

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

**GILSON DOS SANTOS CROSCATO**

**Tingimento de materiais têxteis de fibra natural celulósica com corante reativo, utilizando líquidos iônicos práticos como solvente**

**Maringá  
Paraná – Brasil  
Junho de 2017**

**GILSON DOS SANTOS CROSCATO**

**Tingimento de materiais têxteis de fibra natural celulósica com corante reativo, utilizando líquidos iônicos próticos como solvente**

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

**Maringá**

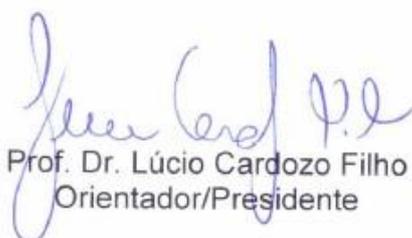
**Paraná – Brasil**

**Junho de 2017**

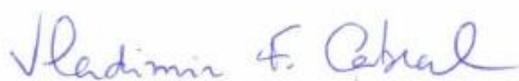
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Gilson dos Santos Croscato perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 30 de junho de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Membro



Prof.ª Dr.ª Andresa Carla Feihrmann  
Membro



Prof. Dr. Willyan Machado Giufrida  
Membro



Prof.ª Dr.ª Silvana Mattedi e Silva  
Membro

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

C949t Croscato, Gilson dos Santos  
Tingimento de materiais têxteis de fibra natural  
celulósica com corante reativo, utilizando líquidos  
iônicos próticos como solvente/ Gilson dos Santos  
Croscato. -- Maringá, 2017.  
117 f. : tabs., figs.

Orientador: Prof.º Dr.º Lúcio Cardozo Filho.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,  
Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação  
Engenharia Química, 2017.

1. Líquido iônico. 2. Corante reativo. 3. Fibra  
têxtil. I. Cardozo Filho, Lúcio, orient. II.  
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia,  
Programa de Pós-Graduação Engenharia Química. III.  
Título.

CDD 21.ed. 677

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo seu amor eterno nos bons e maus momentos da minha vida e permitido saúde na conclusão deste trabalho.

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

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

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

Agradeço em especial à companheira de grupo Fábria Ribeiro, aos amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica Hellen, Willyan e Leandro, obrigado pelo auxílio em momentos de dificuldade, por compartilharem seus conhecimentos e experiências, pela convivência e pela amizade.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>15</b>
<b>1.INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1. Objetivo Geral	18
1.2. Objetivos Específicos	18
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>19</b>
2.1. Indústria Têxtil	19
2.2. Fibras Têxteis	21
2.2.1 Algodão	23
2.3. Tingimento de materiais têxteis	23
2.4. Corantes Têxteis	24
2.4.1. Corante Reativo	26
2.4.2 Reação por adição nucleofílica	28
2.4.3 Reação por Substituição Nucleofílica	29
2.5. Cationização	30
2.6 Colorimetria	30
2.6.1. Equação de Kubelka Munk	32
2.7 Espectrofotometria	32
2.8 Líquidos Iônicos: Histórico e aplicação	34
2.9 Estruturas e formação dos LIs	39
2.10 Características e propriedades dos LIs	39
2.10.1 Ponto de Fusão dos Líquidos Iônicos	40
2.11 Toxicidade	41
2.12 Ionicidade	43
2.13 Viscosidade	44
2.14 Análise Termogravimétrica	45

2.15 Densidade .....	45
2.16 Condutividade.....	46
2.17 Teor de Água .....	47
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
3.1. Materiais Utilizados.....	49
3.2. Planejamento experimental .....	49
3.3 Avaliação estatística dos resultados.....	51
3.4 Síntese dos Líquidos Iônicos.....	51
3.5 Purificação de Líquidos Iônicos.....	53
3.6 Preparação do Tecido (Malha).....	53
3.6.1 Alvejamento do Tecido .....	54
3.6.2 Cationização do Tecido .....	54
3.7 Tingimento do Tecido .....	54
3.8 Identificação e caracterização do líquido iônico.....	56
3.8.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	56
3.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
3.8.3. Microscopia e espectroscopia Infravermelho.....	57
3.9. Análise da Cor .....	57
3.10. Teste de Solidez.....	58
3.11. Procedimento de Reuso .....	59
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>60</b>
4.1 Caracterizações dos líquidos iônicos próticos.....	60
4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear .....	60
4.2. Avaliação morfofisiológica da fibra .....	62
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
4.2.2. Microscopia e Infravermelho.....	64
4.3. Tingimento com líquidos iônicos próticos e análise de variáveis .....	66
4.3.1. Tingimento líquido iônico 2HEAA .....	67
4.3.2. Tingimento líquido iônico 2HEAPr .....	69
4.3.3. Tingimento líquido iônico 2HEAB .....	70

4.4. Avaliação do efeito da temperatura no tingimento com LIPs (T °C). __	73
4.5. Tingimento com LIPs, variável tempo (t) _____	75
4.6. Tingimento com LIPs, variável concentração do corante (%). _____	78
4.7. Solidez do tingimento _____	81
4.8. Reuso do líquido iônico _____	82
4.9. Avaliação estatística dos resultados (ANOVA) .....	83
4.9.1. Análise estatística do LIP 2HEAA.....	83
4.9.2. Análise estatística do LIP 2HEAPr.....	86
4.9.3. Análise estatística do LIP 2HEAB.....	88
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES _____</b>	<b>91</b>
5.1 Sugestões _____	93
<b>6. PUBLICAÇÕES _____</b>	<b>94</b>
<b>7. REFERÊNCIAS _____</b>	<b>97</b>
<b>8. APÊNDICE _____</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE A – Espectros de RMN (Ressonância Magnética nuclear) ____</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE B – Análise estatística dos LIPs, médias marginais e gráfico da probabilidade normal dos resíduos. _____</b>	<b>109</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Correlação de afinidade química (tintorial) entre algumas fibras têxteis e corantes têxteis .....	26
Tabela 2.2 Informações técnicas do corante C.I. <i>Yellow Reactive 176</i> .....	27
Tabela 2.3 de intensidade de cor (K/S) dos tingimentos com LIP. ....	38
Tabela 2.4 Ponto de fusão de alguns sais contendo ânion cloreto.....	40
Tabela 2.5 Índice de mutagenicidade (MI) e razão de atividades mutagênicas (RAM) com as cepas de teste TA98 de <i>s. typhimurium</i> a 5 $\mu$ L / placa com e sem ativação metabólica S9 para todos os LIPs. ....	42
Tabela 2.6 Índice de mutagenicidade (MI) e razão de atividades mutagênicas (RAM) com as cepas de teste TA100 de <i>s. typhimurium</i> a 5 $\mu$ L / placa com e sem ativação metabólica S9 para todos os LIPs. ....	43
Tabela 2.7 Viscosidade em função da temperatura LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB .....	45
Tabela 2.8 Densidades dos líquidos iônicos.....	46
Tabela 2.9 Condutividade iônica dos LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB .....	46
Tabela 3.1 Compostos químicos utilizados para síntese dos LIs e Tingimento.....	49
Tabela 3.2 Fatores e níveis utilizados nos tingimentos para cada LIP.....	50
Tabela 3.3 Matriz do planejamento experimental. ....	51
Tabela 4.1 Resultados de RMN do LI 2HEAA .....	60
Tabela 4.2 Resultados de RMN do LI 2HEAPr.....	61
Tabela 4.3 Resultados de RMN do LI 2HEAB .....	62
Tabela 4.4 Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil algodão.....	65
Tabela 4.5 Resultados de K/S obtidos a partir da equação de Kubelka Munk com as variáveis propostas.....	67
Tabela 4.6 Parâmetros de solidez de cor dos tingimentos com LIP amostra.....	81
Tabela 4.7 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAA. ....	83
Tabela 4.8 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAA.....	84
Tabela 4.9 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAA .....	85
Tabela 4.10 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAPr.....	86
Tabela 4.11 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAPr .....	87
Tabela 4.12 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAPr.....	88

Tabela 4.13 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAB. ....	<b>88</b>
Tabela 4.14 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAB .....	<b>90</b>
Tabela 4.15 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAB.....	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura da cadeia produtiva têxtil e de confecção.....	20
Figura 2.2 Consumo Industrial no Brasil de fibras e filamentos têxteis no período de 2000 até 2015). .....	22
Figura 2.3 Unidades de celobiose – Celulose do algodão .....	23
Figura 2.4 Estrutura Molecular do Corante C.I. <i>Yellow Reactive 176</i> .....	27
Figura 2.5 Reação por adição Nucleofílica.....	28
Figura 2.6 Anel Triazínico e esquema de reação do corante reativo .....	29
Figura 2.7 Corte transversal fibra de algodão com representação iônica .....	30
Figura 2.8 Esquema de Cores no sistema CIELab .....	31
Figura 2.9 Espectro FTIR para o Algodão .....	33
Figura 2.10 Evolução de publicações em líquidos iônicos .....	34
Figura 2.11 Modelo de separação e extração do LI .....	37
Figura 2.12 Estruturas mais comuns de cátions e ânions que formam os LIs.....	39
Figura 2.13 Esquema que ilustra o postulado lamelar ou micelar da fase Líquido/Cristal do LIP m-2-HEAB. ....	48
Figura 3.1 Estrutura molecular em que R é o grupo alquil presente no ácido orgânico: Ácido acético (R= Me), ácido propiônico (R= Et) e butanóico (R= n-Pr) . .....	52
Figura 3.2 Aparato experimental utilizado para síntese dos LIPs: (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 termostarizado, (7) agitação magnética. ....	53
Figura 3.3 Copo de inox e equipamento de tingimento .....	55
Figura 3.4 Microscópio de Eletrônico de Varredura - UEM .....	57
Figura 3.5 Microscópio e Infravermelho FTIR-ATR.....	57
Figura 3.6 Foto ilustrativa do espectrofotômetro Datacolor 500 <sup>TM</sup> .....	58
Figura 4.1 Representação estrutura química do LI 2HEAA.....	60
Figura 4.2 Representação da estrutura química do LI 2HEAPr.....	61
Figura 4.3 Representação estrutura química do LI 2HEAB.....	62
Figura 4.4 MEV da Fibra de algodão antes e após processo de cationização e tingimento, LIP 2HEAA.....	63

Figura 4.5 Espectro FTIR-ATR para o tingimento com Líquido Iônico a 60°C, fibra cationizada e fibra de algodão.....	64
Figura 4.6 Análise Microscópica do perfil do tecido antes e após o processo de tingimento.....	65
Figura 4.7 Espectro de reflectância do tecido tingido com o corante <i>reativo Yellow 176</i> utilizando os LIPs, 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB na temperatura de 60°C, tempo de 60 minutos e 2% corante.....	66
Figura 4.8 Valores de K/S para o LIP 2HEAA .....	67
Figura 4.9 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAA .....	68
Figura 4.10 Valores de K/S para o LIP 2HEAPr .....	69
Figura 4.11 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAPr .....	70
Figura 4.12 Valores de K/S para o LIP 2HEAB .....	71
Figura 4.13 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAB .....	72
Figura 4.14 Valores de K/S considerando a variável temperatura 30°C .....	73
Figura 4.15 Valores de K/S considerando a variável temperatura 60°C. ....	74
Figura 4.16 Valores de K/S considerando a variável temperatura 90°C. ....	75
Figura 4.17 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 30 minutos.....	76
Figura 4.18 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 60 minutos.....	77
Figura 4.19 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 90 minutos.....	78
Figura 4.20 Valores de K/S considerando a concentração do corante 1%. ....	79
Figura 4.21 Valores de K/S considerando a concentração do corante 2% . ....	80
Figura 4.22 Valores de K/S considerando a concentração do corante 3%. ....	80
Figura 4.23 K/S comparativo do LI 2HEAA entre o 1º tingimento e o LI de reuso	82
Figura 4.24 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAA.....	84
Figura 4.25 Valores previstos <i>versus</i> valores observados para o LIP 2HEAA .....	85
Figura 4.26 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAPr.....	86
Figura 4.27 Valores previstos <i>versus</i> valores observados para o LIP 2HEAPr. ....	87
Figura 4.28 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAB.....	89
Figura 4.29 Valores previstos <i>versus</i> valores observados para o LIP 2HEAB. ....	89

## RESUMO

CROSCATO, Gilson dos Santos, Universidade Estadual de Maringá, Junho de 2017. Tingimento de materiais têxteis de fibra natural celulósica com corante reativo, utilizando líquidos iônicos próticos como solvente. Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

O setor têxtil é um dos mais importantes da economia mundial, por outro lado os processos aplicados na fabricação têm gerado profundo questionamento principalmente na utilização de recursos como a água, químicos e a poluição gerada ao ambiente. Neste contexto os desenvolvimentos de novas tecnologias sustentáveis veem de encontro à necessidade de processos inovadores. A área de tratamento têxtil ocupa um papel importante no setor, inovações como nas áreas de resinas, nano-tecnologia e tingimentos alternativos ganham destaque, como exemplo o processo de tingimento utilizando fluídos supercríticos. Com esta visão, este trabalho teve como objetivo realizar tingimentos em um tecido de fibra de algodão utilizando líquidos iônicos próticos (LIPs). O tecido usado foi elaborado em uma estrutura de malha com contextura *meia malha* 100% algodão, que recebeu um tratamento com cationizador a base de polímeros sintéticos. Nos experimentos foram usados 3 LIPs, tendo como objetivo, ser veículo de interação entre o corante *Color Index (CI) Yellow Reactive 176* e o tecido em substituição a água. Os LIPs aplicados no processo foram obtidos por reação ácido/base de Brönsted onde se manteve a base etanolamina para os 3 LIPs e variou-se a cadeia aniônica com os ácidos acético, propanóico e butanóico formando os seguintes LIPs: *acetato de 2 hidroxietilamônio (2HEAA)*, *propanoato de 2 hidroxietilamônio (2HEAPr)* e *butanoato de 2 hidroxietilamônio (2HEAB)*. Os LIPs foram caracterizados por RMN (Ressonância Magnética Nuclear). O planejamento de experimento adotado para o tingimento foi um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central em triplicata observando as seguintes variáveis de processo: tempo, temperatura e concentração do corante. A avaliação do processo se determinou pela definição da intensidade da cor medida via espectrofotômetro tendo como parâmetro a equação de Kubelka Munk (K/S), que avalia a reflectância da cor. Teste de solidez do corante no tecido e a reutilização do líquido iônico foram investigados, além de outras análises para avaliar o comportamento do tecido no

processo de tingimento, como danos na estrutura da fibra, toque do tecido e alterações no polímero de celulose. Os resultados mostraram a possibilidade de tingimento de corante reativo usando líquidos iônicos como solventes, as análises apresentaram bons resultados de absorção do corante no tecido, fixação da cor indicado pelo teste de solidez e a possibilidade de reutilização do LIP.

**Palavras-chave:** *Líquido iônico, Corante reativo, Fibra têxtil*

## ABSTRACT

CROSCATO, Gilson dos Santos, State University of Maringá, June 2017. Dyeing of natural cellulosic textile materials with reactive dye, using Ionic Liquids as a solvent. Advisor: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

The textile sector is one of the most important in the world economy, on the other hand the processes applied in manufacturing have generated deep questioning mainly in the use of resources such as water, chemicals and pollution generated to the environment. In this context the developments of new sustainable technologies meet the need for innovative processes. The textile treatment area occupies an important role in the sector, innovations such as in the areas of resins, nano-technology and alternative dyeing are highlighted, as an example the dyeing process using supercritical fluids. With this vision, this work aimed to perform dyeing in a cotton fiber fabric using protic ionic liquids (PILs). The fabric used was fabricated in a 100% cotton knit mesh structure, which received a cationizer treatment based on synthetic polymers. In the experiments, 3 LIPs were used, aiming to be an interaction vehicle between Color Reagent (CI) Yellow Reactive 176 and the tissue in substitution of water. The LIPs applied in the process were obtained by Brönsted acid / base reaction where the ethanolamine base was maintained for the 3 PILs and the anionic chain was varied with the acetic, propanoic and butanoic acids forming the following PILs: 2-hydroxyethylammonium acetate (2HEAA), 2-hydroxyethylammonium propanoate (2HEAPr) and 2-hydroxyethylammonium butanoate (2HEAB). PILs were characterized by NMR (Nuclear Magnetic Resonance). The experimental design for the dyeing was a  $2^3$  factorial design with a central point in triplicate, observing the following process variables: time, temperature and concentration of the dye. The evaluation of the process was determined by the definition of the color intensity measured by a spectrophotometer using the Kubelka Munk (K / S) equation, which evaluates the color reflectance. Testing of dye strength in the fabric and the reuse of the ionic liquid were investigated, as well as other analyzes to evaluate the behavior of the fabric in the dyeing process, such as damage to the fiber structure, touch of the fabric and changes in the cellulose polymer. The results showed the possibility of reactive dye dyeing using ionic liquids as

solvents, the analyzes showed good results of dye absorption in the tissue, fixation of the color indicated by the solidity test and the possibility of reuse of the PIL.

Key words: Ionic liquid, reactive dye, textile fiber

## 1.INTRODUÇÃO

O setor têxtil ocupa importante papel na economia mundial, para o país representa um dos maiores empregadores, sendo responsável pela geração de renda na indústria em seus vários segmentos na cadeia produtiva, da fibra à confecção.

Uma importante fase no processo de beneficiamento desta indústria é o de tingimento de material têxtil, que utiliza como principal solvente a água, tingindo pela interação ou reação da fibra com o corante. Este processo tem grande impacto no meio ambiente além de onerosos tratamentos de efluente.

Considera-se que, para cada quilo de tecido têxtil processado, há um consumo entre 100 a 350 litros de água, além de gerar elevadas quantidades de eletrólitos, ácidos e alcalinos (MARCUCCI et al., 2001).

Diante desta consideração, existe um grande apelo ambiental principalmente em relação ao elevado consumo de água nessa etapa de tingimento, sendo que algumas regiões do país diferem em determinadas épocas do ano, a falta de água já é uma realidade até mesmo para atender a necessidade básica da população com consequência direta para indústria que a utiliza no setor produtivo.

O desenvolvimento de novas tecnologias e processos sustentáveis é essencial para alterar este quadro de escassez de água, sabidamente finito.

Na literatura, muitos estudos apontam para novas tecnologias sustentáveis que minimizam os resíduos ambientais em processos de beneficiamento têxtil, entre estas novas tecnologias a utilização de líquidos iônicos que dentre suas propriedades intrínsecas, baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão, estabilidade química, térmica, elevada condutividade iônica, facilidade de dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, além de uma larga janela eletroquímica, é apresentado como solvente de forma promissora (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Define-se genericamente líquido iônico, como sais orgânicos que possuem um ponto de fusão inferior a 100°C e são formados por íons (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Os líquidos iônicos são classificados quimicamente entre próticos e apróticos.

O líquido iônico prótico é caracterizado pela presença de pelo menos um próton que é capaz de promover a ligação de hidrogênio em sua cadeia, ou seja, trata-se da transferência de prótons a partir do ácido com a base. Os líquidos iônicos apróticos não tem essa caracterização (GREAVES et al., 2006).

### 1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho foi executar tingimento em tecido de contextura de malha 100% algodão, utilizando líquidos iônicos próticos (LIPs). O trabalho estudará de forma ampla os LIPs derivados da base etanolamina com a variação do ânion.

### 1.2. Objetivos Específicos

I – Tingir tecido de malha com corante reativo C.I. Reativo Yellow 176 utilizando líquidos iônicos próticos.

II – Alterar a característica da fibra de algodão, aplicando cationizador.

III – Avaliar a qualidade do processo de tingimento por leitura em espectrofotômetro, definindo a reflectância e aplicando a equação de Kubelka Munk para determinar o K/S.

IV Realizar ensaios de solidez do tingimento.

V- Recuperar e fazer reuso do LI utilizado no tingimento.

VI-Avaliar características morfofisiológicas do tecido antes e após o tingimento.

### 1.3. Justificativa

A tecnologia dos líquidos iônicos apresenta-se como alternativa em novos processos de tingimento em fibras têxteis. O estudo desta possibilidade mostra-se promissora, tendo em vista a interação entre a fibra, o corante e o líquido iônico. A avaliação desta possibilidade é de relevância para a ciência, considerando que, os atuais processos consomem elevadas quantidades de água e auxiliares químicos.

Os resultados obtidos neste trabalho têm como ambição a ampliação da utilização de líquidos iônicos próticos (LIPs) em processos de tingimentos testando em novos corantes e fibras.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados conceitos e definições da indústria têxtil, processos de beneficiamento têxtil, conceitos de colorimetria e líquido iônico, com o objetivo de situar a aplicação destes, em uma nova alternativa de tingimento de fibras têxteis.

### 2.1. Indústria Têxtil

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), o Brasil movimentou em 2015 no setor de têxtil e confecção US\$ 39,3 bilhões de dólares. Mesmo sendo a quinta maior indústria têxtil do mundo e a quarta de confecção, participa com menos de 0,4% desse mercado (ABIT, 2014).

O setor tem no continente asiático mais de 50% de sua produção, com destaque para a China, liderando todas estatísticas de forma positiva e negativa. Se por um lado os asiáticos são os maiores produtores, exportadores, empregadores e líderes em investimentos entre outros, também têm sido cúmplices em alguns momentos na manutenção de um sistema socialmente injusto nas relações do trabalho e ambientalmente predatório (ABIT, 2014).

Há cerca de 200 anos no país, o setor têxtil e de confecção é uma atividade que impulsionou muitas outras indústrias sendo um grande advento para a nação desde a revolução industrial (ABIT, 2014).

Hoje, emprega em torno de 1,5 milhão de pessoas de forma direta, das quais 75% são mulheres, desempenhando um papel de importância econômica e social em nosso País (ABIT 2014).

A indústria têxtil é composta por uma cadeia ampla, destacando-se os setores de: fiação, malharia, tecelagem, beneficiamento (pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento) e confecção (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

Na Figura 2.1 estão ilustradas a cadeia produtiva têxtil e suas etapas.

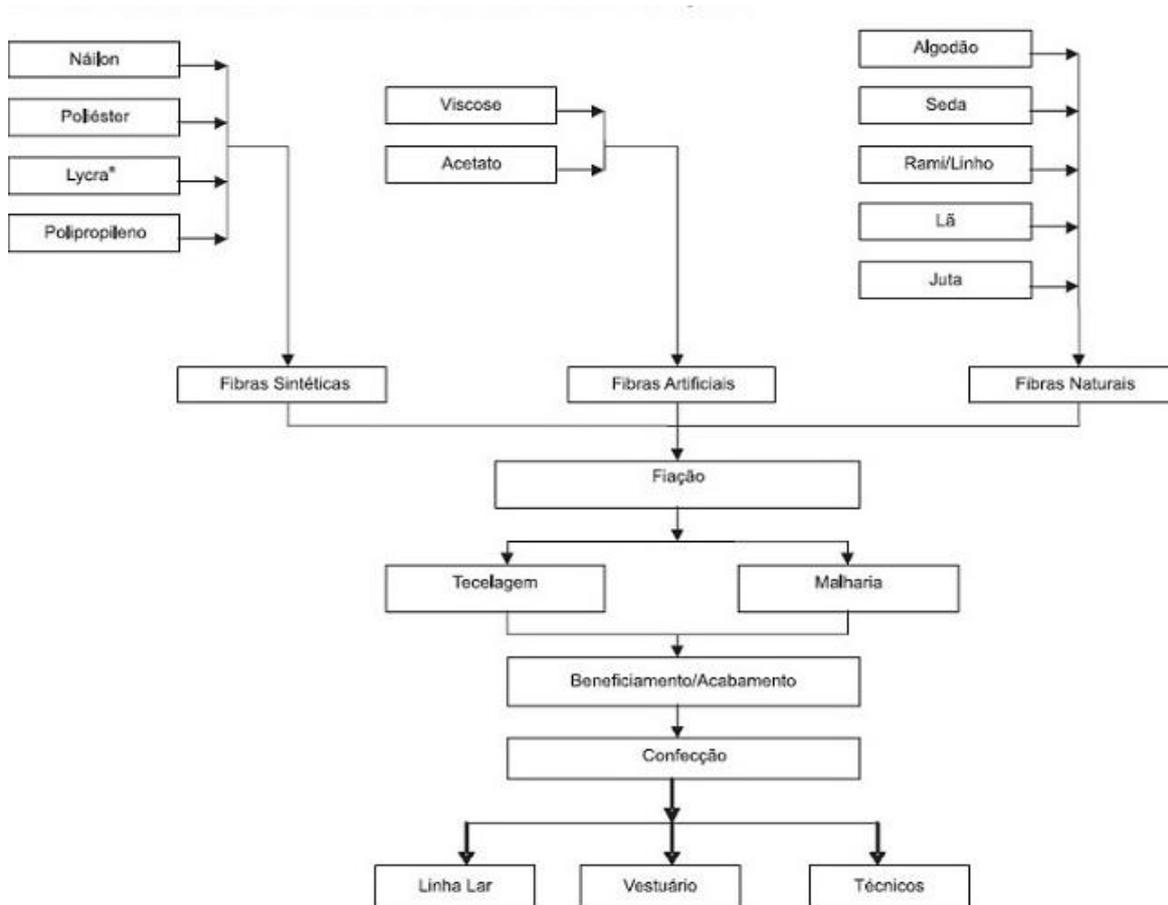


Figura 2.1 Estrutura da cadeia produtiva têxtil e de confecção.

Fonte: BNDES Setorial (2009).

Esta cadeia se divide em áreas com materiais e processos, sendo definida segunda a sua característica de aplicação. Na sequência destacamos os principais setores produtivos:

a. Fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis que podem ser naturais de origem vegetal e animal, sintéticas e artificiais. Representando as fibras naturais, temos o algodão e lã como exemplo e em relação às sintéticas fazem parte deste grupo as fibras de poliéster, poliamida e acrílico além das artificiais representadas pelas fibras de origem celulósica regenerada com destaque para a viscose e *lyocell*.

Após a manufatura do fio este pode ser enviado ao beneficiamento/tingimento ou diretamente para tecelagem ou malharia.

b. A tecelagem ou malharia são etapas de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.

c. Os beneficiamentos químico e físico preparam o substrato têxtil para o tingimento, estamparia e enobrecimentos, alterando as características das fibras e fios têxteis.

## 2.2. Fibras Têxteis

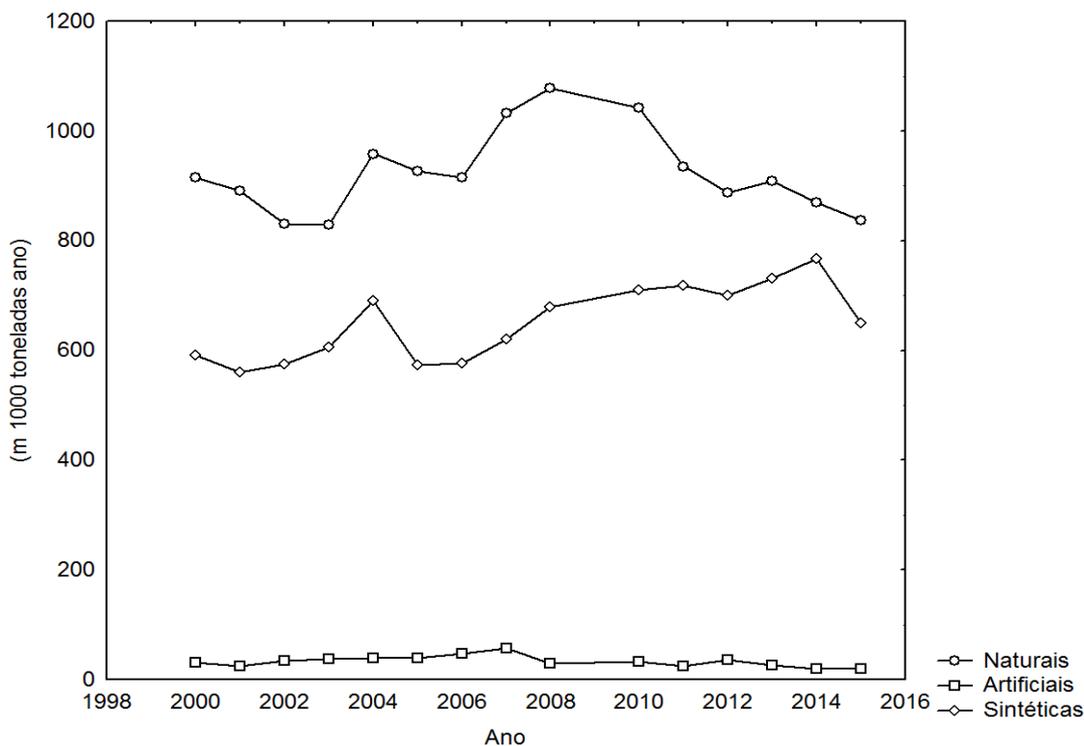
A fibra ou filamento que é uma forma contínua é a unidade fundamental de materiais têxteis, tem uma combinação única com determinadas características como:

- (i) alta resistência, seja tração, flexão, torção, ou compressão;
- (ii) uma elevada flexibilidade
- (iii) capacidade de alongação;
- (iv) capacidade de se auto recuperar a partir de deformação.

A maior parte destas propriedades é observada em uma direção sendo a base para construção de tecidos.

As fibras são categorizadas em três tipos: fibra natural, que consiste em fibras animais e vegetais, fibras artificiais e sintéticas (TAVANAIE, 2013).

Na Figura 2.2 é ilustrado o consumo de fibras têxteis no Brasil, a fibra de maior consumo é o algodão, representando a maioria das fibras naturais. Na sequência temos o grupo de fibras sintéticas com destaque para as fibras de poliéster e poliamida e posteriormente com um consumo pouco expressivo temos as fibras artificiais, a maioria delas com origem na celulose regenerada, representando este grupo têm a viscose e *lyocell*.



Fonte: ABIT (BRATAC/LanoBrasil/Abrafas/ Afipol/Conab/Aliceweb)

Figura 2.2 Consumo Industrial no Brasil de fibras e filamentos têxteis no período de 2000 até 2015).

A celulose, base da fibra de algodão é um grupo de polímero linear onde duas unidades glucósicas se combinam para formar a celobiose, o número de unidades de anidro-glucose dá-se o nome de grau de polimerização (Dp). Aguiar Neto (1996), destaca a importância do grau de polimerização para definição da característica de resistência da fibra, observando o valor típico para uma fibra de celulose em torno de 10.000 unidades (Dp) na formação deste polímero.

O grupo (OH) hidroxil presente na celulose é um ponto que pode sofrer modificações durante o processo de tingimento ou procedimentos para modificação da fibra. Esta substituição ocorre na remoção do grupo hidroxil abrindo espaço para outros átomos ou grupos de átomos e esta remoção pode resultar na formação de ligações cruzadas denominadas “crosslinkings” das moléculas de celulose (AGUIAR NETO, 1996).

Seus grupos reativos são altamente polares conforme observamos na Figura 2.3, a hidroxil (-OH) e o grupo metilol (-CH<sub>2</sub>OH): moléculas de corantes reativos interagem com esses grupos. As ligações de hidrogênio são formadas entre os grupos polares em cadeias de polímeros adjacentes em áreas cristalinas das fibras. Interação de van der Waals também estão presentes, mas em

comparação com a ligação de hidrogênio, são de pouca significância (GORDON E HSIEH, 2006).

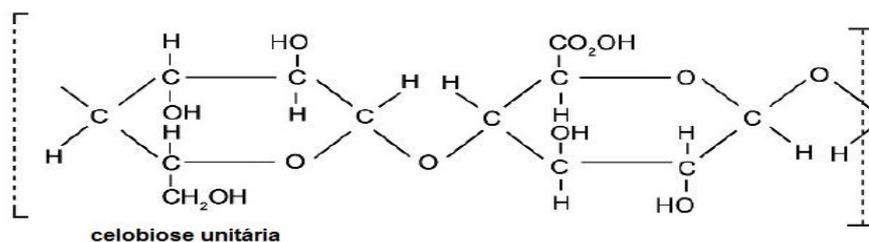


Figura 2.3 Unidades de celobiose – Celulose do algodão

Fonte: Gordon e Hsieh (2006).

### 2.2.1 Algodão

O algodão tem origem em plantas do gênero *Gossypium*, em termos de propriedades químicas, observa-se que os ácidos inorgânicos diluídos a frio não atacam a fibra, mas se secarmos a fibra com a impregnação destes ácidos, será danificada fortemente (SALEM, 2010).

A fibra de algodão é higroscópica devido à presença dos grupos polares (OH) em seus polímeros. Isto permite ao algodão absorver os corantes e pigmentos de moléculas polares. No entanto, as moléculas de água e corante podem apenas se introduzir no sistema de polímero nas suas regiões amorfas uma vez que os espaços inter-polímero nas regiões cristalinas regiões são muito pequenos para acomodar essas moléculas (GORDON E HSIEH, 2006).

### 2.3. Tingimento de materiais têxteis

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

Salem (2010) define o processo de tingir como uma modificação física ou química do substrato (fibra, fio ou tecido), de forma que a luz refletida ao sensibilizar o olho humano, provoque uma percepção de cor. Resumidamente, tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais

têxteis, relata ainda que o tingimento por ser obtido por dois processos, como segue:

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

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

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

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

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

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

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

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

O tingimento é considerado satisfatório quando o corante não desbota a impactos físicos e químicos como: esfregamento, lavagem, suor, calor, luz, além de manter um grau de dispersão, sem manchas. A igualização da cor é outra parte fundamental do tingimento que resulta em uma uniformidade sobre toda a área do tecido (SALEM, 2010).

## 2.4. Corantes Têxteis

Entendem-se por corantes, produtos químicos coloridos capazes de fixarem-se sobre determinada fibra em certas condições de temperatura, tempo, pH do

banho, massa do tecido, relação de banho e pureza da água (GUARATINI e ZANONI, 2000).

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

Os corantes são moléculas coloridas solúveis em água ou em solvente, que podem penetrar nas fibras, ocorrendo a coloração (MOODY E NEEDLES, 2004).

De acordo com Salem (2010), os responsáveis pela cor são os grupos cromóforos que fazem parte da estrutura química do corante e quem intensifica essa cor proporcionando afinidade tintorial, são os grupos auxocromos.

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

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

Os corantes devem possuir algumas propriedades necessárias, como: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade (permanente ou temporária) ou dispersabilidade, difundibilidade e solidez a constituição química dos corantes devem levar em observação os seguintes aspectos: Tamanho da molécula difusão/solidez, grupos funcionais, planaridade e número de grupos funcionais (SALEM, 2010).

Uma das formas de classificação do corante é de acordo com a sua forma de interação com a fibra sendo definido como: direto, reativo, disperso, ácido, catiônico. Na Tabela 2.1 é possível correlacionar a fibra têxtil com os corantes têxteis através de sua afinidade tintorial, ou seja, afinidade química.

Tabela 2.1 Correlação de afinidade química (tintorial) entre algumas fibras têxteis e corantes têxteis

Fibra Têxtil	Corante Têxtil
Algodão (celulósica)	Reativo, Direto, Sulfuroso, Tina, Leuco
Lã, Seda (proteica)	Ácido, Complexos metálicos e Cromo
Poliamida (sintética)	Ácido, Complexos metálicos e Cromo
Poliéster (sintética)	Disperso
Acrílico (sintética)	Catiônico

Fonte: Salem (2010).

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

#### 2.4.1. Corante Reativo

O corante reativo estudado neste trabalho tem dois grupos reativos, monoclorotriazina e vinilsulfônico e a cor escolhida foi o amarelo por ser uma cor primária e serve como base para diversas outras cores. O corante utilizado é classificado internacionalmente como C.I. *Yellow Reactive 176*, desenvolvido pela empresa Clariant.

A característica deste corante aplicado comercialmente, e que é solúvel em água, reage com alguns tipos fibras têxteis, formando uma ligação covalente. É a mais importante classe de corantes utilizados hoje em dia, podendo ser aplicado em todos os tipos de fibras celulósicas.

A reação do corante com a fibra é obtida em meio alcalino no processo convencional de tingimento. Eles são detentores de melhores propriedades de solidez do que os corantes diretos e favorecem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes (ALCANTARA e DALTIM, 1995).

Observamos na Figura 2.4 a estrutura molecular do corante reativo, destacando o grupo azo responsável pela cor, e o agrupamento de interação reativo monoclorotriazina e vinilsulfônico. A Tabela 2.2 apresenta informações técnicas para o corante C.I. *Yellow Reactive 176*.

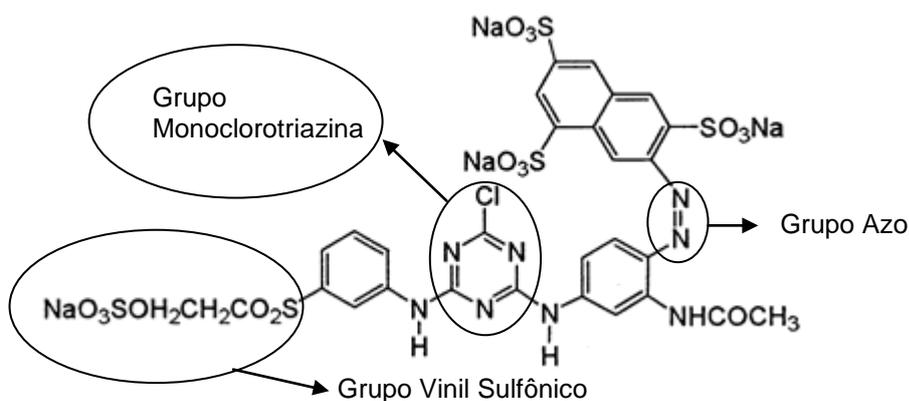


Figura 2.4 Estrutura Molecular do Corante C.I. *Yellow Reactive 176*

Fonte: Colour Index International (2013)

Tabela 2.2 Informações técnicas do corante C.I. *Yellow Reactive 176*.

Informações Técnicas do Corante Reativo	
Nome científico	<i>C.I. Reactive Yellow 176</i>
Nome comercial	Drimaren Amarelo CL-2R
Fabricante	Clariant
N° CAS	140876-15-9
Formula Molecular	$C_{29}H_{21}ClN_8Na_4O_{16}S_5$
Massa Molecular (MW)	1025,36

Fonte: Colour Index International (2013)

A escolha deste corante deve-se ao fato de possuir afinidade tintorial com a fibra de algodão, alvo do estudo, considerando que esta fibra está entre as mais consumidas no Brasil e no Mundo.

Justifica-se também pelos estudos realizados por Biggi (2013) em líquidos iônicos próticos na sua relação de solubilidade com corantes reativos,

apresentando resultados que possibilitam a aplicação em processos de tingimentos.

#### 2.4.2 Reação por adição nucleofílica

De acordo com Shore (1990), corantes do tipo vinilsulfônicos diferem dos halógenos-heterocíclicos pelo tipo de reação que desenvolvem com a celulose, o grupo reativo vinilsulfônico é formado no banho de tingimento. O corante possui o grupo  $\beta$ -sulfatoetilssulfona que, em presença de álcali, elimina o ácido sulfúrico, dando origem ao gupo vinilsulfônico (etapa1).

Na reação observa-se a dupla ligação carbono-carbono que é polarizada por atração eletrônica do grupo sulfônico. Com essa polarização permite-se uma adição nucleofílica com a celulose ionizada (etapa 2). A adição de um próton completa a reação corante fibra (etapa 03).

Podemos observar as reações descritas acima nas 3 etapas na figura 2.5.

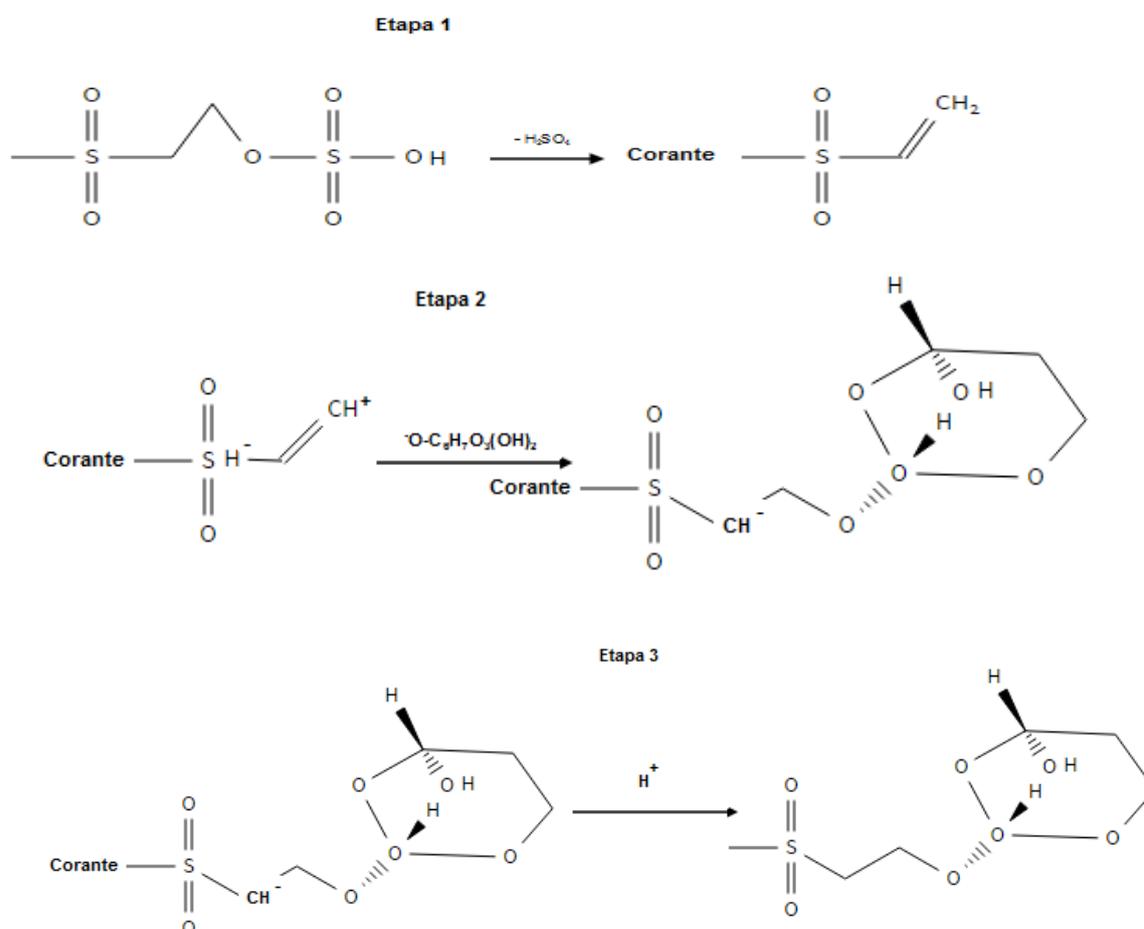


Figura 2.5 Reação por adição Nucleofílica

### 2.4.3 Reação por Substituição Nucleofílica

Essa reação ocorre entre a celulose e um corante reativo do sistema halógeno-heterocíclicos. A característica deste corante reativo é possuir em um de seus grupos moléculas de fuga nucleofílica, onde temos a presença de um halogênio, geralmente flúor ou cloro, ligados em hetero anéis triazina ou pirimidina. Os três nitrogênios da triazina são ideais para promover a ativação necessária do átomo do halogênio para que ocorra a fuga nucleofílica, em consequência a reação com a celulose (SENAI, 2015).

Esses anéis são, em parte, responsáveis pela substantividade do corante reativo, os três nitrogênios da triazina são ideais para promover a ativação necessária do átomo do halogênio para que haja a fuga nucleofílica e, conseqüentemente a reação com a celulose (SENAI, 2015).

Em seguida a Figura 2.6 apresenta a molécula de um corante heterofuncional, onde observamos o anel triazínico em um esquema simplificado de reação com a celulose.

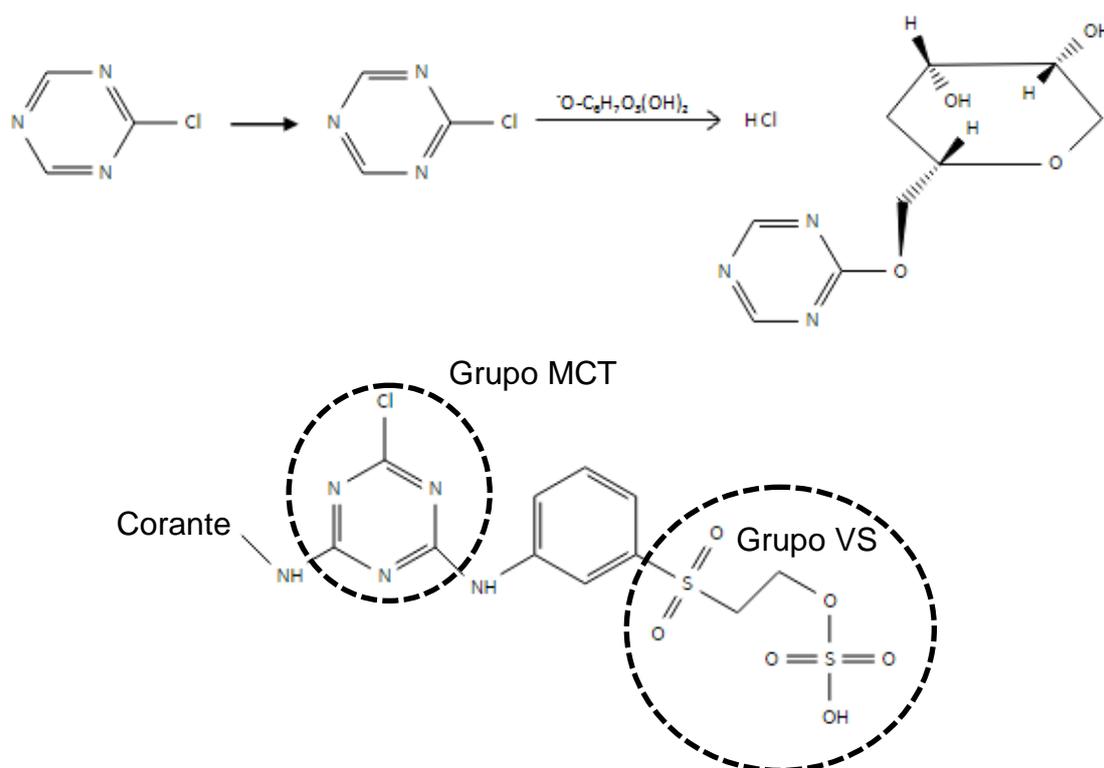


Figura 2.6 Anel Triazínico e esquema de reação do corante reativo

Fonte (SENAI, 2015)

## 2.5. Cationização

A modificação da fibra de algodão com o objetivo de aumentar as interações das fibras de corantes tem como objetivo, superar a falta de afinidade do algodão com os corantes comerciais. Vários autores mostraram em seus estudos que numerosos produtos químicos podem ser utilizados para fornecer cargas catiônicas para fibra de algodão (HAUSER e TABBA, 2001).

De acordo com Araújo e Castro (1986), o tratamento da fibra celulósica com um agente catiônico para tingimento, facilita a interação do complexo.

A Figura 2.7 de forma análoga apresenta a cationização da fibra de algodão.

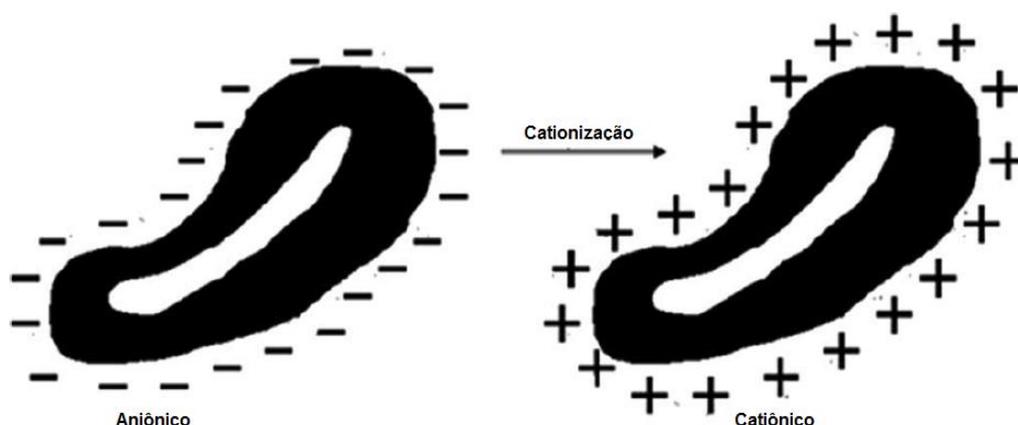


Figura 2.7 Corte transversal fibra de algodão com representação iônica

Fonte: Tutak e Ozdemir (2010)

## 2.6 Colorimetria

Salem (2010) define o conceito de colorimetria como uma técnica de medição de cor, sendo possível a quantificação da impressão sensorial da cor. Os três componentes para percepção da cor são: fonte de luz, o objeto observado e o olho humano. É necessário para isso definir as fontes de iluminação a sensibilidade do olho humano e a sensação subjetiva que é transformada em dados objetivos expressos em números de uma equação.

A medida da cor, bem como a quantificação de diferenças de cor entre tecidos têxteis é possível através do uso de equipamentos como os colorímetros e espectrofotômetros. Esses equipamentos utilizam sistemas capazes de expressar numericamente a cor e minimizam os erros decorrentes da subjetividade da

avaliação visual. Isso se dá por meio de somatória dos valores achados por meio de diversos comprimentos de onda sobre toda a faixa espectral visível.

Desta forma calculam-se os valores cromáticos normais X=vermelho, Y=verde e Z=azul ou valores denominados tristímulos (BILLMEYER , 1981).

Vários sistemas colorimétricos foram utilizados, porém em 1976, a Comissão Internacional de Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminação (CIE) concordou em adotar um sistema com fórmulas simplificadas na definição da cor. As três coordenadas utilizadas foram as letras  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  denominado sistema CIELab (SENAI, 2015)

No sistema CIELab, o  $L^*$  é o eixo da claridade onde se encontram todas as tonalidades neutras de cinza variando do branco ao preto, denominado eixo acromático. Sendo um preto ideal  $L^*=0$  e um branco ideal  $L^*=100$ .

O eixo " $a^*$ ", vai do vermelho (+) ao verde (-), e o eixo " $b^*$ " vai do amarelo (+) ao azul (-). Conhecendo os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  pode-se determinar a posição da cor por meio de cálculos matemáticos. A Figura 2.8 mostra a definição das cores do sistema CIELab na demonstração dos eixos das coordenadas.

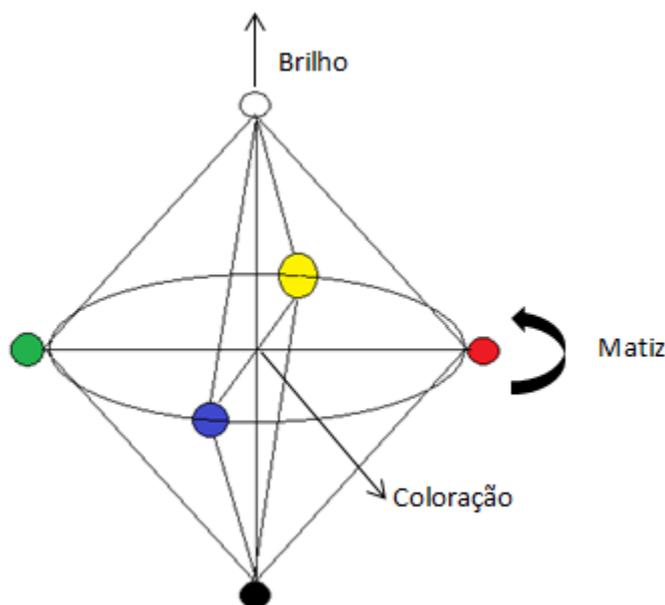


Figura 2.8 Esquema de Cores no sistema CIELab

Fonte: Salem (2010).

### 2.6.1. Equação de Kubelka Munk

A equação de Kubelka Munk define primeiramente a quantificação K/S onde K é o coeficiente de absorção e S é um coeficiente de dispersão, em termos de uma quantificação medida R é a reflectância, definindo como a razão K / S para corante, define a sua intensidade (BILLMEYER, 1981).

Os pressupostos principais no tratamento da equação de Kubelka Munk são os seguintes:

A dispersão deve ser o suficiente para que a luz dentro da amostra seja completamente difundida, isto geralmente é verdadeiro para artigos têxteis, a equação de Kubelka-Munk, forma a base de praticamente todos os cálculos de correspondência de cores em sistemas opacos (BILLMEYER, 1981).

A equação de Kubelka Munk é descrita na equação 2.1.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 2.1}$$

### 2.7 Espectrofotometria

O espectrofotômetro aplicado na análise do tecido verifica uma faixa espectral que varia de 400 a 700 nm de medição do comprimento de onda da cor.

Para o equipamento, a luz é feita por meio de flash com lâmpadas e filtros, o objeto é o tecido a ser analisado e o papel do observador é feito pela unidade que efetua os cálculos da leitura observados pela relação de absorbância e transmitância do equipamento na sua faixa espectral (SENAI, 2015).

Para o equipamento de espectrometria na região infravermelho com análise por transformada de Fourier "FTIR", se avalia a porção do espectro eletromagnético que se estende além da região do visível. É medido em unidades de frequência ou comprimento de onda. No infravermelho, a frequência é expressa em unidades de número de onda, ou centímetros recíprocos (cm<sup>-1</sup>), que são o número de ondas, por centímetro. O comprimento de onda é expresso em microns (10<sup>-3</sup> mm ou 10 cm) (HANNA E SWINEHART, 1974). A Figura 2.9 apresenta os espectros de infravermelho para a fibra de algodão, como a estrutura é uma fibra celulósica natural, observamos os seguintes resultados: OH (3600–3100 cm<sup>-1</sup>), CH (2800–3000 cm<sup>-1</sup>), C=O (1700 cm<sup>-1</sup>), C–O–C, e C–O em vibrações de estiramento (MIKHALOVSKA *et al.*, 2012).

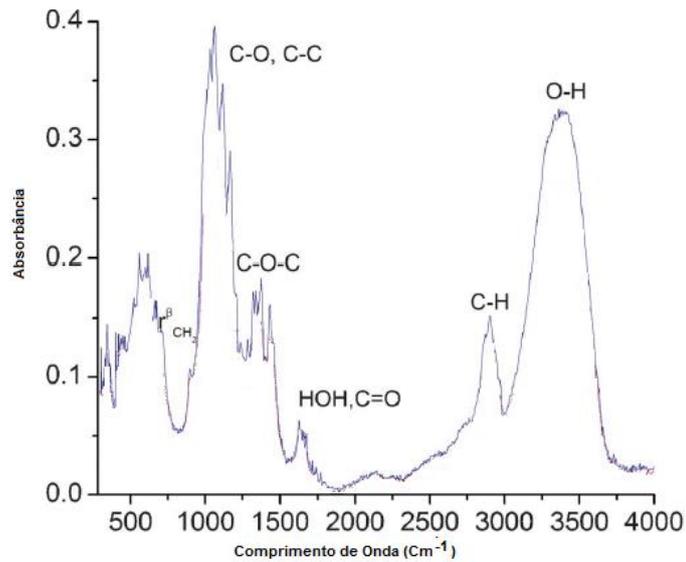


Figura 2.9 Espectro FTIR para o Algodão

Fonte: (MIKHALOVSKA *et al.*, 2012)

Garside e Wyeth (2003) destacaram em seus estudos a diferença entre fibras celulósicas em comparação com o algodão, os resultados apresentaram que o algodão tem em sua estrutura 82,7% de celulose e 5,7% de hemicelulose que são uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácido carboxílico.

## 2.8 Líquidos Iônicos: Histórico e aplicação

Apesar de estudos efetivos sobre líquidos iônicos serem recentes, a descoberta é creditada a Paul Walden que em 1914 observou a formação do nitrato de etilamônio ( $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ , formado pela neutralização da etilamina com a neutralização do ácido nítrico (ANGELL e ZHAO, 2012). Após os primeiros estudos de Walden somente 20 anos depois em 1934, a primeira patente foi registrada por Charles Graenacher que aplicou um líquido iônico de sais de quartenário de amônia para dissolução da celulose (PLECHKOVA E SEDDON, 2008 ). Observando a Figura 2.10 verifica-se que apartir do ano 2000 houve um considerável aumento nas pesquisas relacionadas a este tópico.

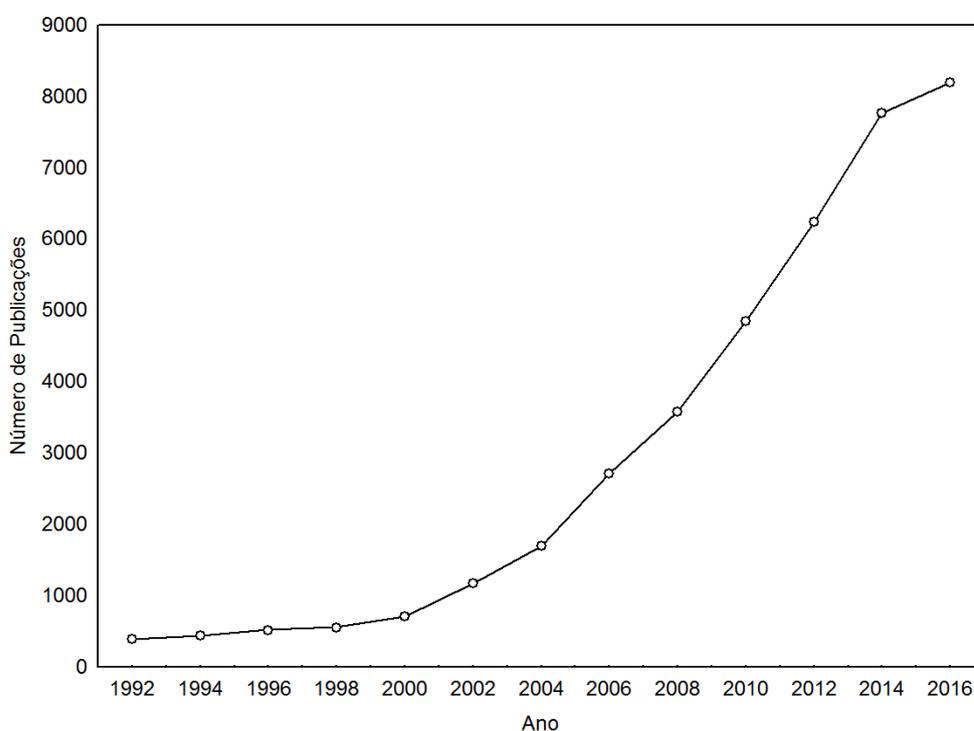


Figura 2.10 Evolução de publicações em líquidos iônicos

Fonte: Dados obtidos na base de dados “Web of Science”, no sítio ([www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com)), consultado em 02/05/2017 com o tópico de pesquisa contendo o termo “Ionic Liquid”

Apartir destes primeiros estudos a utilização de líquidos iônicos vem crescendo significativamente, empresas da indústria química têm desenvolvido novas aplicações e patenteado seus processos.

Em uma revisão crítica Plechkova e Seddon (2008), relatam as aplicações de processos industriais por indústrias do setor químico como a Cytec que especializou em Lis a base de tetra alquilfosfônico, a BASF que concentrou seus trabalhos na base derivada do 1 Metilimidazólico e a Scionix que aplicou Lis para a galvanoplastia, especializando-se em derivados de sais de Quartenário de Amonio que contêm o cátion N, N, N- trimetiletanoamônio. A dissolução de celulose com LI, uma importante matéria prima também aplicada no setor têxtil foi licenciado pela BASF.

A Eastman empresa do Texas nos Estados Unidos foi a primeira a utilizar industrialmente em sua planta como auxiliar em seus processos químicos de isomerização catalítica a aplicação de um LI fosfônico, análogo ao amônio devido a sua estabilidade térmica. A planta da empresa funcionou até 2004 com os Lis e posteriormente ficou ociosa em relação ao declínio do produto no mercado (PLECHKOVA E SEDDON, 2008).

A BASF tem ampliado a suas aplicações após adquirir empresa Degussa que vinha aplicando LI em diversas áreas como, por exemplo, na catalização de reações química (PLECHKOVA E SEDDON, 2008).

Outra área é a aplicação como solvente em tintas com o objetivo de redução da utilização de compostos orgânicos voláteis. Investigações também são direcionadas para o uso de líquidos iônicos em baterias de lítio como substitutos de misturas voláteis e inflamáveis de solventes orgânicos (PLECHKOVA E SEDDON, 2008).

Lubrificante em geral de alta qualidade é usado atualmente na indústria eletrônica, informática e de desenvolvimento espacial. Os tipos principais são óleos minerais refinados como, por exemplo, ésteres de poliol, perfluoropoliéteres, ciclopentanos e os de base alquilados. No entanto, estes lubrificantes têm desvantagens comuns, por exemplo, a degradação pelo tempo de uso e sob condições extremas de pressão de vapor, em alta temperatura e/ou sob condições de vácuo (TORIMOTO et al., 2010).

Torimoto *et al.* (2010) relata em seu trabalho que as propriedades físico-químicas de Lis, incluindo a volatilidade insignificante, não inflamabilidade e baixo ponto de fusão, pode ser útil para a melhoria dos lubrificantes convencionais, ou estes Lis podem completamente substituir o lubrificante.

Liu et al. (2002) apresentou o primeiro artigo considerando sistemas lubrificantes de LI, onde verificou-se as propriedades dos líquidos iônicos alquilimidazólico e tetrafluorborato que apresentaram-se promissores como lubrificantes versáteis para o contato de aço/aço, aço/alumínio, aço/cobre, aço/SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /SiO<sub>2</sub>, aço /Si (100), cerâmica, aço/SiAlON e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cerâmicas / SiAlON. Em seus estudos, os LIs mostraram-se eficientes e tiveram uma excelente redução de atrito, desempenho antidesgaste e alta capacidade de carga.

Wang et al. (2003) apresentaram importantes estudos de aplicação em células fotovoltaicas com nano partículas e líquidos iônicos. Os eletrólitos quase em estado sólido iônicos foram empregados com sucesso para fotoeletroquímica regenerativa.

Remsing et al. (2006) mostraram que a celulose pode ser facilmente dissolvida sem a formação de outro componente, eles prepararam soluções concentradas de celulose usando o LI 1 butil-3 cloro metil imidazólico (BMImCl), posteriormente a celulose pode ser regenerada por coagulação em água ou etanol.

Xie et al. (2005) reportou a dissolução e solubilidade da queratina da fibra de lã com líquido iônico 1-butil-3- cloro metilimidazólico (BMImCl) foi reportado em um estudo.

Ghasemi et al. (2009), investigou a degradação fotocatalítica do corante ácido Blue 92, corante empregado na indústria têxtil aplicando o LI (2-hidroxietilamonio fórmico) 2 HEAF, avaliando a cinética do corante.

A extração de corantes azo com LI em recente estudo, mostrou a sua habilidade na remoção do corante no tratamento de efluente, foram utilizados LIs apróticos hidrofóbicos com bons resultados. O LI aplicado como reagentes foi o 1-etil-3-metil imidazólico bis (trifluorometilsulfônico) ([Emim][Tf2N] (GHAREHBAGHI E SHEMIRANI, 2012).

A Figura 2.11 apresenta este modelo de extração.

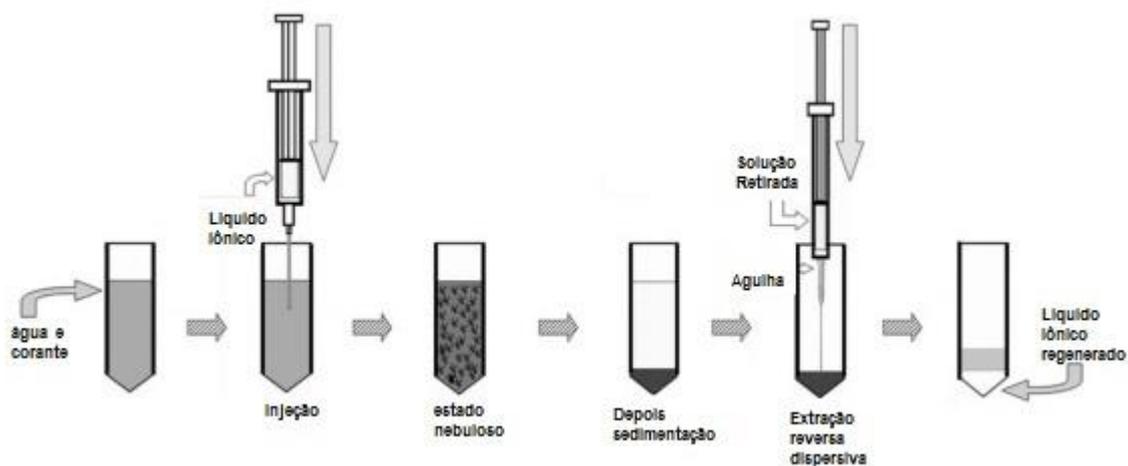


Figura 2.11 Modelo de separação e extração do LI

Fonte: (GHAREHBAGHI E SHEMIRANI, 2012)

Knittel e Schollmeyer (2008) destaca que líquidos iônicos são capazes de dissolver diferentes classes de corantes e pode ser utilizado como um meio de transporte do corante para o tecido. Depende para bons resultados, o tipo de tecido e a temperatura utilizada no processo.

O líquido iônico pode ser aplicado em processos de tingimento como agente de dispersão, agente reativo e de forma substantiva direta para corante ácido. O processo pode empregar agentes auxiliares junto ao tanque de corante, mas estes não são necessários para temperaturas acima de 100 °C, neste processo os autores evidenciaram que o LI não tem qualquer efeito que resulte na degradação da estrutura das fibras (KNITTEL E SCHOLLMEYER, 2008).

Ribeiro (2016) utilizou em seus estudos, líquidos iônicos para tingimento de tecido de composição de algodão com o corante direto C.I. direct yellow 162. Foram usados 3 LIPs, 2HEAA, m-2HEAA e 2HDEAA. Os testes levaram em consideração as variáveis de concentração, temperatura e tempo para cada processo de tingimento. A Tabela 2.3 apresenta os valores de K/S resultantes deste tingimento.

Tabela 2.3 de intensidade de cor (K/S) dos tingimentos com LIP.

Amostra	Temperatura °C	Tempo (Min)	Concentração Corante %	K/S 2HEAA	K/S m-2HEAPr	K/S 2HDEAA
1	60	30	1	2,432	0,8197	1,1696
2	100	30	1,0	3,788	0,7229	0,9881
3	60	90	1,0	2,402	2,3889	3,1594
4	100	90	1,0	3,887	3,3683	2,6896
5	60	30	5,0	1,502	0,5142	0,7576
6	100	30	5,0	2,626	0,6398	0,6740
7	60	90	5,0	1,064	2,1200	3,8055
8	100	90	5,0	3,120	2,1674	2,8093
9	(A) 80	60	3,0	3,915	1,4290	3,3757
10	(B) 80	60	3,0	3,911	1,0912	2,1767
11	(C) 80	60	3,0	4,377	1,3877	2,7129

Fonte: (RIBEIRO, 2016)

A melhoria do desempenho da fibra têxtil também pode ser obtida aplicando LIs, modificando parcialmente a estrutura superficial da fibra. Em situações específicas, a modificação de superfície compreende uma dissolução parcial de pelo menos uma camada exterior de fibras e/ou alteração da sua estrutura, a modificação da superfície pode gerar ou permitir a incorporação fixando um agente de benefício na fibra (PRICE et al., 2007).

Earle e Seddon (2009) patentearam um processo de tingimentos de artigos têxteis com líquidos iônicos utilizando corantes reativos com LIs imidazólicos, alcançando bons resultados aplicando a equação de Kubelka Munk na avaliação do K/S.

Inagaki (2006) em sua patente destaca que LIs com o grupo aromático e que possuem uma estrutura imidazólica ou piridina na sua composição, são preferidos para utilizar com corantes devido à sua elevada afinidade.

Croscato et al. (2014) reportou o tingimento de líquidos iônicos práticos em tecido multifibra (lã, poliacrílico, poliamida, poliéster, algodão e diacetato), os líquidos utilizados foram: m-2HEAA (acetato de N-metil-2-hidroxiethylamônio) m-2HEAPr (*propionato* de N-metil-2-hidroxiethylamônio), m-2HEAB (*butirato* de N-metil-2-hidroxiethylamônio) m-2HEAPe (*pentanoato* de N-metil-2-hidroxiethylamônio) e aplicado o corante *CI Disperse Blue 56*. O experimento foi realizado por esgotamento e apresentou uma afinidade em todas as fibras testadas, diferente do que acontece em um processo convencional onde, por exemplo, o corante

disperso não tem afinidade com a fibra celulósica.

Peric et al. (2013) destacou em seu trabalho que os líquidos iônicos próticos diante de seu baixo custo de produção, síntese simples e possíveis aplicações, teria um potencial "mais verde", comparando com os apróticos, com boa perspectiva de aplicação industrial.

## 2.9 Estruturas e formação dos LIs

A Figura 2.12 apresenta os principais cátions e ânions formadores dos LIs próticos e apróticos comumente aplicados. Destaque para os cátions imidazólios na classe de LI aprótico e a base de amônio aplicado aos LIs próticos, como os mais usados em aplicações.

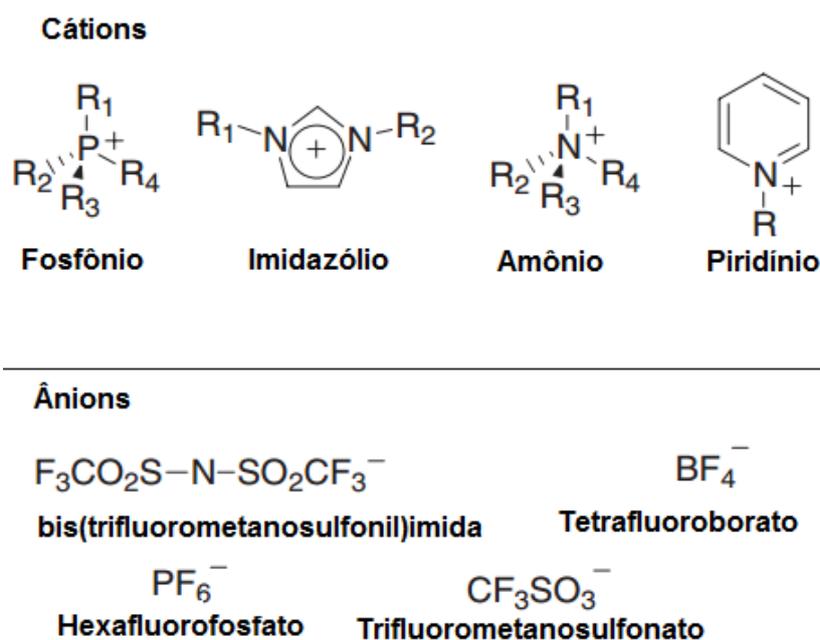


Figura 2.12 Estruturas mais comuns de cátions e ânions que formam os LIs.

Fonte: Imagem retirado de Davis (2004)

## 2.10 Características e propriedades dos LIs

A caracterização dos líquidos iônicos é necessária para conhecer as propriedades dos LIPs utilizados. Dessa forma, estudo sobre análises laboratoriais de identificação e caracterização destes LIPs fazem parte desta revisão bibliográfica.

### 2.10.1 Ponto de Fusão dos Líquidos Iônicos

O baixo ponto de fusão característico dos LIs é resultante de uma relação existente entre o ponto de fusão, tamanho da molécula e geometria dos íons e pode ser demonstrado de forma simples em termos de potencial eletrostático (E).

Esse potencial existe entre as cargas de cátions e ânions, conforme definido pela equação 2.1, que expressa a energia de retículo do sal.

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad \text{Equação (2.1)}$$

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

Dessa forma, um sal NaCl possui pequena distância iônica e, portanto, alta energia reticular, com isso, alto ponto de fusão. Em líquido iônico, o tamanho dos íons resulta no afastamento das cargas, aumentando o  $d$  e, portanto, menor energia e, conseqüentemente, menor ponto de fusão, conforme apresentam os valores na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Ponto de fusão de alguns sais contendo ânion cloreto.

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

Fonte: Wasserscheid e Keim (2000).

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

## 2.11 Toxicidade

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

Peric et al. (2013) realizou testes de toxicidade em líquidos iônicos próticos, entre eles o LI 2HEAB objeto de estudos deste trabalho e também em Líquidos Iônicos apróticos. Os testes foram realizados em meio aquático e em cultivos, deduziu-se deste trabalho que em geral os líquidos iônicos apróticos que foram analisados, com estrutura molecular mais complexa que os próticos, têm uma maior tendência a causar efeito tóxico no meio aquático. Nos testes de biodegradação e quantificação cromatográfica, os LIPs analisados são potencialmente biodegradáveis em água, enquanto os apróticos mostraram-se não biodegradáveis. Os resultados em termos de toxicidade e biodegradabilidade, foram bem favoráveis para os líquidos iônicos próticos em relação aos apróticos testados.

Em termos carcinogênicos Reid et al. (2015), testou 16 Líquidos Iônicos próticos sendo que 15 mostraram-se não mutagênico ao teste de mini-Ames e pode assim ser considerado improvável que exibam atividade mutagênica ou carcinogênica, dentro das limitações aceitas da metodologia deste ensaio. De acordo com os resultados, o LI [DMEtA] [Oct] foi tóxico para ambas as cepas testadas.

As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam os resultados de 16 LIPs em relação a mutagenicidade e suas atividades mutagênicas ref. as cepas de teste TA100 e TA 98 de *S. typhimurium* a 5µL/placa com e sem ativação metabólica S9 para todos os LIPs .

Tabela 2.5 Índice de mutagenicidade (MI) e razão de atividades mutagênicas (RAM) com as cepas de teste TA98 de *s. typhimurium* a 5µL / placa com e sem ativação metabólica S9 para todos os LIPs.

LIP	TA 98		TA98	
	(MI) Índice mutagenicidade		(RAM) Razão atividades mutagênica	
	–	S9	–	S9
[DMEtA][OAc]	0.95 ± 0.22	0.84 ± 0.43	-0.03 ± 0.008	-0.44 ± 0.144
[DMEtA][Pr]	0.59 ± 0.15	0.27 ± 0.17	-0.53 ± 0.094	-1.64 ± 1.126
[DMEtA][Hex]	0.23 ± 0.18	1.10 ± 0.26	-0.28 ± 0.193	0.06 ± 0.009
[DMEtA][Oct]	–	–	–	–
[DMEtA][Gly]	1.64 ± 0.15	0.52 ± 0.29	1.00 ± 0.149	-0.89 ± 0.181
[DMEtA][Succ]	0.82 ± 0.14	6.33 ± 2.50	-0.78 ± 0.084	1.78 ± 1.267
[DMEtA][Cl]	2.10 ± 0.26	0.56 ± 0.36	2.83 ± 0.237	-0.22 ± 0.151
[EMEtA][OAc]	0.95 ± 0.30	1.40 ± 0.46	-0.02 ± 0.004	0.33 ± 0.047
[DEEtA][OAc]	2.03 ± 0.08	3.05 ± 0.42	0.55 ± 0.015	2.39 ± 0.466
[BDEtA][OAc]	0.83 ± 0.21	1.00 ± 0.20	-0.18 ± 0.032	0.00 ± 0.000
[MDEOMA][OAc]	2.69 ± 0.87	0.63 ± 0.37	0.45 ± 0.161	-0.17 ± 0.084
[MEtA][OAc]	0.36 ± 0.39	0.90 ± 0.72	-0.15 ± 0.052	-0.06 ± 0.035
[DEtA][OAc]	0.88 ± 0.53	1.36 ± 0.62	-0.03 ± 0.010	0.22 ± 0.132
[DEtA][Cl]	1.00 ± 0.25	0.70 ± 0.69	0.00 ± 0.000	-0.17 ± 0.112
[DEOMA][OAc]	1.11 ± 0.35	1.30 ± 0.32	0.07 ± 0.031	0.50 ± 0.176
[DEOMA][Cl]	1.69 ± 0.67	0.96 ± 0.24	0.03 ± 0.010	-0.06 ± 0.016

Fonte: Adaptado Reid et al. (2015)

Tabela 2.6 Índice de mutagenicidade (MI) e razão de atividades mutagênicas (RAM) com as cepas de teste TA100 de *s. typhimurium* a 5µL / placa com e sem ativação metabólica S9 para todos os LIPs.

LIP	TA 98	S9	TA98	S9
	(MI) Índice mutagenicidade		(RAM) Razão atividades mutagênica	
	–	S9	–	S9
DMEtA][OAc]	1.10 ± 0.02	1.13 ± 0.14	0.11 ± 0.003	0.15 ± 0.010
[DMEtA][Pr]	0.99 ± 0.08	1.45 ± 0.19	-0.01 ± 0.001	0.46 ± 0.220
[DMEtA][Hex]	0.07 ± 0.08	0.15 ± 0.03	-0.95 ± 0.149	-0.96 ± 0.091
[DMEtA][Oct]	–	–	–	–
[DMEtA][Gly]	0.74 ± 0.16	1.65 ± 0.10	-0.42 ± 0.024	0.35 ± 0.059
[DMEtA][Succ]	1.09 ± 0.05	0.99 ± 0.08	0.14 ± 0.003	-0.01 ± 0.001
[DMEtA][Cl]	1.11 ± 0.22	1.04 ± 0.08	0.15 ± 0.026	0.02 ± 0.003
[EMEtA][OAc]	0.95 ± 0.12	1.14 ± 0.05	-0.06 ± 0.003	0.16 ± 0.020
[DEEtA][OAc]	0.73 ± 0.06	0.74 ± 0.05	-0.69 ± 0.058	-0.64 ± 0.080
[BDEtA][OAc]	1.01 ± 0.10	1.30 ± 0.30	0.01 ± 0.001	0.32 ± 0.060
[MDEOMA][OAc]	1.09 ± 0.09	0.88 ± 0.33	0.09 ± 0.005	-0.09 ± 0.010
[MEtA][OAc]	0.96 ± 0.13	1.02 ± 0.22	-0.02 ± 0.002	0.01 ± 0.003
[DEtA][OAc]	0.68 ± 0.09	0.83 ± 0.06	-0.23 ± 0.037	-0.09 ± 0.011
[DEtA][Cl]	1.32 ± 0.09	1.11 ± 0.16	0.20 ± 0.009	0.06 ± 0.011
[DEOMA][OAc]	1.48 ± 0.10	0.85 ± 0.04	0.24 ± 0.028	-0.27 ± 0.025
[DEOMA][Cl]	1.21 ± 0.16	0.54 ± 0.11	0.14 ± 0.010	-0.85 ± 0.020

Fonte: Adaptado Reid et al. (2015)

Grandes incertezas sobre os potenciais riscos dos LIs são atribuídas à sua classificação na categoria de riscos desconhecidos e são classificados como 4, o máximo da escala (RANKE e JASTORFF, 2000).

## 2.12 Ionicidade

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

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

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

### 2.13 Viscosidade

De acordo com Freemantle (2010), viscosidade é a medida de uma resistência de líquidos ao fluxo. Em geral, líquidos iônicos são mais viscosos que os solventes moleculares. As viscosidades dos mesmos em temperatura ambiente (25°C), encontram-se na faixa de 10 a mais de 500 cP.

As propriedades físicas dos LIs são bastante investigadas, como o estudo de Widegren et al. (2005), que faz uma análise do comportamento da viscosidade do LI em variação à adição de água, como o caso do [C<sub>2</sub>mim] [Tf<sub>2</sub>N], em que sua viscosidade diminuiu cerca de 30% com a adição de apenas 1% (massa) de água.

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

De acordo com Biggi (2013) os LIPs utilizados neste trabalho apresentaram a viscosidade classificada como fluido newtoniano. A Tabela 2.7 nos mostram os resultados de viscosidade para estes líquidos iônicos.

Tabela 2.7 Viscosidade em função da temperatura LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB

	Líquido Iônico		Viscosidade, u/mPa.s-1		
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
2HEAA	-	683,1	355,1	200,1	120,9
2HEAPr	-	-	344,4	197,8	123,6
2HEAB	-	430,8	237,2	109,0	71,3

#### 2.14 Análise Termogravimétrica

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

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

#### 2.15 Densidade

A densidade varia conforme os íons vão se rearranjando em conjunto, dependendo do tamanho e da forma dos íons e suas interações íon-íon. Esse espaçamento ideal em LIs pode ser representado utilizando o volume molar (XU et al., 2003). De acordo com Freemantle (2010) os líquidos iônicos são genericamente mais densos que a água, os que possuem um alquilo mais curto ou cátions menores, têm densidades mais altas do que líquidos iônicos com cadeias mais longas ou cátions maiores.

Biggi (2013) destaca para os LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB os seguintes valores de densidade, apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 Densidades dos líquidos iônicos

T(°C)	2HEAA	2HEAPr	2HEAB
20	1,155	1,115	1,078
25	1,152	1,112	1,075
30	1,150	1,109	1,072
35	1,147	1,106	1,069
40	1,144	1,103	1,066
45	1,141	1,100	1,063
50	1,138	1,097	1,060
55	1,136	1,094	1,057
60	1,133	1,091	1,053
65	1,130	1,088	1,050
70	1,127	1,085	1,047
75	1,124	1,082	1,044
80	1,121	1,078	1,040

## 2.16 Condutividade

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

De acordo com os estudos de Biggi (2013), para os LIPs utilizados neste trabalho, apresentam os seguintes resultados de condutividade iônica conforme a Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Condutividade iônica dos LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB

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

## 2.17 Teor de Água

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

Na estrutura lamelar indicada na Figura 2.13, a cadeia alquila de moléculas aniônicas altamente hidrofóbicas seria mantida em conjunto na fase lamelar/micelar, deixando o grupo polar de ânions carboxilato de cabeça hidrofílica exposto ao espaço interlamelar/micelar. A formação de fases lamelares/micelares não é incomum em molécula anfifílica (ALVAREZ et al. 2010).

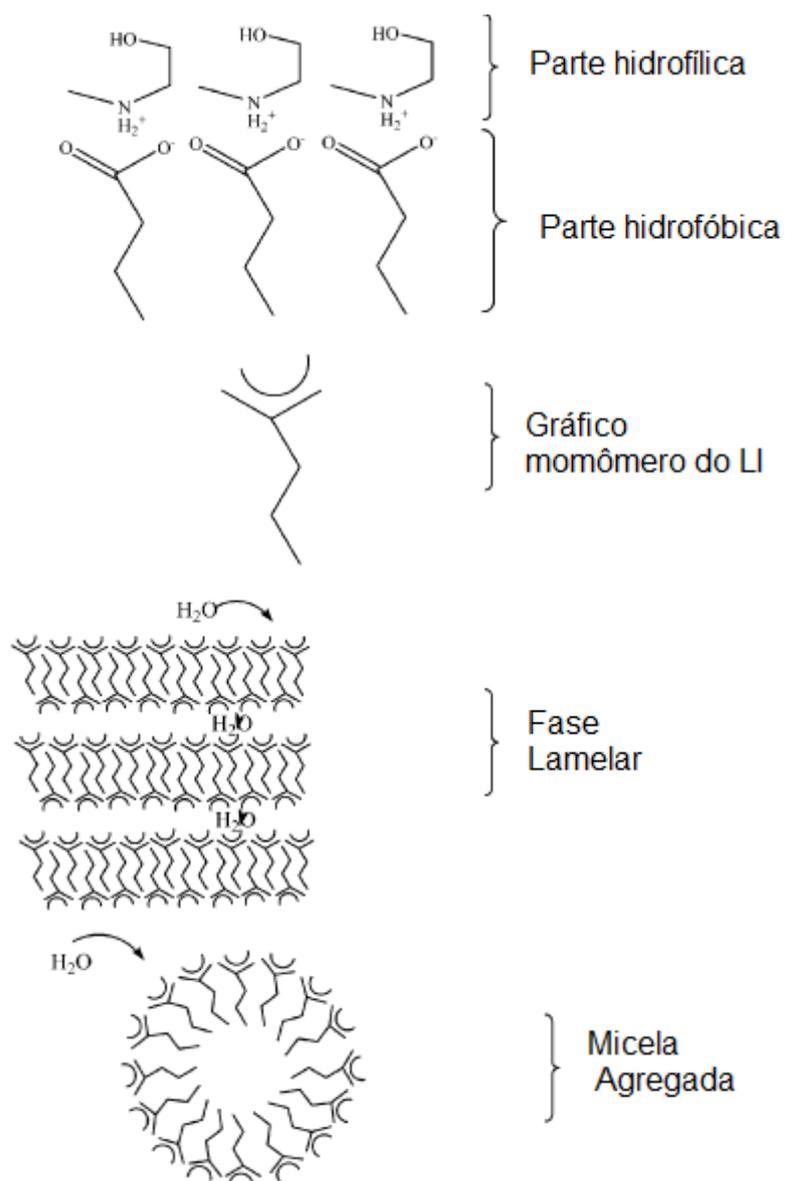


Figura 2.13 Esquema que ilustra o postulado lamelar ou micelar da fase Líquido/Cristal do LIP m-2-HEAB.

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

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias de obtenção dos líquidos iônicos, cationização da fibra, tingimento do tecido e análise da fibra têxtil.

Ainda será observada a forma de reutilização dos corantes nos tingimentos com LIPs e a definição do planejamento de experimento.

#### 3.1. Materiais Utilizados

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos relacionados na Tabela 3.1. São descritos seus fabricantes, grau de purificação, massa molar e densidade. Todos reagentes foram utilizados da forma adquirida.

Tabela 3.1 Compostos químicos utilizados para síntese dos LIs e tingimento.

<b>Composto Químico</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Massa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Grau de Pureza</b>
Ácido acético	Nuclear	60,05	1,05	≥ 99,5%
Ácido propiônico	Sigma Aldrich	74,08	0,993	≥ 99%
Ácido butanoico	Sigma Aldrich	88,11	0,964	≥ 99%
Etanolamina	Sigma Aldrich	61,08	0,935	≥ 99%
Corante reativo Yellow 176	Clariant	1025,36	-	Comercial
Hidróxido de sódio	Sigma Aldrich	40	-	≥ 99%
Cationizador	Siebert	-	-	Comercial

#### 3.2. Planejamento experimental

Para o planejamento experimental, aplicou-se a técnica fatorial de dois níveis e três variáveis 2<sup>3</sup>. Para Calado e Montgomery (2003) é preciso realizar teste com cada uma das combinações da matriz experimental neste planejamento, posteriormente determinar e interpretar os principais efeitos e interações investigadas no experimento, definindo assim as melhores condições para esse processo.

Determinaram-se primeiramente quais fatores (variáveis) e resposta para estes sistemas que seriam estudados, definindo pela temperatura, tempo e concentração do corante. Os valores estabelecidos como pontos centrais foram escolhidos de acordo com o processo recomendado pelo fabricante do corante no caso da temperatura e do tempo e os valores percentuais de corante considerando uma quantidade com capacidade de solubilidade do solvente (BIGGI, 2013).

Após essa definição fez-se um planejamento fatorial completo  $2^3$ , com três pontos centrais, para avaliar a influência dos fatores estudados sobre o tingimento têxtil da malha 100% algodão com líquido iônico prótico e o corante C.I. *Yellow Reactive 176*, totalizando 11 experimentos e determinando o ponto central que foi feito em triplicata. Os fatores e os níveis utilizados estão demonstrados na Tabela 3.2, e a matriz do planejamento de experimentos apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 Fatores e níveis utilizados nos tingimentos para cada LIP.

Variáveis	Pontos centrais			
	Níveis	-1	1	0
Temperatura (°C)	30	90	60	
Tempo (minutos)	30	90	60	
% (corante)	1,0	3,0	2,0	

Tabela 3.3 Matriz do planejamento experimental.

Planejamento fatorial			
Amostras	T (°C)	Tempo (min.)	%
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

### 3.3 Avaliação estatística dos resultados.

A análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística que permite avaliar afirmações sobre as médias de populações. A análise visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente (CALADO e MONTGNOMERY, 2003).

A avaliação dos resultados através das médias marginais e probabilidades permitiram verificar, se os resultados são significativos estatisticamente e se existe correlação entre as variáveis.

### 3.4 Síntese dos Líquidos Iônicos

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

Inicialmente, adicionou-se base 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 colocou-se o ácido orgânico e controlou-se o processo de adição sobre a base etanolamina. Gotejou-se o ácido, lentamente (média de 1 gota/6s), durante o processo de síntese utilizou-se um agitador mecânico para permitir uma agitação vigorosa da solução.

Na outra boca lateral do balão, foi acoplado um condensador para permitir o refluxo do solvente, a temperatura foi monitorada por um termômetro digital que ficou submerso em contato com a solução ácido e base na faixa de 15°C.

Como a reação de síntese do LIP é exotérmica, houve a necessidade de refrigerar o banho com bolsas de gelo para que houvesse o resfriamento do meio reacional.

Após o término da adição, obteve-se um sal líquido, que foi transferido o meio reacional para um erlenmeyer de 500 mL e permaneceu sob agitação magnética (220 rpm) a 50°C por 24 horas para complementação do meio reacional.

A reação é uma neutralização simples, ácido-base, e origina um sal, que de uma forma geral pode ser expressa como segue na Figura 3.1 onde temos a base etanolamina e um ânion adicionado (ALVAREZ et al., 2010):

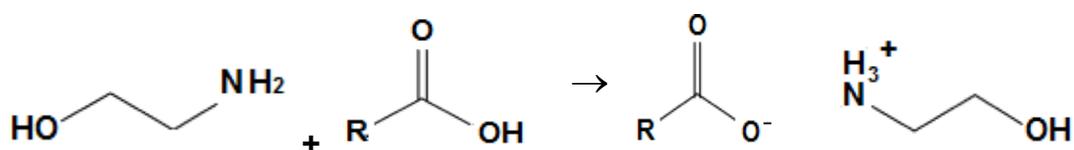


Figura 3.1 Estrutura molecular de reação do LIP, onde R é o grupo alquil presente no ácido orgânico: Ácido acético (R= Me), ácido propiônico (R= Et) e butanóico (R= n-Pr) .

Fonte: Adaptado Alvarez et al. (2010).

Na Figura 3.2, encontra-se uma ilustração do equipamento utilizado para todas as sínteses dos LIPs.

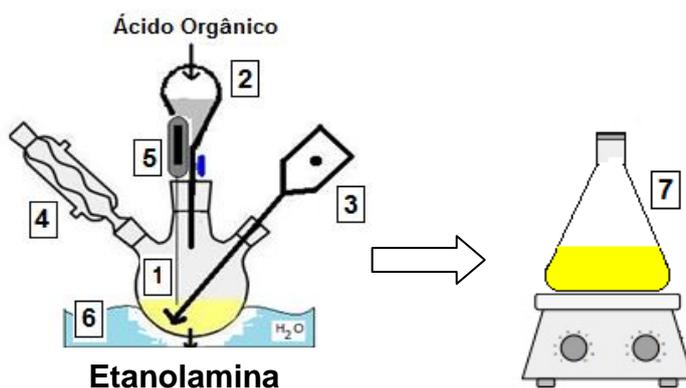


Figura 3.2 Aparato experimental utilizado para síntese dos LIPs: (1) Tubo de três bocas contendo etanolamina, (2) Funil de separação contendo ácido orgânico, (3) sistema de agitação mecânica, (4) refluxo, (5) termômetro, (6) banho termostarizado, (7) agitação magnética.

A síntese dos LIPs, acetato 2-hidroxietilamônio (2HEAA), propionato-2-hidroxietilamônio (2HEAPr) e butirato 2-hidroxietilamônio (2HEAB), seguiu o protocolo descrito acima, cada um com suas características particulares de quantidades de ácido e base, tempo de gotejamento e cor do líquido.

### 3.5 Purificação de Líquidos Iônicos

Esta metodologia foi utilizada para reduzir o excedente de reagentes dos líquidos iônicos não reagidos.

Conforme Carvalho et al. (2009), a rotaevaporação dos LIs é realizada sob vácuo e temperatura ambiente ou levemente superior a esta, durante várias horas.

Para este procedimento, utilizou-se uma bomba de vácuo marca Edwards e o modelo D-Lab 34-8, com sistema fechado e com refluxo, sob agitação constante e em banho termostátizado com aquecimento na temperatura de 50 °C durante 48 horas.

### 3.6 Preparação do Tecido (Malha)

Antecedendo ao processo de tingimento é necessária à preparação da malha com a finalidade de eliminar impurezas e coloração da fibra, além de resíduos resultantes do processo de manufatura do tecido, esta fase é conhecida

na indústria têxtil como beneficiamento primário. Para melhorar a afinidade do tecido, temos ainda neste processo a aplicação de uma carga catiônica no tecido.

### 3.6.1 Alvejamento do Tecido

O alvejamento químico ou descoloração das fibras celulósicas naturais pode ser feito mediante agentes de branqueio químico, classificados como redutores ou oxidantes. Os agentes oxidantes são os mais utilizados para fibras a base de celulose que leva em consideração os resultados obtidos, tanto do ponto de vista de rendimento como custo da operação (SALEM, 2010).

A malha recebeu um tratamento primário de alvejamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino em um processo estabilizado e posterior lavagem em água corrente e secagem. Este processo foi realizado em um rolo de malha na planta industrial da empresa Tinturaria Sintex na cidade de Goioerê com acompanhamento do material.

### 3.6.2 Cationização do Tecido

Em seguida ainda em preparação do tecido, cortou-se 20 gramas do material e por processo de beneficiamento por esgotamento em caneca, adicionou-se um banho com relação 1:10 com os seguintes reagentes: cationizador, adicionado 4% sobre o peso do material (spm) e hidróxido de sódio preparado uma solução de 50% utilizado 2% spm. O tecido foi colocado em um copo fechado de inox capacidade de 500 mL e encaminhado ao equipamento de preparação com agitação vertical rotativa (40 rpm) e aquecimento por infravermelho (Marca Kimak, modelo AT1-SW, 220 volts), com temperatura e tempo controlados por painel digital.

As temperaturas para esta etapa de preparação foram de 50°C com o tempo de 15 minutos, após o processo a malha foi retirada e lavada em água corrente e seca em estufa a 100°C.

### 3.7 Tingimento do Tecido

Na sequência foi realizado o tingimento, onde se cortou uma amostra de 1 grama do material preparado (tecido) e aplicou-se uma relação de banho de 1:10,

ou seja para cada 1 grama de tecido, 10 gramas de líquido iônico. Em seguida pesou-se o corante *CI Reactive Yellow 176*, utilizando uma balança analítica de acordo com o planejamento de experimento.

Na sequência para o processo de tingimento, o líquido iônico, tecido e corante foi colocado em um copo de inox com capacidade de 100 mL, fechado hermeticamente e fixado dentro do equipamento de tingimento que é aquecido por radiação infravermelha. A capacidade do copo é proporcional à quantidade de solvente usado para que ocorra movimentação do material durante o processo de tingimento por esgotamento.

O tempo de processo e a temperatura de tingimento seguiu o planejamento de experimento, a rotação da máquina foi fixada em 40 RPM. A Figura 3.3 apresenta desproporcionalmente o copo utilizado no tingimento e a máquina AT1-SW usada no processo.



Figura 3.3 Copo de inox e equipamento de tingimento

A temperatura de trabalho e a rotação do ciclo de giro foram controladas por painel digital da máquina. Após o tingimento, as amostras de tecido são retiradas das canecas e lavado em água corrente e seca em estufa a 100°C.

### 3.8 Identificação e caracterização do líquido iônico

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

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para verificar a estrutura dos líquidos iônicos sintetizados, através dos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O equipamento usado foi o Espectrômetro Bruker AVANCE III de 11,75 Tesla (500 MHz para a frequência do  $^1\text{H}$ ), equipado com uma sonda TBI de 4 mm e com gradiente de campo no eixo z. Os espectros de RMN foram processados na Universidade Federal de Goiás.

#### 3.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de superfície através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usado o equipamento da marca SHIMADZU modelo SS-550 localizado no laboratório da Comcap na Universidade Estadual de Maringá. Os estudos proporcionaram uma avaliação transversal da fibra antes e após os procedimentos de cationização e tingimento.

Uma das avaliações observadas é em questão a degradação superficial da fibra na aplicação deste método de tingimento e também o comportamento da fibra em relação aos processos com temperaturas e concentrações de corante diferenciada. Esta microscopia é bastante utilizada para avaliar o processo de tingimento e de outros tratamentos realizados nas fibras têxteis e também nos corantes têxteis (SOUZA et al. 2008).

A Figura 3.4 apresenta o equipamento utilizado SHIMADZU, modelo SS-550.



Figura 3.4 Microscópio de Eletrônico de Varredura - UEM

### 3.8.3. Microscopia e espectroscopia Infravermelho

A análise de Microscopia e Infravermelho utilizou-se o equipamento Brucker Modelo Lumos experimental disponível no laboratório de controle de qualidade têxtil do Departamento de Engenharia Têxtil - DET da Universidade Estadual de Maringá – Campus Goioerê.

O equipamento é um microscópio óptico com um sistema acoplado de análise infravermelho por transformada de Fourier com cristal ATR (Reflexão total atenuada). A Figura 3.5 apresenta o modelo do equipamento e a imagem microscópica da fibra de algodão, sendo no detalhe observado a matriz do ponto (4x4) a ser analisado.

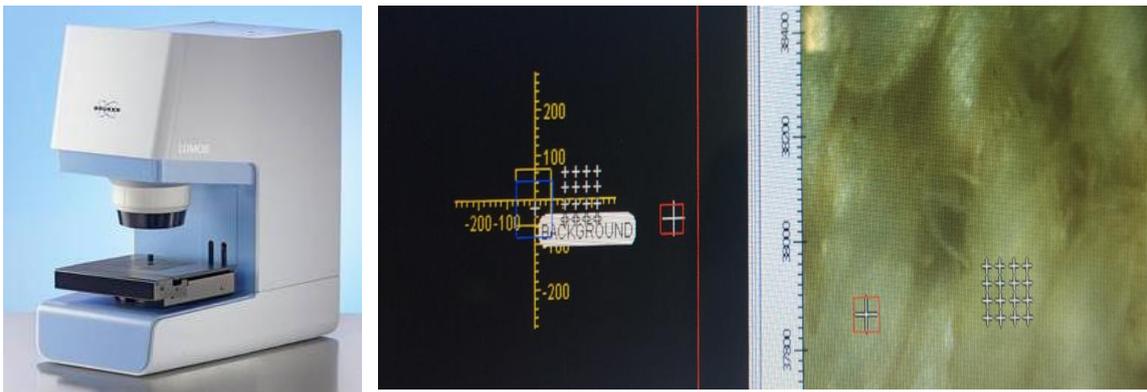


Figura 3.5 Microscópio e Infravermelho FTIR-ATR

### 3.9. Análise da Cor

A análise da cor foi realizada através do equipamento espectrofotômetro da marca Datacolor 550™ disponível no laboratório de controle de qualidade têxtil do Departamento de Engenharia Têxtil - DET da Universidade Estadual de Maringá – Campus Goioerê.

Para utilização, primeiramente deve-se calibrar o equipamento seguindo o seu modo operacional. Em seguida, utilizando o software de avaliação de qualidade do tecido, preparou-se a leitura do padrão (tecido de tingimento convencional) e posteriormente da partida, sendo definida como a amostra tingida com o LIP + corante.

A amostra do tecido denominada padrão é fixada sob pressão na parte frontal do aparelho em um orifício, o equipamento emite uma luz que atinge a amostra através do orifício e por arranjos matemáticos, o software define as equações da cor no sistema CIELAB servindo de comparativo para a amostra da partida, na sequência retira-se a amostra padrão e da mesma forma realiza-se a análise com a partida. Em ambas as amostras efetuam-se a leitura em 4 pontos diferentes, para se obter o valor médio da cor absorvida eliminando distorções que possam ocorrer em um determinado ponto. Uma imagem ilustrativa do equipamento espectrofotômetro Datacolor 550™, é apresentado na Figura 3.6 com uma amostra de tecido na cor roxa na parte frontal do equipamento.



Figura 3.6 Foto ilustrativa do espectrofotômetro Datacolor 500™

Fonte: [www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br) acessado em 26/01/2017

Neste equipamento após a análise do tecido foram compilados pelo software do equipamento os resultados de K/S, que é uma análise da intensidade da cor em relação a reflectância, desta forma também foram realizados os ensaios de solidez e reutilização dos LIPs.

### 3.10. Teste de Solidez

O teste de solidez seguiu conforme a norma ABNT NBR ISO 105-C06:2006. Preparou-se a solução com 100 mL de água destilada e 1g de detergente neutro, colocou-se cada uma das amostras em uma caneca de aço inox, fechada hermeticamente, o teste foi conduzido em um equipamento modelo AT1-SW marca Kimak, com aquecimento por infravermelho, mantidas sob-rotação constante de 40 rpm, 60°C por 30 minutos. Após a execução do tempo programado, retirou-se as amostras, enxaguou-se em água corrente e colocou-se para secar em estufa a 100 °C.

Na sequência foram realizadas leituras no equipamento espectrofotômetro do Departamento de Engenharia Têxtil - DET da Universidade Estadual de Maringá, Campus Regional de Goioerê.

### 3.11. Procedimento de Reuso

O processo de reuso do líquido iônico foi executado de forma que após a utilização do mesmo no processo de tingimento, ele foi armazenado em um vidro âmbar, e, quando em quantidade suficiente, fez-se um novo tingimento utilizando o LI + corante já usado em tingimentos anteriores.

O processo de tingimento para o LI reutilizado, foi realizado no equipamento modelo AT1-SW, Marca Kimak, em canecas de aço inox de 500 ml, fechadas hermeticamente, com aquecimento por infravermelho, mantidas sob rotação constante de 40 rpm. Este equipamento atende às normas ISO 105-C03 e ABNT NBR-ISO 105-C06 de tingimento têxtil.

O procedimento seguiu adicionando-se na caneca de 500 mL uma camiseta já preparada com o tratamento de cationização. Adicionou-se o LIP+corante já utilizado (relação de banho 1:1), fixou-se a caneca fechada no equipamento AT1-SW, programou-se o tempo (t) em 60 minutos e a temperatura em 60 °C.

Após a parada da máquina no tempo estabelecido, foi retirada a amostra do banho de retintimento, enxaguada em água corrente e seca em estufa a 100°C. Para comparação com o padrão anterior, foi feita a leitura do K/S no material originário do processo de reuso com a amostra de tecido tingido nas mesmas condições.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentadas as estruturas dos LIPs e relatados os resultados do tingimento com o líquido iônico prótico 2HEAA, 2HEAPr e 2 HEAB com o corante C.I. *Yellow Reactive 176*, reuso dos LIPs, avaliação de solidez do tecido tingido e análise estatística dos resultados obtidos.

### 4.1 Caracterizações dos líquidos iônicos próticos

#### 4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear

Nas análises dos LIP utilizados, empregando a técnica espectroscopia de RMN de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e para carbono ( $^{13}\text{C}$ ) com os valores de HMBC -  $\delta$  (ppm) e HSQC que confirmou a síntese dos LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB.

Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 encontram-se os valores atribuídos dos espectros de RMN referentes aos LIPs com os valores observados nos posicionamentos das estruturas de carbono e hidrogênio. As Figuras 4.1, 4,2 e 4.3 apresentam as estruturas químicas referentes aos LIPs sintetizados.

Tabela 4.1 Resultados de RMN do LI 2HEAA

Líquido iônico 2HEAA (500/125 MHz, D <sub>2</sub> O)				
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')	-

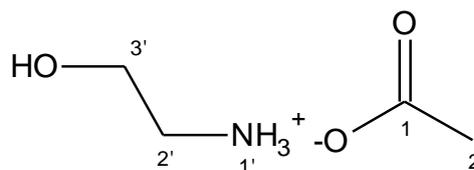


Figura 4.1 Representação estrutura química do LI 2HEAA.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 5.1, verificou-se que os dados espectrais da amostra 2HEAA, são compatíveis para a substância acetato de 2-hidroxi-etilamônio.

Tabela 4.2 Resultados de RMN do LI 2HEAPr

Líquido Iônico 2HEAPr				
(500/125 MHz, D <sub>2</sub> O)				
H/C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	HMBC - δ (ppm)	
	δ (ppm), multiplicidade, J(Hz)		δ (ppm)	<sup>2</sup> 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')	-

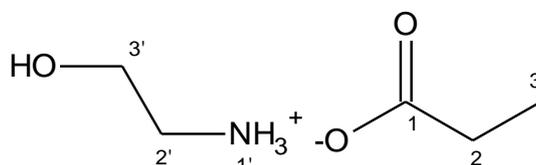


Figura 4.2 Representação da estrutura química do LI 2HEAPr.

Os dados da Tabela 5.2, confirmou os valores para a substância 2HEAPr, que se trata do LIP propionato de 2-hidroxi-etilamônio.

No Apêndice A encontram-se os espectros de representação gráfica <sup>1</sup>H, HSQC e HMBC referentes aos LIPs estudados e a discussão dos resultados obtidos nos ensaios de RMN.

Tabela 4.3 Resultados de RMN do LI 2HEAB

Líquido Iônico 2HEAB				
(500/125 MHz, D <sub>2</sub> O)				
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	-	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')	-

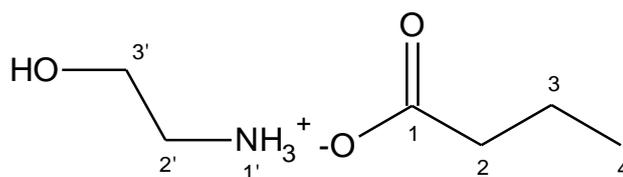


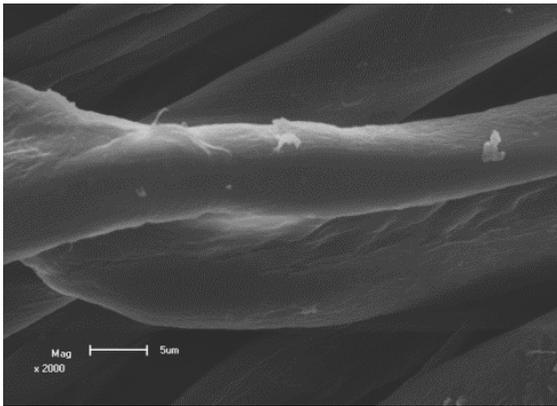
Figura 4.3 Representação estrutura química do LI 2HEAB.

Com os dados espectrais obtidos na Tabela 5.3, foi possível confirmar a estrutura da amostra 2HEAB para o LIP butanoato de 2-hidroxi-etilamônio.

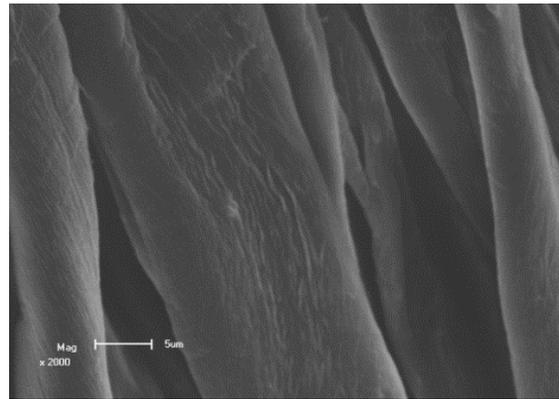
## 4.2. Avaliação morfofisiológica da fibra

### 4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

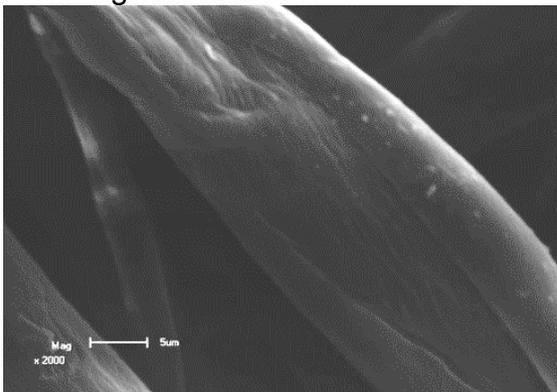
Na análise da Microscopia Eletrônica de Varredura foi observado e avaliado o comportamento da fibra de algodão antes e após os processos de tingimento. O MEV proporcionou uma avaliação de danos e resíduos observados na parede celular da fibra. A Figura 4.4 apresenta os resultados sendo configurado o MEV com um aumento de 2000x e magnitude de 5µm.



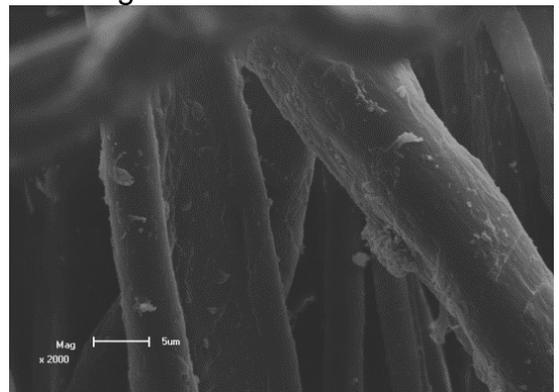
Fibra algodão natural



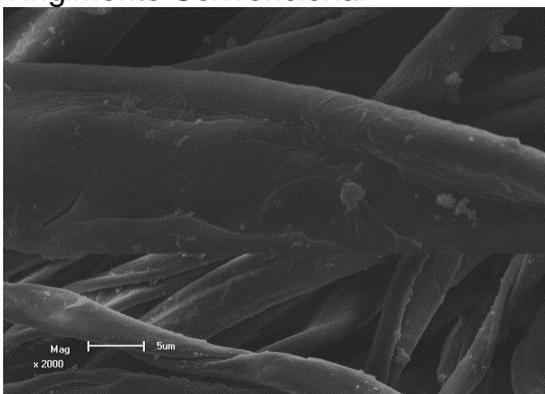
Fibra algodão cationizada



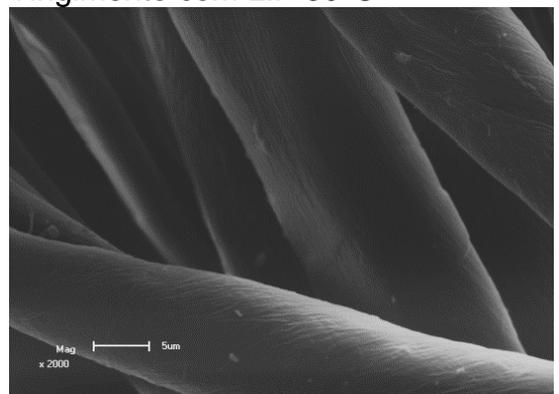
Tingimento Convencional



Tingimento com LIP 30°C



Tingimento com LIP 60°C



Tingimento com LIP 90°C

Figura 4.4 MEV da Fibra de algodão antes e após processo de cationização e tingimento, LIP 2HEAA.

Os resultados apresentados demonstraram que não houve danos na parede celular da fibra ou alterações morfológicas na sua estrutura. A análise de sua área transversal observou-se as ondulações características da fibra de algodão. No tingimento com líquido iônico a 30°, verificou-se um acúmulo de resíduos diminuindo gradativamente no tingimento de 60°C e menor volume no tingimento a 90°C. Estes resíduos podem estar relacionados a baixa viscosidade do líquido iônico 2 HEAA a temperatura menores (BIGGI, 2013).

#### 4.2.2. Microscopia e Infravermelho

A Figura 4.5 apresenta os espectros do tecido natural, cationizado e após o tingimento com líquido iônico 2HEAA, o material foi reconhecido em 95% como algodão através do software Lumos do equipamento de Infravermelho do fabricante Bruker .

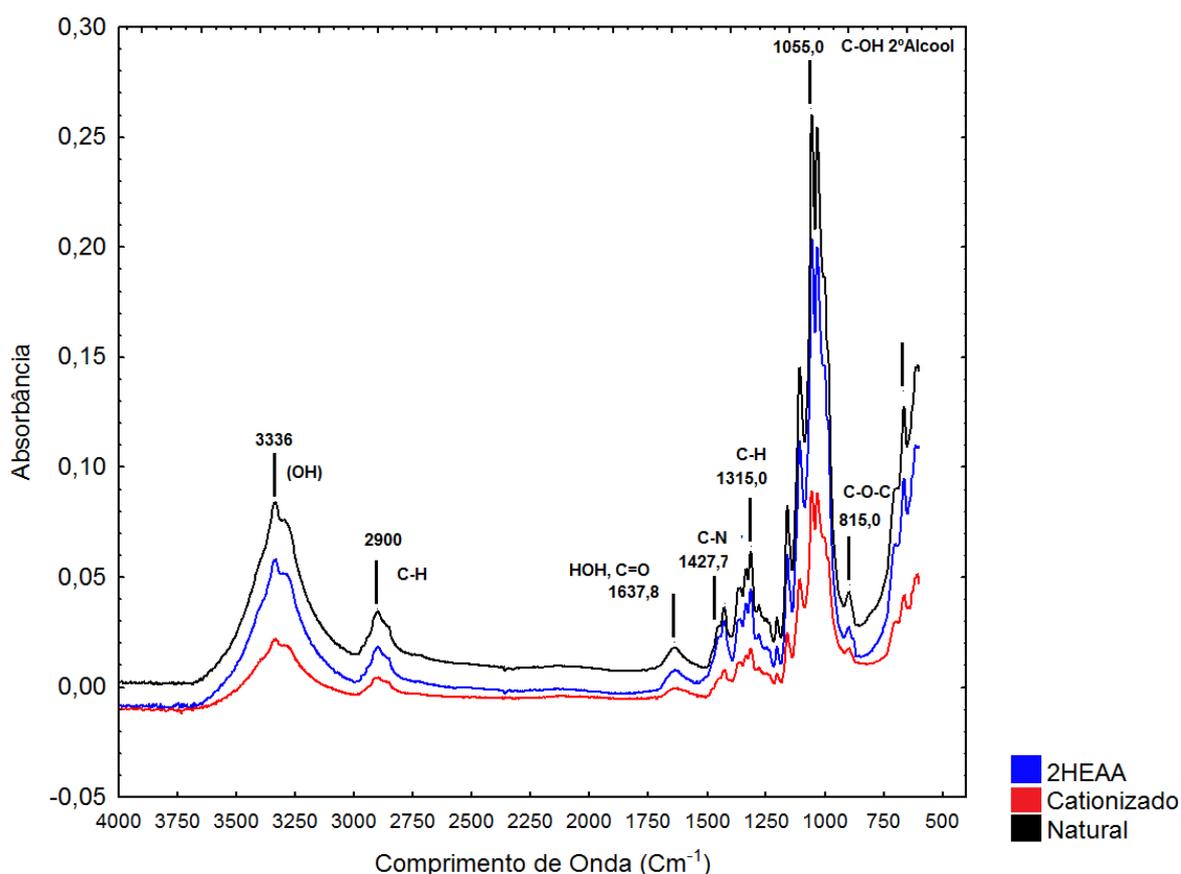


Figura 4.5 Espectro FTIR-ATR para o tingimento com líquido iônico a 60°C, fibra cationizada e fibra de algodão.

Os resultados apresentaram uma pequena diferença de absorção, predominando a característica em seus picos relacionado a fibra celulosica já que o algodão tem 85% dessa característica (GARSIDE E WYETH 2003). Comparado com o espectro de algodão sem tratamento, uma absorção de pico de 1427 cm<sup>-1</sup> apareceu no espectro do cationizado, que foi atribuído à vibração de flexão de

C-N. Esta observação indicou claramente a presença de  $-CH_2-N + R_3$  (FANG et al.,2015)

Na Tabela 4.4 é mostrado cada um dos grupos funcionais identificados pelo FTIR-ATR.

Tabela 4.4 Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil algodão.

NÚMERO DE ONDA ( $cm^{-1}$ )	ATRIBUIÇÕES
815	Lig. C-O-C
1055	C-OH 2º Lig. alcoois
1315	Estiramento C-H assimétrico
1427	Estiramento C-N
1637,8	Absorção de água
2900	C-H
3336	Deformação da ligação -OH livre

A Figura 4.6 observa-se a fibra antes do beneficiamento, após a aplicação do cationizador e após os tingimentos com o LIP, comparando com o processo convencional utilizando água.

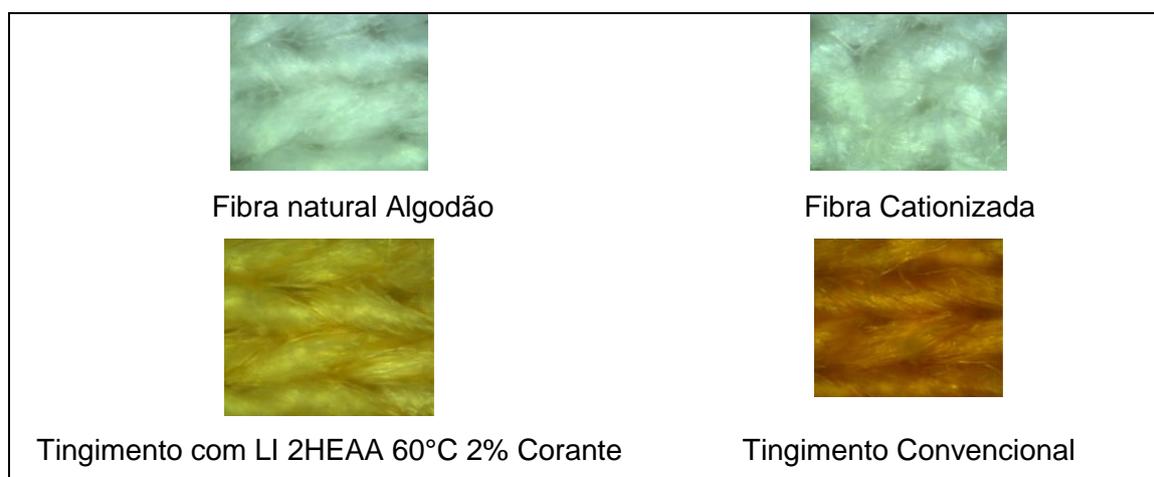


Figura 4.6 Análise Microscópica do perfil do tecido antes e após o processo de tingimento.

As amostras não apresentaram alterações nas fibras quando comparados à fase que antecede o tingimento, a avaliação foi realizada com dois tipos de tingimentos, utilizando líquido iônico e usando água como solvente, denominado processo convencional.

### 4.3. Tingimento com líquidos iônicos práticos e análise de variáveis

Para avaliação dos resultados dos tingimentos realizados com os LIPs foi utilizado o Espectrofotômetro Data Color 550, conforme descritos nos procedimentos anteriormente. A primeira análise corresponde a uma varredura na região espectral do visível no comprimento de onda de 400 a 700 nm com objetivo de determinar a região de reflectância da cor no tecido tingido. A Figura 4.7 apresenta os resultados deste processo de varredura.

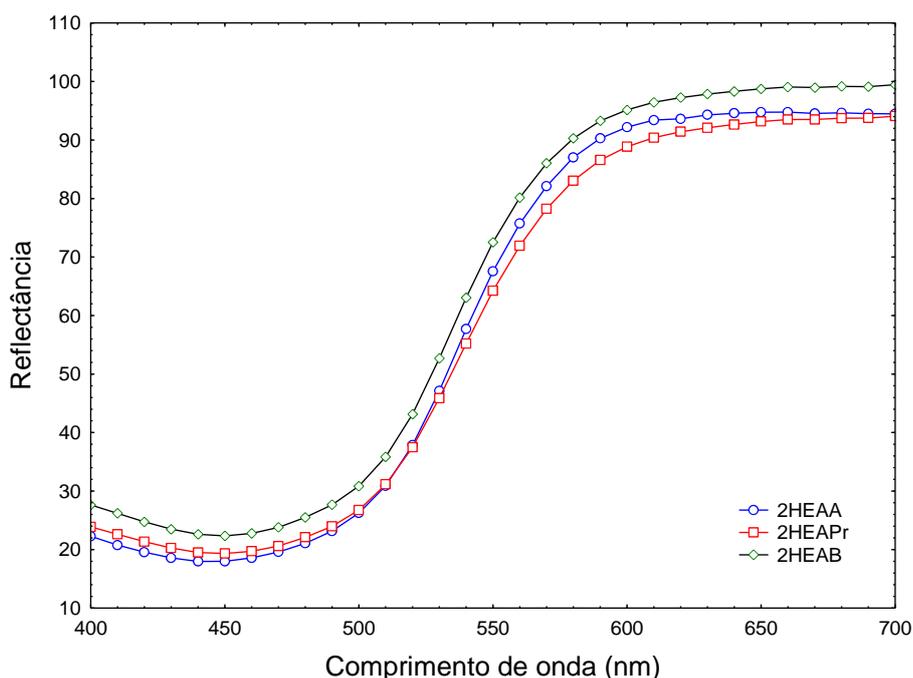


Figura 4.7 Espectro de reflectância do tecido tingido com o corante C.I. *Yellow Reactive 176* utilizando os LIPs, 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB na temperatura de 60°C, tempo de 60 minutos e 2% corante.

Os resultados observados na figura acima mostram que não houve alteração no comprimento de onda de reflectância do corante C.I. *Yellow Reactive 176*, com isso verificou-se que não houve influência em alteração de cor entre os três LIPs utilizados.

Na sequência, verificou-se a análise de K/S de acordo com a equação de Kubelka Munk (BILLMEYER, 1981). A Tabela 4.5 apresenta os valores de K/S medidos em espectrofotômetro definido no planejamento de experimento para os LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB, utilizando o corante C.I. *Yellow Reactive 176*, com as variáveis de temperatura, tempo e concentração do corante.

Tabela 4.5 Resultados de K/S obtidos a partir da equação de Kubelka Munk com as variáveis propostas.

Amostra	Temperatura °C	Tempo (Min)	Concentração Corante %	K/S 2HEAA	K/S 2HEAPr	K/S 2HEAB
1	30	30	1	0,56	0,50	0,59
2	30	90	1	0,52	0,74	0,90
3	30	30	3	1,29	0,70	1,60
4	30	90	3	1,42	1,46	1,45
5	90	30	1	0,66	0,36	0,25
6	90	90	1	0,73	0,24	0,09
7	90	30	3	1,72	0,70	0,29
8	90	90	3	1,72	0,42	0,39
9	60	60	2	1,81	1,60	1,45
10	60	60	2	1,84	1,34	1,35
11	60	60	2	1,87	1,36	1,42

#### 4.3.1. Tingimento líquido iônico 2HEAA

A Figura 4.8 apresenta os resultados de K/S para o LI 2 HEAA de acordo com os tingimentos definidos no planejamento de experimentos.

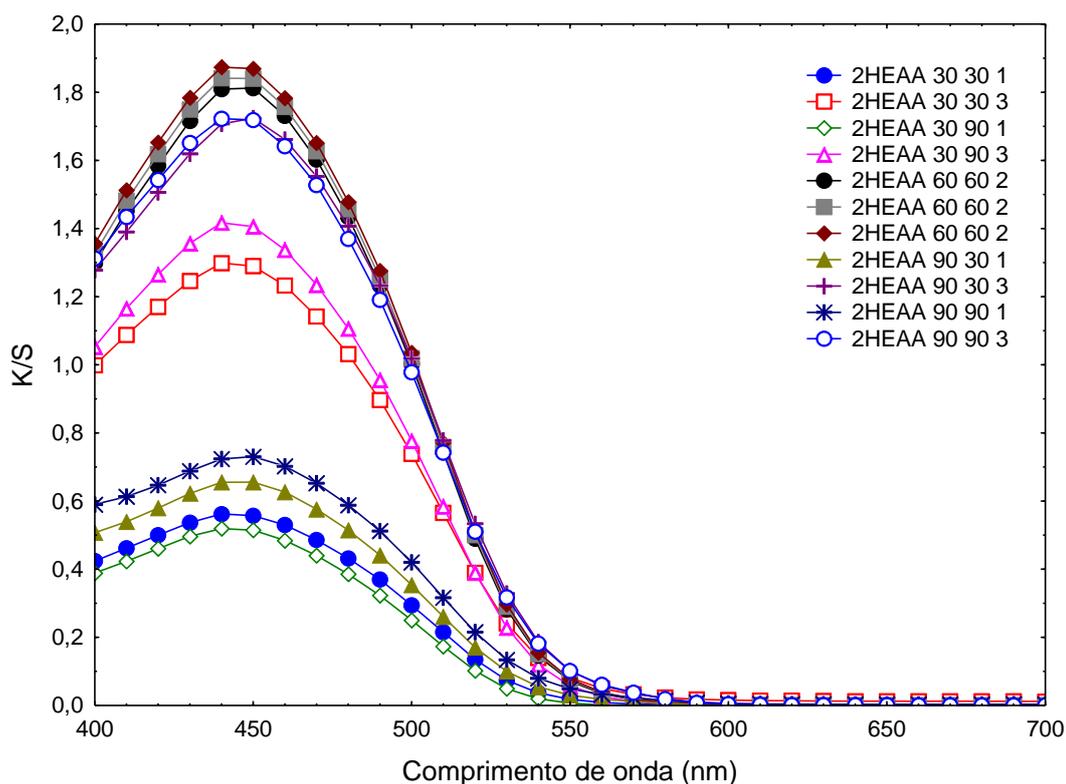


Figura 4.8 Valores de K/S para o LIP 2HEAA

Os resultados para o LIP 2 HEAA apontam para um bom rendimento do corante no tingimento em triplicata para o tempo de 60 minutos e temperatura

60°C, com concentração de 2%. Destaca-se ainda que esta temperatura, onde foi obtido o melhor resultado é também sugerida pelo fabricante do corante para o processo convencional. Em seguida, o resultado superior foi para o processo na temperatura de 90°C, onde o fator tempo não interferiu no resultado.

Com a concentração de corante a 1% os tingimentos ficaram com K/S abaixo de 0,8 as Figuras 4.9, 4.11 e 4.13 apresentam visualmente, os resultados do tingimentos com os LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB.

			
Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 3% Corante
			
Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	
			
Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 3% Corante

Figura 4.9 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAA

### 4.3.2. Tingimento líquido iônico 2HEAPr

Para o líquido iônico 2HEAPr, observou-se o melhor resultado a temperatura de 60°C, atingindo o valor K/S de 1,60. Na figura 4.10 podemos observar os valores obtidos para este LIP, os resultados na temperatura de 90°C foi bem inferior comparado com as demais, o destaque para este LI foi para o tingimento a 30°C com o tempo de 90 minutos de processo onde obteve o valor 1,46 de K/S.

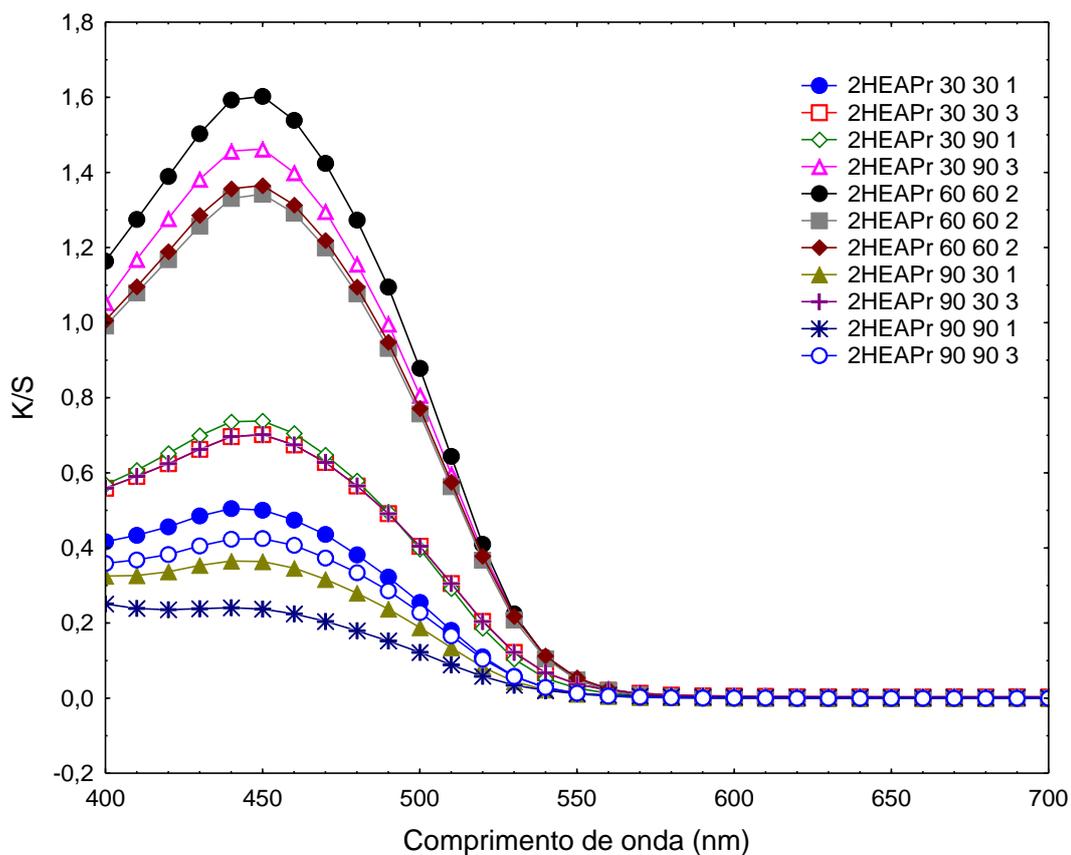


Figura 4.10 Valores de K/S para o LIP 2HEAPr

			
Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 3% Corante
			
Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	
			
Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 3% Corante

Figura 4.11 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAPr

#### 4.3.3. Tingimento líquido iônico 2HEAB

Para o líquido iônico 2HEAB, o melhor desempenho foi para o tingimento a 30°C e tempo de 90 minutos e concentração de corante de 3%. Em seguida vieram os tingimentos a 60°C, 60 minutos e 2% de corante. A Figura 4.12 nos mostram esses resultados.

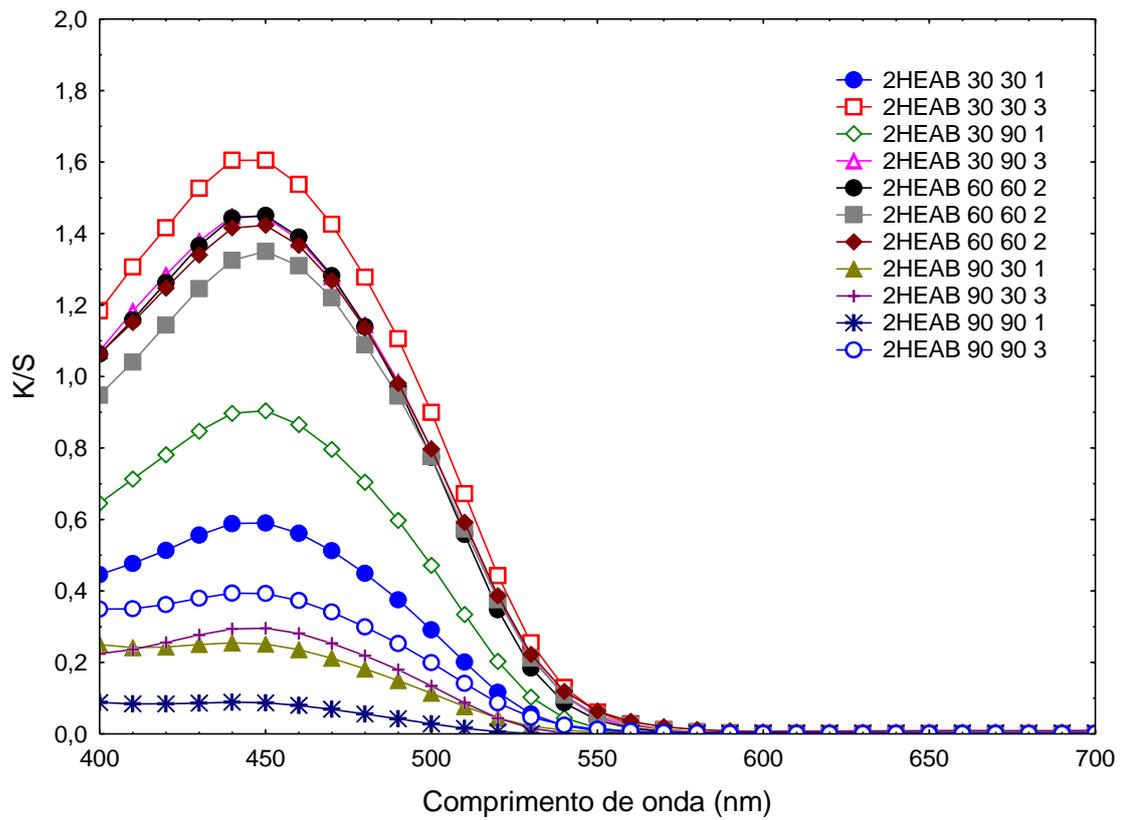


Figura 4.12 Valores de K/S para o LIP 2HEAB

Observou-se pela figura que a temperatura elevada, piorou os resultados de K/S para o LIP 2HEAB resultando em uma menor intensidade de cor, todos tingimentos a 90° tiveram baixo rendimento.

			
Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 30°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 30°C Tempo 90 Minutos 3% Corante
			
Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	Temperatura 60°C Tempo 60 Minutos 2% Corante	
			
Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 1% Corante	Temperatura 90°C Tempo 30 Minutos 3% Corante	Temperatura 90°C Tempo 90 Minutos 3% Corante

Figura 4.13 Resultado visual do tingimento com LI 2HEAB

#### 4.4. Avaliação do efeito da temperatura no tingimento com LIPs (T °C).

As Figuras 4.14 à 4.16 apresentam a influência da variável temperatura nos processos de tingimento.

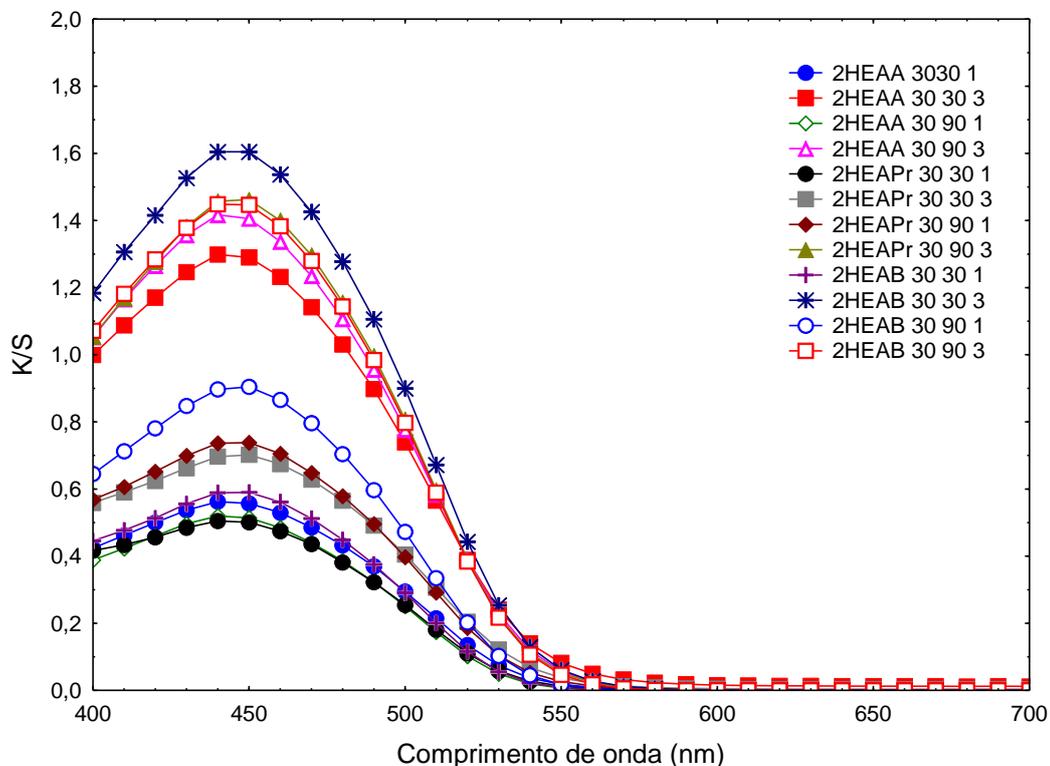


Figura 4.14 Valores de K/S considerando a variável temperatura 30°C

Na temperatura de 30 °C com excessão do LIP 2HEAPr no tempo de 30 min. que registrou um K/S de 0,70, os demais LIPs com 3% de corante ficaram na faixa de K/S entre 1,25 e 1,65.

Os outros apresentaram um valor de K/S abaixo de 1,0 caracterizando a influência da concentração do corante nesta variável, vale ressaltar que obter um bom tingimento nesta temperatura é muito importante quando avaliamos o consumo energético no processo.

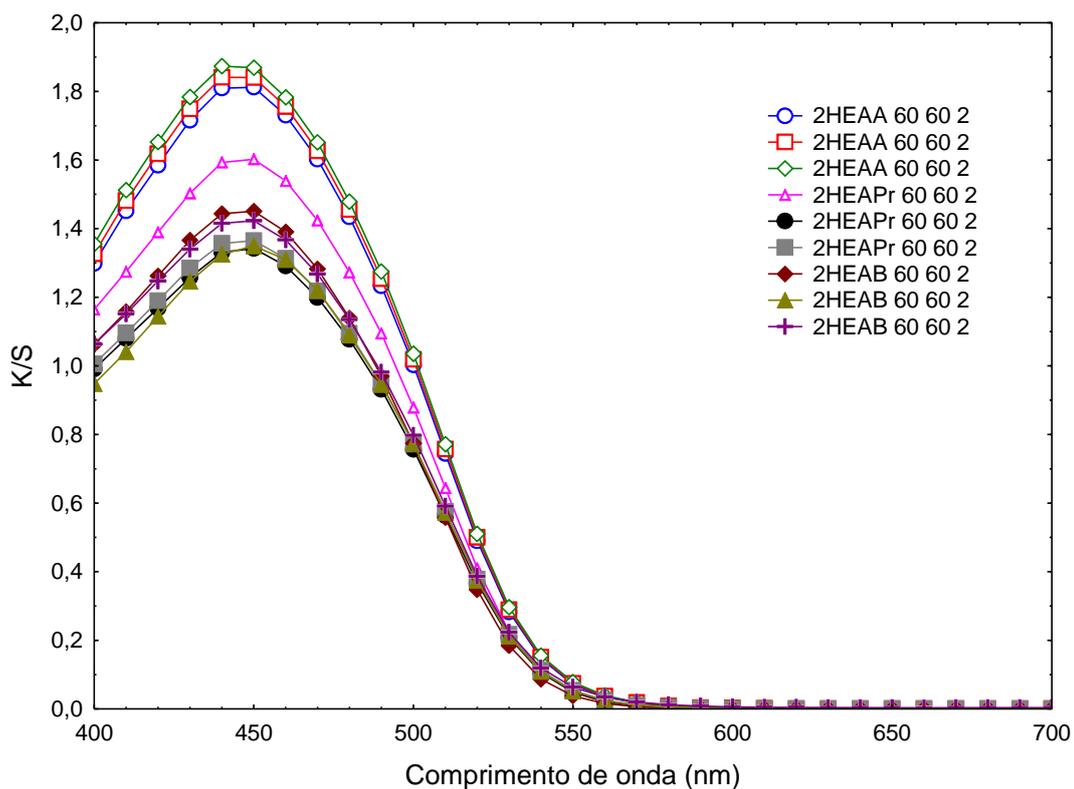


Figura 4.15 Valores de K/S considerando a variável temperatura 60°C.

Ao aumentarmos a temperatura para 60°C, foram obtidos os melhores resultados de K/S com o LIP 2HEAA apresentaram também bons resultados seguidos os LIP 2HEAPr e 2HEAB, lembrando que esta é a indicação da utilização do corante pelo fornecedor do produto.

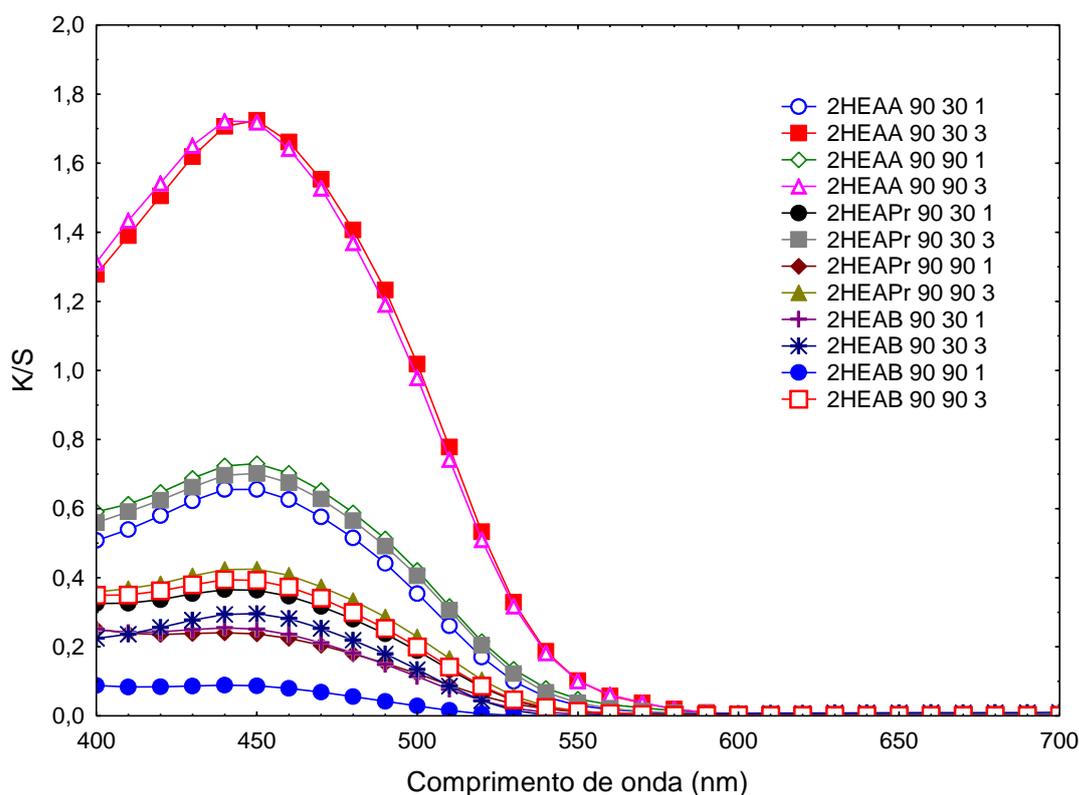
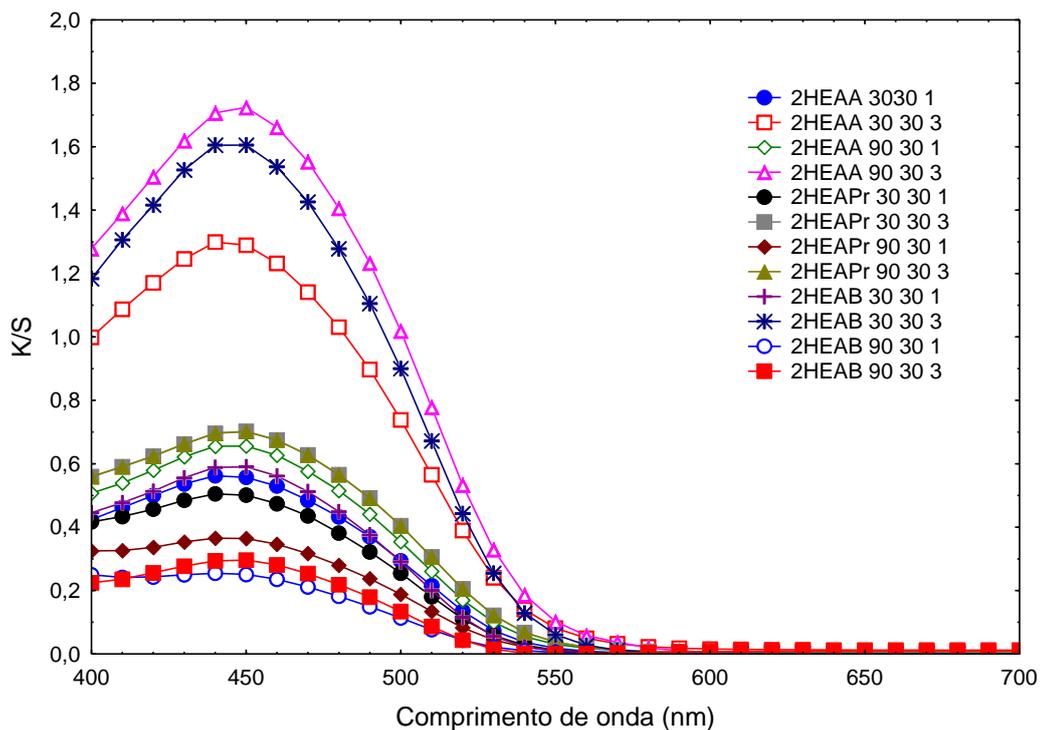


Figura 4.16 Valores de K/S considerando a variável temperatura 90°C.

Ao elevar a temperatura a 90°C, só 2 tingimentos alcançaram bons resultados, os 2 processos foram com o LIP 2HEAA a 90°C e 3% de corante, o tempo não interferiu neste resultado com variação de 30 e 60 minutos. Verifica-se também neste resultado a influência do ânion do líquido iônico prótico. O LIP 2HEAA a 90°C, 90 minutos e 3% de corante alcançou um K/S de 1,72, o 2HEAPr 0,70 e o 2HEAB 0,29 de K/S nas mesmas condições.

#### 4.5. Tingimento com LIPs, variável tempo (t)

Para avaliarmos a influência do tempo no processo de tingimento com os LIPs as Figuras 4.17 a 4.19.



4.17 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 30 minutos.

Para o tempo de 30 minutos a maioria dos LIPs não tiveram bons resultados. Os LIPs que mais se destacaram neste quesito foi o 2HEAA com temperatura de 90°C e 3% de corante, alcançando um K/S de 1,72 e o 2HEAB com um K/S de 1,60 na temperatura de 30°C e 3% de corante.

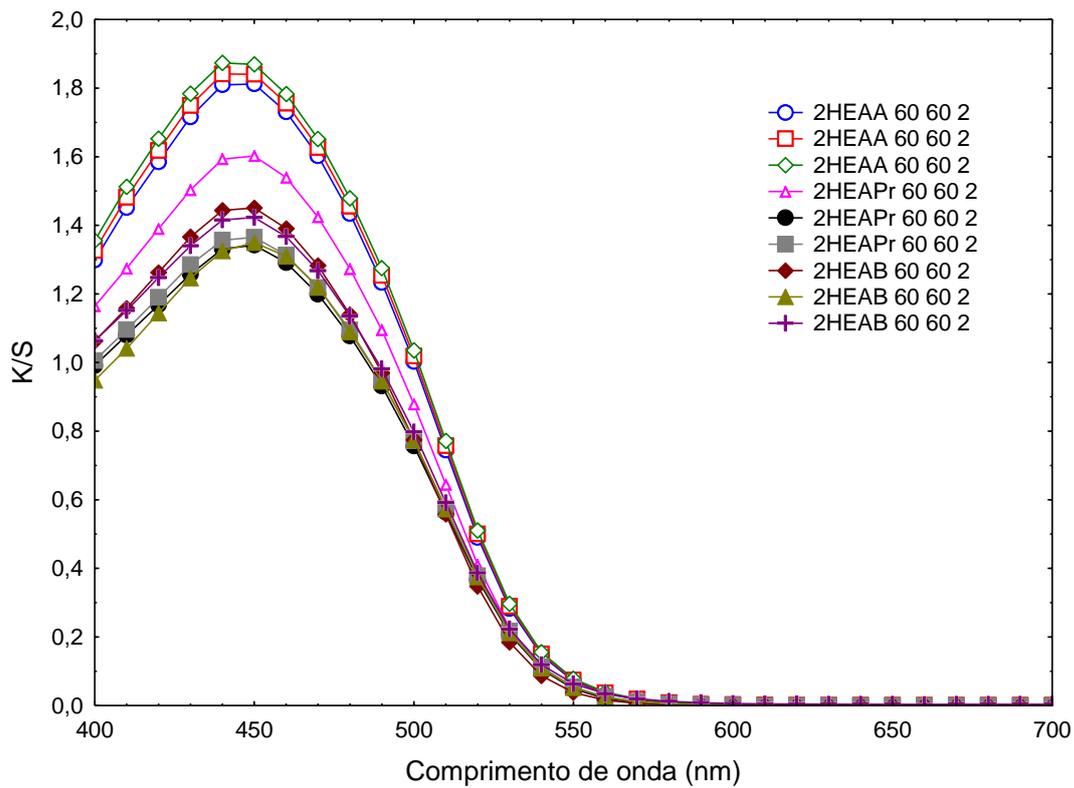


Figura 4.18 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 60 minutos.

Para os LIPs com processos executados em 60 minutos, a maioria obtiveram bons resultados neste tempo com a utilização de 2% de corante, com destaque para o LIP 2HEAA.

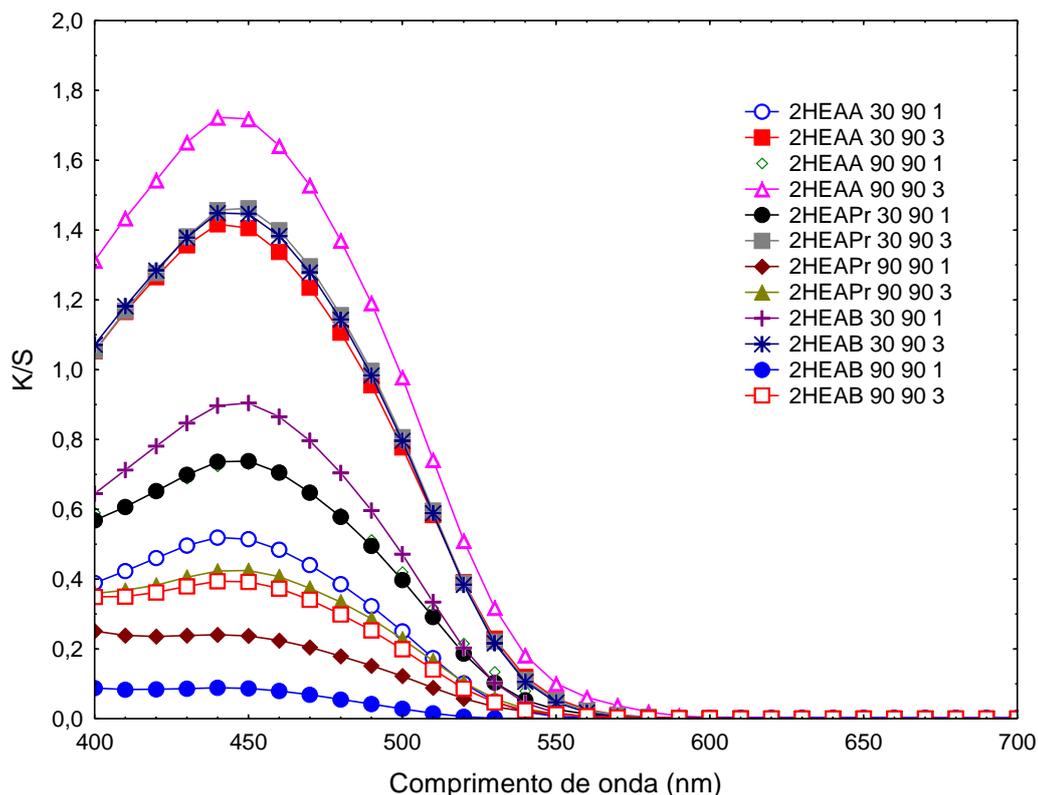


Figura 4.19 Valores de K/S considerando a variável tempo (t) 90 minutos.

Considerando o tempo 90 minutos a maioria dos processos não apresentaram bons resultados, ficando abaixo de 1,0 para o valor de K/S, salvo alguns casos onde se observa o resultado mais pela influência da concentração do corante do que pelo tempo. O tingimento com melhor valor de K/S, foi o 2HEAA nas variáveis 90°C e 3% de corante com valor de K/S de 1,72, mesmo valor obtido no tempo de 30 minutos.

#### 4.6. Tingimento com LIPs, variável concentração do corante (%).

As Figuras 4.20 à 4.22 apresentam os processos de Tingimentos de LIPs, observando a variação concentração do corante, a quantidade de corante utilizado é um percentual sobre o peso do material (tecido).

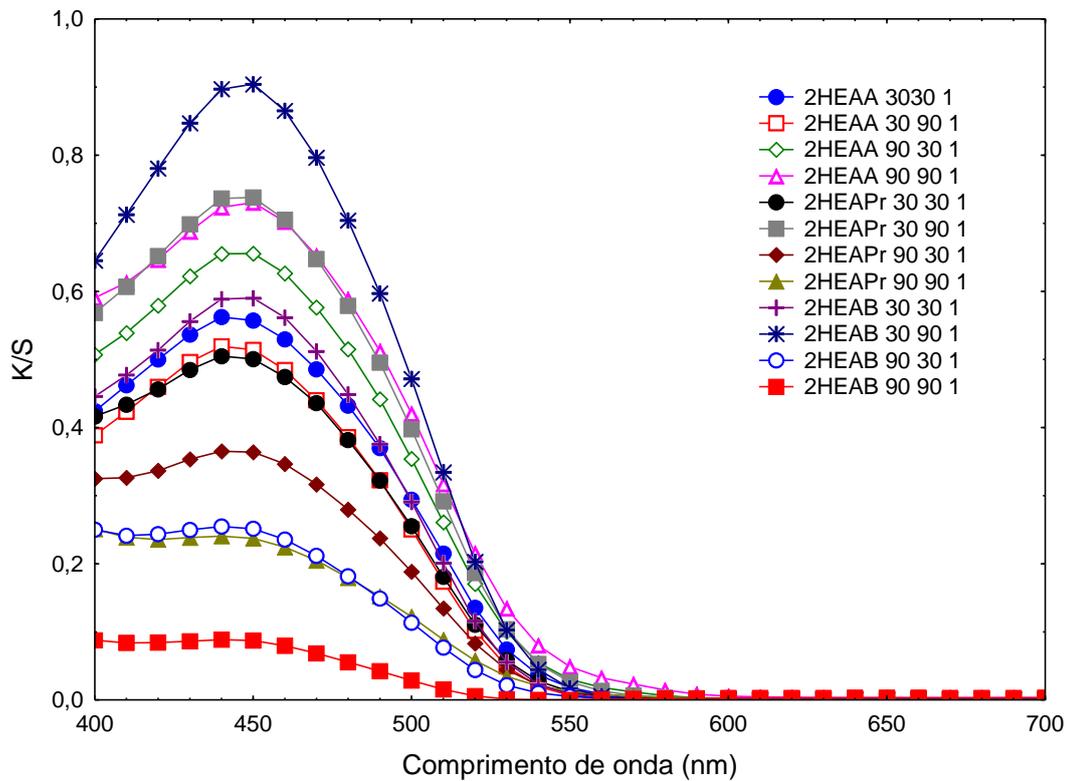


Figura 4.20 Valores de K/S considerando a concentração do corante 1%.

Os tingimentos utilizando a concentração de 1% de corante ficaram com o valor de K/S todos abaixo de 1,0 estabelecendo a importância desta variável nos resultados apresentados.

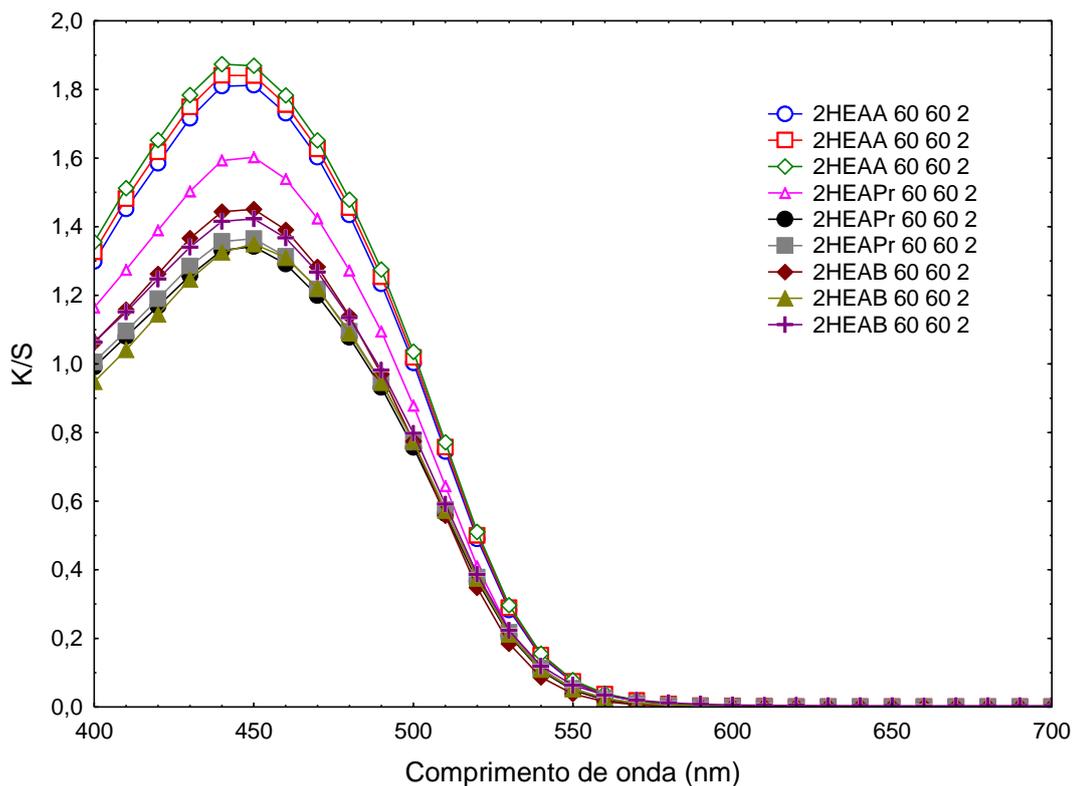


Figura 4.21 Valores de K/S considerando a concentração do corante 2% .

Na concentração de 2%, foram obtidos os melhores resultados de tingimentos, sendo o LIP 2HEAA o melhor desempenho.

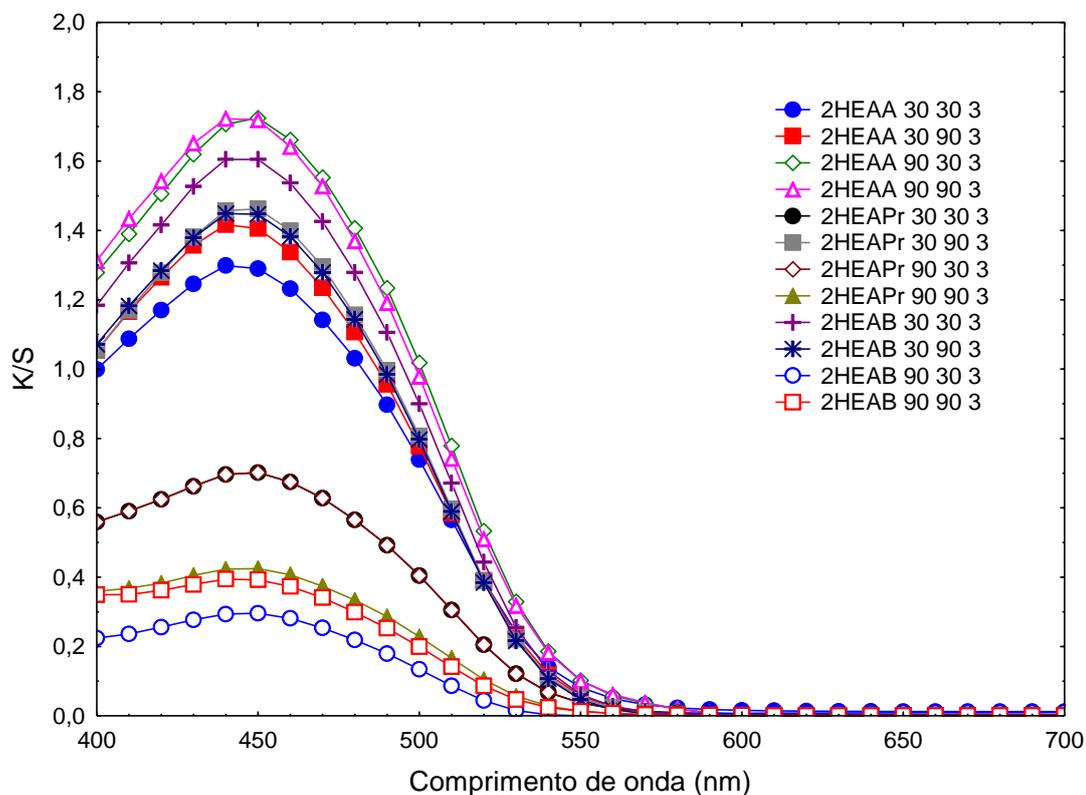


Figura 4.22 Valores de K/S considerando a concentração do corante 3%.

Para a concentração de 3% de corante, se considerarmos o processo convencional de tingimento com esta quantidade de corante, provavelmente teríamos os melhores resultados de K/S, porém outras variáveis como temperatura, tempo e o próprio LIP contribuíram para que somente alguns casos tivessem bons resultados conforme observamos na figura acima. O LIP 2HEAA com temperatura de 90°C nos tempos de 30 e 90 minutos tiveram os resultados mais expressivos alcançando um K/S de 1,72.

#### 4.7. Solidez do tingimento

Para a realização do teste de solidez foi aplicado os procedimentos conforme a norma ABNT NBR ISO 105 -C06. Os ensaios foram realizados nas amostras de tecido tingidas com líquidos iônicos, a avaliação ocorreu por análise utilizando o software de qualidade integrado ao aparelho espectrofotômetro, os resultados pontuam a intensidade da cor inicial em comparação com o teste após a lavagem em uma escala de 01 a 05. Os resultados do teste de solidez são observados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Parâmetros de solidez de cor dos tingimentos com LIP amostra

Amostra	Temperatura °C	Tempo (Min)	Concentração Corante %	Alteração de cor		
				2HEAA	2HEAPr	2HEAB
1	30	30	1	2-3	3-4	4
2	30	90	1	2	4	4
3	30	30	3	3-4	3-4	3-4
4	30	90	3	4	3-4	4
5	90	30	1	4-5	3	3-4
6	90	90	1	4	3-4	3-4
7	90	30	3	4-5	2	3-4
8	90	90	3	4	3-4	3
9	60	60	2	4	3-4	3-4
10	60	60	2	4	4	3
11	60	60	2	4	4	3-4

Cada um dos parâmetros corresponde ao que segue: 5-ótimo (não houve alteração de cor); 4-muito bom; 3-bom; 2-ruim; 1-péssimo (houve alteração de cor e manchamento), os parâmetros 1 e 2 reprovam a qualidade de solidez estudada nos artigos tingidos.

Pelos resultados obtidos a maioria seria aprovada conforme as normas atuais da indústria têxtil com relação ao teste de solidez de cor. O líquido iônico 2HEAA apresentou os melhores resultados na faixa de temperatura de 90 e 60°C comparando com os demais. Observou-se também a influência da temperatura principalmente em 30°C onde ocorreu os índices menos satisfatórios.

#### 4.8. Reuso do líquido iônico

Considerando a viabilidade e o conceito ambiental do processo é necessário a reutilização do LIP utilizado no tingimento, para o teste de reutilização foram colhidos os residuais de cada processo de tingimento avaliado anteriormente sem misturar o líquido iônico. Para a possibilidade de reutilização, o líquido iônico não deve perder as suas características físicas e químicas como a degradação. Biggi (2013) em seus estudos mostraram que em análise de TG e DSC, que o ponto de degradação do LI 2HEAA é uma temperatura bem acima dos utilizados no processo. A Figura 4.23 apresenta os resultados obtidos em comparação com o tingimento 2 HEAA.

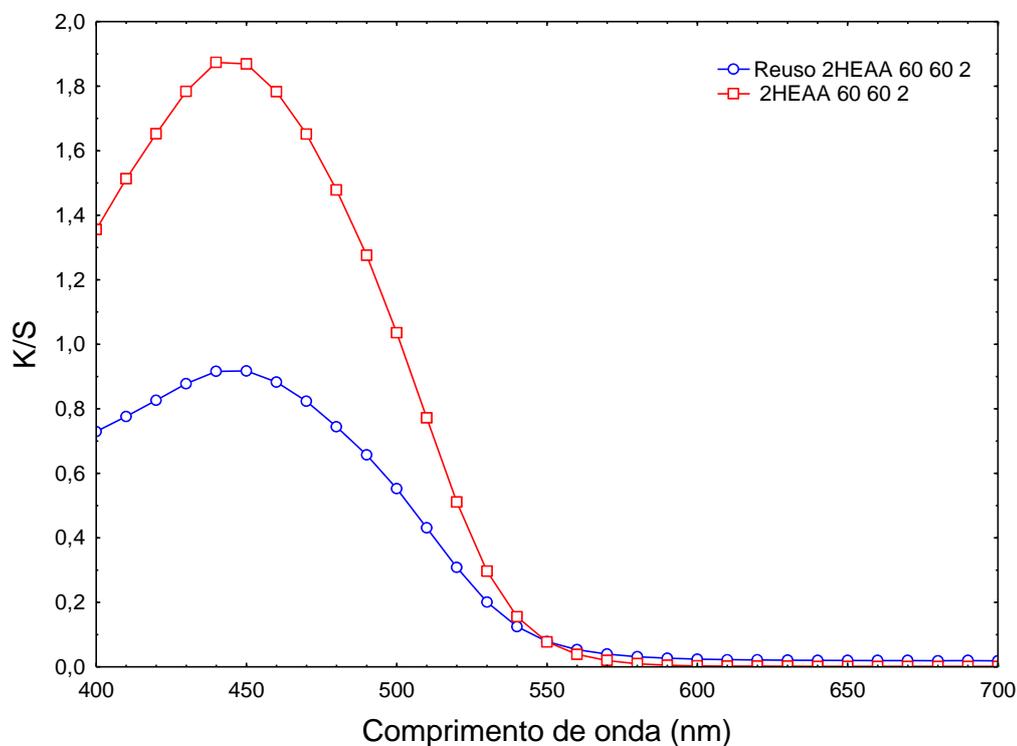


Figura 4.23 K/S comparativo do LI 2HEAA entre o 1º tingimento e o LI de reuso

#### 4.9. Avaliação estatística dos resultados (ANOVA).

A análise estatística dos resultados foi verificada por meio da ANOVA (Análise Estatística de Variância), onde os fatores e variáveis dos LIPs foram estudados para verificação dos resultados significativos entre si, observados pelo intervalo de confiança de 95% com nível de significância  $\alpha=0,05$ . No Apêndice encontram-se os gráficos das Médias Marginais e da Probabilidade Normal em relação ao Resíduo dos LIPs estudados neste trabalho. Os valores significativos são destacados em vermelho nas tabelas em sequência.

##### 4.9.1. Análise estatística do LIP 2HEAA.

No tingimento com o LIP 2HEAA, a Tabela 4.7 apresenta a Análise Estatística da Variância (ANOVA). Observou-se que variável concentração do corante foi a que teve maior influência neste processo, também tiveram resultados significativos a curvatura, temperatura e a relação entre temperatura e corante. Os resultados também são demonstrados no gráfico de Pareto, Figura 4.24.

Tabela 4.7 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAA.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-valor
Curvatura	1,268523	1	1,268523	1409,470	0,000709
(1)Temperatura °C	0,135200	1	0,135200	150,222	0,006591
(2)Tempo (min.)	0,003200	1	0,003200	3,556	0,200000
(3)Corante (%)	1,692800	1	1,692800	1880,889	0,000531
1 x 2	0,000050	1	0,000050	0,056	0,835601
1 x 3	0,022050	1	0,022050	24,500	0,038476
2 x 3	0,001250	1	0,001250	1,389	0,359816
Erro Puro	0,001800	3	0,000900		
Total	3,132073	10			

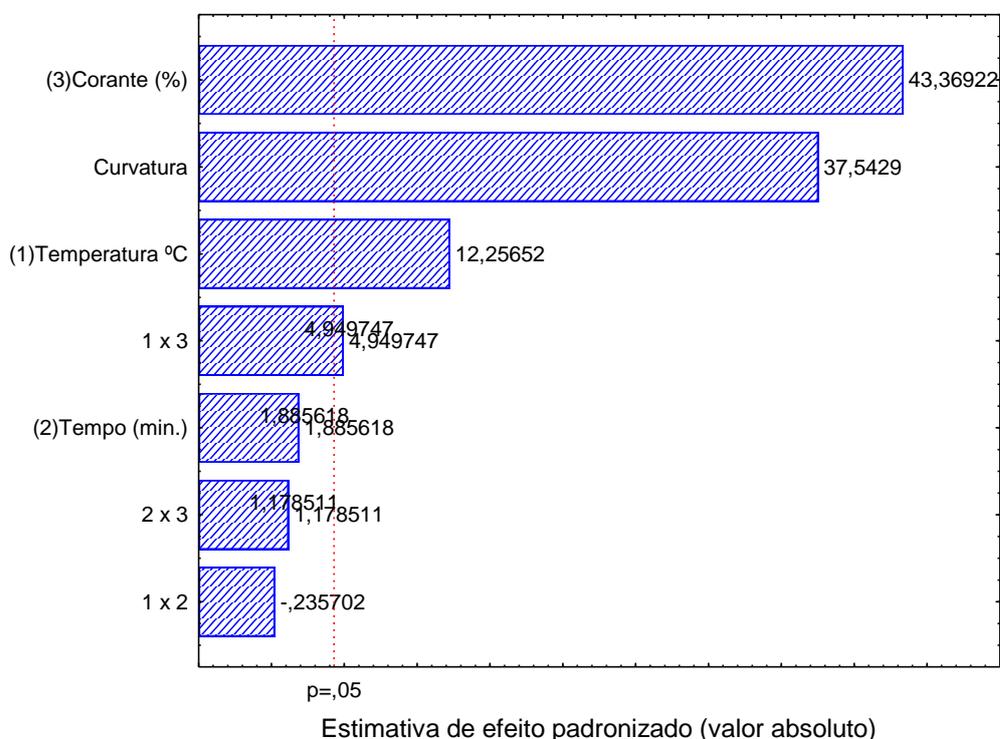


Figura 4.24 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAA

Nas Tabelas 4.8 e 4.9, verificaram-se os resultados de análise dos Efeitos dos fatores e os Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAA, como nem todos valores apresentam os mesmos níveis de significância, sendo assim, deve-se analisar a significância dos coeficientes pela tabela dos Efeitos.

Tabela 4.8 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAA

Fator	Efeito	Puro Erro	t(2)	p	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf	Coef.	Std.Err. - Coef.	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf
<b>Estimativa Intercepção</b>	1,0775	0,0106	101,58	0,00009	1,03186	1,12313	1,0775	0,01060	1,03186	1,12313
<b>Curvatura</b>	1,5250	0,0406	37,542	0,00070	1,35022	1,69977	0,7625	0,02031	0,67511	0,84988
<b>(1)Temp. °C</b>	0,2600	0,0212	12,256	0,00659	0,16872	0,35127	0,1300	0,01060	0,08436	0,17563
<b>(2)T (min.)</b>	0,0400	0,0212	1,8856	0,20000	-0,05127	0,13127	0,0200	0,01060	-0,02563	0,06563
<b>(3)Corante%</b>	0,9200	0,0212	43,369	0,00053	0,82872	1,01127	0,4600	0,01060	0,41436	0,50563
<b>1 x 2</b>	-0,005	0,0212	-0,235	0,83560	-0,09627	0,08627	-0,002	0,01060	-0,04813	0,04313
<b>1 x 3</b>	0,1050	0,0212	4,9497	0,03847	0,01372	0,19627	0,0525	0,01060	0,00686	0,09813
<b>2 x 3</b>	0,0250	0,0212	1,1785	0,35981	-0,06627	0,11627	0,0125	0,01060	-0,03313	0,05813

Tabela 4.9 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAA

	Coeficiente Regressão	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Conf.	+95,% Limite Conf.
<b>Estimativa</b>	0,107500	0,082840	1,29768	0,323903	-0,248933	0,463933
<b>Intercepção</b>						
<b>Curvatura</b>	0,762500	0,020310	37,54290	0,000709	0,675113	0,849887
<b>(1)Temp. °C</b>	0,001000	0,001061	0,94281	0,445300	-0,003564	0,005564
<b>(2)T (min.)</b>	0,000000	0,001061	0,00000	1,000000	-0,004564	0,004564
<b>(3)Corante%</b>	0,330000	0,031820	10,37090	0,009170	0,193090	0,466910
<b>1 x 2</b>	-0,000003	0,000012	-0,23570	0,835601	-0,000053	0,000048
<b>1 x 3</b>	0,001750	0,000354	4,94975	0,038476	0,000229	0,003271
<b>2 x 3</b>	0,000417	0,000354	1,17851	0,359816	-0,001105	0,001938

A Figura 4.25 apresentam os valores previstos em relação aos valores observados. O gráfico confirma que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais para o LIP 2HEAA, tendo em vista que os pontos estão próximo à linha reta.

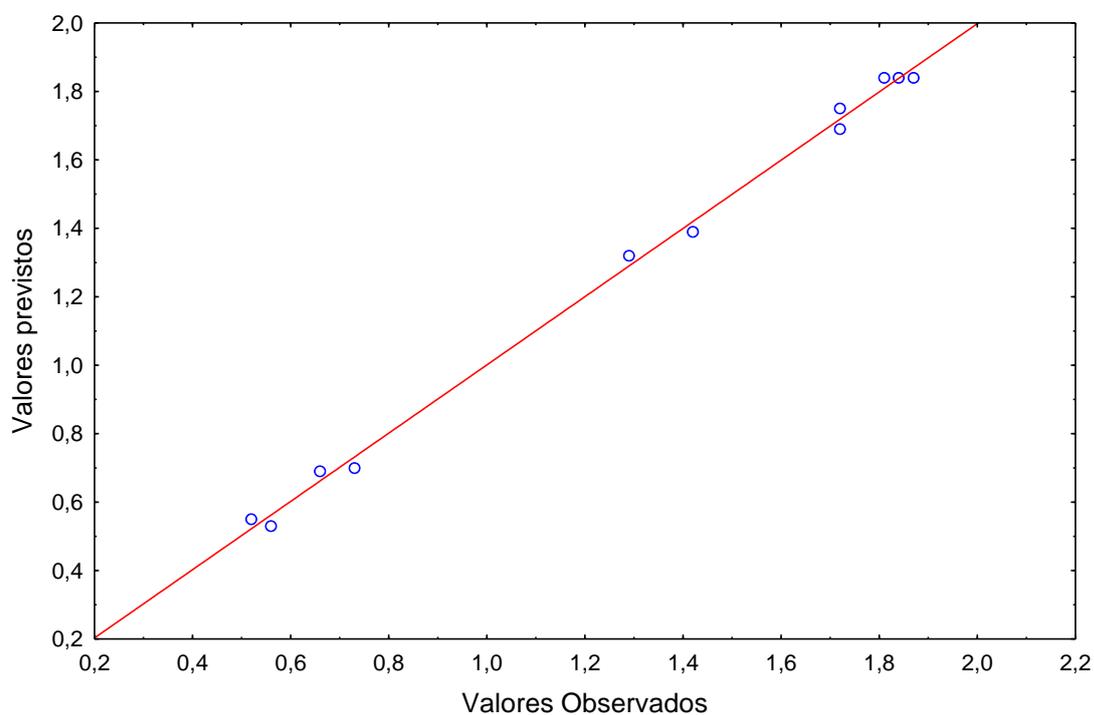


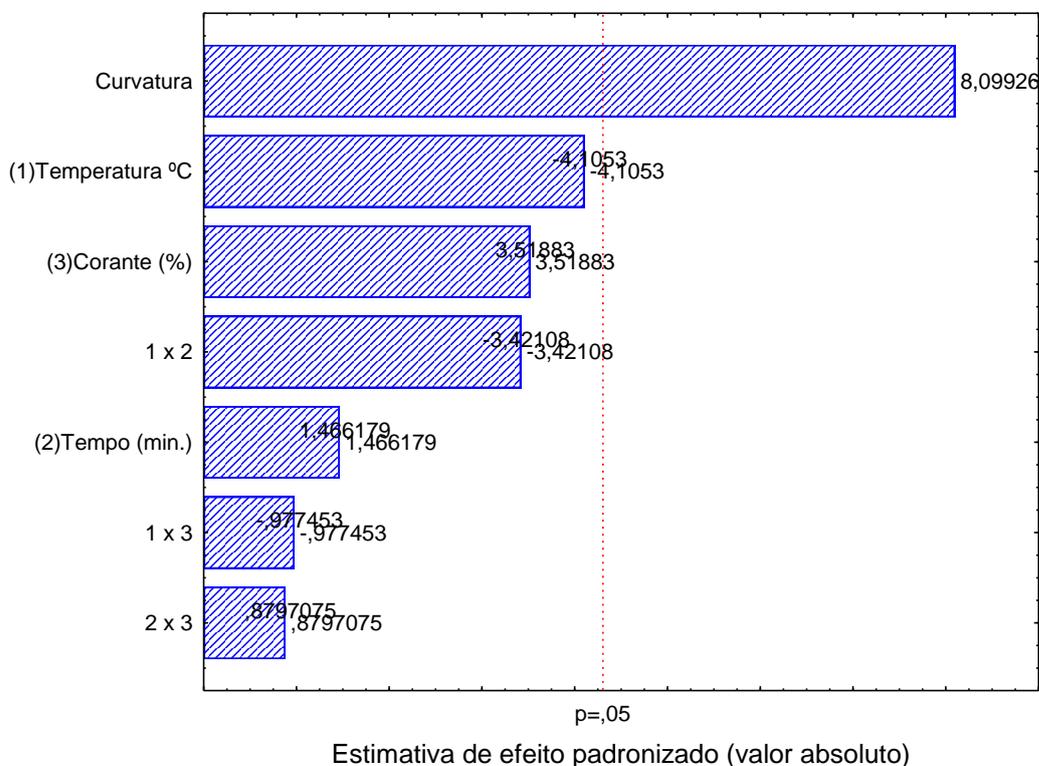
Figura 4.25 Valores previstos versus valores observados para o LIP 2HEAA

#### 4.9.2 Análise estatística do LIP 2HEAPr.

Para o LIP 2HEAPr, os resultados apresentaram significância apenas para a análise da Curvatura. A Tabela 4.10 descreve os valores obtidos na ANOVA, a Figura 4.26 apresenta esse resultado apresentado no Gráfico de Pareto.

Tabela 4.10 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAPr.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-valor
<b>Curvatura</b>	<b>1,373188</b>	<b>1</b>	<b>1,373188</b>	<b>65,59815</b>	<b>0,014904</b>
(1)Temperatura °C	0,352800	1	0,352800	16,85350	0,054527
(2)Tempo (min.)	0,045000	1	0,045000	2,14968	0,280253
(3)Corante (%)	0,259200	1	0,259200	12,38217	0,072132
1 x 2	0,245000	1	0,245000	11,70382	0,075849
1 x 3	0,020000	1	0,020000	0,95541	0,431426
2 x 3	0,016200	1	0,016200	0,77389	0,471805
<b>Erro Puro</b>	0,041867	3	0,020933		
<b>Total</b>	2,411055	10			



4.26 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAPr

De acordo com a Figura 4.27 o modelo proposto representa bem os dados experimentais para o LIP 2HEAPr que analisa os valores previstos em relação aos valores observados, os pontos estão próximos à linha reta.

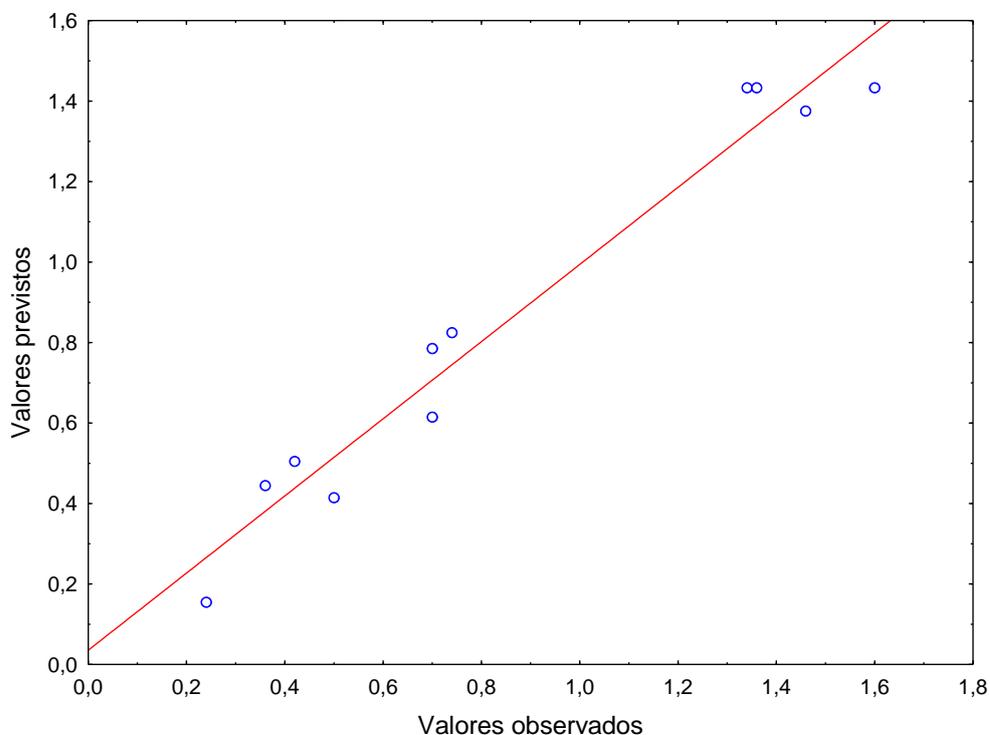


Figura 4.27 Valores previstos versus valores observados para o LIP 2HEAPr.

As Tabelas 4.11 e 4.12 verificam a reprodução destes dados na análise dos Efeitos e dos Coeficientes de Regressão, com resultado de significância para a Curvatura.

Tabela 4.11 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAPr

Fator	Efeitos	Puro Erro	t(2)	p	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf	Coef.	Std.Err. - Coef.	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf
<b>Estimativa Intercepção</b>	0,6400	0,0512	12,511	0,00633	0,41990	0,86010	0,6400	0,05115	0,41990	0,86010
<b>Curvatura</b>	1,5867	0,1959	8,0993	0,01490	0,74377	2,42957	0,7933	0,09795	0,37188	1,21478
<b>(1)Temp. °C</b>	-0,420	0,1023	-4,105	0,05453	-0,86019	0,02019	-0,210	0,05115	-0,43010	0,01010
<b>(2)T (min.)</b>	0,1500	0,1023	1,4662	0,28025	-0,29019	0,59019	0,0750	0,05115	-0,14510	0,29510
<b>(3)Corante%</b>	0,3600	0,1023	3,5188	0,07213	-0,08019	0,80019	0,1800	0,05115	-0,04010	0,40010
<b>1 x 2</b>	-0,350	0,1023	-3,421	0,07585	-0,79019	0,09019	-0,175	0,05115	-0,39510	0,04510
<b>1 x 3</b>	-0,100	0,1023	-0,977	0,43143	-0,54019	0,34019	-0,050	0,05115	-0,27010	0,17010
<b>2 x 3</b>	0,0900	0,1023	0,8797	0,47181	-0,35019	0,53019	0,0450	0,05115	-0,17510	0,26510

Tabela 4.12 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAPr

	Coeficiente Regressão	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Conf.	+95,% Limite Conf.
<b>Estimativa</b>						
<b>Intercepção</b>	-0,170000	0,399521	-0,42551	0,711878	-1,88900	1,548998
<b>Curvatura</b>	<b>0,793333</b>	<b>0,097951</b>	<b>8,09927</b>	<b>0,014904</b>	<b>0,37188</b>	<b>1,214783</b>
<b>(1)Temp. °C</b>	0,008000	0,005115	1,56392	0,258284	-0,01401	0,030010
<b>(2)T (min.)</b>	0,011167	0,005115	2,18298	0,160728	-0,01084	0,033176
<b>(3)Corante%</b>	0,190000	0,153460	1,23811	0,341294	-0,47029	0,850285
<b>1 x 2</b>	-0,000194	0,000057	-3,42108	0,075849	-0,00044	0,000050
<b>1 x 3</b>	-0,001667	0,001705	-0,97745	0,431426	-0,00900	0,005670
<b>2 x 3</b>	0,001500	0,001705	0,87971	0,471805	-0,00584	0,008837

#### 4.9.3. Análise estatística do LIP 2HEAB.

Para o LIP 2HEAB a temperatura foi a variável de maior índice de significância, seguidos pela curvatura, concentração do corante e a relação entre a temperatura e o corante, conforme descrito na Tabela 4.13. A Figura 4.28 apresenta estes resultados demonstrados no gráfico de Pareto.

Tabela 4.13 ANOVA e efeitos estimados para o tingimento LIP 2HEAB.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-valor
<b>Curvatura</b>	<b>1,105024</b>	<b>1</b>	<b>1,105024</b>	<b>47,31312</b>	<b>0,006294</b>
<b>(1)Temperatura °C</b>	<b>1,548800</b>	<b>1</b>	<b>1,548800</b>	<b>66,31399</b>	<b>0,003872</b>
<b>(2)Tempo (min.)</b>	0,001250	1	0,001250	0,05352	0,831928
<b>(3)Corante (%)</b>	<b>0,451250</b>	<b>1</b>	<b>0,451250</b>	<b>19,32088</b>	<b>0,021822</b>
<b>1 x 2</b>	0,006050	1	0,006050	0,25904	0,645852
<b>1 x 3</b>	<b>0,186050</b>	<b>1</b>	<b>0,186050</b>	<b>7,96598</b>	<b>0,066606</b>
<b>2 x 3</b>	0,005000	1	0,005000	0,21408	0,675082
<b>Erro Puro</b>	0,070067	3	0,023356		
<b>Total</b>	<b>3,373491</b>	<b>10</b>			

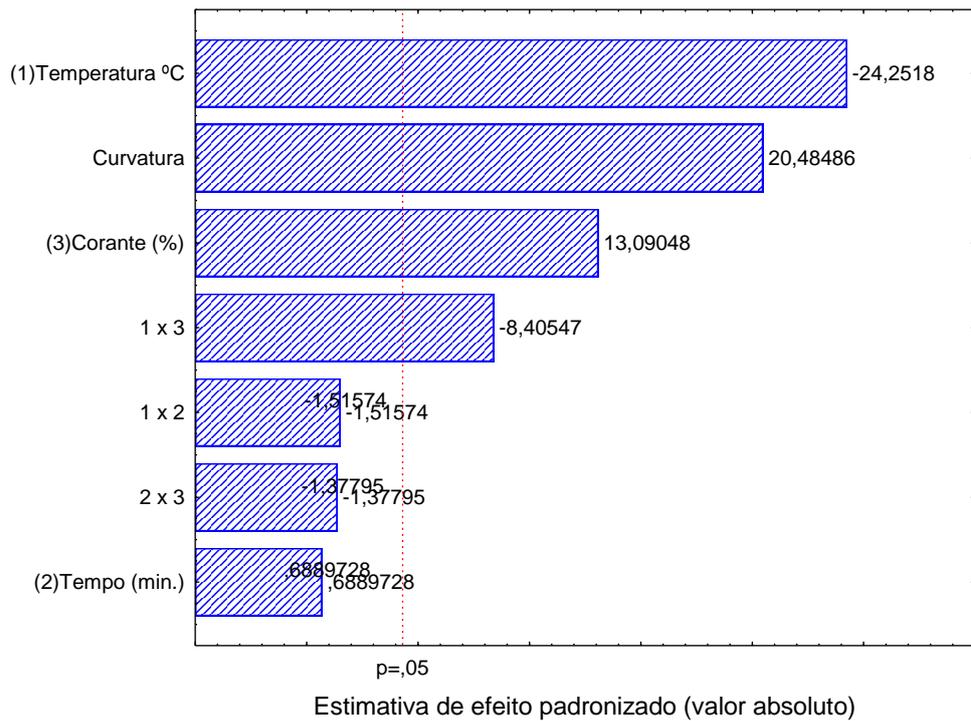


Figura 4.28 Gráfico de Pareto para o tingimento com o LIP 2HEAB

A Figura 4.29 apresenta a análise do resultado do tingimento com o LIP 2HEAB, entre os valores previstos versus observados. Verificou-se que os pontos ficaram próximo a linha reta descrevendo bem os dados experimentais.

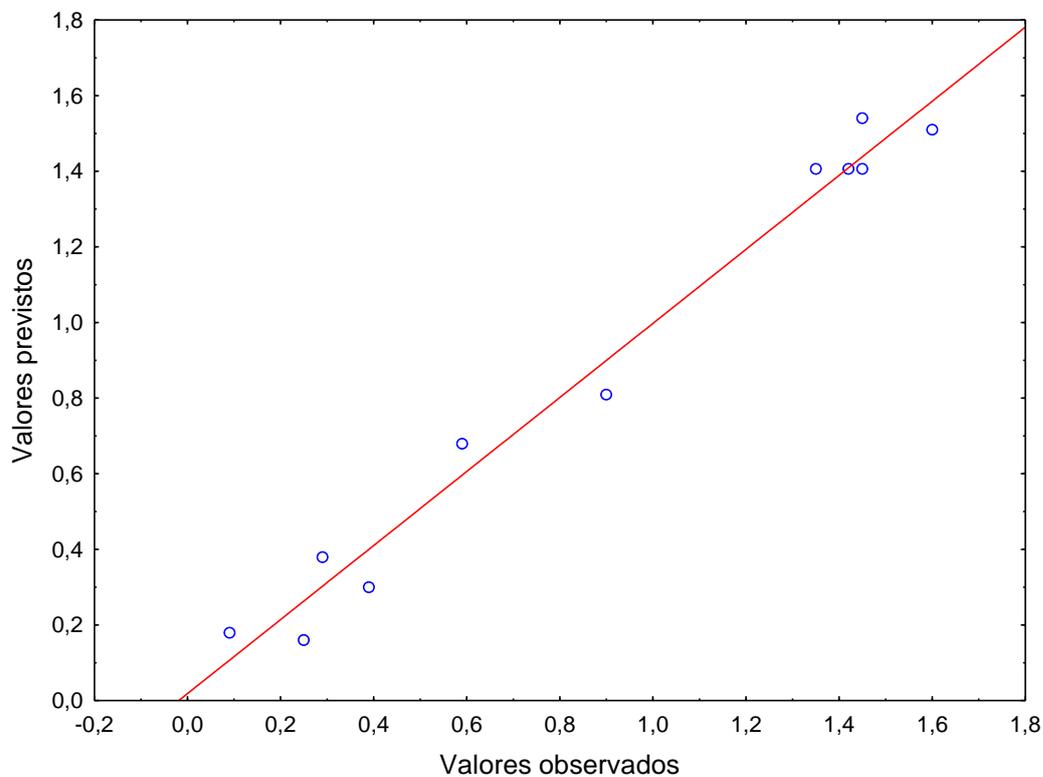


Figura 4.29 Valores previstos versus valores observados para o LIP 2HEAB.

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os resultados de significância dos Efeitos dos Fatores e dos Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAB.

Tabela 4.14 Efeitos dos Fatores para o LIP 2HEAB

Fator	Efeito	Puro Erro	t(2)	p	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf	Coef.	Std.Err. - Coef.	-95,% - Lim.Cnf	+95,% - Lim.Cnf
Estimativa Intercepção	0,6950	0,0181	38,307	0,0007	0,6169	0,7731	0,6950	0,0181	0,6169	0,7731
Curvatura	1,4233	0,0695	20,485	0,0024	1,1244	1,7223	0,7117	0,0347	0,5622	0,8611
(1)Temp. °C	-0,880	0,0363	-24,25	0,0017	-1,0361	-0,7239	-0,440	0,0181	-0,5181	-0,3619
(2)T (min.)	0,0250	0,0363	0,6890	0,5620	-0,1311	0,1811	0,0125	0,0181	-0,0656	0,0906
(3)Corante%	0,4750	0,0363	13,090	0,0058	0,3189	0,6311	0,2375	0,0181	0,1594	0,3156
1 x 2	-0,055	0,0363	-1,515	0,2688	-0,2111	0,1011	-0,027	0,0181	-0,1056	0,0506
1 x 3	-0,305	0,0363	-8,405	0,0139	-0,4611	-0,1489	-0,152	0,0181	-0,2306	-0,0744
2 x 3	-0,050	0,0363	-1,377	0,3021	-0,2061	0,1061	-0,025	0,0181	-0,1031	0,0531

Tabela 4.15 Coeficientes de Regressão para o LIP 2HEAB

	Coeficiente Regressão	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Conf.	+95,% Limite Conf.
Estimativa Intercepção	0,255000	0,141701	1,79956	0,213739	-0,354690	0,864690
Curvatura	0,711667	0,034741	20,48486	0,002375	0,562188	0,861146
(1)Temp. °C	-0,002667	0,001814	-1,46981	0,279396	-0,010473	0,005140
(2)T (min.)	0,003917	0,001814	2,15878	0,163510	-0,003890	0,011723
(3)Corante%	0,592500	0,054429	10,88577	0,008333	0,358312	0,826688
1 x 2	-0,000031	0,000020	-1,51574	0,268830	-0,000117	0,000056
1 x 3	-0,005083	0,000605	-8,40547	0,013860	-0,007685	-0,002481
2 x 3	-0,000833	0,000605	-1,37795	0,302137	-0,003435	0,001769

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta de tingimento de material têxtil cationizado aplicando líquidos iônicos próticos como solvente, foi obtido com sucesso. As análises permitiram observar o comportamento do processo de tingimento utilizando a classe de corante reativo, diante das variáveis de temperatura, tempo e concentração de corante.

Os líquidos iônicos próticos utilizados *acetato de 2 hidroxí etilamônio* (2HEAA), *propionato de 2 hidroxí etilamônio* (2HEAPr) e *butanoato de 2 hidroxí etilamônio* (2HEAB), tiveram como função substituir a água que é comumente utilizada no processo convencional.

A variação aniônica dos LIPs utilizados interferiu diretamente nos resultados de tingimento. Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 60°C, tempo de 60 minutos e concentração de 2% de corante, ficando o LIP 2HEAA 60°C como melhor resultado de K/S (1,87), na sequência 2HEAPr e 2HEAB, destaque ainda que a temperatura de 60°C é a recomendada pelo fornecedor do corante utilizado.

Vale ressaltar que para a variável temperatura, em 30°C, percebeu-se uma influência da viscosidade do LIP na adsorção do corante, foi necessária uma concentração maior de corante “3%”, para obter um K/S intermediário para os LIPs. Já com a temperatura a 90°C, somente o LIP 2HEAA obteve um bom rendimento, identificando claramente nesta temperatura a influência do ânion.

Para a variação concentração, ficou bem definido que a quantidade de corante proporcionou uma melhoria significativa do K/S na relação entre 1% e 3%. Já para a concentração de 2%, foi onde se obteve os melhores resultados de K/S, desta maneira observou-se que a influência da temperatura sobressaiu sobre esta variável.

O componente tempo (t) no processo de tingimento não alterou significativamente o resultado de tingimento no intervalo de 30 a 90 minutos, os melhores resultados foram obtidos no tempo de 60 minutos.

De acordo com os resultados, as variáveis que tiveram maior influência no resultado de K/S do tingimento foram por ordem respectivamente: Temperatura, LIP, tempo(t) e por último a concentração do corante.

O resultado de solidez também coincidiu com o melhor resultado de tingimento ficando o LIP 2HEAA a 60°C e tempo de processo em 60 minutos com os melhores valores (entre 4-5), verificou-se também que a 30°C a montagem do corante sobre a fibra não obteve bons resultados de solidez principalmente para o líquido iônico 2HEAA (2-3) de solidez. Índices acima de 3 são considerados bons e aprovados pela indústria têxtil.

Um dos pontos principais para o processo ser viável é a reutilização do LIP, neste quesito o retingimento realizado mostrou bons resultados sem variação da cor, somente a intensidade menor do corante, o que já era esperado. Desta forma em um processo industrial seria possível o reuso e teríamos a necessidade apenas de complementar o corante necessário.

As análises de MEV e FTIR apresentaram resultados condizentes com a estrutura inicial da fibra celulósica, onde não sofreu alterações com o processo. Não foram observadas alterações morfofisiológicas na fibra, ou seja, o processo de tingimento com o líquido iônico não alterou as características de maleabilidade, resistência e toque do tecido, permitindo a aplicação do LIP em um processo tingimento.

Os resultados obtidos mostraram o LIP 2HEAA como muito promissor no tingimento de fibras têxteis, essa consideração leva em conta os resultados de K/S, solidez a lavagem após o tingimento e o reuso do LIP.

## 5.1 Sugestões

O tingimento com líquido iônico tem-se mostrado promissor, têm-se as seguintes sugestões para continuidade dos estudos:

Possibilidade de tingimento com líquidos iônicos na mistura de fibras naturais e sintéticas, visando eliminação de uma etapa do tingimento convencional, que hoje ocorre em duas.

Sintetização de novos LIPs com variações aniônicas e catiônicas

Aplicação de líquidos iônicos como melhoria no processo convencional de tingimento, substituindo os atuais auxiliares utilizados.

Estudos da viabilidade econômica do processo de tingimento com LIP.

Interação no tingimento de LIPs com fluídos supercrítico.

Aplicação de LIPs em processo de preparação do tecido como desengomagem, limpeza da fibra, desbote e desenvolvimento de novas fibras.

## 6. PUBLICAÇÕES

### Artigos publicados em revista científica:

i. BIGGI, A. B.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; MORAES, M. R.; CROSCATO, G. S.; RIBEIRO, F. R. G.; Sustentabilidade no Processo de Tingimento das Fibras têxteis com Líquidos iônicos próticos em substituição à água. **Química Têxtil**, nº. 116, p. 14-25, Setembro/2014, ISSN 0102-8235, *Qualis B2*.

ii. MORAES, M. R.; BIGGI, A. B.; RIBEIRO, F. R. G.; CROSCATO, G. S.; MATTEDI, S.; SILVA, C.; CARDOZO-FILHO, L. Avaliação da eficiência do tingimento de fibras têxteis utilizando líquidos iônicos próticos com base catiônica 2-Hidroxi trietilamônio. **Química Têxtil**, nº. 117, p. 06-19, Dezembro/2014, ISSN 0102-8235, *Qualis B2*.

iii. CROSCATO, G. S.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; BIGGI, A. B.; RIBEIRO, F. R. G. Líquidos iônicos próticos aplicados a tingimento de fibras têxteis. **Química Têxtil**, nº. 117, p. 46-56, Dezembro/2014, ISSN 0102-8235, *Qualis B2*.

iv. MORAES M. R., BIGGI A. B, RIBEIRO F. R. G., CROSCATO G. S., MATTEDI S., SILVA C., FILHO L. C. Junho/2016, Estudo da Solubilidade de Corantes Têxteis em Líquidos Iônicos Próticos; **Química Têxtil**, nº. 123 p. 20-36, Junho/2016, ISSN 0102-8235, *Qualis B2*.

**Artigo completo publicado em anais de eventos:**

i. RIBEIRO, F.R.G; CROSCATO, G.S.; MAZZER, H.R.; CARDOZO-FILHO, L.; CABRAL, V. F.; MATTEDI, S. Tingimento experimental utilizando tecnologia supercrítica, VIII CBTermo-Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Aracaju-SE, Nov 2015.

ii. MAZZER, H.R.; RIBEIRO, F.R.G; GIUFRIDA, W. M.; SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; CROSCATO, G.S. Tingimento experimental utilizando tecnologia supercrítica, VIII CBTermo-Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Aracaju-SE, Nov 2015.

iii. IGLESIAS, M.; ANDRADE, R. S.; MAZZER, H.R.; CARDOZO-FILHO, L.; CROSCATO, G.S.; RIBEIRO, F.R.G; SILVA, E. A. Relative Colour strength of cotton fibers by protic ionic media dyeing, 13th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry, Carlos Paz-Argentina, Mai 2015.

iv. RIBEIRO, F.R.G; CARDOZO-FILHO, L.; CABRAL, V. F.; CROSCATO, G.S.; MAZZER, H.R. Medidas de solubilidade do corante ácido *Orange 67* em líquido iônico prótico de base Dietanolamina, II SIPET-Simpósio Paranaense de Engenharia Têxtil, UTFPr, Apucarana-PR, 2014.

76

**Artigo apresentado oral em eventos científicos da área:**

i. RIBEIRO, F.R.G; CARDOZO-FILHO, L.; CABRAL, V. F.; CROSCATO, G.S.; MAZZER, H.R. Medidas de solubilidade do corante ácido *Orange 67 em Líquido iônico prótico de base Dietanolamina, II SIPET-Simpósio Paranaense de Engenharia Têxtil, UTFPr, Apucarana-PR, 2014.*

ii. OLIVEIRA, L.M.C.; MORAES, M.R.; BRANDANI, A.; CROSCATO, G.S.; RIBEIRO, F.; CABRAL, V.F.; SILVA, C.; CARDOZO-FILHO, L.; MATTEDI, S. Estudo da solubilidade de gás carbônico e das propriedades físico-químicas de três líquidos iônicos próticos formados por tris (2-hidroxi etilamônio) e carboxilatos de cadeia curta (C3 e C5), VII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Uberlândia-MG, 2013.

## 7. REFERÊNCIAS

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

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

AGUIAR NETO, P. P. **Fibras Têxteis**, Vol 1 e 2, Editora Senai, 1996.

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

ANGELL, C. A.; ZHAO Z.; ANSARI Y.; **Ionic Liquids: Past, present and future**, The Royal Society of Chemistry v. 154 pp. 9-27, 2012

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

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

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

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

BIGGI A. B., **Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Práticos com Base Catiônica 2-Hidroxi-Etilamônio: Solubilidade de Corantes Têxteis**. (dissertação mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2013.

BILLMEYER, F. W., **Principles of color technology**, Ed. Intercience publication, 1981.

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

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

CARVALHO, P.J.; ÁLVAREZ, V.H.; MACHADO, J.J.B.; PAULY, J.; DARIDON, J. 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 liquids.** Journal of Supercritical Fluids, 48, 99–107, 2009.

CALADO, V.; MONTGNOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica.** E-papers, Rio de Janeiro, 2003.

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

CROSCATO, G. S.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; BIGGI, A. B.; RIBEIRO, F. R. G. Líquidos iônicos práticos aplicados a tingimento de fibras têxteis. **Química Têxtil**, nº. 117, p. 46-56, 2014.

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

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. **Dyeing fiber for fabric material or textiles, involves contacting the fiber with dye solution comprising ionic liquid:** Univ Queens Belfast. Patente Numero: WO2009024766-A2 ; 17 agosto 2007 12 maio 2009.

FANG, L.; ZHANG, X.; MA, J.; SUN, D.; ZHANG, B.; LUAN, J. Eco-friendly cationic modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes. **RSC Advances**, 5, 45654-45661, 2015.

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

GARSIDE, P., WYETH, P. **Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: Thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance**, Studies Conservation. pp. 269-275, 2003

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

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

GHASEMI, S., RAHIMNEJAD, S., SETAYESH, S. R., HOSSEINI, M., GHOLAMI, M. R. **Kinetics investigation of the photocatalytic degradation of acid blue 92**

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

GORDON S, HSIEH Y L., **Cotton: Science and technology.** Woodhead Textiles Series No.59, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 2006, 568 p.

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

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

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

HANNAH J. S. SWINEHART **Experiments in techniques of infrared spectroscopy** R.W. Perkin -Elmer Corporation Infrared Applications Laboratory Rev. September 1974.

HAUSER, PETER J., TABBA, A. H., **Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a cationised cotton,** Blackwell Publishing Ltda, pp. 282-288, 2001.

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

INAGAKI, I **Dye composition for dyeing method, contains non-aqueous dye, and ionic liquid.** Patente número JP2006282983, 2006.

KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. **Process to dye man-made or natural fibres in which the dye is applied as an 'ionic fluid':** Deut Textilforschungszentrum Nord-West Patente Número DE102006040075-A1, 28 agosto 2006, 20 março 2008.

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

LIU, W.; Ye, C.; GONG, Q.; WANG. **Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant.** Tribol. Lett. 2002, 13, 81-85.

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

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

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

MIKHALOVSKA L., GUN'BO V. M. RUGAL A, ORANSKA O. I. GORNIKOV O. I. MORVAN C., FOLLAIN N. DOMAS C., PAKHLOVB E., MICHALOVSKY S. V. , **Cottonised flax fibres vs. cotton fibres: structural, textural and adsorption characteristics**, Royal Society of Chemistry journal, pp 2032–2042, 2012.

MOODY, V, NEEDLES, H. **Tufted Carpet: Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes, 2004**

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

PERIC, B., SIERRA J., MARTÍ E., CRUANAS R., GARAU M. A., ARNING J., BOTTIN-WEBER U., STOLTE S., **(Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids**, Journal of Hazardous Materials pp. 99– 105, 2013.

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

PRICE, K.N., MIRACLE, G.S.SCHEIBEL, J.J.,WANG, J., WASHINGTON, N.M. **Processes for modifying textiles using ionic liquids patents/WO2006050300A3**, 2007.

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

REID J. E. S. J., SULLIVAN N., SWIFT L., HEMBURY G. A., SHIMIZU S. WALKER A. J., **Assessing the mutagenicity of protic ionic liquids using the mini Ames test**, Sustainable Chemical Processes, 2015.

REMSING, C. R., SWATLOSKI R. P.; ROGERS R. D. , MOYNA G. **Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a <sup>13</sup>C and <sup>35/37</sup>Cl NMR relaxation study on model systems**, Journal Chem. Commun., p. 1271–1273, 2006.

RIBEIRO, F. R.G. **Tingimento têxtil de fibra 100% algodão com corante direto, utilizando líquidos iônicos próticos**, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UEM, 2016.

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

SENAI, **Beneficiamento têxtil**, Editora Senai, 2015.

SHORE, J.: **Colorants and auxiliaries**, 1nd Edition, Society of Dyers and Colourists, UK, 960 p., 2 1990

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

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA P.; ZAWADZKI S. F. **Imobilização de Ferro (III) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis em processos fenton**, Química Nova, n. 5, pp 1145-1149, 2008.

TAVANAIE, M. A. **Ionic Liquids as New Solvents for Textile Fiber Formation and Modification**. Chem. Eng. Technol. 2013, 36, No. 11, 1823–1837.

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

TORIMOTO, T. TSUDA T.suda, OKASAKI, K., KUWABATA S. **New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Adv. Mater. 2010, 22, 1196–1221.

TUTAK, M., OZDEMIR, A. O., **Reactive dyeing of cationized cotton: Effects on the dyeing yield and the fastness properties**, Journal of Applied Polymer Science, pp. 500-504, 2010.

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

WANG, M., GRAETZEL, C., ZAKEERUDDIN, S. M., GRAETZEL, M. COMTE P., EXNAR I. **Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells** J. AM. CHEM. SOC., 125, 1166-1167, 2003.

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

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

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

XIE, HB; LI, SH; ZHANG, SB **Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers** *Geen Chemistry Edição:8* pp.:606-608 , 2005.

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

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

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

## 8. APÊNDICE

### APÊNDICE A – Espectros de RMN (Ressonância Magnética nuclear)

No Apêndice A são apresentados os RMNs dos LIPs 2HEAA, 2HEAPr e 2HEAB, observando seus espectros com os posicionamentos de H e C.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  Figura A1. apresentou um singlete em  $\delta$  1,92 característicos 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.

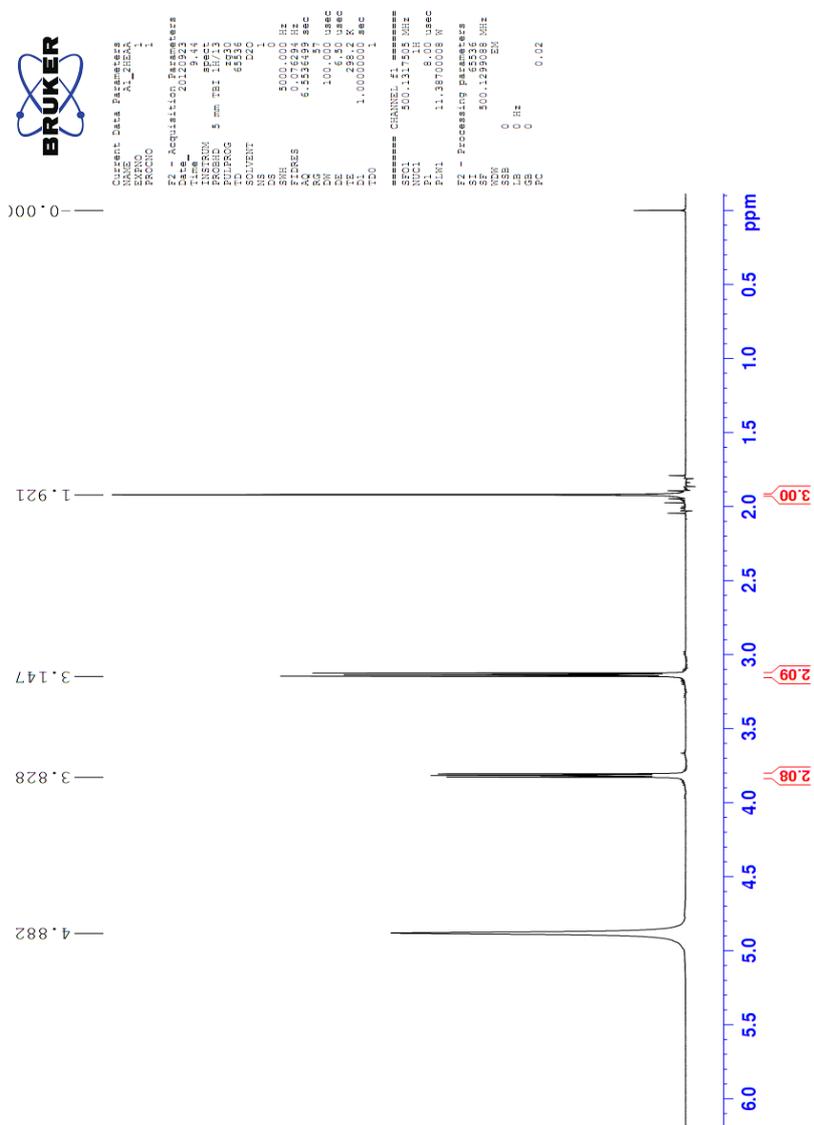
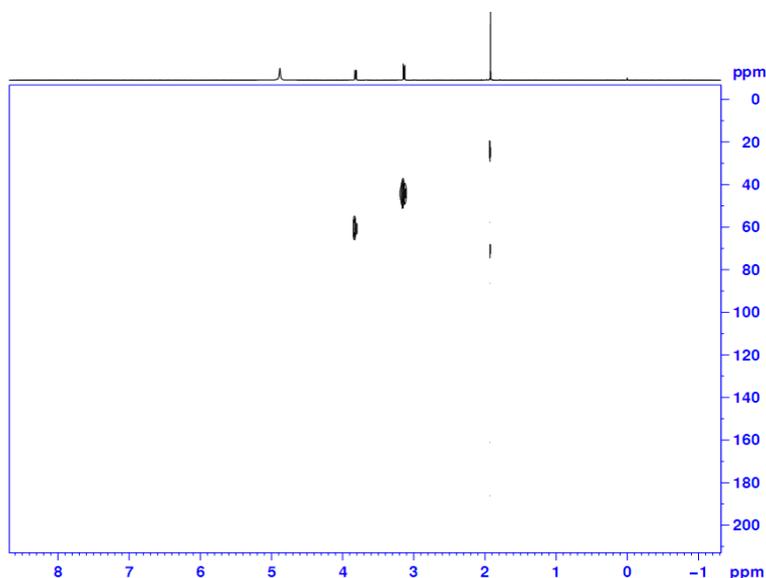


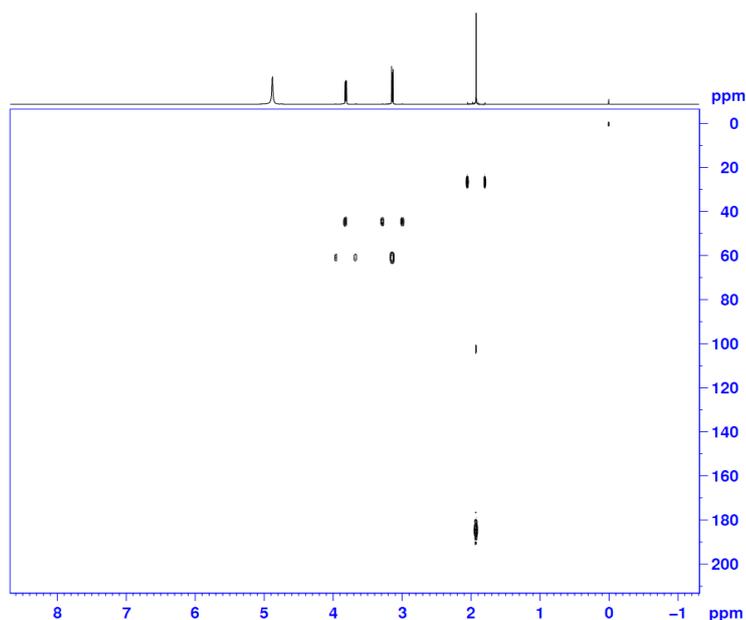
Figura A1. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de 2HEAA

Os deslocamentos químicos dos carbonos C-2, C-2' e C-3' foram atribuídos através do experimento HSQC (Figura A2), que mostrou os seguintes valores  $\delta$  25, (C-2),  $\delta$  44,6 (C-2') e  $\delta$  60,5 (C-3').



**Figura A2.** Representação gráfica do espectro de HSQC de 2HEAA

No espectro de HMBC (Figura A3), 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 A3.** Representação gráfica do espectro HMBC de 2HEAA

O resultado de análise do LIP 2HEAPr foi observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , Figura A4 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 triplete e  $\delta$  2,18 como quadrupeto, foram atribuídos aos hidrogênios metílicos beta e metilênicos alfa ao

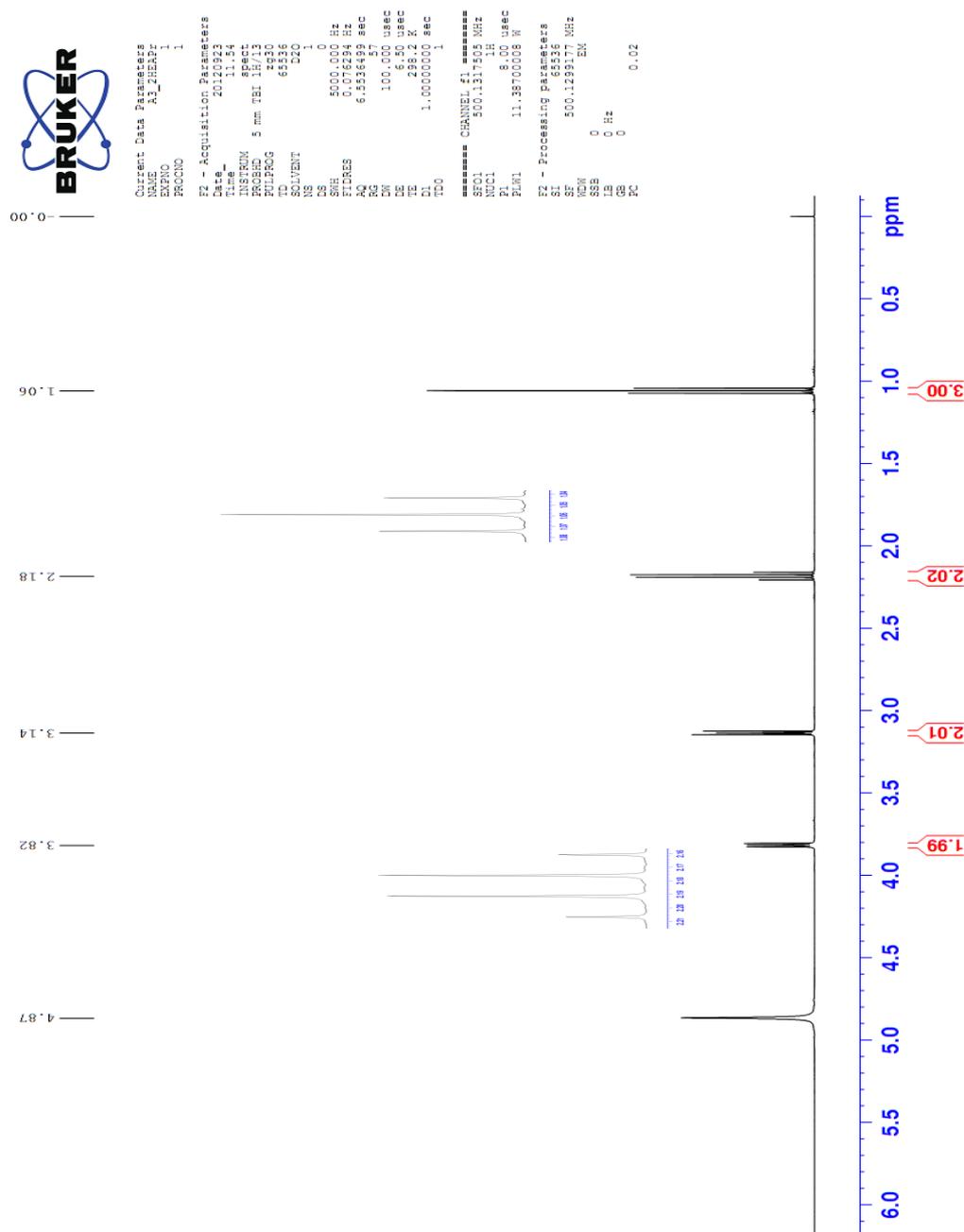
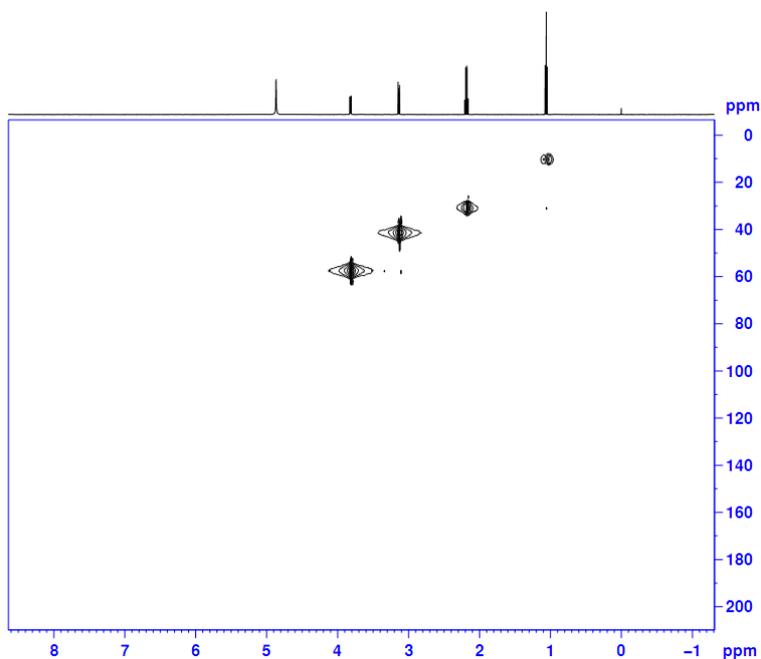


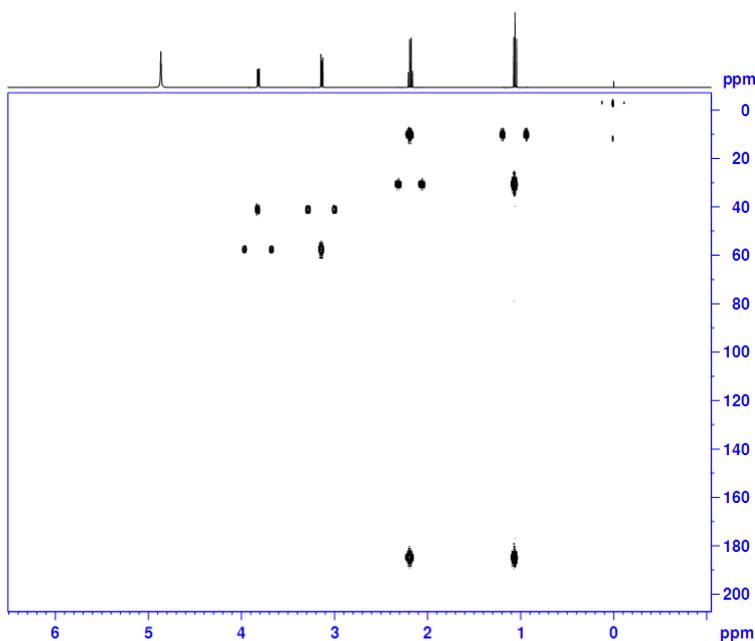
Figura A4. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de 2HEAPr

Através da análise do espectro de HSQC (Figura A5) 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 A5.** Representação gráfica do espectro de HSQC de 2HEAPr

O espectro de HMBC Figura A6 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 A6.** Representação gráfica do espectro de HMBC de 2HEAPr

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  na Figura A7 observaram-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.

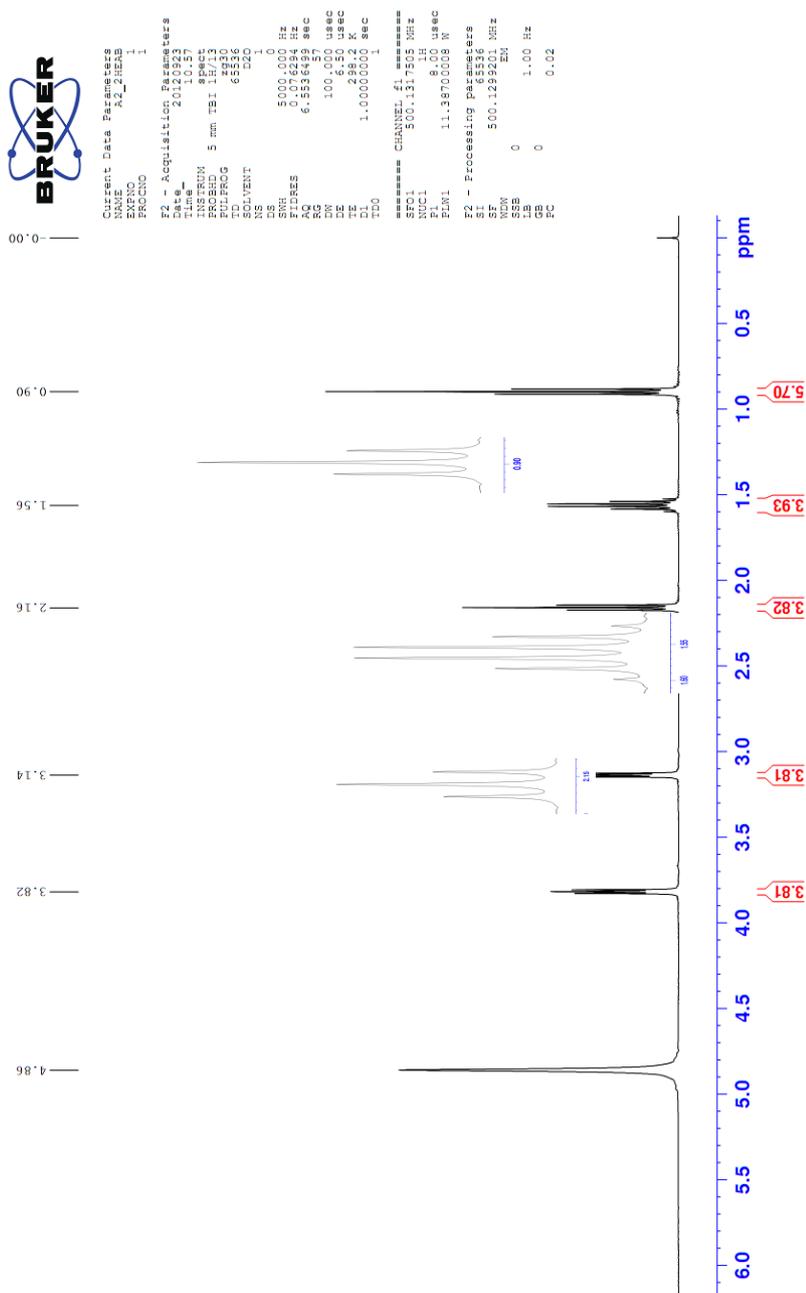
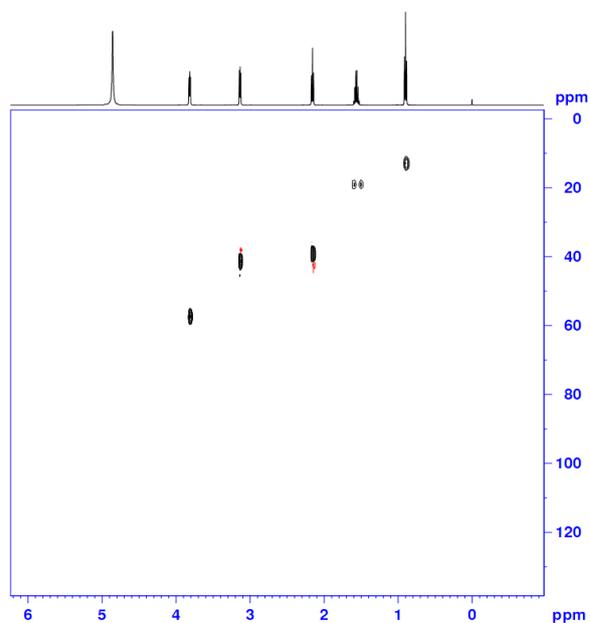


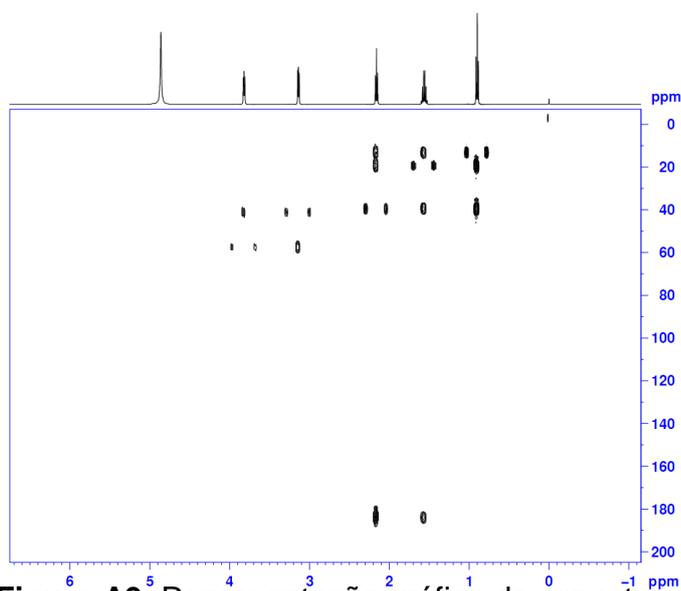
Figura A7. Representação gráfica do espectro de  $^1\text{H}$  de A2-2HEAB

Os valores de carbono foram atribuídos através do espectro de HSQC (Figura A8), 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 A8.** Representação gráfica do espectro de HSQC de 2HEAB

Para a análise HMBC a Figura A9, apresenta 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 A9.** Representação gráfica do espectro de HMBC de 2HEAB.

APÊNDICE B – Análise estatística dos LIPs, médias marginais e gráfico da probabilidade normal dos resíduos.

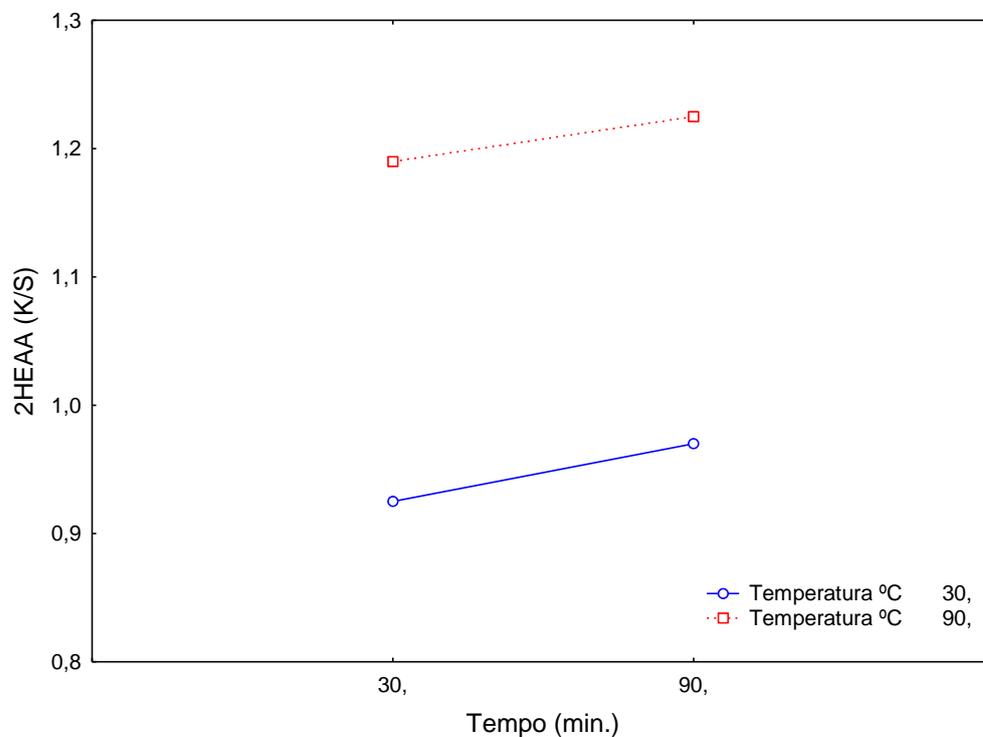


Figura B1. Médias Marginais relação Tempo x Temperatura do LIP 2HEAA

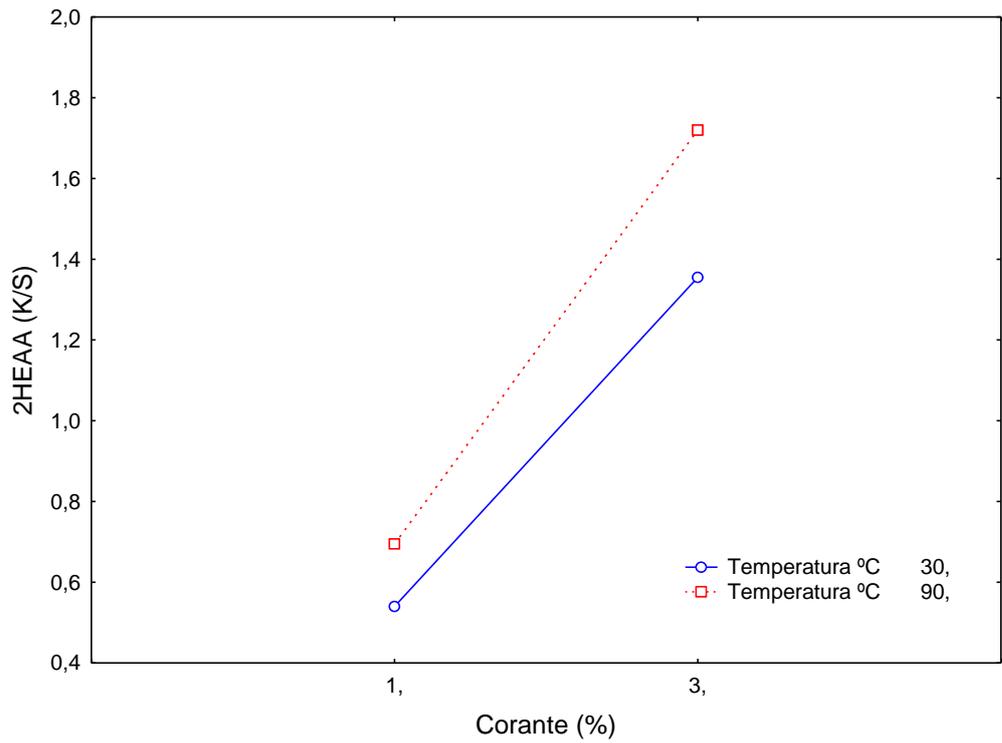


Figura B2. Médias Marginais relação % Corante x Temperatura do LIP 2HEAA

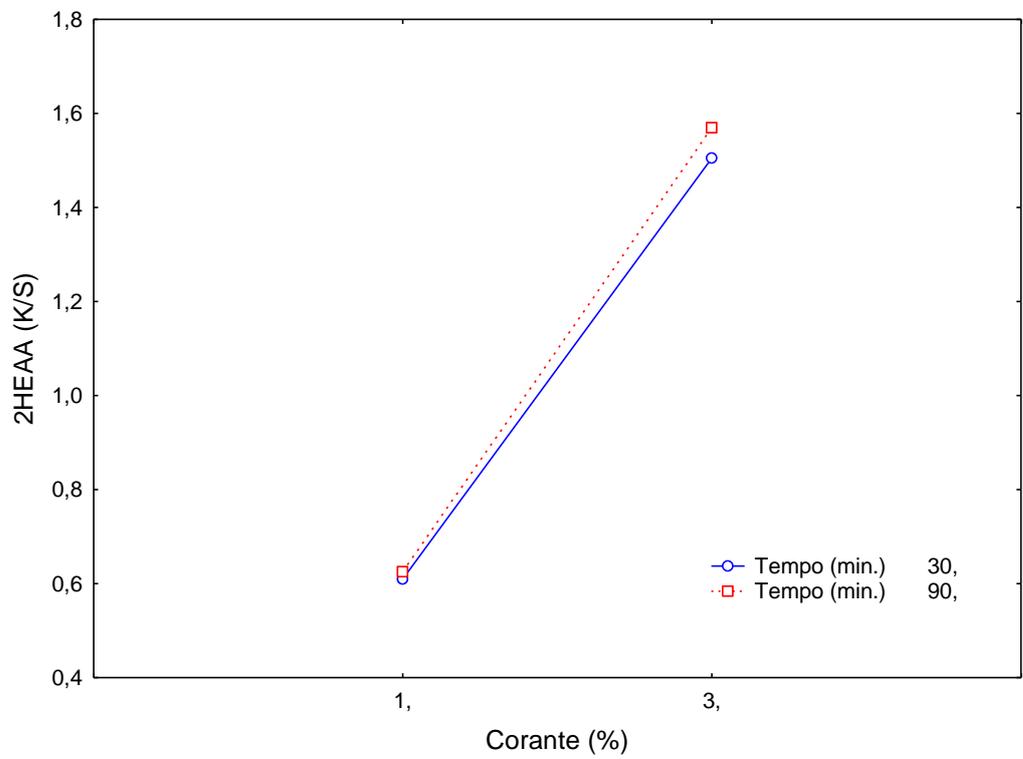


Figura B3. Médias Marginais relação Tempo x %Corante do LIP 2HEAA

## 2HEAPr

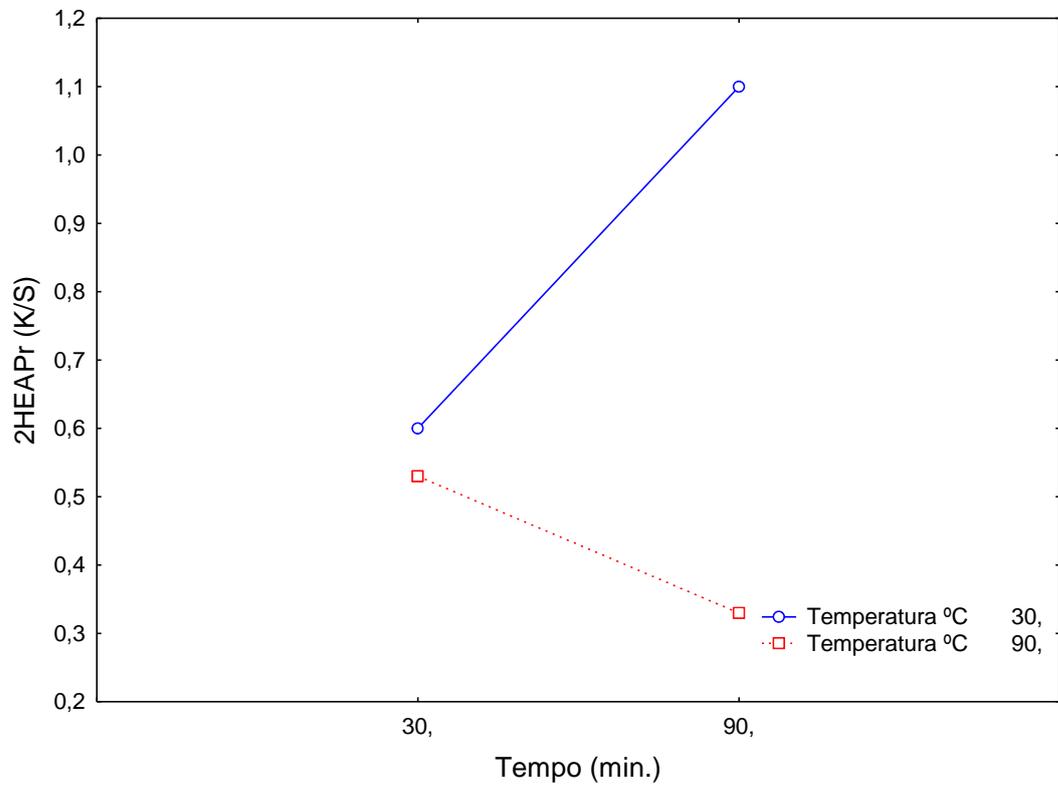


Figura B4. Médias Marginais relação Tempo x Temperatura do LIP 2HEAPr

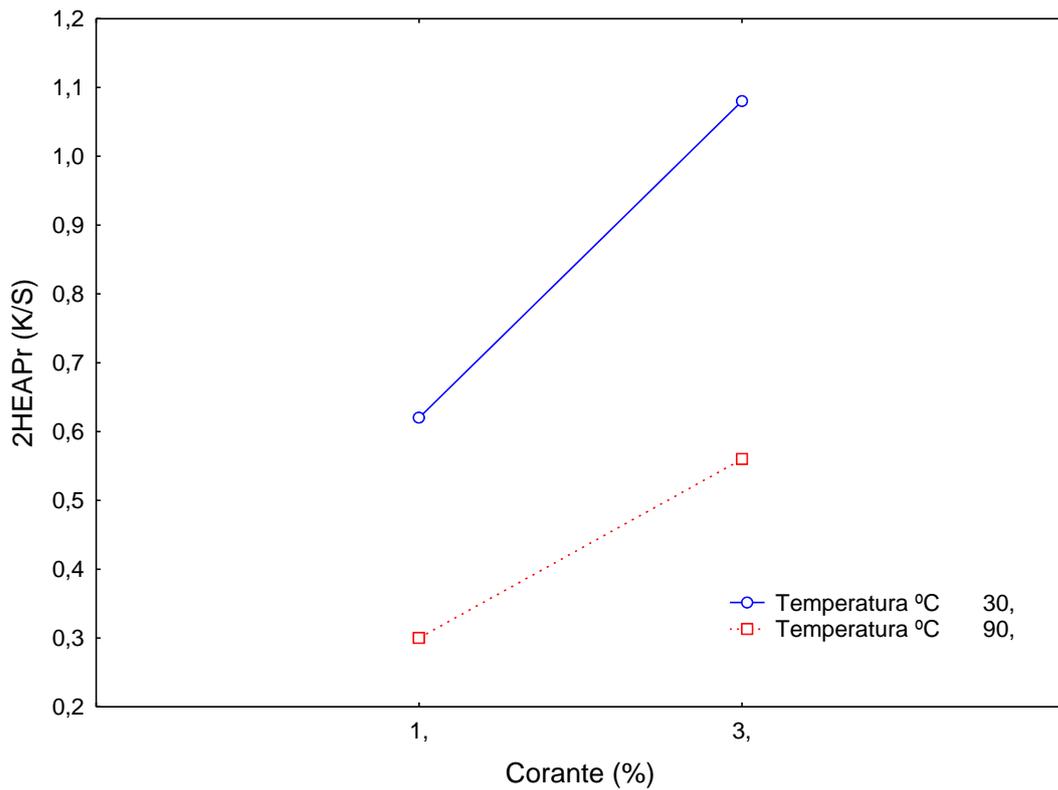


Figura B5. Médias Marginais relação %Corante x Temperatura do LIP 2HEAPr

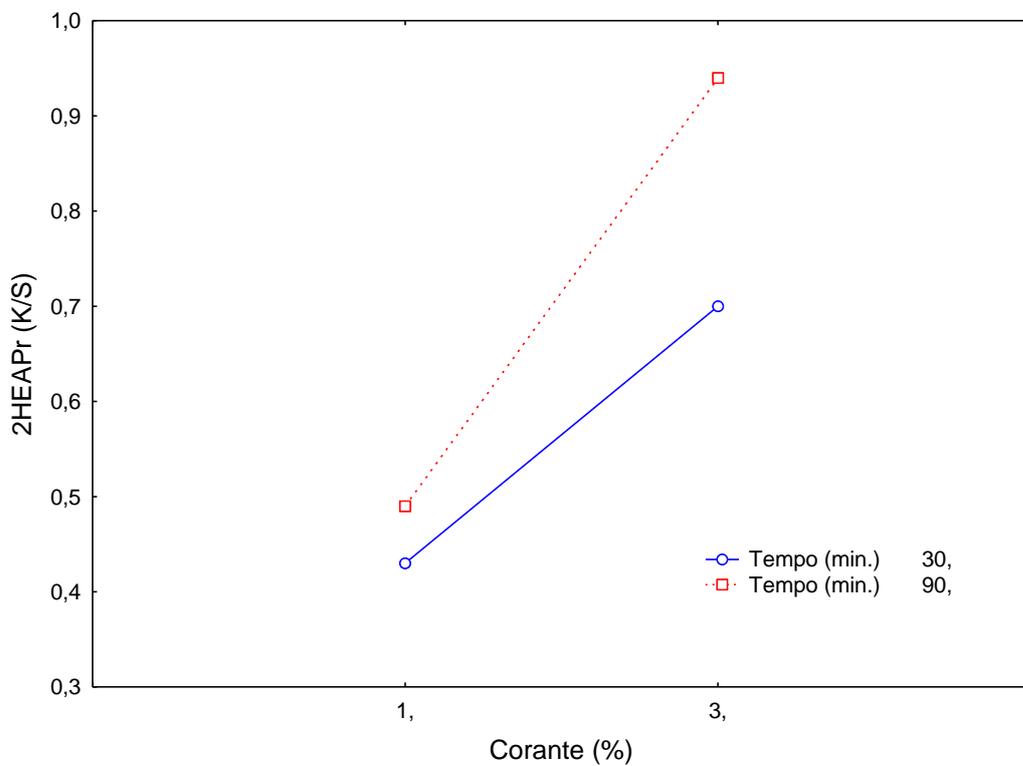


Figura B6. Médias Marginais relação Tempo x %Corante do LIP 2HEAPr

## 2HEAB

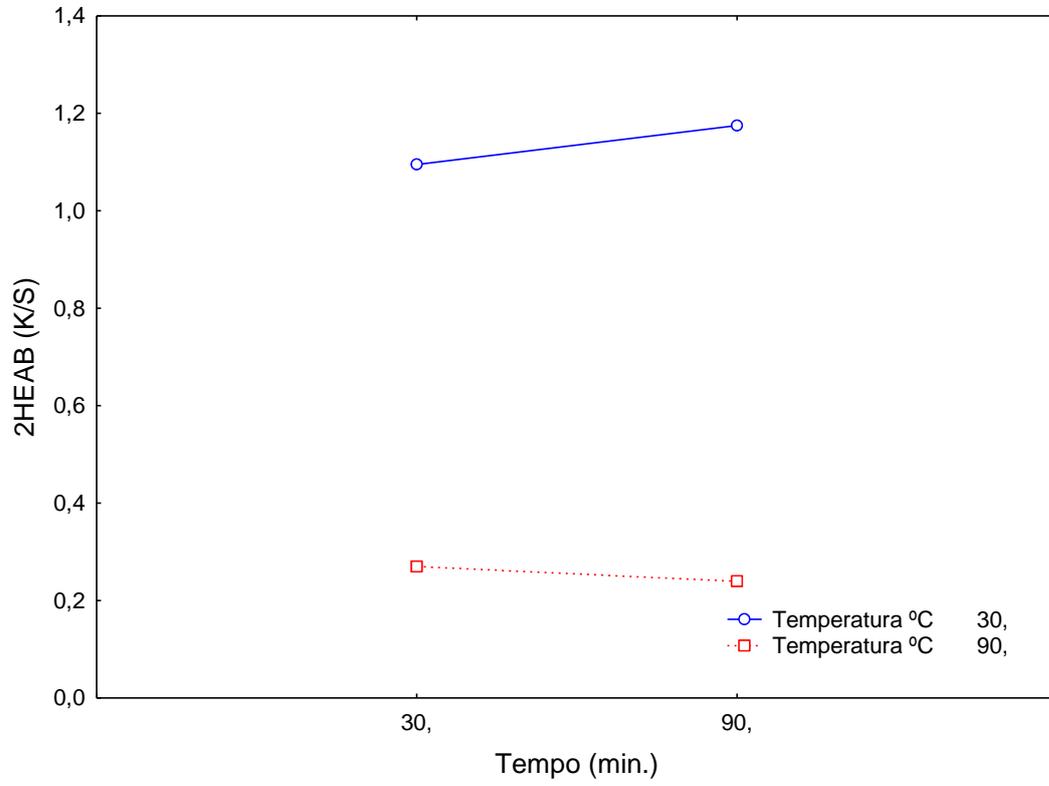


Figura B7. Médias Marginais relação Tempo x Temperatura do LIP 2HEAB.

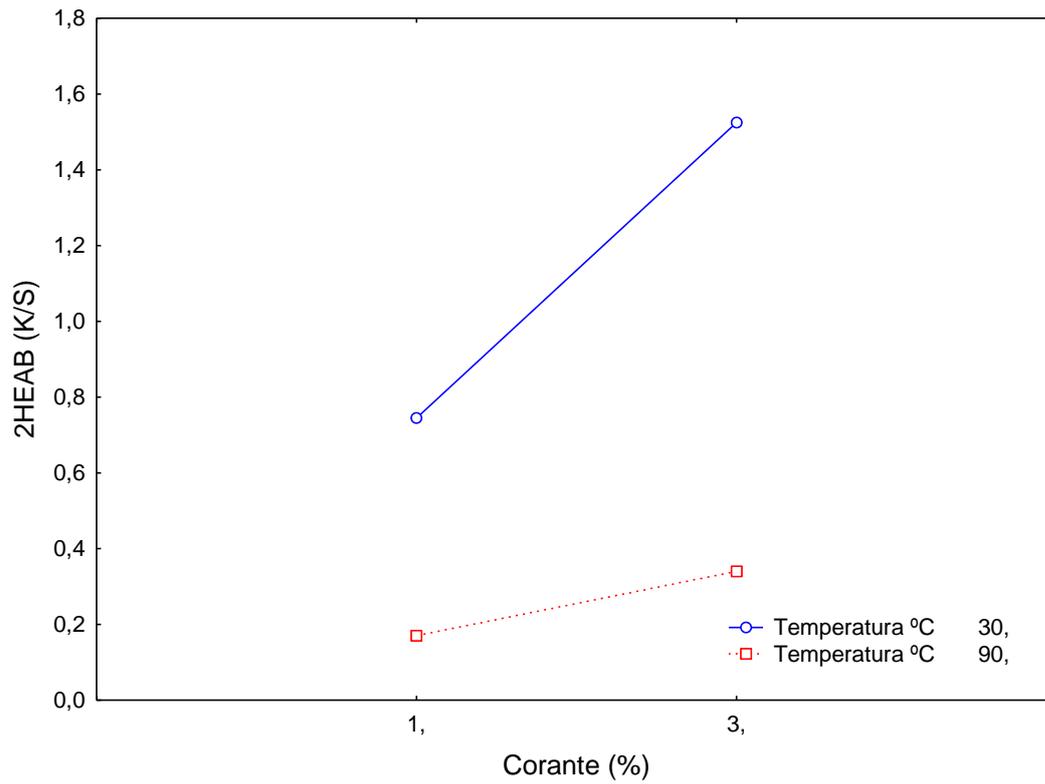


Figura B8. Médias Marginais relação %Corante x Temperatura do LIP 2HEAB.

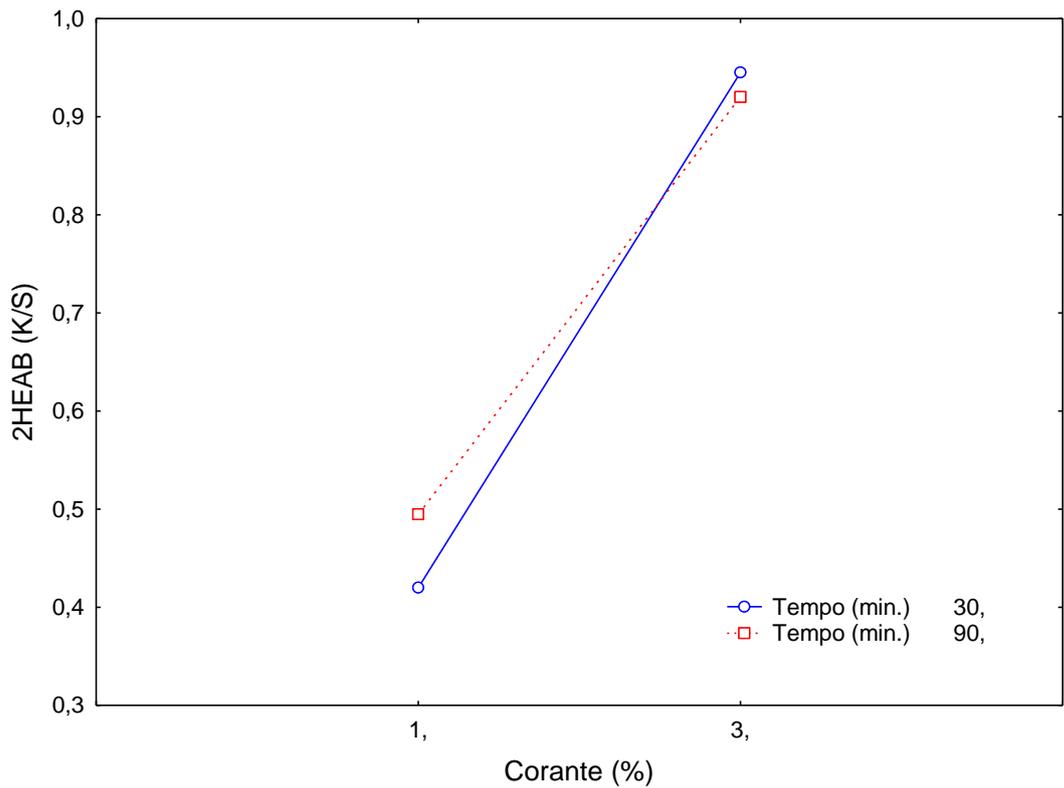


Figura B9. Médias Marginais relação Tempo x %Corante do LIP 2HEAB.

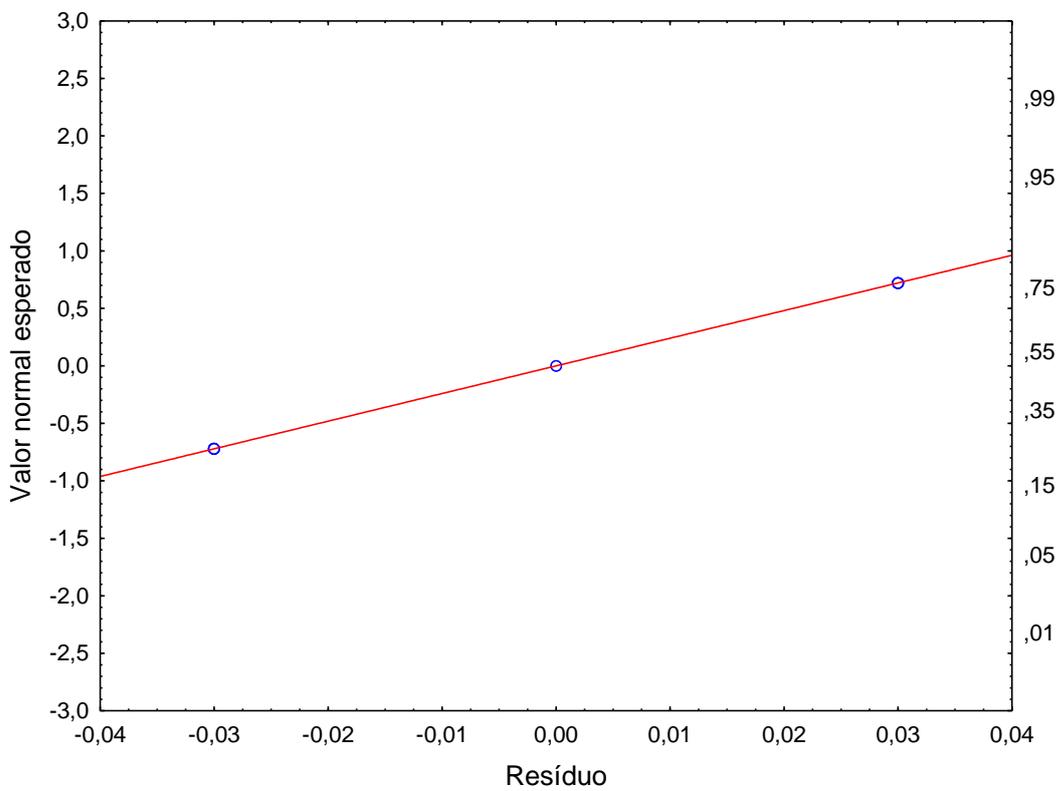


Figura B10 Gráfico da Probabilidade normal dos Resíduos LIP 2HEAA.

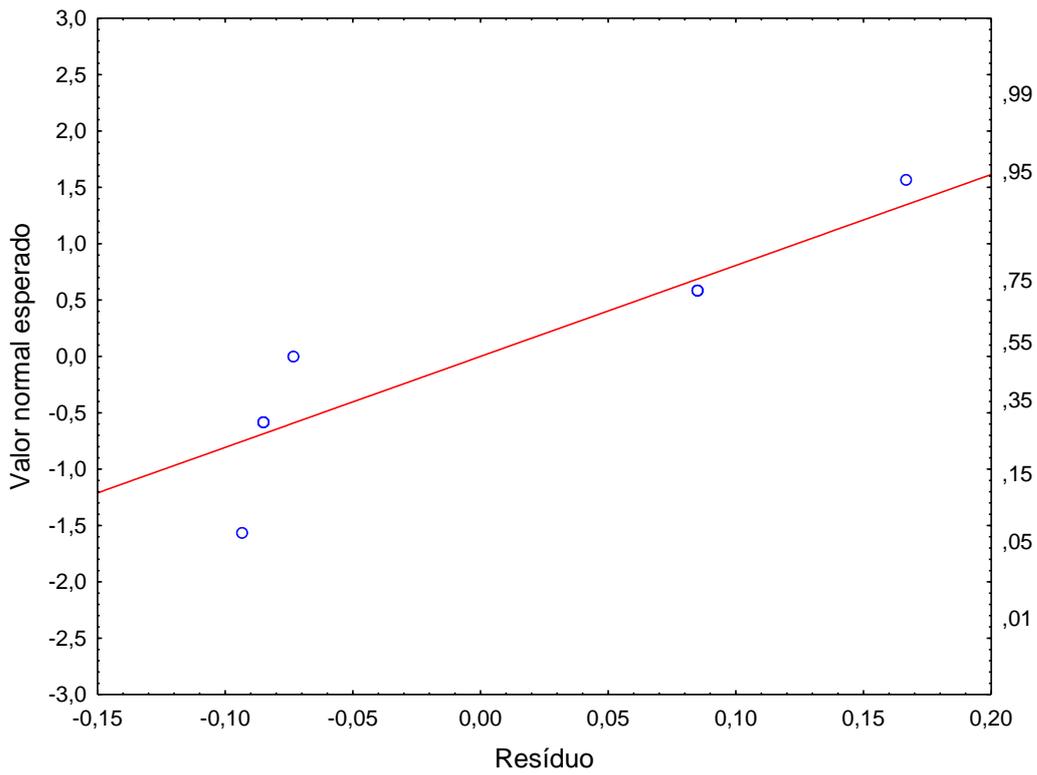


Figura B11 Gráfico da Probabilidade normal dos Resíduos LIP 2HEAPr.

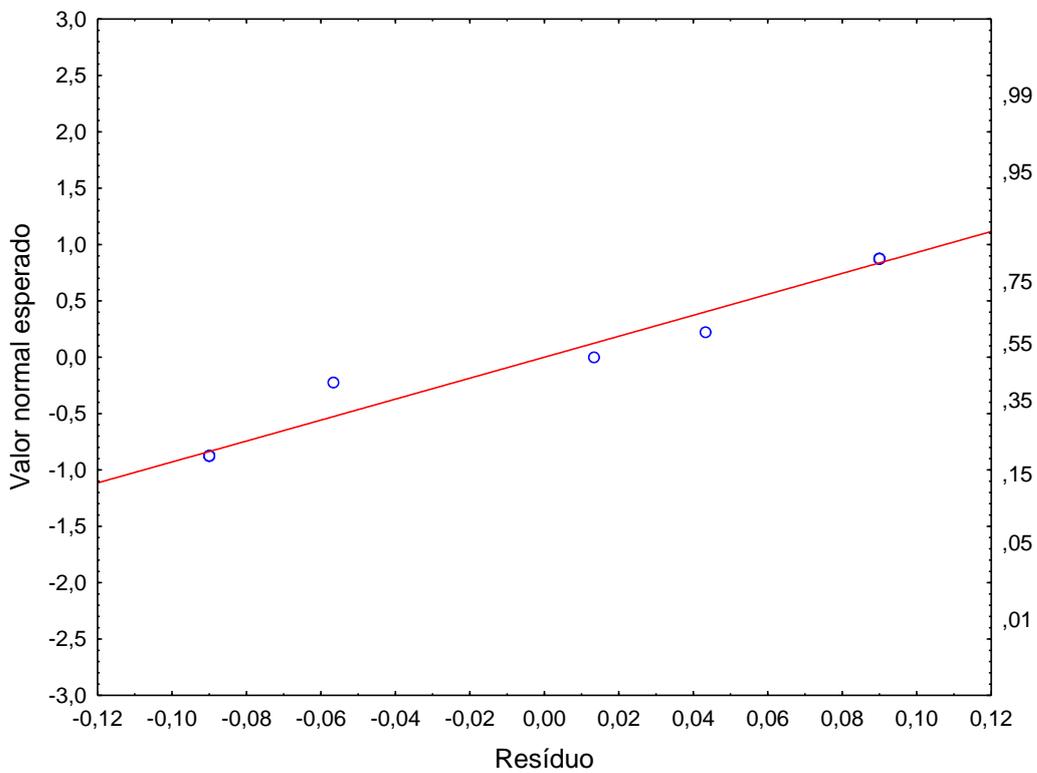


Figura B12 Gráfico da Probabilidade normal dos Resíduos LIP 2HEAB.

