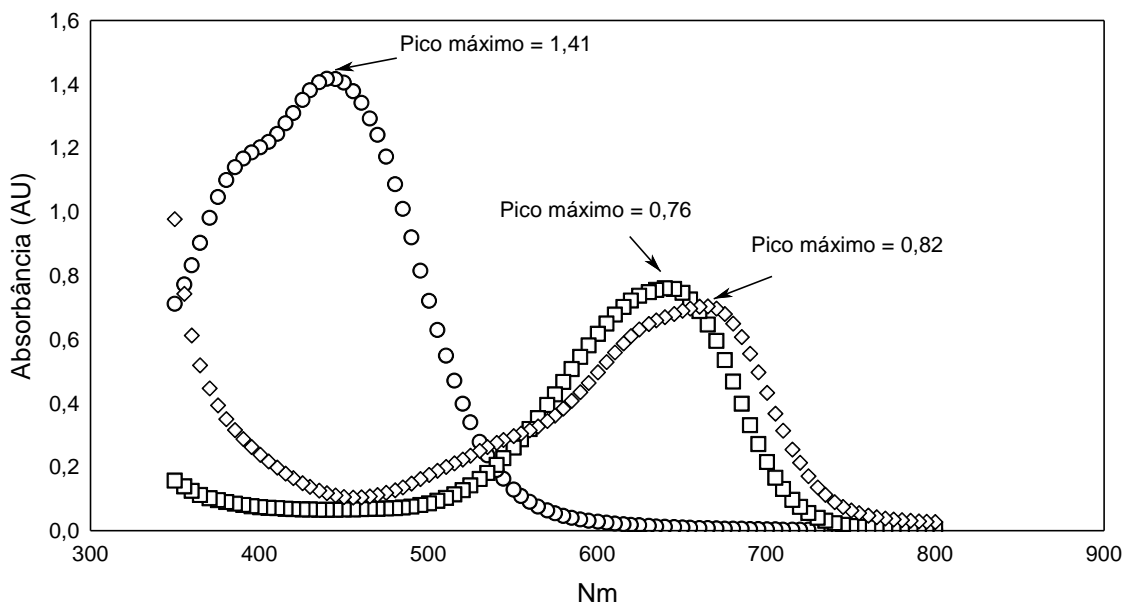
<b>Corante</b>	<b>Massa corante (mg)</b>	<b>Massa LI (g)</b>	<b>Massa do Solubilizado (mg)</b>	<b>Massa do Solvente (g)</b>
<b>1-Ácido</b>	500	10,0	100	5,0
<b>2-Disperso</b>	150	10,0	100	5,0
<b>3-Reativo</b>	150	10,0	400	5,0

Fonte: Elaborado 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 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 4.3 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 etanolamina à massa do solubilizado em um becker. Esse procedimento foi realizado triplicata. Após a homogeneização da mistura, transferiu-se o conteúdo da mistura para a cubeta de polietileno de volume 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 nas 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 o corante ácido, disperso e reativo medido na temperatura de 80 °C. ( ◯ ) LIP 2HEAA com o corante ácido, ( ◻ ) LIP 2HEAB com o corante disperso, ( ◊ ) LIP 2HEAA com o corante reativo.

A partir do valor do ponto de comprimento de onda  $\lambda$  (nm) de máxima absorvância de cada mistura, foi possível construir a curva de calibração. Os valores de máxima absorvância foram utilizados como referência para proceder às diluições conforme: Tabela 4.6, Tabela 4.7, Tabela 4.8 e Tabela 4.9.

#### 4.5.3. Curva de Calibração

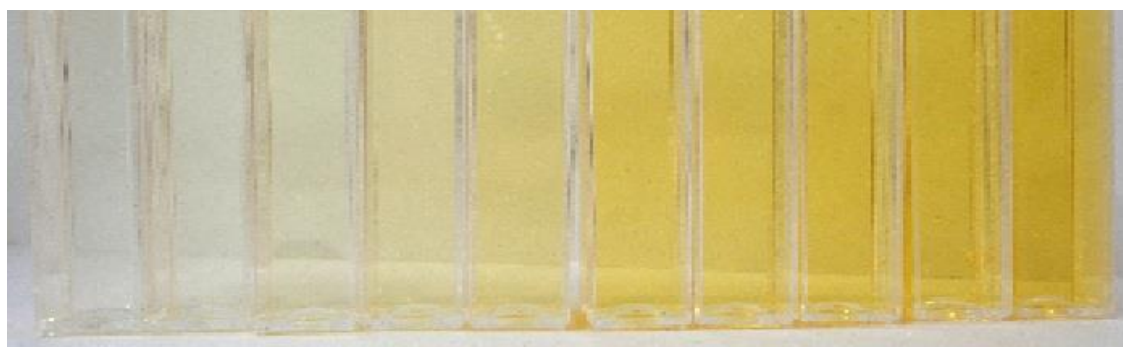
Para a construção da curva de calibração, realizou-se o seguinte procedimento: pesou-se a massa de solubilizado em 10 concentrações conforme a Tabela 4.4. Acrescentou-se a quantidade de 5 gramas de solvente etanolamina em cada bécker que continha a alíquota do solubilizado.

**Tabela 4.4.** 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 do valor de absorvância de cada concentração para construção da curva de calibração. Repetiu-se este procedimento para os corantes Acid Orange 67, Disperse Blue 56 e Reactive Blue 160. A Figura 4.6. ilustra as amostras da diluição da concentração do corante Acid Orange 67.

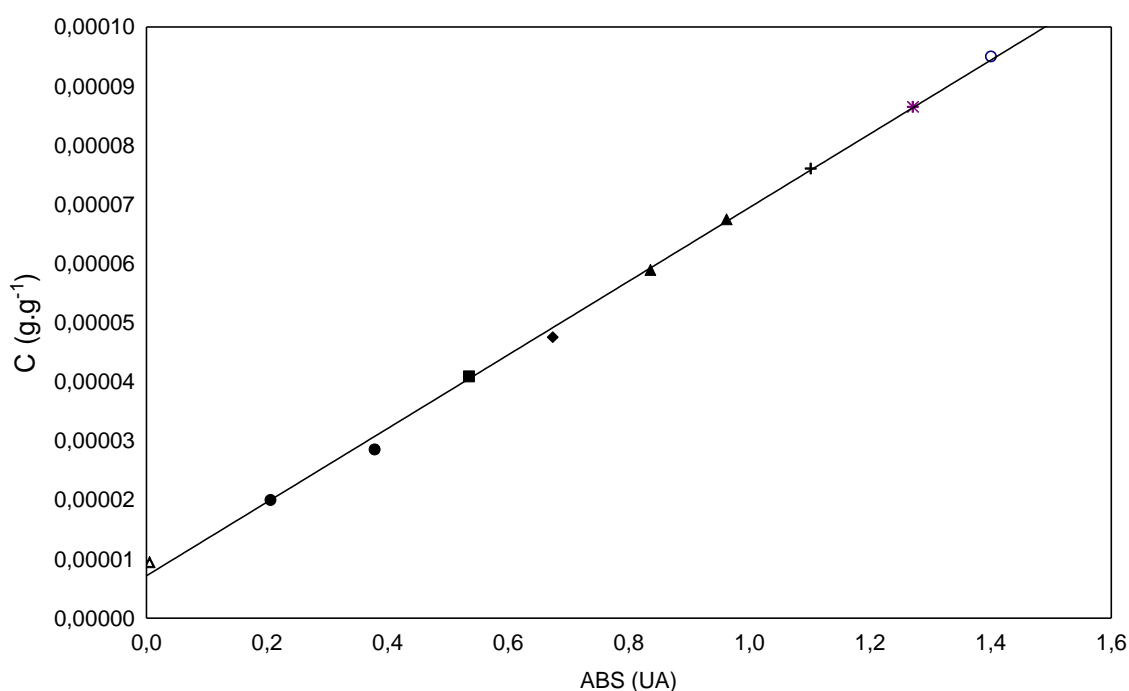


**Figura 4.6.** Cubetas da diluição do corante ácido orange 67 com LIP 2HEAA para leitura no espectrofotômetro.

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 4.7, 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 4.5.



**Figura 4.7.** Gráfico da curva de calibração para o corante ácido, com equação da reta e  $R^2$ .

A partir da determinação da equação da reta foi possível calcular a solubilidade dos corantes: ácido, disperso e reativo nos LIPs em quantidade de concentração (C) em miligrama (mg) de corante por grama (g) de líquido iônico prótico.



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

LIP	Corante	Equação da Reta		$R^2$
		$Cd_{g/g} = A \cdot UA + B$		
		A	B	
2HEAA	Ácido	$6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-6}$	0,998
	Disperso	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-6}$	0,998
	Reativo	0,0001	$7 \times 10^{-6}$	0,997
2HEAPr	Ácido	$7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	0,999
	Disperso	$4 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-8}$	0,997
	Reativo	0,0001	$2 \times 10^{-6}$	0,997
2HEAB	Ácido	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	0,998
	Disperso	$4 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	0,996
	Reativo	0,0001	$5 \times 10^{-6}$	0,998
2HEAPe	Ácido	$5 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-6}$	0,998
	Disperso	0,0001	$3 \times 10^{-6}$	0,996
	Reativo	0,0001	$-2 \times 10^{-5}$	0,999

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

#### 4.5.4. Cálculo da solubilidade dos corantes têxteis em líquidos iônicos de base (EA)

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

A fração mássica de corante ( $W_{diluição}$ ) na alíquota (LPI+corante) foi calculada utilizando a concentração da diluição em grama (g) de corante por grama (g) de LIP ( $C_{d,g,g^{-1}}$ ) 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:

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

Em que  $P_{(Base+LI+Corante)}$  é o somatório do peso da base etanolamina, 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 Eq. 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 ( $C_{mg.g^{-1}}$ ), estabeleceu-se que esta será a medida da solubilidade dos corantes têxteis em LIPs.

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

Na Tabela 4.6, Tabela 4.7, Tabela 4.8 e Tabela 4.9., são apresentados os resultados experimentais obtidos referente à solubidade dos LIPs sintetizados nos corantes: ácido, disperso e reativo.

**Tabela 4.6.** Resultado de solubilidade do LIP 2HEAA nas temperaturas de 40 °C a 80 °C.

T(°C)	(AU)	C (d <sub>g,g-1</sub> )	W				C (g.g <sup>-1</sup> )	C (mg.g <sup>-1</sup> )
			W (diluição) (experimental)		M (corante)	M (LIP)		
Acetato de 2-hidroxi etil amônio com corante ácido								
40	1,35	8,78x10 <sup>-05</sup>	8,78x10 <sup>-05</sup>	4,40x10 <sup>-02</sup>	4,40x10 <sup>-04</sup>	9,56x10 <sup>-03</sup>	4,60x10 <sup>-02</sup>	46,03
50	1,36	8,83x10 <sup>-05</sup>	8,83x10 <sup>-05</sup>	4,42x10 <sup>-02</sup>	4,42x10 <sup>-04</sup>	9,56x10 <sup>-03</sup>	4,63x10 <sup>-02</sup>	46,28
60	1,36	8,86x10 <sup>-05</sup>	8,86x10 <sup>-05</sup>	4,44x10 <sup>-02</sup>	4,44x10 <sup>-04</sup>	9,56x10 <sup>-03</sup>	4,65x10 <sup>-02</sup>	46,47
70	1,40	9,09x10 <sup>-05</sup>	9,09x10 <sup>-05</sup>	4,56x10 <sup>-02</sup>	4,56x10 <sup>-04</sup>	9,54x10 <sup>-03</sup>	4,77x10 <sup>-02</sup>	47,73
80	1,42	9,21x10 <sup>-05</sup>	9,21x10 <sup>-05</sup>	4,62x10 <sup>-02</sup>	4,62x10 <sup>-04</sup>	9,54x10 <sup>-03</sup>	4,84x10 <sup>-02</sup>	48,38
Acetato de 2-hidroxi etil amônio com corante disperso								
40	0,57	2,10x10 <sup>-05</sup>	2,10x10 <sup>-05</sup>	1,05x10 <sup>-02</sup>	1,05x10 <sup>-04</sup>	9,89x10 <sup>-03</sup>	1,06x10 <sup>-02</sup>	10,62
50	0,64	2,31x10 <sup>-05</sup>	2,31x10 <sup>-05</sup>	1,16x10 <sup>-02</sup>	1,16x10 <sup>-04</sup>	9,88x10 <sup>-03</sup>	1,17x10 <sup>-02</sup>	11,71
60	0,67	2,40x10 <sup>-05</sup>	2,40x10 <sup>-05</sup>	1,20x10 <sup>-02</sup>	1,20x10 <sup>-04</sup>	9,88x10 <sup>-03</sup>	1,21x10 <sup>-02</sup>	12,15
70	0,67	2,41x10 <sup>-05</sup>	2,41x10 <sup>-05</sup>	1,21x10 <sup>-02</sup>	1,21x10 <sup>-04</sup>	9,88x10 <sup>-03</sup>	1,22x10 <sup>-02</sup>	12,24
80	0,76	2,68x10 <sup>-05</sup>	2,68x10 <sup>-05</sup>	1,34x10 <sup>-02</sup>	1,34x10 <sup>-04</sup>	9,87x10 <sup>-03</sup>	1,36x10 <sup>-02</sup>	13,62
Acetato de 2-hidroxi etil amônio com corante reativo								
40	0,64	7,11x10 <sup>-05</sup>	7,11x10 <sup>-05</sup>	8,96x10 <sup>-03</sup>	3,58x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	9,04x10 <sup>-03</sup>	9,037
50	0,70	7,74x10 <sup>-05</sup>	7,74x10 <sup>-05</sup>	9,75x10 <sup>-03</sup>	3,90x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	9,84 x10 <sup>-03</sup>	9,844
60	0,80	8,68x10 <sup>-05</sup>	8,68x10 <sup>-05</sup>	1,09x10 <sup>-02</sup>	4,38x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,11x10 <sup>-02</sup>	11,061
70	0,80	8,69x10 <sup>-05</sup>	8,69x10 <sup>-05</sup>	1,10x10 <sup>-02</sup>	4,38x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,11x10 <sup>-02</sup>	11,072
80	0,82	8,91x10 <sup>-05</sup>	8,91x10 <sup>-05</sup>	1,12x10 <sup>-02</sup>	4,49x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,14x10 <sup>-02</sup>	11,357

C (d<sub>g,g-1</sub>): 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<sup>-1</sup>): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g<sup>-1</sup>): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 4.7.** Resultado de solubilidade do LIP 2HEAPr nas temperaturas de 40 °C a 80 °C.

T(°C)	(AU)	C (d <sub>g.g-1</sub> )	W				C (g.g <sup>-1</sup> )	C (mg.g <sup>-1</sup> )
			W (diluição) (experimental)		M (corante)	M (LIP)		
Propionato de 2-hidroxi etil amônio com corante ácido								
40	1,41	1,02x10 <sup>-04</sup>	1,01x10 <sup>-04</sup>	5,08x10 <sup>-02</sup>	5,08x10 <sup>-04</sup>	9,49x10 <sup>-03</sup>	5,36x10 <sup>-02</sup>	53,56
50	1,41	1,02x10 <sup>-04</sup>	1,02x10 <sup>-04</sup>	5,09x10 <sup>-02</sup>	5,09x10 <sup>-04</sup>	9,49x10 <sup>-03</sup>	5,36x10 <sup>-02</sup>	53,58
60	1,41	1,01x10 <sup>-04</sup>	1,01x10 <sup>-04</sup>	5,08x10 <sup>-02</sup>	5,08x10 <sup>-04</sup>	9,49x10 <sup>-03</sup>	5,35x10 <sup>-02</sup>	53,53
70	1,39	1,01x10 <sup>-04</sup>	1,00x10 <sup>-04</sup>	5,03x10 <sup>-02</sup>	5,03x 10 <sup>-04</sup>	9,50x10 <sup>-03</sup>	5,30x10 <sup>-02</sup>	53,00
80	1,41	1,02x10 <sup>-04</sup>	1,02x10 <sup>-04</sup>	5,10x10 <sup>-02</sup>	5,10x10 <sup>-04</sup>	9,49x10 <sup>-03</sup>	5,37x10 <sup>-02</sup>	53,70
Propionato de 2-hidroxi etil amônio com corante disperso								
40	0,50	2,00x10 <sup>-05</sup>	2,00x10 <sup>-05</sup>	1,00x10 <sup>-02</sup>	1,00x10 <sup>-04</sup>	9,90x10 <sup>-03</sup>	1,01x10 <sup>-02</sup>	10,14
50	0,78	3,11x10 <sup>-05</sup>	3,10x10 <sup>-05</sup>	1,56x10 <sup>-02</sup>	1,56x10 <sup>-04</sup>	9,84x10 <sup>-03</sup>	1,58x10 <sup>-02</sup>	15,80
60	0,79	3,14x10 <sup>-05</sup>	3,14x10 <sup>-05</sup>	1,57x10 <sup>-02</sup>	1,57x10 <sup>-04</sup>	9,84x10 <sup>-03</sup>	1,60x10 <sup>-02</sup>	15,97
70	0,77	3,07x10 <sup>-05</sup>	3,07x10 <sup>-05</sup>	1,54x10 <sup>-02</sup>	1,54x10 <sup>-04</sup>	9,85x10 <sup>-03</sup>	1,56x10 <sup>-02</sup>	15,61
80	0,70	2,80x10 <sup>-05</sup>	2,80x10 <sup>-05</sup>	1,40x10 <sup>-02</sup>	1,40x10 <sup>-04</sup>	9,86x10 <sup>-03</sup>	1,42x10 <sup>-02</sup>	14,24
Propionato de 2-hidroxi etil amônio com corante reativo								
40	0,78	8,02x10 <sup>-05</sup>	8,02x10 <sup>-05</sup>	1,01x10 <sup>-02</sup>	4,04x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,02x10 <sup>-02</sup>	10,20
50	0,72	7,42x10 <sup>-05</sup>	7,42x10 <sup>-05</sup>	9,35x10 <sup>-03</sup>	3,74x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	9,44x10 <sup>-03</sup>	9,44
60	0,73	7,45x10 <sup>-05</sup>	7,45x10 <sup>-05</sup>	9,39x10 <sup>-03</sup>	3,76x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	9,48x10 <sup>-03</sup>	9,48
70	0,75	7,69x10 <sup>-05</sup>	7,68x10 <sup>-05</sup>	9,68x10 <sup>-03</sup>	3,87x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	9,78x10 <sup>-03</sup>	9,78
80	0,78	8,01x10 <sup>-05</sup>	8,01x10 <sup>-05</sup>	1,01x10 <sup>-02</sup>	4,04x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,02x10 <sup>-02</sup>	10,19

C (d<sub>g.g-1</sub>): 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<sup>-1</sup>): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g<sup>-1</sup>): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 4.8.** Resultado de solubilidade do LIP 2HEAB nas temperaturas de 40 °C a 80 °C.

T(°C)	(AU)	C (d <sub>g,g-1</sub> )	W				C (g.g <sup>-1</sup> )	C (mg.g <sup>-1</sup> )
			W (diluição) (experimental)	M (corante)	M (LIP)			
Butanoato de 2-hidroxi etil amônio com corante ácido								
40	1,23	6,35x10 <sup>-05</sup>	6,35x10 <sup>-05</sup>	3,18x10 <sup>-02</sup>	3,18x10 <sup>-04</sup>	9,68x10 <sup>-03</sup>	3,28x10 <sup>-02</sup>	32,84
50	1,34	6,91x10 <sup>-05</sup>	6,91x10 <sup>-05</sup>	3,46x10 <sup>-02</sup>	3,46x10 <sup>-04</sup>	9,65x10 <sup>-03</sup>	3,59x10 <sup>-02</sup>	35,87
60	1,53	7,87x10 <sup>-05</sup>	7,86x10 <sup>-05</sup>	3,94x10 <sup>-02</sup>	3,94x10 <sup>-04</sup>	9,61x10 <sup>-03</sup>	4,10x10 <sup>-02</sup>	41,02
70	1,55	7,95x10 <sup>-05</sup>	7,95x10 <sup>-05</sup>	3,98x10 <sup>-02</sup>	3,98x10 <sup>-04</sup>	9,60x10 <sup>-03</sup>	4,15x10 <sup>-02</sup>	41,47
80	1,71	8,74x10 <sup>-05</sup>	8,73x10 <sup>-05</sup>	4,38x10 <sup>-02</sup>	4,38x10 <sup>-04</sup>	9,56x10 <sup>-03</sup>	4,58x10 <sup>-02</sup>	45,76
Butanoato de 2-hidroxi etil amônio com corante disperso								
40	0,10	6,90x10 <sup>-06</sup>	6,90x10 <sup>-06</sup>	3,45x10 <sup>-03</sup>	3,45x10 <sup>-05</sup>	9,97x10 <sup>-03</sup>	3,47x10 <sup>-03</sup>	3,47
50	0,35	1,69x10 <sup>-05</sup>	1,69x10 <sup>-05</sup>	8,46x10 <sup>-03</sup>	8,46x10 <sup>-05</sup>	9,92x10 <sup>-03</sup>	8,53x10 <sup>-03</sup>	8,53
60	0,35	1,70x10 <sup>-05</sup>	1,70x10 <sup>-05</sup>	8,50x10 <sup>-03</sup>	8,50x10 <sup>-05</sup>	9,91x10 <sup>-03</sup>	8,57x10 <sup>-03</sup>	8,57
70	0,57	2,59x10 <sup>-05</sup>	2,59x10 <sup>-05</sup>	1,30x10 <sup>-02</sup>	1,30x10 <sup>-04</sup>	9,87x10 <sup>-03</sup>	1,32x10 <sup>-02</sup>	13,16
80	0,65	2,92x10 <sup>-05</sup>	2,92x10 <sup>-05</sup>	1,46x10 <sup>-02</sup>	1,46x10 <sup>-04</sup>	9,85x10 <sup>-03</sup>	1,48x10 <sup>-02</sup>	14,83
Butanoato de 2-hidroxi etil amônio com corante reativo								
40	0,12	1,74x10 <sup>-05</sup>	1,74x10 <sup>-05</sup>	2,19x10 <sup>-03</sup>	8,75x10 <sup>-05</sup>	3,99x10 <sup>-02</sup>	2,19x10 <sup>-03</sup>	2,19
50	0,43	4,83x10 <sup>-05</sup>	4,83x10 <sup>-05</sup>	6,09x10 <sup>-03</sup>	2,44x10 <sup>-04</sup>	3,98x10 <sup>-02</sup>	6,13x10 <sup>-03</sup>	6,13
60	0,57	6,17x10 <sup>-05</sup>	6,17x10 <sup>-05</sup>	7,77x10 <sup>-03</sup>	3,11x10 <sup>-04</sup>	3,97x10 <sup>-02</sup>	7,83x10 <sup>-03</sup>	7,83
70	0,77	8,19x10 <sup>-05</sup>	8,19x10 <sup>-05</sup>	1,03x10 <sup>-02</sup>	4,13x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,04x10 <sup>-02</sup>	10,42
80	0,80	8,48x10 <sup>-05</sup>	8,47x10 <sup>-05</sup>	1,07x10 <sup>-02</sup>	4,27x10 <sup>-04</sup>	3,96x10 <sup>-02</sup>	1,08 x10 <sup>-03</sup>	10,79

C (d<sub>g,g-1</sub>): 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<sup>-1</sup>): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g<sup>-1</sup>): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 4.9.** Resultado de solubilidade do LIP 2HEAPe nas temperaturas de 40 °C a 80 °C.

T(°C)	(AU)	C (d <sub>g,g-1</sub> )	W				C (g.g <sup>-1</sup> )	C (mg.g <sup>-1</sup> )
			W (diluição) (experimental)	M (corante)	M (LIP)			
Pentanoato de 2-hidroxi etil amônio com corante ácido								
40	0,40	1,61x10 <sup>-05</sup>	1,61x10 <sup>-05</sup>	8,05x10 <sup>-03</sup>	8,05x10 <sup>-05</sup>	9,92x10 <sup>-03</sup>	8,11x10 <sup>-03</sup>	8,11
50	0,49	2,04x10 <sup>-05</sup>	2,04x10 <sup>-05</sup>	1,02x10 <sup>-02</sup>	1,02x10 <sup>-04</sup>	9,90x10 <sup>-03</sup>	1,03x10 <sup>-02</sup>	10,32
60	0,61	2,66x10 <sup>-05</sup>	2,66x10 <sup>-05</sup>	1,33x10 <sup>-02</sup>	1,33x10 <sup>-04</sup>	9,87x10 <sup>-03</sup>	1,35x10 <sup>-02</sup>	13,52
70	1,97	9,45x10 <sup>-05</sup>	9,45x10 <sup>-05</sup>	4,73x10 <sup>-02</sup>	4,73x10 <sup>-04</sup>	9,53x10 <sup>-03</sup>	4,97x10 <sup>-02</sup>	49,69
80	1,97	9,46x10 <sup>-05</sup>	9,46x10 <sup>-05</sup>	4,74x10 <sup>-02</sup>	4,74x10 <sup>-04</sup>	9,53x10 <sup>-03</sup>	4,97x10 <sup>-02</sup>	49,74
Pentanoato de 2-hidroxi etil amônio com corante disperso								
40	0,05	2,48x10 <sup>-05</sup>	2,48x10 <sup>-05</sup>	1,24x10 <sup>-02</sup>	1,24x10 <sup>-04</sup>	9,88x10 <sup>-03</sup>	1,26x10 <sup>-02</sup>	12,56
50	0,07	3,29x10 <sup>-05</sup>	3,29x10 <sup>-05</sup>	1,65x10 <sup>-02</sup>	1,65x10 <sup>-04</sup>	9,84x10 <sup>-03</sup>	1,67x10 <sup>-02</sup>	16,75
60	0,08	3,39x10 <sup>-05</sup>	3,39x10 <sup>-05</sup>	1,70x10 <sup>-02</sup>	1,70x10 <sup>-04</sup>	9,83x10 <sup>-03</sup>	1,73x10 <sup>-02</sup>	17,28
70	0,08	3,36x10 <sup>-05</sup>	3,36x10 <sup>-05</sup>	1,68x10 <sup>-02</sup>	1,68x10 <sup>-04</sup>	9,83x10 <sup>-03</sup>	1,71x10 <sup>-02</sup>	17,13
80	0,08	3,35x10 <sup>-05</sup>	3,35x10 <sup>-05</sup>	1,68x10 <sup>-02</sup>	1,68x10 <sup>-04</sup>	9,83x10 <sup>-03</sup>	1,70x10 <sup>-02</sup>	17,04
Pentanoato de 2-hidroxi etilamônio com corante reativo								
40	0,03	7,57x10 <sup>-06</sup>	7,57x10 <sup>-06</sup>	9,53x10 <sup>-04</sup>	3,81x10 <sup>-05</sup>	4,00x10 <sup>-02</sup>	9,54x10 <sup>-04</sup>	0,95
50	0,04	2,30x10 <sup>-05</sup>	2,30x10 <sup>-05</sup>	2,90x10 <sup>-03</sup>	1,16x10 <sup>-04</sup>	3,99x10 <sup>-02</sup>	2,91x10 <sup>-03</sup>	2,91
60	0,06	3,88x10 <sup>-05</sup>	3,88x10 <sup>-05</sup>	4,89x10 <sup>-03</sup>	1,96x10 <sup>-04</sup>	3,98x10 <sup>-02</sup>	4,91x10 <sup>-03</sup>	4,91
70	0,08	6,02x10 <sup>-05</sup>	6,02x10 <sup>-05</sup>	7,58x10 <sup>-03</sup>	3,03x10 <sup>-04</sup>	3,97x10 <sup>-02</sup>	7,64x10 <sup>-03</sup>	7,64
80	0,09	6,60x10 <sup>-05</sup>	6,60x10 <sup>-05</sup>	8,32x10 <sup>-03</sup>	3,33x10 <sup>-04</sup>	3,97x10 <sup>-02</sup>	8,39x10 <sup>-03</sup>	8,39

C (d<sub>g,g-1</sub>): 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<sup>-1</sup>): Quantidade em grama de corante em um grama de LIP. C (mg.g<sup>-1</sup>): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP. Fonte: Elaborado pela autora.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , os dados experimentais de TG, DSC, teor de água, condutividade iônica, densidade viscosidade e solubilidade obtidos para os LIPs 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

### 5.1. Espectroscopias de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Após a síntese dos LIPs (procedimento descrito em materiais e métodos do capítulo 4), foi empregada a técnica espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para confirmar a presença dos LIs 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

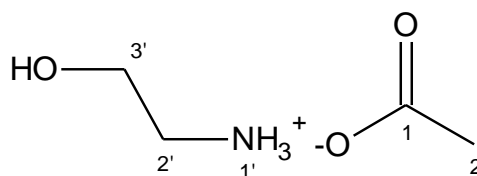
Na Tabelas 5.1 a 5.4 encontram-se os resultados dos espectros de RMN referente aos LIPs. Nas Figuras 5.1 a 5.4 encontram-se as estruturas químicas referentes aos LIPs sintetizados. No Apêndice A encontram-se os espectros de RMN referente aos LIPs.

**Tabela 5.1.** Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HEAA.

H/C	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), multiplicidade, J(Hz)	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	HMBC - $\delta$ (ppm)	
			$2J$	$3J$
1	-	184,6	-	-
2	1,92 (s)	25,5	-	184,6 (C-1)
2'	3,14 (m)	44,6	60,5 (C-3')	-
3'	3,82 (m)	60,5	44,6 (C-2')	-

Fonte: Elaborado pela autora.

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



**Figura 5.1.** Estrutura química do LIP 2HEAA.



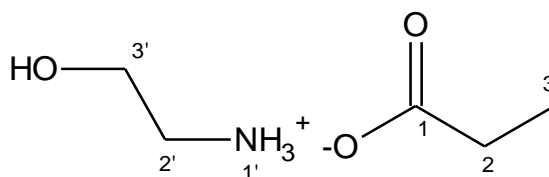
Os dados espectrais da amostra 2HEAA são compatíveis para a substância acetato de 2-hidroxiethylamônio.

**Tabela 5.2.** Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HEAPr.

H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)		δ (ppm)	<sub>2</sub> J
1	-	185,5	-	-
2	2,18 ( <i>q</i> , <i>J</i> =7,70)	30,4	185,5 (C-1); 10,1 (C-3)	-
3	1,06 ( <i>t</i> , <i>J</i> =7,70)	10,1	30,4 (C-2)	185,5 (C-1)
2'	3,14 ( <i>m</i> )	41,2	57,5 (C-3')	-
3'	3,82 ( <i>m</i> )	57,5	41,2 (C-2')	-

Fonte: Elaborado pela autora.

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



**Figura 5.2.** Estrutura química do LIP 2HEAPr.

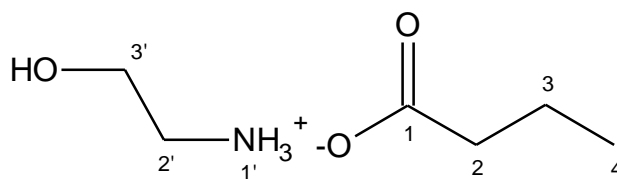
Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2HEAPr pode-se confirmar que se trata do propionato de 2-hidroxiethylamônio.

**Tabela 5.3.** Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HEAB.

H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)	δ (ppm)	<sub>2</sub> J	<sub>3</sub> J
1	-	183,5	-	-
2	2,16 ( <i>t</i> , J=7,35)	39,2	183,5 (C-1) 19,2 (C-3)	12,9 (C-4)
3	1,56 ( <i>st</i> , J=7,35)	19,2	12,9 (C-4) 39,2 (C-2)	183,5 (C-1)
4	0,90 ( <i>t</i> , J=7,35)	12,9	19,2 (C-3)	39,2 (C-2)
2'	3,14 ( <i>m</i> )	41,2	57,3 (C-3')	-
3'	3,82 ( <i>m</i> )	57,3	41,2 (C-2')	-

Fonte: Elaborado pela autora.

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



**Figura 5.3.** Estrutura química do LIP 2HEAB.

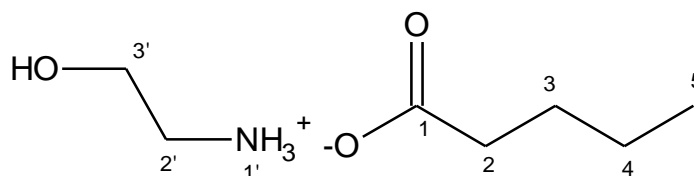
Com os dados espectrais obtidos foi possível confirmar a estrutura da amostra 2HEAB, como butanoato de 2-hidroxietilamônio.

**Tabela 5.4.** Resultados dos espectros de RMN do LIP 2HEAPe.

H/C	<sup>1</sup> H δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)	<sup>13</sup> C δ (ppm)	HMBC - δ (ppm)	
			<sub>2</sub> J	<sub>3</sub> J
1	-	184,5	-	-
2	2,18 ( <i>t</i> , J= 7,31)	36,7	184,5 (C-1) 27,5 (C-3)	-
3	1,52 ( <i>qt</i> , J= 7,31)	27,5	21,4 (C-4) 36,7 (C-2)	184,5 (C-1) 12,7 (C-5)
4	1,30 ( <i>st</i> , J= 7,31)	21,4	12,7 (C-5) 27,5 (C-3)	36,7 (C-2)
5	0,89 ( <i>t</i> , J= 7,31)	12,7	21,4 (C-4)	27,5 (C-3)
1'	-	-	-	-
2'	2,98 ( <i>t</i> , J= 5,45)	41,2	57,5 (C-3')	-
3'	3,74 ( <i>t</i> , J=5,45)	57,5	41,2 (C-2')	-

Fonte: Elaborado pela autora.

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



**Figura 5.4.** Estrutura química do LIP 2HEAPe

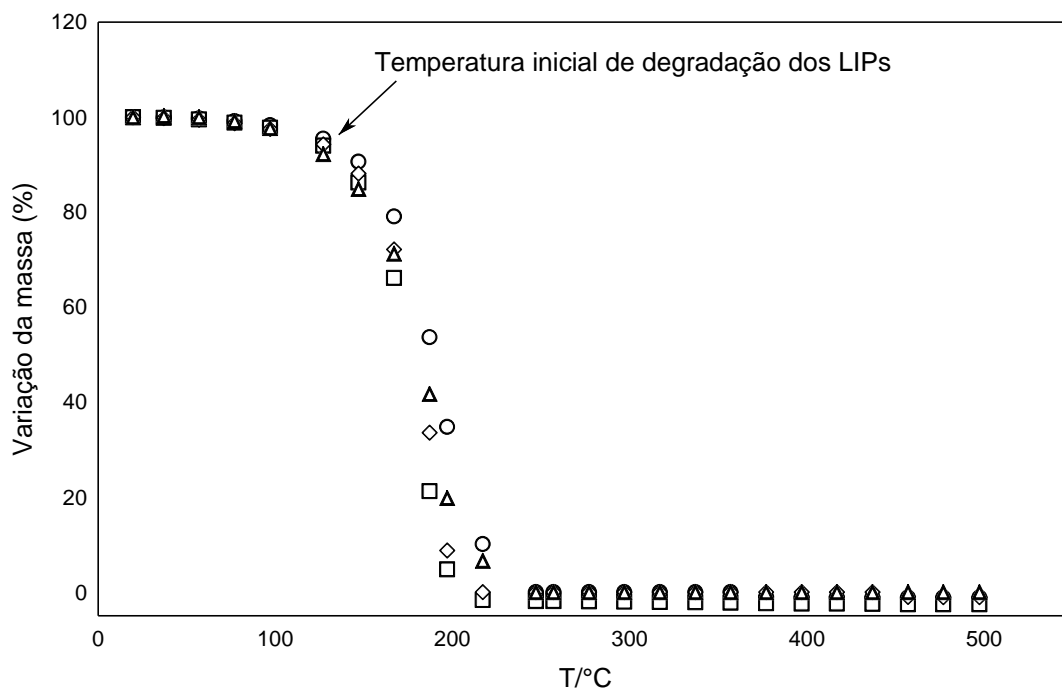
Através dos dados espectrais da substância 2HEAPe pode-se confirmar que se trata do pentanoato de 2-hidroxietilamônio.

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

As análises térmicas tiveram o objetivo de determinar o comportamento da decomposição térmica e da estabilidade térmica dos LIPs sintetizados. Fez necessário para avaliar se houve degradação dos LIPs nas temperaturas avaliadas nessa pesquisa.

A característica intrínseca dos LIPs sintetizados é a higroscopicidade, por essa razão foi necessário analisar os resultados de termogravimetria considerando 90%

da massa inicial das amostras, devido à presença de impurezas na composição dos LIPs. A Figura 5.5 ilustra o comportamento dos LIPs na análise termogravimétrica. Verifica-se que a decomposição térmica ocorreu em média entre 127 °C a 226 °C.



**Figura 5.5.** Curva de decomposição térmica (%) para os LIPs. Analisados na gama de temperatura 19 °C – 497 °C. (◻) 2-hidroxi etanolamina acetato ([2HEA] [A]), (○) 2-hidroxi etanolamina propionato ([2HEA] [Pr]), (◇) 2-hidroxi etanolamina butanoato ([2HEA] [B]) e (▲) 2-hidroxi etanolamina pentanoato ([2HEA][Pe]).

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)
2HEAA	146,87	226,87
2HEAPr	136,96	226,97
2HEAB	136,96	206,86
2HEAPe	127,06	226,97

Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a Tabela 5.5, a menor temperatura de degradação térmica completa (em cem por cento de massa) foi de 206 °C para o LIP 2HEAB e para os demais LIPs em 226 °C. Verifica-se que os resultados as amostras não apresentaram perda de peso abaixo de 127 °C (2HEAPe). Deste modo, o início da

degradação térmica do LIP 2HEAPe foi de 127 °C, a menor temperatura quando comparado aos outros LIPs, o que garante que os LIPs não tiveram degradação durante as análises de solubilidade (temperatura máxima de 80 °C) e demais caracterizações físico-química, utilizada nos experimentos desta dissertação.

### 5.3. Teor de água (Karl Fischer)

Os LIPs sintetizados possuem caráter hidrófilo, dessa forma, foi necessário analisar o teor de água (fração mássica) presente nos LIPs, pois, segundo os autores Widegren et al., (2005); Wasserscheid e Welton (2002); Plechkova e Seddon (2008); Greaves e Drummond (2008), as concentrações de água nos LIPs influenciam diretamente nos resultados das análises físico-químicas (viscosidade, densidade e condutividade iônica). Na Tabela 5.6 encontram-se os resultados do teor de água contido de cada LIP.

**Tabela 5. 6.** Medidas de frações mássicas de água nos LIPs.

Karl Fischer	2HEAA	2HEAPr	2HEAB	2HEAPe
% Teor de Água	1.08	2.61	0.69	0.55

Fonte: Elaborado pela autora.

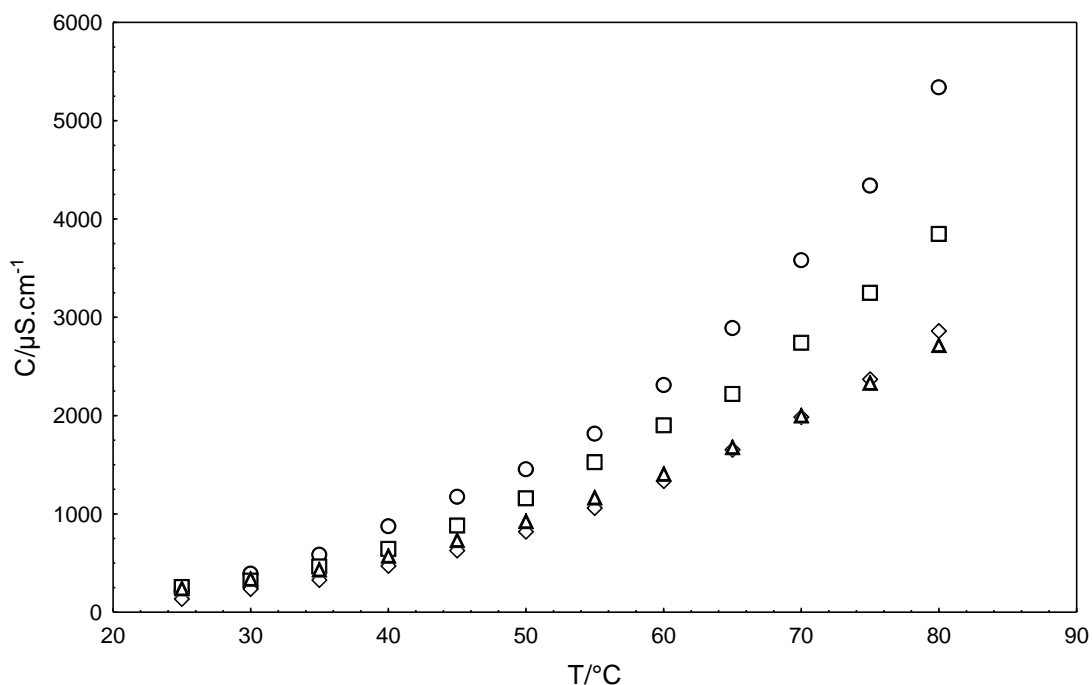
Não há nenhuma informação na literatura, até o momento, sobre estes LIPs, referente ao teor de água. Dessa maneira, a discussão foi realizada sobre os quatro LIPs deste trabalho.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6, verifica-se que a cadeia aniônica influencia no teor de água nos LIPs. Observa-se que o maior teor de água é do LIP 2HEAPr, seguido do LIP 2HEAA, que possuem menores ânions quando comparados com os mais baixos teores de água dos LIPs 2HEAPe e 2HEAB.

### 5.4. Condutividade iônica

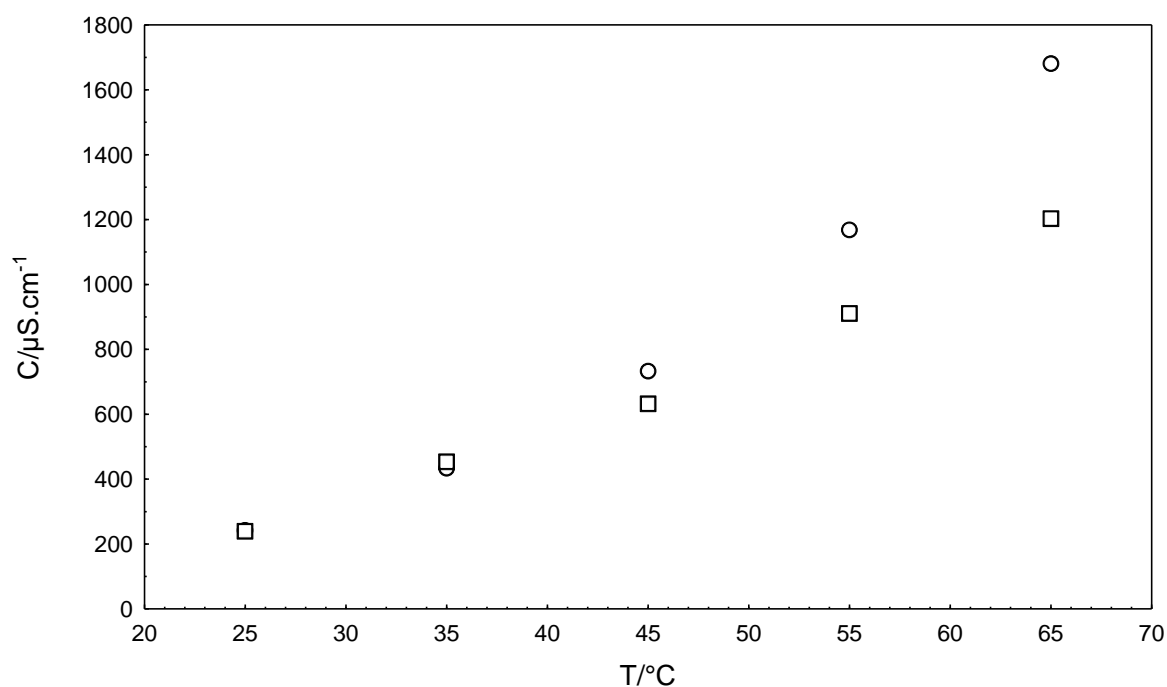
Na análise de condutividade iônica dos LIPs sintetizados, observa-se que ao elevar à temperatura a condutividade iônica aumenta, esse comportamento também foi observado por Iglesias et al. (2010), que atribui ao aumento da mobilidade dos íons com efeito da temperatura. A influência na estrutura molecular, em termos de condutividade, produz os menores valores em 2HEAPe e mais elevado para 2HEAA,

como se observa na Figura 5.6 para os LIs sintetizados neste trabalho. Na Tabela C.1 encontram-se todos os resultados de condutividade iônica medidos.



**Figura 5.6.** Curva de condutividade iônica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para dos LIPs. Analisados na gama de temperatura 25  $^{\circ}\text{C}$  – 80  $^{\circ}\text{C}$ . (○) 2-hidroxi etanolamina acetato (2HEAA), (□) 2-hidroxi etanolamina propionato (2HEAPr), (◇) 2-hidroxi etanolamina butanoato (2HEAB) e (△) 2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe).

Ao comparar o resultado de condutividade iônica entre o LIP 2HEAPe sintetizado nesse trabalho e o LIP 2HEAPe sintetizado por Iglesias et al. (2010), ilustrado na Figura 5.7, observa-se que o comportamento da condutividade iônica são semelhantes, com a mesma tendência, nas temperaturas iniciais da análise, porém, com o aumento da temperatura, a condutividade iônica apresentou resultados maiores para o LIP sintetizado nesse trabalho, conforme observa-se a Figura 5.7. Na Tabela C.2. encontram-se os dados de condutividade do LIP 2HEAPe de Iglesias et al. (2010) em comparação aos dados desse trabalho.

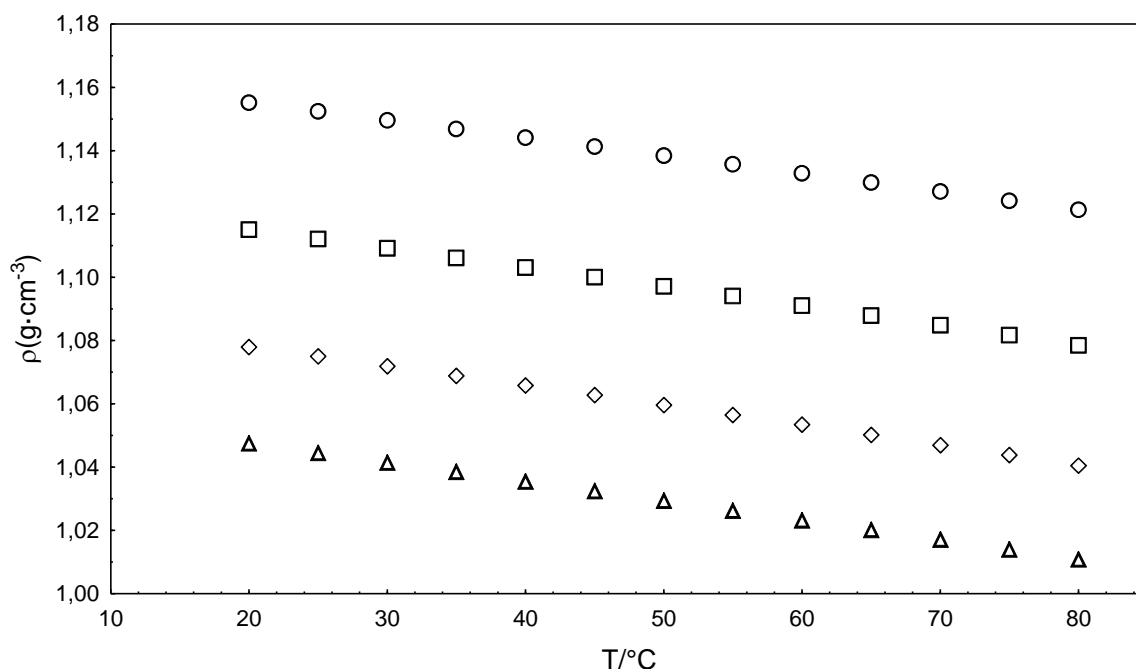


**Figura 5.7.** Curvas de condutividade iônica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para o LI 2HEAPe comparado com estudos de (Iglesias,2010), na gama de temperatura 25 °C – 65 °C. (○) 2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe) em comparação com (◻) 2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe) (Iglesias,2010).

O ânion tem forte efeito sobre os resultados de condutividade, verificou-se que ao alterá-los, valores e suas potenciais aplicações se modificam, abrindo ampla escala de aplicações como uso final.

### 5.5. Densidade

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados de densidade em função da temperatura. Os resultados mostram uma diminuição da densidade em função do aumento da temperatura. Os dados experimentais de densidade encontram-se na Tabela D.1. em função da temperatura para cada LIP.

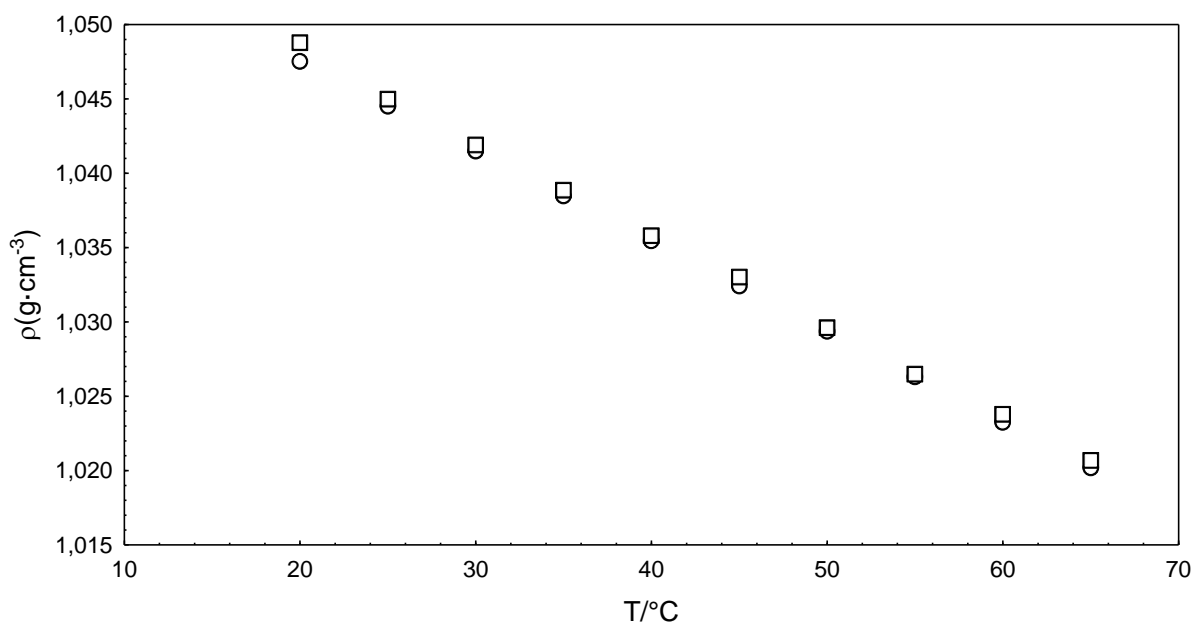


**Figura 5.8.** Curva da densidade  $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$  dos LIPs nas temperaturas de 20 °C a 80°C. (○) 2-hidroxi etanolamina acetato (2HEAA), (◻) 2-hidroxi etanolamina propionato (2HEAPr), (◊) 2-hidroxi etanolamina butanoato (2HEAB) e (△) 2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe).

Observa-se na Figura 5.8 que os resultados das densidades foram de ordem decrescente para os LIPs 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe. Destaca-se que o ânion influência exponencialmente nos valores medidos, ou seja, os resultados mostraram que com o aumento da cadeia anionica ilustrou uma diminuição nos valores de densidade.

Iglesias et al. (2010), estudaram no range de temperatura 20 °C a 65 °C a densidade do LIP sintetizado neste trabalho, 2HEAPe. Os resultados comparativos foram gerados na Figura 5.9, e as densidades aparentes, apresentam-se uma mesma tendência.



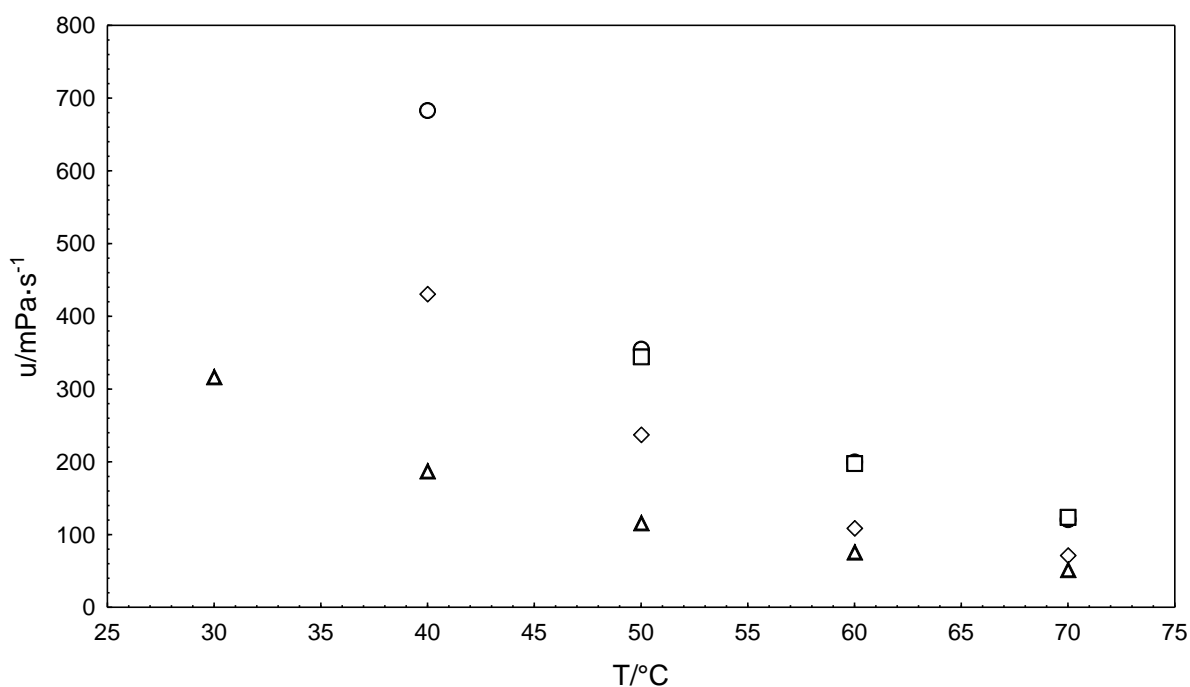


**Figura 5.9.** Curva da densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para os LI 2HEAPe em comparação com Iglesias et al. (2010), estudados no range das temperaturas 20 °C a 65 °C. (○)2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe) e (◻)2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPe).

## 5.6. Viscosidade

Realizou-se a análise de viscosidade na faixa de 30 °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 a temperatura de 70 °C.

Na Figura 5.10 são apresentados os resultados de viscosidade dos LIPs sintetizados, exibem um comportamento newtoniano e seus valores variam com a temperatura.



**Figura 5.10.** Curva de viscosidade ( $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dos LIPs. Analisados na faixa de temperatura 50 °C a 70°C. (○) 2-hidroxi etanolamina acetato (2HEAA), (◻) 2-hidroxi etanolamina propionato (2HEAPr), (◊) 2-hidroxi etanolamina butanoato (2HEAB) e (▲) 2-hidroxi etanolamina pentanoato (2HEAPE).

De acordo com a Figura 5.10, observa-se que com o aumento da cadeia aniônica a viscosidade diminui para os LIPs sintetizados, sendo maior para o LIP 2HEAA e menor para o LIP 2HEAPE, que possui maior cadeia aniônica. A viscosidade foi objeto de estudo de Bonhote et al. (1996) que observaram estas interações e a influência da viscosidade com o aumento da cadeia alquila para os LIPs, verificaram que o aumento da temperatura ocorre à separação das moléculas e por consequência baixos resultados de viscosidade são conferidos para temperaturas mais elevadas.

## 5.7. Medidas de Solubilidade

Neste tópico serão apresentados e analisados os resultados das medidas de solubilidade dos corantes ácido, disperso e reativo nos LIPs 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPE, avaliados nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

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

**Temperatura:** Independentemente do tipo de corante e do LIP houve uma tendência no aumento da solubilidade do corante no LIP com a temperatura, como esperado.

**Ânion:** observa-se influência do tamanho da cadeia aniônica em relação à solubilidade dos corantes nos LIPs, característico para análise de cada corante individualmente.

**Teor de Água:** em geral observa-se que quanto maior a cadeia aniônica menor o teor de água. Para os corantes ácidos e reativos, observa-se a tendência de quanto maior o teor de água maior a solubilidade.

### 5.7.1. Medidas de Solubilidade do corante ácido nos líquidos iônicos práticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPE

Na Tabela 5.7 estão descritos os resultados de solubilidade do corante ácido nos líquidos iônicos práticos: 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPE. Considerando os resultados apresentados na Tabela 5.7, verifica-se a maior solubilidade do corante ácido no LIP 2HEAPr na faixa de concentração de 53 mg de corante/g de LIP nas temperaturas analisadas (40 °C a 80 °C), quando comparado com os demais LIPs. É possível observar que os LIPs 2HEAPr e 2HEAA não obtiveram um aumento expressivo da solubilidade com aumento da temperatura, porém, para os LIPs 2HEAB e 2HEAPE, pode-se destacar que houve um aumento significativo da solubilidade nas temperaturas de 40 °C a 80 °C. Constatam-se menores valores de solubilidade nas temperaturas iniciais do corante ácido no LIP 2HEAPE.

**Tabela 5.7.** Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI – corante ácido

Corante	LIP	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	$\Delta(C_{mg.g^{-1}})$
		$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	
Ácido	2HEAA	46,03	46,28	46,47	47,73	48,38	2
	2HEAPr	53,56	53,58	53,53	53,00	53,70	0
	2HEAB	32,84	35,87	41,02	41,47	45,76	13
	2HEAPE	8,11	10,32	13,52	49,69	49,74	41

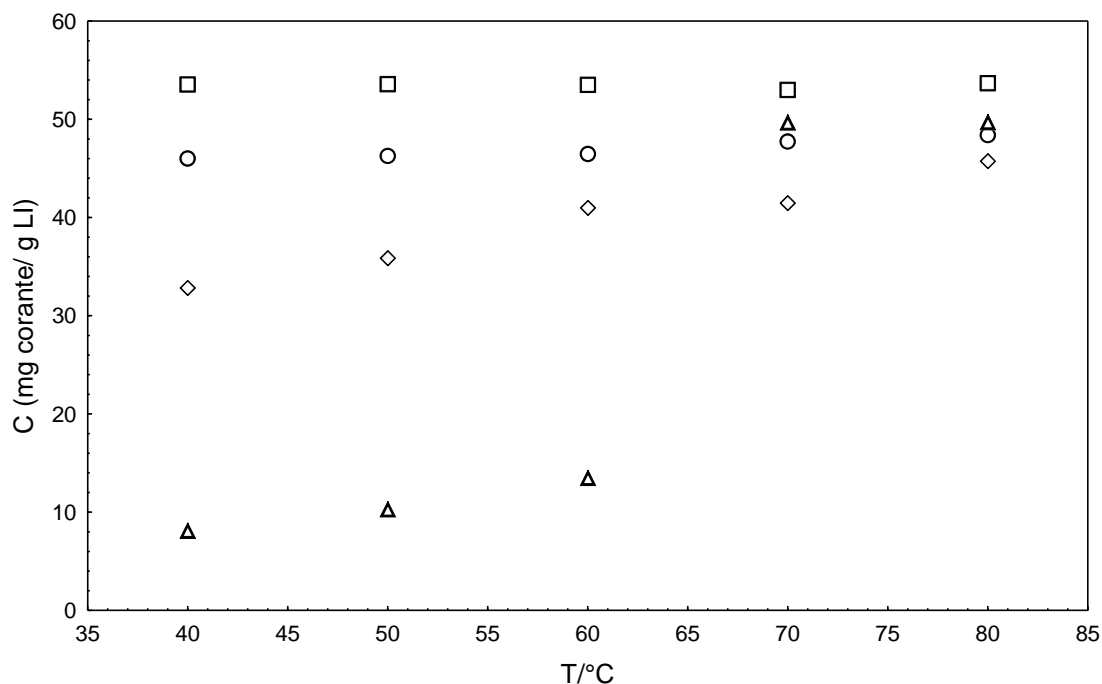
C ( $mg.g^{-1}$ ): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP,  $\Delta(C_{mg.g^{-1}}) = C_{mg.g^{-1}}(80\text{ °C}) - C_{mg.g^{-1}}(40\text{ °C})$ . Fonte: Elaborado pela autora.

O corante é o mesmo para todos os LIPs sintetizados, o que diferencia o resultado da solubilidade é a estrutura química de cada do LIP, portanto, os resultados relatados acima estão relacionados com o comportamento químico das moléculas dos LIPs, ou seja, a cadeia aniônica do 2HEAPE é a maior em relação

aos demais LIPs sintetizados, por essa razão ao aumentar a temperatura ocorre a separação das moléculas (diminui a densidade e viscosidade) dos LIPs o que permite um maior  $\Delta(C_{mg/g})$ , conforme Tabela 5.7.

O teor de água influenciou, como esperado, nos dados de solubilidade do corante ácido nos LIPs. Quanto maior o teor de água maior a solubilidade. O LIP 2HEAPr apresentou maior teor de água (2,61%) e maior concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP ( $C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}=53,70$ ). O LIP 2HEAA com teor de água de 1,08% e concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP de  $48,38 \text{ mg.g}^{-1}$ . Para os LIPs 2HEAB e 2HEAPE que possuem menores teores de água (0,69% e 0,55%, respectivamente) os resultados da concentração da quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP também apresentaram menores, com pouca diferença em seus resultados ( $C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}=45,76$  e  $49,74$  respectivamente).

Na Figura 5.11 pode ser visualizado o comportamento da solubilidade do corante ácido no LIPs.



**Figura 5.11.** Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante ácido em quantidade de concentração do corante ácido em mg por grama de LI nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. (○)2HEAA, (□)2HEAPr, (◇)2HEAB, (△) 2HEAPE.

### 5.7.2. Medidas de Solubilidade do corante disperso nos líquidos iônicos próticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe

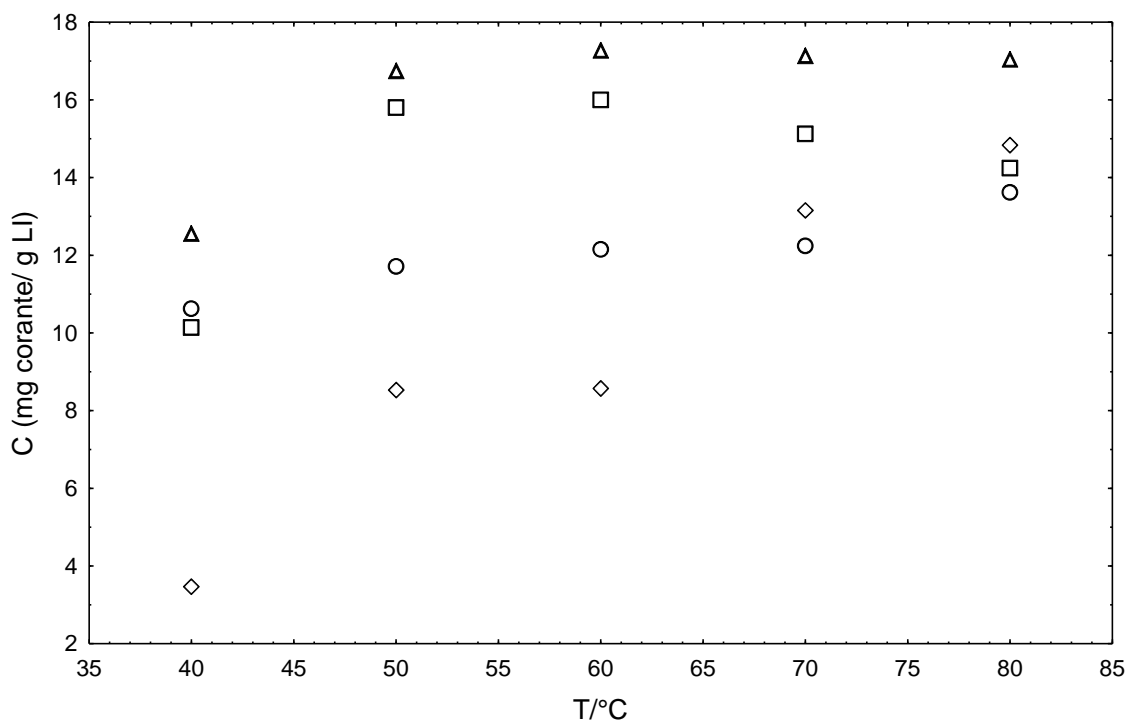
Na Tabela 5.8 estão descritos os resultados de solubilidade do corante disperso nos líquidos iônicos próticos: 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

**Tabela 5.8.** Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI - corante disperso

Corante	LIP	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	$\Delta(C_{mg.g^{-1}})$
		$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	
Disperso	2HEAA	10,62	11,72	12,15	12,24	13,62	3
	2HEAPr	10,14	15,80	16,00	15,13	14,24	5
	2HEAB	3,47	8,53	8,57	13,16	14,83	11
	2HEAPe	12,56	16,75	17,28	17,13	17,04	5

$C$  ( $mg.g^{-1}$ ): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP  $\Delta(C_{mg.g^{-1}}) = C_{mg.g^{-1}}(80\text{ °C}) - C_{mg.g^{-1}}(40\text{ °C})$ . Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos dados da Tabela 5.8 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.** Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante disperso em mg de corante por grama de LI nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. (○)2HEAA, (□)2HEAPr, (◇)2HEAB, (△) 2HEAPe.

É importante ressaltar que esses resultados tiveram influencia 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 miligrama por litro (mg/l) na temperatura de tingimento (130 °C). O comportamento semelhante da solubilidade do corante disperso em meio aos LIPs é observado em comparação com a água, ou seja, resultados melhores de solubilidade poderiam ser alcançados com temperaturas maiores.

Observa-se na Tabela 5.8 que quanto maior o ânion maior a solubilidade. O LIP 2HEAPe obteve o resultado de 17 mg corante/ g LIP na temperatura final analisada (80 ° C). Dessa forma, esse foi o melhor resultado de solubilidade no corante disperso quando comparado com os demais LIPs.

### 5.7.3. Medidas de Solubilidade do corante reativo nos líquidos iônicos próticos 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe

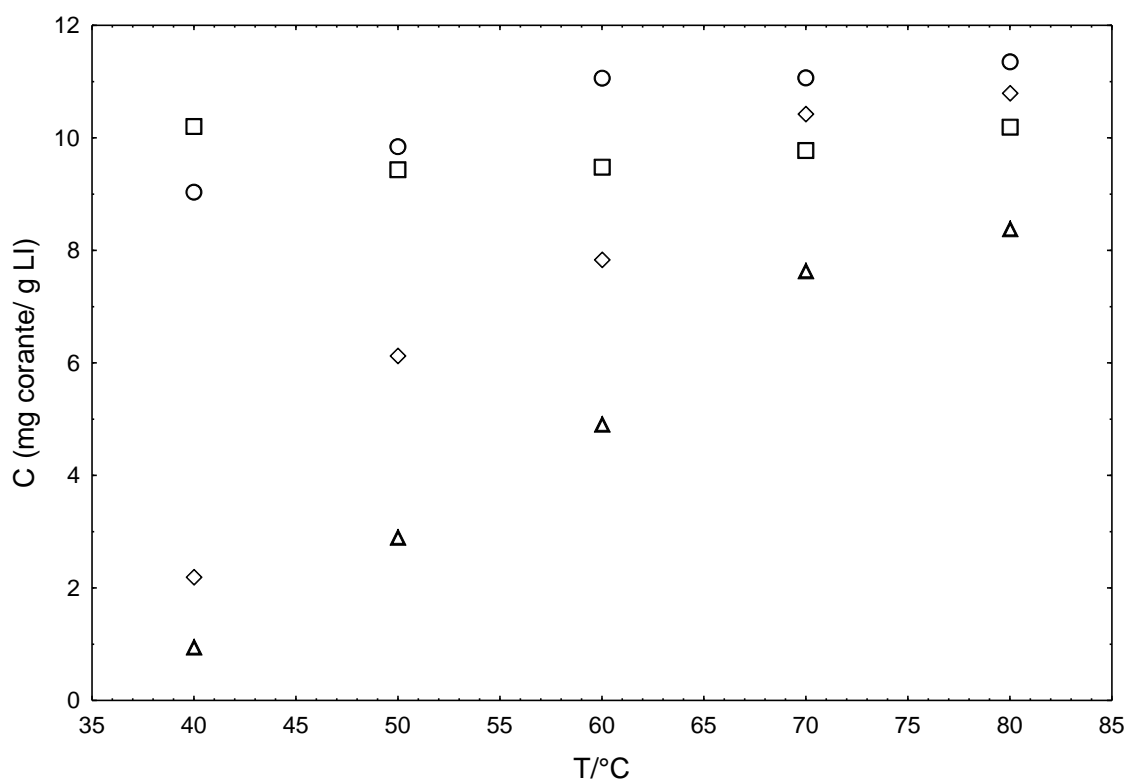
Na Tabela 5.9 estão descritos os resultados de solubilidade do corante reativo nos líquidos iônicos próticos: 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

**Tabela 5.9.** Medidas de solubilidade em concentração de corante em mg por g de LI - corante reativo

Corante	LIP	40 °C	50 °C C	60 °C	70 °C	80 °C	$\Delta(C_{mg.g^{-1}})$
		$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	$C_{mg.g^{-1}}$	
Reativo	2HEAA	9,04	9,84	11,06	11,07	11,36	2
	2HEAPr	10,20	9,44	9,48	9,78	10,79	1
	2HEAB	2,19	6,13	7,83	10,42	10,19	8
	2HEAPe	0,95	2,91	4,91	7,64	8,39	7

$C$  ( $mg.g^{-1}$ ): quantidade em miligrama de corante em um grama de LIP  $\Delta(C_{mg.g^{-1}}) = C_{mg.g^{-1}}(80\text{ °C}) - C_{mg.g^{-1}}(40\text{ °C})$ . Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos dados da Tabela 5.9 gerou-se o gráfico ilustrado na Figura 5.13 onde é possível visualizar o comportamento de solubilidade do corante reativo nos LIPs.



**Figura 5.13.** Medidas de solubilidade em quantidade de concentração do corante reativo em mg por grama de LI nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. (○)2HEAA, (◻)2HEAPr, (◊)2HEAB, (△) 2HEAPE.

Observa-se na Tabela 5.9 que quanto menor o ânion maior a solubilidade. Verifica-se a maior solubilidade do corante ácido no LIP 2HEAA na faixa de concentração de 11 mg de corante/g de LIP nas temperaturas analisadas (40 °C a 80 °C), quando comparado com os demais LIPs.

Referente ao teor de água observa-se maiores solubilidades para os LIPs que apresentaram resultados maiores para o teor de água (2HEAA e 2HEAPr).

Não houve um efeito significativo da temperatura em relação à solubilidade do corante no 2HEAPr e 2HEAA. A solubilidade obteve um maior valor de  $\Delta(C_{mg/g})$  do corante reativo nos LIPs 2HEAB e 2HEAPE que tem maior cadeia aniônica quando comparados com 2HEAA e 2HEAPr.

A explicação desde comportamentos requerem maiores estudos do meio reacional.

## 6. CONCLUSÕES

Esta conclusão é baseada nos resultados da síntese dos LIPs e das medidas de solubilidade dos corantes ácido, disperso e reativo nos LIPs sintetizados. Não há dados na literatura referente à solubilidade dos corantes Acid Orange 67 (Erionyl Amarelo AR), Disperse Blue 56, Reactive Blue 160 Monoclorotrizina (Procion), nos líquidos iônicos 2 hidroxí etanolamina acetato, 2 hidroxí etanolamina propionato, 2 hidroxí etanolamina butanoato e 2 hidroxí etanolamina 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 os dados espectrais corresponderam ao LIPs sintetizados, ou seja, a condução das sínteses dos LIPs foram adequadas;
2. Os resultados das análises termogravimétricas demonstraram que o LIPs não degradou nas medidas de análises físico-químicas e de solubilidade;
3. Quanto menor a cadeia aniônica maior a hidrofobicidade;
4. Com o aumento da temperatura aumenta-se a condutividade iônica dos LIPs, devido à maior mobilidade dos íons com efeito da temperatura. Conclui-se que quanto menor a cadeia aniônica maior os resultados de condutividade;
5. Quanto maior o teor de água presentes nos LIPs maior a condutividade iônica;
6. A viscosidade e densidade dos LIPs analisados apresentaram um comportamento decrescente com o aumento da temperatura. Quanto menor a cadeia aniônica maiores foram os resultados de viscosidade e densidade;
7. Os comportamentos físico-químicos foram semelhantes com os resultados da literatura;
8. As análises térmicas mostraram que o uso do LIPs é adequado para o processo de tingimento já que não há degradação dos LIPs nas temperaturas empregadas nos processos de tingimento;
9. Há uma tendência do aumento da solubilidade dos corantes nos LIPs sintetizados com o aumento da temperatura;



10. O comportamento semelhante da solubilidade do corante disperso em meio aos LIPs é observado em comparação com a água, ou seja, resultados melhores de solubilidade poderiam ser alcançados com temperaturas maiores;

11. Dentre os três corantes analisados o melhor resultado das medidas de solubilidade foi do corante ácido no LIP 2HEAPr.

Com base nos resultados obtidos, a simplicidade de síntese, o baixo custo, e os resultados prévios das medidas solubilidade dos corantes têxteis nos LIPs estudados, concluí-se que a substituição da água pelos LIPs na solubilização dos corantes na indústria têxtil possui um potencial muito promissor 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 nesse 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 promover a substituição da água no processo de tingimento têxtil e diminuir os impactos ambientais.
- Pesquisa sobre a reciclagem para a reutilização dos LIPs;
- Pesquisa sobre a viabilidade econômica dos LIPs no processo de tingimento da fibra têxteis.
- Pesquisar a utilização dos LIs na preparação ao tingimento (ex. lavagem)

## 8. PUBLICAÇÕES

Os trabalhos citados abaixo serão publicados em Anais de Congressos:

- i. “Tingimentos em fibras têxteis utilizando líquidos iônico como solvente em substituição da água”. BIGGI, A. B., CARDOZO-FILHO, L, MORAES, M. R., RIBEIRO, F. R. G., CROSCATO, G. S. 1º CONTEXMOD – Congresso Científico Têxtil e de Moda, 2013; São Paulo, SP.
- ii. “Tingimento com corante têxtil aplicando líquido iônico como solvente”. CROSCATO, G. S., SILV, C., RIBEIRO, F. R. G., BIGGI, A. B., MORAES, M. 1º CONTEXMOD – Congresso Científico Têxtil e de Moda, 2013; São Paulo, SP.
- iii. “Alternativa sustentável de tingimento têxtil com Líquido Iônico”. RIBEIRO, F. R. G., CABRAL, V. F., SILVA, C., ANDREAU, J., CARDOZO-FILHO, L., CROSCATO, G. S., BIGGI, A. B., MORAES, M. R. 4º Internacional Workshop Advances in Cleaner Production, 2013, São Paulo, SP.

## 9. REFERÊNCIAS

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

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.

ANDRADE, J. F. F.; SANTOS, L. F. Introdução à tecnologia têxtil. Rio de Janeiro: **CETIQT/SENAI**, v.3, pp.1-214, 1987.

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.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E.M.M. Manual de engenharia têxtil. **Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian**, v.2, pp.695-1634, 1984.

BARCELLOS, I., O.; ANDREAUS, J.; BATTISTI, A., M.; BORGES, J., K. **Polímeros**. v.18 n.3, 2008.

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

BONHOTE, P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 5, pp. 1168-1178, 1996.

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.

CARVALHO P. P.; ÁLVAREZ, V. H.; MACAHADO, J. J. B.; PAULY, J.; DARIDON, J. L.; MARRUCHO, I. M.; AZNAR, M.; COUTINHO, J. A. P. "High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid". **Journal of Supercritical Fluids**, pp. 99-107, 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.

CHEMBLINK – Banco de dados de produtos químicos. Disponível em: <http://www.chemblink.com/products>. **Corante ácido, disperso e reativo**. 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.

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.

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.**

EL SEOUD, O. A. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. **Biomacromolecules**, v. 8, pp. 2629-2647, 2007.

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.

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

FU, D. B.; SUN, X. W.; PU, J. J.; ZHAO, S. Q. et al. Effect of water content on the solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid bmim PF<sub>6</sub>. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, pp. 371-375, 2006.

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 tio<sub>2</sub> prepared in an ionic liquid. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 34, pp. 55-76, 2009.

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

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.

HAERENS, K.; VREESE P.; MATTHIJS, E.; PINOY, L.; BINNEMANS K.; BRUGGEN, B. Produção de líquidos iônicos por eletrodialise. **Journal: A separação e purificação de tecnologia**. Editora Elsevier. V. 97, pp. 90-95, 2012.

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

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.

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.

KESKIN , S.; KAYRAK-TALAY; D., AKMAN, A.; HORTAÇSU, Ö. "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications". **Journal of Supercritical Fluids** 43, 150-180, 2007.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, 78-82, 2002.

LANGE C. R., SCHENINI P. C. "Gestão Ambiental - Estudo de Caso em uma Indústria Têxtil de Blumenau-SC. **IX ENGEMA - Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente**, Curitiba, 2007.

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

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.

MALUF, E.; KOLBE, W. Dados Técnicos para a Indústria Têxtil. 2.ed. São Paulo: IPT – **Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**: ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2003.

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

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

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.

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

PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Revista Química Nova**, v. 26, p. 738-744, 2003.

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.

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.

SILVA, A. M. , LIMA, N.R. Avaliação do Reuso de Efluentes de uma Indústria Têxtil de Fortaleza-CE. **48º Congresso Brasileiro De Química CBQ Rio de Janeiro/RJ** 2008.

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, 2002.

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.

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.

WANG, M. Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9394-9405, Nov 2012.

Wasserscheid P.; Welton T. Ionic liquids in synthesis. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co**, pp.1-355, 2002.

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

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.

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

## APÊNDICE A

No apêndice A é apresentado os espectros da Ressonância Magnética Nuclear obtida a partir da síntese dos LIPs: 2HEAA, 2HEAPr, 2HEAB e 2HEAPe.

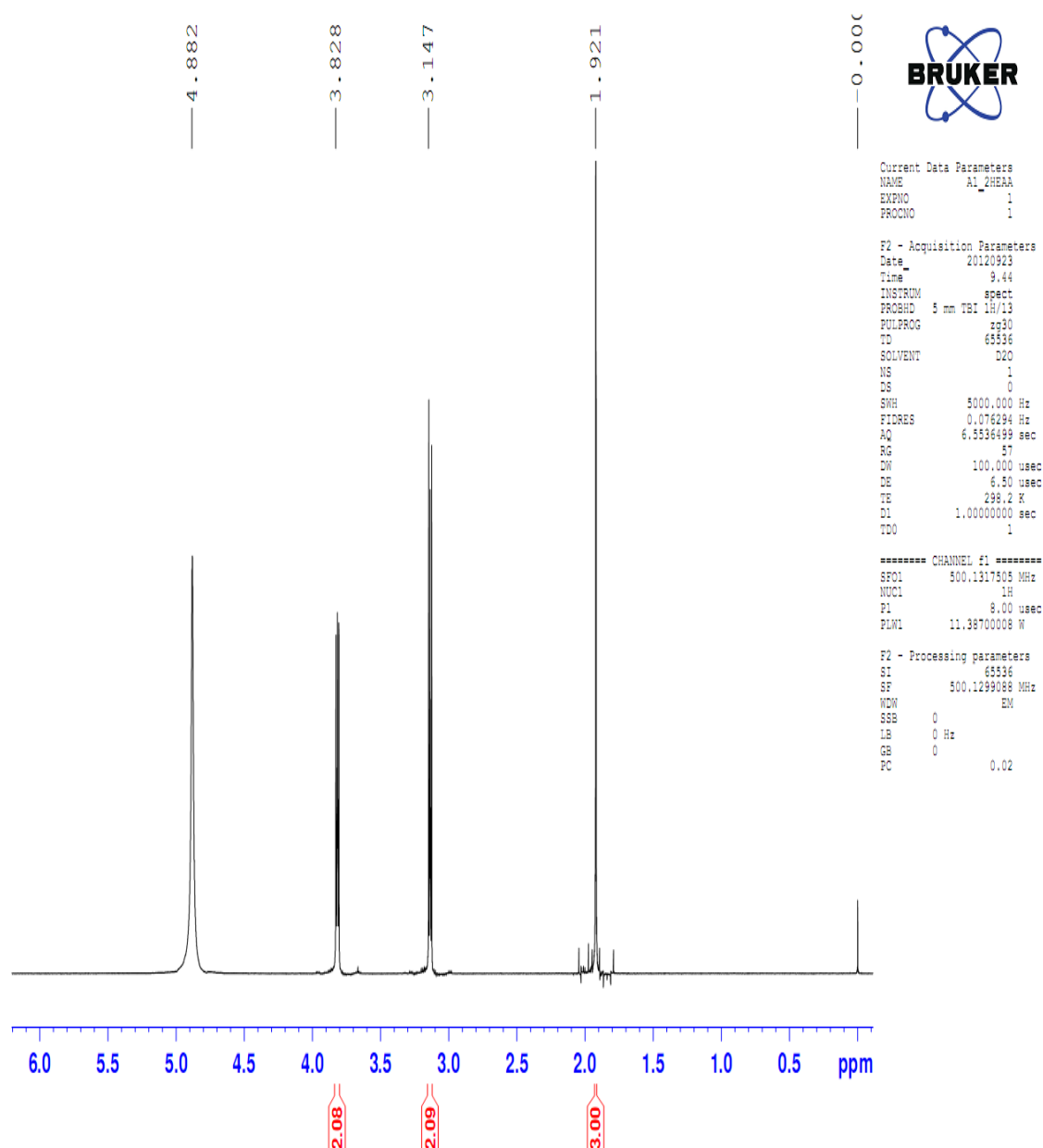


Figura A. 1. Representação gráfica do espectro de <sup>1</sup>H de A1-2HEAA

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Apendice A Figura A.1.) apresentou um singletto em  $\delta$  1,92 característico de hidrogênios metílicos de um carboxilato. Dois multipletos observados em  $\delta$  3,14 e  $\delta$  3,82 foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2' e H-3', alfa ao grupo amino e alfa ao grupo hidroxila, respectivamente.

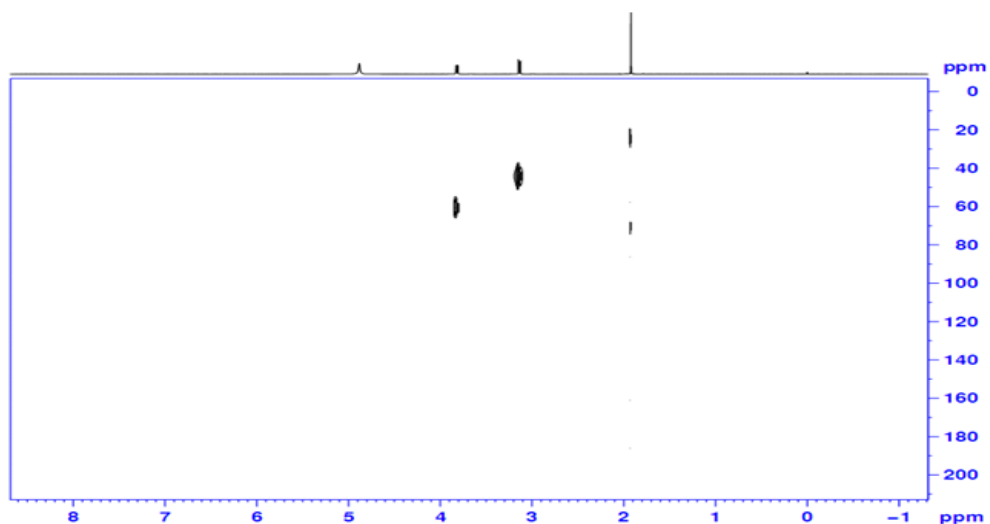


Figura A. 2 Representação gráfica do espectro de HSQC de A1-2HEAA

Os deslocamentos químicos dos carbonos C-2, C-2' e C-3' foram atribuídos através do experimento HSQC (Apendice A Figura A.2), que mostrou os seguintes valores  $\delta$  25, (C-2),  $\delta$  44,6 (C-2') e  $\delta$  60,5 (C-3').

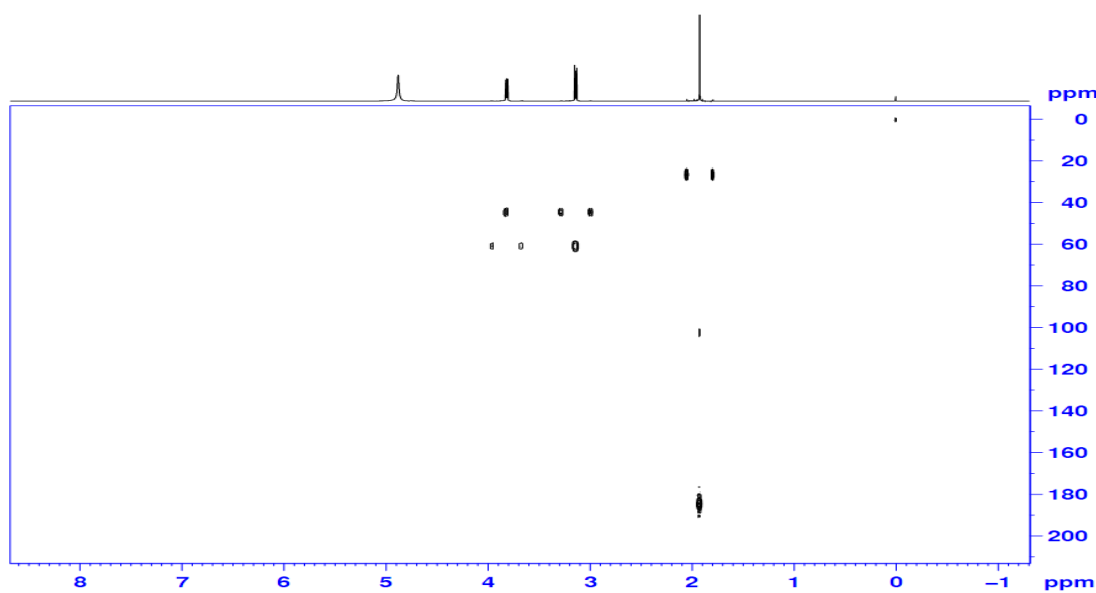


Figura A. 3 Representação gráfica do espectro de HMBC de A1-2HEAA

No espectro de HMBC (Apendice A Figura A.3.), os hidrogênios em  $\delta$  1,92 (H-2) mostraram correlação com um sinal em  $\delta$  184,6 a  ${}^2J$ , que foi atribuído à carboxila C-1. Ainda no HMBC, o sinal dos hidrogênios metilênicos em  $\delta$  3,14 (H-2') apresenta correlação com  $\delta$  60,5 (C-3').

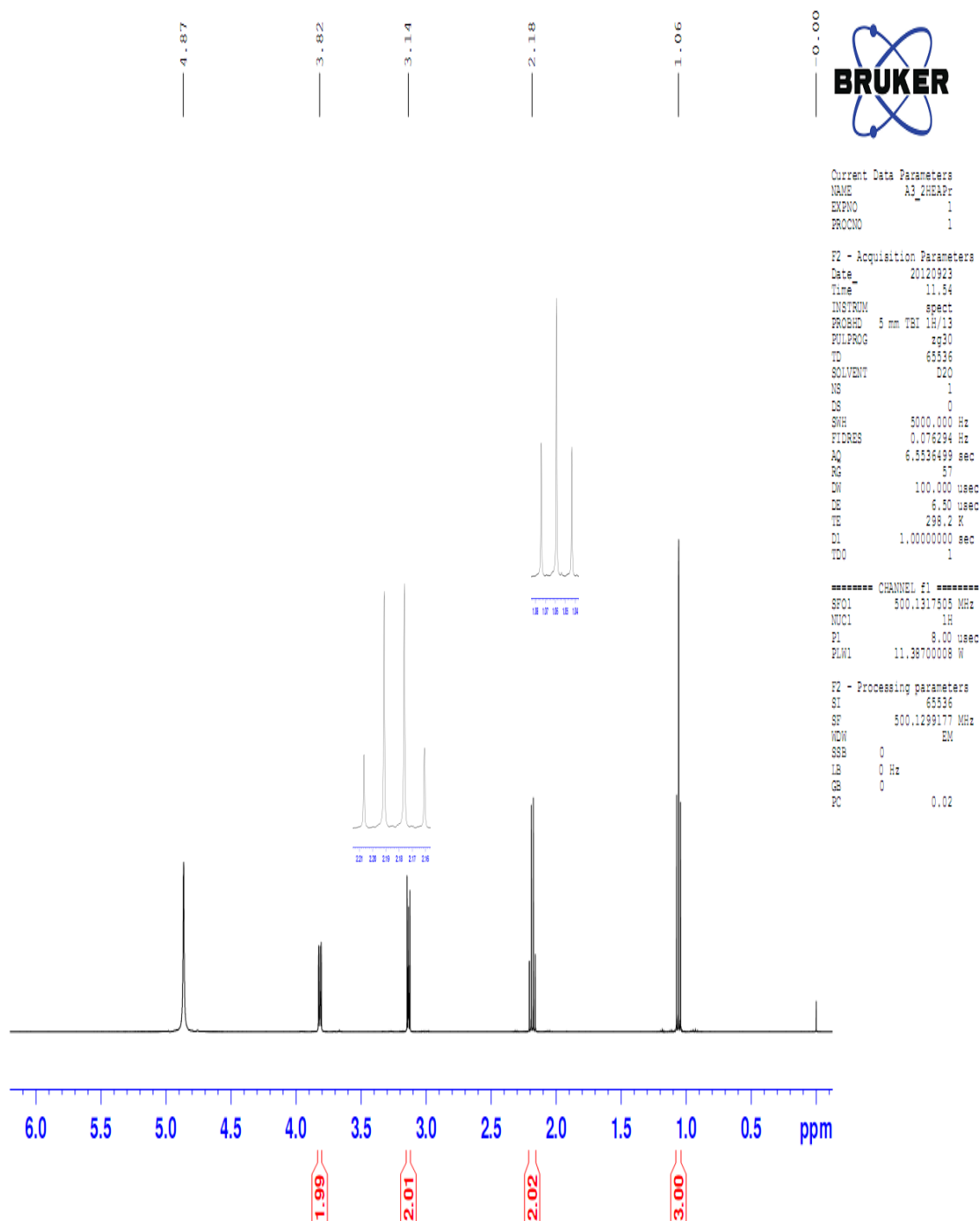


Figura A. 4. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de A3-2HEAPr

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Apendice A Figura A.4.), é possível observar dois sinais em  $\delta$  3,14 e  $\delta$  3,82, que foram atribuídos aos grupos metilênicos H-2' e H-3', alfa ao grupo amino e alfa ao grupo hidroxila, respectivamente. Os sinais observados e  $\delta$  1,06 como tripleto e  $\delta$  2,18 como quadrupeto, foram atribuídos aos hidrogênios metílicos beta e metilênicos alfa ao grupo carboxilato, respectivamente.

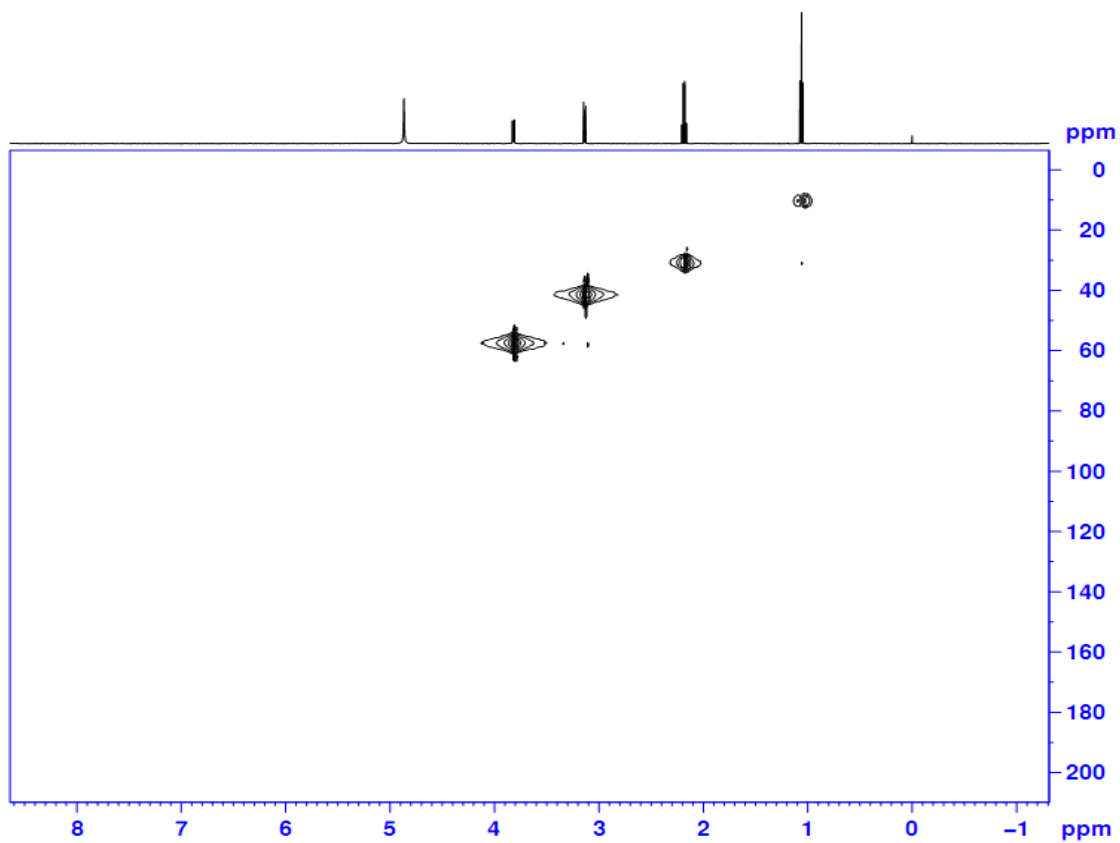


Figura A. 5. Representação gráfica do espectro de HSQC de A3-2HEAPr

Através da análise do espectro de HSQC (Apendice A Figura A.5.), foi possível atribuir os valores dos carbonos C-2 ( $\delta$  30,4), C-3 ( $\delta$  10,1), C-2' ( $\delta$  41,2) e C-3' ( $\delta$  57,5).

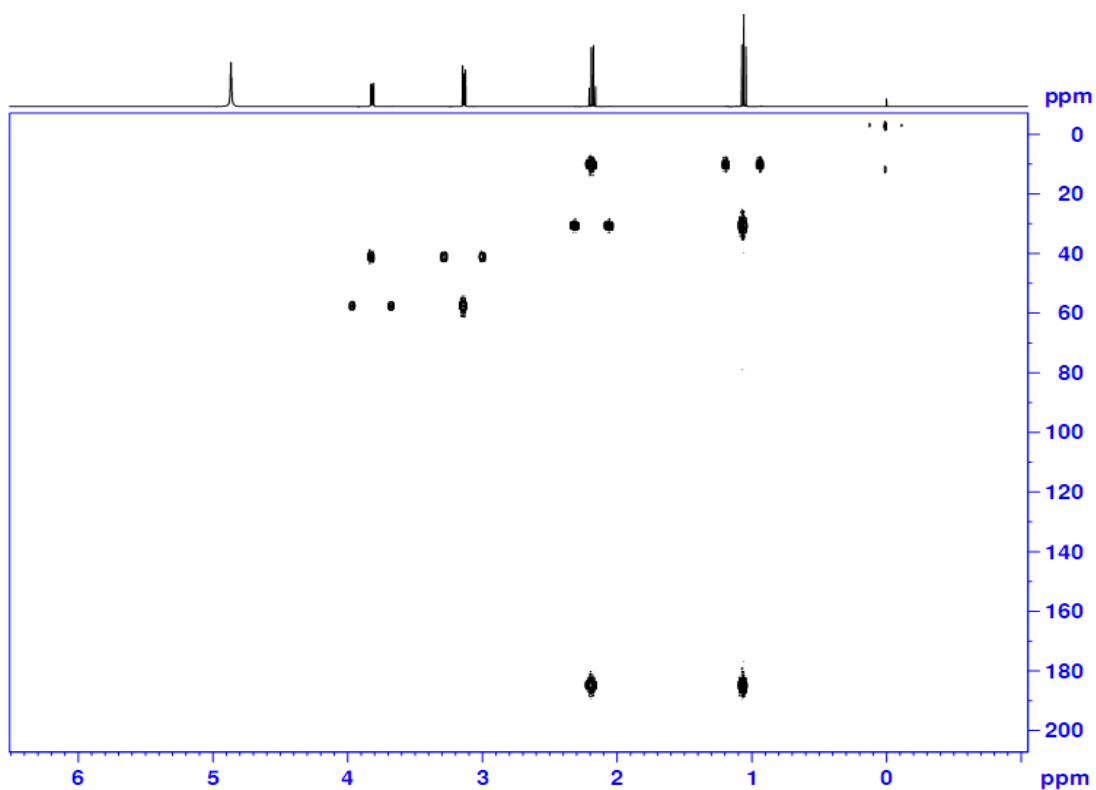


Figura A. 6 Representação gráfica do espectro de HMBC de A3-2HEAPr

O espectro de HMBC (Apendice A Figura A.6.), mostra a correlação dos hidrogênios H-2 ( $\delta$  2,18) com C-1 ( $\delta$  185,5) a  ${}_{2J}$  e C-3 ( $\delta$  10,1) a  ${}_{2J}$ , confirmando a atribuição dos valores de deslocamentos realizada para este grupo. É possível notar também a correlação dos hidrogênios metilênicos H-2' ( $\delta$  3,14) com C-3' ( $\delta$  57,5).

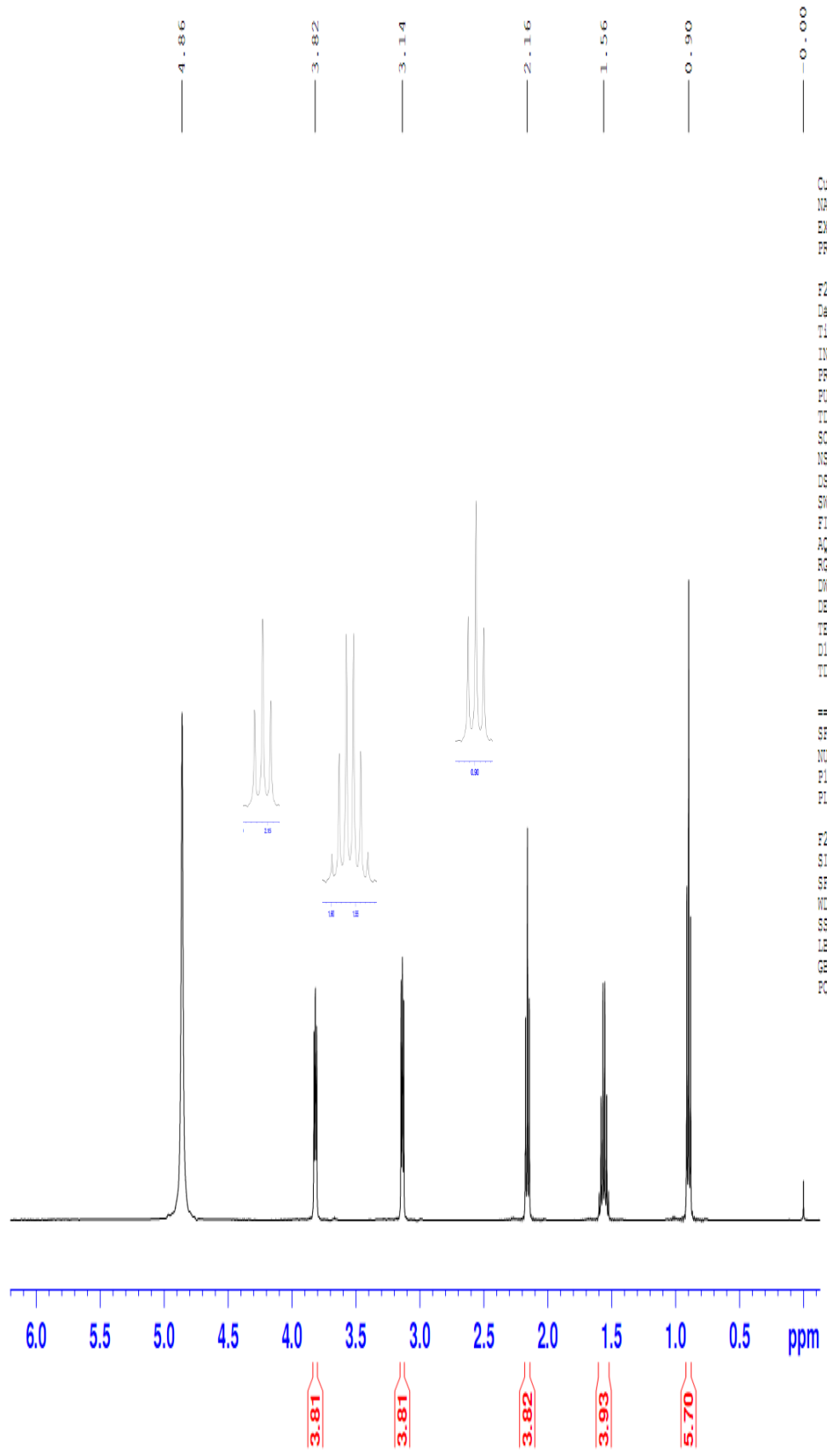


Figura A. 7. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de A2-2HEAB

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Apendice A Figura A.7.), observou-se dois multipletos em  $\delta$  3,14 e  $\delta$  3,82, que foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-2' e H-3', alfa ao grupo amino e alfa ao grupo hidroxila, respectivamente. Também foram observados sinais em  $\delta$  2,16 como tripleto, característicos de hidrogênios metilênicos alfa ao carboxilato, e  $\delta$  1,56 como sexteto, atribuído aos hidrogênios beta do carboxilato. Além do tripleto em  $\delta$  0,90 dos hidrogênios da metila gama ao grupo carboxilato.

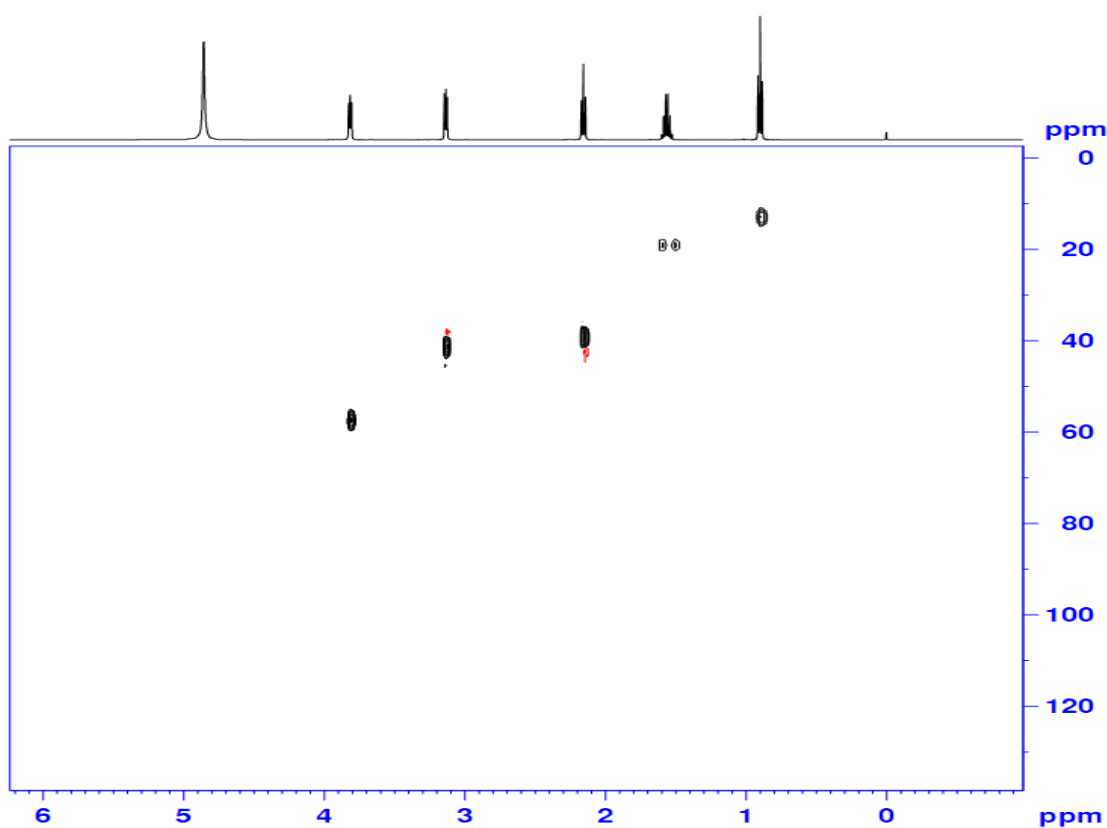


Figura A. 8. Representação gráfica do espectro de HSQC de A2-2HEAB

Os valores de carbono foram atribuídos através do espectro de HSQC (Apendice A Figura A.8.), no qual observou-se os sinais de  $\delta$  41,2 para C-2' e  $\delta$  57,3 para C-3'. Além dos carbonos alfa, beta e gama ao grupo carboxilato em  $\delta$  39,2 (C-2),  $\delta$  19,2(C-3) e  $\delta$  12,9 (C-4).



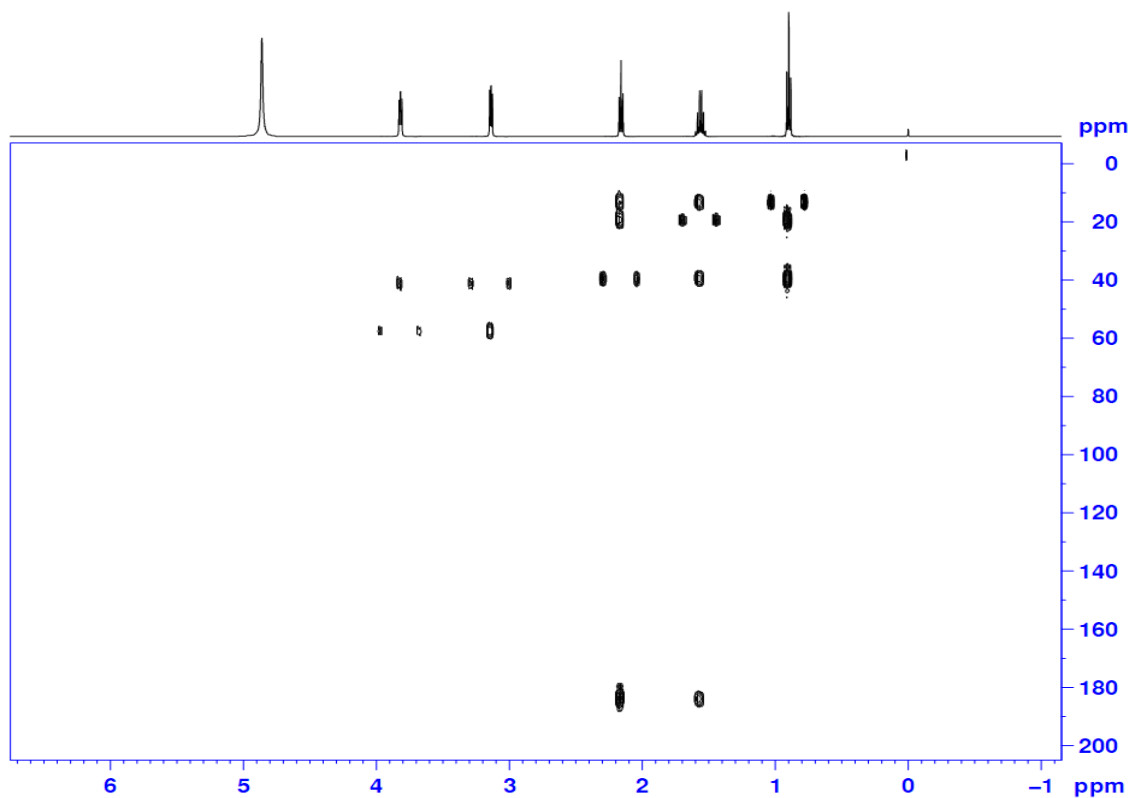


Figura A. 9. Representação gráfica do espectro de HMBC de A2-2HEAB

No HMBC (Apendice A Figura A.9.), a correlação dos hidrogênios H-2 ( $\delta$  2,16) com C-1 ( $\delta$  183,5) e C-3 ( $\delta$  19,2) a  ${}_2J$  e C-4 ( $\delta$  12,9) a  ${}_3J$ , confirmou a atribuição dos valores de deslocamentos realizada para este grupo.

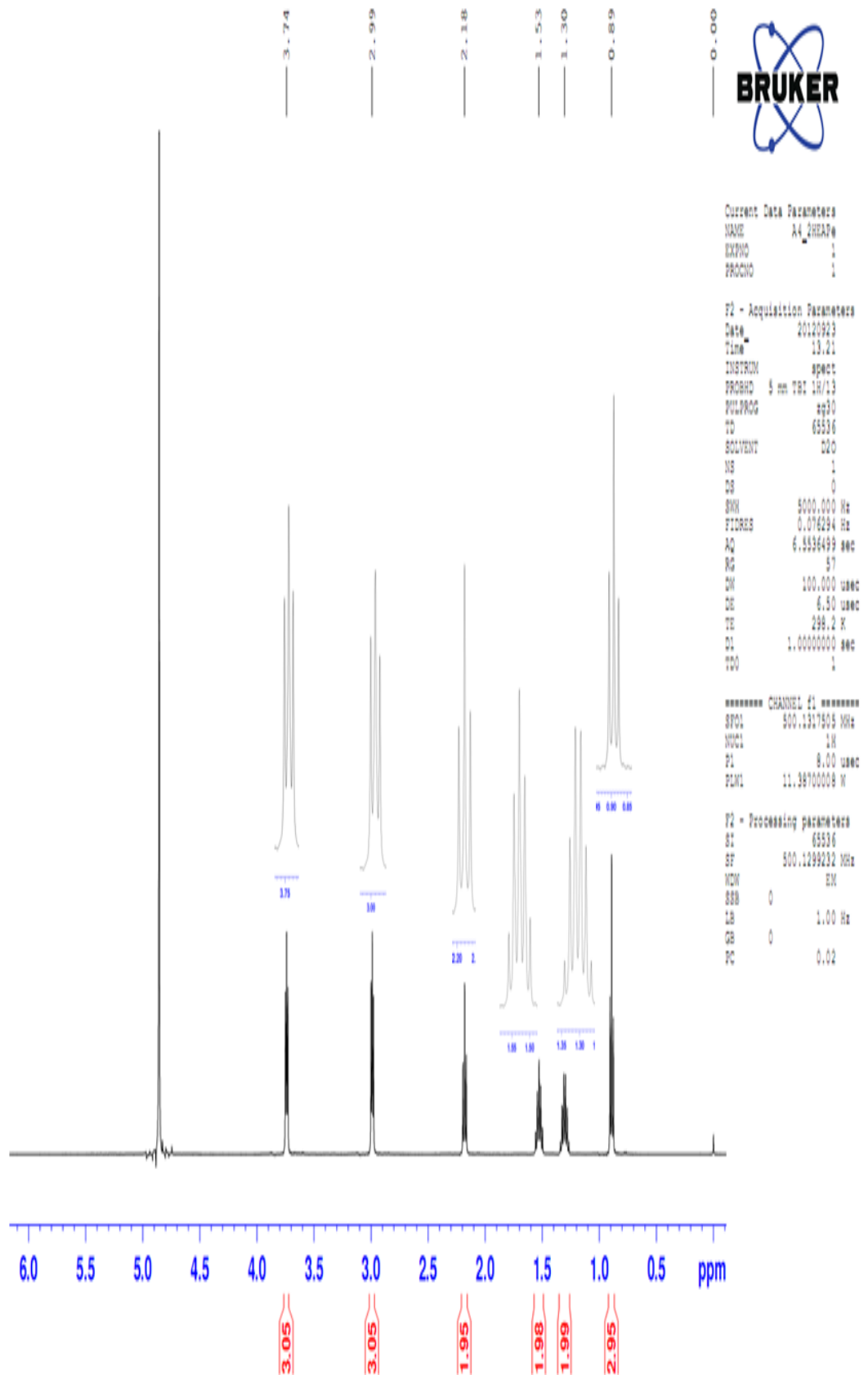


Figura A. 10. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de A4-2HEAPE.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Apendice A Figura A.10.) apresentou dois tripletos observados em  $\delta$  2,98 e  $\delta$  3,74 atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-2' e H-3', alfa ao grupo amino e alfa ao grupo hidroxila, respectivamente. Observou-se também um tripleto em  $\delta$  0,89 atribuído aos hidrogênios da metila terminal do grupo carboxilato, e um tripleto em  $\delta$  2,18 que foi atribuído aos hidrogênios metilênicos alfa a carboxila.

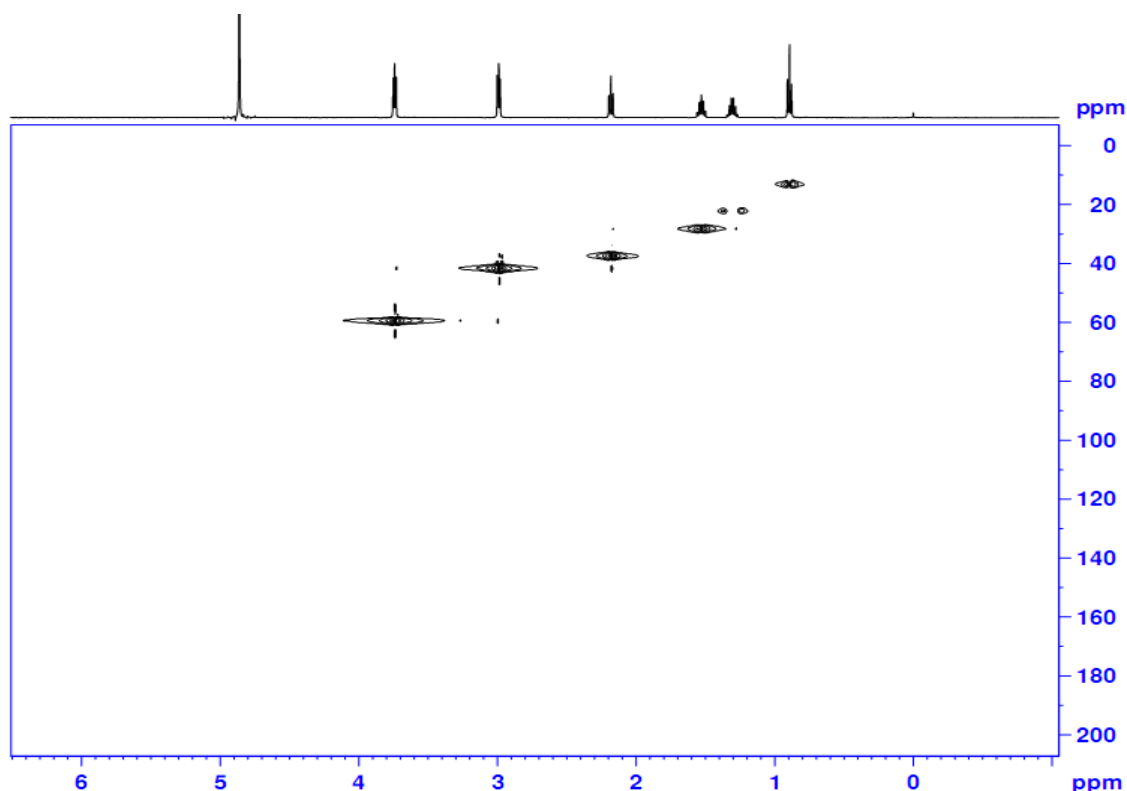


Figura A. 11. Representação gráfica do espectro de HSQC de A4-2HEAPe.

Os deslocamentos químicos dos carbonos foram atribuídos através do espectro de HSQC (Apendice A Figura A.11.), onde os valores de  $\delta$  41,2 e  $\delta$  57,5 correspondem aos carbonos C-2' C-3', respectivamente. Além dos carbonos alfa, beta e gama ao grupo carboxila em  $\delta$  36,7 (C-2),  $\delta$  27,5 (C-3) e  $\delta$  21,4 (C-4).

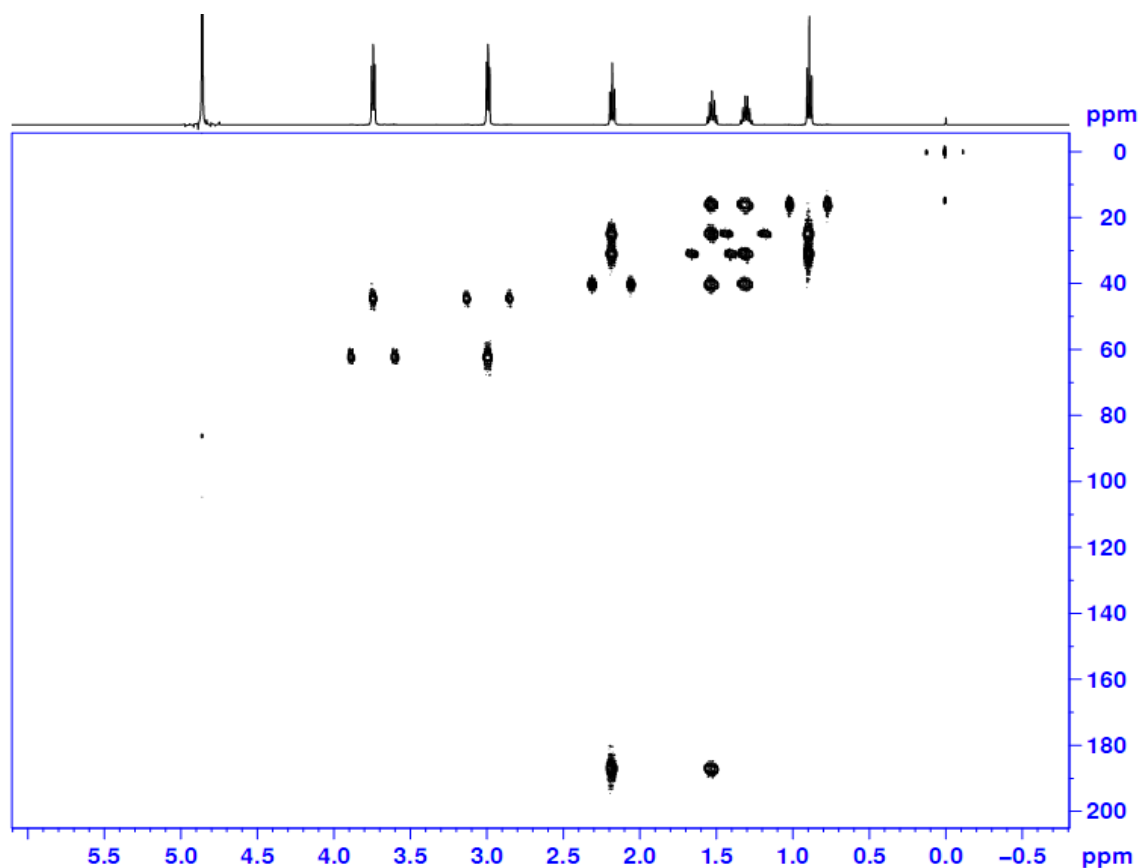


Figura A. 12. Representação gráfica do espectro de HMBC de A4-2HEAPe

A correlação dos hidrogênios H-2 ( $\delta$  2,18) com o sinal em  $\delta$  184,5 a  ${}_2J$  possibilitou a atribuição do deslocamento de C-1. No espectro HMBC (Apendice A Figura A.12.) também foi possível notar a correlação dos hidrogênios metílicos H-5 ( $\delta$  0,89) com C-4 ( $\delta$  21,4) a  ${}_2J$  e C-3 ( $\delta$  27,5) a  ${}_2J$ .

## APÊNDICE B

No apêndice B, são apresentados os resultados experimentais obtidos neste estudo referente à análise térmica: TG dos LIs sintetizados.

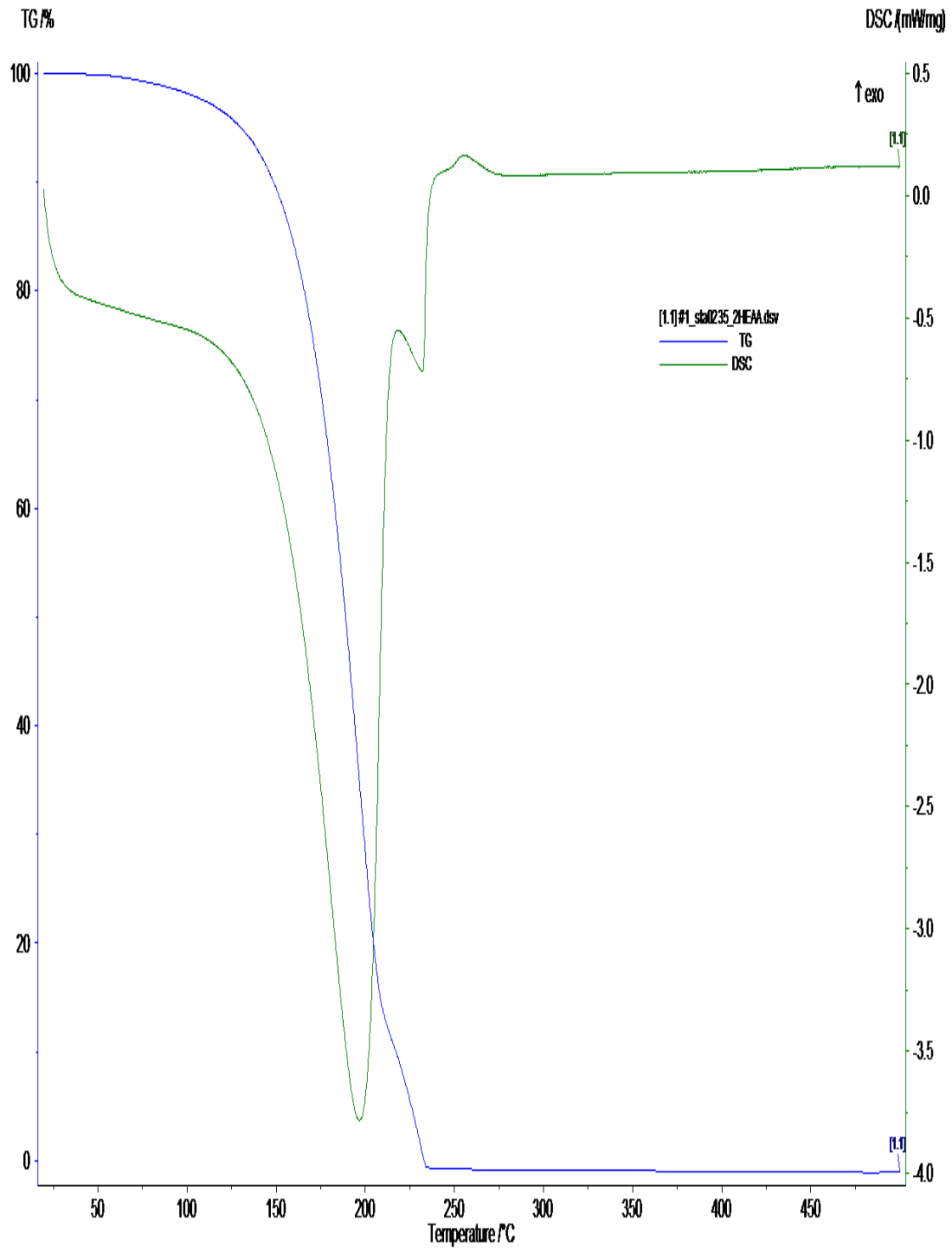


Figura B. 1. Termograma do LIP 2HEAA

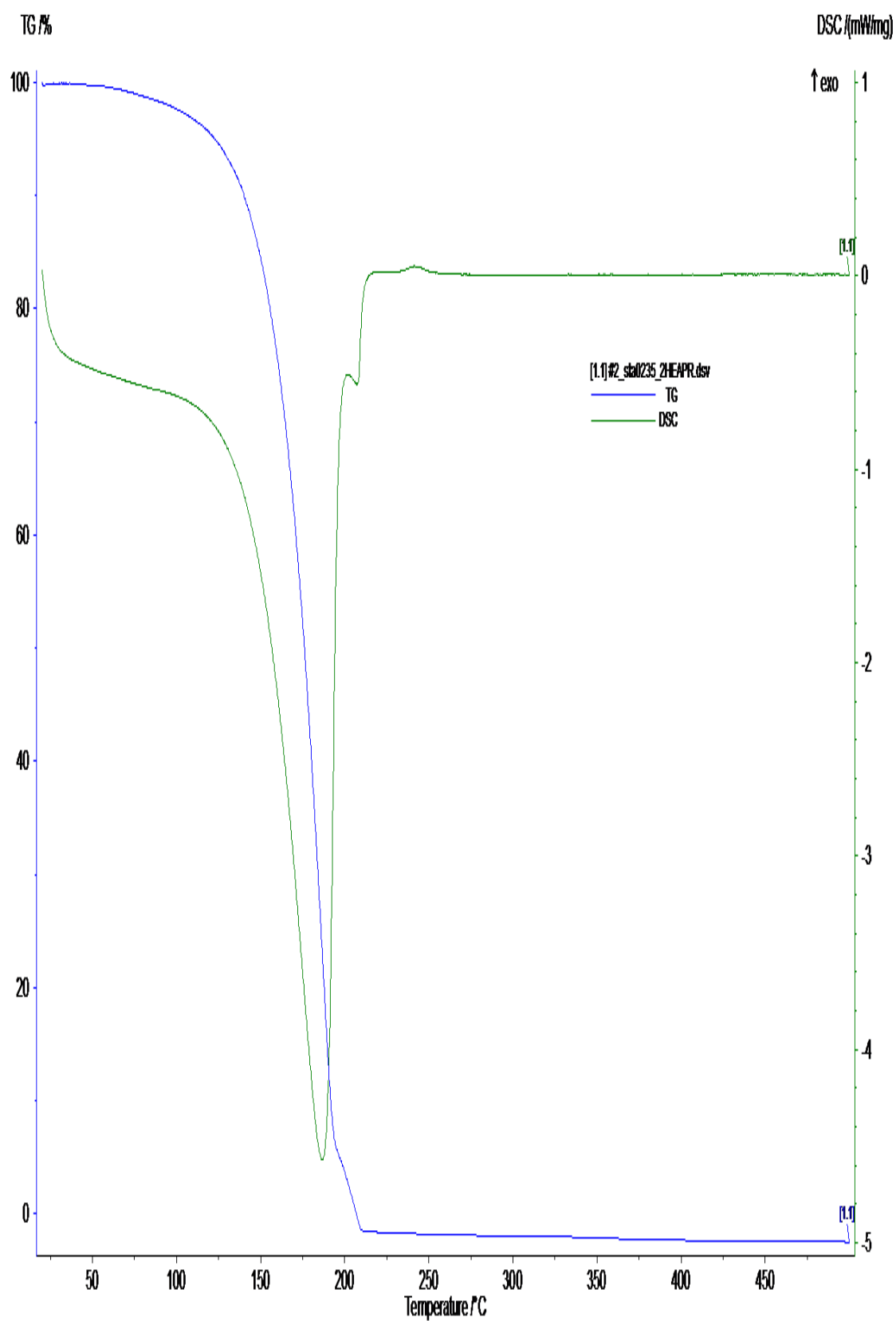


Figura B. 2. Termograma do LIP 2HEAPr

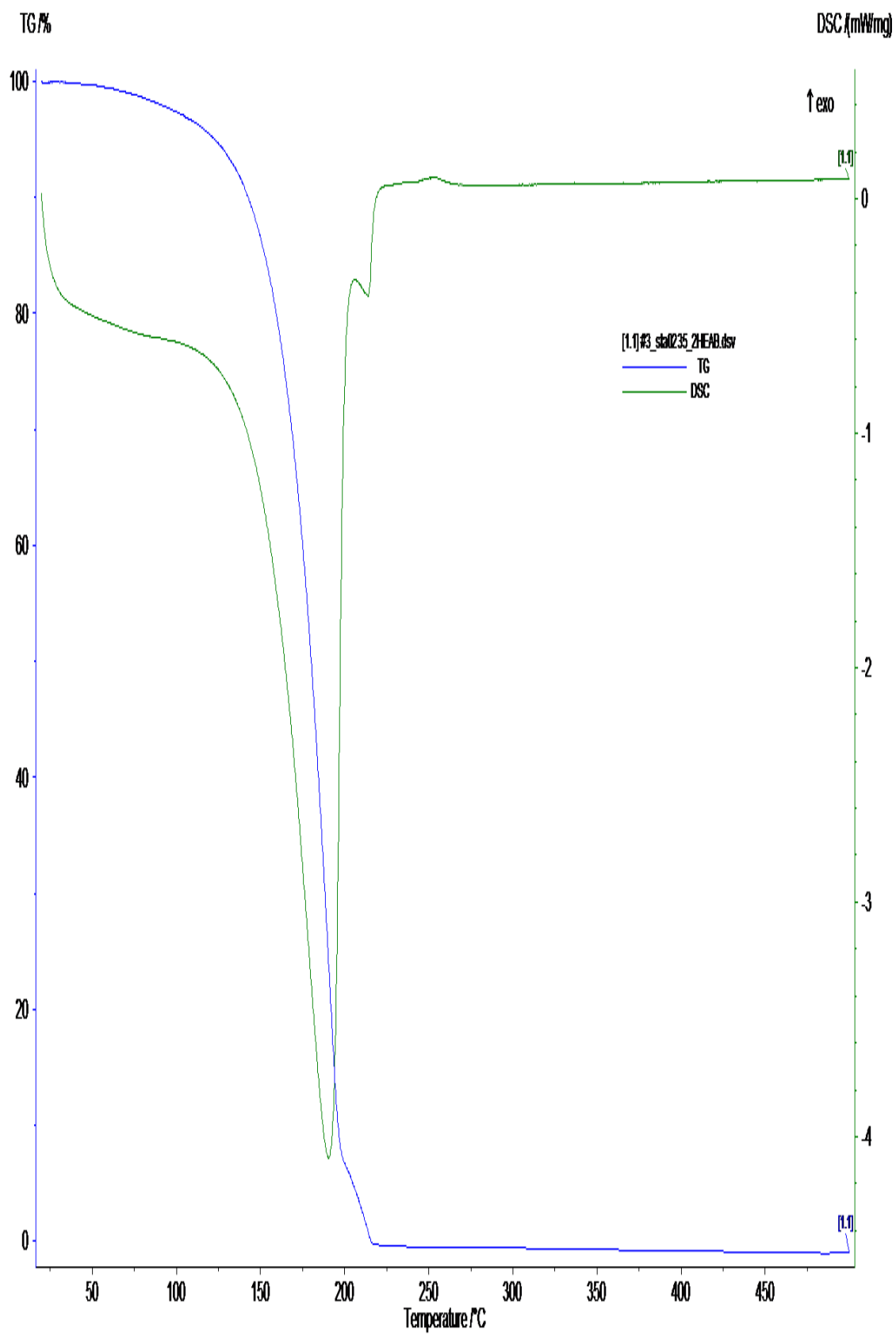


Figura B. 3. Termograma do LIP 2HEAB

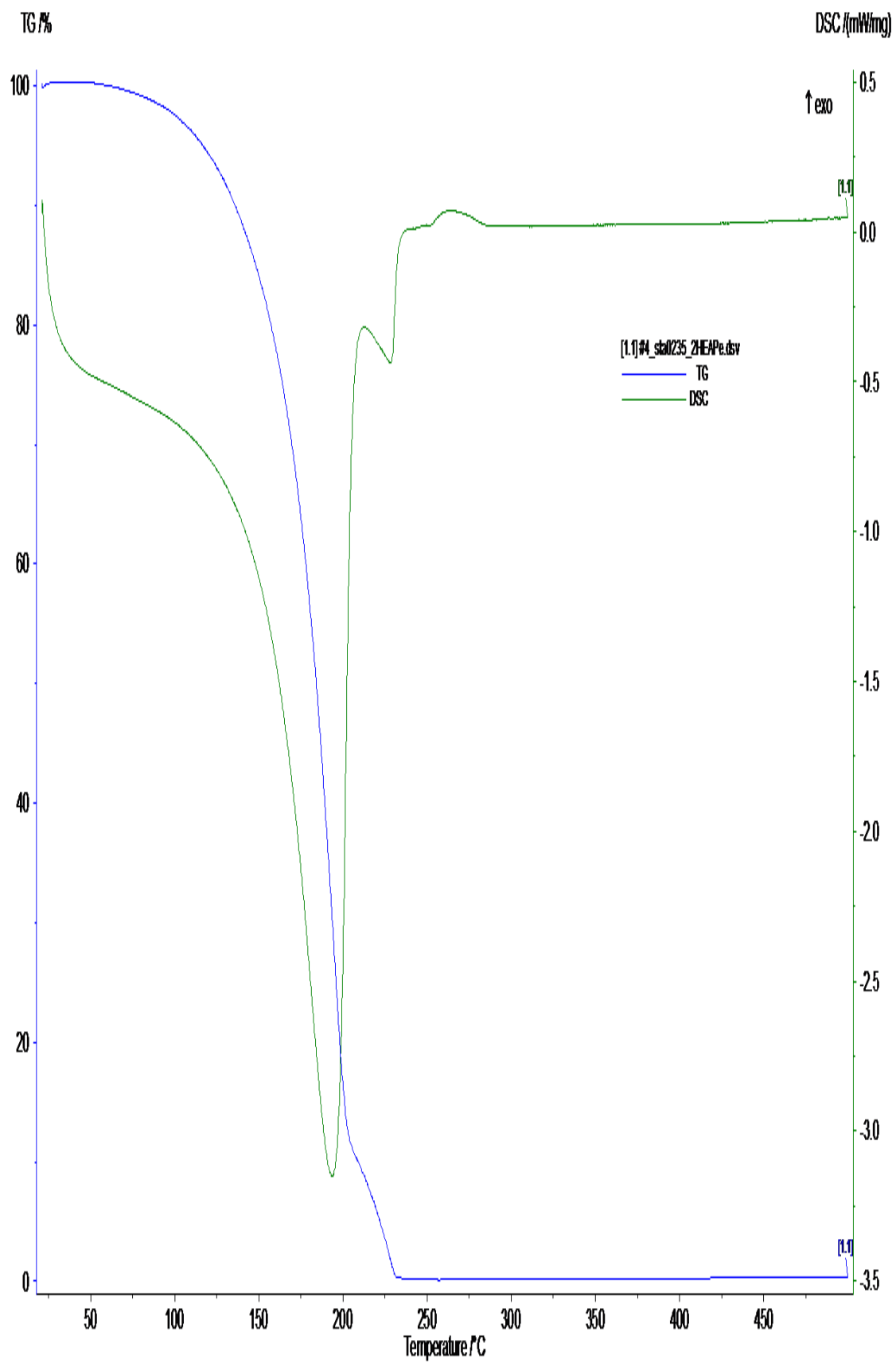


Figura B. 4. Termograma do LIP 2HEAPe.



## APÊNDICE C

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

Tabela C. 1. Condutividade iônica

T/C	2HEAA Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	2HEAPr Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	2HEAB Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	2HEAPe Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
25	212	255	135	242
30	393	320	235	342
35	583	464	327	434
40	873	643	469	576
45	1175	880	626	733
50	1455	1159	820	927
55	1817	1526	1061	1168
60	2310	1899	1332	1409
65	2890	2220	1653	1680
70	3580	2740	1985	2001
75	4340	3250	2370	2333
80	5340	3850	2860	2718

Fonte: Elaborado pela autora.

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

Temperatura (°C)	2HEAPe	2HEAPe
	Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) IGLESIAS, 2010	Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
25	239.6	242
35	453.4	434
45	632.6	733
55	910.8	1168
65	1202.9	1680

Fonte: Elaborado pela autora.

## APÊNDICE D

No apêndice D, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente à densidade dos LIPs sintetizados.

Tabela D. 1. Densidade dos líquidos iônicos

<b>T(°C)</b>	<b>2HEAA</b>	<b>2HEAPr</b>	<b>2HEAB</b>	<b>2HEAPe</b>
<b>20</b>	1,15519	1,11506	1,07797	1,04752
<b>25</b>	1,15242	1,11210	1,074965	1,04450
<b>30</b>	1,14963	1,10912	1,07192	1,04149
<b>35</b>	1,14684	1,10613	1,068835	1,03848
<b>40</b>	1,14402	1,10304	1,065775	1,03545
<b>45</b>	1,14121	1,10004	1,062715	1,03241
<b>50</b>	1,13842	1,09705	1,059635	1,02937
<b>55</b>	1,13563	1,09403	1,056525	1,02631
<b>60</b>	1,13281	1,09098	1,05338	1,02325
<b>65</b>	1,12996	1,08790	1,0502	1,02018
<b>70</b>	1,12709	1,08480	1,046985	1,01710
<b>75</b>	1,12419	1,08166	1,043755	1,01401
<b>80</b>	1,12126	1,07849	1,04048	1,01089

## APÊNDICE E

No apêndice E, são apresentados os resultados experimentais obtidos referente à viscosidade dos LIs sintetizados.

Tabela E. 1 Dados experimentais de Viscosidade em função da temperatura e teor de água para os líquidos iônicos sintetizados

Líquido Iônico	Viscosidade, $\mu\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
2HEAA	-	683,068468	355,175619	200,095845	120,970386
2HEAPr	-	-	344,404317	197,773082	123,580406
2HEAB	-	430,757503	237,221486	109,01276	71,3021775
2HEAPe	316,97908	187,832532	116,159838	76,2099894	51,7279365