

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

REBECCA DA SILVA ANDRADE

Tingimento Têxtil Aplicando Líquidos Iônicos Próticos

Salvador
Bahia – Brasil
Abril de 2015

REBECCA DA SILVA ANDRADE

Tingimento Têxtil Aplicando Líquidos Iônicos Próticos

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, para obtenção do título de Mestre.

Salvador
Bahia – Brasil
Abril de 2015

Andrade, Rebecca da Silva

Tingimento têxtil aplicando líquidos iônicos próticos /
Rebecca da Silva Andrade. – Salvador, 2015.

141 p. : il. color.

Orientador: Prof. Miguel Angel Iglesias Duro

Co-orientador: Prof. Lúcio Cardozo Filho, Dra. Helen
Ronise Mazzer

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2015.

1. Corantes e Tingimento. 2. Indústria Têxtil de Algodão. 3.
Termodinâmica I. Duro, Miguel Angel Iglesias. II. Título.

TINGIMENTO TÊXTIL APLICANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

REBECCA DA SILVA ANDRADE

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinado por:

Miguel Angel Iglesias Duro – Orientador _____
Doutor em Simulação e Controle de Processos Químicos pela Universidad de Vigo, Espanha
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque – Membro interno

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

Luciano Sérgio Hocevar – Membro externo _____
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia, Brasil
Universidade do Salvador - UNIFACS

Salvador/BA - Brasil

Abril/2015

Agradecimentos

À CAPES, pela bolsa de mestrado e à FAPESB, pelo financiamento da pesquisa;

À Dra. Helen Mazzer e aos professores Lúcio Cardozo, Gilson Croscato e Fábria Regina, pelo saber transmitido, apoio com as análises e pela disponibilidade em todo o tempo;

À professora Dra. Elaine Cabral Albuquerque, pela colaboração através do equipamento emprestado para o desenvolvimento deste trabalho e por ser, desde a graduação, um modelo de profissional para os seus alunos, especialmente para mim;

A Rudor Blumm Neto, pela consultoria e à Siderquímica, pelo fornecimento dos materiais;

Às colegas de pós-graduação e aos alunos de iniciação científica do grupo de pesquisa, pelo trabalho conjunto e por tornarem os dias de trabalho tão leves e divertidos;

Muito especialmente ao professor Dr. Miguel Iglesias, não apenas pela orientação, paciência e dedicação, mas por fazer a vida acadêmica tão entusiasmante aos meus olhos. Sobretudo, pela verdadeira amizade.

À minha família, que tanto amo – vocês são meu descanso, minha alegria e minha força.

Ao Criador, pela doce presença nos meus dias.

Sumário

Lista de Tabelas.....	11
Lista de Figuras.....	13
Lista de Símbolos.....	16
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1.Introdução.....	21
1.1. Apresentação.....	21
1.2. Objetivos do Trabalho	21
1.2.1. Objetivo Geral.....	21
1.2.2. Objetivos Específicos.....	21
2. Referencial Teórico	23
2.1. Cenário Atual.....	23
2.2. Processo Produtivo e Mecanismos de Tingimento Têxtil.....	27
2.3. Corantes Têxteis.....	33
2.4. Fibras Têxteis.....	35
2.5. Sustentabilidade do Processo Tecnológico de Tingimento	39
2.5.1. Impactos Ambientais da Tecnologia Atual.....	39
2.5.2. Líquidos Iônicos Próticos como Meio de Tingimento.....	41
2.5.3. Projeto Proposto a Ser Estudado.....	44
3. Material e Métodos	44
3.1. Procedimento Experimental para Síntese de Líquidos Iônicos Próticos.....	44
3.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos.....	47
3.2.1. Análise Instrumental.....	47
3.2.1.1. Análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	47
3.2.1.2. Análise de Espectrometria de Absorção no Infravermelho por	
Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.2. Medição de Propriedades Físicas	48
3.2.2.1. Medidas de Massa específica e Velocidade do Som	49
3.2.2.2. Correlação Matemática	52
3.2.2.3. Predição de Propriedades Termodinâmicas.....	53

3.2.2.3.1. Predição de Massa Específica	53
3.2.2.3.2. Predição de Velocidade do Som	51
3.3. Desenho Experimental do Processo de Tingimento	56
3.4. Análises de Qualidade	60
3.4.1. Medições de Força Colorística (K/S).....	60
3.4.2. Testes de Resistência à Tração	62
3.4.3. Testes de Resistência à Fricção.....	67
3.4.4. Gramatura.....	67
4. Resultados e Discussões.....	68
4.1. Análise Instrumental	68
4.2. Propriedades Termodinâmicas	76
4.3. Modelos de Predição das Propriedades Medidas.....	79
4.4. Processo de Tingimento	78
4.4.1. Etapa de Contato e Resultados das Medições de Força Colorística.....	83
4.4.2. Etapa de Extração.....	93
4.5. Testes de qualidade.....	97
4.5.1. Teste de Resistência à Tração	97
4.5.2. Resistência à Fricção	102
4.5.3. Gramatura.....	104
5. Conclusões	101
6. Perspectivas para Trabalhos Futuros	104
Referências Bibliográficas.....	110
Apêndices	120

Lista de Tabelas

Tabela 1. Ranking dos países de maior produção têxtil do mundo no ano de 2010.	24
Tabela 2. Evolução na produção e venda nacionais de varejo têxtil.	24
Tabela 3. Aplicação dos corantes e estimativa de perda no processo de tingimento têxtil. ..	33
Tabela 4. Safras de algodão dos principais produtores mundiais nos últimos seis anos	37
Tabela 5. Fórmulas estruturais dos reagentes para síntese dos líquidos iônicos próticos.	46
Tabela 6. Purezas dos ácidos e bases usados na síntese de líquidos iônicos próticos.	46
Tabela 7. Valores das variáveis operacionais empregadas no procedimento experimental de tingimento.	63
Tabela 8. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAF	68
Tabela 9. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAA.....	69
Tabela 10. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAPr.....	69
Tabela 11. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAL	70
Tabela 12. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAA	70
Tabela 13. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAPr	71
Tabela 14. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAOx	71
Tabela 15. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAL.....	72
Tabela 16. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAAd.....	73
Tabela 17. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAMa	73
Tabela 18. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEASu.....	74
Tabela 19. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEASa.....	74
Tabela 20. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAAd	75
Tabela 21. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEACi.....	75
Tabela 22. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEACi.....	76
Tabela 23. Parâmetros de correlação para massa específica e velocidade do som (Equação 9) na faixa de temperatura de 20 – 50 °C, e raiz do desvio médio quadrático (σ) (Equação 10), para os líquidos iônicos próticos estudados.....	78
Tabela 24. Valores críticos estimados para os líquidos iônicos próticos pelo método de Valderrama e Robles (2007)	80

Tabela 25. Desvio quadrático médio (σ) (Equação 10) dos dados experimentais e estimados para massa específica, pelos métodos de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM) (Equação 13), Rackett (R) e Spencer-Danner-Rackett (mR) (Equação 17).	81
Tabela 26. Desvio quadrático médio (σ) (Equação 10) dos dados experimentais e estimados para velocidade do som dos líquidos iônicos práticos estudados, pela Collision Factor Theory (Equação 19).	82
Tabela 27. Grau de tingimento das seções dos tecidos tingidos no Passo 1.	84
Tabela 28. Rendimento (%) do tingimento com LIP em relação ao tingimento em água nas mesmas condições (Passo 1).....	88
Tabela 29. Grau de tingimento das seções tingidas no Passo 2.....	90
Tabela 30. Rendimento (%) do tingimento com líquidos iônicos práticos em relação ao tingimento em água nas mesmas condições (Passo 2).	90
Tabela 31. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados à frio (TL=1°C).	98
Tabela 32. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados à quente (TL=60 °C).	98
Tabela 33. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados à frio (TL=1 °C).	99
Tabela 34. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados à quente (TL=60 °C).	100
Tabela 35. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 2 lavados à frio (TL=1 °C).	101
Tabela 36. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 2 lavados à quente (TL=60 °C).	102
Tabela 37. Gramatura (g/cm ²) dos tecidos tingidos no Passo 1 em comparação com o tecido não tingido.	104
Tabela 38. Gramatura (g/cm ²) dos tecidos tingidos no Passo 2 em comparação com o tecido não tingido.	104

Lista de Figuras

Figura 1. Evolução da importação de peças de vestuário ao longo dos últimos anos no Brasil	25
Figura 2. Concentração do polo têxtil da Bahia.	26
Figura 3. Etapas do processo produtivo na Indústria Têxtil	28
Figura 4. Evolução do consumo de fibras têxteis no Brasil e no mundo.	29
Figura 5. Exemplo de interações entre os grupamentos moleculares funcionais de corantes e fibra têxtil.....	31
Figura 6. Arbusto do gênero <i>Gossypium</i> . Planta do algodão.....	36
Figura 7. Distribuição mundial da produção de algodão.	37
Figura 8. Estrutura química da celulose.....	38
Figura 9. Conceito de Desenvolvimento Sustentável.....	42
Figura 10. Crescimento anual das publicações e patentes em líquidos iônicos	42
Figura 11. Aparência dos líquidos iônicos próticos usados como meio de tingimento	45
Figura 12. (a) Densímetro e analisador de som Anton Paar DSA-48. (b) Interior da célula de medida de massa específica e da célula de medida de velocidade do som.	52
Figura 13. Esquema de processo de tingimento	57
Figura 14. Fluxograma do procedimento experimental do processo de tingimento têxtil	58
Figura 15. Etapa de fixação do corante	59
Figura 16. Curva de tingimento do processo experimental	60
Figura 17. Unidade de extração de LIP + corante – Etapas de extração.....	60
Figura 18. Centrífuga usada para sedimentação de corante não solubilizado em LIP.	61
Figura 19. Amostras de LIP + corante agitados durante tempos distintos.	61
Figura 20. Eppendorfs em processo de secagem na incubadora.....	62
Figura 21. Espectrofotômetro utilizado nas análises coloriméricas	65
Figura 22. Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro	65
Figura 23. Teste de resistência à tração.....	66
Figura 24. Crockmeter manual TEXCONTROL®	67
Figura 25. Pesagem de tecido para análise de gramatura	67
Figura 26. Massas específicas experimentais dos líquidos iônicos próticos estudados no range de temperatura de 20-50 °C.....	77

Figura 27. Velocidades do som experimentais dos líquidos iônicos próticos estudados no range de temperatura de 20-50 °C.....	78
Figura 28. Descrição dos Passos 1 e 2 do procedimento experimental	83
Figura 29. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a frio (TL=1 °C).....	85
Figura 30. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente (TL=60 °C).....	86
Figura 31. Espectro de K/S (valores normalizados)– Tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio (TL=1 °C).....	86
Figura 32. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente (TL=60 °C).....	87
Figura 33. Gráfico de K/S (valores normalizados) dos tecidos tingidos no Passo 1 (valores medidos no comprimento de onda de 440 nm).	88
Figura 34. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 2 (lavagem a frio (TL=1 °C)).....	91
Figura 35. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 2 (lavagem a quente (TL=60 °C)).....	92
Figura 36. Gráfico de K/S (valores normalizados) dos tecidos tingidos no Passo 2. Valores medidos no comprimento de onda de 440 nm.	92
Figura 37. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio (TL=1°C)..	94
Figura 38. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente (TL=60°C).....	94
Figura 39. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a frio (TL=1°C)..	89
Figura 40. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente (TL=60°C).....	95
Figura 41. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a frio (TL=1°C).....	96

Figura 42. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a quente (TL=60°C).....	96
Figura 43. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a frio (TL=1°C).....	97
Figura 44. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente (TL=60°C).....	98
Figura 45. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio (TL=1°C).....	99
Figura 46. Figura 45. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente (TL=60°C).....	100
Figura 47. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a frio (1 °C).101	
Figura 48. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a quente (TL=60 °C).....	102
Figura 49. Análises de refletância dos tecidos de prova utilizados no teste de resistência à fricção dos tecidos tingidos no Passo 1.....	103
Figura 50. Análises de refletância dos tecidos de prova utilizados no teste de resistência à fricção dos tecidos tingidos no Passo 2.....	103

Lista de Símbolos

2-HDEAA - 2-Hidróxi Dietanolamina Acetato

2-HDEAAAd - 2-Hidróxi Dietanolamina Adipato

2-HDEACi - 2-Hidróxi Dietanolamina Citrato

2-HDEAL - 2-Hidróxi Dietanolamina Lactato

2-HDEAMa - 2-Hidróxi Dietanolamina Maleato

2-HDEAOx- 2-Hidróxi Dietanolamina Oxalato

2-HDEAPr - 2-Hidróxi Dietanolamina Propionato

2-HDEASa - 2-Hidróxi Dietanolamina Salicilato

2-HDEASu - 2-Hidróxi Dietanolamina Succinato

2-HEAA - 2-Hidróxi Etanolamina Acetato

2-HEAAAd - 2-Hidróxi Etanolamina Adipato

2-HEACi - 2-Hidróxi Etanolamina Citrato

2-HEAF - 2-Hidróxi Etanolamina Formiato

2-HEAL - 2-Hidróxi Etanolamina Lactato

2-HEAPr - 2-Hidróxi Etanolamina Propionato

B - Volume molecular por mol para cada composto

FTIR - Espectrometria de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

K - coeficiente de absorção

K/S - Coeficiente de absorção e espalhamento da cor- constante de Kubelka-Munk

K_s - constante de calibração da célula

LIPs - Líquidos Iônicos Próticos

LLE - Equilíbrio líquido-líquido

l_0 - Comprimento da célula

m - Massa do oscilador

M - Massa molar

NMR - Ressonância Magnética Nuclear

P_{amb} - Pressão ambiente

P_c - Pressão crítica

R:B - Massa de banho / massa de tecido

R_G - Fator de refletância espectral do fundo

SLE - Equilíbrio sólido-líquido

SRK - Soave-Redlich-Kwong

t - Período de oscilação

T_c - Temperatura crítica

T_R - Temperatura reduzida

t_s - Período de oscilação de ressonância com a célula cheia

T_S - Tempo de solubilização

$t_{s, \text{água}}$ - Período de oscilação ressonante da célula quando está cheia de água

$t_S - t_A$ - Tempo de solubilização

u - Velocidade do som da amostra

$u_{\text{água}}$ - Velocidade de propagação do som em água

VLE - Equilíbrio líquido-vapor

V_{mix} - Volume molar

Z_c - Fator de compressibilidade crítica

ρ - Massa específica

ρ_0 - Massa específica de referência

ρ_c - Massa específica crítica

σ - Desvio quadrático médio

RESUMO

A indústria de tingimento e acabamento têxtil é uma das mais intensivas quimicamente, e a segunda em poluição de água, depois do setor agrícola. Esta indústria utiliza milhares de produtos químicos em seus processos de manufatura têxtil, incluindo tinturaria e estamparia. Muitos destes produtos são tóxicos e prejudiciais à saúde humana, direta ou indiretamente. Grandes quantidades de água são necessários para o processamento de têxteis, tingimento e estampagem. O consumo diário de água de uma fábrica têxtil de médio porte, com uma produção de cerca de 8000 kg de tecido por dia, é de aproximadamente 1,6 milhões de litros. Quase 20% deste total é consumido no tingimento e, 8% em estampagem. O consumo de água na etapa de beneficiamento varia de 30 a 300 litros por kg de tecido, dependendo do tipo de corante usado, e da fibra a ser tingida.

Novos conceitos de tecnologias de tingimento não aquoso estão sendo estudados e avaliados nos processos têxteis. Há um grande interesse em encontrar substâncias ambientalmente amigáveis com um duplo objetivo: reduzir o consumo de água em processos têxteis e melhorar a qualidade do tingimento. Os líquidos iônicos são novos meios alternativos para muitos processos como síntese química, catálise enzimática e aplicações em engenharia verde. Ao contrário de sais fundidos convencionais, estes materiais liquefazem a baixas temperaturas. Isto é alcançado pela sua constituição - estruturas funcionais volumosas - que dificultam a formação de uma rede eletrostática líquida ordenada e de uma fase sólida em condições ambiente. Devido à sua ampla janela líquida quando comparado com outros solventes orgânicos convencionais, os líquidos iônicos podem ser considerados solventes alternativos, e os chamados líquidos iônicos práticos (LIP's) mostram vantagens adicionais devido à sua síntese simples, baixo custo e biodegradabilidade.

Neste trabalho é proposta uma alternativa ao tingimento de fibras de algodão, utilizando novos LIP's como solventes substitutos da água. Com o objetivo de analisar a qualidade destes novos LIP's como solventes de tingimento, foi realizado um estudo de propriedades (resistência à tração e fricção, gramatura e força colorística) das fibras tingidas. Estas medições permitiram a determinação da eficiência dos líquidos iônicos práticos como vetores de tingimento em processos têxteis.

ABSTRACT

The textile dyeing and finishing industry has created a huge pollution problem as it is one of the most chemically intensive industries, and the second polluter of clean water (after agriculture). This industry uses a lot of chemicals in various processes of textile manufacture including dyeing and printing. Many of these chemicals are poisonous and damaging to human health directly or indirectly. Large quantities of water are required for textile processing, dyeing and printing. The daily water consumption of an average sized textile mill having a production of about 8000 kg of fabric per day is about 1.6 million liters. About 20% of this is consumed in dyeing and 8% in printing. Specific water consumption for dyeing varies from 30 - 300 liters per kg of cloth depending on the type of dye used.

In recent years, new concepts in the dyeing technology that avoid using water, namely non-aqueous dyeing technology, are being investigated and evaluated. Currently, there is great interest in finding environmentally friendly substances for this process, with a double objective, reduce the huge water consumption into textile processes and improve dyeing quality. Ionic liquids are versatile new media for many chemical synthesis, enzymatic catalysis and green engineering processes as it should be observed into open literature. They can be of hydrophobic or hydrophilic nature depending on the structures of ions. However, unlike conventional molten salts, these materials often melt at low temperature. This is achieved due to the incorporation of the bulky functional structures as anion and/or cation and the structure avoids the ions packing easily into an ordered electrostatic net structure and, then, solid phase at ambient conditions. Ionic liquids can be used as robust solvents due to their wide liquid window when compared with other conventional organic solvents. The so-called protic ionic liquids show additional advantages due to their simple synthesis, low cost and biodegradability.

In this work we propose an alternative procedure to dye cotton fibers using new protic ionic liquids (PIL's) as solvent substitute for water. With the aim of analysing the quality of the studied PIL's, a wide study of the properties (tensile strength, abrasion resistance, grammage and absorption color) of the dyed fibers was made. These measurements determine their efficiency as dyeing vectors in textile processes.

1. Introdução

1.1. Apresentação

Esta Dissertação de Mestrado está composta de 5 capítulos além deste introdutório, descritos como a seguir:

No capítulo 2 será apresentado o estado da arte da literatura nas áreas de tingimento têxtil e de líquidos iônicos próticos.

No capítulo 3 será abordada a metodologia do trabalho realizado - procedimento para síntese de líquidos iônicos próticos, detalhamento da caracterização instrumental e físico-química e desenho experimental do processo de tingimento têxtil e de análises de qualidade.

No capítulo 4 serão discutidos os resultados da caracterização instrumental e termodinâmica e da aplicação de modelos de predição das propriedades medidas, assim como os resultados dos testes de tingimento têxtil e das análises de qualidade.

No capítulo 5, serão apresentadas as conclusões, e no capítulo 6, as sugestões para trabalhos futuros.

1.2. Objetivos do Trabalho

1.2.1. Objetivo Geral

Testar Líquidos Iônicos Próticos (LIPs) da nova geração como meios alternativos à água em processos de tingimento têxtil de fibras de algodão com corante reativo.

1.2.2. Objetivos Específicos

1) Desenho de novos líquidos iônicos próticos

- Síntese de líquidos iônicos próticos mono e polieletrólíticos por neutralização estequiométrica procurando estruturas funcionais que promovam transferência de corante e fixação no tecido.

- Caracterização termodinâmica (massa específica e velocidade do som) e espectrométrica (infravermelho FTIR, ressonância magnética nuclear NMR) dos novos líquidos iônicos próticos.

2) Estudo do uso de líquido iônico prótico como meio de tingimento

- Análise do efeito da estrutura funcional dos líquidos iônicos próticos na qualidade de tingimento.

- Análise de variáveis operacionais na qualidade do tingimento (tempo de solubilização, temperatura de tingimento e lavagem etc).

3) Ensaios de qualidade de tingimento

- Parametrização da qualidade de tingimento.
- Análise colorimétrica (K/S) dos tecidos tingidos.
- Testes de resistência à tração.
- Testes de resistência à fricção.
- Análise de gramatura.

4) Otimização dos ciclos de lavagens na unidade de extração

- Análise do efeito do tempo e temperatura no ciclo de lavagens.
- Determinação da quantidade de etapas de lavagem ótima para remoção do LIP e do corante residuais na fibra.

2. Referencial Teórico

2.1. Cenário Atual

O desenvolvimento sustentável baseia-se em inovações tecnológicas que aprimorem a modernização das indústrias, fortalecendo o crescimento econômico e evitando comprometer a saúde dos trabalhadores ou causar danos no meio ambiente. Neste contexto, as empresas tem demonstrado crescente interesse nos últimos anos em pesquisas tecnológicas que adequem seus procedimentos produtivos às novas tecnologias e às exigências ambientais e trabalhistas (Valsaraj, 2009).

A indústria têxtil constitui uma importante fonte de renda e emprego para muitos países, em particular para aqueles em desenvolvimento. A cadeia mundial produtiva têxtil – reunindo fiação, tecelagem, malharia, acabamento/beneficiamento e confecção – vem passando por muitas transformações recentes, destacando-se aquelas relacionadas não apenas com o comércio intrabloco (NAFTA, União Europeia etc) e suas normativas de comércio internacional, mas especialmente com as mudanças tecnológicas que permitam expressivos incrementos de produtividade. As indústrias têxteis norte-americana e europeia, por exemplo, passaram a investir em novas tecnologias de concepção, processo, vendas e produto, tornando-se cada vez mais de capital intensivo. Desistindo de concorrer nas faixas dominadas pelos artigos de pequeno valor agregado provenientes da Ásia, elas procuraram se especializar em nichos mais lucrativos e de qualidade diferenciada, abertos pelas novas fibras químicas e pelos novos processos produtivos. Buscando maximizar a sua proximidade com os maiores mercados consumidores, elas apostaram em técnicas voltadas para a diminuição do tempo de concepção, produção e comercialização dos artigos têxteis, de modo a permitir que a produção fosse orientada pelas demandas voláteis da moda que passaram a predominar no setor (Gorini, 2000).

No Brasil, dentre as atividades industriais em constante desenvolvimento, destaca-se o setor têxtil que iniciou seu crescimento na segunda metade do século XVIII e hoje conta com aproximadamente 30 mil empresas, gerando 1,7 milhões de empregos diretos. Dados gerais referentes ao ano de 2010 indicam que o setor gera um faturamento de US\$ 60,5 bilhões para a cadeia têxtil e de confecção, sendo o quinto maior produtor têxtil do mundo (Tabela 1) (Kroeff e Teixeira, 2012).





Tabela 1. Ranking dos países de maior produção têxtil do mundo no ano de 2010.

Produtores de Têxteis		
País	Produção (mil t)	% mundial
1. China	38.561	63.3%
2. Índia	5.793	9.5%
3. EUA	4.021	6.6%
4. Paquistão	2.820	4.6%
5. Brasil	2.249	3.7%
6. Indonésia	1.899	3.1%
7. Taiwan	1.815	3.0%
8. Turquia	1.447	2.4%
9. Coréia do Sul	1.401	2.3%
10. Tailândia	902	1.5%

Fonte: Adaptado de ABIT (http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf, acesso em: 26 de Fevereiro de 2015).

O parque produtivo nacional é responsável por 97,5% do consumo da produção têxtil e 2,5% é destinado às importações. São 9,4 bilhões de peças produzidas ao ano e mais de 1,9 milhão de toneladas de algodão produzido (ABIT, 2013). Contudo, enquanto o varejo vem crescendo em suas vendas, substituindo paulatinamente produtos nacionais por importados, o volume de importações apresenta uma tendência decrescente nos últimos anos (Tabela 2).

Tabela 2. Evolução na produção e venda nacionais de varejo têxtil.

MERCADO INTERNO. PRODUÇÃO E VENDAS NO VAREJO NO BRASIL			
EVOLUÇÃO NA COMPARAÇÃO COM O PERÍODO ANTERIOR			
	2011	2012	jan-abr 2013
 Produção Têxtil	-14,9%	-4,2%	-4,8%
 Produção Vestuário	-4,4%	-10,5%	-2,02%
 Varejo Vestuário	3,6%	3,4%	5,64%
 Importações Vestuário	41,2%	19,6%	3,0%

Fonte: ABIT (http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf, acesso em: 26 de Fevereiro de 2015).

Um ponto de fraqueza do setor têxtil nacional é incapacidade de concorrência com o mercado asiático. Com a economia em recessão ou em recuperação, estes mercados olharam para os países emergentes, como o Brasil, para escoar os excessos de produção, principalmente de vestuário. Em 2012, do volume total das importações brasileiras, 12,8% são de confeccionados. No entanto, em termos de valor financeiro, o vestuário importado representa 36,6% do valor total das importações de têxteis e das confecções nacionais.

A participação dos vestuários importados, especialmente da Ásia, vem crescendo de forma preocupante, ocupando o lugar dos produtos brasileiros nas grandes e pequenas lojas de varejo (Figura 1).



Figura 1. Evolução da importação de peças de vestuário no Brasil entre os anos 2003 e 2013.

Fonte: ABIT (http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf, acesso em: 26 de Fevereiro de 2015).

Em termos estaduais, o setor de confecção na Bahia possui cerca de 3 mil indústrias e é formado por empresas de padrão nacional e mundial. A distribuição geográfica do setor ocorre por meio de pólos, a exemplo de Salvador, Feira de Santana, Jequié, Lauro de Freitas e Itabuna, conforme está ilustrado na Figura 2. O grande potencial têxtil do estado está no fato de ser o segundo maior produtor de algodão do país, com uma área plantada superior a 400 mil hectares e produzindo 54 mil toneladas por ano. Ainda assim, segundo dados da Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação, a Bahia importa 80% das confecções que

consome, o que demonstra que existe uma demanda interna que potencializa enormemente a oferta (SECTI, 2008).

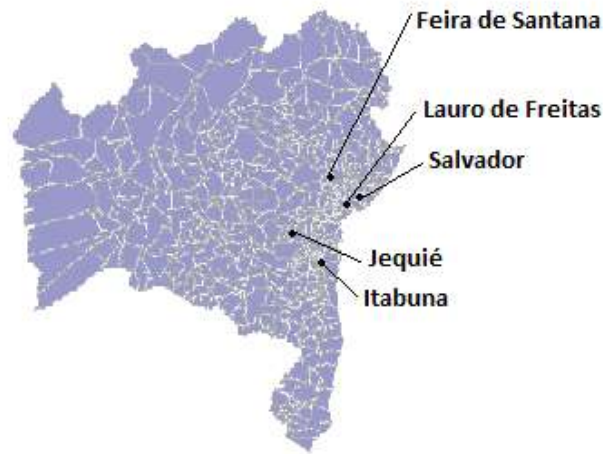


Figura 2. Concentração do polo têxtil da Bahia.

Fonte: Própria autora

Em nível tanto estadual como nacional, têm-se percebido o crescimento da importação de têxteis, e diante desta conjuntura, os empresários do setor de confecção e de vestuário optaram pelo regime de tributação simples, recurso utilizado para a empresa ser minimamente competitiva, o que levou esta indústria a um regime no qual estas não ultrapassam certos níveis de faturamento, pois a incidência de maior carga tributária, somada à quantidade de obrigações acessórias que as acompanham, inviabiliza sua capacidade de competir no mercado. Quando o empresário se aproxima desse limite de faturamento, ele, em geral, decide deixar de crescer e outras empresas, também optantes do mesmo regime tributário, surgem para tentar suprir a demanda do mercado, ao invés de aumentar o volume das empresas já existentes, como seria natural no processo de evolução industrial. As consequências disto são que empresas de pequeno porte não obtêm ganhos de escala e produtividade em suas operações e não estão em condições de atender em quantidade, qualidade e preços competitivos os pedidos de grande porte originados no varejo de grande superfície. Entre os anos de 2004 e 2011, as vendas (em artigos têxteis) de varejo de grande superfície cresceram 39%, enquanto as vendas das redes de pequenas lojas e pontos de venda independentes cresceram apenas 13% (ABIT, 2013). Além disso, por se manterem de pequeno porte, estas empresas geralmente não tem capacitação tecnológica

para absorver, difundir ou mesmo gerar tecnologias, através do investimento em pesquisa e desenvolvimento, agregando-as aos bens por elas produzidos.

Levando em consideração a importância da continuidade do desenvolvimento, não somente hoje mas para o futuro, a Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) traçou macroações com objetivos e estratégias para fortalecer o segmento (ABDI, 2010). Dentre elas estão:

- Disseminar desafios em pesquisa e tecnologia para o setor
- Investir em formação científica e profissional e na capacitação tecnológica;
- Ampliar a criação das áreas de pesquisa voltadas para o setor;
- Desenvolver novos materiais nas diferentes etapas do processo têxtil.

A proposta deste trabalho segue estas diretrizes, visando o desenvolvimento tecnológico da etapa de beneficiamento da cadeia produtiva têxtil, através da aplicação de novos materiais, tornando o processo potencialmente mais competitivo e sustentável.

2.2. Processo Produtivo e Mecanismos de Tingimento Têxtil

Para uma melhor compreensão do setor têxtil faz-se necessário conhecer as etapas do processo produtivo. A Confederação Nacional da Indústria (CNI) divide o setor em quatro etapas: fiação, tecelagem ou malharia, beneficiamento, e confecção. Estas etapas estão ilustradas na Figura 3.

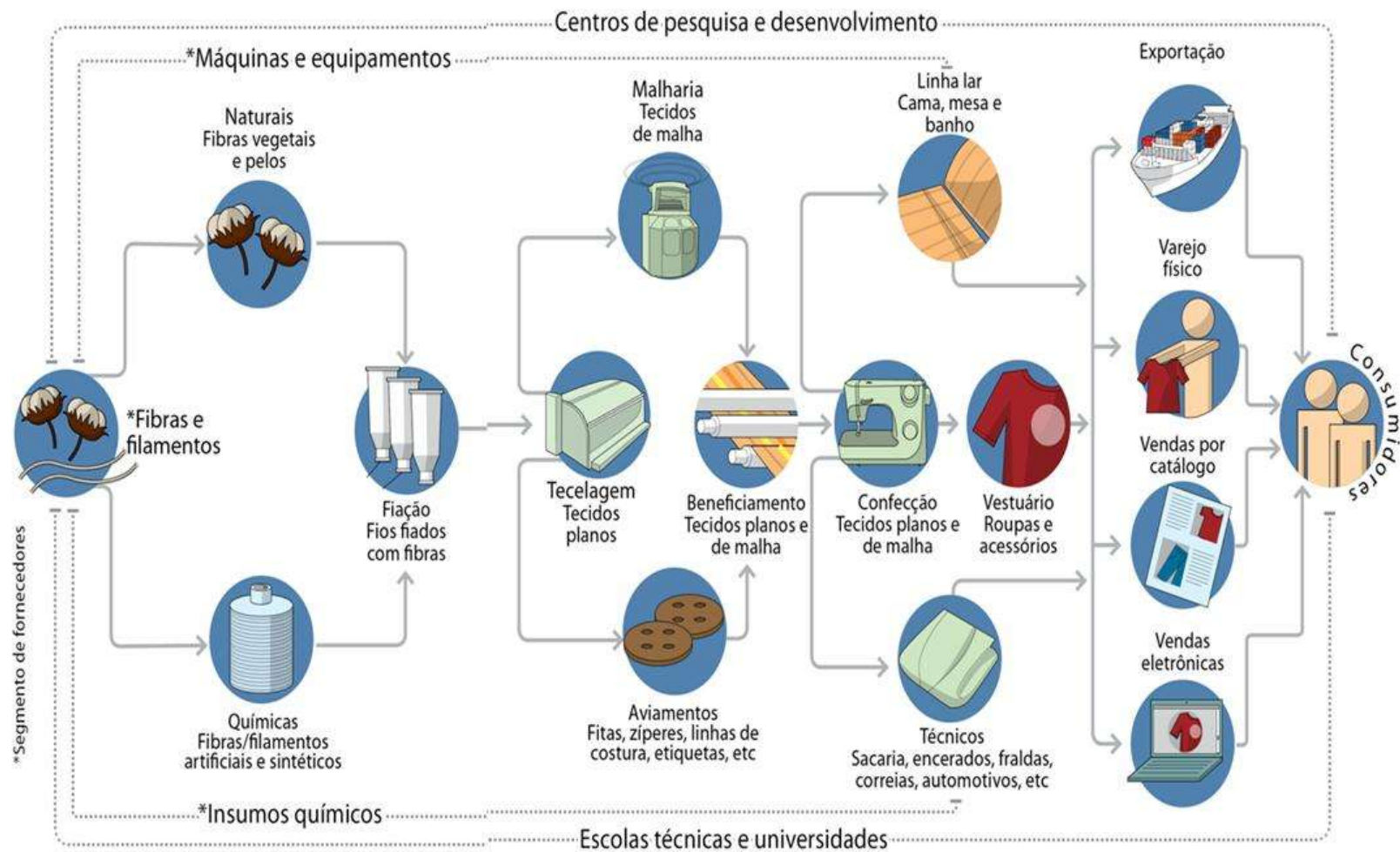


Figura 3. Etapas do processo produtivo na Indústria Têxtil

Fonte: ABIT (http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf, acesso em: 26 de Fevereiro de 2015).

Na primeira etapa (**Fiação**) ocorre a preparação de fibras têxteis necessárias para a produção de fios. Estas podem ser classificadas como naturais (de origem animal e vegetal), e químicas (artificiais e sintéticas). Uma análise da evolução do consumo de fibras no Brasil realizada pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) demonstrou um crescimento na produção de diversas fibras têxteis, com destaque para as fibras de algodão e de poliéster (PET). A Figura 4 ilustra a evolução do consumo de fibras no mercado brasileiro.

Os produtos transformados nesta fase constituem a matéria prima da fase que se segue, a **Tecelagem**, na qual os teares transformam os fios em tecidos planos.



Figura 4. Evolução do consumo de fibras têxteis no Brasil e no mundo.

Fonte: USP iTec (<http://pt.slideshare.net/sinditextilsp/inovao-e-competitividade-na-industria-txtil-brasileira>, acesso em: 05 de Agosto de 2015)

Na terceira etapa (**Beneficiamento**) ocorre um dos processos de acabamento de maior importância na indústria têxtil, o tingimento. Esta é considerada a etapa mais crítica em termos de poluição ambiental, na qual é empregado o maior número de substâncias químicas potencialmente poluidoras e é demandada a maior quantidade de água na produção industrial.

O processo de tingimento sempre ocupou lugar único dentre os processos têxteis. Por tingimento de material têxtil entendemos a coloração que lhe é dada, geralmente em meio aquoso (Ladchumananandasivam, 2008), e possui permanência relativa. Isto implica que a coloração não desbota facilmente durante as lavagens, estiramentos e atritos.

Por causa do grande número de diferentes fibras e outros materiais que requerem tingimento, e da grande variação nos tipos de desgaste e rasgamento aos quais estão sujeitos os materiais têxteis, diferentes corantes são fabricados e o número está aumentando constantemente.

Há três formas nas quais os materiais têxteis podem ser tingidos:

- Em forma de rama (fibra solta) antes da conversão em fios: Processo mais usado para fibras longas (lã) e filamentos. No caso de artigos sintéticos podem-se conseguir as cores com a adição de pigmentos antes mesmo da fabricação do filamento.

- Em forma de fio: O processo mais comum é o tingimento em bobinas, mas sendo também possível durante outros processos da fiação. Mais indicado para produção de tecidos listrados ou xadrez. O tingimento em fios favorece obter cores mais igualizadas, porém tem o inconveniente de ter que verificar alguns processos que representam gastos de tempo e mão-de-obra. Outro tingimento de fio muito usado é o tingimento em urdume, que pode ser com o urdume em aberto ou em corda. Ambos são muito utilizados para o tingimento com corante índigo.

- Em forma de tecidos: Processo mais desenvolvido nos últimos anos devido a muitas vantagens, como maior igualização em todo o comprimento da peça, menor desperdício de corante, menor quantidade de processos, já que está junto com as operações de beneficiamento de tecidos. Este processo produz um tecido com cor lisa, e pode ser realizado com o tecido em corda (ocupa menos espaço, tecido pode ficar mais relaxado) ou em aberto (não forma vincos, pode-se trabalhar em processo contínuo).

Como regra geral, divide-se o processo de tingimento em três etapas, nas quais ocorrem os seguintes processos de natureza físico-química: migração, absorção e difusão/fixação do corante (Figura 5).

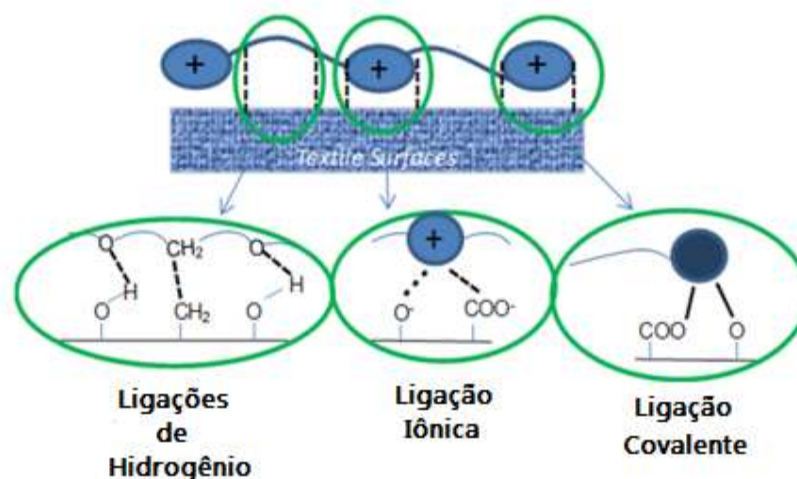


Figura 5. Exemplo de interações entre os grupamentos moleculares funcionais de corantes e fibra têxtil.

Fonte: Adaptado de Chattopadhyay et al. (2014)

Na primeira etapa, o corante migra do meio em que se encontra diluído (normalmente água) para a superfície da fibra. Ao estabelecer-se o contato do corante com a fibra, inicia-se a sua absorção pelas camadas superficiais do substrato têxtil. O corante absorvido difunde-se no interior da fibra e fixa-se nela por meio de ligações físicas ou químicas, dependendo da natureza do material polimérico que a constitui e do tipo de corante empregado. Nas várias etapas que se sucedem, a temperatura desempenha um importante papel ao lado da influência de produtos químicos auxiliares (sais, tensoativos, ácidos, bases etc), da ação mecânica causada pela agitação do banho de tingimento e do substrato têxtil em processamento.

As matérias corantes utilizadas nos processos de tingimento são classificadas em dois grandes grupos: pigmentos e corantes. Os pigmentos são matérias insolúveis no veículo de tintura e fixam-se no substrato têxtil por meio de uma resina que estabelece sua ligação com as fibras. As matérias-primas coloridas de alta concentração, solúveis no veículo do tingimento, geralmente água, são denominadas corantes. Estes são classificados segundo sua composição química e método de aplicação, como será visto na item 1.3.

Dentre os mecanismos de tingimento, podemos citar:

PROCESSOS CONTÍNUOS

Tingimento por Esgotamento

Neste sistema utiliza-se o processo de esgotamento que consiste na diminuição gradativa dos produtos no banho, com o aumento do efeito desejado sobre o material têxtil. No tingimento, por exemplo, o corante se transfere do banho de tintura para a fibra, com a consequente diminuição de concentração do banho, e aumento da concentração do corante na fibra. Este é um processo descontínuo, onde o movimento do corante em direção ao interior da fibra é provocado pela afinidade do corante pelo material têxtil: quando se eleva a temperatura do banho, o corante adere ao material e transfere-se da solução para a fibra. Como resultado, o banho fica esgotado. Este é um processo aplicado a processar quantidades definidas de material, lotes pequenos, em períodos determinados de tempo. O material permanece dentro da máquina até o processo terminar e depois é descarregado.

Tingimento Contínuo

Indicado para grandes produções e lotes com maior metragem. A reação do corante com a fibra é acelerada com o aumento da temperatura. Com isso o tecido pronto para tingir entra na máquina e sai tingido e lavado. São processos de tingimento aplicados sequencialmente e de modo contínuo ao fluxo de produtos, através de banhos curtos e renováveis. É mais indicado para processos de grandes quantidades de material, tendo como vantagens a alta produção e boa reprodutividade da cor, e, como desvantagem, um alto investimento.

PROCESSOS SEMI-CONTÍNUOS

São processos de produção intermediários entre os sistemas contínuos e em batelada. Consistem, geralmente, em impregnar partidas de quantidades médias e altas, realizar a fixação ou ativação dos produtos impregnados mediante o descanso do tecido na forma enrolada e durante um tempo variável, na temperatura ambiente, ou mediante processamento em um equipamento utilizado no processo descontínuo. Apresenta a vantagem de possuir um baixo custo de implantação, menores consumos de energia e água, boa reprodução de cor e curta duração do processamento.

PROCESSOS POR BATELADAS

Processo indicado para lotes com metragens menores, ou pouca produção. Na mesma máquina podem ser feitos todos os processos de preparação, alvejamento, tingimento e lavagem. Pode ser com o tecido em corda ou aberto, dependendo da máquina usada.

2.3. Corantes Têxteis

Os corantes empregados no tingimento das fibras são substâncias que apresentam coloração intensa e podem absorver luz visível na faixa de 400 a 700 nm que lhe proporcionam cor quando aplicadas a um material. A classificação mais utilizada para os corantes sintéticos segue o padrão adotado pelo Colour Index (CI), publicada pela American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, como: **ácidos, pré-metalizados, diretos, básicos, dispersos, reativos, enxofre e azóicos**. A facilidade de padronização e grande oferta dos corantes sintéticos contribuíram para a sua expansão.

Na bibliografia científica, se indica a perda substancial de corante nos processos de tingimento, especificamente em corantes associados a fibras vegetais (Santana, 2010). As estimativas de perda estão na faixa entre 5 e 50% em massa (Tabela 3).

Tabela 3. Aplicação dos corantes e estimativa de perda no processo de tingimento têxtil.

Classes	Características	Fibras de Aplicação	Estimativa % de perda
Ácido	Aniônico, altamente solúvel, resistente à lavagem.	Nylon e Lã.	5-20
Pré-metalizados	Aniônico, baixa solubilidade, fortemente resistente à lavagem.	Nylon e Lã.	2-10
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem.	Algodão e Viscose.	5-30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel, resistente à lavagem.	Fibras Acrílicas.	0-5
Dispersos	Dispersão, muito pouco solúvel, resistente à lavagem.	PET, Nylon, Acrílicas, Celulose.	0-10
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, resistente à lavagem.	Algodão, Viscose e Lã.	10-50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra solúvel.	Algodão e Viscose.	5-20
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra solúvel.	Algodão e Viscose.	2-3

Fonte: Adaptado de Santana, (2010)

Tais perdas podem ser relacionadas aos tamanhos de partículas dos corantes envolvidas (Bach et al, 2002), baixa sorção dos corantes à fibras (Koh et al., 2011), condições experimentais (tempo, temperatura) não otimizadas. Em todas as etapas de tingimento o veículo incorporador de corante é a água.

A facilidade com que os corantes penetram numa determinada estrutura de fibra também depende da integração da fibra com o ambiente do solvente, particularmente da água. As interações que ocorrem são aquelas que se espera a partir da natureza química da fibra. Assim, a capacidade de absorção da água, e conseqüentemente a capacidade de inchamento é maior nas fibras que contêm átomos ou grupos de átomos capazes de formar fortes interações com as moléculas da água. Em geral, as fibras que incham apreciavelmente na água, e são assim de caráter hidrofílico, são capazes de aceitar corantes iônicos solúveis na água. Por outro lado, as fibras que possuem caráter hidrofóbico e apresentam pouco inchamento na água são permeáveis apenas com relação aos corantes não-iônicos de baixa solubilidade.

No processo de tingimento também são geradas grandes quantidades de efluentes devido ao alto consumo de água, de compostos químicos e corantes não fixados. O tratamento inadequado dos efluentes faz com que grande parte dos corantes seja descartada no meio ambiente (Cisneros et al., 2002; Oliveira, 2005). Estes podem apresentar coloração intensa, e mesmo em baixas concentrações (1 mgL^{-1}), o efeito do corante é de fácil percepção visual nos efluentes líquidos (Guaratine e Zanoni, 2000), atraindo a atenção do público e de órgãos à proteção ambiental. Além da poluição visual, estes efluentes estão carregados de resíduos com potencial mutagênico e cancerígeno (Dellamatrice, 2005). Portanto há necessidade de um tratamento (químico e biológico) adequado a estes antes da descarga no meio ambiente. No entanto, alguns métodos não são efetivos, são ineficientes e caros (El-Desoky et al., 2010).

Por esta causa, nos últimos anos apareceram alguns trabalhos nesta linha na bibliografia científica. Alguns autores pesquisam meios de remover o corante do efluente (Robinson et al., 2002; Al-Ghouti et al., 2003; Forgacs et al., 2004; Garga et al., 2004; Yu et al., 2005; Almeida et al., 2006; Dermibas, 2009); estratégias de degradação (Feng et al., 2000; Tsui e Chu, 2001; Georgiou et al., 2002; Cerón-Rivera et al., 2004) e reuso dos resíduos

sólidos para geração de cerâmicas (Barredo-Damas et al., 2010; Herek et al., 2012), entre outros procedimentos de remediação e eliminação inovadores.

2.4. Fibras Têxteis

Um fator determinante na qualidade do tingimento é a uniformidade da cor ao longo do material tingido e, portanto, diferenças detectáveis na tonalidade e luminosidade devem ser evitadas. A difusão do corante nas fibras e o percentual de absorção do corante dependem da estrutura física e química da fibra a ser tingida. A relação entre o comportamento tintorial e as características da fibra deve levar em conta os seguintes fatores:

- Permeabilidade, ou facilidade com a qual as moléculas de corante difundem-se na fibra.

- Presença de grupos moleculares funcionais reativos nas cadeias moleculares da fibra.

Estas duas características são determinadas durante a manufatura ou crescimento da fibra, mas de igual importância são os efeitos dos processos preparativos antes do tingimento e a natureza do corante. Também qualquer relação entre o corante e a fibra deve ser levada em conta, observando:

- Fração do volume, tamanho, forma e configuração das regiões ou espaços acessíveis na fibra para interação com o corante.

- A cristalinidade, tamanho, configuração e distribuição das regiões ordenadas da fibra.

- O tipo de concentração, distribuição e grau de ionização dos grupos ionizáveis da fibra e do corante.

- A interação química entre todas as espécies moleculares presentes.

O nível de inchamento apresentado pelas fibras têxteis mergulhadas em soluções aquosas é também uma reflexão da estrutura da fibra e uma característica significativa no comportamento tintorial.

Em todas as fibras existem regiões cristalinas, que fornecem força e rigidez, e amorfas, responsáveis pela flexibilidade e reatividade. A razão entre área de regiões cristalinas e amorfas, diferentes entre fibras naturais e sintéticas, define as propriedades do material e o

seu comportamento ao ser tingido. A copolimerização oferece um meio muito eficiente e útil de influenciar a tendência cristalina de um polímero, alterando o equilíbrio cristalino - amorfo e como consequência afetando a permeabilidade da fibra com relação à penetração das moléculas difusas.

A fibra de algodão, estudada neste trabalho, é a fibra natural vegetal extraída do fruto de planta homônima, um arbusto do gênero *gossypium* que representa a fibra vegetal mais difundida em todo o mundo (Figura 6).

Todos os anos, uma média de 35 milhões de hectares de algodão é plantada por todo o mundo. A demanda mundial tem aumentado gradativamente desde a década de 1950, a um crescimento anual médio de 2%. O comércio mundial do algodão movimenta anualmente cerca de US\$ 12 bilhões e envolve mais de 350 milhões de pessoas em sua produção, desde as fazendas até a logística, o descaroçamento, o processamento e a embalagem. Atualmente, o algodão é produzido por mais de 60 países, nos cinco continentes (Figura 7). Os principais países produtores de fibras são China, Índia, Estados Unidos, Paquistão e Brasil, sendo responsáveis juntos por 77.4% do total da última safra registrada (Tabela 4) (ABRAPA, 2015).



Figura 6. Arbusto do gênero *Gossypium*. Planta do algodão.

Fonte: Instituto Mineiro de Agropecuária (<http://www.ima.mg.gov.br/certificacao/algodao>, acesso em: 03 de Agosto de 2015)

Tabela 4. Safras de algodão dos principais produtores mundiais nos últimos seis anos

	Milhões de toneladas					
	SAFRA					
	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16
TOTAL MUNDIAL	25,425	27,820	26,680	26,283	26,356	24,406
Principais Países						
CHINA	5,865	6,239	6,205	6,770	6,770	6,480
INDIA	6,400	7,400	7,300	6,929	6,444	5,742
USA	3,942	3,391	3,770	2,811	3,502	3,114
PAKISTAN	1,948	2,311	2,002	2,076	2,300	2,052
BRAZIL	1,960	1,877	1,310	1,705	1,539	1,508
UZBEKISTAN	0,910	0,880	1,000	0,940	0,940	0,931
OTHERS	4,401	5,722	5,094	5,053	4,861	4,580

Fonte: ABRAPA (<http://www.abrapa.com.br/estatisticas/Paginas/producao-mundial.aspx>, acesso em 03 de Agosto de 2015)

Nas últimas três safras, com volume médio próximo de 1,6 milhão de toneladas de pluma, o Brasil se coloca entre os cinco maiores produtores mundiais. O país é o terceiro país exportador e o primeiro em produtividade em sequeiro, estando na quinta posição mundial como consumidor, com quase 1 milhão de toneladas por ano.

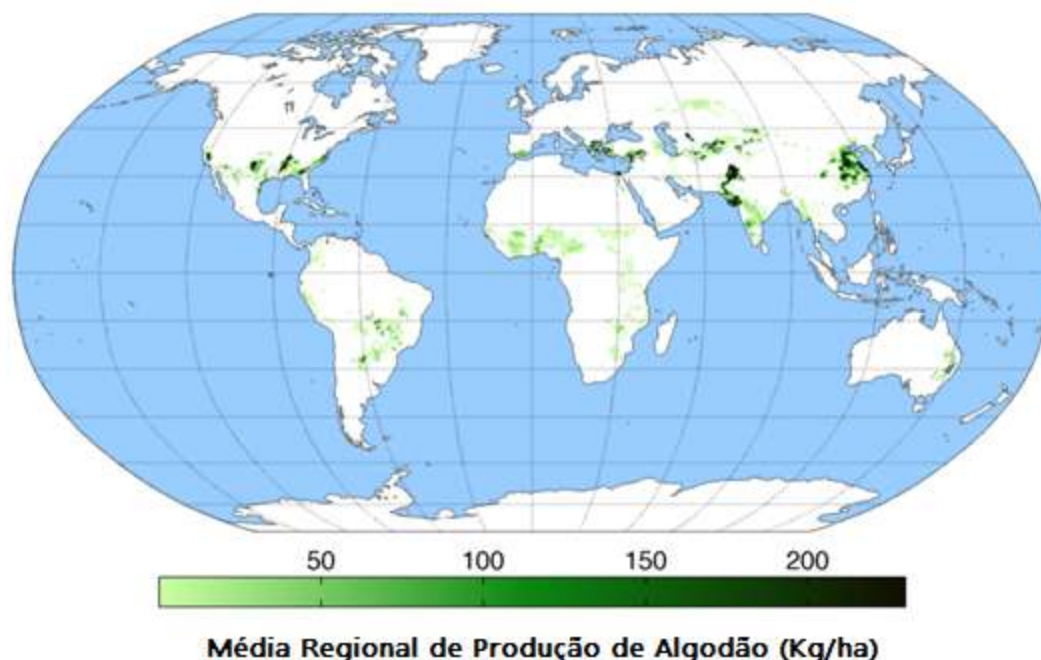


Figura 7. Distribuição mundial da produção de algodão.

Fonte: Adaptado de WorldWide Commodities (<http://worldwide-commodities.com/cotton/>, acesso em: 03 de Agosto de 2015)

A produção nacional de algodão é, prioritariamente, destinada à indústria têxtil. A principal preocupação da cotonicultura é com a qualidade da fibra, para atender às exigências das indústrias nacionais e clientes externos. Técnicas avançadas de plantio, aliadas à utilização de cultivares melhor adaptadas ao tipo de solo e clima das regiões produtoras contribuíram para o avanço da produção. Mato Grosso e Bahia são responsáveis por 82% da produção nacional e se destacam pelo investimento em biotecnologia, gerenciamento do setor e novas técnicas de manejo.

A fibra de algodão é composta fundamentalmente por celulose (90%). Outros compostos, como pectina, ceras e proteínas, eventualmente presentes na fibra, tem relação direta com a constituição dos solos, condições climáticas durante o crescimento das plantas, o sistema de irrigação e produtos químicos utilizados na fertilização da planta.

A celulose é formada por uma cadeia celobiósica, representada da seguinte forma (Figura 8):

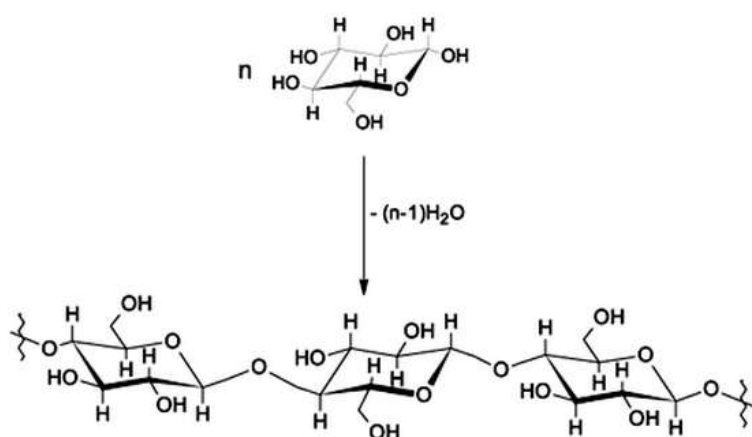


Figura 8. Estrutura química da celulose.

Fonte: de Morais et al., 2005.

Este composto tem uma estrutura linear (união de moléculas β -glicopiranososa mediante ligações β -1,4-O-glicosídico, que por hidrólise libera moléculas de glicose ($C_6H_{10}O_5$) $_{n>200}$), na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos Hidróxila das distintas cadeias justapostas de glicose, tornando-as impermeáveis à água, o que a caracteriza como insolúvel em meio aquoso, e originando fibras compactas que constituem a parede celular das células vegetais. É possível perceber que os grupos moleculares se repetem a cada duas unidades. Na estruturação cristalográfica da celulose, a distância entre cada dois grupos é de

103 Å, distância essa que influencia sobre a afinidade dos corantes capazes de tingir a celulose. Corantes reativos, indicados para tingimento de fibras de algodão, se ligam covalentemente às moléculas da fibra do tecido – átomos de cloro contidos nos corantes são substituídos por grupos –OH da fibra.

2.5. Sustentabilidade do Processo Tecnológico de Tingimento

2.5.1. Impactos Ambientais da Tecnologia Atual

A cadeia de abastecimento têxtil mundial é complexa, envolvendo várias etapas e atores diferentes. O processo de desenvolvimento de produtos, incluindo pesquisa e design, é a melhor etapa do processo para introduzir as mudanças na produção de vestuário – através da escolha de fornecedores, do design dos produtos e do controle que podem exercer sobre o uso de produtos químicos no processo de produção e no produto final. Participam, portanto, nessa cadeia de suprimentos têxtil, os proprietários de marcas multinacionais, os fornecedores de matérias primas, produtores de peças de vestuário, financiadores, comerciantes e clientes. A complexidade desta cadeia de fornecimento leva inevitavelmente à falta de transparência sobre as várias etapas envolvidas na fabricação de produtos, bem como sobre os impactos ambientais potenciais do processo em questão. Cerca de 25% dos compostos químicos produzidos em todo o mundo são usados na indústria têxtil. Aproximadamente 2000 substâncias químicas diferentes são usadas neste setor, especialmente na fase de beneficiamento, muitos dos quais conhecidos por seu prejuízo potencial à saúde humana e animal (IARC, 1990). Alguns destes químicos evaporam, enquanto outros são dissolvidos na água residual a ser descarregada no meio ambiente, ou são retidos no tecido, com potencial poluente por contato dérmico.

A maior parte do uso de produtos químicos em processos de acabamento têxtil ocorre durante a fase conhecida como “*wet processing*”, que envolve o tingimento, lavagem, impressão e acabamento do tecido. As usinas de tingimento têxtil e acabamento utilizam consideravelmente muito mais água que outras indústrias de porte similar, consumindo até 200 toneladas de água para cada tonelada de têxtil produzida (Choudhury, 2013). O potencial poluente da indústria têxtil, em sua totalidade, é considerado alto, sendo a tinturaria e o acabamento as etapas do processo produtivo têxtil mais contaminantes se

comparadas com a fiação e a tecelagem (Toledo, 2004). Devido ao amplo espectro de processos e produtos utilizados neste tipo de indústria, os efluentes são sempre um problema complexo em termos de depuração (Moran et al., 1997; Talarposhti et al., 2001). A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil. A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos contém impurezas inerentes à matéria-prima, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento.

A racionalização do uso da água na indústria têxtil é possível ser conseguida com a modernização dos equipamentos e incremento tecnológico nos processos e produtos visando uma menor utilização desse recurso natural. Para minimizar o consumo de água é necessário o monitoramento dos desperdícios diários no processo produtivo do mesmo modo que se procede com outros insumos como o ar comprimido, energia térmica ou energia elétrica, visando a contenção de despesas na empresa. O desafio é reduzir o consumo de água sem afetar a otimização do processo, isto é, buscar a redução da captação sem afetar a rentabilidade do negócio, pois a escassez de água tende a ser um problema universal em futuro não tão distante (Corrêa e Furlan, 2003).

A utilização da água dentro de uma indústria têxtil ocorre em todas as etapas, de modo direto nos processos de lavagem, tingimento e amaciamento, e de modo indireto para realizar aquecimento ou resfriamento nos processos do beneficiamento, nos quais a água opera como meio de solubilização e transferência de corante para as fibras a serem tingidas.

Os seguintes fatores tem o potencial de tornar o ciclo de vida têxtil não sustentável:

- Uso de químicos tóxicos;
- Consumo de água;
- Consumo de energia;
- Geração de resíduos;
- Logística;
- Embalagem dos produtos.

Diante deste cenário, nos últimos anos, novos conceitos nas tecnologias de tingimento que evitam o uso de água, como as tecnologias de tingimento não-aquoso, estão sendo

pesquisadas. No entanto, o esforço de investigação no campo de tingimento não-aquoso tem sido voltado, principalmente, para uso de tecnologia supercrítica (Sawada e Ueda, 2003; Sawada et al., 2004; Song, 2007; Zhang e Han, 2009; Choudhury, 2013). Ao usar dióxido de carbono reciclado como meio de aplicação, essa tecnologia elimina completamente a utilização de água no processo de tingimento têxtil, contudo, tem alto custo e exige inovações nos corantes e produtos químicos para adequação ao processo.

Neste trabalho é apresentada uma proposta de tingimento não aquoso, de baixo custo, e ambientalmente sustentável, usando líquidos iônicos próticos como substituto da água no processo de beneficiamento têxtil.

2.5.2. Líquidos Iônicos Próticos como Meio de Tingimento

A atual política ambiental é direcionada a um desenvolvimento social e industrial sustentável no longo prazo, onde os custos, os perigos e danos ao ambiente natural são minimizados (Valsaraj, 2009) (Figura 9). Isto se reflete nas grandes orientações de prioridades de investigação nacionais e internacionais (Linhas de Ação da Prioridade em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Áreas Estratégicas- Ministério de Ciência e Tecnologia de Brasil, etc.). O conceito de sustentabilidade está intimamente ligado com a tecnologia e os processos industriais, nomeadamente com novas tendências para processos de baixo impacto ambiental. Como resultado, nos últimos anos tem aumentado o interesse e são emitidos regulamentos e políticas para desenvolver e aperfeiçoar produtos e processos que reduzem ou eliminam o uso de substâncias perigosas para a saúde humana ou ao meio ambiente. Com base nesta perspectiva, é evidente que é necessário reduzir ou, melhor ainda, eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas no projeto, fabricação e produção de bens industrializados.

A situação real é que milhões de toneladas de solventes são usados ou apurados pela Indústria Química (em 2000, o uso industrial de solventes foi a maior fonte de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) para a atmosfera (27% do total)), atingindo o meio ambiente como gás ou líquido. Paradoxalmente, na nossa sociedade moderna cada dia mais saudável e melhor alimentada, vivemos com maior número de solventes tóxicos no ar, água e solo.

O setor têxtil brasileiro, por exemplo, tem aumentado sua produtividade e avançado na necessidade de ofertar produtos de qualidade, associados a melhores serviços e adequação ambiental. Diante do crescimento da concorrência internacional e de novas exigências relacionadas às demandas de sustentabilidade, as empresas deste setor buscam, por diferentes estratégias, sobreviver na nova economia do século XXI. Assim, para que o setor têxtil brasileiro se adapte à nova economia mundial é preciso desenvolver novos modos de produção e de gestão, focalizados na sustentabilidade e inovação.



Figura 9. Conceito de Desenvolvimento Sustentável.

Fonte: Adaptado de Genacys (<http://www.genacys.co.uk/html/portfolio.html>, acesso em 05 de Julho de 2015)

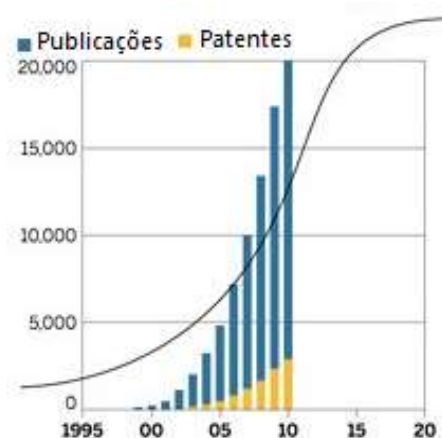


Figura 10. Crescimento anual das publicações e patentes em líquidos iônicos

Fonte: Adaptado de Chemical & Engineering News (<http://cen.acs.org/articles/88/i48/Look-Ionic-Liquids.html>, acesso em 05 de Julho de 2015)

Os líquidos iônicos, caracterizadas como não-voláteis, são sais orgânicos, o que impede a dispersão por evaporação, aparecendo recentemente estudos que mostram muitas aplicações sociais e de uso industrial (como agentes seletivos de separação, agentes de catálise, elementos de aplicações eletrônicas e ópticas, nanotecnologia e bio-processos, processos de combustível nuclear, energia e utilização de técnicas analíticas, aplicações farmacológicas e Química Fina (Liu et al., 2005; Cieniecka-Roslonkiewicz et al., 2007; Hough et al., 2007; Shamsi et al., 2007; Yadav et al., 2007; Petkovic et al., 2011; Metlen et al., 2013; Moreira et al., 2015).

A literatura científica sobre estes compostos e suas aplicações, enfatiza o seu potencial valor em setores de particular importância, como a indústria química, petroquímica e farmacêutica.

Apesar do esforço de investigação ser considerável e crescente nos últimos anos na área de líquidos iônicos (Figura 10), a sua aplicação efetiva nos processos industriais é restrito, principalmente por três desvantagens:

- Custo dos líquidos iônicos e complexidade na sua tecnologia de fabricação
- Dificuldade de recuperação e reutilização em processos industriais
- Informação limitada sobre propriedades físico-químicas e toxicidade potencial

Líquidos iônicos podem ser classificados em duas categorias principais, líquidos iônicos apróticos (LIAs) e líquidos iônicos próticos (LIPs), esta última também chamada de sais de Brønsted. A diferença entre essas duas categorias é o seu método de produção e estrutura química. Historicamente, o esforço de investigação tem sido dirigido principalmente para o primeiro, aparecendo nos últimos anos um crescente interesse nos LIPs em aplicações industriais (Noda et al., 2003; Du et al., 2006; Greaves et al., 2006; Tigelaar et al., 2006; Markusson et al., 2007; Martinelli et al., 2007; Wu et al., 2007a; Wu et al., 2007b, Iglesias et al., 2010; Alvarez et al., 2011, de Souza et al., 2013; Suryanto et al., 2013; Cota et al., 2014), por sua menor toxicidade (Zhao et al., 2007; Peric et al., 2011, 2013, 2015).

Nos últimos anos foi desenvolvida uma família específica de LIPs com funcionalidade em várias aplicações industriais, apresentando benefícios adicionais aos líquidos iônicos já existentes (vantagens funcionais, econômicas e ambientais), dado que são carentes de estrutura molecular aromática ou halogenada, principais fatores estruturais da toxicidade (Cota et al., 2007; Iglesias et al., 2008; Alvarez et al., 2010a; Alvarez et al., 2010b; Iglesias et al., 2010; Alvarez et al., 2011; Mattedi et al., 2011; de Souza et al., 2013; Cota et al., 2014; dos Santos et al., 2014; Espinosa et al., 2014). Estas estruturas químicas nocivas são comuns em líquidos iônicos estudados até agora e a toxicidade é condicionada fortemente pela sua presença.

Estes compostos denominados LIPs tem excelente estabilidade térmica e química, pressão de vapor desprezível e muitos deles com custo 75 a 100 vezes menores que os LIAs.

Não há provas científico-técnicas na bibliografia científica do uso de líquidos iônicos próticos como meio de tingimento para tecidos de algodão, porém testes prévios realizados no grupo de pesquisa apontam para um alto potencial como solvente substituto da água nos processos de beneficiamento têxtil, hipótese esta que, se comprovada, garantiria a diminuição das quantidades de água utilizadas no processo, conseqüente redução do volume de efluentes gerado, melhor fixação do corante à fibra e agregação de valor ao produto final.

2.5.3. Projeto Proposto a Ser Estudado

A proposta deste trabalho é a síntese, caracterização e o estudo de propriedades termodinâmicas de quinze novos líquidos iônicos próticos, e a análise da capacidade destes como meio de tingimento em substituição à água no processo de tingimento de tecidos de algodão. Os Líquidos Iônicos Próticos são propostos como meio de tingimento por serem uma alternativa sustentável devido às suas principais características físico-químicas que permitem seu uso em temperaturas e pressões ambientes, sendo também de fácil manipulação, baixo custo e caráter biodegradável. O foco é tingir tecidos de algodão com corante reativo, em meio iônico não aquoso. Após esta etapa, os tecidos tingidos devem ser encaminhados a uma unidade de extração de líquidos iônicos e remoção do corante residual não fixado. Os tecidos lavados serão encaminhados para secagem e posteriores análises de qualidade para determinação da intensidade colorística, resistência da fibra à tração e à fricção, e análises de gramatura, como estabelecido em normas ABNT.

3. Material e Métodos

3.1. Procedimento Experimental para Síntese de Líquidos Iônicos Próticos

Os reagentes utilizados na preparação dos líquidos iônicos próticos foram fornecidos por Synth®, com qualidade de alta pureza e armazenados em condições de baixa umidade e temperatura constante (Tabela 5). Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico e a água empregada foi destilada. A síntese dos líquidos iônicos próticos se baseia

na reação de Brønsted entre ácidos e bases indicados na Tabela 6, de acordo com a metodologia de Alvarez et al., (2010a).

O reator para preparação de líquidos iônicos próticos deve ter controle de temperatura para evitar o sobreaquecimento e a degradação parcial dos produtos de síntese. Para isso deve ser montado um banho de gelo, dado que normalmente as reações de síntese de líquidos iônicos próticos são fortemente exotérmicas. O agente limitante é o componente menos volátil. A amina deve ser depositada completamente no reator e o ácido deverá ser acrescentado lentamente (gota a gota) sob agitação mecânica, continuada por período longo (no mínimo, 24 horas) à temperatura ambiente (cerca de 28 °C) para garantia da reação completa. As quantidades de ácido e base foram calculadas estequiometricamente a partir das suas estruturas químicas e massas moleculares. Após esta etapa, segue-se o processo de purificação, no qual o líquido iônico prótico sintetizado é submetido a leve aquecimento (aproximadamente 50 °C) para remoção do composto não reagido, bem como da umidade adquirida devido à sua alta higroscopicidade. Nenhum cristal sólido ou precipitação foi observado após purificação e posterior armazenamento por alguns meses nas condições de laboratório (Figura 11).



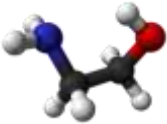
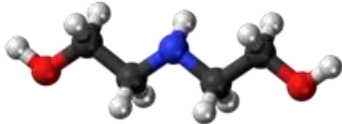
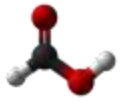
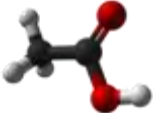
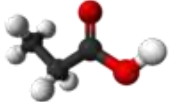
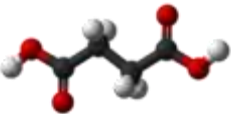
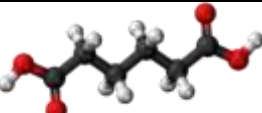
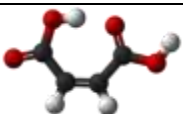
Figura 11. Aparência dos líquidos iônicos próticos usados como meio de tingimento

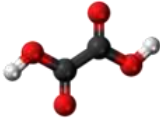
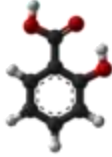
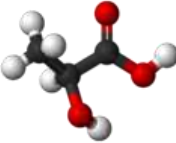
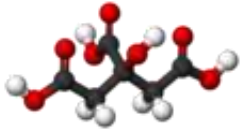
Fonte: Própria Autora

Tabela 5. Purezas dos ácidos e bases usados na síntese de líquidos iônicos próticos.

Componente	Pureza (% peso seco)	Marca
Ácido fórmico	85	Synth
Ácido acético	100	Synth
Ácido propanóico	99	Vetec
Ácido láctico	85-90	Synth
Ácido salicílico	99	Vetec
Ácido oxálico	99,5	Synth
Ácido cítrico	99,5	Synth
Ácido succínico	99	Synth
Ácido maleico	99	Synth
Ácido adípico	99,8	Vetec
Monoetanolamina	99	Vetec
Dietanolamina	98	Synth

Tabela 6. Fórmulas estruturais dos reagentes para síntese dos líquidos iônicos próticos.

		Monoetanolamina	Dietanolamina
			
Ácido Fórmico		2-Hidróxi Etanolamina Formiato	NS*
Ácido Acético		2-Hidróxi Etanolamina Acetato	2-Hidróxi Dietanolamina Acetato
Ácido Propiônico		2-Hidróxi Etanolamina Propionato	2-Hidróxi Dietanolamina Propionato
Ácido Succínico		NS*	2-Hidróxi Dietanolamina Succinato
Ácido Adípico		2-Hidróxi Etanolamina Adipato	2-Hidróxi Dietanolamina Adipato
Ácido Maleico		NS*	2-Hidróxi Dietanolamina Maleato

Ácido Oxálico		NS*	2-Hidróxi Dietanolamina Oxalato
Ácido Salicílico		NS*	2-Hidróxi Dietanolamina Salicilato
Ácido Láctico		2-Hidróxi Etanolamina Lactato	2-Hidróxi Dietanolamina Lactato
Ácido Cítrico		2-Hidróxi Etanolamina Citrato	2-Hidróxi Dietanolamina Citrato

*NS – Não Sintetizado

3.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos

3.2.1. Análise Instrumental

3.2.1.1. Análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é uma importante técnica de investigação a nível molecular pois permite obter e conhecer a estrutura de espécies químicas. Os espectros NMR dos líquidos iônicos próticos foram obtidos com o Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker Ascend Ultrashield™ Plus-EDS 600 MHz, utilizando água deuterada como solvente. Os espectros foram processados com o software Mestre-C (*Mestrelab Research Inc.*). A preparação da amostra envolve a dissolução de 100µL desta em 500 µL de água deuterada. Um capilar padrão (espessura de 5 mm) para referência externa foi introduzido co-axialmente no tubo contendo 0,1 M de ácido 3-(Trimetilsilil)-Propiônico-D4 deuterado (TSP) em DMSO. O sinal do TSP a 0 ppm foi usado para determinar a concentração absoluta do espectro de próton 1D e o DMSO foi utilizado para travamento do deutério. A integral do sinal do ¹H-NMR de TSP no capilar foi calibrado com uma amostra de 0,2 M de sacarose dissolvida em D₂O e transferida para um tubo de NMR. O próton anomérico de glicose que aparece a 5,2 ppm foi escolhido para calibração. O tempo de aquisição foi de 2,7 segundos, e a temperatura da sonda de 25 °C. Aquisição com

32 scans, sem giro de amostra (*spin off*). Os espectros correspondentes aos líquidos iônicos próticos estudados são encontrados no Apêndice I.

3.2.1.2. Análise de Espectrometria de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, e portanto é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

Os espectros FTIR foram obtidos com o espectrômetro Bruker Vertex 70 RAM II, configurado para trabalho a média e a alta frequência (900-20 cm^{-1}), utilizando o método ATR. O dispositivo tem uma resolução de 0,10 cm^{-1} e uma relação sinal-ruído de 5 s de 12.000:1, com 75% de atenuação da luz. Os espectros correspondentes aos líquidos iônicos próticos estudados são encontrados no Apêndice II.

3.2.2. Medição de Propriedades Físicas

O uso de propriedades termodinâmicas é um importante fator na análise e desenho de processos industriais. Propriedades de compostos puros e de misturas são necessárias para síntese, desenho e análise de processos. A falta de dados confiáveis faz necessário desenvolver modelos preditivos baseados em coleções de dados às vezes insuficientes para um entendimento amplo dos mecanismos de interação molecular em misturas. Nos últimos anos foram estudados de forma sistemática grande número de dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE), sólido-líquido (SLE), líquido-líquido (LLE) e diversas propriedades termodinâmicas de compostos puros e misturas como primeiro passo no desenvolvimento de modelos de propriedades termodinâmicas, por enquanto insuficientes.

No desenho de processos de tingimento, envolvendo novos meios, é necessária a medição de propriedades que descrevam as interações entre os fluidos propostos neste estudo, as moléculas de tingimento e a água como elemento de lavagem, tanto para desenho dos equipamentos industriais como para descrever os mecanismos de transferência de corantes para a superfície de tecidos a serem tingidos. Pelo fato de serem os líquidos

iônicos próticos analisados neste trabalho, substâncias inovadoras, não existem medidas de propriedades físicas em número significativo na bibliografia científica, e salvo medições do próprio grupo de pesquisa e alguns dados isolados para alguns dos LIPs (2-HEAA e 2-HEAPr) (Kurnia et al., 2011a, 2011b; Kurnia e Mutalib, 2011; Taib et al., 2013), as medições aqui apresentadas são as primeiras feitas até agora.

3.2.2.1. Medidas de Massa específica e Velocidade do Som

A massa específica e velocidade do som dos componentes puros foram medidas empregando um densímetro e analisador de som Anton Paar DSA-48 (Figura 12), com uma precisão de $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ e de $\pm 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$, respectivamente.

O fundamento da determinação da massa específica se baseia na medida da frequência de ressonância de um oscilador mecânico a temperatura fixa. Este oscilador é excitado eletronicamente, sendo modificada sua frequência de vibração de acordo com a massa específica do líquido introduzido na célula. A célula é um tubo de vidro (Duran 50) em forma de U que se encontra inserida em uma caixa de vidro, cheia de um gás altamente condutor e recoberta de cobre para garantir a adequada transferência de calor entre o termostato e a amostra a ser medida.

Para a termostatização da amostra e do osciloscópio, é empregado um termostato para a medida de temperatura e um elemento semiconductor Peltier, no qual a polaridade da corrente elétrica dependerá de se a diferença entre a temperatura da célula e a nominal é positiva ou negativa, alcançando uma precisão de $\pm 10^{-2} \text{ K}$. O princípio de Peltier se baseia na produção de um gradiente de temperatura em duas junções de dois condutores de materiais diferentes submetidos a uma tensão elétrica em um circuito fechado, visando manter condições isotérmicas durante as medições.

O sistema mecânico é excitado desde o interior da célula, levando o sistema até uma condição de ressonância. Um leitor de quartzo incorporado à célula, mede aproximadamente a cada 2 segundos o período de oscilação, transmitindo o valor ao processador. Por meio de uma análise mecânica, a massa específica do líquido pode ser relacionada com o período de ressonância e com as constantes elásticas do tubo oscilador. O princípio de medida destes equipamentos é fundamentado na mudança do período natural de oscilação de um oscilador de massa m e volume interior V_0 , ao ser preenchido com o

líquido do qual se quer determinar a massa específica ρ com relação ao período de oscilação quando está vazio. Este período de oscilação será:

$$t = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m + \rho \cdot V_0}{K} \right) \quad (1)$$

Sendo t o período de oscilação em s^{-1} , m a massa do oscilador em g, ρ a massa específica em $g \cdot cm^{-3}$, V_0 o volume interior em cm^3 e K a constante elástica do oscilador em $g \cdot s^{-2}$.

Explicitando a massa específica:

$$\rho = \frac{K \cdot t}{2 \cdot \pi \cdot V_0} - \frac{m}{V_0} \quad (2)$$

Ou

$$\rho = K' \cdot t^2 - K'' \quad (3)$$

Sendo K' e K'' constantes próprias

Os valores de K' e K'' são constantes próprias do aparato dependentes da temperatura. Os valores de K' e K'' são determinados utilizando fluidos de referencia (por exemplo, ar e água destilada), de massa específica conhecida, mediante as seguintes expressões:

$$K' = \frac{\rho_1 - \rho_2}{t_1^2 - t_2^2} \quad (4)$$

$$K'' = \frac{t_2^2 \cdot \rho_1 - t_1^2 \cdot \rho_2}{t_1^2 - t_2^2} \quad (5)$$

As massas específicas ρ_1 e ρ_2 e os períodos de oscilação t_1 e t_2 correspondem aos dos fluidos de referência, nas mesmas condições de temperatura. Para a determinação da massa específica do ar de referência foi aplicada a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{0,0012930}{1 + 1,00367 \cdot (T - 273,15)} \cdot P_{amb} \quad (6)$$

Onde P_{amb} é Pressão ambiente em atm. A água é de qualidade mili-Q (massa orgânica total < 5 ppb, resistividade = 18,2 M Ω cm), recentemente obtida e desgaseificada antes da sua utilização. Seu valor de massa específica a 298,15 K é de 0,99704 $g \cdot cm^{-3}$ (Riddick et al., 1986).

A célula de velocidade do som está montada e termostaticada exatamente igual à de massa específica. Consiste em uma cavidade, a qual está rodeada lateralmente por um receptor e um transmissor de pulsos de ultrassom. A medida da velocidade do som é baseada na ressonância de uma cavidade de comprimento conhecido, preenchida com a amostra, submetida a pulsos ultrassônicos na direção do eixo da cavidade.

A velocidade do som é determinada por meios da seguinte expressão:

$$u = \frac{(1 + 1,6 \cdot 10^{-5} T) \cdot L_0}{(t_s / 512) - K_s} \quad (7)$$

Onde u é a velocidade do som da amostra, L_0 é o comprimento da célula, t_s é o período de oscilação de ressonância com a célula cheia e K_s é a constante de calibração da célula, deter determinada utilizando água de qualidade mili-Q segundo a seguinte expressão:

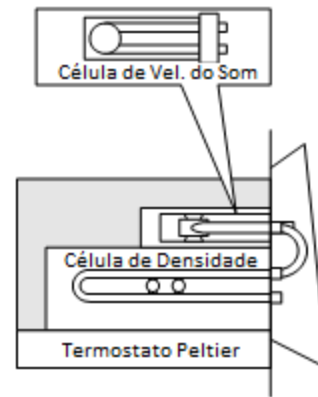
$$K_s = \frac{t_{s, \text{água}}}{512} - \frac{(1 + 1,6 \cdot 10^{-5} T) \cdot L_0}{u_{\text{água}}} \quad (8)$$

Sendo $t_{s, \text{água}}$ o período de oscilação ressonante da célula quando está cheia de água e $u_{\text{água}}$ a velocidade de propagação do som em água em ms^{-1} .

Assim como se observa na Figura 12, as células de massa específica e velocidade do som estão conectadas, sendo enchidas sucessivamente. Para uma correta medida de massa específica e de velocidade do som, a amostra deve ser introduzida lentamente evitando a formação de microbolhas. A quantidade de amostra utilizada em cada medida é de aproximadamente 2 mL. A incerteza na medida de massa específica e da velocidade do som é de $\pm 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $\pm 5 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 12. (a) Densímetro e analisador de som Anton Paar DSA-48. **(b)** Interior da célula de medida de massa específica e da célula de medida de velocidade do som.

Fonte: Própria Autora

3.2.2.2. Correlação Matemática

As magnitudes medidas dos líquidos iônicos próticos foram correlacionadas como função da temperatura de acordo com a Equação 9:

$$z = \sum_{i=0}^N A_i T^i \quad (9)$$

Onde z é massa específica (gcm^{-3}) ou velocidade do som (ms^{-1}), A_i representa os parâmetros de correlação e T a temperatura absoluta. N representa a extensão da série matemática. Os parâmetros de correlação foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados aplicando o algoritmo de Marquardt, dando igual peso a todos os pontos. Os desvios quadráticos médios (σ) foram computados utilizando a Equação 10, onde z é o valor da propriedade, e n_{DAT} o número de dados experimentais.

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{DAT}}} (z_{\text{exp}} - z_{\text{pred}})^2}{n_{\text{DAT}}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Massas específicas e velocidades do som dos líquidos iônicos práticos estudados são dados no Apêndice III. Os parâmetros de correlação e os desvios correspondentes são encontrados na sessão de Resultados.

3.2.2.3. Predição de Propriedades Termodinâmicas

Cada vez mais, o desenho de processos envolve o uso de ferramentas computacionais. Os pacotes de propriedades químicas utilizados em simuladores de processos baseiam-se em equações generalizadas de predição de propriedades como função da temperatura, pressão, etc (Alvarez et al., 2011).

Apesar da existência de muitos modelos de estimação de propriedades de compostos puros ou misturas, apenas poucos deles são de real aplicação para substâncias de comportamento não ideal ou alto peso molecular. Um importante critério para a predição de massa específica e velocidades do som, por exemplo, é entender os mecanismos complexos de mistura, comumente relacionados com o número e tipos de grupos moleculares, e à configuração molecular em termos de estrutura tridimensional. Além disso, a estratégia de estimação deve levar em conta a forte influência da temperatura nas magnitudes medidas. Este segundo critério é mais complexo de ser levado em conta devido a uma série de fatores relacionados com a ramificação, a flexibilidade molecular e forças dispersivas, o que impede a tradução destes fatos em modelos. O modelo de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM) e as equações de estado de Rackett e Spencer-Danner-Rackett (R e RM) foram aplicados com o fim de comparar suas capacidades na predição de valores experimentais de massa específica dos líquidos iônicos práticos. Para a predição da velocidade do som destes compostos, foi aplicada a Collision Factor Theory (CFT). Uma descrição detalhada destes modelos é encontrada a seguir.

3.2.2.3.1. Predição de Massa específica

Modelo de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM)

Neste trabalho, uma simplificação da equação de Nasrifar–Moshfeghian para predição de massa específica de líquidos (Mchaweh et al., 2004) foi aplicada, substituindo o termo de

Mathias e Copeman, dependente da temperatura, pelo termo também dependente da temperatura encontrado na equação de estado original de Soave–Redlich–Kwong (SRK). Essa substituição tem superado as limitações no uso do modelo original, que são devidas aos parâmetros dependentes da pressão de vapor (Saha e Das, 1997). O modelo de Nasrifar–Moshfeghian (NM) requer três parâmetros para cada composto, que nem sempre estão disponíveis. Na ausência destes três parâmetros, a correlação de NM falha em prever a massa específica de compostos puros e de suas misturas. A modificação deste modelo (Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM)) supera essa barreira através da substituição do parâmetro de α da equação de estado preditiva de Soave-Redlich-Kwong (PSRK) pelo termo original α_{SRK} de SRK (equação de estado de Soave-Redlich-Kwong). O parâmetro α_{SRK} é definido em termos de temperatura reduzida (T_R):

$$\alpha_{SRK} = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_R}) \right]^2 \quad (11)$$

onde m é dado pela seguinte relação como função do fator acêntrico (ω):

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (12)$$

O modelo revisado após substituição tem a seguinte formula geral:

$$\rho_s = \rho_c \rho_0 \left[1 + \delta_{SRK} (\alpha_{SRK} - 1)^{1/3} \right] \quad (13)$$

onde ρ_c é a massa específica crítica e o parâmetro δ_{SRK} é o novo valor característico para cada composto.

O parâmetro ρ_0 é a massa específica de referência e é calculada pela seguinte equação:

$$\rho_0 = 1 + 1,169\tau^{1/3} + 1,818\tau^{2/3} - 2,658\tau^{3/3} + 2,161\tau^{4/3} \quad (14)$$

na qual a variável τ , dependente da temperatura, é definida por

$$\tau = 1 - \left(\frac{T_R}{\alpha_{SRK}} \right) \quad (15)$$

As propriedades críticas e os fatores acêntricos requeridos para os líquidos iônicos próticos foram estimados por um método de contribuição grupal baseado nos conceitos de Lydersen e Joback-Reid, proposto por Valderrama e Robles (2007), pelo fato destes valores não estarem disponíveis na bibliografia científica para os líquidos iônicos próticos. Nos casos em que δ_{SRK} não está disponível, Mchaweh *et al.* (2004) propôs uma equação como função do fator acêntrico:

$$\delta_{SRK} = 0,1596\omega - 0,0319 \quad (16)$$

Os desvios dos valores de massa específica preditos por este método em relação aos valores experimentais são encontrados na seção de Resultados.

Equações de Estado de Rackett (R) e Spencer-Danner-Rackett (RM)

A equação de estado de Rackett (Rackett, 1970) é descrita como a seguir:

$$\rho = \left(\frac{MP_c}{RT_c} \right) \cdot \beta^{[1+(1-T_R)^{2/7}]} \quad (17)$$

onde T_R é a temperatura reduzida, T_c e P_c são as propriedades críticas dos compostos, M é a massa molar e β é o fator de compressibilidade (Z_c) ou o parâmetro de estrutura molecular (Z_{RA}), que varia de acordo com fator acêntrico de acordo com a seguinte equação (Rackett, 1970; Spencer e Danner, 1972):

$$Z_{RA} = 0,04\omega^2 - 0,099\omega + 0,2908 \quad (18)$$

3.2.2.3.2. Predição de Velocidade do Som

Collision Factor Theory (CFT)

Nos últimos anos, tem surgido um crescente interesse na aplicação de técnicas ultrassônicas de baixas e altas frequências em aplicações termodinâmicas. Sem dúvida isso ocorre pois a partir do conhecimento desta magnitude, é possível estimar capacidade calorífica de misturas, realizar estudos de compressibilidade ou de simples medidas de concentração. A velocidade do som, ainda que esteja sendo sistematicamente avaliada nos últimos anos, ainda é escassa para muitos compostos. Procedimentos de predição tem sido propostos, porém apresentando os mesmos problemas que aqueles observados para massa específica. Neste trabalho, os dados experimentais de velocidade do som foram comparados com valores determinados pela Collision Factor Theory (CFT) (Gonzalez et al., 2001), que é dependente dos fatores de colisão entre as moléculas, segundo a equação:

$$u = \frac{u_\infty \sum x_i S_i \sum x_i B_i}{V_{mix}} \quad (19)$$

Onde u_∞ é 1600 m/s, S é o fator de colisão para cada composto, B é o volume molecular por mol para cada composto, e V_{mix} é o volume molar.

Os fatores de colisão (S) para os solventes puros usado no cálculo de CFT foram calculados a partir dos valores experimentais de velocidade do som e dos volumes molares. O volume molar característico para cada composto foi calculado pelo método de contribuição grupal de Bondi (1964). Os desvios deste procedimento para os líquidos iônicos práticos estudados são encontrados na Sessão de Resultados e Discussões.

3.3. Desenho Experimental do Processo de Tingimento

O processo de tingimento foi realizado em tecido 100% algodão (CO), cedido pelo Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá (UEM), com corante reativo bifuncional Yellow Sidercron[®] cedido pela empresa têxtil Siderquímica.

Quinze líquidos iônicos foram testados, sendo eles: 2-Hidróxi Etanolamina formiato (2-HEAF), 2-Hidróxi Etanolamina acetato (2-HEAA), 2-Hidróxi Etanolamina propionato (2-HEAPr), 2-Hidróxi Etanolamina lactato (2-HEAL), 2-Hidróxi Dietanolamina acetato (2-HDEAA), 2-Hidróxi Dietanolamina propionato (2-HDEAPr), 2-Hidróxi Dietanolamina lactato (2-HDEAL), 2-Hidróxi Dietanolamina salicilato (2-HDEASa), 2-Hidróxi Etanolamina adipato (2-HEAAd), 2-Hidróxi Dietanolamina oxalato (2-HDEAOx), 2-Hidróxi Dietanolamina maleato (2-HDEAMa), 2-Hidróxi Dietanolamina succinato (2-HDEASu), 2-Hidróxi Dietanolamina adipato (2-HDEAAd), 2-Hidróxi Etanolamina citrato (2-HEACi) e 2-Hidróxi Dietanolamina citrato (2-HDEACi).

Um esquema de processo de tingimento experimental pode ser visto na Figura 13.

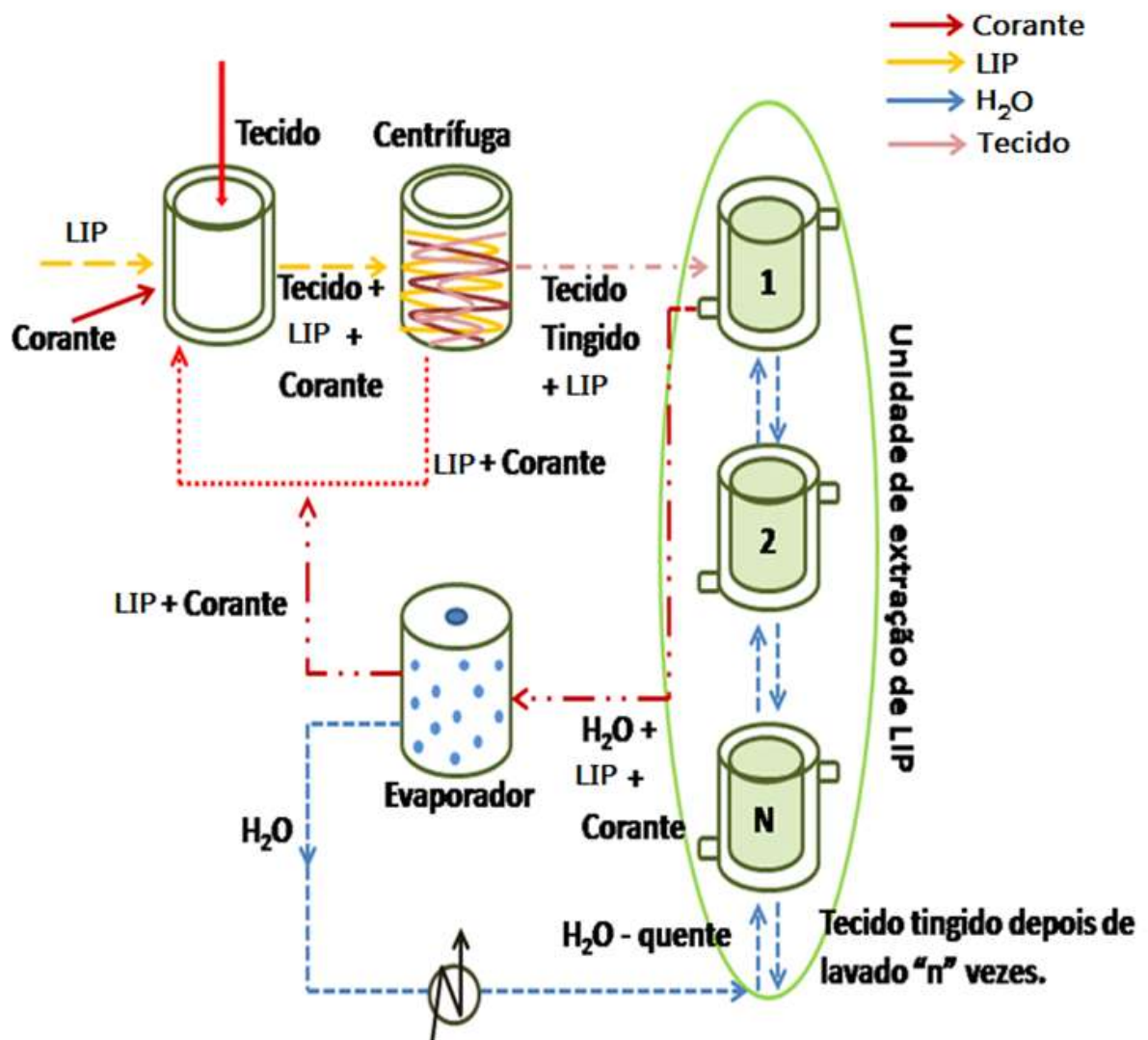


Figura 13. Esquema de processo de tingimento

Fonte: Própria Autora

Procedimento Experimental do Processo de Tingimento Têxtil

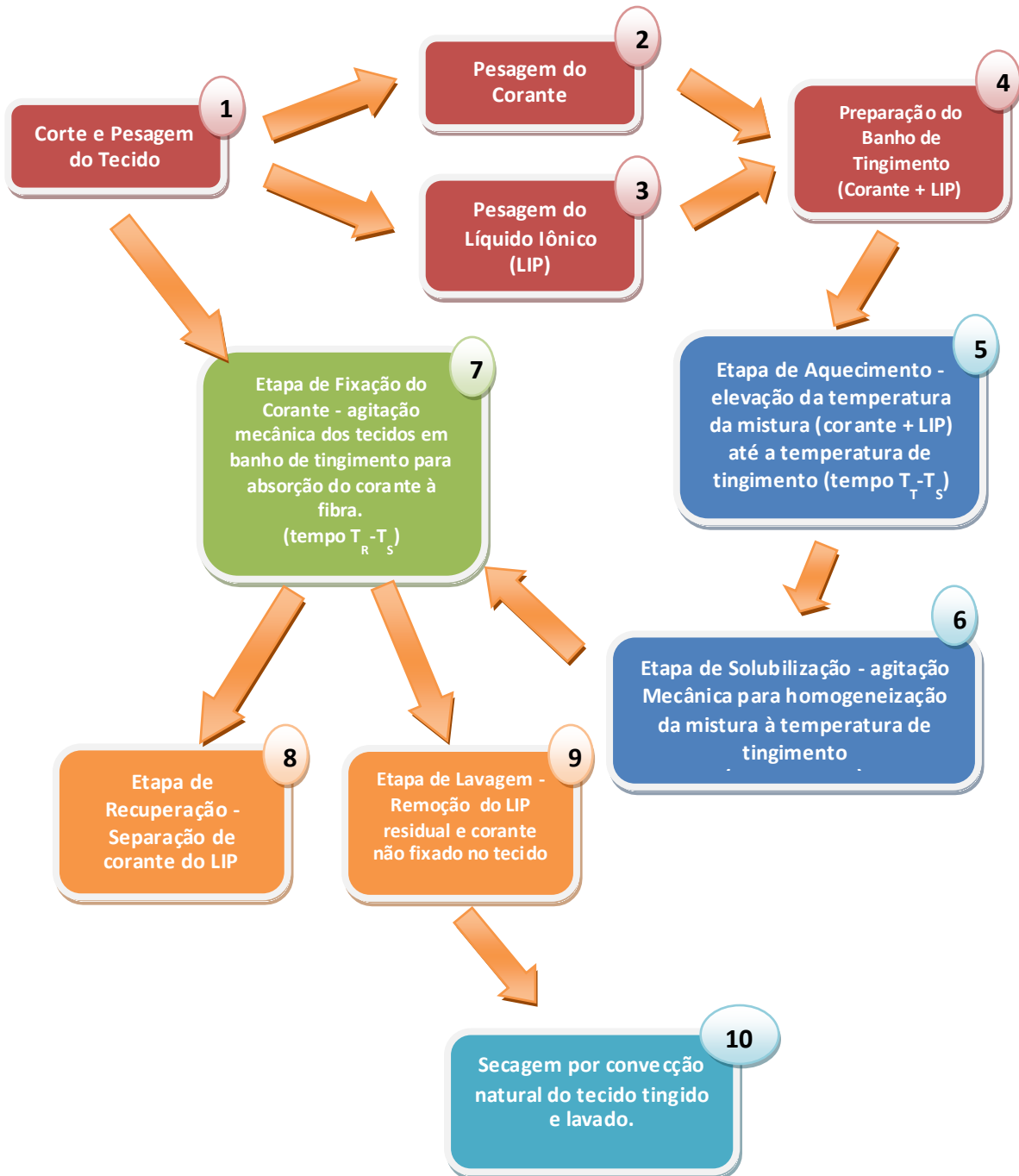


Figura 14. Fluxograma do procedimento experimental do processo de tingimento têxtil

Fonte: Própria Autora

O procedimento experimental é detalhado na Figura 14. Este procedimento inicia com o corte do tecido de algodão em tiras retangulares, cujo lado de maior dimensão esteja no sentido da fibra, de acordo com as normas ABNT NBR 10591, 11912 e ISSO 105 – X12:2007, detalhadas nas seções a seguir. A amostra cortada foi então pesada e armazenada em local limpo à umidade e temperatura constante. A concentração de corante foi fixada em 1% (massa de corante / massa de tecido) (Pelissaro, 2009; Gomes et al., 2010; Trindade et al., 2014), e a temperatura de tingimento fixada em 60 °C (Pelissaro, 2009; Souza, 2004).

A quantidade de líquido iônico prótico a ser utilizada no tingimento é calculada pela relação de banho R:B (massa de banho / massa de tecido). Conhecidas as quantidades de líquido iônico prótico e corante, estes devem ser adicionados ao reator e, sob agitação mecânica contínua, aquecidos até temperatura de tingimento em banho termostático (tempo T_A). A partir de então, é contabilizado o tempo de solubilização (T_S-T_A) do corante à temperatura constante. A amostra a ser tingida deve ser adicionada ao reator de tingimento, mantendo a agitação, até que se complete o tempo de tingimento (T_T-T_S) (Figura 15). Posteriormente, há um período de resfriamento (T_R-T_T), durante o qual a fixação é completada e o tecido volta para a temperatura ambiente (Figura 16).



Figura 15. Etapa de fixação do corante

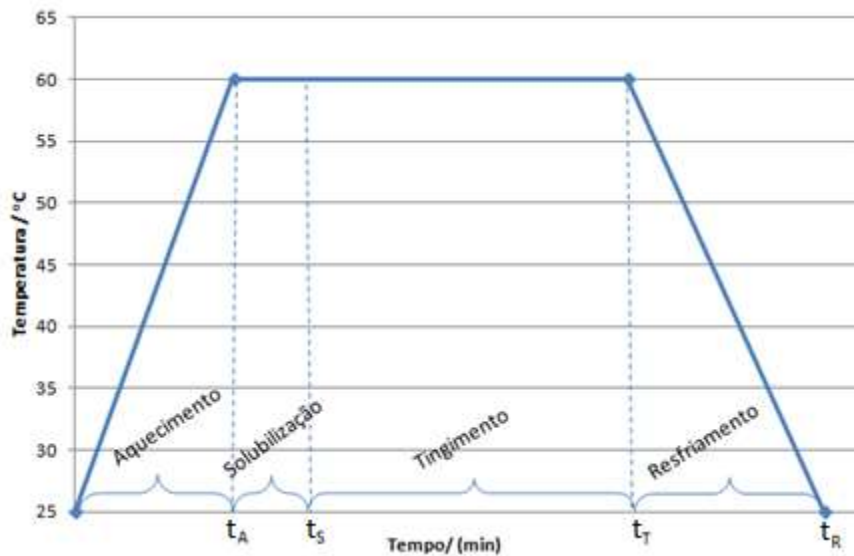


Figura 16. Curva de tingimento do processo experimental

Fonte: Própria Autora

Após tingidos, os tecidos são encaminhados à unidade de extração de (líquidos iônicos próticos + corante) não fixados à fibra (Figura 17). Essa unidade é composta de dez etapas sucessivas, nas quais as amostras são lavadas com água destilada durante um tempo t_L .



Figura 17. Unidade de extração de LIP + corante – Etapas de extração

Os testes de tingimento foram realizados em dois passos, cada um deles com diferentes condições de solubilização do corante em líquido iônico prótico (relação R:B e tempo de solubilização ($t_S - t_A$) sob contínua agitação mecânica).

No Passo 1, foram realizados testes com sete líquidos iônicos próticos, sendo eles 2-HEAA, 2-HEAPr, 2-HDEAA, 2-HDEAPr, 2-HDEASa, 2-HDEAOx e 2-HDEASu. A relação R:B (massa de tecido / massa de banho) foi de aproximadamente 1:25 (Gomes et al., 2010;

Trindade et al., 2014). O tempo de solubilização (t_S-t_A) foi fixado em 15 minutos. O tempo de retenção do tecido em cada etapa de lavagem na unidade de extração foi de $t_L = 6$ minutos (10% do tempo de tingimento).

Durante o Passo 1 de tingimento, foram observadas partículas de corante não solubilizadas no banho de líquido iônico. Visando homogeneizar o banho de tingimento, testes de solubilidade de corante reativo em líquido iônico prótico foram encaminhados. Misturas de líquido iônico prótico e corante foram agitadas mecanicamente durante tempos distintos crescentes, e depois centrifugadas durante 30 minutos para determinação do tempo mínimo de agitação necessário para completa solubilização do corante t_S-t_A na temperatura de trabalho (Figuras 18-19).



Figura 18. Centrífuga usada para sedimentação de corante não solubilizado em LIP.

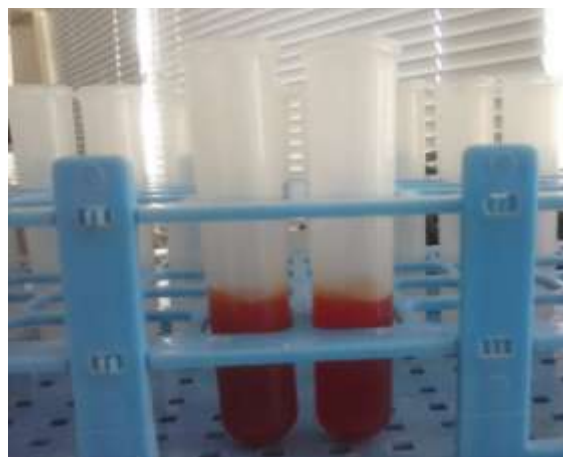


Figura 19. Amostras de LIP + corante agitados durante tempos distintos.

No Passo 2, portanto, o tempo de solubilização T_S-T_A foi aumentado para 25 minutos, e a relação R:B foi alterada para 1:30 para garantia de completa solubilização (Pelissaro, 2009). O tempo de retenção do tecido em cada etapa de lavagem na unidade de extração foi de $t_L = 3$ minutos (5% do tempo de tingimento), para observação da influência deste fator no cálculo da quantidade mínima de etapas requeridas para completa remoção do (líquido iônico prótico + corante) não fixados na fibra. Oito novos líquidos iônicos foram testados nestas novas condições, sendo eles: 2-HEAF, 2-HEAL, 2-HDEAL, 2-HEAAd, 2-HDEAd, 2-HDEAMa, 2-HEACi e 2-HDEACi. Além destes, os três líquidos iônicos próticos de melhor desempenho no Passo 1 foram retestados no Passo 2, sendo eles: 2-HEAA, 2-HEAPr e 2-HDEAOx.

Ao final das etapas de extração, os tecidos foram encaminhados para secagem sem luz direta e por convecção natural.

Foram recolhidas alíquotas de aproximadamente 1,5 mL de cada uma das etapas de lavagem em eppendorfs, previamente pesados, em balança analítica de alta precisão ($\pm 0,0001$ g), da marca Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range. Depois de cheios, estes foram novamente pesados e levados abertos para uma incubadora mantida a 30 °C (Figura 20). Após remoção da água, os eppendorfs foram mais uma vez pesados e foi calculada a concentração de líquido iônico + corante em cada um, para estimativa da quantidade necessária de etapas de extração em cada unidade (lavagem a quente e a frio).



Figura 20. Eppendorfs em processo de secagem na incubadora.

Os valores das variáveis utilizados em cada fase do procedimento experimental estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores das variáveis operacionais empregadas no procedimento experimental de tingimento.

	Líquido Iônico Prótico	Tempo de Tingimento/(min)	Relação R : B	Tempo de Solubilização/(min)	Temperatura de Lavagem/(°C)
Passo 1	2-HEAA	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HEAPr	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HDEAA	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HDEAPr	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HDEASa	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HDEAOx	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	2-HDEASu	15	1:25	15	1
		15	1:25	15	60
		60	1:25	15	1
		60	1:25	15	60
	Líquido Iônico Prótico	Tempo de Tingimento/(min)	Relação R : B	Tempo de Solubilização/(min)	Temperatura de Lavagem/(°C)
Passo 2	2-HEAF	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HEAA	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HEAPr	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HEAL	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HDEAL	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HEAAd	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HDEAOx	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HDEAMa	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HDEAAd	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
	2-HEACi	60	1:30	25	1
		60	1:30	25	60
2-HDEACi	60	1:30	25	1	
	60	1:30	25	60	

3.4. Análises de Qualidade

Para conferir a qualidade de tingimento, existem normas na indústria têxtil que pretendem estabelecer um padrão de ensaios físicos que avaliem diversos eixos na qualidade da fixação do corante no tecido. Os quatro itens principais de qualidade de tingimento são:

- Afinidade: O corante necessita ser parte integrante da fibra.
- Igualização: Grau de uniformidade na cor aplicada.
- Solidez: Grau de resistência aos diversos agentes de alteração.
- Economia: Capacidade de tingir um volume relativamente elevado de material usando pequena quantidade de corante.

Apesar dos avanços obtidos em matéria de controle dos defeitos em tingimento de materiais têxteis, são muitas as causas que podem conduzir à falta de uniformidade. Uma vez que todos os parâmetros estão sob controle espera-se que a produção seja de alta qualidade. Todavia, defeitos relacionados à escolha do material têxtil, à preparação incorreta ou incompleta, à água e vapor utilizados durante o processo, ao equipamento, à má seleção ou má aplicação dos corantes e aos erros humanos são os responsáveis pelos problemas desencadeados nos processos em questão (Sánchez, 2004).

Fazer dos parâmetros de qualidade itens que constituam parte do ciclo completo é uma forma de esperar-se que os produtos atinjam altos níveis de excelência. Para isso é necessário que após o processo de tingimento, o corante “resista aos tratamentos pelos quais as fibras são submetidas durante os processos de fabricação e uso normal” (SENAI, 2001), o que consiste na solidez da cor.

Neste trabalho, foram realizados ensaios de solidez com metodologias análogas às exigidas pelas normas ABNT.

3.4.1. Medições de Força Colorística (K/S)

Os tecidos tingidos foram analisados em um espectrofotômetro da marca DATACOLOR 550TM (Figura 21) para avaliação da força colorística do corante. O espectrofotômetro é um aparelho que apresenta a curva de refletância de uma amostra em função do comprimento

de onda. O seu princípio de funcionamento (Figura 22), se baseia em uma luz policromática e difusa que ilumina a amostra e passa por um prisma ou por uma grade e sofre uma difração. Os componentes monocromáticos, então, atingem detectores espectrais, cada um localizado no ponto correspondente ao seu comprimento de onda. Cada um desses detectores envia, para um processador de sinais, o sinal correspondente à energia relativa recebida e o fator de refletância é, então, registrado e apresentado em forma de gráfico.



Figura 21. Espectrofotômetro utilizado nas análises colorimétricas
Fonte: Própria Autora

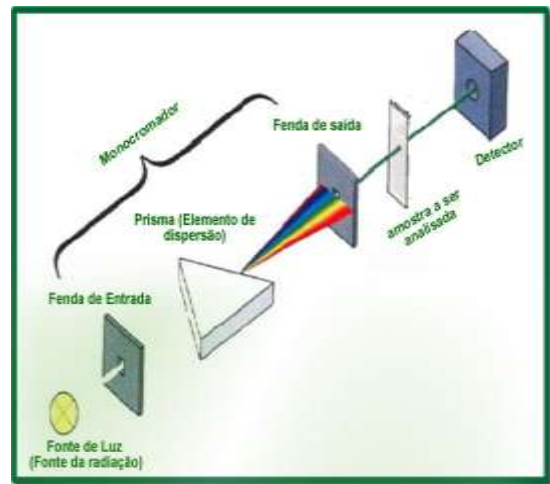


Figura 22. Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro.

Fonte: <http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>, acesso em: 05 de Agosto de 2015

A cor de um material opaco é função de suas propriedades de absorção e de dispersão da luz visível. Enquanto a dispersão modifica a direção dos raios luminosos, a absorção converte-os em calor. Uma teoria relativamente simples foi desenvolvida por Kubelka e Munk (Nobbs, 1985). O feixe incidente de luz penetra em uma camada colorida de material opaco, de espessura dx . As frações parcialmente absorvidas, parcialmente dispersas e parcialmente transmitidas são proporcionais ao fluxo e à espessura da camada dx . O fator de refletância espectral R de um filme de espessura x colocado sobre um fundo de refletância R_G é dado pela seguinte equação geral:

$$R = \frac{1 - R_G(a - b \cdot \coth(bSx))}{a - R_G + b \cdot \coth(bSx)} \quad (20)$$

$$a = 1 + K/S \quad (21)$$

$$b = (a^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Sendo R_G o fator de refletância espectral do fundo, K o coeficiente de absorção, S o coeficiente de dispersão e $\coth bSx$ é a cotangente hiperbólica do poder dispersivo Sx .

Para uma camada de espessura “infinita”, isto é, aquela em que toda a luz é refletida ou absorvida, temos:

$$R_{\infty} = 1 + (K/S) - [(K/S)^2 + 2 \cdot (K/S)]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Resolvendo para K/S , temos a equação familiar de Kubelka-Munk:

$$K/S = (1 - R^2) / 2R \quad (24)$$

O modelo de Kubelka e Munk foi criticado (Allen e Goldfinger, 1971) por não se ajustar perfeitamente bem a substratos têxteis, porque é baseado em cálculos aplicados a camadas contínuas (pigmento em um veículo de resina), o que não é o caso de substratos têxteis. No entanto, não se sabe de aplicações práticas do modelo Allen-Goldfinger. Todos os softwares atuais de formulação de receitas usam a teoria de Kubelka e Munk.

3.4.2. Testes de Resistência à Tração

O ensaio foi efetuado em um dinamômetro da marca MAQTEST® (Figura 23) segundo a norma NBR 11912 - Resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira), para determinação da força máxima e do alongamento através do método da tira. Efetuaram-se medições em tecidos de dimensões (10 x 4) cm, com a força aplicada no sentido da fibra, até observada completa ruptura.



Figura 23. Teste de resistência à tração

3.4.3. Testes de Resistência à Fricção

Os testes de solidez da cor à fricção foram realizados em um Crockmeter manual TEXCONTROL® (Figura 24), no qual o tecido tingido foi friccionado sobre um tecido testemunha, segundo recomenda a norma NBR ISO 105-X12:2007. A cor do tecido testemunha foi medido em espectrofotômetro antes e depois da fricção para determinação da perda de corante por desbote. O método de determinação da resistência da cor e do acabamento à fricção (ensaio de fricção) consiste na determinação da resistência da cor e do acabamento à ação de uma força de atrito produzida por um elemento abrasivo em um movimento de vaivém, em um número de ciclos preestabelecidos.

3.4.4. Gramatura

O caimento, assim como a opacidade e espessura dos tecidos são características determinadas pela gramatura, a qual é a massa deste por unidade de área. Relevante para a indústria têxtil, a gramatura influirá nas aplicações de um tecido e no seu preço final. É determinada pela norma da ABNT NBR 10591 (MB2897): Materiais têxteis – Determinação da gramatura de tecidos.

Os tecidos tingidos foram cortados em quadrados de área igual a 1 cm^2 , e posteriormente pesados em balança analítica de precisão de $0,0001\text{ g}$ (Figura 25). O mesmo procedimento foi repetido para o tecido não tingido a fim de realizar uma análise comparativa do ganho de massa pós tingimento.



Figura 24. Crockmeter manual TEXCONTROL®



Figura 25. Pesagem de tecido para análise de gramatura

4. Resultados e Discussões

4.1. Análise Instrumental

O RMN é uma análise que se baseia na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, e foram aplicados visando a comprovação da estrutura química de líquidos iônicos próticos sintetizados. As Tabelas 8-22 apresentam os dados dos espectros de RMN (^1H) para os líquidos iônicos próticos sintetizados.

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEAF (em anexo) apresentou um singlete, em δ 8,20, evidenciando a presença de um hidrogênio na estrutura, desblindado, ligada ao grupo éster proveniente do ácido fórmico. Os tripletos observados em δ 4,68 e δ 3,58 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,68. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAF (Tabela 08), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Formiato.

Tabela 8. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAF

2-HEAF	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	8,20
(s)	4,68
(t)	3,58
(t)	2,85

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEAA (em anexo) apresentou um singlete, em δ 1,63, evidenciando a presença de um grupo metila na estrutura, desblindado, ligado ao grupo éster proveniente do ácido acético. Os tripletos observados em δ 3,51 e δ 2,83 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAA (Tabela 09), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Acetato.

Tabela 9. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAA

2-HEAA	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,51
(t)	2,83
(s)	1,63

*(s): singleteo (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEAPr (em anexo) apresentou um multipleteo, em δ 1,87, evidenciando a presença de um grupo metilênico blindado por uma metila e um grupo éster, provenientes do ácido propiônico. Um tripleto observado em δ 0,77 foi atribuído a este grupo metila citado. Os tripletos observados em δ 3,51 e δ 2,83 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singleteo com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAPr (Tabela 10), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Propionato.

Tabela 10. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAPr

2-HEAPr	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,51
(t)	2,83
(m)	1,87
(t)	0,77

*(s): singleteo (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEAL (em anexo) apresentou um multipleteo, em δ 3,99, evidenciando a presença de um hidrogênio blindado por uma metila, uma hidroxila e um grupo éster, provenientes do ácido láctico. Um dupleteo observado em δ 1,20 foi atribuído a este grupo metila citado. Os tripletos observados em δ 3,65 e δ 3,03 foram atribuídos a

grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAL (Tabela 11), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Lactato.

Tabela 11. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAL

2-HEAL	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(m)	3,99
(t)	3,65
(t)	3,03
(d)	1,20

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAA (em anexo) apresentou um singlete, em δ 1,68, evidenciando a presença de um grupo metila na estrutura, desblindada, ligada ao grupo éster proveniente do ácido acético. Os tripletos observados em δ 2,98 e δ 3,61 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAF (Tabela 12), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Acetato.

Tabela 125. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAA

2-HDEAA	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,61
(t)	2,98
(s)	1,68

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAPr (em anexo) apresentou um multipletto, em δ 1,92, evidenciando a presença de um grupo metilênico blindado por uma metila e um grupo éster, provenientes do ácido propiônico. Um tripleto observado em δ 0,82 foi atribuído a este grupo metila citado. Os tripletos observados em δ 3,03 e δ 3,65 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singleto com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEAPr (Tabela 13), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Propionato.

Tabela 13. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAPr

2-HDEAPr	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,65
(t)	3,03
(m)	1,92
(t)	0,82

*(s): singleto (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAOx (em anexo) apresentou dois tripletos, em δ 3,01 e δ 3,70, que foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singleto com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEAOx (Tabela 14), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Oxalato.

Tabela 64. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAOx

2-HDEAOx	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,70
(t)	3,01

*(s): singleto (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAL (em anexo) apresentou um multipletto, em δ 4,03, evidenciando a presença de um hidrogênio blindado por uma metila, uma hidroxila e um grupo éster, provenientes do ácido láctico. Um dupletto observado em δ 1,20 foi atribuído a este grupo metila citado. Os tripletos observados em δ 3,07 e δ 3,70 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singletto com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEAL (Tabela 15), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Lactato.

Tabela 15. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAL

2-HDEAL	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(m)	4,03
(t)	3,70
(t)	3,07
(d)	1,20

*(s): singletto (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEAAd (em anexo) apresentou dois singletos próximos e de intensidade semelhante, em δ 1,30 e δ 1,97, evidenciando a presença de dois grupamentos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, provenientes do ácido adípico. Dois tripletos observados em δ 2,88 e δ 3,55 são atribuídos aos grupos metilênicos esperados na estrutura. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singletto com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAAd (Tabela 16), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Adipato.

Tabela 16. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEAAd

2-HEAAd	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,55
(t)	2,88
(s)	1,97
(s)	1,30

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAMa (em anexo) apresentou um singlete, em δ 6,40, evidenciando a presença de um grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$, proveniente do ácido malêico. Os tripletos observados em δ 3,12 e δ 3,75 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEAMa (Tabela 17), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Maleato.

Tabela 77. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAMa

2-HDEAMa	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	6,40
(s)	4,71
(t)	3,75
(t)	3,12

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEASu (em anexo) apresentou um singlete, em δ 2,21, evidenciando a presença de um grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, proveniente do ácido succínico. Os tripletos observados em δ 3,03 e δ 3,65 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEASu (Tabela 18), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Succinato.

Tabela 88. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEASu

2-HDEASu	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,65
(t)	3,03
(s)	2,21

*(s): singleto (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEASa (em anexo) apresentou dois tripletos, em δ 2,98 e δ 3,61, atribuídos aos grupos metilênicos. A parte aromática da molécula foi definida como sendo de um anel benzênico 1,2-dissubstituído, com base no padrão de acoplamento dos hidrogênios (δ 7,63, δ 7,20 e δ 6,73). A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singleto com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEASa (Tabela 19), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Salicilato.

Tabela 19. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEASa

2-HDEASa	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(d)	7,63
(t)	7,20
(m)	6,73
(s)	4,71
(t)	3,61
(t)	2,98

*(s): singleto (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HDEAAAd (em anexo) apresentou dois singletos próximos e de intensidade semelhante, em δ 1,39 e δ 2,02, evidenciando a presença de dois grupamentos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, provenientes do ácido adípico. Dois tripletos observados em δ 3,07

e δ 3,69 são atribuídos aos grupos metilênicos esperados na estrutura. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAAAd (Tabela 20), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Adipato.

Tabela 20. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEAAAd

2-HDEAAAd	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,69
(t)	3,07
(s)	2,02
(s)	1,39

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEACi (em anexo) apresentou dois dupletos muito próximos e de intensidade semelhante, em δ 2,38 e em δ 2,48, evidenciando a presença dos dois grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido cítrico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em δ 3,65 e δ 2,93 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAL (Tabela 21), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Citrato.

Tabela 21. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HEACi

2-HEACi	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,65
(t)	2,93
(d)	2,48
(d)	2,38

*(s): singlete (t): tripleto RMN: Ressonância Magnético Nuclear

O espectro de RMN de ^1H para o 2-HEACi (em anexo) apresentou dois dupletos muito próximos e de intensidade semelhante, em δ 2,36 e em δ 2,48, evidenciando a presença dos dois grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido cítrico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em δ 3,07 e δ 3,69 foram atribuídos a grupos metilênicos. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em δ 4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAL (Tabela 22), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Citrato.

Tabela 92. Dados dos espectros de RMN (^1H) para o líquido iônico prótico 2-HDEACi

2-HDEACi	
Multiplicidade	^1H δ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,69
(t)	3,07
(d)	2,48
(d)	2,36

*(s): singlete (t): triplete RMN: Ressonância Magnético Nuclear

Assim como as análises de RMN detalhadas acima, a aplicação de técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o mesmo fim, de comprovar a existência das estruturas químicas esperadas nos líquidos iônicos próticos sintetizados. Os LIPs foram purificados com rigor para garantia da não existência de água nas amostras analisadas. A banda larga observada no range de $(3500 \text{ a } 2400) \text{ cm}^{-1}$ comprova a existência de compostos de amônio, assim como de grupamentos OH. A banda centrada em 1500 cm^{-1} comprova a existência dos grupamentos carbonila e N-H típicos dos produtos esperados, e não presentes nos reagentes utilizados na síntese. Os espectros estão apresentados em anexo.

4.2. Propriedades Termodinâmicas

Dados físico-químicos de líquidos iônicos próticos são importantes tanto pro desenho de futuras tecnologias limpas, quanto para o entendimento dos tipos de interações entre compostos.

Os gráficos abaixo, com medidas de massa específica (Figura 26) e velocidade do som (Figura 27) mostram que o aumento da temperatura diminui a interação entre íons, e que relativamente baixos valores de massa específica e velocidade do som são encontrados para temperaturas elevadas de medição, devido ao aumento da cinética iônica. As cadeias orgânicas em ambos os íons que formam os líquidos iônicos práticos tem fortes efeitos nas propriedades físico-químicas, sendo o impedimento estérico o fator chave para a acomodação iônica dentro da rede líquida. Os fatores estudados são o comprimento da cadeia aniônica e a substituição do cátion. O grau da influência destes fatores depende da natureza destes íons, e a influência do anion é maior, devido a sua longa estrutura linear. Este fator produz altos distúrbios em termos de acomodação de íons. Para essas estruturas, o cátion tem menor influência no impedimento estérico que os ânions lineares. Este fato pode ser observado em termos de altos valores de massa específica e velocidade do som para esses sais de ânion leve (em cada caso) e cátion pesado (para o mesmo ânion).

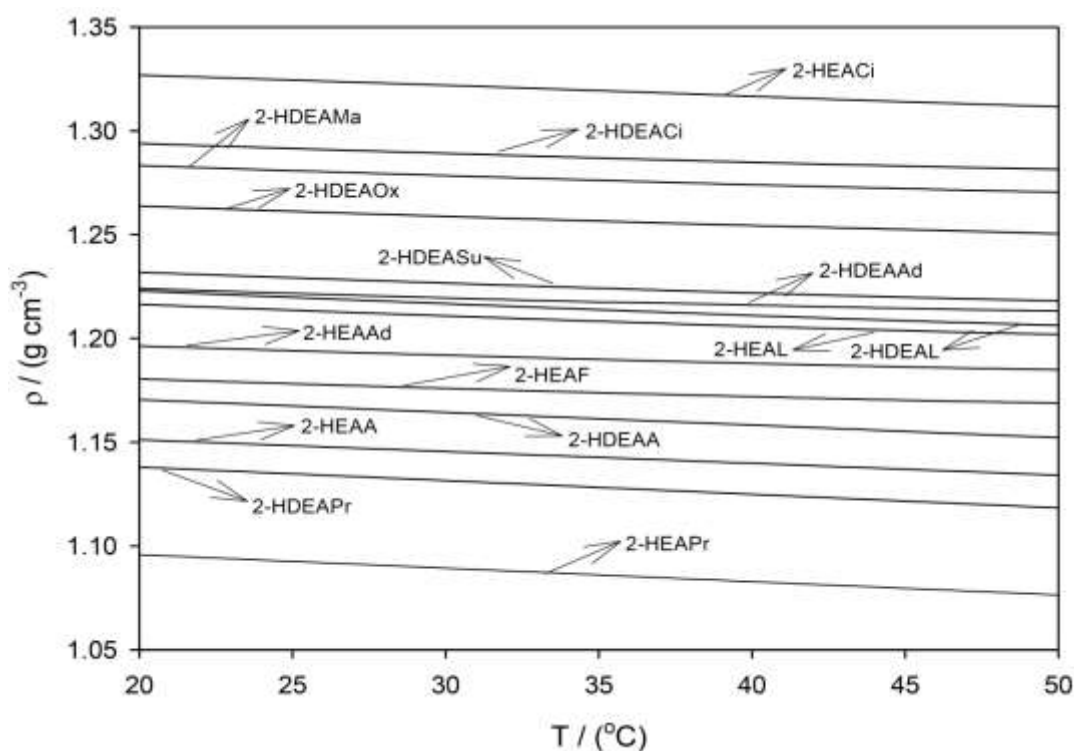


Figura 26. Massas específicas experimentais dos líquidos iônicos práticos estudados no range de temperatura de 20-50 °C.

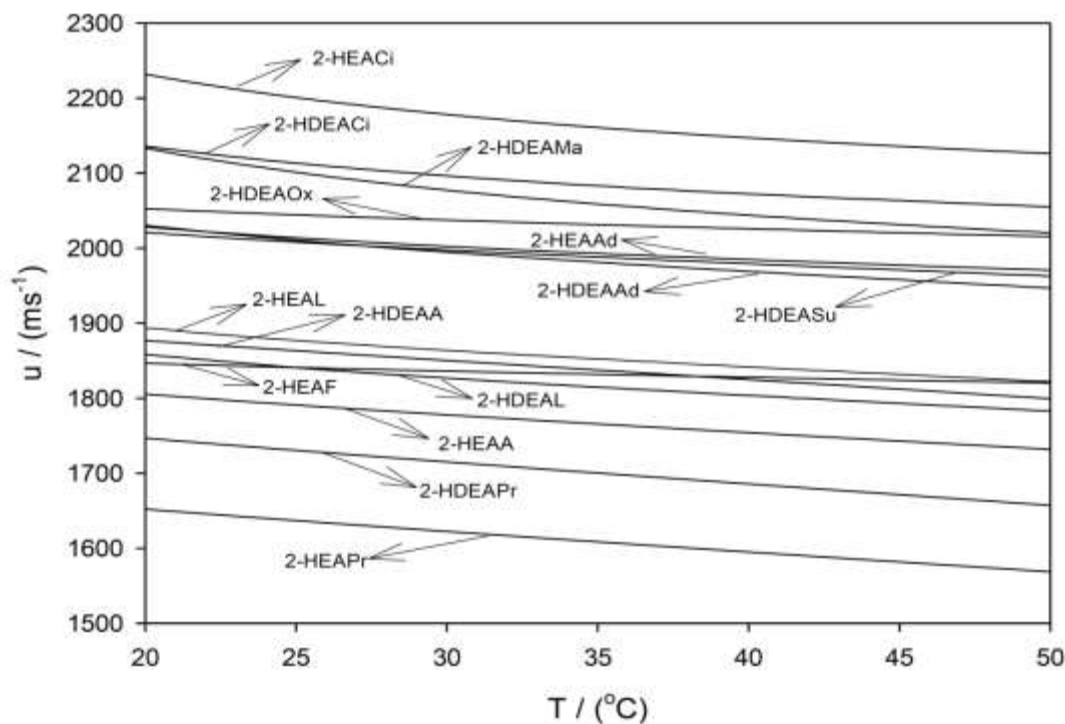


Figura 27. Velocidades do som experimentais dos líquidos iônicos práticos estudados no range de temperatura de 20-50 °C.

Tabela 23. Parâmetros de correlação para massa específica e velocidade do som (Equação 9) na faixa de temperatura de 20 – 50 °C, e raiz do desvio médio quadrático (σ) (Equação 10), para os líquidos iônicos práticos estudados.

Líquido Iônico	Propriedade	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
2-HEAF	ρ	1.1900E+00	-4.5580E-04	-2.0091E-06	5.3174E-08	2.3790E-05
	u	1.8800E+03	-2.2431E+00	3.3600E-02	-2.5254E-04	7.7351E-02
2-HEAL	ρ	1.2274E+00	-4.9883E-04	-4.1427E-06	7.8466E-08	2.1622E-05
	u	1.9982E+03	-7.3274E+00	1.2310E-01	-9.4255E-04	2.0610E-01
2-HDEAL	ρ	1.2344E+00	-5.0096E-04	-5.4783E-06	8.5105E-08	2.0150E-05
	u	1.9736E+03	-8.1770E+00	1.4290E-01	-1.1153E-03	1.7542E-01
2-HEAAd	ρ	1.2050E+00	-3.8985E-04	-3.4268E-06	6.3484E-08	1.7064E-05
	u	2.1261E+03	-6.9764E+00	1.2170E-01	-8.8940E-04	1.2680E-01
2-HDEAOx	ρ	1.2764E+00	-7.2771E-04	5.5308E-06	-2.6014E-08	3.5956E-05
	u	2.1011E+03	-3.2598E+00	4.8500E-02	-3.5138E-04	8.4590E-02
2-HDEAMa	ρ	1.2930E+00	-4.5271E-04	-2.7213E-06	5.5181E-08	1.6899E-05
	u	2.3612E+03	-1.6627E+01	3.0290E-01	-2.1373E-03	2.2637E-01
2-HDEASu	ρ	1.2418E+00	-4.2698E-04	-4.9264E-06	8.0052E-08	1.9967E-05
	u	2.0970E+03	-5.1607E+00	7.9500E-02	-6.0044E-04	1.3685E-01
2-HDEAAd	ρ	1.2380E+00	-8.8676E-04	1.0974E-05	-6.3142E-08	5.7577E-05
	u	2.1572E+03	-8.9002E+00	1.4950E-01	-1.1151E-03	1.6815E-01
2-HDEACi	ρ	1.3032E+00	-4.0773E-04	-4.1166E-06	7.1897E-08	1.5991E-05
	u	2.2953E+03	-1.1572E+01	2.0870E-01	-1.4674E-03	1.4500E-01

Visto que as análises das propriedades medidas são limitadas a um range de temperatura, os dados experimentais foram correlacionados, visando encontrar equações que permitem uma estimação dos valores de massa específica e velocidade do som a temperaturas não estudadas. As correlações foram executadas utilizando a Equação 9, e a raiz dos desvios quadráticos médios (σ) foram calculados utilizando a Equação 10. Os parâmetros de correlação são encontrados na Tabela 23, e sugerem modelos que se ajustam bem aos valores experimentais, com desvios menores que 0,002% para massa específica, e que 0,0003% para velocidade do som.

4.3. Modelos de Predição das Propriedades Medidas

Para a predição de massa específica através dos modelos sugeridos neste trabalho, o conhecimento das propriedades críticas das substâncias é necessário. No entanto, estes dados para os compostos estudados não são encontrados na literatura científica conhecida. Desta forma, se faz necessário estimá-los através de modelos de contribuição grupal já desenvolvidos para compostos iônicos semelhantes aos líquidos iônicos práticos. O modelo proposto por Valderrama e Robles, 2007, foi aplicado, e as propriedades críticas estimadas podem ser encontradas na Tabela 24.

Os altos valores de temperatura crítica encontrados para essas substâncias são devidos à sua alta massa molecular e revelam a ampla janela líquida que tem estes compostos. Os baixos valores encontrados para as pressões críticas reforçam este fato.

Tabela 24. Valores críticos estimados para os líquidos iônicos próticos pelo método de Valderrama e Robles (2007)

	P_c /(kPa)	T_c /(K)	Z_c	ω
2-HEAF	54,05	683,22	0,2714	0,898
2-HEAA	36,85	728,63	0,2355	0,869
2-HEAPr	32,86	750,24	0,2333	0,901
2-HEAL	39,39	812,65	0,2496	1,358
2-HDEAA	29,24	856,82	0,2167	1,337
2-HDEAPr	26,68	879,18	0,2130	1,357
2-HDEAL	30,59	946,91	0,2225	1,749
2-HEAA _d	22,88	1069,21	0,2039	1,648
2-HDEAO _x	22,02	1289,76	0,1751	1,684
2-HDEAMA	21,23	1342,67	0,1796	1,650
2-HDEASu	19,29	1353,15	0,1658	1,485
2-HDEAA _d	17,15	1420,81	0,1570	1,280
2-HEACi	20,02	1516,19	0,1602	1,443
2-HDEACi	13,95	2552,71	0,0948	-0,109

Como citado na seção experimental, as equações aplicadas na estimação de massa específica foram os modelos de Rackett (R) (Equação 18) , Rackett-Spencer-Danner (mR) (Equações 18 e 19) e Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (Equação 13).

Estes modelos representam bem o comportamento da massa específica para compostos moleculares. Ainda não há na literatura modelos próprios para compostos iônicos de alto peso molecular como os estudados neste trabalho. A raiz do desvio quadrático médio (σ) (Equação 10) para as predições de massa específica para cada líquido iônico prótico estudado pode ser encontrada na Tabela 25 a seguir. De forma geral, os menores desvios são percebidos para os líquidos iônicos próticos de menor peso molecular, sendo o modelo de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian o mais adequado na predição de massa específica, apresentando os menores desvios para a maior parte dos compostos.

Tabela 25. Desvio quadrático médio (σ) (Equação 10) dos dados experimentais e estimados para massa específica, pelos métodos de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM) (Equação 13), Rackett (R) e Spencer-Danner-Rackett (mR) (Equação 17).

	R	mR	MNM
2-HEAF	0,0330	0,3245	0,1636
2-HEAA	0,0665	0,0618	0,0511
2-HEAPr	0,0194	0,0262	0,0064
2-HEAL	0,0081	0,1897	0,2472
2-HDEAA	0,0414	0,0853	0,0989
2-HDEAPr	0,0770	0,0863	0,1198
2-HDEAL	0,1085	0,0678	0,3666
2-HEAAd	0,2624	0,0934	0,3687
2-HDEAOx	0,5301	0,2623	0,4117
2-HDEAMa	0,4470	0,2615	0,3539
2-HDEASu	0,6007	0,2693	0,1515
2-HDEAAd	0,6592	0,3175	0,2043
2-HEACi	0,7785	0,2886	0,3635
2-HDEACi	2,4379	0,9187	0,1568

Predições para a velocidade do som foram realizadas através da aplicação da teoria do fator de colisão (Collision Factor Theory), Equação 19. Semelhante ao que ocorre para a massa específica, desvios de predição mais baixos foram encontrados para compostos de menor massa molecular.

Ainda que de uma forma geral os desvios sejam altos devido ao fato de o modelo ter sido desenhado para moléculas covalentes, os resultados obtidos na predição da velocidade do som apresentam uma concordância qualitativa, em termos gerais.

Tabela 26. Desvio quadrático médio (σ) (Equação 10) dos dados experimentais e estimados para velocidade do som dos líquidos iônicos próticos estudados, pela Collision Factor Theory (Equação 19).

	CFT
2-HEAF	198,2
2-HEAA	75,9
2-HEAPr	71,6
2-HEAL	307,4
2-HDEAA	66,2
2-HDEAPr	63,4
2-HDEAL	405,7
2-HEAA _d	642,9
2-HDEAO _x	621,1
2-HDEAMA	864,5
2-HDEASu	452,4
2-HDEAA _d	795,1
2-HEACi	280,1
2-HDEACi	455,7

4.4. Processo de Tingimento

Os testes de tingimento foram realizados em dois passos, cada um deles com diferentes condições de solubilização do corante em líquido iônico (Relação R:B e tempo de solubilização T_s sob contínua agitação mecânica). A Figura 28 detalha os resultados logrados de cada passo, com o fim de clarear o entendimento do processo e o modo como foi estudado.

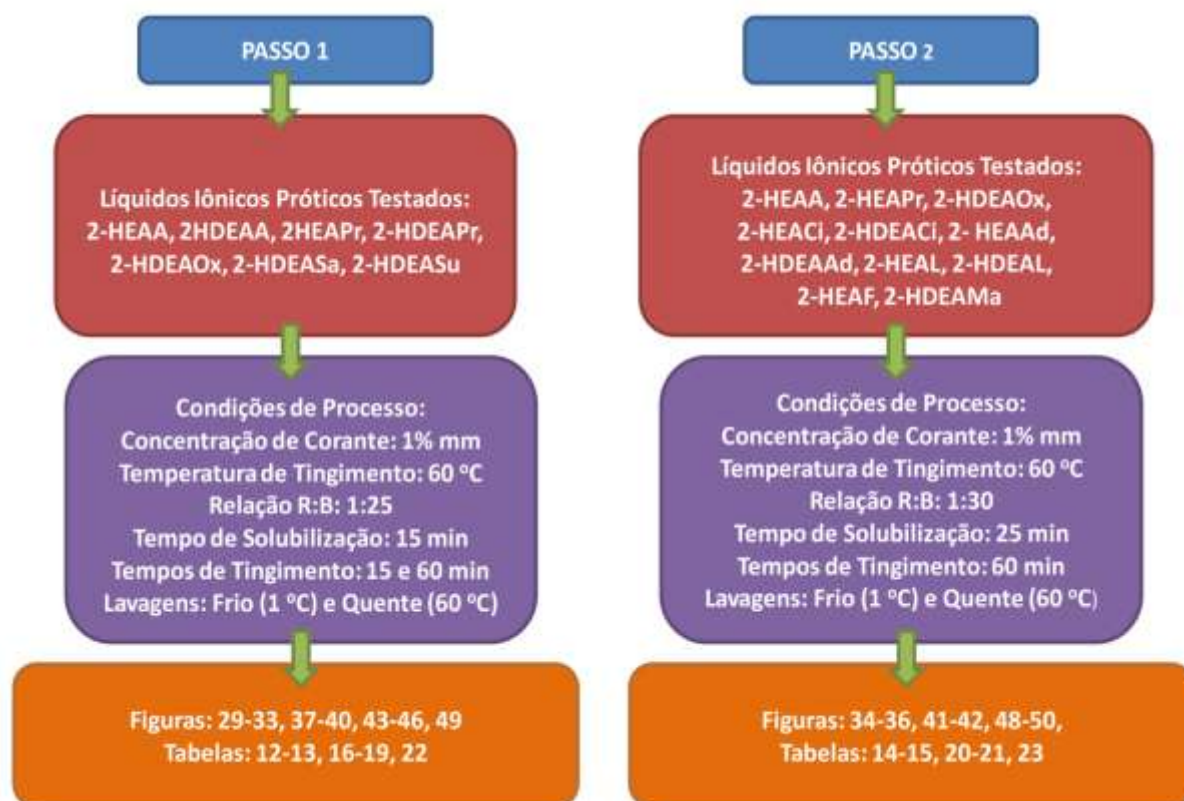


Figura 28. Descrição dos Passos 1 e 2 do procedimento experimental

4.4.1. Etapa de Contato e Resultados das Medições de Força Colorística

No Passo 1, sete líquidos iônicos próticos foram testados com o objetivo de avaliar o comportamento destes como meio de tingimento de fibra celulósica de algodão usando corante reativo Yellow Sidercron®. Para cada líquido iônico prótico, quatro amostras de tecido foram tingidas, variando entre os elas o tempo de tingimento e a temperatura de lavagem. Para comparação, foi realizado tingimento em meio aquoso nas mesmas condições. Seções dos tecidos tingidos neste passo são encontradas na Tabela 27.

A aplicação do modelo de Kubelka-Munk (Equação 24) aos valores de absorbância resultantes da varredura espectral dos tecidos analisados fornece a força colorística (K/S), propriedade que nos permite a avaliação da qualidade do tingimento quanto à intensidade da cor. As Figuras 29-32 apresentam os espectros de força colorística numa faixa de comprimento de onda de 200-700 nm para os tecidos tingidos com os sete LIPs testados nesta primeira etapa.

Os valores de K/S calculados a partir da refletância medida no comprimento de onda de absorção máxima (440 nm) são encontrados na Figura 33.

Tabela 27. Grau de tingimento das seções dos tecidos tingidos no Passo 1.

Tempo de Tingimento / min	Lavagem	Água	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu
15	Quente (60°C)								
15	Frio (1°C)								
60	Quente (60°C)								
60	Frio (1°C)								

Tecidos tingidos no Passo 1 em alguns dos líquidos iônicos próticos apresentaram um melhor rendimento tintorial (cor mais forte) visual em relação ao tecido tingido em meio aquoso (Tabela 27). Para comprovação deste fato, as amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas, utilizando a cor do tecido tingido em água como padrão.

Os gráficos a seguir (Figuras 29-32) mostram os resultados da análise de força colorística para as amostras tingidas no Passo 1. Os valores de K/S foram obtidos através da aplicação do modelo de Kubelka-Munk (Equação 24) às medidas de refletância.

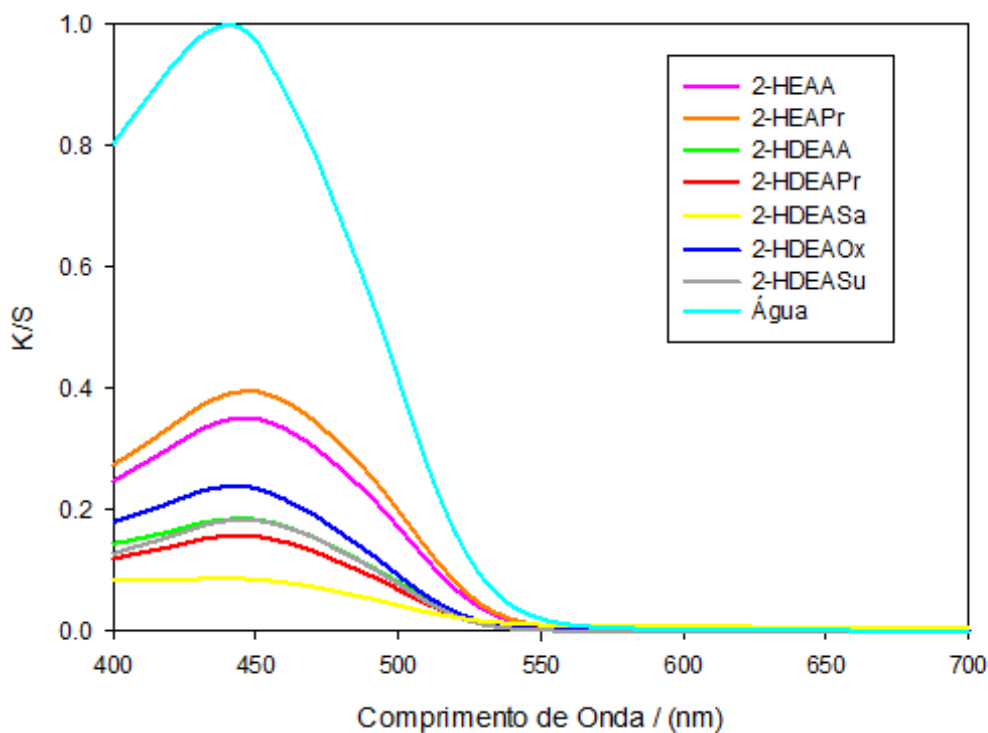


Figura 29. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a frio (TL=1 °C).

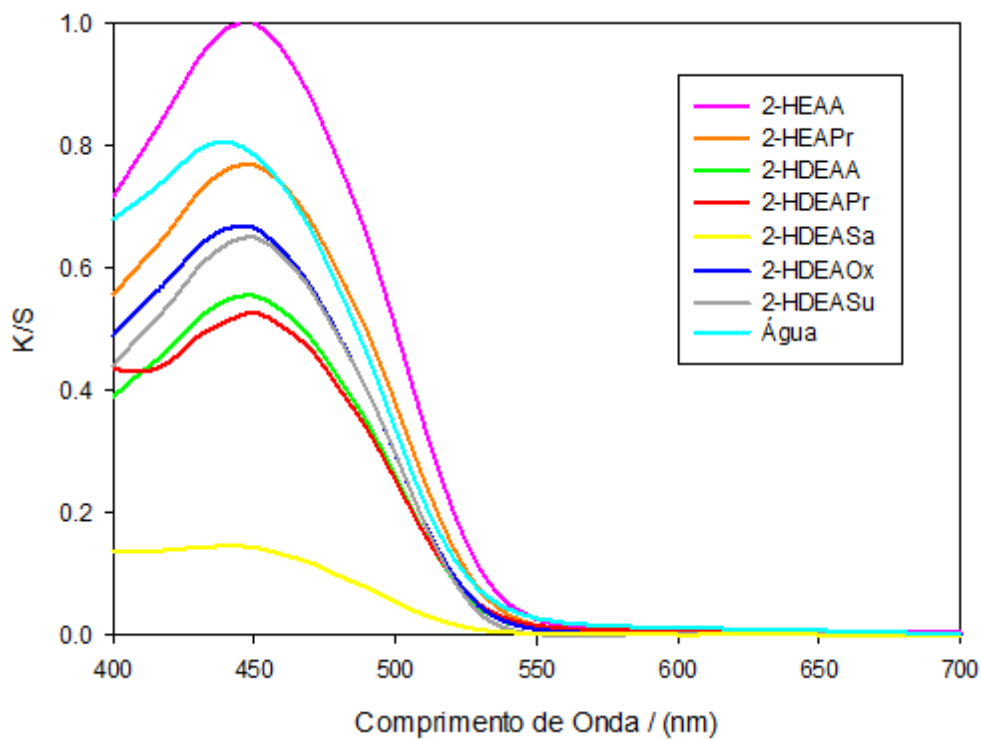


Figura 30. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente (TL=60 °C).

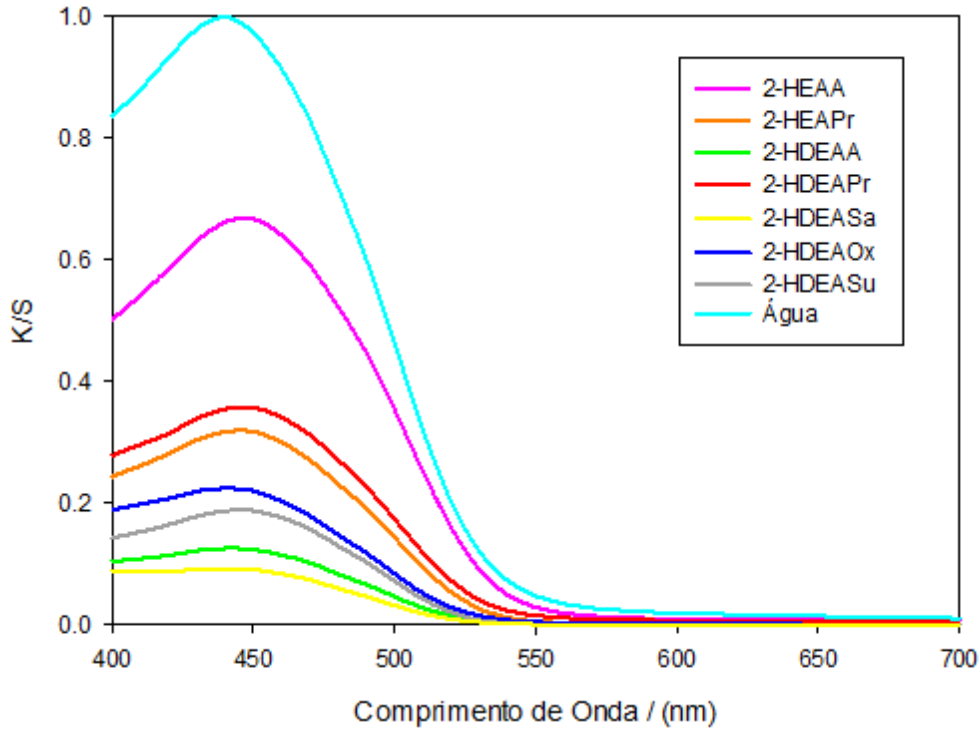


Figura 31. Espectro de K/S (valores normalizados)– Tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio (TL=1 °C).

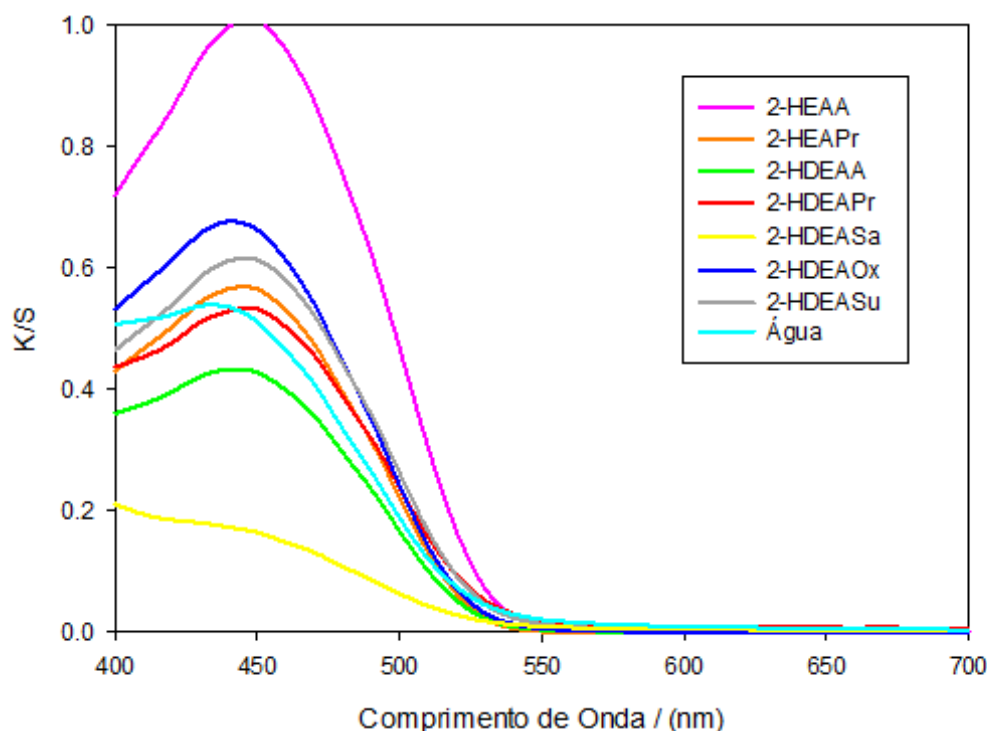


Figura 32. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente (TL=60 °C).

Como observado nas Figuras 29-30, os tecidos tingidos em meio aquoso durante 60 minutos apresentaram vantagens em relação aos tingidos em meio iônico prático nas mesmas condições de processo, excetuando-se apenas o tecido tingido em 2-HEAA, que apresentou mais altos valores de K/S que o tingido em água, quando lavados a quente.

No caso das amostras tingidas durante 15 minutos (Figuras 31-32), 2-HEAA novamente apresenta vantagem como meio de tingimento, seguido do 2-HDEAOx, 2-HDEASu e 2-HEAPr, para o caso de lavagem a quente. Para os tecidos lavados a frio, o tingimento em meio aquoso foi mais bem sucedido.

Para a realização de uma análise comparativa global, a Figura 33 abaixo apresenta os valores de força colorística normalizados, para todas as amostras testadas, no comprimento de onda de menor refletância (maior K/S) – 440nm. O que se observa é que a força colorística obtida nos tecidos tingidos durante 60 minutos é maior em relação àquela obtida nos testes de menor duração, para as mesmas condições de lavagem (Tabela 28).

Tabela 28. Rendimento (%) do tingimento com LIP em relação ao tingimento em água nas mesmas condições (Passo 1).

Tempo de Tingimento / (min)	Temperatura de Lavagem (T _L)	Água	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu
60	Frio (1 °C)	100	34,8	39,0	18,4	15,7	8,7	23,9	18,2
60	Quente (60 °C)	100	122,8	94,3	67,8	63,5	18,0	82,3	79,1
15	Frio (1 °C)	100	66,2	31,8	12,5	35,5	9,2	22,4	18,7
15	Quente (60 °C)	100	186,2	105,6	80,8	98,8	32,3	126,4	114,2

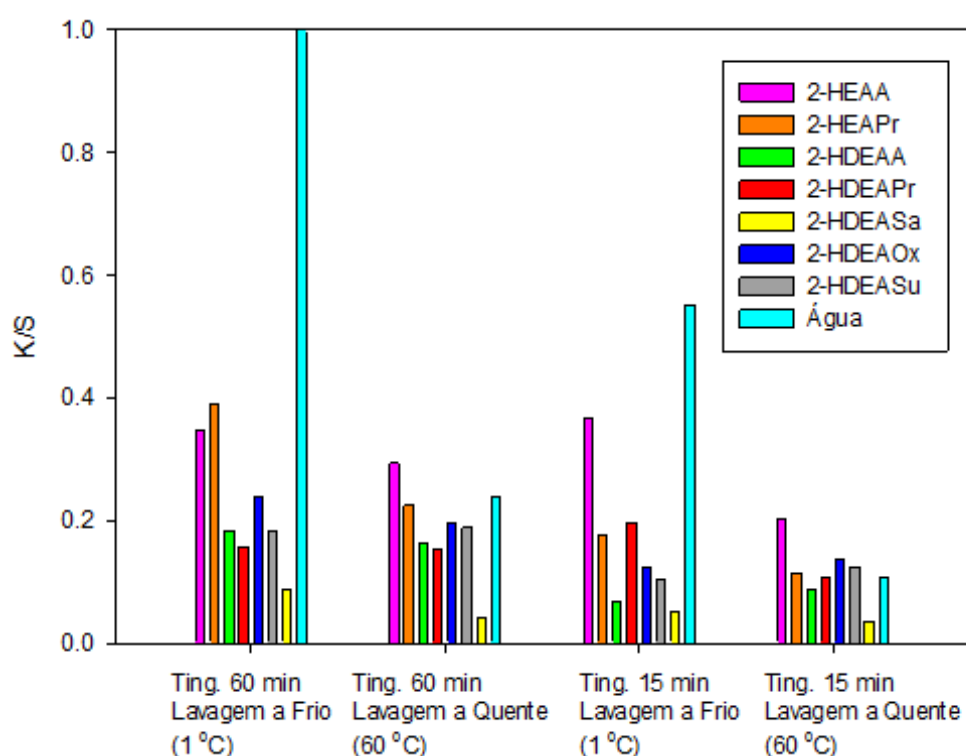


Figura 33. Gráfico de K/S (valores normalizados) dos tecidos tingidos no Passo 1 (valores medidos no comprimento de onda de 440 nm).

Nos tecidos tingidos no Passo 1, foram observadas irregularidades na igualização (distribuição de cor ao longo da amostra tingida), o que se deveu provavelmente à existência de partículas de corante em suspensão no líquido iônico durante o tingimento. Para garantir a homogeneização do banho de tingimento, a relação R:B foi aumentada para 1:30 e o tempo de solubilização à temperatura constante foi alterado para 25 minutos. Para análise da influência da solubilização do corante na igualização da cor, os três líquidos iônicos que apresentaram melhor desempenho no Passo 1 (2-HEAA, 2-HEAPr e 2-HDEAOx) foram

retestados nestas novas condições (Passo 2). A análise visual preliminar das amostras tingidas indicou melhores resultados de tingimento.

Diante dos resultados obtidos, testou-se oito novos líquidos iônicos, fixando-se o tempo de tingimento dos novos testes em 60 minutos. Tal procedimento objetivou alcançar com os próximos tingimentos em meio iônico valores de intensidade colorística mais próximos do maior valor de K/S, observado nos tecidos tingidos em água e lavados a frio, como já indicado.

As Tabelas 29-30 apresentam as seções dos tecidos tingidos e o rendimento percentual do tingimento com líquidos iônicos práticos em relação ao tingimento em água nas mesmas condições.

Tabela 10. Grau de tingimento das seções tingidas no Passo 2.

Lavagem	Água	2-HEAF	2-HEAA	2-HEAPr	2-HEAL	2-HDEAL	2-HEAAAd	2-HDEAOx	2-HDEAMa	2-HDEAAAd	2-HEACi	2-HDEACi
Quente (60°C)												
Frio (1°C)												

Tabela 30. Rendimento (%) do tingimento com líquidos iônicos próticos em relação ao tingimento em água nas mesmas condições (Passo 2).

Temperatura de Lavagem	Água	2-HEAF	2-HEAA	2-HEAPr	2-HEAL	2-HDEAL	2-HEAAAd	2-HDEAOx	2-HDEAMa	2-HDEAAAd	2-HEACi	2-HDEACi
Quente (60°C)	100	295,3	265,8	264,9	216,4	90,0	259,3	187,0	178,8	207,0	195,0	200,0
Frio (1°C)	100	222,5	64,5	104,8	51,6	21,3	114,0	76,7	34,5	43,9	47,1	16,6

As Figuras 34-35 apresentam os espectros de força colorística numa faixa de comprimento de onda de 200-700 nm para os tecidos tingidos no Passo 2. Os valores de K/S calculados a partir da refletância medida no comprimento de onda de absorção máxima (440nm) são encontrados na Figura 36.

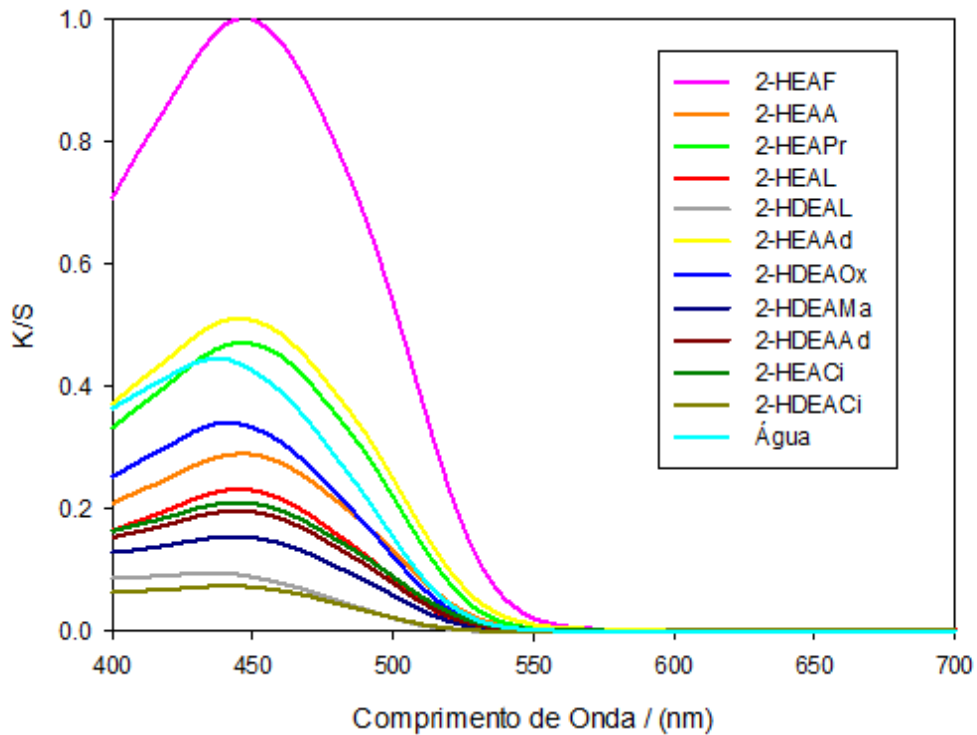


Figura 34. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 2 (lavagem a frio (TL=1 °C)).

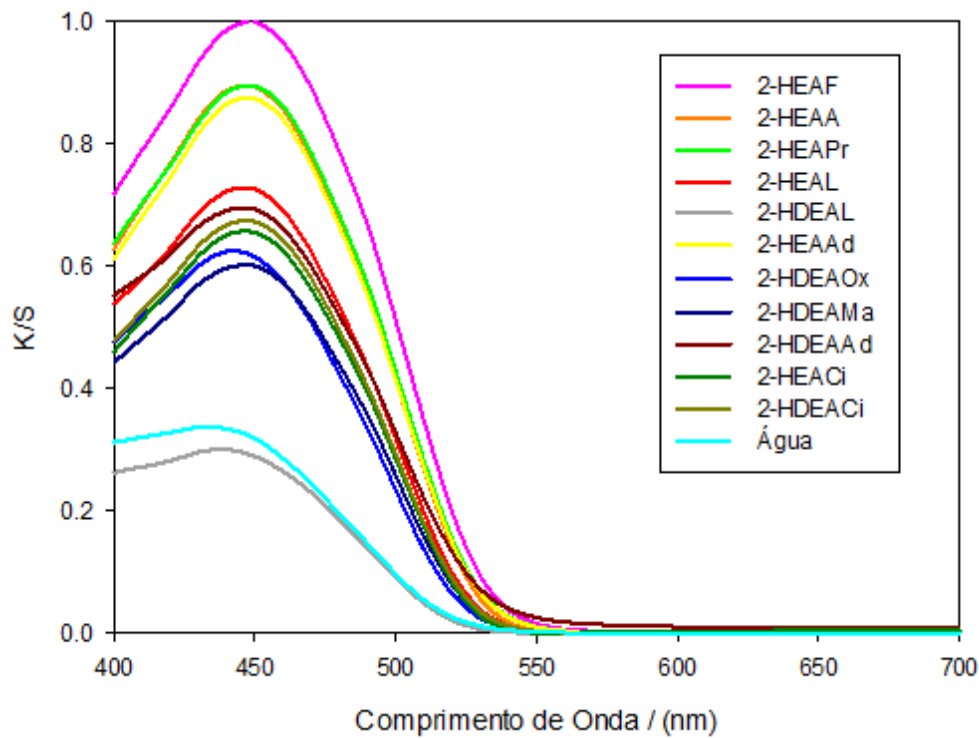


Figura 35. Espectro de K/S (valores normalizados) – Tecidos tingidos no Passo 2 (lavagem a quente (TL=60 °C)).

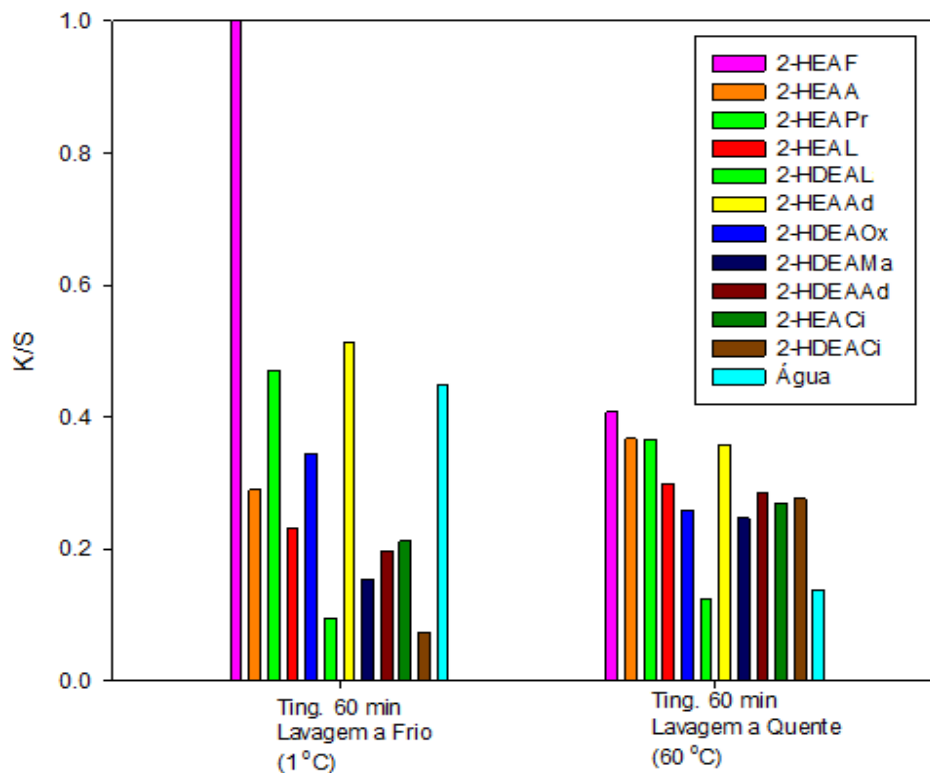


Figura 36. Gráfico de K/S (valores normalizados) dos tecidos tingidos no Passo 2. Valores medidos no comprimento de onda de 440 nm.

Como observado, o comportamento dos tecidos tingidos em meio aquoso se repete para as novas condições, apresentando melhor fixação da cor quando lavados a frio; nesta condição, amostras tingidas usando 2-HEAF, 2-HEAPr e 2-HEAAd apresentaram maior intensidade colorística, nesta ordem, que as tingidas em água. Quanto aos tecidos lavados a quente, apenas os tingidos em 2-HDEAL apresentaram resultados de K/S inferiores aos dos tecidos tingidos em meio aquoso. Em ordem crescente de intensidade colorística, estão os tecidos tingidos em 2-HDEAMa, 2-HDEAOx, 2-HEACi, 2-HDEACi, 2-HDEAAd, 2-HEAL, 2-HEAAd, 2-HEAA, 2-HEAPr e 2HEAF (Tabela 30).

Estes resultados mostram a eficiência dos líquidos iônicos próticos como substitutos da água no processo de tingimento têxtil de fibras de algodão utilizando corante reativo bifuncional.

4.4.2. Etapa de Extração

Após tingidos, os tecidos foram levados para unidades de extração de (líquido iônico prótico + corante) residuais, nas quais foram lavados com água destilada em dez tanques sucessivos. Tecidos, aos pares, tingidos pelos mesmos líquidos iônicos próticos, e nas mesmas condições, foram levados, um a unidade de extração à quente (60 °C) e outro a frio (1 °C).

Os tecidos tingidos no Passo 1 permaneceram por 6 minutos (10% do tempo de tingimento) em cada etapa de lavagem, e os tingidos no Passo 2, permaneceram por metade deste tempo (5% do tempo de tingimento), para observação da quantidade de etapas necessárias para completa remoção do corante não fixado à fibra, e da influência do tempo de retenção do tecido no tanque de lavagem neste parâmetro. As figuras 37-42 mostram gráficos de concentração de (líquido iônico + corante) em cada um dos dez tanques.

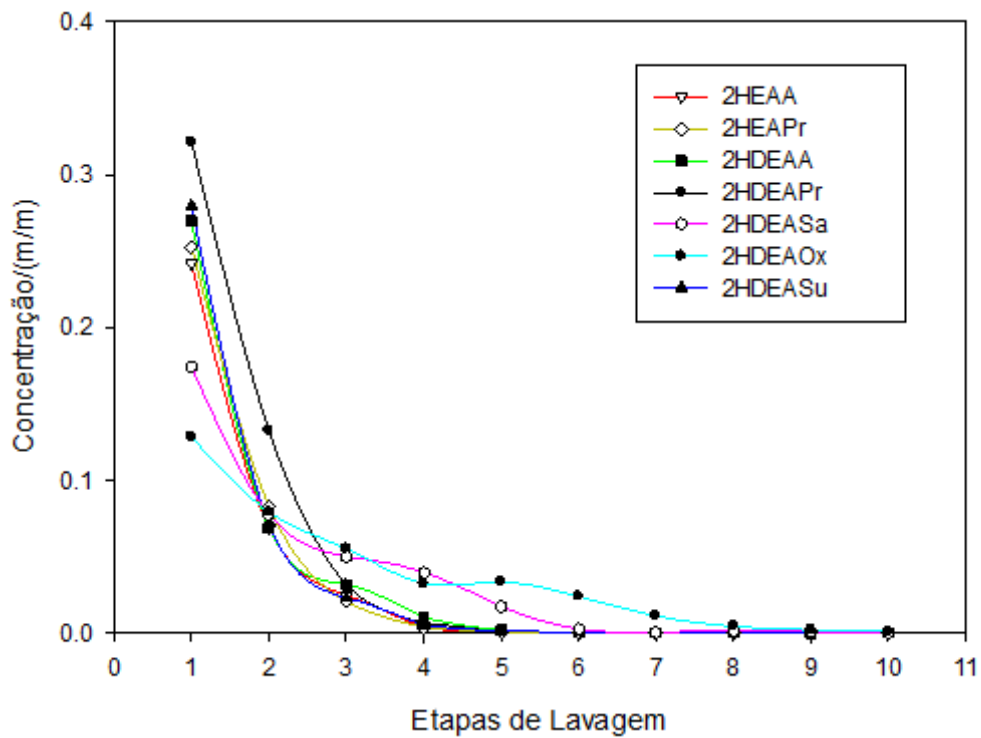


Figura 37. Concentração de (líquido iônico prático + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

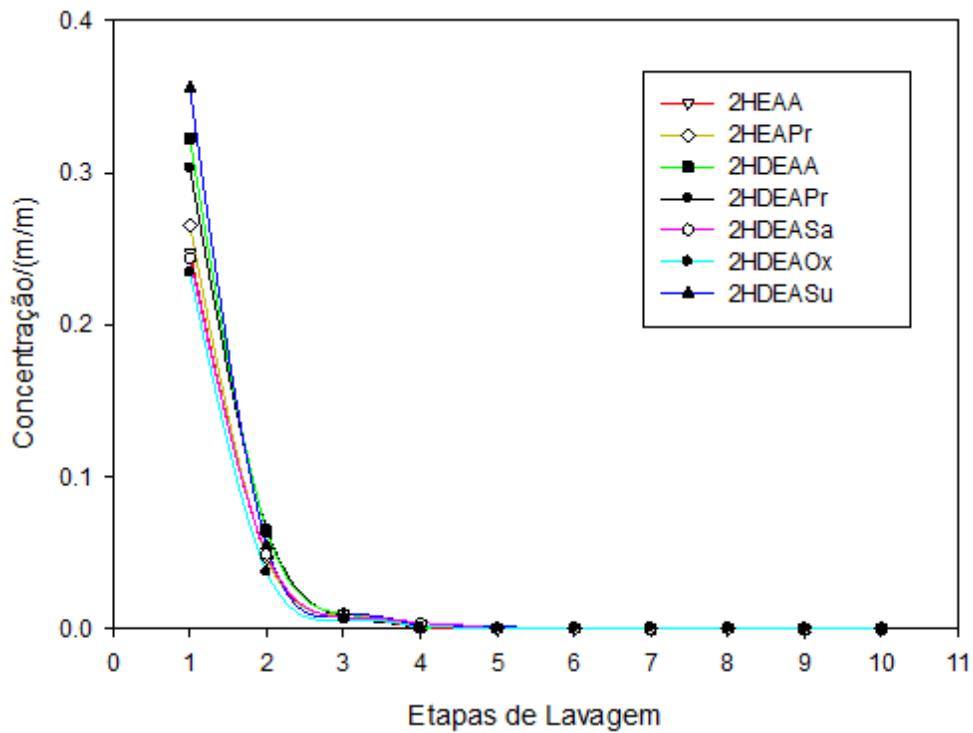


Figura 38. Concentração de (líquido iônico prático + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

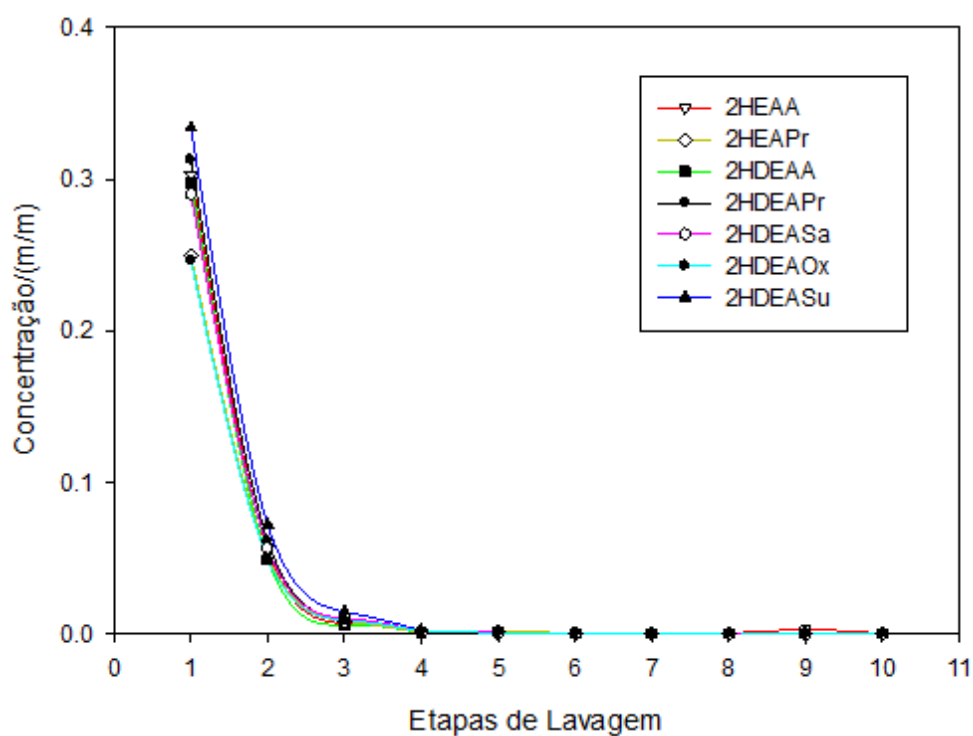


Figura 39. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

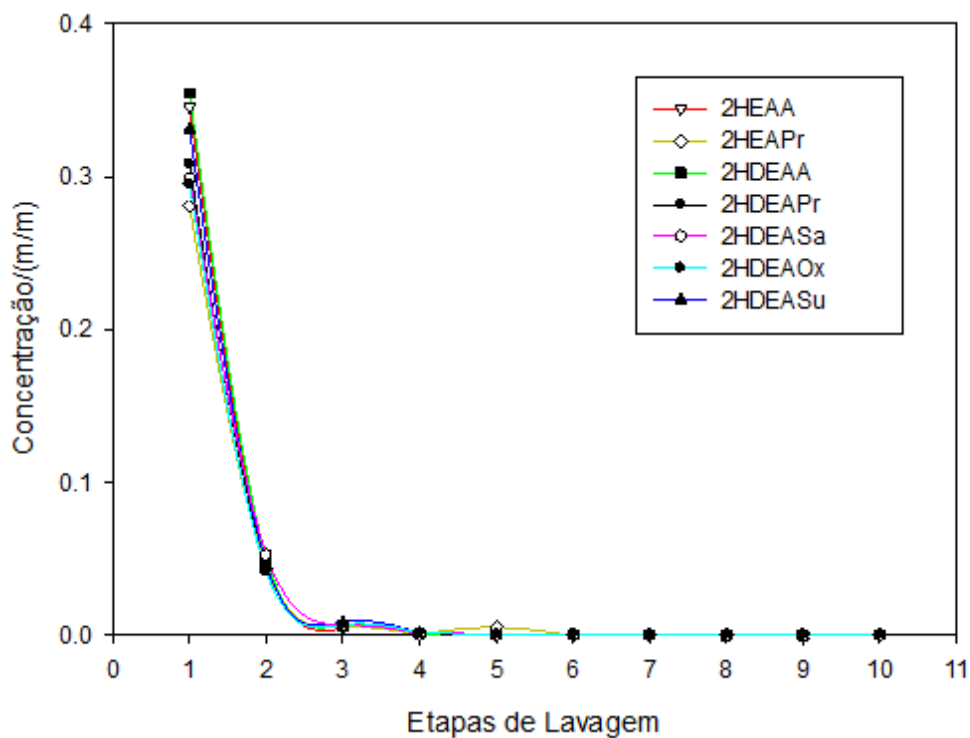


Figura 40. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente

($T_L= 60^\circ\text{C}$).

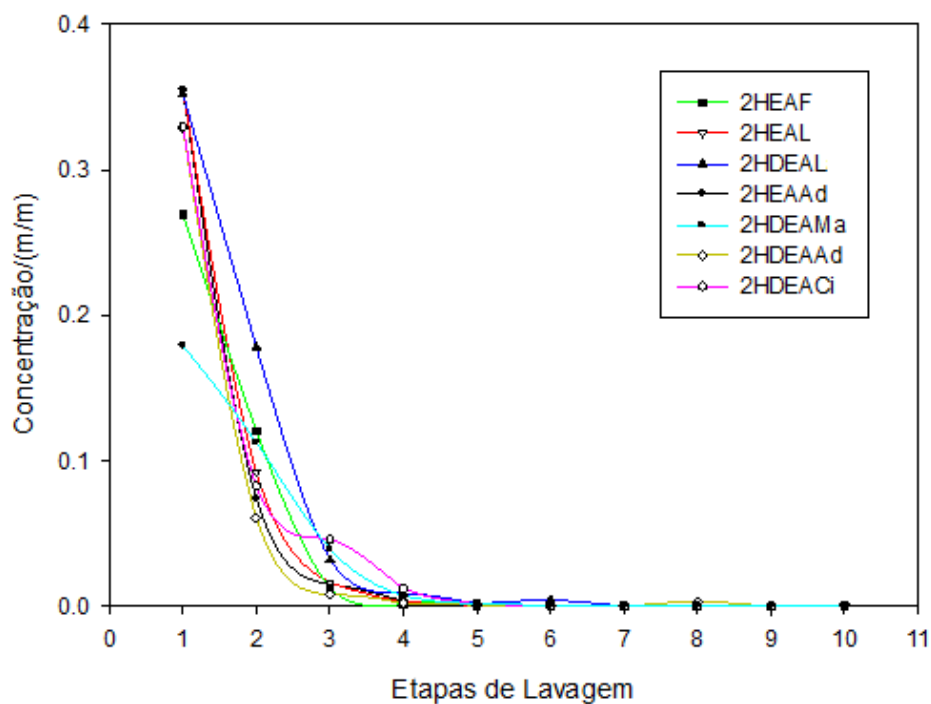


Figura 41. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

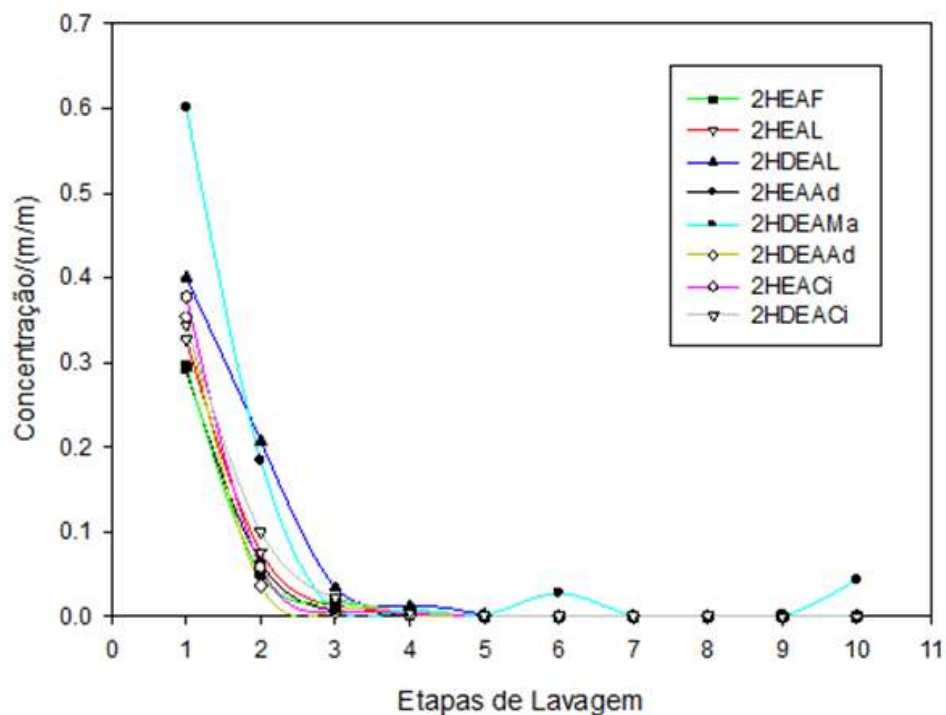


Figura 42. Concentração de (líquido iônico prótico + corante) em água em cada etapa de lavagem para os tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

Os gráficos mostram que para os tecidos tingidos nos Passo 1 e 2, sob quaisquer condições de tingimento testadas, são necessárias quatro etapas de lavagem para alcançar uma concentração final abaixo de $0,03 \text{g}_{\text{corante}}/\text{g}_{\text{água}}$, quando visualmente já não se observa mais a coloração amarela na água residual de processo. Nesta etapa, para obter a mesma eficiência de remoção de lavagens convencionais, aproximadamente 100g de água são utilizadas para a extração de cada grama de tecido, mesma relação proposta pelas indústrias (10:1) para remoção do corante não fixado de um tecido tingido em meio aquoso. Esta eficiência de extração se deve ao caráter altamente hidrofílico dos líquidos iônicos testados, o que resulta na fácil solubilização destes em meio aquoso.

4.5. Testes de qualidade

4.5.1. Teste de Resistência à Tração

Os testes de resistência à tração foram realizados para todos os tecidos tingidos com o objetivo de analisar o ganho de elasticidade pós-tingimento. O tecido foi tracionado no sentido da fibra, pela célula de carga a uma velocidade de 200 mm/min.

Os gráficos da força exercida em função da elasticidade do tecido até a sua ruptura são vistos a seguir (Figuras 43-48), e os parâmetros estudados são mostrados nas Tabelas 16-21.

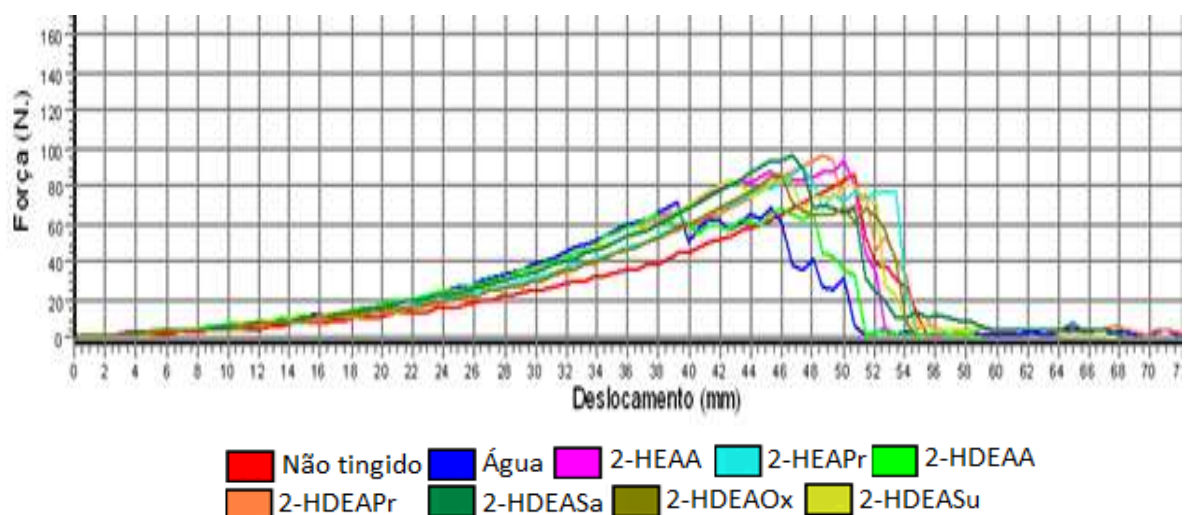


Figura 43. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

Tabela 31. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados à frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu	Água
Pico máximo / (N)	86,33	94,18	90,25	68,67	96,14	97,12	86,33	83,39	70,63
Deslocamento / (mm)	55,52	58,85	54,79	58,85	75,10	68,33	54,79	67,66	98,12
Pico/Largura / (N/cm)	21,28	23,55	22,56	17,17	24,04	24,28	21,58	20,85	17,66
Alongamento %	92,53	98,08	91,32	98,08	125,17	113,88	91,32	112,77	163,53

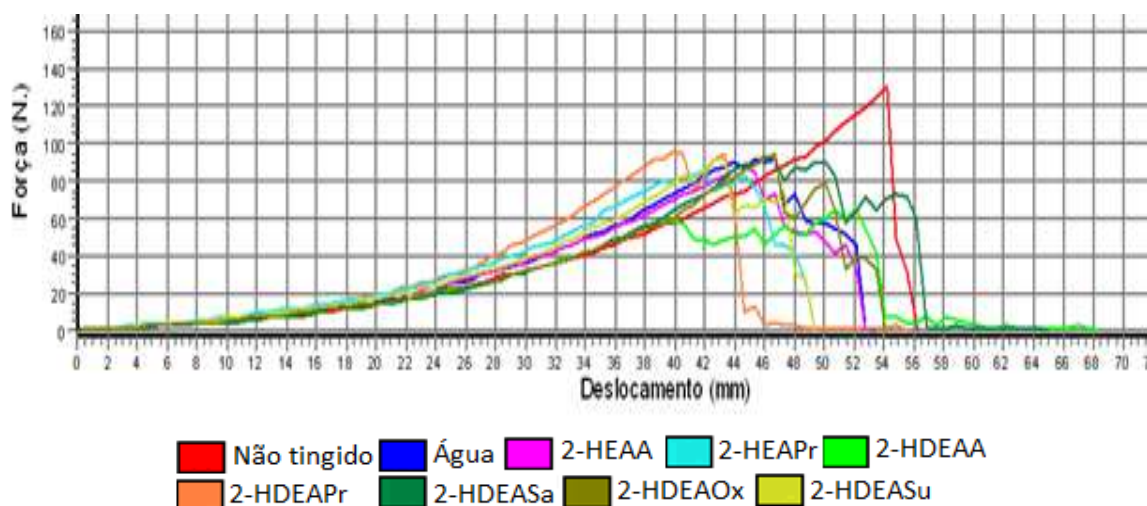


Figura 44. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados a quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

Tabela 32. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 60 minutos e lavados à quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu	Água
Pico máximo / (N)	130,47	89,27	86,33	64,75	96,14	93,20	95,16	92,21	92,21
Deslocamento / (mm)	56,20	52,76	49,38	68,33	55,47	64,95	54,11	49,38	53,44
Pico/Largura / (N/cm)	32,62	22,32	21,58	16,19	24,04	23,30	23,79	23,05	23,05
Alongamento %	93,67	87,93	82,30	113,88	92,45	108,25	90,18	82,30	89,07

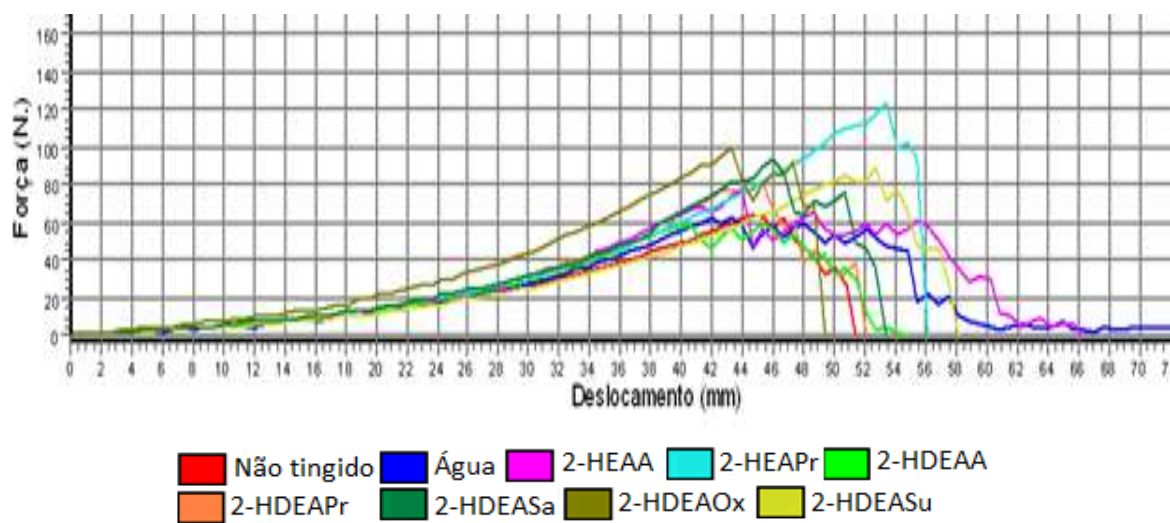


Figura 45. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

Tabela 33. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados à frio ($T_L=1^\circ\text{C}$).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu	Água
Pico máximo / (N)	63,77	77,50	122,63	59,84	81,42	93,20	99,08	89,27	62,78
Deslocamento / (mm)	51,46	66,30	56,15	54,79	52,08	53,44	49,37	58,18	75,78
Pico/Largura / (N/cm)	15,94	19,38	30,66	14,96	20,36	23,30	24,77	22,32	15,70
Alongamento %	85,77	110,50	93,58	91,32	86,80	89,07	82,28	96,97	126,30

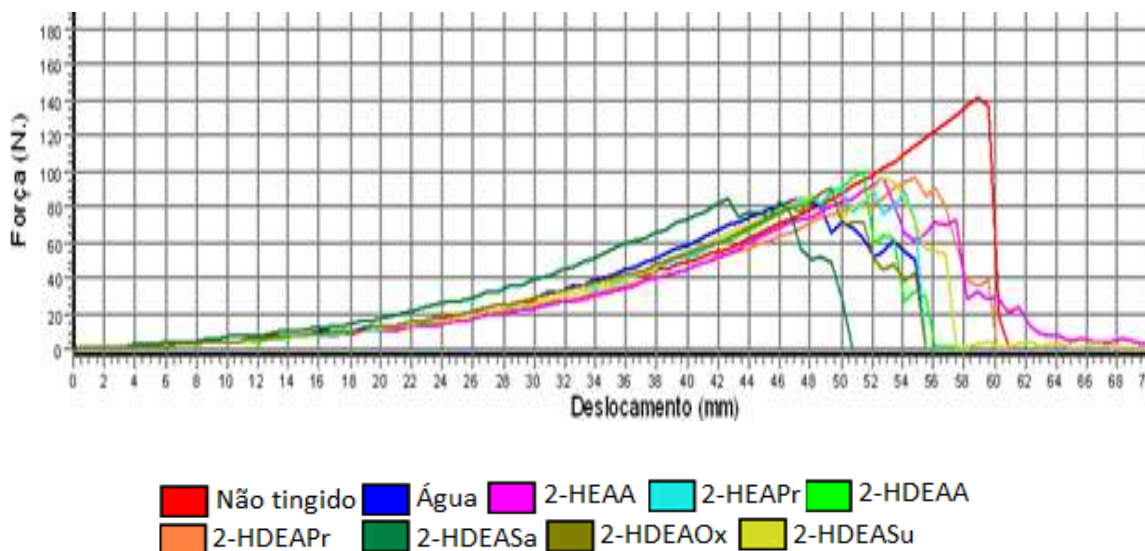


Figura 46. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados a quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

Tabela 34. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 1 durante 15 minutos e lavados à quente ($T_L=60^\circ\text{C}$).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu	Água
Pico máximo / (N)	141,26	96,14	91,23	99,08	96,14	84,37	91,23	96,14	85,35
Deslocamento / (mm)	60,94	81,20	55,47	58,18	60,21	50,73	55,47	74,43	55,47
Pico/Largura / (N/cm)	35,32	24,04	22,81	24,77	24,04	21,09	22,81	24,04	21,34
Alongamento %	121,88	162,40	110,94	116,36	120,42	101,46	110,94	148,86	110,94

Para o Passo 1, em todos os casos é possível perceber, para os tecidos tingidos em líquidos iônicos próticos, uma maior resistência mecânica – refletida em picos mais elevados – e uma maior elasticidade – observada nos picos mais deslocados para a direita –, quando comparados com tecidos tingidos em meio aquoso.

No Passo 2, apenas apresentaram estas propriedades mecânicas em maiores valores que os tecidos tingidos em água aqueles tingidos em 2-HEAL e 2-HDEAL, quando lavados a frio, e em 2-HEAL, 2-HEAAd e 2-HDEAAd, quando lavados a quente.

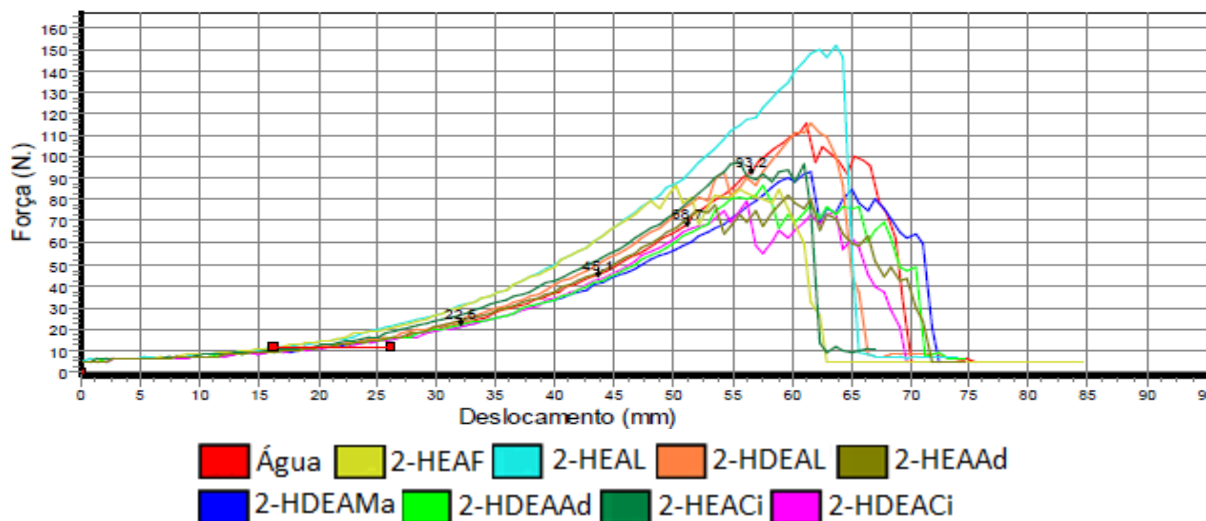


Figura 47. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a frio ($T_L=1\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 11. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 2 lavados à frio ($T_L=1\text{ }^\circ\text{C}$).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAF	2-HEAL	2-HDEAL	2-HEAAAd	2-HDEAMa	2-HDEAAAd	2-HEAG	2-HDEAG	Água
Pico máximo / (N)	141,26	86,33	151,07	115,76	82,40	93,20	86,33	97,12	79,46	115,76
Deslocamento / (mm)	60,94	84,63	73,85	74,53	74,53	76,56	74,53	67,08	79,27	79,58
Pico/Largura / (N/cm)	35,32	21,58	37,77	28,94	20,6	23,3	21,58	24,28	19,86	29,84
Alongamento %	121,88	169,26	147,70	149,06	149,06	153,12	149,06	134,16	158,54	159,16

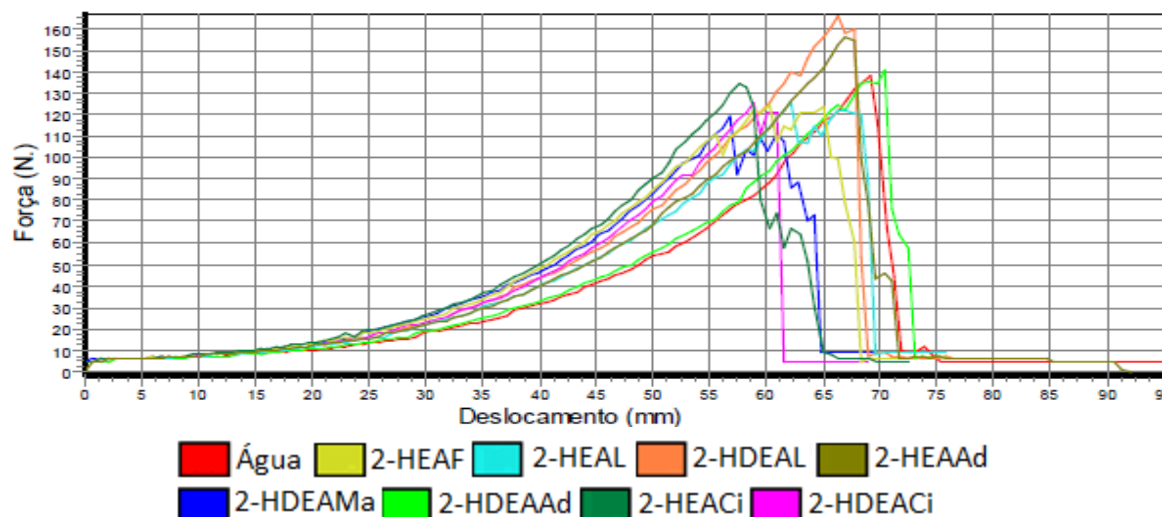


Figura 48. Comportamento elástico dos tecidos tingidos no Passo 2 e lavados a quente (TL=60 °C).

Tabela 36. Parâmetros resultantes do ensaio de resistência à tração nos tecidos tingidos no Passo 2 lavados à quente (TL=60 °C).

Parâmetros	Tecido não tingido	2-HEAF	2-HEAL	2-HDEAL	2-HEAAd	2-HDEAMa	2-HDEAAd	2-HEAG	2-HDEAG	Água
Pico máximo / (N)	141,26	134,40	165,79	118,70	125,57	155,98	140,28	125,57	124,59	138,32
Deslocamento / (mm)	60,94	72,45	81,25	69,69	69,01	92,08	75,83	75,78	71,82	95,05
Pico/Largura / (N/cm)	35,32	33,60	41,45	29,68	31,40	38,99	35,07	31,39	31,15	34,58
Alongamento %	121,88	144,90	162,50	139,38	138,02	184,16	151,66	151,56	143,64	190,10

4.5.2. Resistência à Fricção

Para análise da fixação do corante na fibra, foram realizados testes de resistência à fricção, utilizando um tecido de prova não tinto e alvejado. A refletância deste tecido foi medida antes (valor referente à linha tracejada) e após fricção (valores indicados pelas barras verticais). Não foi percebido desbote nos tecidos tingidos (análise visual), o que se comprovou através da perda insignificante de refletância (<10%) no tecido de prova, em todos os casos (Figuras 49-50).

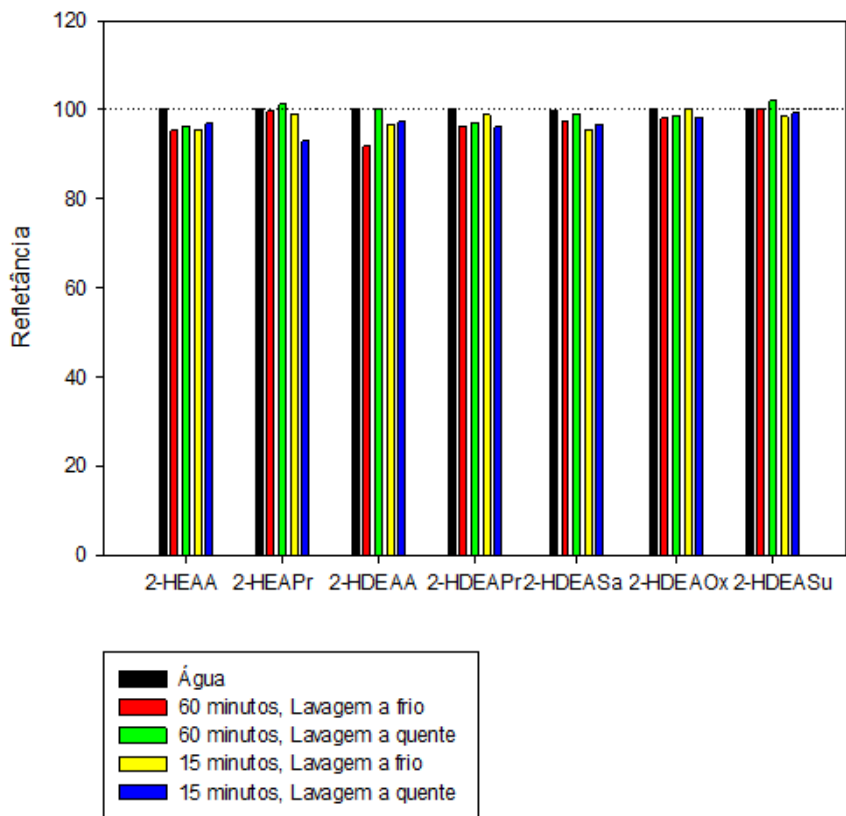


Figura 49. Análises de refletância dos tecidos de prova utilizados no teste de resistência à fricção dos tecidos tingidos no Passo 1.

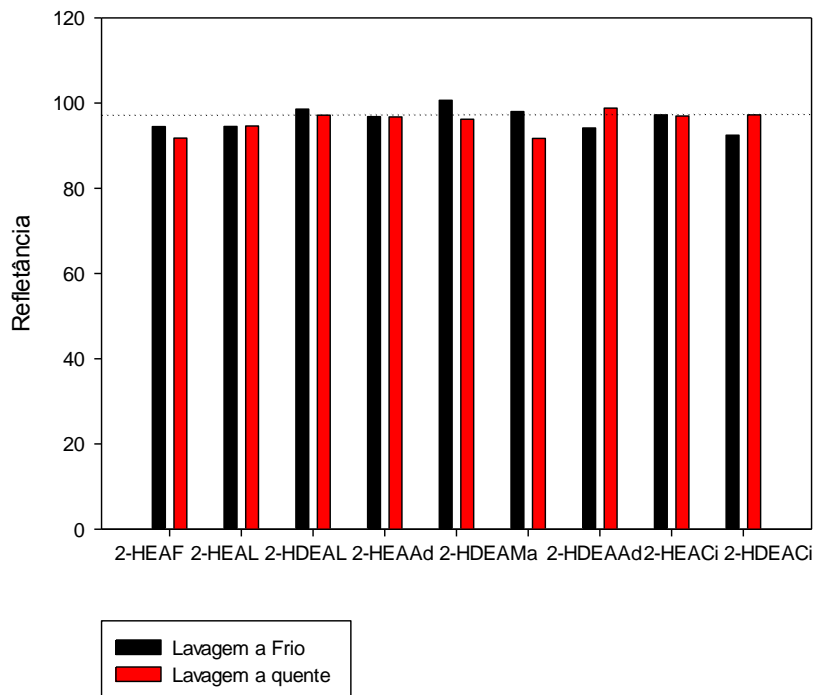


Figura 50. Análises de refletância dos tecidos de prova utilizados no teste de resistência à fricção dos tecidos tingidos no Passo 2.

4.5.3. Gramatura

As análises de gramatura permitem aferir sobre o ganho de massa nos tecidos tingidos. Essas medidas não são conclusivas devido às pequenas proporções de corante adsorvidos na amostra analisada (1cm²) e aos prováveis traços de líquidos iônicos práticos residuais neste tecido. Além disso, fatores como umidade do ar e poeira retidos no tecido interferem no peso final. Desta forma, as análises de gramatura são apenas complementares às análises de força colorística, confirmando, em alguns casos, a maior retenção de corante, através do maior ganho de massa, para as amostras que apresentaram maiores resultados de K/S.

Tabela 37. Gramatura (g/cm²) dos tecidos tingidos no Passo 1 em comparação com o tecido não tingido.

Tempo de Tingimento / (min)	Lavagem	Tecido não tingido	Água	2-HEAA	2-HEAPr	2-HDEAA	2-HDEAPr	2-HDEASa	2-HDEAOx	2-HDEASu
15	1 °C		0,0185	0,0182	0,0189	0,0175	0,0186	0,0176	0,0174	0,0183
15	60 °C	0,018	0,0175	0,0177	0,0183	0,0189	0,0179	0,0171	0,0181	0,0175
60	1 °C	6	0,0188	0,0168	0,0177	0,0176	0,0181	0,0171	0,0181	0,0175
60	60 °C		0,0178	0,0177	0,0184	0,0165	0,0168	0,0179	0,0174	0,0193

Tabela 38. Gramatura (g/cm²) dos tecidos tingidos no Passo 2 em comparação com o tecido não tingido.

Lavagem	Tecido não tingido	Água	2-HEAF	2-HEAL	2-HDEAL	2-HEAAAd	2-HDEAMa	2-HDEAAd	2-HEACi	2-HDEACi
1 °C	0,0186	0,0144	0,0168	0,0137	0,0162	0,0144	0,0153	0,0144	0,0136	0,0127
60 °C		0,0144	0,0168	0,0176	0,0138	0,0141	0,0133	0,0146	0,0145	0,0154

5. Conclusões

Como conclusões do trabalho apresentado, podem-se indicar os seguintes pontos principais:

1) Síntese de uma coleção de novos líquidos iônicos próticos

Neste trabalho foram sintetizados e identificados instrumentalmente (NMR e FTIR), um total de 13 líquidos iônicos próticos (2-Hidróxi Etanolamina propionato (2-HEAPr), 2-Hidróxi Etanolamina lactato (2-HEAL), 2-Hidróxi Dietanolamina acetato (2-HDEAA), 2-Hidróxi Dietanolamina propionato (2-HDEAPr), 2-Hidróxi Dietanolamina lactato (2-HDEAL), 2-Hidróxi Dietanolamina salicilato (2-HDEASa), 2-Hidróxi Etanolamina adipato (2-HEAAAd), 2-Hidróxi Dietanolamina oxalato (2-HDEAOx), 2-Hidróxi Dietanolamina maleato (2-HDEAMa), 2-Hidróxi Dietanolamina succinato (2-HDEASu), 2-Hidróxi Dietanolamina adipato (2-HDEAAAd), 2-Hidróxi Etanolamina citrato (2-HEACi) e 2-Hidróxi Dietanolamina citrato (2-HDEACi)). Não há registro bibliográfico prévio na literatura científica destes compostos, nem caracterização ou uso aplicado conhecido até a data.

O deslocamento dos sinais observados a partir da análise de ressonância magnética nuclear evidenciou a presença de grupos amina (indicado por um singlete em aproximadamente δ 8 ppm) em todos os compostos, além de grupos específicos (metila, carboxilato, Hidróxila etc). Nos espectros de FTIR, a banda observada no range entre (2400 e 3500) cm^{-1} confirmam a presença de estruturas nitrogenadas e a banda ampla situada em 1500 cm^{-1} aproximadamente, descreve a interação do grupo carbonilo com N-H, estruturas todas elas próprias dos líquidos iônicos próticos sintetizados.

2) Medição de propriedades termodinâmicas

Foram medidas como função de temperatura, a massa específica e a velocidade de transmissão do som de um total de 15 líquidos iônicos próticos. Só existem medições prévias bibliográficas pontuais de 2-Hidróxi Etanolamina formiato (2-HEAF), 2-Hidróxi Etanolamina acetato (2-HEAA) e 2-Hidróxi Etanolamina propionato (2-HEAPr) (Cota et al., 2007; Alvarez et al., 2010a; Kurnia et al., 2011a, 2011b; Kurnia e Mutalib, 2011; Taib et al., 2013) na literatura científica. Para os restantes sais, as medições apresentadas neste trabalho, são as primeiras realizadas experimentalmente.

Os valores medidos expressam a natureza de alta interação entre íons, mostrando valores extraordinariamente altos tanto de massa específica como de velocidade do som para fase líquida. Sempre, os compostos de alto peso molecular e natureza polieletrólítica (líquidos iônicos próticos com ânions oxalato, adipato, maleato, succinato e citrato), apresentam os maiores valores para as propriedades estudadas. Tanto a massa específica quanto a velocidade do som apresentam uma tendência decrescente com temperatura, devido a uma maior cinética iônica.

3) Teste de modelos termodinâmicos para estimação de massa específica e velocidade do som

Testaram-se os modelos de equação de estado de Rackett e Rackett modificado por Spencer e Danner (Rackett, 1970; Spencer and Danner, 1972) e uma simplificação da equação de Nasrifar–Moshfeghian (Mchaweh et al., 2004) para estimação da massa específica dos líquidos iônicos próticos.

Para velocidade do som se usou a Collision Factor Theory (CFT) (Gonzalez et al., 2001), que é dependente dos fatores de colisão entre as moléculas ou íons. Todos os modelos foram desenhados para moléculas covalentes. O fato também de o modelo de estimação de ponto crítico (Valderrama e Robles, 2007) ter como base de dados para cálculo dos parâmetros internos do modelo unicamente valores estruturais de líquidos iônicos apróticos, justifica que os resultados obtidos só amostrem uma concordância qualitativa, em termos gerais.

4) Teste de líquidos iônicos próticos como meio de tingimento para tecidos de algodão

Foram testados em diversas condições de tempo de solubilização, temperaturas e tempo de lavagem, e tempo de contato para transferência de corante, um conjunto de 15 líquidos iônicos próticos. Os resultados de tingimento de fibra de algodão foram analisados, de acordo a normas ABNT, em termos de força colorística, resistência da fibra à tração e à fricção e gramatura.

Os dados experimentais obtidos permitem concluir que:

4.1. Em termos gerais, os líquidos iônicos testados, por extensão o meio de tingimento iônico prótico, igualam a capacidade do meio aquoso de atingir qualidade no processo de beneficiamento de tecido de algodão com o corante reativo testado (Yellow Sidercron).

4.2. Tingimentos realizados nas condições de processo do Passo 2 apresentaram melhores resultados em termos de força colorística (K/S). Nestas condições, nos casos de tecidos lavados a frio, apresentaram maiores intensidades colorísticas os tingidos em 2-HEAF, 2-HEAPR e 2-HEAAAd, nesta ordem, superando estes os maiores valores de K/S alcançados para os tecidos tingidos em meio aquoso. No caso dos tecidos tingidos a quente, apresentaram melhores resultados que tecidos tingidos em água os tingidos em 2-HEAF, 2-HEAA, 2-HEAPr, 2-HEAAAd, 2-HEAL, 2-HDEAAAd, 2-HDEACi, 2-HEACi, 2-HDEAOx e 2-HDEAMa, nesta ordem. Este fato aponta para a maior capacidade dos LIPs indicados, em relação à água, na fixação de corante na fibra, visto que quando os tecidos são submetidos à lavagem em altas temperaturas, o corante não fixado é mais facilmente extraído do tecido.

4.3. Foram comprovados os reduzidos tempo e número de etapas de lavagem necessários para remoção da totalidade de líquido iônico prótico e corante residuais do tecido, uma vez tingido. Este fato destaca as baixíssimas quantidades de água necessárias para o processo de eliminação de líquido iônico prótico e corante residuais, ressaltando a economia do processo e o caráter altamente sustentável do procedimento.

4.4. Se conferiu como a lavagem do tecido deve ser feita preferivelmente em temperatura baixa, para retirar o líquido iônico prótico sem prejudicar a fixação do corante, com uma importante economia de energia neste procedimento, a nível industrial.

4.5. Se conferiu que os tempos maiores de solubilização e contato na etapa de mistura tecido + meio de tingimento, melhoram a qualidade final do produto. Este fato não necessariamente obriga a altos tempos de residência do tecido no reator de tingimento, podendo o preparo do meio iônico ser feito em uma etapa de solubilização preliminar.

4.6. Os testes de resistência do tecido à tração indicaram um ganho de elasticidade (representado pelo Alongamento %) nos tecidos lavados a frio e tingidos durante 60 minutos em 2-HDEAA e 2-HDEASa (Passo 1), e em 2-HEAF, 2-HEAL, 2-HDEAL, 2-HEAAAd e 2-HDEACi (Passo 2), percebido tanto em relação ao tecido não tingido, quanto ao tingido em água nas mesmas condições.

4.7. Os testes de resistência à fricção confirmaram a hipótese de maior fixação do corante na fibra para os tecidos tingidos durante 60 minutos e lavados a frio. O tecido de prova utilizado nos ensaios de amostras tingidas durante 15 minutos e lavados a quente apresentaram uma pequena perda de refletância, o que indica que com a fricção, houve desbote. Contudo, esta perda de refletância indicada nas análises espectrométricas não apresentou valores significativos, e não foi percebido visualmente nenhum manchamento no tecido de prova. Neste caso, todos os tecidos tingidos nos Passos 1 e 2, tanto em meio iônico quanto aquoso, apresentaram solidez da cor à fricção.

4.8. Os testes de gramatura indicaram maior ganho de massa por unidade de área em tecidos tingidos durante 60 minutos, pelos líquidos iônicos 2-HEAF, 2-HEAPr, 2-HEAL, 2-HDEASu, 2-HDEAL, 2-HDEAMa, 2-HEACi e 2-HDEACi, em relação aos tecidos tingidos em água nas mesmas condições. A gramatura dos tecidos tem um grande interesse comercial, visto que a venda por peso demanda menos volume de material no caso de tecidos densos. Portanto, esta propriedade indica não só a retenção de corante no material, como o valor agregado ao tecido tingido com os líquidos iônicos próticos indicados.

6. Perspectivas para Trabalhos Futuros

Este trabalho se apresenta como um importante avanço dentre as pesquisas que visam a redução do impacto ambiental causado pelos processos de beneficiamento têxtil. Diversos projetos tem sido desenvolvidos com este intuito, como estudos voltados para a redução do uso de água na indústria têxtil através de tingimentos em CO₂ supercrítico (Cardozo-Filho et al., 2014), degradação de corantes residuais (Kavitha et al., 2014; Singh et al., 2015) ou estudos voltados para a aplicação de líquidos iônicos apróticos no tingimento de fibras naturais e sintéticas, como um projeto desenvolvido pelo Belgian Textile Research Centre entre Junho-2012 e Maio-2014. Entretanto, a proposta tema desta dissertação se diferencia destas citadas pelo seu baixo custo de aplicação, ganho de qualidade tintorial e redução na geração de efluentes gerados.

Como sugestão para trabalhos futuros, estão a otimização das condições de tingimento propostas (diminuição do tempo de contato corante-fibra e redução do gasto de água e energético nas etapas de lavagem), a realização de testes do uso de líquidos iônicos

práticos como meio de tingimento de fibras sintéticas, e o estudo do potencial toxicológico do contato de tecidos tingidos em meio iônico com a pele humana.

Referências Bibliográficas

ABDI, Estudo prospectivo setorial: têxtil e confecção / agencia brasileira de desenvolvimento industrial. Brasilia, 2010. Disponível em: <http://www.abdi.com.br/Estudo/Estudo%20Prospectivo%20Setorial%20T%C3%Aaxtil%20e%20Confec%C3%A7%C3%A3o.pdf>

ABIT - Associação Brasileira da Industria Têxtil e de Confecção. Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Junho de 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf>. Acesso em: 26 de Fevereiro de 2015.

ABRAPA - Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. Disponível em: http://www.abrapa.com.br/noticias/Paginas/Algodao-a-excelencia-da-pluma-brasileira_.aspx. Acesso em: 24 de Fevereiro de 2015

Al-Ghouti, M.A., Khraished, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal Environmental Management*, v. 69, p. 229-238, 2003.

Allen, E.H., Goldfinger, G., The change in color of textile samples upon immersion in water, *Textile Chemist and Colorist Journal*, v. 3(12), pp. 53-56, 1971.

Almeida, C.A., Costa, W.F., Nozaki, J., Oliveira, C.C., Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis. *Analytical Sciences*, v. 22, p. 01-04, 2006.

Alvarez, V.H., Iglesias, M., Dosil, N., Gonzalez-Cabaleiro, R., Martin-Pastor, M., Mattedi, S., Navaza, J.M., Brønsted ionic liquids for sustainable processes: Synthesis and physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 625-632, 2010a.

Alvarez, V.H., Mattedi, S., Aznar, M., Iglesias, M., Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxyethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, p. 997-1010, 2011.

Alvarez, V.H., Mattedi, S., Martin-Pastor, M., Aznar, M., Iglesias, M., Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. *Fluid Phase Equilibria*, v. 299(1), p. 42-50, 2010b.

Bach, E.; Cleve, E.; Schollmeyer, E, Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology-an overview. *Review of progress in coloration*, v. 32, p. 88-102, 2002.

Barredo-Damas S., Alcaina-Miranda, M.I., Bes-Pia, A., Iborra-Clar, M.I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J.A., Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, v. 250, p. 623–628, 2010.

Bondi, A., Van Der Waals volumes and radii. *Journal of Physical Chemistry*, v. 68, p. 441-451, 1964.

Cardozo-Filho, L. , Mazzer, H.R., Santos, J.C., Andreus, J, Feihmann, A.C., Beninca, C., Cabral, V.F., Zanoelo, E.F., Dyeing of polyethylene terephthalate fibers with a disperse dye in supercritical carbon dioxide, v. 84 (12), p. 1279-1287, 2014.

Cerón-Rivera, M., Davila-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. *Chemosphere*, v. 55, p. 1-10, 2004.

Choudhury, A.K.R., Green Chemistry and the Textile Industry. *Textile Progress*, v. 45, p. 3–143, 2013.

Cieniecka-Roslonkiewicz, A., Sas, A., Przybysz, E., Morytz, B., Syguda, A., Pernak, J., Ionic liquids for the production of insecticidal and microbicidal extracts of the fungus *Cantharellus Cibarius*. *Chemistry and Biodiversity*, v. 4, p. 2218-2224, 2007.

Cisneros, R.L., Espinoza, A.G., Litter, M.I., Photodegradation of an azo dye of Textile Industry. *Chemosphere*, v. 48, p. 393-399, 2002.

Corrêa Jr., B., Furlan, L.T., Redução do consumo de água e da vazão de efluentes através do gerenciamento das fontes e reutilização de águas – a experiência de Paulínia. *Petro & Química*, v. 251, p. 72-78, 2003.

Cota, I., Gonzalez-Olmos, R., Iglesias, M., Medina, F., New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, thermodynamics and catalytic activity in aldol condensations. *Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 12468-12477, 2007.

Cota, I., Medina, F., Gonzalez-Olmos, R., Iglesias, M., Alanine-supported protic ionic liquids as efficient catalysts for aldol condensation reactions. *Comptes Rendus Chimie*, v. 17, p. 18-22, 2014.

De Moraes, S. A. L., Nascimento, E. A., Melo, D. C., Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood part I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. *Revista Árvore*, v. 29, 2005.

De Souza, R.L., de Faria, E.L.P., Figueiredo, R.T., Freitas, L.D.S., Iglesias, M., Mattedi, S., Zanin G.M., dos Santos, O.A.A., Coutinho, J.A.P., Lima, A.S., Soares, C.M.F., Protic ionic liquid as additive on lipase immobilization using silica sol-gel. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 52, p. 141-150, 2013.

Dellamatrice, P.M, Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da estação de tratamento de águas de residuárias de Americana, SP. Tese de Doutorado, São Paulo, 2005.

Demirbas, A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1-9, 2009.

Dos Santos, R.F., Falcade, T., Antonini, L.M., Ortega, V., Mattedi, S., Iglesias, M., Malfati, C.F., Corrosión de líquidos iónicos (LI) sobre acero al carbón A285 [Ionic Liquids (IL) corrosion on A285 carbon steel], v. 81 (184), p. 122-128, 2014.

Du, Y.Y.; Tian, F.L., Protic acidic ionic liquids promoted formation of 1,5-benzodiazepines: remarkable effects of cations and anions on their performances. *Journal of Chemical Research*, v. 8, p. 486-489, 2006.

El-Desoky, H., Ghoneim, M.M., Zidan, N.M. Decolorization and degradation of Ponceau azo-dye in aqueous solutions by the eletrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*, v. 264, p. 143-150, 2010.

Espinosa-Marzal, R.M., Arcifa, A., Rossi, A., Spencer, N.D., Ionic liquids confined in hydrophilic nanocontacts: Structure and lubricity in the presence of water. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 6491-6503, 2014.

Feng, W., Nansgenb, D., Helen, H., Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 41, p. 1233-1238, 2000.

Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environmental International*, v. 30, p. 953-971, 2004.

Garga, V.K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R., Basic dye (Methylene Blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments*, v. 63, p. 243-250, 2004.

Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K., Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, v. 52, p. 69-78, 2002.

Gomes, E. S.; Assunção, J. C. C.; Ferreira, D. A.; Monte, F. J. Q. Síntese e aplicação de corantes têxteis. Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica (CONNEPI), 5, 2010, Maceió.

Gonzalez, C., Iglesias, M., Lanz, J., Marino, G., Orge, B., Resa, J.M., Temperature influence on refractive indices and isentropic compressibilities of alcohol (C2-C4) + olive oil mixtures. *Journal of Food Engineering*, v. 50, p. 29-40, 2001.

Gorini, A. P. F. Panorama do setor têxtil no brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas. *BNDES Setorial*, v. 12, p. 17-50, 2000.

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, p. 22479-22487, 2006.

Guaratini, C.C.I., Zanoni M.V.B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

Herek, L.C.S., Hori, C.E., Reis, M.H.M., Bergamasco, R., Tavares, C.R.G., Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. *Ceramics International*, v. 38, p. 951-959, 2012.

Hough, W.L., Smiglak, M., Rodriguez, H., Swatloski, R.P., Spear, S.K., Daly, D.T., Pernak, J., Grisel, J.E., Carliss, R.D., Soutullo, M.D., Davis, J.H., Rogers, R.D., The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*, v. 31, p. 1429-1436, 2007.

IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans . Chromium, Nickel and Welding, v. 49, 1990.

Iglesias, M., Torres, A., Gonzalez-Olmos, R., Salvatierra, D., Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p. 119-133, 2008.

Iglesias, M., Gonzalez-Olmos, R., Cota, I., Medina, F., Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 802-808, 2010.

Khavita, S. R., Umadevi, M., Janani, S. R., Balakrishnan, T., Ramanibai, R., Fluorescence quenching and photocatalytic degradation of textile dyeing waste water by silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 127, p. 115-121.

Koh, J. Textile Dyeing. Dyeing with disperse dyes, Ed. Peter J. Hauser (2011).

Kroeff S. M.T., Teixeira F.G., Contexto industrial têxtil brasileiro e as prospecções para a pesquisa científica. 1^o CIMODE, 1st International Fashion and Design Congress, 2012.

Kurnia, K.A., Mutalib, M.I.A., Murugesan, T., Ariwahjoedi, B., Physicochemical properties of binary mixtures of the protic ionic liquid bis(2-hydroxyethyl)methylammonium formate with methanol, ethanol, and 1-propanol. *Journal of Solution Chemistry*, v. 40, p. 818-831, 2011.

Kurnia, K.A., Ariwahjoedi, B., Mutalib, M.I.A., Murugesan, T. Density and excess molar volume of the protic ionic liquid bis(2-hydroxyethyl)ammonium acetate with alcohols. *Journal of Solution Chemistry*, v. 40, p. 470-480, 2011.

Kurnia, K.A., Mutalib, M.I.A., Densities and viscosities of binary mixture of the ionic liquid bis(2-hydroxyethyl)ammonium propionate with methanol, ethanol, and 1-propanol at $T = (293.15, 303.15, 313.15, \text{ and } 323.15)$ K and at $P = 0.1$ MPa. *Journal of chemical engineering data*, v. 56, p. 79 – 83, 2011.

Ladchumananandasivam, R., *Processos químicos têxteis: tingimento têxtil*. Apostila. UFRN, Natal-RN, Brasil, Vol. I, 2ª Edição, 2008.

Liu, J.F., Jonsson, J.A., Jiang, G.B., Application of ionic liquids in analytical chemistry. *Trac-trends in Analytical Chemistry*, v. 24, p. 20-27, 2005.

Markusson, H., Belieres, J.P., Johansson, P., Angell, C.A., Jacobsson, P., Prediction of macroscopic properties of protic ionic liquids by ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, p. 8717-8723, 2007.

Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Borjesson, L., Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., Ohno, H., Physical properties of proton conducting membranes based on a protic ionic liquid. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, p. 12462-12467, 2007.

Mattedi, S., Carvalho, P.J., Coutinho, J.A.P., Alvarez, V.H., Iglesias, M., High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, p. 224 -230, 2011.

Mchaweh, A., Alsaygh, A., Nasrifar Kh., Moshfeghian, M., A simplified method for calculating saturated liquid densities. *Fluid Phase Equilibria*, v. 224, p. 157-167, 2004.

Metlen, A., Mallick, B., Murphy, R.W., Mudring, A.V., Rogers, R.D., Phosphonium chloromercurate room temperature ionic liquids of variable composition. *Inorganic Chemistry*, v. 52, p. 13997-14009, 2013.

Moran, C., Hall, M.E., Howell, R., Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v. 113, p. 272-274, 1997.

Moreira, D.N., Fresno, N., Pérez-Fernández, R., Frizzo, C.P., Goya, P., Marco, C., Martins, M.A.P., Elguero, J., Brønsted acid-base pairs of drugs as dual ionic liquids: NMR ionicity studies. *Tetrahedron*, v. 71, p. 676-685, 2015.

Nobbs, J.H. Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, v. 15. p. 66-75, 1985.

Noda, A., Susan, A.B., Kudo, K., Mitsushima, S., Hayamizu, K., Watanabe, M., Bronsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 4024-4033, 2003.

Oliveira, J. S., *Caracterização, Extração e Purificação por Cromatografia de Compostos de Urucum (Bixa orellana L.)*. Tese de Doutorado, UFSC/PPEQ, Florianópolis-SC, 2005.

Pelissaro D., 2009. Relatório de estagio supervisionado realizado no setor laboratorio quimico da empresa têxtil Renauxview S.A.. Disponível em: http://www.bc.furb.br/docs/RE/2009/347256_1_1.pdf

Peric, B., Martí, E., Sierra, J., Cruañas, R., Iglesias, M., Garau, M.A., Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids. *Environmental Toxicology Chemistry*, v. 30, p. 2802-2809, 2011.

Peric, B., Sierra, J., Martí, E., Cruañas, 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*, v. 261, p. 99-105, 2013.

Peric, B., Sierra, J., Martí, E., Cruañas, R., Garau, M.A., Quantitative structure-activity relationship (QSAR) prediction of (eco)toxicity of short aliphatic protic ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 115, p. 257-262, 2015.

Petkovic, M., Seddon, K.R., Rebelo, L.P.N., Silva Pereira, C, Ionic Liquids: A pathway to enviromental acceptability. *Chemical society Reviews*, v. 40, p. 1383-1403, 2011.

Rackett, H.G., Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 15, p. 514-517, 1970.

Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., Organic solvents, Quarta edição. Physical Properties and Methods of Purification, Wiley Interscience, New York, 1986.

Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corn cob and barley husk. Environment International, v. 28, p. 29-33, 2002.

Saha N., Das, B., Apparent molar volumes of some symmetrical tetraalkylammonium bromides in acetonitrile at (298.15, 308.15, and 318.15 K). Journal of Chemical Engineering Data, v. 42, p. 227-229, 1997.

Sánchez, J., Martín, L.S., Os defeitos do tingimento: uma visão geral. Revista Química Têxtil, v. 75, p. 32-40, 2004.

Santana, C.M., Estudo da descoloração de corante têxtil em matrizes aquosas por meio de processos oxidativos avançados O_3-H_2O/UV e foto-Fenton. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Sawada, K., Takagi, T., Ueda, M., Solubilization of ionic dyes in supercritical carbon dioxide: a basic study for dyeing fiber in non-aqueous media. Dyes and Pigments, v. 60, p. 129–135, 2004.

Sawada, K., Ueda, M., Dyeing of protein fiber in a reverse micellar system. Dyes and Pigments, v. 58, p. 99–103, 2003.

SECTI, Secretaria de Ciência Tecnológica e Inovação. Plano de desenvolvimento do APL de Moda da Bahia. Maio de 2008. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1247146551.pdf> Acesso em: 22 de Fevereiro de 2015.

SENAI, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Teoria do tingimento. Brusque: Senai, 2001. p. 46.

Shamsi, S.A., Danielson, N.D., Utility of ionic liquids in analytical separations. Journal of Separation Science, v. 30, p. 1729-1750, 2007.

Singh, S., Chatterji, S., Nandini, P.T., Prasad, A.S.A., Rao, K.V.B., Biodegradation of azo dye Direct Orange 16 by *Micrococcus luteus* strain SSN2, v. 12 (7), p. 2161-2168.

Song, X.Y., New dyeing technologies using reactive dyes [part I]. *China Textile Leader*, v. 9, p. 108–110, 2007.

Souza, D. P. Aplicação do método da média no volume para simulação do tingimento de fios empacotados com corantes reativos. 2004. 196 f. Doutorado em Engenharia Química - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2004.

Spencer, C.F., Danner, R.P., Improved equation for prediction of saturated liquid density. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 17, p. 236-241, 1972.

Suryanto, B.H.R., Lu, X., Chan, H.M., Zhao, C., Controlled electrodeposition of cobalt oxides from protic ionic liquids for electrocatalytic water oxidation. *RSC Advances*, v. 3, p. 20936-20942, 2013.

Taib, M.M., Akbar, M.M., Murugesan, T., Densities, refractive index and excess properties of bis(2-hydroxyethyl) ammonium acetate ([bheaa]) + monoethanolamine + water system at temperatures from 303.15 to 353.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, v. 181, p. 121-126, 2013.

Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., Colour removal from a simulated dye wastewater using a twophase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, v. 35, p. 425-432, 2001.

Tigelaar, D.A., Waldecker, J. R., Peplowski, K.M., Kinder, J.D., Study of the incorporation of protic ionic liquids into hydrophilic and hydrophobic rigid-rod elastomeric polymers. *Polymer*, v. 47, p. 4269-4275, 2006.

Toledo, R.A.S., Tecnologia da Reciclagem. *Química Têxtil*, Março, p. 8-14, 2004.

Trindade, N. B.; Rossi, T.; Araújo, M. C.; Leite, A. S.; Rosa, J. M. Otimização de processo: estudo para a redução de água em tingimentos de algodão com pigmento urucum. *Congresso científico têxtil e de moda*, 2, 2014.

Tsui, S.M., Chu, W., Photocatalytic degradation of dye pollutants in the presence of acetone. *Water Science and Technology*, v. 44, p. 173-180, 2001.

Valderrama J.O., Robles, P.A., Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 1338-1344, 2007.

Valsaraj, K.T., *Elements of environmental engineering thermodynamics and kinetics*. Taylor & Francis INC. Edição 2009.

Wu, Q., Chen, H., Han, M.H., Wang, D.Z., Wang, J.F., Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Bronsted acidic ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 7955-7960, 2007.

Wu, Q., Dong, B.Q., Han, M.H., Zuo, Y.Z., Jin, Y., Synthesis and characterization of novel Bronsted acidic ionic liquids. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, v. 27, p. 2027-2031, 2007.

Yadav, L.D.S., Patel, R., Rai, V.K., Srivastava, V.P., An efficient conjugate hydrothiocyanation of chalcones with a task-specific ionic liquid. *Tetrahedron Letters*, v. 48, p. 7793-7795, 2007.

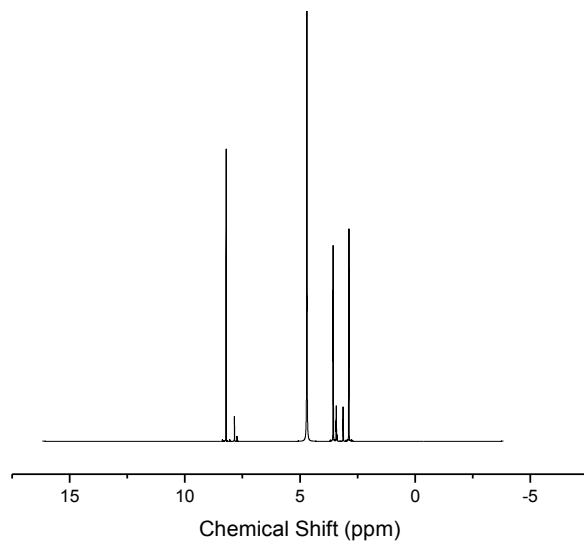
Yu, S.H., Ke, L., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y., Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments. *Environment International*, v. 31, p. 149-154, 2005.

Zhang, J.L., Han, B.X., Supercritical CO₂: continuous microemulsions and compressed CO₂-expanded reverse microemulsions. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 531-536, 2009.

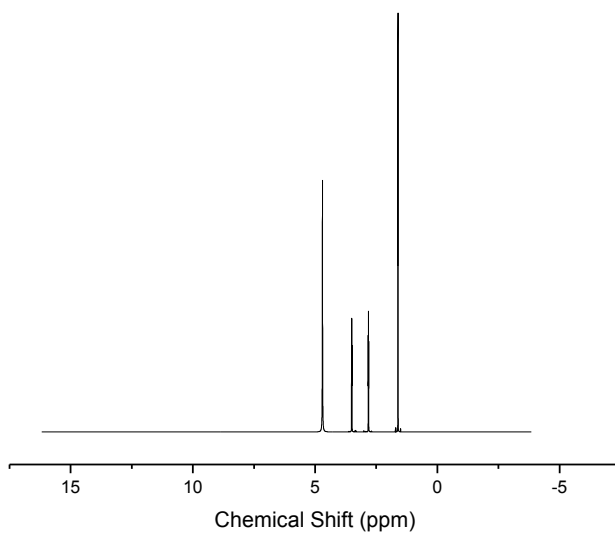
Zhao, D.B, Liao, Y.C., Zhang, Z.D., Toxicity of ionic liquids, *Clean-soil, Air, Water*, v. 35, p. 42-48, 2007.

Apêndices

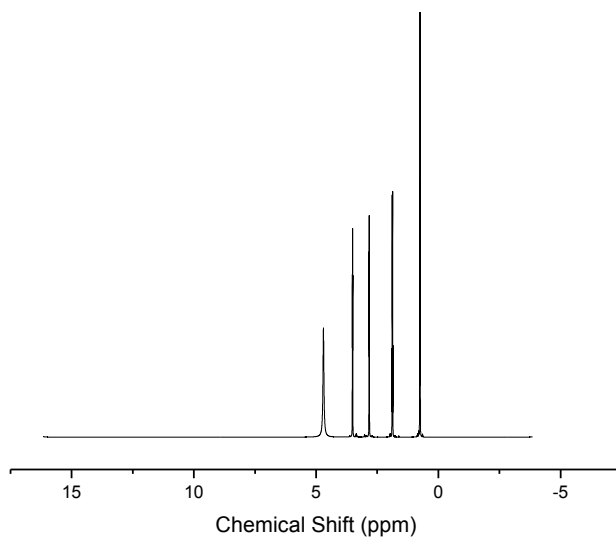
Apendice I - Espectros de NMR



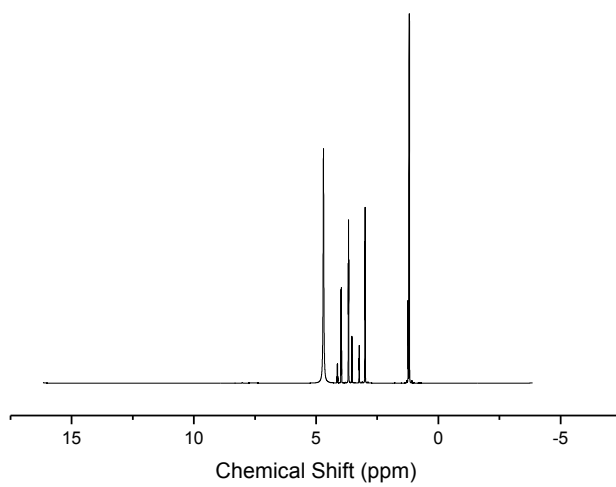
2-Hidróxi Etanolamina Formiato



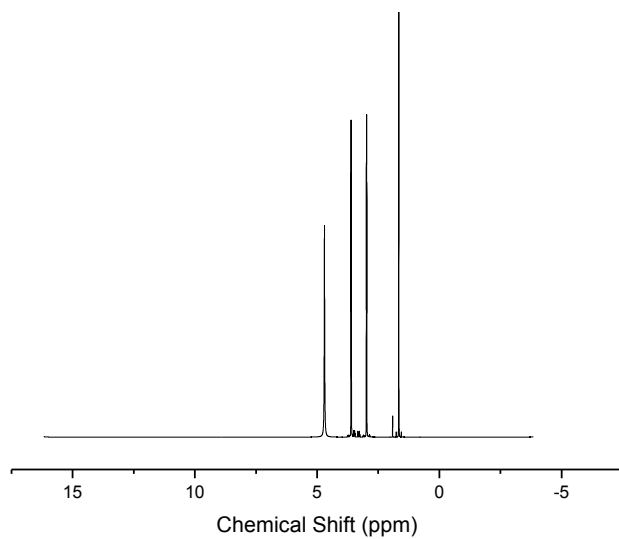
2-Hidróxi Etanolamina Acetato



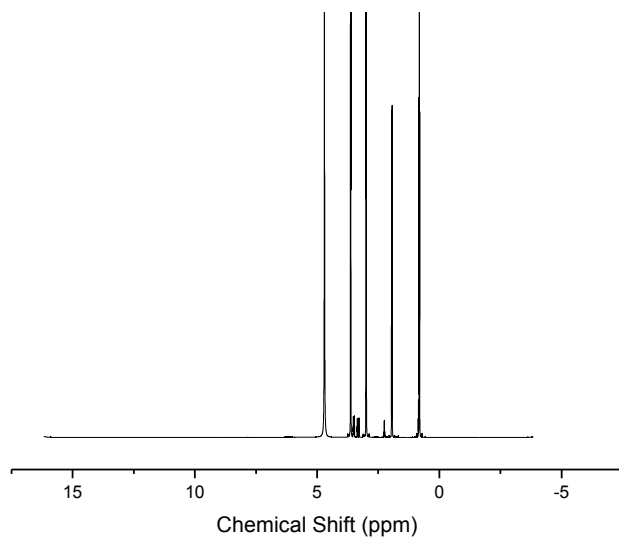
2-Hidróxi Etanolamina Propionato



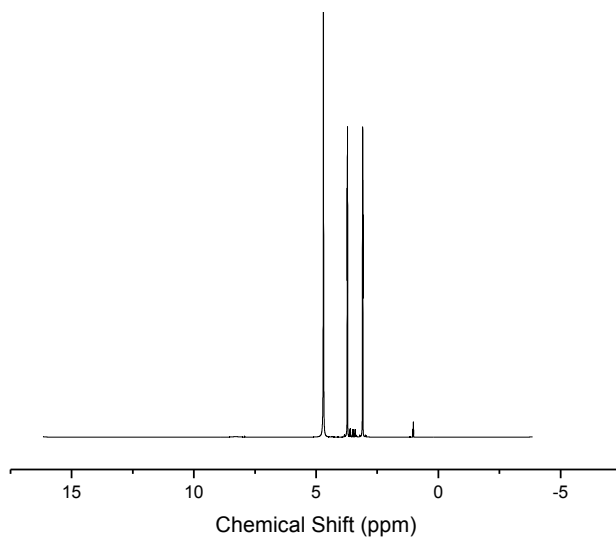
2-Hidróxi Etanolamina Lactato



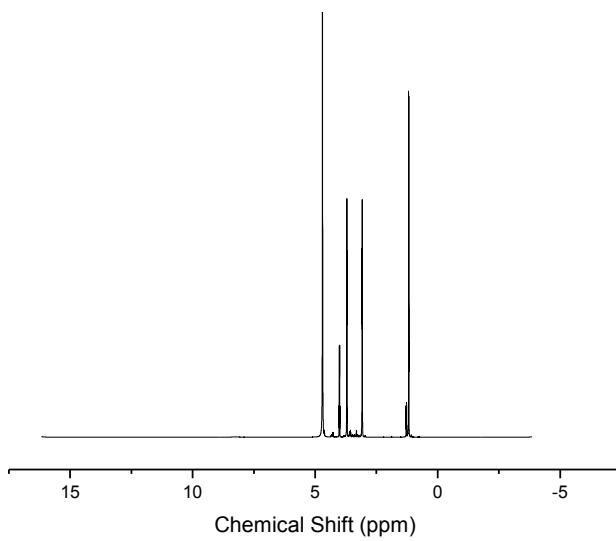
2-Hidróxi Dietanolamina Acetato



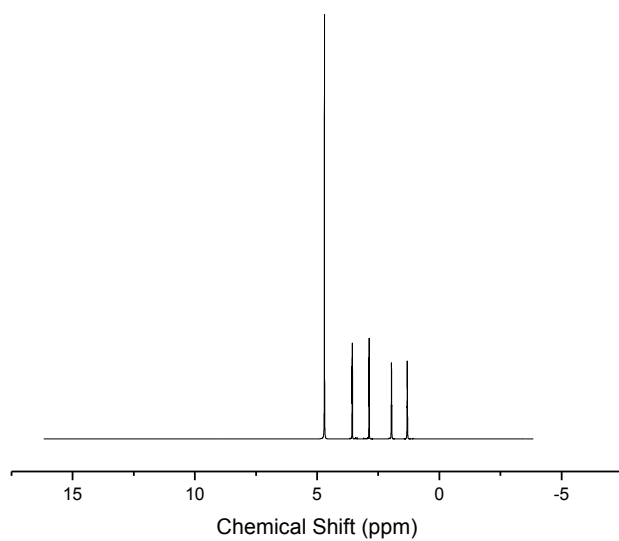
2-Hidróxi Dietanolamina Propionato



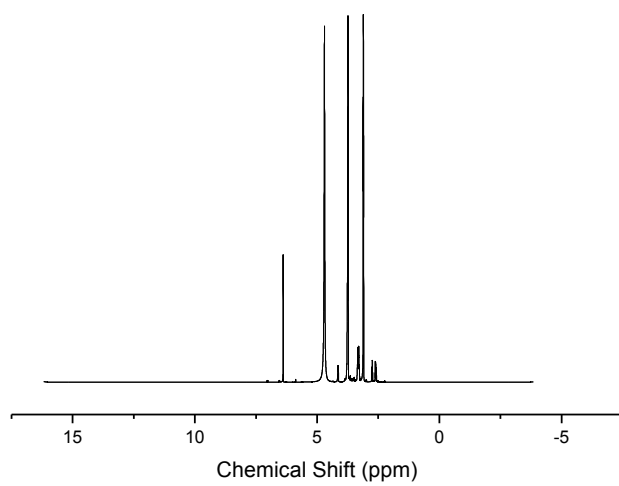
2-Hidróxi Dietanolamina Oxalato



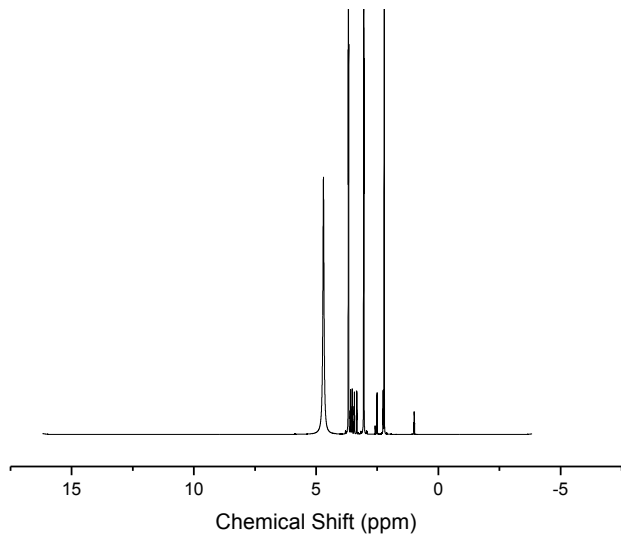
2-Hidróxi Dietanolamina Lactato



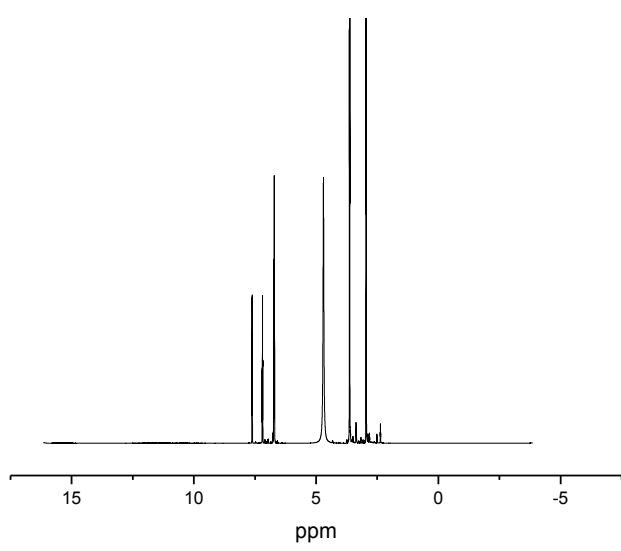
2-Hidróxi Etanolamina Adipato



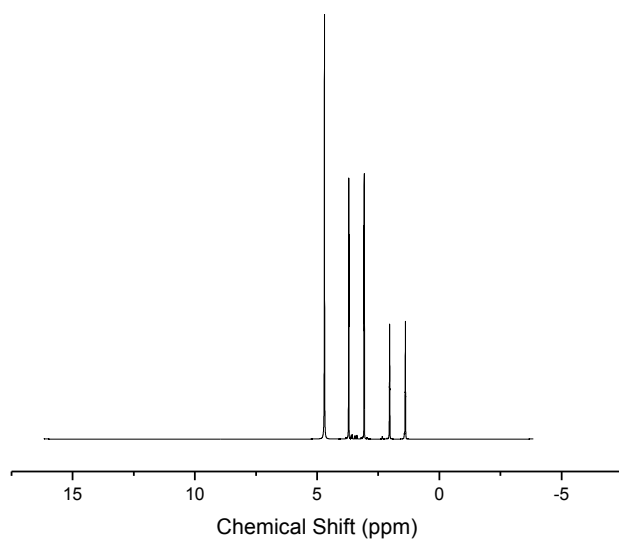
2-Hidróxi Dietanolamina Maleato



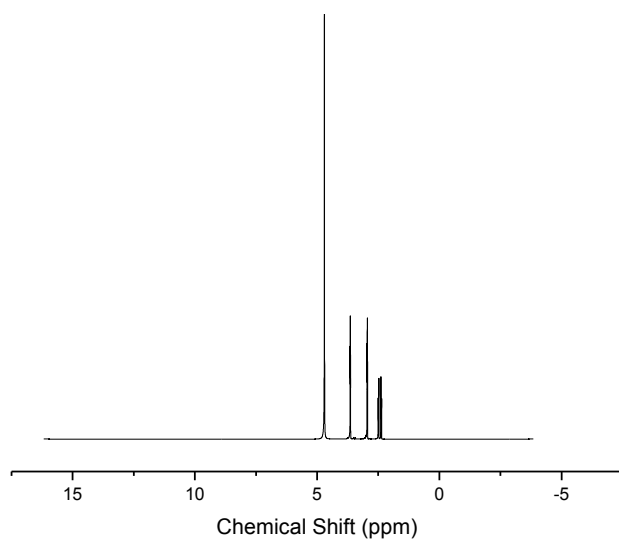
2-Hidróxi Dietanolamina Succinato



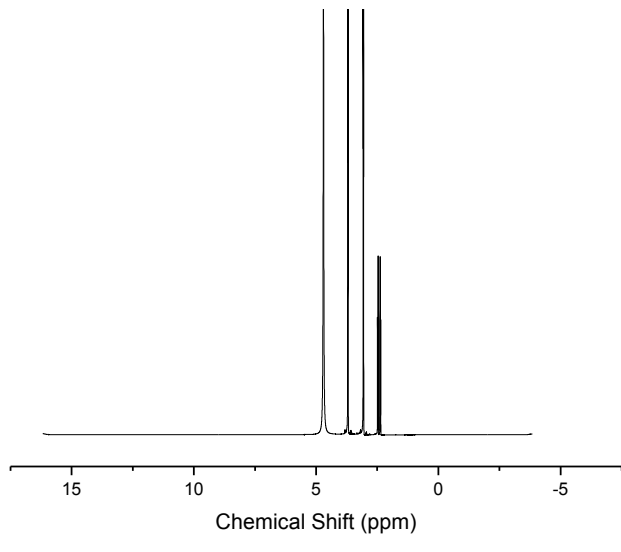
2-Hidróxi Dietanolamina Salicilato



2-Hidróxi Dietanolamina Adipato

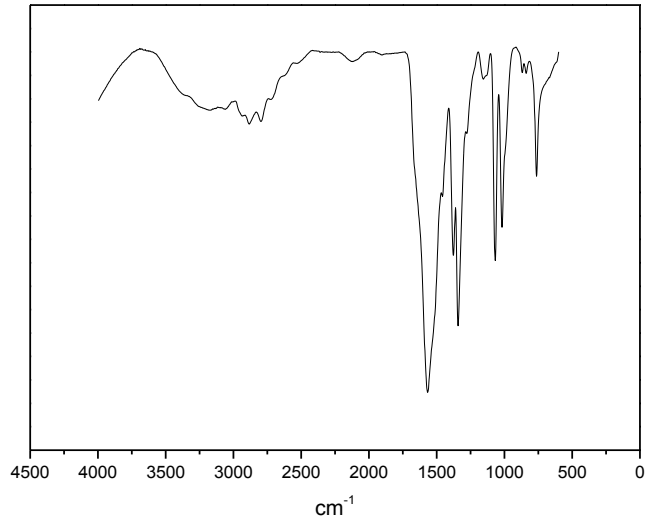


2-Hidróxi Etanolamina Citrato

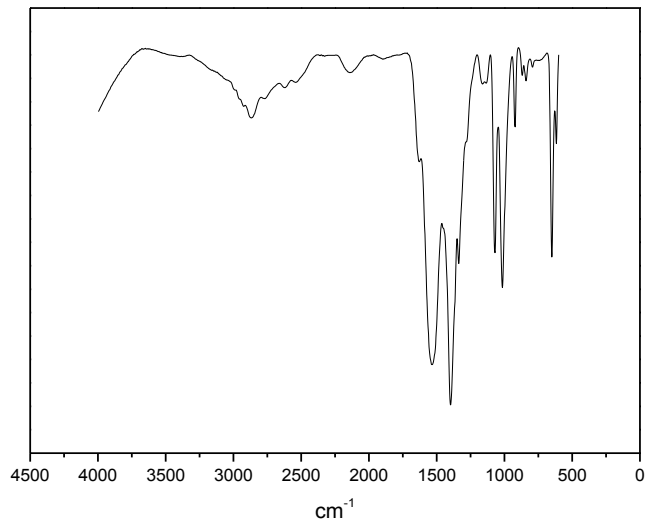


2-Hidróxi Dietanolamina Citrato

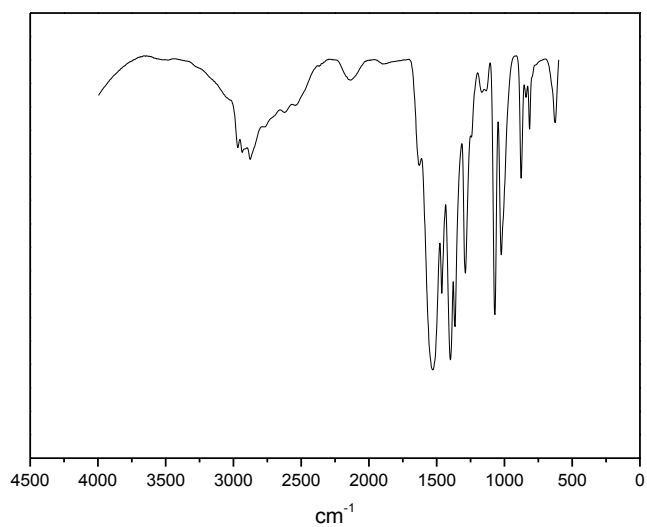
Apêndice II - Espectros de FTIR



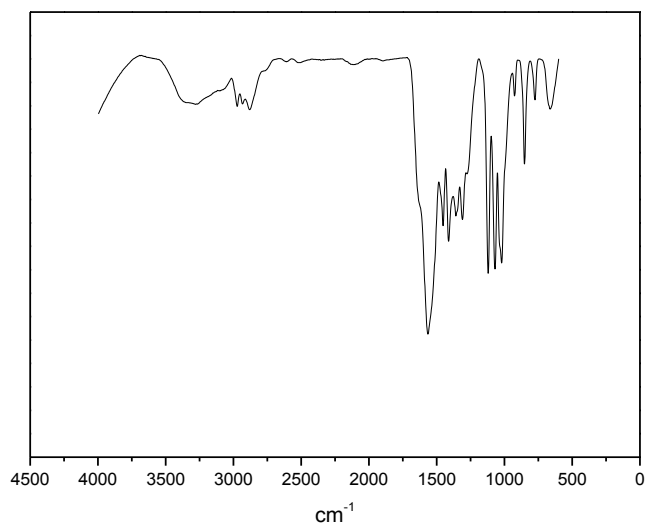
2-Hidróxi Etanolamina formiato



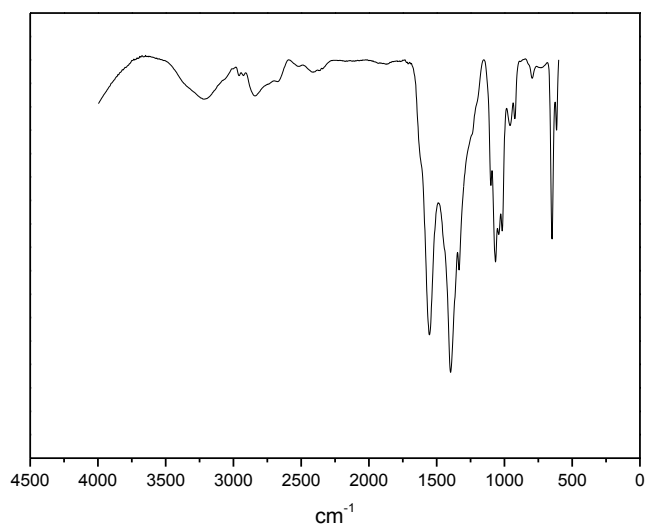
2-Hidróxi Etanolamina acetato



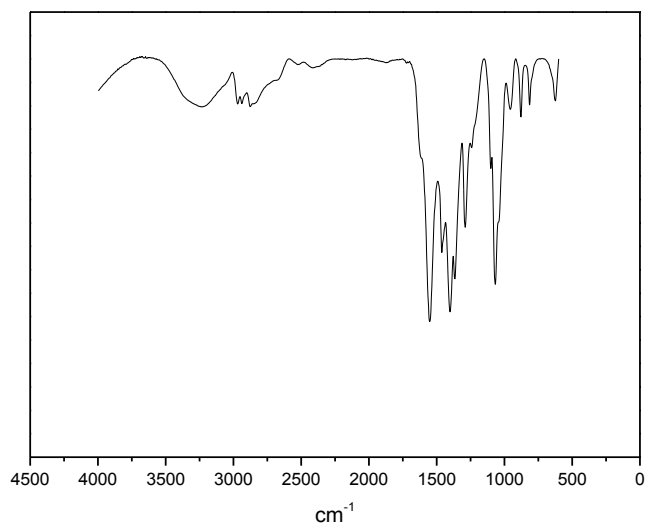
2-Hidróxi Etanolamina propionato



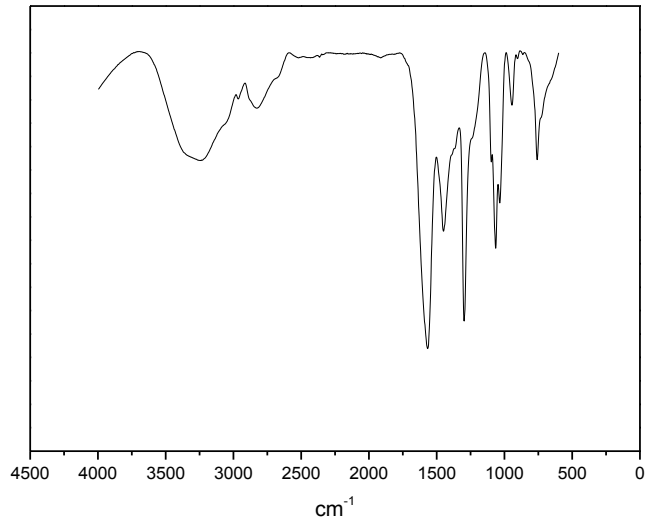
2-Hidróxi Etanolamina lactato



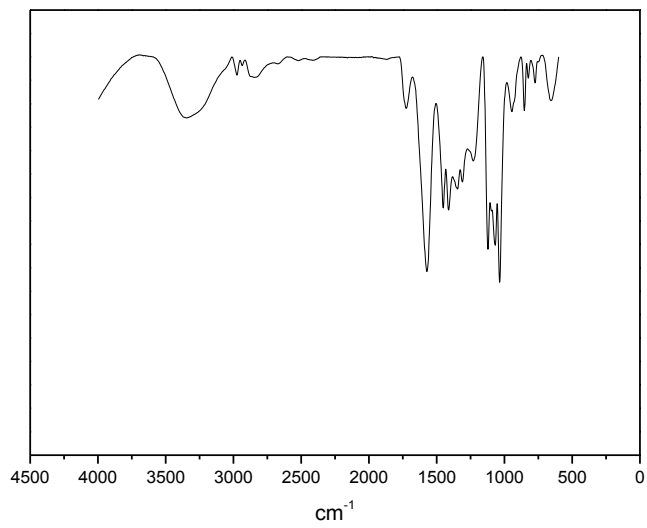
2-Hidróxi Dietanolamina acetato



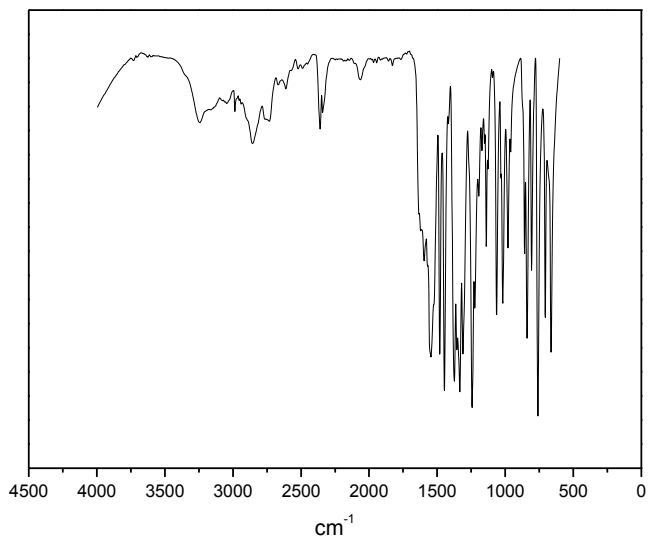
2-Hidróxi Dietanolamina propionato



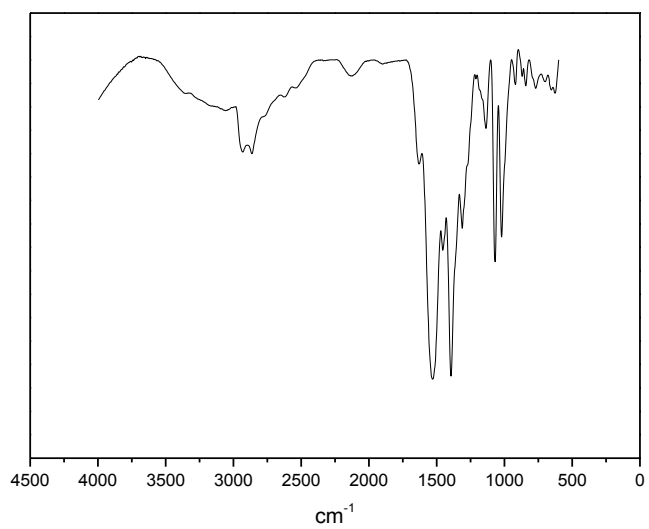
2-Hidróxi Dietanolamina oxalato



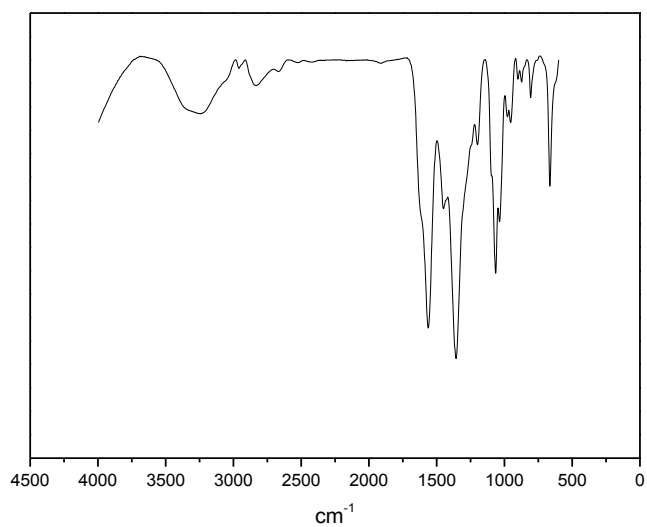
2-Hidróxi Dietanolamina lactato



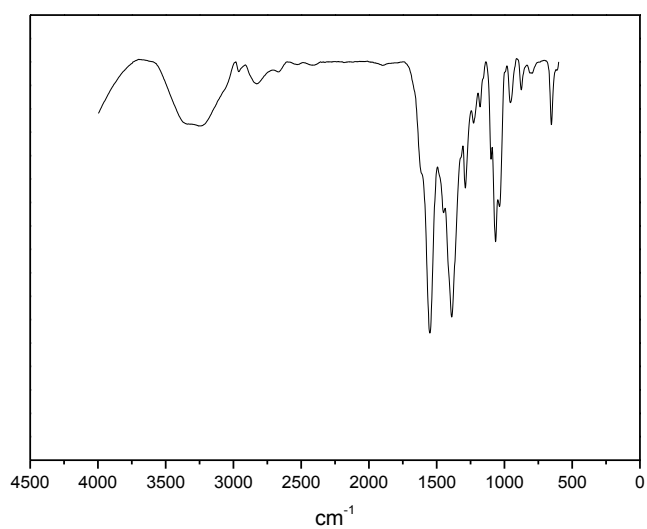
2-Hidróxi Etanolamina salicilato



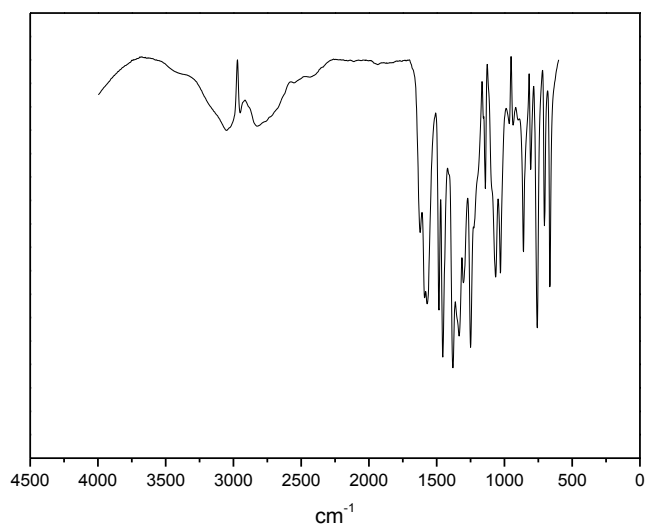
2-Hidróxi Etanolamina adipato



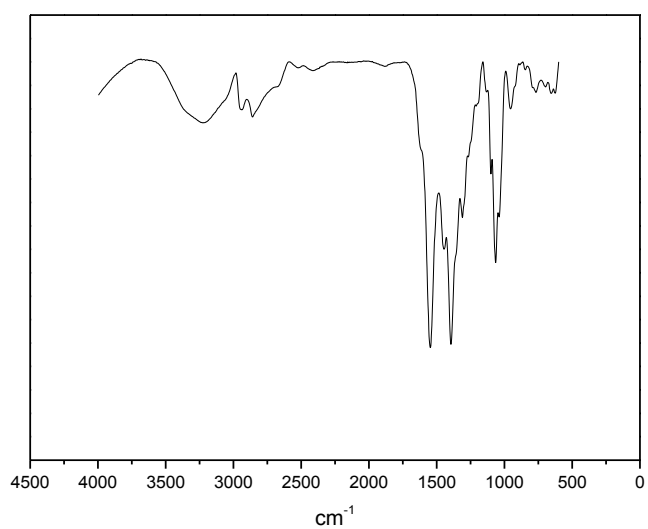
2-Hidróxi Dietanolamina maleato



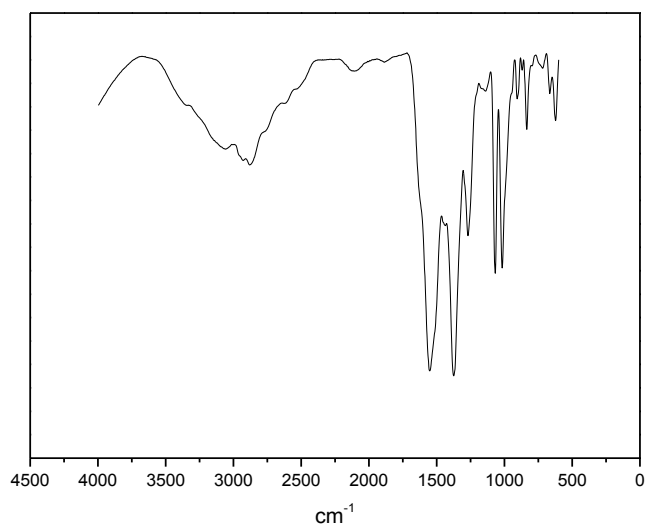
2-Hidróxi Dietanolamina succinato



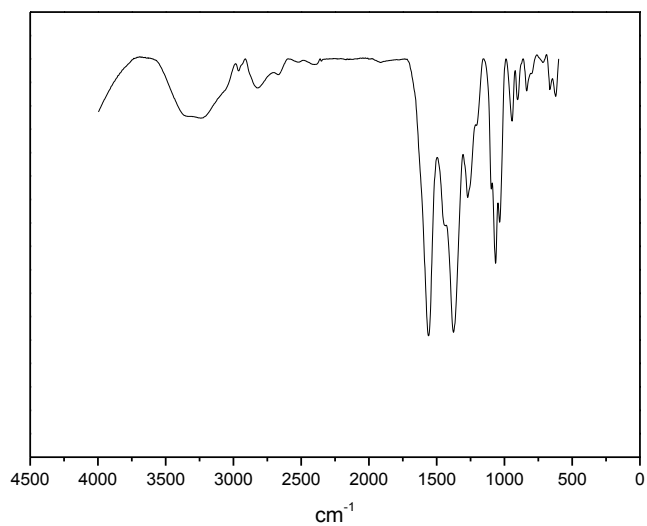
2-Hidróxi Dietanolamina salicilato



2-Hidróxi Dietanolamina adipato



2-Hidróxi Etanolamina citrato



2-Hidróxi Dietanolamina citrato

Apêndice III - Tabela de Dados Experimentais das Propriedades Termodinâmicas

Massas específicas (ρ) e velocidades do som (u) dos líquidos iônicos próticos no range de temperatura 20-50 °C

T (K)	2-HEAF		2-HEAA		2-HEAPr		2-HEAL	
	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)
20	1,180528	1846,65	1,151193	1805,53	1,095838	1652,14	1,216421	1893,41
20,5	1,180270	1846,02	1,150907	1803,98	1,095516	1650,57	1,216186	1892,40
21	1,180031	1845,39	1,150626	1802,48	1,095190	1649,01	1,215862	1890,17
21,5	1,179795	1844,81	1,150340	1800,96	1,094866	1647,47	1,215589	1888,19
22	1,179610	1844,34	1,150058	1799,49	1,094542	1645,94	1,215294	1886,43
22,5	1,179325	1843,64	1,149777	1798,02	1,094218	1644,40	1,215023	1884,78
23	1,179075	1843,09	1,149493	1796,57	1,093893	1642,89	1,214732	1883,13
23,5	1,178886	1842,59	1,149209	1795,12	1,093571	1641,37	1,214442	1881,47
24	1,178624	1841,99	1,148926	1793,73	1,093243	1639,89	1,214167	1879,97
24,5	1,178406	1841,50	1,148643	1792,31	1,092920	1638,39	1,213891	1878,51
25	1,178172	1840,94	1,148360	1790,94	1,092595	1636,90	1,213607	1877,02
25,5	1,177949	1840,48	1,148078	1789,56	1,092271	1635,43	1,213319	1875,50
26	1,177731	1839,94	1,147795	1788,23	1,091945	1633,95	1,213039	1874,17
26,5	1,177487	1839,45	1,147512	1786,90	1,091621	1632,49	1,212761	1872,80
27	1,177279	1838,95	1,147230	1785,55	1,091295	1631,04	1,212499	1871,53
27,5	1,177058	1838,47	1,146947	1784,25	1,090971	1629,59	1,212222	1870,13
28	1,176849	1838,04	1,146665	1782,95	1,090645	1628,14	1,211958	1868,84
28,5	1,176615	1837,53	1,146379	1781,66	1,090320	1626,71	1,211671	1867,45
29	1,176383	1837,02	1,146097	1780,39	1,089995	1625,28	1,211419	1866,26
29,5	1,176160	1836,56	1,145815	1779,12	1,089669	1623,86	1,211131	1864,95
30	1,175979	1836,17	1,145532	1777,87	1,089342	1622,44	1,210877	1863,76
30,5	1,175751	1835,65	1,145247	1776,60	1,089018	1621,03	1,210615	1862,53
31	1,175513	1835,16	1,144964	1775,39	1,088690	1619,63	1,210332	1861,32
31,5	1,175318	1834,80	1,144683	1774,16	1,088363	1618,21	1,210085	1860,16
32	1,175115	1834,39	1,144400	1772,94	1,088039	1616,83	1,209830	1859,05
32,5	1,174858	1833,91	1,144116	1771,70	1,087711	1615,44	1,209549	1857,83
33	1,174658	1833,49	1,143833	1770,52	1,087384	1614,07	1,209316	1856,83
33,5	1,174434	1833,05	1,143550	1769,30	1,087059	1612,69	1,209037	1855,66
34	1,174268	1832,77	1,143266	1768,12	1,086732	1611,31	1,208761	1854,47
34,5	1,174102	1832,48	1,142983	1766,92	1,086403	1609,94	1,208505	1853,37
35	1,173895	1831,95	1,142700	1765,73	1,086076	1608,57	1,208263	1852,31
35,5	1,173657	1831,54	1,142415	1764,56	1,085747	1607,21	1,208046	1851,40
36	1,173441	1830,93	1,142132	1763,38	1,085421	1605,84	1,207806	1850,29
36,5	1,173278	1830,63	1,141847	1762,21	1,085093	1604,49	1,207511	1848,91
37	1,173119	1830,32	1,141564	1761,04	1,084763	1603,13	1,207351	1848,34
37,5	1,172896	1829,85	1,141280	1759,88	1,084436	1601,78	1,207045	1846,97
38	1,172668	1829,30	1,140997	1758,73	1,084107	1600,43	1,206778	1845,83
38,5	1,172545	1829,11	1,140712	1757,58	1,083779	1599,08	1,206547	1844,68
39	1,172388	1828,81	1,140427	1756,43	1,083451	1597,73	1,206338	1843,87
39,5	1,172146	1828,25	1,140142	1755,29	1,083122	1596,38	1,206095	1842,74
40	1,171993	1827,92	1,139857	1754,15	1,082794	1595,05	1,205850	1841,66
40,5	1,171779	1827,66	1,139571	1753,00	1,082474	1593,70	1,205618	1840,65
41	1,171620	1827,11	1,139288	1751,88	1,082156	1592,37	1,205416	1839,57
41,5	1,171401	1826,77	1,139001	1750,75	1,081841	1591,04	1,205206	1838,53
42	1,171268	1826,39	1,138715	1749,60	1,081521	1589,70	1,204997	1837,53
42,5	1,171089	1825,95	1,138431	1748,49	1,081206	1588,38	1,204802	1836,79
43	1,170911	1825,48	1,138145	1747,36	1,080889	1587,06	1,204612	1835,88
43,5	1,170754	1825,29	1,137859	1746,25	1,080570	1585,74	1,204352	1834,47
44	1,170554	1824,75	1,137574	1745,13	1,080255	1584,42	1,204195	1833,82
44,5	1,170437	1824,48	1,137287	1744,01	1,079935	1583,10	1,203979	1832,83
45	1,170225	1823,93	1,137001	1742,90	1,079613	1581,78	1,203817	1831,91
45,5	1,170077	1823,56	1,136714	1741,79	1,079295	1580,48	1,203576	1830,98

46	1,169933	1823,29	1,136428	1740,68	1,078979	1579,16	1,203367	1829,78
46,5	1,169775	1822,94	1,136141	1739,59	1,078657	1577,86	1,203128	1828,75
47	1,169622	1822,59	1,135854	1738,48	1,078335	1576,54	1,202960	1827,53
47,5	1,169530	1822,27	1,135569	1737,39	1,078016	1575,23	1,202816	1826,97
48	1,169395	1821,85	1,135281	1736,29	1,077694	1573,91	1,202652	1825,92
48,5	1,169246	1821,49	1,134993	1735,19	1,077376	1572,62	1,202441	1824,87
49	1,169158	1821,25	1,134715	1734,09	1,077054	1571,33	1,202263	1823,86
49,5	1,168956	1820,64	1,134434	1732,99	1,076732	1570,02	1,202132	1823,14
50	1,168853	1820,38	1,134162	1731,89	1,076409	1568,72	1,201960	1822,20
	2-HDEAA		2-HDEAPr		2-HDEAOx		2-HDEAL	
T (K)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)
20	1,170531	1876,90	1,138039	1746,75	1,263739	2052,41	1,216421	1893,41
20,5	1,170226	1875,51	1,137717	1745,07	1,263538	2051,70	1,216186	1892,40
21	1,169924	1874,12	1,137392	1743,41	1,263296	2050,84	1,215862	1890,17
21,5	1,169619	1872,74	1,137068	1741,74	1,263021	2049,93	1,215589	1888,19
22	1,169314	1871,38	1,136744	1740,10	1,262782	2049,12	1,215294	1886,43
22,5	1,169009	1870,01	1,136416	1738,48	1,262551	2048,38	1,215023	1884,78
23	1,168703	1868,68	1,136093	1736,85	1,262246	2047,42	1,214732	1883,13
23,5	1,168400	1867,34	1,135770	1735,25	1,262013	2046,76	1,214442	1881,47
24	1,168095	1866,00	1,135445	1733,66	1,261747	2045,91	1,214167	1879,97
24,5	1,167790	1864,67	1,135120	1732,06	1,261515	2045,15	1,213891	1878,51
25	1,167483	1863,35	1,134793	1730,48	1,261259	2044,39	1,213607	1877,02
25,5	1,167175	1862,02	1,134469	1728,91	1,261000	2043,64	1,213319	1875,50
26	1,166870	1860,71	1,134145	1727,36	1,260749	2042,90	1,213039	1874,17
26,5	1,166563	1859,40	1,133817	1725,81	1,260512	2042,20	1,212761	1872,80
27	1,166255	1858,09	1,133492	1724,27	1,260251	2041,48	1,212499	1871,53
27,5	1,165949	1856,77	1,133167	1722,73	1,260008	2040,79	1,212222	1870,13
28	1,165640	1855,48	1,132840	1721,19	1,259780	2040,11	1,211958	1868,84
28,5	1,165332	1854,19	1,132513	1719,66	1,259555	2039,46	1,211671	1867,45
29	1,165025	1852,88	1,132186	1718,15	1,259295	2038,74	1,211419	1866,26
29,5	1,164713	1851,60	1,131859	1716,62	1,259087	2038,14	1,211131	1864,95
30	1,164406	1850,31	1,131532	1715,13	1,258819	2037,44	1,210877	1863,76
30,5	1,164096	1849,03	1,131205	1713,61	1,258580	2036,78	1,210615	1862,53
31	1,163786	1847,75	1,130877	1712,11	1,258351	2036,20	1,210332	1861,32
31,5	1,163476	1846,47	1,130548	1710,62	1,258123	2035,55	1,210085	1860,16
32	1,163165	1845,19	1,130220	1709,13	1,257893	2034,93	1,209830	1859,05
32,5	1,162854	1843,91	1,129893	1707,66	1,257672	2034,32	1,209549	1857,83
33	1,162541	1842,64	1,129563	1706,16	1,257476	2033,80	1,209316	1856,83
33,5	1,162231	1841,37	1,129234	1704,68	1,257239	2033,15	1,209037	1855,66
34	1,161916	1840,09	1,128905	1703,21	1,257000	2032,53	1,208761	1854,47
34,5	1,161606	1838,81	1,128576	1701,75	1,256762	2031,91	1,208505	1853,37
35	1,161291	1837,52	1,128246	1700,29	1,256555	2031,38	1,208263	1852,31
35,5	1,160979	1836,27	1,127916	1698,83	1,256361	2030,86	1,208046	1851,40
36	1,160666	1835,00	1,127585	1697,36	1,256107	2030,20	1,207806	1850,29
36,5	1,160362	1833,74	1,127255	1695,91	1,255872	2029,57	1,207511	1848,91
37	1,160061	1832,47	1,126926	1694,49	1,255655	2029,00	1,207351	1848,34
37,5	1,159770	1831,20	1,126593	1693,03	1,255434	2028,50	1,207045	1846,97
38	1,159468	1829,94	1,126261	1691,58	1,255249	2027,93	1,206778	1845,83
38,5	1,159167	1828,66	1,125928	1690,12	1,255060	2027,45	1,206547	1844,68
39	1,158873	1827,40	1,125598	1688,68	1,254838	2026,90	1,206338	1843,87
39,5	1,158566	1826,14	1,125264	1687,24	1,254641	2026,41	1,206095	1842,74
40	1,158262	1824,86	1,124930	1685,81	1,254421	2025,81	1,205850	1841,66
40,5	1,157965	1823,59	1,124599	1684,37	1,254196	2025,10	1,205618	1840,65
41	1,157663	1822,32	1,124266	1682,93	1,254072	2024,95	1,205416	1839,57
41,5	1,157360	1821,05	1,123930	1681,50	1,253827	2024,34	1,205206	1838,53
42	1,157057	1819,78	1,123599	1680,06	1,253685	2023,71	1,204997	1837,53
42,5	1,156753	1818,52	1,123264	1678,62	1,253491	2023,34	1,204802	1836,79
43	1,156449	1817,25	1,122929	1677,21	1,253225	2022,58	1,204612	1835,88
43,5	1,156151	1815,98	1,122594	1675,76	1,253066	2022,08	1,204352	1834,47
44	1,155841	1814,71	1,122276	1674,34	1,252892	2021,69	1,204195	1833,82

44,5	1,155534	1813,44	1,121954	1672,90	1,252660	2020,89	1,203979	1832,83
45	1,155231	1812,16	1,121631	1671,47	1,252501	2020,66	1,203817	1831,91
45,5	1,154924	1810,89	1,121306	1670,04	1,252328	2020,13	1,203576	1830,98
46	1,154619	1809,61	1,120982	1668,62	1,252183	2019,64	1,203367	1829,78
46,5	1,154312	1808,32	1,120664	1667,20	1,251943	2018,93	1,203128	1828,75
47	1,154002	1807,06	1,120339	1665,77	1,251722	2018,38	1,202960	1827,53
47,5	1,153699	1805,77	1,120019	1664,36	1,251510	2017,79	1,202816	1826,97
48	1,153391	1804,50	1,119687	1662,91	1,251298	2017,42	1,202652	1825,92
48,5	1,153083	1803,22	1,119363	1661,47	1,251151	2017,10	1,202441	1824,87
49	1,152776	1801,93	1,119039	1660,05	1,250895	2016,44	1,202263	1823,86
49,5	1,152464	1800,66	1,118715	1658,63	1,250646	2015,96	1,202132	1823,14
50	1,152155	1799,38	1,118392	1657,19	1,250516	2015,65	1,201960	1822,20
	2-HEAAd		2-HDEAMa		2-HDEASu		2-HDEAAd	
T (K)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)
20	1,196369	2028,38	1,283349	2133,42	1,231893	2021,01	1,224050	2030,30
20,5	1,196123	2026,67	1,283067	2129,70	1,231641	2019,67	1,223820	2028,22
21	1,195894	2025,10	1,282823	2125,77	1,231361	2018,20	1,223580	2026,16
21,5	1,195677	2023,63	1,282559	2122,36	1,231101	2016,92	1,223344	2024,12
22	1,195446	2021,94	1,282328	2119,00	1,230836	2015,49	1,223093	2021,85
22,5	1,195224	2020,55	1,282089	2115,99	1,230557	2014,21	1,222861	2019,89
23	1,195010	2019,09	1,281828	2112,77	1,230296	2012,98	1,222621	2017,94
23,5	1,194775	2017,79	1,281580	2109,74	1,230022	2011,66	1,222396	2016,00
24	1,194538	2016,33	1,281336	2106,95	1,229774	2010,55	1,222153	2014,13
24,5	1,194329	2015,03	1,281093	2104,08	1,229499	2009,31	1,221929	2012,36
25	1,194106	2013,74	1,280837	2101,14	1,229251	2008,18	1,221702	2010,54
25,5	1,193879	2012,53	1,280611	2098,34	1,228980	2007,00	1,221490	2008,87
26	1,193661	2011,22	1,280376	2095,86	1,228730	2005,91	1,221266	2007,13
26,5	1,193450	2010,03	1,280118	2093,27	1,228459	2004,74	1,221037	2005,45
27	1,193222	2008,88	1,279907	2090,92	1,228204	2003,67	1,220833	2003,89
27,5	1,193000	2007,68	1,279654	2088,41	1,227955	2002,66	1,220599	2002,27
28	1,192813	2006,67	1,279414	2086,14	1,227724	2001,80	1,220383	2000,67
28,5	1,192564	2005,44	1,279188	2083,87	1,227440	2000,57	1,220167	1999,16
29	1,192370	2004,43	1,278945	2081,59	1,227175	1999,51	1,219948	1997,65
29,5	1,192166	2003,38	1,278718	2079,38	1,226964	1998,79	1,219731	1996,21
30	1,191935	2002,30	1,278475	2077,31	1,226645	1997,45	1,219518	1994,69
30,5	1,191747	2001,32	1,278236	2075,14	1,226442	1996,67	1,219328	1993,25
31	1,191522	2000,27	1,278019	2073,24	1,226139	1995,43	1,219112	1991,96
31,5	1,191301	1999,33	1,277790	2071,25	1,225927	1994,63	1,218893	1990,43
32	1,191096	1998,28	1,277555	2069,35	1,225653	1993,61	1,218692	1989,25
32,5	1,190889	1997,27	1,277316	2067,45	1,225441	1992,70	1,218476	1987,73
33	1,190698	1996,59	1,277112	2065,74	1,225191	1991,85	1,218284	1986,50
33,5	1,190479	1995,49	1,276893	2064,02	1,224921	1990,69	1,218110	1985,11
34	1,190286	1994,68	1,276659	2062,21	1,224717	1990,16	1,217938	1983,96
34,5	1,190134	1994,07	1,276433	2060,56	1,224439	1988,95	1,217733	1982,72
35	1,189934	1993,10	1,276201	2058,71	1,224219	1988,03	1,217528	1981,23
35,5	1,189677	1991,93	1,275989	2057,19	1,224012	1987,38	1,217414	1979,92
36	1,189474	1991,29	1,275764	2055,83	1,223721	1986,29	1,217338	1978,50
36,5	1,189329	1990,45	1,275566	2054,30	1,223542	1985,44	1,217199	1977,78
37	1,189088	1989,47	1,275324	2052,47	1,223267	1984,53	1,217024	1976,17
37,5	1,188917	1988,76	1,275115	2050,93	1,223040	1983,57	1,216889	1974,80
38	1,188724	1988,15	1,274896	2049,57	1,222796	1982,77	1,216741	1973,53
38,5	1,188557	1987,32	1,274722	2048,23	1,222564	1981,94	1,216606	1972,36
39	1,188379	1986,49	1,274478	2046,50	1,222371	1981,08	1,216441	1971,18
39,5	1,188180	1985,57	1,274299	2045,35	1,222119	1980,15	1,216278	1970,39
40	1,187986	1984,84	1,274073	2043,86	1,221930	1979,36	1,216087	1968,87
40,5	1,187793	1983,97	1,273862	2042,45	1,221690	1978,43	1,215931	1968,04
41	1,187632	1983,17	1,273682	2041,53	1,221466	1977,65	1,215753	1966,86
41,5	1,187458	1982,47	1,273464	2039,91	1,221291	1976,90	1,215569	1965,52
42	1,187292	1981,74	1,273300	2038,65	1,221040	1975,86	1,215393	1964,44
42,5	1,187103	1980,99	1,273078	2037,17	1,220835	1974,89	1,215258	1963,26

43	1,186950	1980,38	1,272912	2036,24	1,220642	1974,06	1,215105	1962,24
43,5	1,186810	1979,58	1,272720	2034,94	1,220463	1973,40	1,214964	1961,29
44	1,186624	1978,84	1,272519	2033,69	1,220233	1972,75	1,214782	1960,09
44,5	1,186472	1978,34	1,272374	2032,64	1,220042	1971,78	1,214634	1958,89
45	1,186315	1977,51	1,272154	2031,40	1,219861	1971,07	1,214503	1958,24
45,5	1,186152	1976,65	1,272048	2030,39	1,219635	1969,98	1,214313	1956,67
46	1,185991	1975,83	1,271795	2028,83	1,219528	1969,56	1,214188	1955,63
46,5	1,185834	1975,48	1,271624	2028,00	1,219295	1968,43	1,214052	1954,48
47	1,185678	1974,53	1,271432	2026,79	1,219146	1967,82	1,213917	1953,33
47,5	1,185532	1973,88	1,271272	2025,61	1,218996	1967,12	1,213794	1952,21
48	1,185464	1973,34	1,271093	2024,51	1,218731	1965,94	1,213684	1951,26
48,5	1,185261	1972,40	1,270929	2023,29	1,218571	1965,05	1,213564	1950,38
49	1,185138	1971,83	1,270774	2022,36	1,218435	1964,50	1,213441	1948,97
49,5	1,185055	1971,37	1,270674	2021,66	1,218253	1963,75	1,213357	1947,85
50	1,184891	1970,50	1,270497	2020,28	1,218094	1962,62	1,213250	1946,78
		2-HEACi		2-HDEACi				
T (K)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	u (ms ⁻¹)				
20	1,326940	2231,87	1,293960	2135,84				
20,5	1,326700	2228,20	1,293736	2133,32				
21	1,326450	2224,70	1,293469	2130,96				
21,5	1,326210	2221,28	1,293221	2128,43				
22	1,325960	2218,00	1,292983	2126,00				
22,5	1,325720	2214,89	1,292741	2123,61				
23	1,325470	2211,82	1,292508	2121,57				
23,5	1,325230	2208,93	1,292275	2119,42				
24	1,324980	2206,11	1,292001	2117,16				
24,5	1,324740	2203,37	1,291768	2115,23				
25	1,324490	2200,72	1,291540	2113,36				
25,5	1,324250	2198,14	1,291281	2111,38				
26	1,324000	2195,67	1,291037	2109,51				
26,5	1,323750	2193,28	1,290812	2107,83				
27	1,323500	2190,97	1,290576	2106,04				
27,5	1,323260	2188,70	1,290360	2104,42				
28	1,323000	2186,52	1,290113	2102,69				
28,5	1,322760	2184,36	1,289869	2101,14				
29	1,322500	2182,28	1,289651	2099,53				
29,5	1,322250	2180,22	1,289413	2097,90				
30	1,322000	2178,21	1,289190	2096,48				
30,5	1,321750	2176,24	1,288956	2094,92				
31	1,321490	2174,34	1,288727	2093,49				
31,5	1,321240	2172,47	1,288496	2092,12				
32	1,320980	2170,66	1,288274	2090,69				
32,5	1,320720	2168,89	1,288072	2089,44				
33	1,320470	2167,18	1,287847	2088,07				
33,5	1,320210	2165,49	1,287633	2086,73				
34	1,319950	2163,86	1,287386	2085,37				
34,5	1,319690	2162,26	1,287169	2084,15				
35	1,319420	2160,71	1,286973	2083,20				
35,5	1,319160	2159,19	1,286726	2082,10				
36	1,318890	2157,72	1,286504	2080,44				
36,5	1,318620	2156,28	1,286297	2079,53				
37	1,318350	2154,89	1,286115	2078,60				
37,5	1,318090	2153,51	1,285945	2077,63				

38	1,317810	2152,18	1,285687	2076,26
38,5	1,317540	2150,85	1,285478	2075,24
39	1,317270	2149,58	1,285292	2074,25
39,5	1,316990	2148,32	1,285077	2073,20
40	1,316710	2147,09	1,284880	2072,38
40,5	1,316440	2145,86	1,284682	2071,38
41	1,316160	2144,67	1,284479	2070,60
41,5	1,315870	2143,50	1,284299	2069,48
42	1,315600	2142,36	1,284101	2068,62
42,5	1,315320	2141,24	1,283918	2067,67
43	1,315030	2140,12	1,283737	2066,71
43,5	1,314770	2139,02	1,283557	2065,93
44	1,314530	2137,94	1,283431	2065,22
44,5	1,314290	2136,88	1,283236	2064,45
45	1,314050	2135,84	1,283090	2063,64
45,5	1,313810	2134,81	1,282859	2062,40
46	1,313570	2133,80	1,282695	2061,81
46,5	1,313320	2132,79	1,282545	2060,92
47	1,313080	2131,79	1,282376	2059,85
47,5	1,312840	2130,82	1,282224	2059,23
48	1,312600	2129,85	1,282069	2058,41
48,5	1,312360	2128,90	1,281949	2057,77
49	1,312120	2127,96	1,281773	2056,79
49,5	1,311880	2127,05	1,281629	2055,83
50	1,311640	2126,10	1,281506	2054,98

Produção Científica

Consequência deste trabalho, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos científicos:

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Título do Trabalho	Evento	Autores
Thermophysical Properties as a Function of Temperature of Protic Ionic Liquids with Large Anion	12 CLAFQO - 12th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry 7-12 abril 2013, Foz de Iguaçu-Brasil Trabalho resumo	Helen Mazzer, Lúcio Cardozo Filho, <u>Rebecca Andrade</u> , Miguel Iglesias
Síntesis, caracterización y modelado en redes neuronales de líquidos iónicos próticos de bajo peso molecular	11 CAIP - 13º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos 21-24 outubro 2013, Lima-Perú Trabalho completo	<u>Rebecca Andrade</u> , Miguel Iglesias, Robson Magalhães, Iuliana Cota, Raul Garcia-Muñoz, Rafael Gonzalez-Olmos
Textile dyeing applying protic ionic liquids	13 MCCE - 13º Mediterranean Congress of Chemical Engineering 30 setembro-3 outubro 2014, Barcelona, Espanha Trabalho resumo	Miguel Iglesias, <u>Rebecca Andrade</u> , Helen Mazzer, Lúcio Cardozo
Relative colour strength of cotton fibers by protic ionic media dyeing	13 CLAFQO - 13th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry 17-21 maio 2015, Villa Carlos Paz-Argentina Trabalho resumo	Miguel Iglesias, <u>Rebecca Andrade</u> , Helen Mazzer, Lúcio Cardozo Filho, Gilson Croscato, Fábria Ribeiro
Indústria sustentável: líquidos iônicos próticos como materiais do futuro	5º REA - 5ª Reunião de Estudos Ambientais 18-19 junho 2015, Porto Alegre-Brasil Trabalho resumo	Miguel Iglesias, <u>Rebecca Andrade</u> , Gicelia Ferreira, Sandra Cerqueira, Roberta Bussamara

PERIÓDICOS CIENTÍFICOS

Título do Trabalho	Periódico	Autores
Textile dyeing of cotton fibers applying protic ionic liquids	Chemosphere Impact Index (2013) = 3,499 Em preparação	<u>Rebecca Andrade</u> , Miguel Iglesias, Helen Mazzer, Lúcio Cardozo Filho, Gilson Croscato, Fábria Ribeiro
New short aliphatic chain protic ionic liquids: effect of temperature on thermodynamic properties	International Journal of Thermophysics Impact Index (2013) = 0,623 Enviado para publicação	Miguel Iglesias, <u>Rebecca Andrade</u> , Raul Garcia-Muñoz, Rafael Gonzalez-Olmos
Effect of temperature on thermodynamic properties of new protic ionic liquids	Journal of Physical Organic Chemistry Impact Index (2013) = 1,38 Enviado para publicação	<u>Rebecca Andrade</u> , Miguel Iglesias, Cristina González