



UFBA

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

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

SAFIRA MOURA BARROS

Otimização do processo de tingimento de fibras naturais
e sintéticas utilizando líquidos iônicos próticos



SALVADOR
2021



Universidade Federal da Bahia - UFBA
Escola Politécnica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Industrial



Otimização do processo de tingimento de Fibras Naturais e Sintéticas utilizando Líquidos Iônicos Próticos

Safira Moura Barros

Salvador - Bahia

Março de 2021



Universidade Federal da Bahia - UFBA
Escola Politécnica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Industrial



Otimização do processo de tingimento de Fibras Naturais e Sintéticas utilizando Líquidos Iônicos Próticos

Safira Moura Barros

Documento apresentado à Atividade Defesa de Tese de Doutorado, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Iglesias

Salvador - Bahia

Março de 2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Moura Barros, Safira

Otimização do processo de tingimento de Fibras Naturais e Sintéticas utilizando Líquidos Iônicos Próticos / Safira Moura Barros. -- Salvador, 2021.
191 f. : il

Orientador: Miguel Iglesias.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2021.

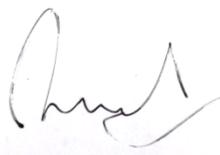
1. Tingimento. 2. Cationização. 3. Corante Reativo.
4. Líquido Iônico Prótico. 5. Indústria Têxtil. I.
Iglesias, Miguel. II. Título.

**Otimização do processo de tingimento de Fibras Naturais e Sintéticas
utilizando Líquidos Iônicos Próticos**

SAFIRA MOURA BARROS

Tese 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 doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:



Prof. Dr. Miguel Iglesias Duro
Doutor em Química, pela Universidade de Vigo, Espanha, 2000.



Prof. Dra. Rebecca da Silva Andrade
Doutora em Engenharia Industrial, pela Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2017.



Prof. Dra. Bruna Galdorfini Chiari Andréo
Doutora em Ciências Farmacêuticas, pela Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2014.



Prof. Dra. Fábria Regina Gomes Ribeiro
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2016.



Prof. Dra. Eliane Trovatti
Doutora em Biotecnologia, pela Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2006.

Salvador, BA - BRASIL
Março/2021

À minha família

Agradecimentos

Concluir a trajetória do doutorado foi um grande desafio, muita luta, dificuldades, superação, realizações e alegrias. Apesar de parecer um trabalho solitário, eu não finalizaria essa etapa da minha vida sem o apoio das pessoas ao meu redor.

Agradeço ao meu orientador, Miguel Iglesias, especialmente no apoio durante o processo de seleção para entrada no programa de pós-graduação e durante os anos mais difíceis de conciliar os estudos com trabalho. Obrigada por todas as palavras de incentivo. Aos meus pais, “mamis” e “daddy”, que investiram (e ainda investem) em mim por toda a vida, cheguei aqui hoje como fruto do apoio incondicional e confiança que vocês depositam em mim. Obrigada pela compreensão e amor dedicados sempre que precisei tomar decisões difíceis no seguimento do trabalho de doutorado. Aos integrantes do grupo de pesquisa, em especial à Rebecca Andrade por total apoio e disponibilidade nos anos finais, colaborando imensamente na solução de dúvidas e problemas que surgiram. Obrigada aos alunos de iniciação científica que se envolveram diretamente com essa pesquisa, e às colegas Gabriela Romão e Dayse Torres, pelo apoio com as análises. A todos os meus familiares e meus grandes amigos que foram meu suporte durante essa jornada, alimentando minha autoestima quando eu mais precisei e escutando sobre metodologias e processos dos quais pouco tinham familiaridade; mesmo assim, obrigada por escutarem com carinho e interesse, ajudando desde o possível até o improvável. Aos docentes e colegas do Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial (PEI), agradeço pela participação e incentivo nos anos iniciais dessa jornada, essenciais na construção do meu estudo científico. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e seus colaboradores, especialmente a professora doutora Fábria Ribeiro, pelo apoio e disponibilidade nos testes de laboratório, sem os quais a construção dessa tese não seria possível. Aos parceiros do grupo de pesquisa, especialmente a Coratex e ao Grupo NS, que me ajudaram no entendimento dos processos têxteis e forneceram materiais importantes nos testes realizados nessa tese. Agradeço, por fim, a Fundação de Amparo à pesquisa do estado da Bahia (Fapesb) pela bolsa de doutorado concedida.

*"Aprender é a única coisa de que a
mente nunca se cansa, nunca tem medo
e nunca se arrepende."
Leonardo da Vinci*

Resumo

O setor de tingimento e acabamento têxtil utiliza processos antigos e convencionais, que tendem a ser ecologicamente incorretos. Esta indústria é uma das mais intensivas quimicamente e a segunda que mais polui a água (depois da agricultura). Tradicionalmente utilizam grandes quantidades de água e aditivos químicos, o que pode levar a um enorme impacto ambiental e prejudicar a saúde humana. Trabalhos recentes disponíveis na literatura científica buscam desenvolver e melhorar a sustentabilidade do processo, com foco na otimização de solventes e uso de tecnologias alternativas para reduzir a quantidade de água e produtos químicos utilizados, assim como manter a qualidade no tingimento e seu baixo custo. Os líquidos iônicos entram nesse cenário como novos meios versáteis para muitas sínteses químicas, catálise enzimática e processos de engenharia verde. Eles são compostos por uma coleção de íons positivos e negativos, mas ao contrário dos sais fundidos convencionais esses materiais são líquidos à temperatura ambiente. A classe de líquidos iônicos próticos apresenta vantagens adicionais, devido ao baixo custo, geralmente são biodegradáveis e de síntese simples, pois são assim conhecidos devido ao mecanismo da reação ácido-base correspondente à formação desses sais. Neste trabalho foi otimizado um procedimento alternativo disponível na literatura científica de tingimento por esgotamento à pressão atmosférica e temperatura a 60°C por uma hora. O intuito é tingir diferentes tipos de fibras têxteis com um número reduzido de agentes: corantes têxteis, técnica de pré-tratamento da fibra (cationização) e líquidos iônicos próticos como solvente ou aditivo em solução aquosa. Dessa maneira, objetiva-se diminuir o impacto ambiental e aumentar a qualidade do tingimento desse procedimento, com o qual foram tingidas seis diferentes fibras para analisar a eficácia dos seus agentes em termos de diferentes medidas de qualidade, tais como absorção de cor e padrões de resistência à lavagem da fibra tingida. Os ensaios citotxicológicos realizados dos tecidos tratados com líquidos iônicos não indicaram toxicidade. Os resultados dos testes com líquidos iônicos próticos como únicos aditivos a 30% m/m em solução aquosa demonstraram força colorística até 250 vezes maior do que o processo de tingimento alternativo disponível na literatura, e a cationização tem papel fundamental na fixação da cor nos tecidos. Além disso, é apresentada uma proposta inovadora utilizando corante reativo como “corante universal”, visando um perfil mais sustentável e seguro para a indústria têxtil.

Palavras-chave: Indústria têxtil, Tingimento, Cationização, Líquido iônico prótico, Corante reativo.

Abstract

The textile dyeing industry generally uses traditional processes, which tend not to be environmentally friendly. This industry is the most chemically intensive, and the second polluter of clean water (after agriculture). Traditionally, they use large amounts of water together with large quantities of chemical additives, which can have a huge environmental impact and could be harmful to human health directly or indirectly. Recently, papers has been published in the scientific literature in order to improve the sustainability of the process, focusing in finding alternative solvents and techniques to reduce the amount of water and chemicals used, as well as improve the quality of the dyeing and keep the cost of the process low. Ionic Liquids come into the light as new versatile media for many chemical syntheses, enzymatic catalysis and green engineering processes. They are made of a collection of positive and negative ions, but unlike conventional molten salts, these materials are liquid at room temperature. The group of protic ionic liquids show additional advantages, because of low cost, usually biodegradable and simple synthesis, so they are known for their acid-base reaction mechanism, corresponding to the formation of those salts. In this work, it was optimized an alternative procedure available in open literature of exhaust dyeing at atmospheric pressure and temperature at 60°C for one hour. The objective is to dye different types of fabrics with reduced number of dyeing agents: textile dyes, a cationizer pretreatment fiber technique, and protic ionic liquids as solvent or additive in aqueous solution. Therefore, the objective is to reduce environmental impact and increase the dye quality of this procedure, which was used to dye six different fibers in order to analyzed the effectiveness of the dyeing agents in terms of different dyeing quality measurements such as absorption of color and wash fastness standards of the dyed fiber. Cytotoxicology assays of the fabrics treated with protic ionic liquids were also evaluated and they did not indicated any toxicology. The tests results with protic ionic liquids as the only additive with 30% m/m in aqueous solution shows color strength until 250 times bigger than the alternative procedure available in open literature, and cationization played a fundamental role in color fixation of the fibers. Furthermore, an innovative proposal is presented using reactive dye as a “universal dye”, aiming at a more sustainable and safe profile for the textile industry.

Keywords: Textile industry, Dyeing, Cationization, Protic ionic liquid, Reactive dye.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração dos efluentes provenientes da Indústria Têxtil.	6
Figura 2 – Fluxo Produtivo da Cadeia Têxtil e de Confecção.	7
Figura 3 – Comércio Mundial de Têxteis entre os anos de 2006 e 2015, valores em bilhões de dólares (US\$).	7
Figura 4 – Participação das Regiões Brasileiras e estados do Nordeste na produção da Indústria Têxtil nacional.	9
Figura 5 – Principais polos têxteis no estado da Bahia e remuneração dos trabalhadores da indústria do vestuário.	10
Figura 6 – Etapas do processo produtivo na Indústria Têxtil.	12
Figura 7 – Tipos de Tecidos produzidos pela Indústria Têxtil.	13
Figura 8 – Tipos de interações entre o material têxtil e corantes, representados aqui por seus grupamentos moleculares funcionais. Essas interações estão presentes desde a fase de absorção até a fase de fixação do corante à fibra.	14
Figura 9 – Perfil de temperatura típico para Tingimento por Esgotamento.	16
Figura 10 – Classificação das fibras têxteis de acordo com sua origem de fabricação.	17
Figura 11 – Imagens dos diferentes tipos de fibras utilizadas pela indústria têxtil.	17
Figura 12 – Produção global de fibras têxteis (milhões de toneladas).	18
Figura 13 – Estrutura química de alguns grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.	21
Figura 14 – Exemplo da ligação covalente entre um corante reativo e o grupamento hidroxila presente na celulose.	24
Figura 15 – Corante Reativo Amarelo 176 (CI) e seus exemplos de grupos funcionais.	24
Figura 16 – Comparação entre o número total de patentes aplicadas (a) e publicações de artigos (b) sobre Líquidos Iônicos por ano.	26
Figura 17 – Aplicações dos Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil.	27
Figura 18 – Mudança estrutural do filamento de PET no processo de tratamento com LI.	28
Figura 19 – Ilustração do tingimento de uma fibra de algodão cationizada com corante reativo.	30
Figura 20 – Diretrizes gerais para a biodegradabilidade de Líquidos Iônicos, considerando suas frações aniônicas (<i>anion</i>), catiônicas (<i>cation</i>) e substituições (<i>alkyl side chain</i>).	33
Figura 21 – Diretrizes gerais para a eco-toxicidade de Líquidos Iônicos, considerando suas frações aniônicas (<i>anion</i>), catiônicas (<i>cation</i>) e substituições (<i>side chain</i>).	34

Figura 22 – Desenho esquemático dos procedimentos de Síntese e Purificação dos líquidos iônicos próticos.	38
Figura 23 – Aparência do líquido iônico prótico utilizado no tingimento.	40
Figura 24 – Densímetro e analisador de som Anton Paar DSA-5000.	44
Figura 25 – Fluxograma da sequência de procedimentos experimentais do processo de tingimento têxtil.	55
Figura 26 – Estrutura molecular do agente catiônico CATIOFIX utilizado nesse trabalho.	56
Figura 27 – Exemplo da reação do cationizador com (a) celulose (presente na fibra de algodão) em meio alcalino e (b) sua reação com o meio aquoso.	57
Figura 28 – Fluxograma do procedimento experimental do processo de tingimento têxtil.	58
Figura 29 – Exemplo de reação entre a celulose cationizada e o corante reativo em (a) meio aquoso e (b) utilizando o LIP como solvente.	59
Figura 30 – Equipamento AT1-SW destinado ao tingimento têxtil, utilizado para testes de laboratório.	60
Figura 31 – Curva de tingimento do processo experimental.	60
Figura 32 – Perspirômetro TC 270 da Texcontrol, equipamento utilizado para realização de ensaios de solidez da cor dos tecidos tingidos.	62
Figura 33 – Espectrofotômetro DeltaVista 450G utilizado para medidas de refletância e do espaço da cor.	64
Figura 34 – Equipamento para testes experimentais Crock tester TC 250 da Texcontrol, utilizado para testes de fricção a seco e a úmido nos tecidos tingidos.	65
Figura 35 – Estrutura molecular do líquido iônico prótico 2-HEAAd e sua respectiva análise do espectro RMN, com suas completas atribuições dispostas em formato de tabela.	70
Figura 36 – Espectros obtidos por FTIR para os compostos (a) 2-hidróxi etanolamina acetato, (b) 2-hidróxi dietanolamina lactato, (c) 2-hidróxi etanolamina propionato, (d) 2-hidróxi dietanolamina propionato, (e) 2-hidróxi etanolamina citrato e (f) 2-hidróxi dietanolamina lactato.	71
Figura 37 – Espectro RMN obtido para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB).	72
Figura 38 – Curvas de densidade (gcm^{-3}), velocidade do som (ms^{-1}) e expansibilidade isobárica (K^{-1}) para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB), no intervalo de temperatura de 5 a 65°C	77

Figura 39 – Curvas de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) e índice de refração para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) na faixa de temperatura 5 a 65°C	77
Figura 40 – Curvas de viscosidade cinemática ($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) e dinâmica (m^2s^{-1}) e condutividade iônica (mScm^{-1}) para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) na faixa de temperatura 5 a 65°C	78
Figura 41 – Curvas de viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) do líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) estimadas pelos modelos: lei da distribuição de potência (\diamond), Litovitz (\circ), Vogel – Fulcher – Tamman (\square) e a equação proposta por (GHATEE et al., 2010b) (Δ), na faixa de temperatura 15 a 50°C	83
Figura 42 – Estrutura molecular dos líquidos iônicos próticos utilizados no beneficiamento das fibras têxteis (da esquerda para a direita): 2-hidróxi dietanolamina pentanoato, 2-hidróxi dietanolamina butirato, 2-hidróxi dietanolamina propionato e 2-hidróxi dietanolamina acetato.	86
Figura 43 – Análise de medição da cor (a) de acordo com o CMC e (b) por K/S, para o tecido multifibra tingido com corante reativo em quatro diferentes solventes.	88
Figura 44 – As diferenças de luminosidade ($\Delta L^* = L^*$ da amostra menos L^* do branco) para cada fibra tingida em diferentes solventes.	89
Figura 45 – Análise colorística considerando (a) o gráfico de espaço de cores $\text{CIEL}^*a^*b^*$ bidimensional convencional para as amostras tingidas e (b) a magnitude de diferença de cor entre o padrão e as amostras analisadas (ΔE) para cada solvente utilizado.	90
Figura 46 – Análise da escala de cinza que determina a diferença de cor entre o tecido tingido e após o teste de qualidade.	91
Figura 47 – Análise de medição da cor por K/S para o algodão tingido com corante reativo utilizando seis diferentes LIPs como aditivos no processo, em diferentes concentrações.	92
Figura 48 – Magnitude de diferença de cor entre o padrão e as amostras de algodão tingidos (ΔE) para cada LIPs utilizado como aditivo no processo, em diferentes concentrações.	94
Figura 49 – Gráfico de espaço de cores $\text{CIEL}^*a^*b^*$ bidimensional convencional para as amostras de algodão tingidas.	95
Figura 50 – Análise da medição da cor por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi (valores normalizados para o algodão tingido convencionalmente).	96

Figura 51 – Magnitude de diferença de cor (ΔE) entre o padrão e as amostras analisadas para cada concentração dos LIPs 2-hidróxi etanolamina acetato (2-HEAA) e 2-hidróxi etanolamina citrato (2-HEACi).	97
Figura 52 – As diferenças de luminosidade (ΔL) para o tecido de algodão tingido em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.	98
Figura 53 – Gráficos do espaço da cor CIEL*a*b* bidimensionais convencionais e comparativo de cor de acordo com o CMC, para a fibra de algodão tingida em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.	99
Figura 54 – Análise comparativa do tom de cor, de acordo com o CMC, para as fibras tingidas de Acetato, Algodão, Poliéster, Poliamida, Acrílica e Lã, entre o método convencional e o método proposto com LIPs como aditivos à concentração de 300g/L (no detalhe, uma fotografia do tecido multifibra após tingimento).	100
Figura 55 – Análise de medição da cor por K/S para as fibras Poliamida, Poliéster e Acrílica (à esq.) e Acetato, Algodão e Lã (à dir.) do tecido multifibra tingido com corante reativo e diferentes LIPs como aditivos, na concentração de 300g/L.	102
Figura 56 – Magnitude de diferença de cor (ΔE) e diferença de luminosidade e escuridão (ΔL), entre o padrão (tingimento convencional) e a fibra de algodão tingida utilizando LIPs como aditivo na metodologia proposta.	103
Figura 57 – Gráficos de espaço de cores bidimensional CIEL*a*b* convencional para as amostras tingidas.	105
Figura 58 – Análise da força colorística por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações do líquido iônico prótico 2-HEAA antes e após os testes de qualidade (valores normalizados para o tecido tingido pré-testes).	107
Figura 59 – Análise da força colorística por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações do líquido iônico prótico 2-HEACi antes e após os testes de qualidade (valores normalizados para o tecido tingido pré-testes).	108
Figura 60 – Viabilidade celular (%) promovida pelo tecido de algodão tratado com líquidos iônicos próticos na simulação do tingimento.	112
Figura 61 – Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HepG2 para os líquidos iônicos próticos estudados por nosso grupo de pesquisa (●) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (Δ).	113

Figura 62 – Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HaCat para os líquidos iônicos próticos estudados por nosso grupo de pesquisa (●) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (Δ).	117
Figura 63 – . Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HDFa para os líquidos iônicos próticos estudados por nosso grupo de pesquisa (Δ) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (●).	118

Lista de tabelas

Tabela 1	– Lista dos países que possuem a maior produção têxtil no mundo, sua produção em (10^3) toneladas e participação (%) no mercado mundial.	8
Tabela 2	– Aplicação dos corantes e estimativa de perda no processo de tingimento têxtil.	23
Tabela 3	– Relação dos ácidos e bases utilizados na síntese de líquidos iônicos próticos.	37
Tabela 4	– Fórmulas estruturais e nomenclatura dos reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos próticos e as respectivas nomenclaturas dos produtos (LIPs).	39
Tabela 5	– Valores calculados para massa molar (M); experimentais e da literatura para densidade (ρ), velocidade do som (μ), tensão superficial (γ), índice de refração (η), viscosidade dinâmica (ν) e condutividade iônica (σ) dos líquidos iônicos próticos puros estudados a 25°C	74
Tabela 6	– Parâmetros de correlação para densidade e velocidade do som, Eq. (3.9), na faixa de 5 a 65°C e raiz do desvio médio quadrático (DP) de acordo com a Eq. (3.10), para o LIP 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB).	75
Tabela 7	– Valores críticos estimados para os novos líquidos iônicos próticos pelo método de (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012).	79
Tabela 8	– Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), dos dados experimentais e estimados para massa específica dos líquidos iônicos próticos estudados, pelos modelos MNM, Equação (3.13) e (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012), Equação (3.17).	80
Tabela 9	– Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10) dos dados experimentais e estimados para velocidade do som dos líquidos iônicos próticos estudados, pela <i>Collision Factor Theory</i> (CFT), Equação (3.19).	81
Tabela 10	– Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), Coeficiente de Correlação ao quadrado (R^2) dos dados experimentais e estimados para viscosidade (ν) do 2-HDEAB, e os parâmetros dos modelos VFT, Litovitz, Lei de Distribuição de Potência e aquele proposto por (GHATEE et al., 2010b), Equações (3.20) a (3.23).	82
Tabela 11	– Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), Coeficiente de Correlação (R^2) dos dados experimentais e estimados para Condutividade Iônica (σ), Tensão Superficial (γ) e Índice de refração (η) do 2-HDEAB, assim como os parâmetros dos modelos descritos nas Equações de (3.24) a (3.33).	84

Tabela 12 – Processos de Beneficiamento realizados nesse trabalho.	85
Tabela 13 – Propriedades elásticas (ASTM D5035) das amostras de algodão tingidas em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.	109
Tabela 14 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HepG2, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.	114
Tabela 15 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HaCat, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.	115
Tabela 16 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HDFa, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.	116
Tabela 17 – Distribuição de resíduos entre a citotoxicidade experimental obtida na literatura e a adimensional estimada pelo método QSAR nas linhagens celulares HepG2, HaCat e HDFa.	118
Tabela 18 – Detalhamento e valores da contribuição dos descritores utilizados na modelagem QSAR para o ensaio HDFa	120
Tabela 19 – Detalhamento e valores da contribuição dos descritores utilizados na modelagem QSAR para os ensaios em HepG2 e HaCat	122
Tabela 20 – Valores de IC_{50} (mM) calculados pela eq. (3.41), considerando os parâmetros obtidos pelo método QSAR (Tabelas 18 e 19) para os LIPs 2-HDEAB, 2-HDEAP, 2-HDEA3ClA e 2-HEA3ClA nas linhagens celulares HepG2, HaCat e HDFa.	123
Tabela 21 – Relação dos artigos desenvolvidos, ano, autores, revista de publicação e classificação <i>CiteScore</i> da base Scopus, de acordo com o Relatório Qualis 2019 do Ministério da Educação-CAPES, para Engenharias III (Área 13).	130

Lista de abreviaturas e siglas

2-HDEA3ClA	2-Hidróxi Dietanolamina Tricloroacetato
2-HDEAA	2-Hidróxi Dietanolamina Acetato
2-HDEAB	2-Hidróxi Dietanolamina Butirato
2-HDEAF	2-Hidróxi Dietanolamina Formiato
2-HDEAL	2-Hidróxi Dietanolamina Formiato
2-HDEAOx	2-Hidróxi Dietanolamina Oxalato
2-HDEAP	2-Hidróxi Dietanolamina Pentanoato
2-HDEAPr	2-Hidróxi Dietanolamina Propionato
2-HDEASa	2-Hidróxi Dietanolamina Salicilato
2-HDEASu	2-Hidróxi Dietanolamina Succinato
2-HEA3ClA	2-Hidróxi Etanolamina Tricloroacetato
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-HEAPr	2-Hidróxi Etanolamina Propionato
ABDI	Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFAS	Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas
API	Ingrediente Farmacêutico Ativo (<i>Active Pharmaceutical Ingredient</i>)
BSCNF	Flutuação do Número de Coordenação-força de Ligação
CFT	Teoria do Fator de Colisão (<i>Collision Factor Theory</i>)

CHPTAC	(S)-()--(3-Cloro-2-hidroxiopropil) trimetil amônio cloreto
CI	Índice de Cor (<i>Color Index</i>)
CIE	<i>Commision Internationale l'Eclairage</i>
CMC, UK	Comitê de Medição de Cores do Reino Unido
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CST	Teoria dos Estados Correspondentes
DES	Solventes Eutéticos Profundos (<i>Deep Eutectic Solvent</i>)
DMEM	Meio <i>Eagle</i> Modificado por Dulbecco
DMSO	Dimetilsulfóxido
FTIR	Espectrometria de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
HaCat	Queratinócitos normais humanos
HDFa	Fibroblasto da derme humana
HepG2	Carcinoma hepatocelular humano
IC ₅₀	Meia Concentração inibitória máxima
ISO	Organização Internacional para Padronização
LI	Líquido Iônico
LIA	Líquido Iônico Aprótico
LIP	Líquido Iônico Prótico
LLE	Equilíbrio líquido-líquido
MNM	Modelo de Mchaweh-NasrifarMoshfeghian
MTT	3-[4,5-dimetiltiazol-2-yl]-2,5-difeniltetrazol brometo
NBR	Norma Técnica
PBS	Solução salina tampão fosfato
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PET	Poliestireno Teraftalato

pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PIL	Protic Ionic Liquid
QSAR	Relação Quantitativa Atividade-estrutura
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SLE	Equilíbrio sólido-líquido
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TSP	3-trimetilsilil-propiónico-D4
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
VLE	Equilíbrio líquido-vapor

Lista de símbolos

a^*	Coordenada de cor vermelho/verde
A	Fração aniônica no cálculo de toxicidade
A_i	Parâmetros de correlação
A' e A''	Fator Pré-exponencial em VFT
$A_{\sigma T}$	Constante empírica dependente do fluido
Abs_{CN}	Absorbância do controle negativo
a_i, c_j, s_k	Parâmetros de ajuste no cálculo de toxicidade
b^*	Coordenada de cor amarelo/azul
B	Volume molar
C	Fração catiônica no cálculo de toxicidade
DP	Desvio Quadrático Médio
E_{σ}	Energia de Ativação
\tilde{E}	Energia de ligação entre os íons móvel e circundante
k	Constante empírica dependente do fluido
K	Coefficiente de absorção
K_e	Constante elástica do oscilador
K' e K''	Constantes próprias do oscilador dependentes da temperatura
K/S	Coefficiente de absorção e espalhamento da cor – constante de Kubelka-Munk
K_C	Constante de calibração da célula
K_S	Coefficiente de expansão térmica
L^*	Luminosidade no espaço de cor
Lo	Comprimento da célula
m	Massa do oscilador

M	Massa molar
n_{dat}	Número de dados experimentais
P	Parachor
P_{amb}	Pressão ambiente
P_c	Pressão crítica
R	Fator de refletância espectral
R:B	Massa de tecido / massa de banho
R_G	Fator de refletância espectral do fundo
R_M	Refração Molar
R_u	Constante Universal dos Gases
S	Coefficiente de dispersão
S'	Fator de Colisão
S_k	Fração do substituinte catiônico no cálculo de toxicidade
S_x	Poder dispersivo
T	Temperatura absoluta
t	Período de oscilação
Tb	Temperatura normal de ebulição
T_c	Temperatura crítica
T_R	Temperatura reduzida
t_R	Marcador do tempo final de resfriamento
t_s	Período de oscilação de ressonância com a célula cheia
T_S	Tempo de solubilização
T_X	Parâmetro do fluido na Lei de Distribuição de Potência
T_0	Constante empírica dependente do fluido
$t_{s,água}$	Período de oscilação ressonante da célula quando está cheia de água
t_T	Marcador do tempo final de tingimento

u	Velocidade do som da amostra
$u_{\text{água}}$	Velocidade de propagação do som em água
VC	Viabilidade Celular
V_C	Volume crítico
V_0	Volume interno do oscilador
V_{mix}	Volume molar
Y	Área de superfície molar
Y_c^*	Citotoxicidade adimensional
Y_p^*	Citotoxicidade adimensional prevista
Z	Propriedade específica do composto
z	Impedância acústica específica
\tilde{Z}	Número de coordenação do íon móvel
α_{SRK}	Parâmetro da equação de SRK dependente da temperatura
ΔE	Magnitude de diferença de cor
ρ	Massa específica
ρ_0	Massa específica de referência
ρ_C	Massa específica crítica
σ	Condutividade Iônica
σ_0	Constante empírica dependente do fluido
ω	Fator acêntrico
δ_{SRK}	Valor específico para cada composto no cálculo da massa específica
μ	Viscosidade Cinemática
ν	Viscosidade Dinâmica
ν_0	Parâmetro do fluido na Lei de Distribuição de Potência
η	Índice de Refração
γ	Tensão Superficial
φ	Expoente característico dos Líquidos Iônicos

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Apresentação da Tese	1
1.2	Objetivos da Tese	2
1.2.1	Objetivo Geral	2
1.2.2	Objetivos Específicos	2
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Indústria Têxtil	5
2.1.1	Tingimento Têxtil	11
2.2	Tipos de fibras aplicadas na Indústria Têxtil	16
2.3	Tipos de corantes aplicados na Indústria Têxtil	21
2.4	Líquidos Iônicos	25
2.5	Cationização	30
2.6	Toxicologia dos Líquidos Iônicos Próticos	31
2.7	Otimização e Sustentabilidade do Tingimento Têxtil - Projeto Proposto analisado.	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Síntese de Líquidos Iônicos Próticos	37
3.2	Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos	40
3.2.1	Análise de espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
3.2.2	Medição de Propriedades Físicas	41
3.2.2.1	Correlação Matemática	44
3.2.2.2	Predição de Propriedades Termodinâmicas	45
3.2.2.2.1	Predição de Massa Específica	46
3.2.2.2.2	Predição de Velocidade do Som	47
3.2.2.2.3	Predição da Viscosidade	48
3.2.2.2.4	Predição da Condutividade Iônica	49
3.2.2.2.5	Predição da Tensão Superficial	51
3.2.2.2.6	Predição do Índice de refração	53
3.3	Desenho Experimental do Processo de Tingimento	54
3.4	Análises de Qualidade	61
3.5	Ensaio preliminares de toxicologia celular	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos	69

4.1.1	Análise Instrumental	69
4.1.2	Propriedades Termodinâmicas	72
4.1.3	Modelos de Predição das Propriedades Medidas	79
4.2	Processos de Tingimento	85
4.3	Toxicologia dos Líquidos Iônicos Práticos	110
5	CONCLUSÃO	125
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS	131

1 Introdução

1.1 Apresentação da Tese

A coloração têxtil é a aplicação de cor em meio aquoso, especificamente a utilização de corantes orgânicos sintéticos ou naturais nas fibras, fios ou tecidos. No processo industrial tradicional, corantes e aditivos químicos auxiliares são introduzidos no intuito de obter uma coloração profunda e uniforme no material têxtil, com propriedades de solidez adequadas ao seu uso final. O processamento químico de têxteis por via úmida continua a se expandir a cada ano à medida que produtos e processos mais tradicionais são substituídos pela difusão tecnológica de novos produtos e processos inovadores. A força motriz desse contexto é a necessidade de produtos têxteis mais sustentáveis, econômicos e de alto valor agregado. Nesse trabalho, será dado ênfase ao uso de líquidos iônicos próticos (LIPs), tecnologia de pré-tratamento da fibra (cationização) e a aplicação desses fatores em diferentes tipos de fibras para seu tingimento. É incluído também um estudo sobre a toxicologia dos LIPs e dos tecidos tratados com líquidos iônicos próticos, para avaliação da interação com células da pele humana, garantindo o uso futuro desses materiais na indústria têxtil. Este trabalho de tese em Doutorado em Engenharia Industrial é composto de 5 capítulos além desta Introdução, como descritos a seguir: No capítulo 2 é apresentado o estado da arte da literatura nas áreas em estudo nesse trabalho, sendo eles o tingimento têxtil, os líquidos iônicos próticos, a cationização de tecidos no pré-tratamento do processo de tingimento e a toxicologia dos LIPs, com foco na sustentabilidade e na otimização do processo na busca de melhor qualidade. No capítulo 3 é apresentada a metodologia do estudo realizado e proposto para a composição da Tese de Doutorado, tais como procedimento para síntese de líquidos iônicos próticos, detalhamento da caracterização instrumental e físico-química, procedimento experimental do processo de tingimento têxtil, assim como as análises de qualidade e estudos preliminares de toxicologia do produto final desse trabalho. No capítulo 4 é abordada a discussão dos resultados obtidos nessa tese, que consiste na caracterização instrumental e termodinâmica e da aplicação de modelos de predição das propriedades medidas para os novos líquidos iônicos sintetizados, assim como os resultados dos testes de tingimento têxtil e das suas análises de qualidade e toxicológicas. No capítulo 5 é apresentada a conclusão desse trabalho, e, por fim, no capítulo 6 são abordadas sugestões para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos da Tese

1.2.1 Objetivo Geral

Otimizar o processo de utilização de líquidos iônicos próticos (LIPs) como meios alternativos à água ou aos aditivos em processos tradicionais de tingimento têxtil para uma ampla gama de diferentes tipos de fibras (algodão, poliéster, poliamida, acrílica, acetato e lã). Para o aprimoramento do processo, serão utilizados corante reativo e a técnica de pré-tratamento da fibra denominada de cationização.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Síntese e Caracterização de líquidos iônicos próticos:

- Síntese de líquidos iônicos próticos mono e polieletrólíticos por neutralização estequiométrica, buscando estruturas moleculares funcionais que facilitem a transferência do corante e sua fixação no tecido.
- Caracterização termodinâmica (massa específica, velocidade do som, viscosidade, tensão superficial, condutividade iônica e índice de refração) e espectrométrica (ressonância magnética nuclear, RMN) dos novos líquidos iônicos próticos sintetizados.

2. Estudo da otimização do uso de líquidos iônicos próticos no tingimento têxtil:

- Análise do efeito da estrutura funcional dos líquidos iônicos próticos na qualidade de tingimento, como único solvente, para multifibra com uso de corante reativo e cationizador.
- Análise do uso de corante reativo para tecido composto por diferentes fibras na qualidade de tingimento, no intuito de torná-lo universal.
- Análise da técnica de cationização para aprimorar a qualidade do tingimento em todas as fibras (algodão, poliéster, poliamida, acrílica, lã e seda), com corante reativo e líquidos iônicos próticos (LIPs) como aditivos em meio aquoso.
- Análise do efeito da estrutura funcional dos líquidos iônicos próticos na qualidade de tingimento, como aditivos em água, para a fibra de algodão com uso de corante reativo.
- Análise do efeito da concentração de líquidos iônicos próticos no meio aquoso, para o tingimento de algodão com corante reativo e sem a cationização.

3. Avaliação da qualidade de tingimento através de ensaios de:

- Parametrização da qualidade de tingimento.

- Análise colorimétrica (K/S) dos tecidos tingidos.
 - Testes de resistência à tração.
 - Testes de resistência à fricção.
 - Testes de solidez da cor.
4. Avaliação preliminar da toxicologia dos líquidos iônicos próticos:
- Avaliação do método de Relação Quantitativa Atividade-Estrutura (QSAR) para predição da citotoxicologia dos LIPs.
 - Testes citotxicológicos das fibras têxteis tratadas em LIPs.

2 Revisão da Literatura

2.1 Indústria Têxtil

O conceito de sustentabilidade relaciona a tecnologia e os processos industriais às políticas que visam à redução do impacto ambiental decorrente das atividades econômicas. Nos últimos anos, tem-se avançado o interesse neste campo e, também, tem-se ditado normativas orientadas a projetar e melhorar produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem o uso de substâncias potencialmente tóxicas à saúde humana e ao ambiente. Um grande setor que pode ser destacado e que tem apresentado grande crescimento nos últimos anos, superando expectativas e condições desfavoráveis no cenário econômico nacional, é o mercado têxtil. A indústria têxtil com atuação global gera cerca de 1 trilhão de dólares e representa 7% das exportações mundiais, empregando cerca de 35 milhões de trabalhadores (DESORE; NARULA, 2018). A indústria têxtil é responsável por uma extensa lista de impactos ambientais (MUTHU, 2017), dentre eles poluição do ar, resíduos sólidos e efluentes, além de consumir grandes quantidades de combustíveis e produtos químicos (BHATIA, 2017). É fato também que as empresas deste setor encontram-se dentre as maiores consumidoras de água em seus processos (HOSSAIN et al., 2018; SAXENA; RAJA; ARPUTHARAJ, 2017), gerando efluentes poluídos com corantes, aditivos químicos e metais pesados que representam 80% do total das emissões produzidas pelo setor (WANG, 2016). Adicionalmente, indústrias têxteis são responsáveis por aproximadamente 80% dos resíduos industriais aquosos no mundo (LU et al., 2010). Por exemplo, uma unidade de processamento têxtil de tamanho médio gera, em média, aproximadamente 125 litros de efluentes (VARADARAJAN; VENKATACHALAM, 2016). Este efluente, típico da indústria têxtil, pode ser caracterizado por valores altos na demanda química e biológica de oxigênio, pH, coloração e sólidos totais dissolvidos (RAMASANY; AHMED; KARTHIK, 2012; PONNUSAMI; SRIVASTAVA, 2009; NTULI et al., 2009), ver Figura 1. Considerando o descarte desse resíduo, estima-se que o custo para tratá-lo seja a metade do que custa atualmente o processamento úmido de têxteis (LI; MU; YANG, 2019). Portanto, reduzir a geração de efluentes é uma medida eficiente do ponto de vista econômico e ambiental.

A estimativa é de que 280 mil toneladas de corantes têxteis são descartados por ano como resíduo industrial (PANG; ABDULLAH, 2013), sendo que atualmente são utilizados por essa indústria cerca de 3600 diferentes corantes e 8000 produtos químicos diversos em suas várias etapas de processos, desde o tratamento da fibra até o acabamento (HUSSAIN; WAHAB, 2018). Vários desses produtos químicos afetam direta ou indireta a saúde humana (como reações alérgicas e níveis de toxicidade) e a vida aquática (diminuindo a entrada de luz na água por sua coloração ou entupindo as brânquias dos peixes),



Figura 1 – Ilustração dos efluentes provenientes da Indústria Têxtil.

Fonte: Autora.

resultando em poluição da água e do solo (SAVVIDIS et al., 2013). Ou seja, essa indústria é uma das mais intensivas quimicamente e a segunda que mais polui a água, depois da agricultura (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Portanto, o impacto no meio ambiente e na saúde humana é intenso. Além disso, o lançamento de produtos inovadores não ocorre constantemente neste setor. Na manutenção da competitividade da cadeia, a sustentabilidade é considerada a principal alternativa, trazendo para a indústria têxtil e de confecções a capacidade de tornar mais eficientes os seus processos de produção nos diferentes níveis, possibilitando a entrada da inovação e desenvolvimento tecnológico em diversas etapas e, ao mesmo tempo, reforçando as potencialidades existentes. Com o aumento da consciência ambiental e pressões crescentes de agentes oficiais e não oficiais nas leis e normas de emissão de efluentes, para garantir o contínuo crescimento da indústria têxtil é necessário a aplicação de produtos e processos mais sustentáveis. A produção têxtil foi uma das mais importantes na transição da manufatura para o processo industrial, na substituição de teares manuais por máquinas movidas a vapor. É importante ressaltar que a indústria têxtil vai muito além das peças de vestuário, pois os seus produtos revestem móveis e estão presentes nos calçados, meios de transporte, edificações e nas pequenas oficinas de costuras de bairro. Portanto, não é possível imaginar um mundo sem a produção têxtil. De acordo com o Estudo de Sustentabilidade da Uniethos (Uniethos, 2013), juntas as indústrias têxtil e vestuário já chegaram a representar a quarta maior atividade econômica, concentrando 5,7% da produção manufatureira e aproximadamente 14% do emprego mundial, ou seja, é um setor de impacto para fonte de renda e emprego em muitos países. Assim, a cadeia têxtil é responsável por uma parcela significativa da economia mundial, ainda de acordo com o estudo, pois aproximadamente 7% das exportações mundiais correspondem a produtos têxteis e de vestuário, inclusive com participação significativa de países em desenvolvimento. O fortalecimento do poder competitivo desses países (entre eles Coreia do Sul, Taiwan, Hong Kong, Indonésia, Tailândia, Índia e Paquistão) possibilitou

uma reestruturação da cadeia têxtil, assim como os avanços tecnológicos, a reorganização do processo produtivo e a crescente importância do comércio intrabloco (Nafta, União Europeia, Mercosul). A cadeia produtiva têxtil é dinâmica e constitui-se de segmentos industriais autônomos, iniciando com a matéria-prima (fibras têxteis) seguida da fiação (produção de fios), tecelagem (tecidos planos) ou malharia, acabamento/beneficiamento e confecção (vestuário, artigos para o lar ou uso industrial), como pode ser visto na Figura 2.

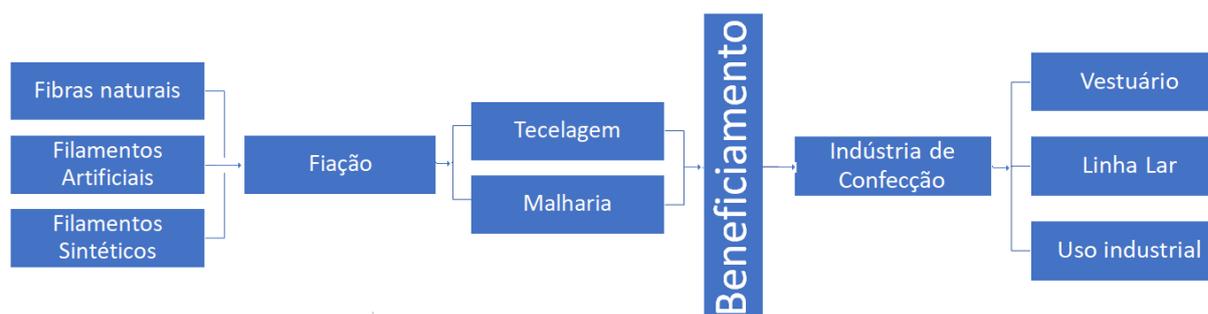


Figura 2 – Fluxo Produtivo da Cadeia Têxtil e de Confecção.

Fonte: Autora.

Entre o período de 2006 a 2015, o comércio internacional de fibras têxteis (naturais, sintéticas e artificiais) aumentou em 27,7% (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2017), com média de crescimento de 2,8% ao ano (Figura 3).

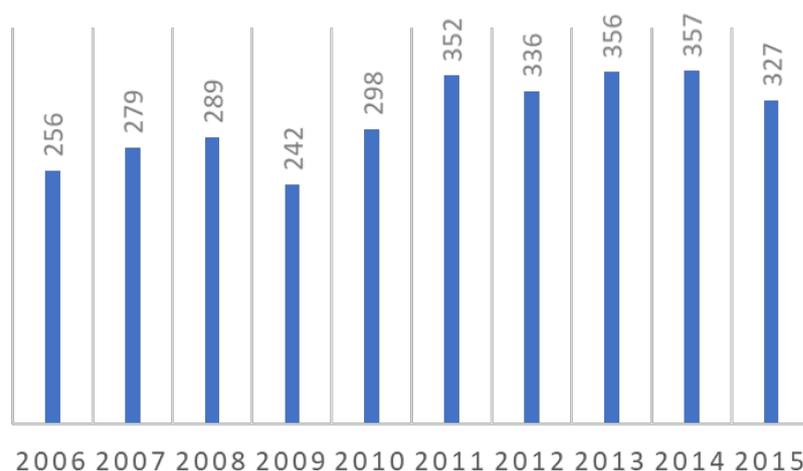


Figura 3 – Comércio Mundial de Têxteis entre os anos de 2006 e 2015, valores em bilhões de dólares (US\$).

Fonte: Adaptado de (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2017).

Em 2017, a receita global da Indústria têxtil e de vestuário foi de 2 trilhões de dólares (HILLER; KOZAR, 2017). O dado mais recente disponível na literatura mostra que a indústria têxtil movimentou 1,3 trilhões de dólares em 2019 no mundo (GAZZOLA

et al., 2020), mas com a crise econômica decorrente da pandemia em 2020 esse número pode ser ainda mais baixo, pois levou ao fechamento das lojas físicas de vestuários e uma migração para lojas virtuais, ocasionando uma queda na procura de produtos têxteis (JÚNIOR, 2020). Portanto, para manter a produtividade do setor, as indústrias têxteis em todo o mundo estão investindo em novas tecnologias de concepção, processo, vendas e produto, procurando se especializar em setores mais lucrativos e de qualidade diferenciada, oportunidades advindas das novas fibras químicas e novos processos produtivos (incluindo o uso de líquidos iônicos, abordados nessa tese).

A Ásia se destaca mundialmente com a concentração de países que estão entre os maiores produtores de têxteis e confecções, abrangendo cerca de 70% da produção mundial, segundo relatório da Lafis, citado em (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2017) - consultoria econômica que cobre 98% do Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil. A China somente possui 54% da produção mundial de têxteis e 49,7% de confecções. O Brasil está na quinta posição dos maiores produtores de têxteis (Tabela 1) com 2,7% da produção mundial e em quarto na produção de confecções com 2,5% da parcela de mercado, sendo que a indústria têxtil tem quase 200 anos no país.

Tabela 1 – Lista dos países que possuem a maior produção têxtil no mundo, sua produção em (10^3) toneladas e participação (%) no mercado mundial.

País	Produção Têxtil (10^3 t)	% mundial
1. China	43,152	54,0%
2. Índia	6,299	7,9%
3. EUA	5,000	6,3%
4. Paquistão	3,230	4,0%
5. Brasil	2,143	2,7%
6. Indonésia	1,945	2,4%
7. Taiwan	1,861	2,3%
8. Turquia	1,527	1,9%
9. Coreia do Sul	1,445	1,8%
10. Bangladesh	1,014	1,3%

Fonte: Adaptado de (ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2015) acesso em 01 de fevereiro de 2021.

O setor têxtil no Brasil possui destaque entre as atividades industriais em contínuo desenvolvimento, com aproximadamente 33 mil empresas que geram mais de 1,5 milhões de empregos diretos, sendo o segundo maior empregador do país atrás apenas do setor conjunto de alimentos e bebidas (CNI - Confederação Nacional da Indústria, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2017). Esse dado representa 16,7% dos empregos do setor industrial, dos quais 75% são de mão de obra feminina e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação (excluindo-se construção e mineração), representando 2,6% do PIB nacional em 2017 (LUCATO; SANCHES; LOGIUDICE, 2019). Considerando o

cenário de crise do Covid-19 no país, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) estima que a indústria têxtil e de confecções sofreu redução na produção de 22% no primeiro semestre de 2020, considerando o mesmo período de 2019 (ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2020). Há saldo negativo de contratações e o cenário previsto é de queda acumulada na produção anual de aproximadamente 19%. Dados da ABIT referentes ao ano de 2018 (últimos dados disponíveis) indicam que o setor gera um faturamento para a cadeia têxtil e de confecção em torno de US\$ 48,3 bilhões a nível nacional (ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2019). Desse total, o Sul e o Sudeste possuem juntos cerca de 80,9% de participação na produção têxtil, enquanto que o Nordeste concentra 16,2% e as outras regiões possuem pouca atuação nesse setor (Figura 4).

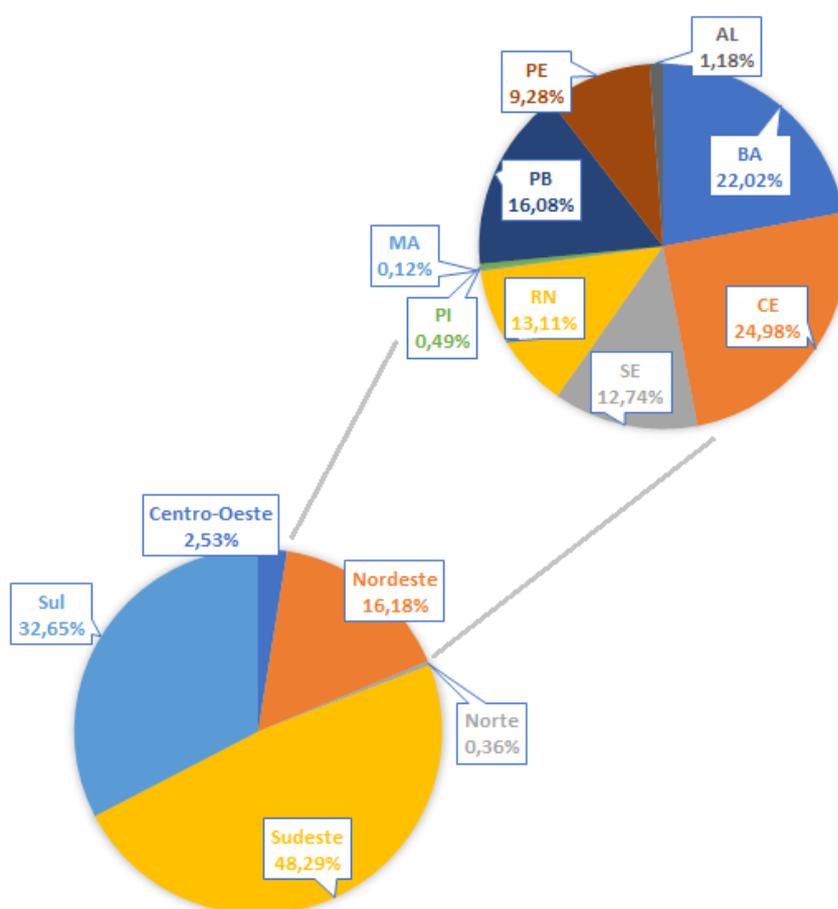


Figura 4 – Participação das Regiões Brasileiras e estados do Nordeste na produção da Indústria Têxtil nacional.

Fonte: Adaptado de (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2017).

A existência de polos industriais têxteis na região Nordeste se deve a reestruturação do setor na década de 90, pois com a abertura comercial do Brasil e a liberação das importações houve a busca de mão de obra barata e incentivos fiscais. No Nordeste, os estados mais representativos na indústria têxtil são Ceará com 4,0% e a Bahia com

3,6% da produção têxtil nacional (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2017). O setor têxtil nacional é autossuficiente na produção de algodão e possui a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, desde a produção das fibras até os desfiles de moda. Porém, o setor tem um ponto negativo frente a incapacidade de concorrência com o mercado asiático. Apesar de estar entre os grandes produtores mundiais, tem participação pouco significativa no comércio internacional, ocupando posições inferiores aos 30 primeiros no ranking de exportação de produtos têxteis e de vestuário, com sua balança comercial negativa desde 2006 até 2018 (ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2013; ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2015). Assim, o Brasil tem seu setor econômico caracterizado pelo baixo volume em exportação e voltado ao mercado interno.

Em termos estaduais, a Bahia possui aproximadamente 3000 indústrias têxteis e de confecções que geram mais de 30 mil empregos diretos e indiretos, com representações de empresas de padrão nacional e mundial (Federação das Indústrias do Estado da Bahia (FIEB), 2017). Geograficamente, existe a ocorrência de polos industriais do setor, com destaque para Salvador, Feira de Santana, Jequié, Lauro de Freitas e Itabuna (Figura 5).

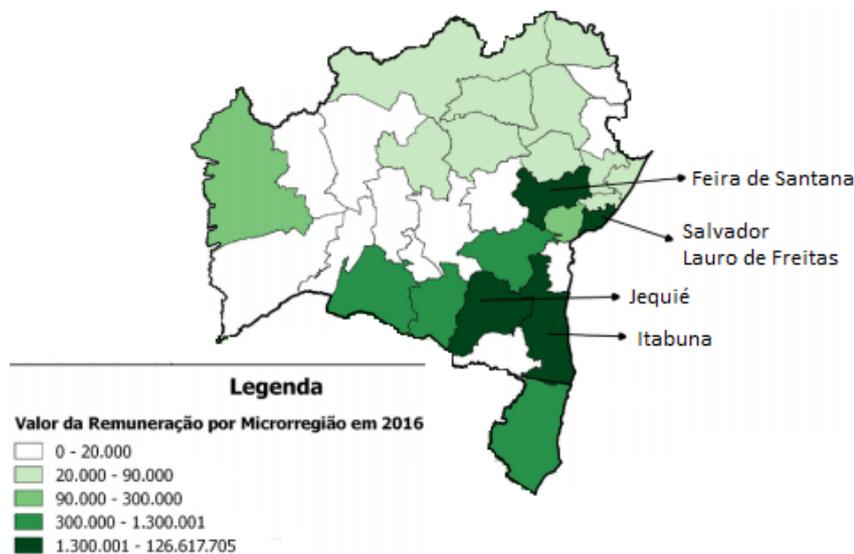


Figura 5 – Principais polos têxteis no estado da Bahia e remuneração dos trabalhadores da indústria do vestuário.

Fonte: Adaptado de (Junior, Biagio de Oliveira Mendes, 2019).

O grande potencial têxtil do estado é embasado no fato de ter o segundo maior volume de exportação regional (no Nordeste, apenas o Ceará tem um volume maior) e possuir a segunda maior produção de algodão do país. Ao contrário da tendência nacional, de acordo com a ABIT, a Bahia apresenta *superavit* na sua balança comercial no setor têxtil e de confecções, o que demonstra que existe uma demanda externa além da demanda interna que potencializa enormemente a oferta (Tedesco, E., Hermes, M., Junior, M.A., 2018). Em geral, o setor têxtil é caracterizado pelo seu alto grau de verticalização, como por exemplo

entre a fiação e tecelagem/malharia e malharia e confecção, no qual existem algumas poucas empresas que integram todos os elos da cadeia verticalmente (ABDI, 2010). Na região Nordeste podem ser citadas duas grandes empresas que atuam de forma verticalizadas, a Vicunha, com sede também na Bahia, e a Coteminas (Paraíba). É perceptível que as dificuldades atuais vividas pelo setor vão desde a dimensão estrutural (custo e tecnologia) até a conjuntural, associada a política econômica rigorosamente restritiva implementada no último governo até o ano de 2019. Assim, os custos do setor ficam aquém dos padrões internacionais, levando em conta também a obsolescência da indústria nacional, a não dinamicidade da gestão empresarial de algumas empresas do setor e o protecionismo no Brasil.

Entretanto, considerando a importância da continuidade do desenvolvimento sustentável na cadeia têxtil, com visão de futuro até 2030, a Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), juntamente com outras associações do setor, definiram macroações com objetivos e estratégias alinhados com essa perspectiva, visando o fortalecimento do segmento (BRUNO, 2017). Algumas delas são:

- Desenvolver a pesquisa em novos materiais, novos processos, produtos e serviços, com ênfase em produtos verdes;
- Ampliar a criação das áreas de pesquisa voltadas para o setor;
- Desenvolver Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) para aprimoramento contínuo de processos limpos;
- Implementar modelos de desenvolvimento de novos produtos e de inovação;
- Investir em formação científica e profissional e na capacitação tecnológica.

O trabalho aqui proposto permeia essas diretrizes, especificamente visando a aplicação de materiais inovadores e o desenvolvimento de novas tecnologias inseridas na etapa de beneficiamento da cadeia produtiva têxtil, potencialmente resultando em um processo mais competitivo e sustentável.

2.1.1 Tingimento Têxtil

Para uma melhor compreensão da Indústria Têxtil, o conhecimento das etapas do processo produtivo utilizado é necessário. Assim como visto na Figura 2 no tópico anterior, a Confederação Nacional da Indústria (CNI) divide o processo em quatro grandes etapas: fiação, tecelagem/malharia, beneficiamento e confecção. Estas etapas estão mais detalhadas e podem ser visualizadas na Figura 6.

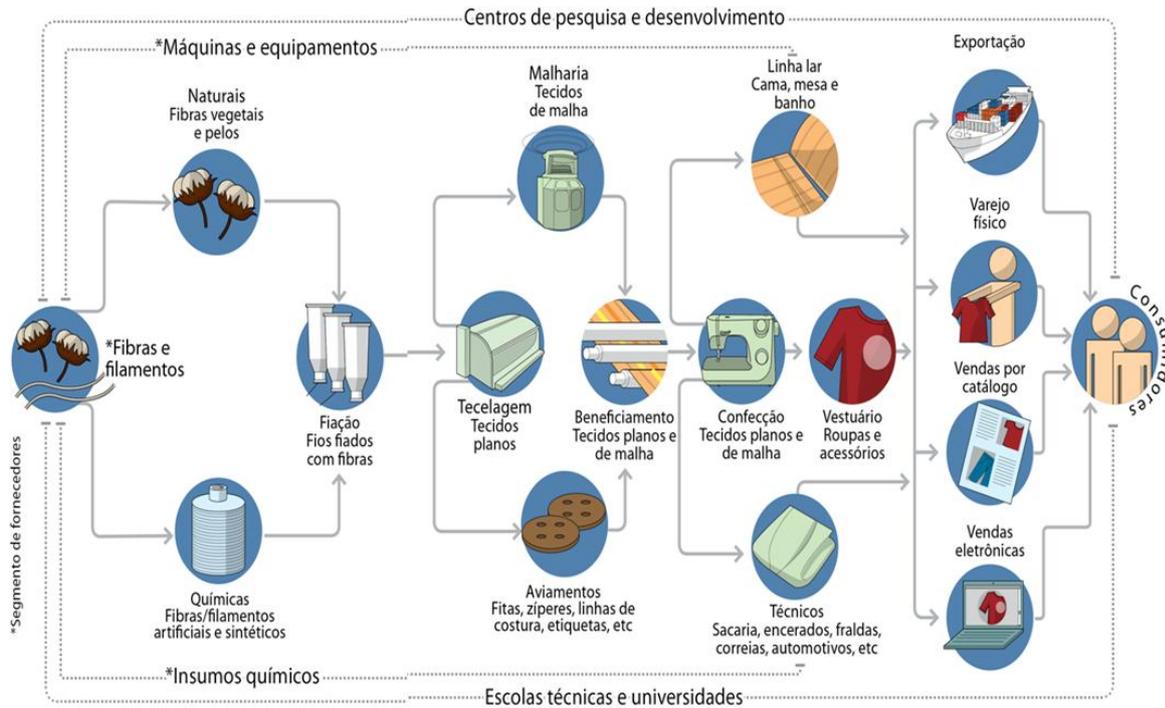


Figura 6 – Etapas do processo produtivo na Indústria Têxtil.

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

A primeira etapa configura o processo produtivo denominado Fiação, na qual ocorre a preparação das fibras têxteis indispensáveis na produção dos fios. De maneira geral, o processo de fiação, através de um conjunto de operações determinadas pelas características físicas das fibras, consiste na utilização da matéria-prima fibrosa previamente tratada e tem como produto final o fio. Uma análise realizada pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil definiu que o consumo mundial per capita de fibras em 2013 foi de 12,4 kg/habitante de um total de 89,1 milhões de toneladas, das quais 70% foram fibras de origem química e 30% fibras de origem natural (ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2015). Autossuficiente na produção de algodão, o Brasil também realiza grandes investimentos na produção de fibras químicas, sendo um importante produtor de tecidos sintéticos, com matéria-prima de origem nacional e importada.

A Bahia, no polo de Barreiras, juntamente com o polo de Rondonópolis (Mato Grosso), é responsável por 82% da produção nacional de algodão (Federação das Indústrias do Estado da Bahia (FIEB), 2017). Dessa etapa produtiva, obtém-se a matéria-prima da segunda etapa, a Tecelagem, na qual são produzidos os tecidos planos por meio do entrelaçamento de fios. A produção dos tecidos de malha ou dos chamados “não-tecidos” (conforme a norma técnica NBR-13370) são diferenciados devido a forma de entrelaçamento dos fios que compõe o tecido, conforme ilustrado na Figura 7.

A confecção é a última etapa do processo produtivo têxtil e abrange a criação, modelagem, corte e costura do produto destinado ao consumidor final. A fase anterior a

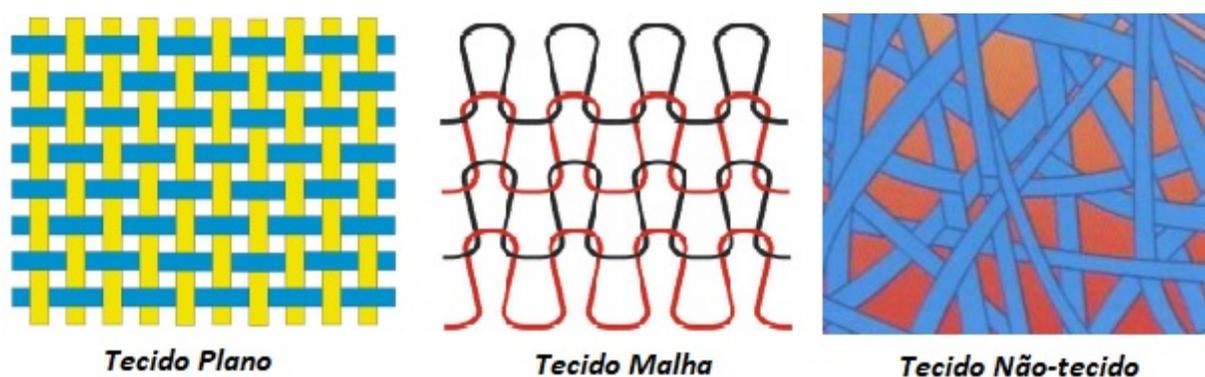


Figura 7 – Tipos de Tecidos produzidos pela Indústria Têxtil.

Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2009).

esta é o Beneficiamento, na qual ocorre uma variedade de operações físicas ou químicas que fornecem propriedades específicas ao tecido. Uma operação de grande importância que ocorre nessa etapa é o processo de tingimento, que juntamente com outros métodos de beneficiamento são os maiores responsáveis pelo imenso consumo hídrico do setor, gerando também efluentes contaminados com um grande número de substâncias químicas potencialmente poluidoras (NAMBELA; HAULE; MGANI, 2020). Assim, o tingimento é considerado para a indústria têxtil uma etapa crítica do seu processo produtivo. De maneira geral, o tingimento pode ser descrito como um processo no qual um material têxtil absorve as moléculas de corante da solução em que se encontra de modo que o material tingido retém o corante e resiste à libertação do mesmo de volta à solução da qual foi absorvido (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Isso implica que a coloração resultante não desbota de forma simples durante lavagens, estiramentos e / ou atritos. O objetivo do tingimento é produzir uma coloração uniforme pré-selecionada de um substrato, sem manchas ou alteração da cor sobre todo o mesmo.

Os processos de tingimento que ocorrem em soluções baseiam-se em interações físico-químicas ou podem ser acompanhados por reações químicas entre as moléculas de corante e o material têxtil (Figura 8). Geralmente, esse processo se dá em quatro estágios (LANGE et al., 2004):

1. A **migração** do corante no banho de tingimento, no qual as moléculas do corante se movem individualmente na fase líquida em direção à fibra. Este é um processo relativamente rápido e que pode ser acelerado pelo movimento relativo da solução de corante e fibra.
2. A **absorção** do corante na superfície da fibra, processo no qual as moléculas de corante passam da fase líquida (solução) para a fase sólida (fibra). Esta fase é um dos principais fatores na definição da uniformidade de cor do produto final.

3. A **difusão** molecular do corante a partir da superfície da fibra em direção ao interior da fibra. Este é um processo usualmente lento, cuja taxa pode ser elevada com o aumento da temperatura do banho.
4. A **fixação** do corante no material têxtil, a partir da formação de ligações entre as moléculas do corante e da fibra. A estabilidade da fixação vai depender do tipo de ligação que foi formada.

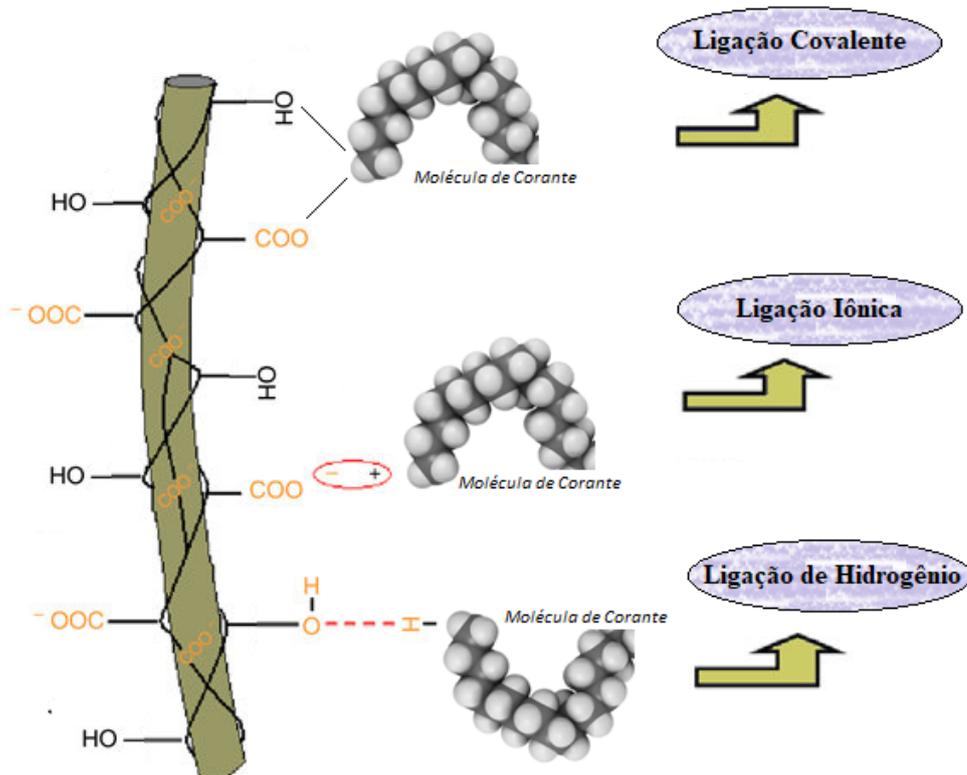


Figura 8 – Tipos de interações entre o material têxtil e corantes, representados aqui por seus grupamentos moleculares funcionais. Essas interações estão presentes desde a fase de absorção até a fase de fixação do corante à fibra.

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

A temperatura ao qual o processo de tingimento é submetido, assim como os produtos químicos auxiliares chamados de aditivos (sais, tensoativos, ácidos, bases, entre outros) desempenham um papel importante na busca da melhor interação entre o corante e o material têxtil para otimização do produto final.

O tipo de material utilizado para se atingir a coloração desejada da fibra é classificado em dois grandes grupos, os corantes e os pigmentos. Os corantes são materiais solúveis no banho de tingimento e possuem alta concentração. Os pigmentos são matérias-primas insolúveis no veículo de tingimento, fixando-se no material têxtil através de uma resina. As classificações dos corantes de acordo com sua composição química e método de aplicação será visto no item 2.4.

Usualmente, utiliza-se três formas de materiais têxteis no tingimento, sendo eles a fibra solta (em forma de rama), bobinas (forma de fio mais comum) e tecidos. A primeira forma é mais utilizada para fibras longas (lã) e filamentos, enquanto na segunda é mais indicado para produção de têxteis listrados ou xadrez, sendo mais favorecido por obter cores mais equalizadas. O tingimento em forma de tecidos é o método que mais se desenvolveu nos últimos anos devido a diversas possibilidades de obtenção de vantagens, como a igualização de cor em todo o produto final, uso intensivo do corante diminuindo o desperdício e número menor de etapas para o processo. Adicionalmente, esse método pode ser realizado com o tecido aberto, comum no processamento contínuo, ou em corda, ocupando menos espaço no banho de tingimento, produzindo em ambas as formas um tecido com cor lisa.

Os mecanismos de tingimento para a aplicação da cor pode ser realizado através de diferentes métodos, dentre os quais os três mais comuns são o tingimento por esgotamento (batelada), o contínuo e por impressão (HUNGER, 2007).

No **tingimento por esgotamento**, o processo consiste na diminuição gradativa dos produtos no banho, ou seja, ocorre o transporte do corante em solução para a superfície da fibra, posteriormente se difundindo por todo o material. Logo, existem duas fases principais para esgotar o tingimento, a fase de adsorção e a fase de difusão. A maioria dos tingimentos por esgotamento envolvem um gradiente de temperatura, pois a temperatura elevada favorece a aderência do corante ao material fibroso. O patamar de elevação da temperatura é definido de acordo com o tipo de substâncias utilizadas e da afinidade e entre o corante e a fibra (Figura 9). Este é um processo descontínuo, ou seja, o material a ser tingido permanece dentro do equipamento até o processo finalizar e depois é descarregado. Deve ser aplicado no processamento de quantidades definidas de material, lotes pequenos, por períodos de tempo determinados. Esse é o método mais utilizado pela indústria e, portanto, foi o método aplicado nesse trabalho.

O **tingimento contínuo** é um processo no qual a coloração do tecido e a fixação do corante são realizados continuamente em uma operação simultânea. Tradicionalmente esse método utiliza um sistema de linha de produção no qual as unidades são montadas em linhas de etapas de processamento consecutivas, incluindo os banhos de tingimento renováveis. Esse método é indicado para grandes produções e lotes com larga metragem. A principal desvantagem do processamento contínuo é que qualquer defeito no equipamento pode causar danos ao tecido, além do alto investimento no maquinário. Por outro lado, possui grandes vantagens competitivas como a alta produção e boa reprodução da cor.

Há grande número de diferentes métodos para a aplicação de corantes por **tingimento por impressão**. O método mais utilizado na indústria têxtil é a impressão direta, na qual os corantes são aplicados na forma de uma pasta de impressão por meio de um rolo ou telas no material. A principal desvantagem é que cada cor do design requer sua própria

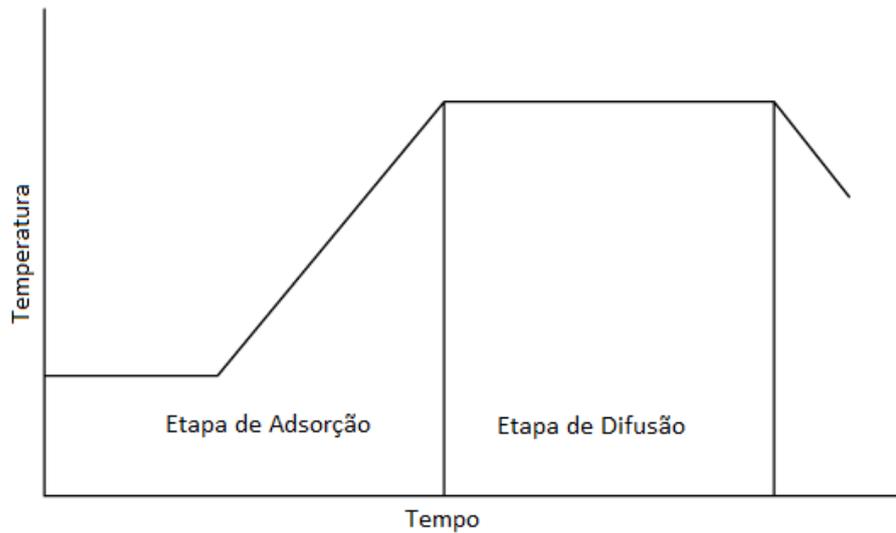


Figura 9 – Perfil de temperatura típico para Tingimento por Esgotamento.

Fonte: Autora.

tela e as máquinas de impressão podem ocupar uma quantidade significativa de espaço. No entanto, o método é popular na produção de desenhos padronizados em tecidos.

2.2 Tipos de fibras aplicadas na Indústria Têxtil

A unidade fundamental dos materiais têxteis é a fibra única ou contínua, denominada também de filamento. Podem ser classificadas de acordo com a origem da matéria-prima na sua fabricação, como exemplificado na Figura 10, divididas em dois grandes grupos: as naturais (de origem animal, vegetal ou mineral), e as químicas (artificiais e sintéticas). O primeiro grupo é obtido a partir de um polímero natural, sendo muito comum a utilização da celulose, enquanto que as fibras sintéticas são obtidas a partir de petroquímicos de primeira geração, como por exemplo o eteno ou o propeno. As fibras artificiais são obtidas também da celulose, porém são tratadas quimicamente.

As fibras têxteis possuem uma combinação única de alta resistência (por tração, flexão, torção ou compressão), alta flexibilidade, extensibilidade e são capazes de se recuperar de deformação, dependendo da tensão aplicada. A maioria dessas propriedades é observada em uma direção principal, denominada de eixo da fibra. Como todos os produtos têxteis são construídos utilizando esta unidade estrutural básica, logo os materiais finais também possuem as propriedades únicas descritas para as fibras.

A demanda mundial por fibras têxteis tem aumentado gradativamente desde a década de 1990, e alguns tipos de fibras são apresentadas na Figura 11. O comércio mundial de fibras tem como principais consumidores, em ordem decrescente, a China, os Estados Unidos, Índia, Japão, Alemanha, Rússia, Paquistão, Turquia, Brasil e Reino Unido, que

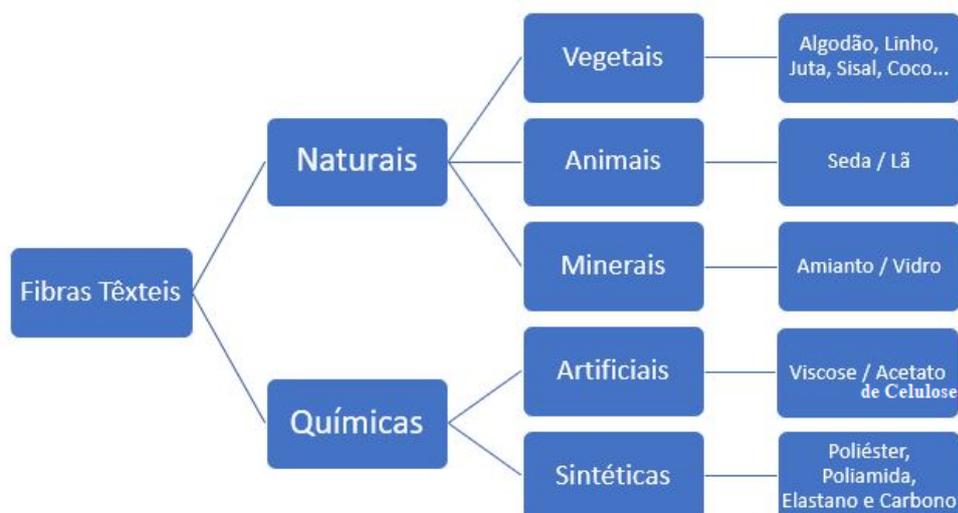


Figura 10 – Classificação das fibras têxteis de acordo com sua origem de fabricação.

Fonte: Autora.

juntos correspondem por 73% do consumo mundial (ANDRADE, 2017). As fibras sintéticas são atualmente responsáveis por mais de 60% do consumo mundial de fibras, sendo o poliéster, a poliamida e o acrílico os mais comuns (CESA; TURRA; BARUQUE-RAMOS, 2017).



Figura 11 – Imagens dos diferentes tipos de fibras utilizadas pela indústria têxtil.

Fonte: Adaptado de (Ricardo, J., 2017).

De acordo com a (ABRAFAS - Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas, 2019), desde a década de 60 o Brasil produz praticamente todos os tipos de fibras químicas, com qualidade e preço compatíveis com o mercado internacional.

O setor têxtil brasileiro foi responsável por uma produção de fibras artificiais e sintéticas em 2018 superior a 235 mil toneladas, que representam quase 1/4 do consumo industrial nacional.

As fibras em estudo nesse trabalho foram desde as naturais de origem vegetal (algodão) e animal (lã), até as artificiais (acetato de celulose) e sintéticas (poliéster, poliamida e acrílica) que juntas podem também compor o que se denomina tecido multifibra, utilizado para testes em laboratório. Em 2017, a produção global de fibra ultrapassou 100 milhões de toneladas, resultando no maior volume de produção de fibra de todos os tempos (Figura 12). Algodão é a segunda mais importante fibra, desde que as fibras sintéticas dominaram o mercado em meados da década de 1990, ultrapassando o algodão e se tornando a fibra dominante.

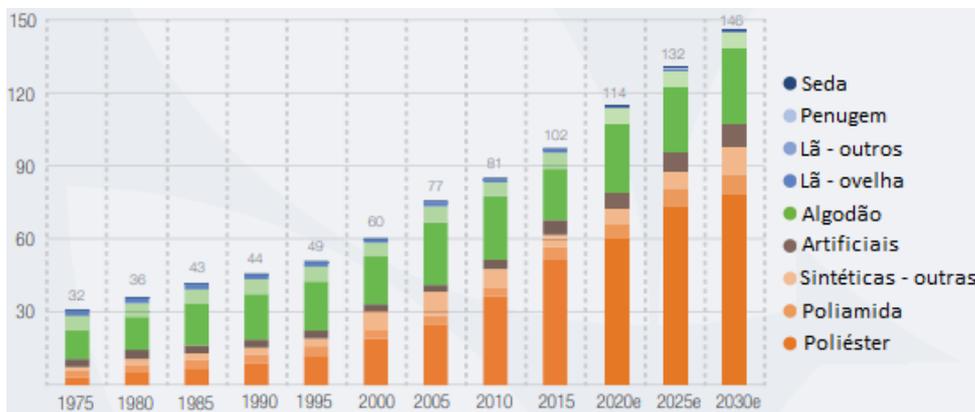


Figura 12 – Produção global de fibras têxteis (milhões de toneladas).

Fonte: Adaptado de (TextileExchange, 2020).

O algodão é um dos plantios mais importantes em todo o mundo. Sabe-se que é uma importante fonte de matéria-prima para a produção na indústria têxtil, sendo a mais antiga e importante dessa classe, utilizada há milhares de anos (CHOUDHURY; HASHMI, 2020). Os tecidos de algodão podem ser extremamente duráveis e resistentes à abrasão. Podem ser utilizados diversos corantes para o algodão, sendo geralmente lavável e pode ser passado a temperaturas relativamente altas (Weigmann, H.D., 2021). Seu uso é confortável, pois absorve e libera umidade rapidamente. Alguns processos de acabamento foram desenvolvidos para tornar o algodão resistente a manchas, água e mofo; para aumentar a resistência ao enrugamento, reduzindo ou eliminando a necessidade de passar a ferro; e no intuito de reduzir o encolhimento na lavagem (Weigmann, H.D., 2021). O algodão é valorizado por seu conforto, fácil cuidado e preço acessível, sendo a fibra ideal para roupas, roupas de cama, toalhas e móveis (Textile School, 2018). É utilizada na produção de roupas, artigos de decoração e até produtos industriais.

Poliéster domina o mundo das fibras sintéticas, devido ao seu baixo custo, facilidade de produção a partir de recursos petroquímicos e apresenta um conjunto de propriedades

físicas desejáveis na indústria têxtil (EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019). Essa fibra é forte, leve, seca facilmente e é resistente a enrugamento, possuindo propriedades de lavagem e desgaste muito boas (EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019). Todas essas propriedades possibilitam à fibra de poliéster serem utilizadas não apenas para vestuário (como por exemplo sobretudos, jaquetas, roupas de lazer e esportivas) e produtos têxteis, mas também em aplicações industriais. Na indústria têxtil de vestuário, essas fibras são versáteis, pois podem ser submetidas a tratamentos térmicos (fixação e texturização) e podem ser misturadas com outras fibras, como algodão e lã (SILVA; CAVACO-PAULO; FU, 2015). Alguns de seus usos finais são em cortinas, revestimentos de móveis, enchimento de travesseiros, roupas de mesa e de cama e revestimentos de paredes e pisos (BOURBIGOT, 2008).

Um dos tecidos sintéticos mais importante na indústria têxtil é a poliamida, geralmente conhecida como nylon. Por possuir um valor de gravidade específica abaixo da maioria dos outros tecidos, essa fibra é utilizada para produção de tecidos transparentes muito leves e de boa resistência (EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019). Seu uso diverso em aplicações industriais, como em cordas de pneus, é devido a sua excelente resistência, possuindo uma resistência à abrasão superior quatro a cinco vezes a da lã (EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019).

Um dos derivados de celulose mais importante comercialmente para a indústria têxtil é o acetato de celulose, amplamente utilizado como fibra, possuindo também outros usos como filme, tinta e filtros. A fibra de acetato de celulose é utilizada em têxteis devido ao seu custo relativamente baixo e suas características como maciez, conforto, brilho e toque natural (CHEN, 2015). Na sua fabricação, utiliza-se geralmente lã e algodão. Porém, atualmente, a biomassa de lignocelulose tornou-se uma fonte alternativa e atrativa, pois é um recurso renovável, disponível em grandes quantidades em todo o mundo (CHEN, 2015). Esteticamente, as fibras de acetato são semelhantes à seda e são facilmente misturadas à outras fibras como nylon, algodão e poliéster (CHEN, 2015). Os principais usos das fibras de acetato são em forros, roupas de gala e móveis domésticos, incluindo cortinas de janela. Devido a sua termoplaticidade, deve-se ter cuidado no controle da temperatura da água e a temperatura do ferro (CIECHAŃSKA; WESOŁOWSKA; WAWRO, 2009).

Por muitos anos, as fibras de lã foram utilizadas como matéria-prima têxtil para vestuário e produtos domésticos (ERDOGAN; SEKI; SELLI, 2020). Atualmente, percebe-se a perpetuação do destaque econômico e social da lã em produtos como tapetes, ternos e suéteres. Entretanto, as fibras artificiais dominaram o mercado da lã, minimizando sua importância na indústria têxtil. Por outro lado, devido ao crescente interesse em materiais renováveis e sustentáveis, há uma grande oportunidade no futuro da lã (ERDOGAN; SEKI; SELLI, 2020). A fibra de lã possui propriedades de maciez, alta durabilidade, segura por natureza e alta resistência ao desgaste, além de características como elasticidade,

resiliência e boa propriedade de isolamento (BHARATH; MANJUNATHA; SANTHOSH, 2019). Usualmente mais cara do que o algodão, a lã tem um fornecimento limitado, pois provém principalmente de ovelhas. Seu uso final é geralmente em produtos de vestuário (ternos masculinos e femininos, vestidos femininos, casacos, camisas casuais e cachecóis), mais também é utilizada em carpetes, tapetes, cobertores e estofados (El Mogahzy, 2009).

Por fim, na categoria de fibras artificiais, as fibras acrílicas têm grande importância e são à base de poliacrilonitrila produzida por meio da polimerização de acrilonitrila (cianeto de vinila) (REBENFELD, 2002). De fato, as fibras acrílicas utilizadas comercialmente são copolímeros, uma mistura de acrilonitrila e outros monômeros de vinila. Assim, considera-se uma fibra como sendo acrílica aquele polímero composto por pelo menos 85% em peso de acrilonitrila (REBENFELD, 2002). Suas propriedades são úteis na indústria têxtil, como durabilidade, resistência ao desgaste, resistência à luz solar e vincos, secagem rápida e resistência a todos os agentes biológicos e alguns químicos (GRISHANOV, 2011). Essas fibras possuem propriedades semelhantes à lã e substituem essa última fibra em produtos como cobertores, tapetes e suéteres (SPEIGHT, 2020). Adicionalmente, a fibra acrílica pode ser utilizada em estofados, tecidos para roupas e tecidos de malha (para vestuário).

As fibras naturais ou de produção industrial utilizadas nesse trabalho são consideradas a matéria-prima fornecida à indústria têxtil e seu processo de manufatura não será abordado. A aplicação de corantes aos têxteis pode ser realizado em diferentes etapas no processo de conversão das fibras ao produto final. As fibras podem ser tingidas sob a forma de massa solta e depois utilizadas na produção de fios sólidos ou misturados, mas requer um cuidado especial para não causar danos às fibras, criando dificuldades na fiação. As fibras devem ter uma combinação de propriedades que as tornem adequadas para a fiação, tingimento e posterior conversão no tecido, de modo que possa ser alcançada essa diversidade de características em produtos de uso final comercialmente viáveis.

Assim, a uniformidade da cor por todo o material tingido é um fator considerado de grande importância na qualidade do produto. A estrutura física e química da fibra é uma das principais características que afeta a difusão do corante e o percentual de absorção do corante nas fibras. A maioria das fibras têxteis são polímeros naturais ou sintetizados. Um polímero é definido como uma macromolécula composta de unidades de repetição menores (meros) unidas por ligações químicas covalentes. As moléculas de um polímero podem consistir em milhares ou mesmo milhões de átomos, que são organizados em regiões regulares, cristalinas ou estruturas amorfas irregulares. Os átomos podem ser organizados em moléculas tridimensionais, bidimensionais ou unidimensionais (lineares, em cadeia), ver Figura 13. Todas as fibras apresentam regiões cristalinas (responsáveis pela força e rigidez) e amorfas (que fornecem flexibilidade e reatividade). As propriedades do material e o seu comportamento durante o tingimento são definidas pela razão entre área de regiões cristalinas e amorfas, diferentes entre fibras naturais e sintéticas.

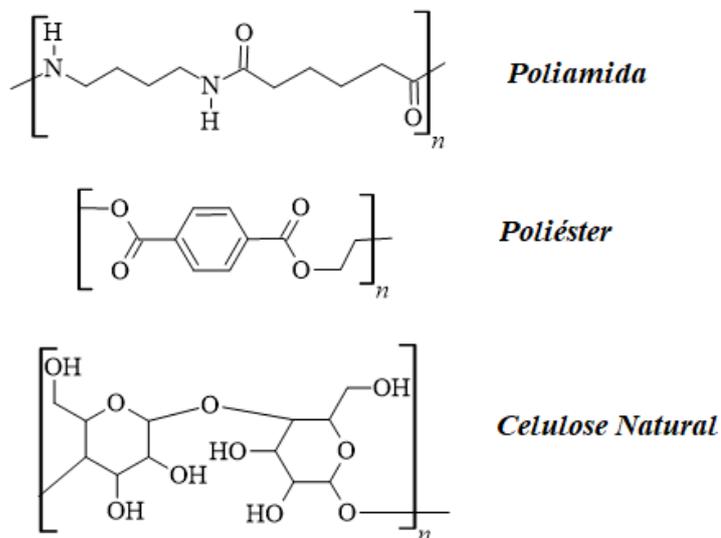


Figura 13 – Estrutura química de alguns grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.

Fonte: Autora.

Para que o processo de tingimento ocorra, as moléculas de corante devem penetrar na estrutura do polímero. Para isso é necessário que a concentração do corante na superfície da fibra seja maior do que no interior da fibra. Adicionalmente, a estrutura do polímero deve ter espaços suficientemente grandes para que as moléculas de corante se movam para o interior da fibra ou, de maneira alternativa, as moléculas de corante sejam suficientemente pequenas para que esse processo aconteça. Além disso, a fim de facilitar o movimento de moléculas de corante, as cadeias moleculares de polímero da fibra devem também ter liberdade suficiente de movimento.

Logo, características da fibra determinadas durante a manufatura ou seu crescimento têm relação direta com o comportamento tintorial, como por exemplo a permeabilidade ou facilidade com a qual as moléculas de corante difundem-se na fibra e a presença de grupos moleculares funcionais reativos nas cadeias moleculares da fibra. Por outro lado, processos preparativos da fibra são amplamente utilizados para melhorar a qualidade do tingimento, e a natureza do corante possui igual importância. O nível de inchamento apresentado pelas fibras têxteis mergulhadas em soluções aquosas é também reflexo da estrutura da fibra e uma característica significativa no comportamento tintorial.

2.3 Tipos de corantes aplicados na Indústria Têxtil

Na intenção de obter as mais variadas cores em substratos têxteis, aprendeu-se a utilizar os corantes. Somente eram utilizados os corantes naturais até meados do século XIX e a nomenclatura era com base na sua origem (LANGE et al., 2004). Hoje um total de

aproximadamente 10 mil diferentes corantes são utilizados na indústria têxtil (SEOW; LIM, 2016) e mais de 700 mil toneladas de corantes sintéticos são produzidos mundialmente a cada ano (BHARATHI; RAMESH, 2013). Os corantes podem ser classificados de acordo com diversos parâmetros, tais como estrutura química, cor, aplicação, solidez, fabricante, rota de síntese, entre outros. As classificações predominantemente utilizadas na literatura são com base nas fibras sobre as quais são usados os corantes e na sua natureza química / física (GUPTA; BASANT; SINGH, 2015). Mundialmente também é utilizado o Índice de Cor (*Color Index*, CI) publicado pela *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists* em sua última edição em 2000.

Os corantes são usados para dar cor ao tecido devido à presença de grupos cromóforos em sua estrutura. Os cromóforos compreendem principalmente um grupo de átomos que dá uma cor distinta ao corante, enquanto que o intensificador de cor, denominado de auxocromos, é definido pelo grupo de átomos que doam ou aceitam os elétrons (CHRISTIE, 2014). Os cromóforos contêm grupos funcionais como o azo ($-N=N-$), carbonil ($-C=O$), nitro ($-N=O$) e os conjuntos quinoides ($O=(C_6H_4)=O$), enquanto que os grupos funcionais presentes nos auxocromos são as aminas ($-NH_3$), carboxilas ($-COOH$), hidroxilas ($-OH$) e sulfonatos ($-SO_3H$) (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Os grupos de sulfonatos dos auxocromos também foram relatados na literatura como fornecedores de alta capacidade de solubilização nos corantes (BHATIA et al., 2017).

Os corantes são classificados de acordo com seu modo de fixação à fibra, denominados de **ácidos**, **diretos**, **básicos**, **dispersos**, **reativos**, **enxofre** e **azóicos**. Durante o processo de tingimento, a literatura científica indica que há uma perda substancial dos corantes, mais especificamente àqueles associados ao tingimento de fibras vegetais (SANTANA, 2010). A Tabela 2 mostra que as estimativas de perda estão na faixa entre 5 e 50% em massa.

Essas perdas são relacionadas a alguns fatores que envolvem o tamanho das partículas dos corantes envolvidos (BACH; CLEVE; SCHOLLMEYER, 2002), baixa adsorção dos corantes às fibras (KOH, 2011) e condições de processo como tempo e temperatura não otimizadas (HUSAIN, 2006). A simplicidade na padronização e grande oferta dos corantes sintéticos contribuíram para a diversidade e expansão das classes de corantes.

Um fator essencial que facilita a penetração do corante nos micro poros intermoleculares da fibra é a integração da fibra com o ambiente do solvente e a solubilidade do corante. Idealmente, os corantes devem conter em sua estrutura moléculas pequenas e altamente solúveis, assegurando a uniformidade na penetração dentro da fibra (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008). O mesmo acontece para as fibras que, para aumentar a sua capacidade de absorção em meio aquoso ou a capacidade de inchamento, é conveniente que contenha átomos ou grupos de átomos capazes de formar fortes interações com as

Tabela 2 – 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, Lã, Seda e Poliamida.	5-20
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem, ampla gama de cores e baixo custo.	Algodão, Lã, Seda, Poliamida e Viscose.	5-30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel, resistente à lavagem.	Fibras Acrílicas, Nylon e PET.	0-5
Dispersos	Dispersão, muito pouco solúvel, resistente à lavagem.	PET, Nylon, Acrílicas e Celulose.	0-10
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, resistente à lavagem.	Algodão, Viscose, Seda, Lã e Poliamida.	10-50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra solúvel, boa resistência à lavagem e complexos.	Algodão e Viscose.	5-20
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra solúvel, usado para atingir cores claras.	Algodão, Acetato, Poliamida, PET e Acrílica.	2-3

Fonte: Adaptado de (SANTANA, 2010).

moléculas do solvente. Em resumo, as fibras que possuem característica hidrofílica e que incham em água (solvente usualmente utilizado) aceitam corantes iônicos também solúveis na água. Entretanto, as fibras com caráter hidrofóbico e que pouco incham em água possuem maior permeabilidade apenas com relação aos corantes não-iônicos que também têm baixa solubilidade (NAMBELA; HAULE; MGANI, 2020).

Os corantes reativos são a classe mais importante de corantes sintéticos modernos para uma diversidade de fibras têxteis e foram utilizados majoritariamente nesse trabalho. Quimicamente, eles são classificados em sua maioria como corantes azo. Por causa de suas tonalidades brilhantes e versáteis, excelente resistência à umidade das operações de tingimento e flexibilidade de aplicação (Chakrabarti, R, 2019), eles têm sido cada vez mais aceitos na indústria. Essa classe de corantes é capaz de fazer uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiol das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas, ligações que são estáveis nas condições encontradas durante a lavagem dos tecidos (Figura 14).

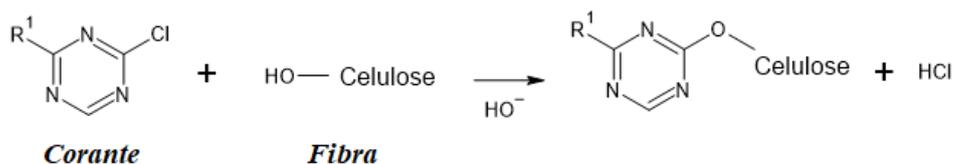


Figura 14 – Exemplo da ligação covalente entre um corante reativo e o grupamento hidroxila presente na celulose.

Fonte: Adaptado de (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A estrutura básica de um corante reativo contém cinco tipos de grupos funcionais, sendo eles o grupo cromóforo, grupo solubilizante, de ligação, reativo e grupo de saída, cada um deles influenciando o tingimento e suas propriedades de resistência (TANG et al., 2019). O grupo cromóforo é responsável pela cor do corante. O grupo de solubilização é responsável pela solubilidade do corante, nível de migração e resistência à lavagem. Para conectar o cromóforo ao grupo reativo, há o grupo de ligação (ou ponte). O grupo reativo é responsável pela reação propriamente dita com a fibra. Todos esses grupos estão representados no exemplo do corante reativo amarelo 176 (CI) na Figura 15, corante utilizado nesse trabalho denominado comercialmente de Drimaren CL - 2R da Clariant®. O segundo corante utilizado nesse trabalho foi o Imconzin DSR (Grupo NS®), que também é um corante reativo polifuncional.

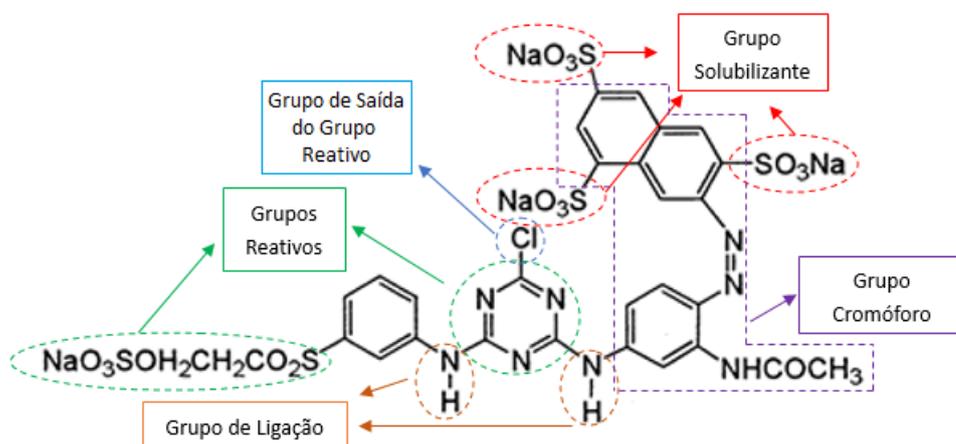


Figura 15 – Corante Reativo Amarelo 176 (CI) e seus exemplos de grupos funcionais.

Fonte: Autora.

O primeiro corante sintético, Mauveine, foi descoberto por Perkin em 1856. Dessa maneira, a indústria de corantes pode ser corretamente descrita como madura. Por outro lado, continua sendo uma indústria desafiadora, que exige um fluxo contínuo de novos produtos devido ao mundo em rápido desenvolvimento que vivemos. Por exemplo, o processo de tingimento gera grandes quantidades de efluentes e tem sido uma das principais poluidoras dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos do planeta, pois utiliza até 8000 substâncias químicas e uma grande quantidade de água (HUSSAIN; WAHAB, 2018).

O efeito tóxico do efluente têxtil não tratado é bem compreendido, sendo a descoloração de efluentes de corantes industriais um aspecto importante e de grande preocupação em atendimento às regulamentações ambientais. De acordo com a literatura, 17% a 20% da poluição da água da indústria têxtil provém das etapas de tingimento e acabamento que se aplicam ao tecido (HOLKAR et al., 2016). Esse efluente têxtil possui uma coloração escura que geralmente bloqueia a luz solar, o que dificulta a vida dos organismos aquáticos (GHALY et al., 2014). Além da poluição visual, estes efluentes estão carregados de produtos químicos com potencial mutagênico e cancerígeno (AFROZE; SEN; ANG, 2015).

Portanto, o tratamento adequado do efluente têxtil é necessário e vários trabalhos já foram publicados buscando esse objetivo. Alguns trabalhos são direcionados para a remoção do corante do efluente (SEOW; LIM, 2016; DEMIRBAS, 2009; RAI et al., 2005; SINGH; ARORA, 2011); rotas de degradação (CHUNG; CHEN, 2009; RAJASIMMAN; BABU; RAJAMOHAN, 2017); reuso dos resíduos sólidos para geração de cerâmicas (BARREDO-DAMAS et al., 2010; HEREK et al., 2012), entre outros processos de remediação e eliminação inovadores.

2.4 Líquidos Iônicos

A indústria têxtil é uma indústria intensiva no uso da água e coloca uma grande pressão sobre o recurso hídrico global (SAXENA; RAJA; ARPUTHARAJ, 2017). Diversos trabalhos da literatura científica sugerem que uma indústria têxtil de porte médio consome cerca de 1,6 milhões de litros de água por dia na produção de cerca de 8000 kg de tecido (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015). Nessa realidade, 17% a 20% da poluição da água nessa indústria é oriunda das etapas de tingimento e acabamento do tecido (HOLKAR et al., 2016; RANI et al., 2013). Os efluentes aquosos do tingimento têxtil contêm aproximadamente 72 produtos químicos tóxicos, dos quais quase metade não podem ser removidos durante o tratamento de resíduos (CHEN; BURNS, 2006).

Assim, no desenvolvimento de uma indústria têxtil mais preocupada com o meio ambiente, observa-se um crescente interesse nas últimas décadas pela aplicação de novos fluidos tecnológicos alternativos à água ou aos aditivos hidrossolúveis, tradicionalmente utilizados no banho do processamento têxtil. Esta é uma abordagem que oferece diversas vantagens em comparação com os processos têxteis tradicionais, que requerem um grande volume de água e aditivos e utilizam etapas adicionais de secagem, bem como a necessidade do tratamento dos efluentes aquosos. Por exemplo, existem algumas empresas como a Veramtex (Bélgica) e Shikibo (Japão) que realizam o tratamento do algodão e algumas etapas de acabamento de materiais têxteis em amônia líquida (MEKSI; MOUSSA, 2017). Além disso, trabalhos recentes na literatura sugerem resultados promissores na substituição total da água no processo de tingimento têxtil por amônia líquida ou silicone (CAI

et al., 2014; SU et al., 2019; WANG et al., 2018b). Por fim, resultados promissores na utilização de líquidos iônicos como aditivos no tingimento de fibra têxteis foram apresentados anteriormente, sendo fonte de inspiração para essa tese (ANDRADE et al., 2017; BIANCHINI et al., 2015).

Desde o início dos anos 2000, uma nova classe de solventes denominada líquidos iônicos (LI) gerou um grande interesse em várias disciplinas da química verde. Este notável interesse é certamente devido à descoberta por cientistas e pela indústria da importância dos líquidos iônicos em várias aplicações, especialmente graças às suas características flexíveis. A figura 16 representa o crescente interesse científico e comercial sobre esses novos líquidos. Uma das principais vantagens dos LIs é o grande número de combinações possíveis de ânions-cátion que podem ser teoricamente criadas. De acordo com (HOLBREY; SEDDON, 1999), o número de líquidos iônicos que podem ser potencialmente sintetizados é da ordem de um trilhão. Todas as combinações possíveis levam a diversas e variadas aplicações.

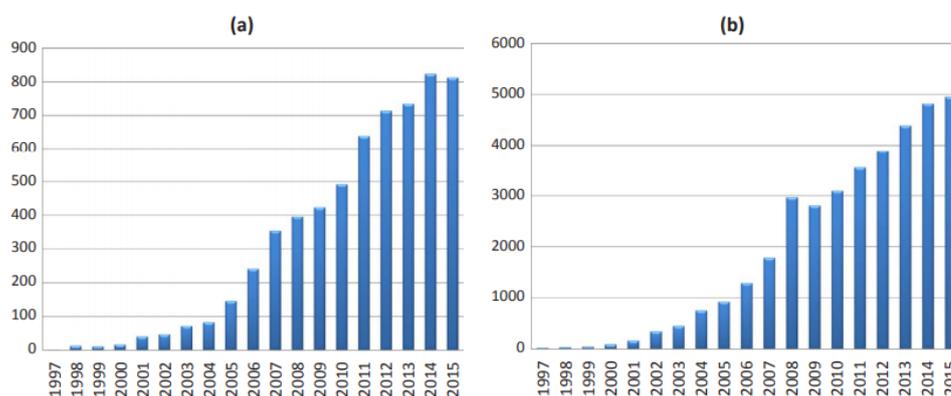


Figura 16 – Comparação entre o número total de patentes aplicadas (a) e publicações de artigos (b) sobre Líquidos Iônicos por ano.

Fonte: Adaptado de (MORTON; HAMER, 2018).

Líquidos iônicos consistem tipicamente de íons assimétricos e univalentes. Isso evita o empacotamento cristalino denso e, portanto, diminui o ponto de fusão (KESKIN et al., 2007) tornando-os líquidos à temperatura ambiente. Geralmente, os líquidos iônicos são compostos de um cátion orgânico volumoso e um ânion orgânico ou inorgânico. Assim, a escolha do cátion e do ânion na formação do LI é crucial, levando a sua definição frequente de “solventes desenháveis” (REMSING et al., 2006; YANG et al., 2010).

Líquidos iônicos são geralmente citados como solventes verdes devido à sua volatilidade insignificante, sua não inflamabilidade e sua capacidade de reciclagem, com alta produtividade do produto. Entretanto, o rótulo “solvente verde” deve ser aplicado com atenção, pois, até o momento, pouco se sabe sobre a toxicidade, biodegradabilidade e mobilidade da maioria dos líquidos iônicos no meio ambiente. Assim, mais pesquisas serão

necessárias para estabelecer a correlação entre sua estrutura iônica e toxicidade, visto que existe uma imensidade de diferentes líquidos iônicos com potenciais aplicações.

Trabalhos recentes sobre processos têxteis mostram o potencial dos LIs aplicados nessa indústria visando menor impacto ambiental (Figura 17), utilizando-os em diversas etapas do processo como no pré tratamento das fibras, como aditivos no corante ou apenas como solventes (BIANCHINI et al., 2015; KANTOUCH et al., 2013; RIBEIRO et al., 2013; SEKI et al., 2019; TENHUNEN et al., 2018; WANG et al., 2018a; ZHUANG et al., 2014).

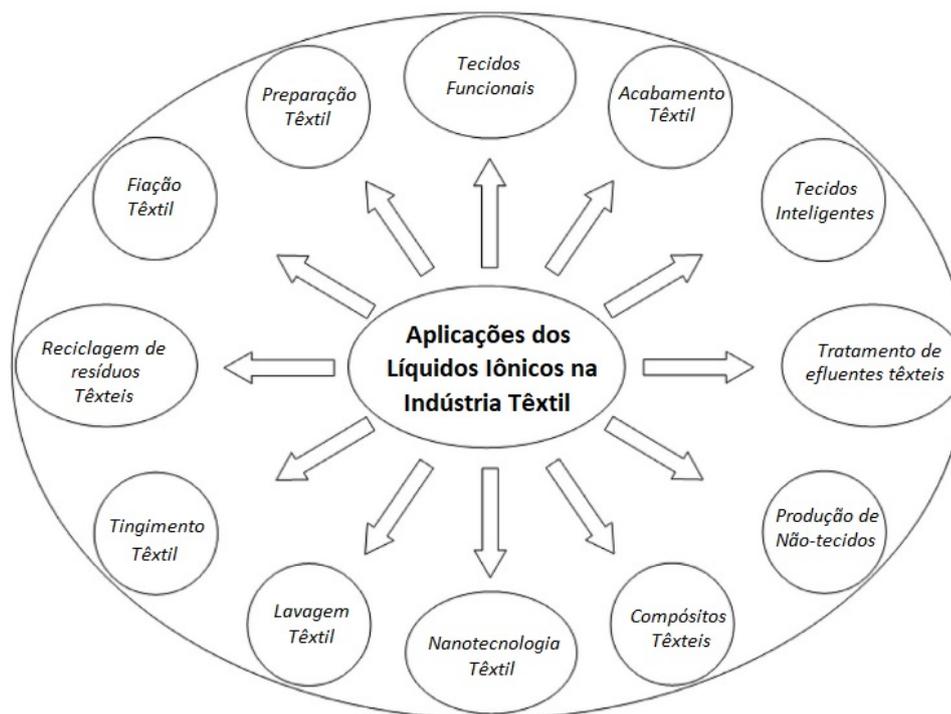


Figura 17 – Aplicações dos Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil.

Fonte: Adaptado de (MEKSI; MOUSSA, 2017).

De fato, pode-se encontrar na literatura três métodos ecologicamente corretos para aplicação de líquidos iônicos no tingimento têxtil. O primeiro método possui diversas referências na literatura, aplicações industriais em curso e consiste em duas etapas: pré-tratamento da fibra têxtil com um líquido iônico, em seguida a etapa de tingimento em um processo convencional (SEKI et al., 2019; TENHUNEN et al., 2018; WANG et al., 2018a; ZHUANG et al., 2014; YUAN; WANG; FAN, 2010; DONG, 2011). O objetivo deste método é melhorar a capacidade de coloração das fibras têxteis. Sabe-se que a primeira dama da Finlândia usou em data comemorativa um vestido que utilizou LI na sua fabricação, método denominado Ioncell, desenvolvido pelas Universidade de Aalto e Universidade de Helsinki (Tullo, A.H, 2020).

Uma segunda abordagem para aplicar líquidos iônicos no tingimento têxtil consiste em utilizá-los como auxiliares no banho de tingimento (BIANCHINI et al., 2015), substituindo os aditivos químicos tóxicos usualmente utilizados. Em princípio, os líquidos iônicos

atuam diretamente na fibra têxtil, aumentando seu potencial de coloração, assim como os aditivos químicos utilizados no método convencional. (WANG et al., 2018a) mostra que a interação do LI derivado do imidazólio com a fibra de poliestireno teraftalato (PET) causa a ruptura de ligações presentes no tecido, tais como forças de Van-der-Waals, ligações de hidrogênio e ligações dipolo-dipolo, provocando espaços vazios que podem ser ocupados pelo corante. Outra consequência dessa interação LI-fibra é a redução da cristalinidade e aumento das regiões amorfas nas cadeias do PET (Figura 18), resultando possivelmente em uma difusão acelerada das moléculas de corante no tecido, que apresenta a força colorística mais intensa a uma temperatura de tingimento relativamente mais baixa do que o método convencional.

Além disso, na literatura científica pode ser encontrada uma patente chinesa publicada pela Universidade de Qingdao (Qingdao University, 2020) sobre a utilização dos líquidos iônicos no banho de tingimento. A patente descreve a síntese de líquidos iônicos de sais de amônia quaternária e sua aplicação no tingimento de algodão por corantes reativos à triazina.

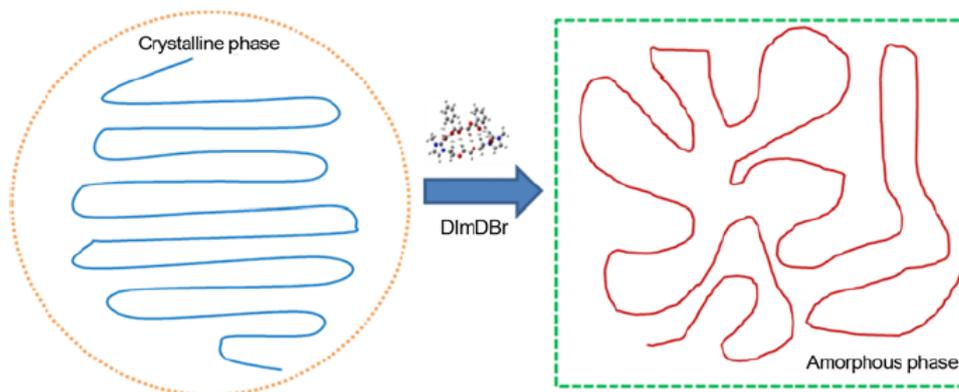


Figura 18 – Mudança estrutural do filamento de PET no processo de tratamento com LI.

Fonte: (WANG et al., 2018a).

A terceira abordagem é um método revolucionário na área têxtil, pois considera a substituição total da água (solvente convencional) e aditivos em processos de tingimento por líquidos iônicos reutilizáveis. Esses novos processos de tingimento podem alcançar diversos benefícios econômicos e operacionais quando comparados aos processos aquosos convencionais (ANDERSON, 2008; CHOUDHURY, 2013; ANDRADE et al., 2017). Vários efeitos ambientais positivos podem ser obtidos, como a redução do consumo de água e a eliminação de efluentes industriais perigosos. Além disso, benefícios econômicos também são alcançados, incluindo aumento da produtividade e economia de energia.

A terceira abordagem é um método revolucionário na área têxtil, pois considera a substituição total da água (solvente convencional) e aditivos em processos de tingimento por líquidos iônicos reutilizáveis. Esses novos processos de tingimento podem alcançar diversos benefícios econômicos e operacionais quando comparados aos processos aquosos

convencionais (ANDERSON, 2008; CHOUDHURY, 2013; ANDRADE et al., 2017). Vários efeitos ambientais positivos podem ser obtidos, como a redução do consumo de água e a eliminação de efluentes industriais perigosos. Além disso, benefícios econômicos também são alcançados, incluindo aumento da produtividade e economia de energia. Seguindo essa linha de pesquisa, um projeto foi lançado pelo Centexbel (o Centro de Pesquisa Têxtil Belga) com a colaboração da Deutsche Textilforschungszentrum Nord-West e.V. (DTNW) a fim de explorar os primeiros resultados obtidos pela DTNW e desenvolver os princípios de um procedimento operacional para tingir fibras naturais e sintéticas em líquidos iônicos (Centexbel, 2012). Ao mesmo tempo, Earle e Seddon (Earle, M.J., Seddon, K.R., 2009) da Queen's University of Belfast publicaram uma patente na qual descreviam um novo método de tingimento de fibras naturais celulósicas e protéicas por corantes reativos em líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos podem ser divididos em dois grandes grupos: líquidos iônicos apróticos (LIAs) e líquidos iônicos próticos (LIPs) (GREAVES; DRUMMOND, 2008; GREAVES; DRUMMOND, 2015). Os líquidos iônicos estudados neste trabalho pertencem ao segundo grupo, LIPs, que inclui substâncias potencialmente biodegradáveis no solo e na água (PERIC et al., 2011; PERIC et al., 2013; PERIC et al., 2015) e diferem do primeiro grupo por seu método de produção e estrutura química simplificados. LIPs comumente incluem aminas substituídas como cátions e ácidos orgânicos como ânions, com números diferentes de átomos de carbono e sem estruturas complexas ou grupos moleculares potencialmente perigosos. Além disso, os LIPs possuem boa estabilidade térmica e química, pressão de vapor desprezível e em sua maioria tem o custo associado a sua produção infinitamente menor que os LIAs (KULHAVY et al., 2016; BARROS; ANDRADE; IGLESIAS, 2018).

Na indústria têxtil, os LIPs apresentam resultados promissores na fiação de nanofibras de poliacrilonitrila modificadas (JING et al., 2016), na remoção das soluções aquosas de corante reativo via processo de adsorção (ZHOU et al., 2016) e na extração de corantes ácido e básico da água (CHEN et al., 2014). Assim como nesse trabalho, os LIPs são considerados um meio alternativo no tingimento com corantes ácidos em poliamida, algodão, poliéster, acrílica e acetato (RIBEIRO et al., 2013) e com corantes reativos em algodão, inclusive com possibilidade de reuso do banho de tingimento (ANDRADE et al., 2017).

Apesar de seu potencial, o uso de líquidos iônicos próticos na indústria têxtil permanece tímido e extremamente limitado. O principal motivo está provavelmente relacionado a falta de informações científicas sobre a maioria desses solventes. Assim, muitos estudos ainda devem ser considerados, tais como: o rendimento de tingimento, a variação de temperatura, a solubilidade do corante, a interação do processo entre líquido iônico, corante e fibra, as resistências de tingimento, a reciclagem do corante e os custos.

Além disso, a aplicação de líquidos iônicos práticos em conjunto com tecnologias emergentes e processos como a técnica de cationização certamente apresenta uma área de pesquisa muito atrativa, mas desafiadora. Podem ser esperados resultados excepcionalmente melhores que os tradicionalmente utilizados, levando a produtos finais de alto valor agregado, como será demonstrado nesse trabalho.

2.5 Cationização

No intuito de modificar a estrutura da superfície de um material, podem-se usar técnicas químicas e físicas (HAUSER; TABBA, 2001; WANG; WANG, 2010; ZUBER et al., 2012; ALI et al., 2015; REN et al., 2017; WANG et al., 2017; AKTEK; MILLAT, 2017; OLCZYK et al., 2020). O método de cationização é um processo utilizado pré-tingimento para criar um filme sobre um substrato têxtil, facilitando o posterior processo de tingimento (ARIVITHAMANI; DEV, 2017), evitando o uso de diversos aditivos químicos no banho, ou até a completa eliminação de aditivos (MA et al., 2017; HANNAN et al., 2018). O agente catiônico (cationizador) transforma a estrutura química de uma área em campos ativos, pois usualmente seriam inertes para alguns corantes, como ilustrado na Figura 19. Mais especificamente, a cationização é utilizada para alterar a carga da superfície das fibras têxteis, introduzindo áreas catiônicas que geralmente têm cargas aniônicas em soluções (SHAHIN, 2015; AGUADO et al., 2019). Logo, esse método é realizado no intuito de melhorar a afinidade da fibra com os corantes aniônicos no processamento têxtil. (SU et al., 2019) mostra que após a cationização é possível identificar a inserção de grupos catiônicos na fibra celulósica analisada em seu trabalho.

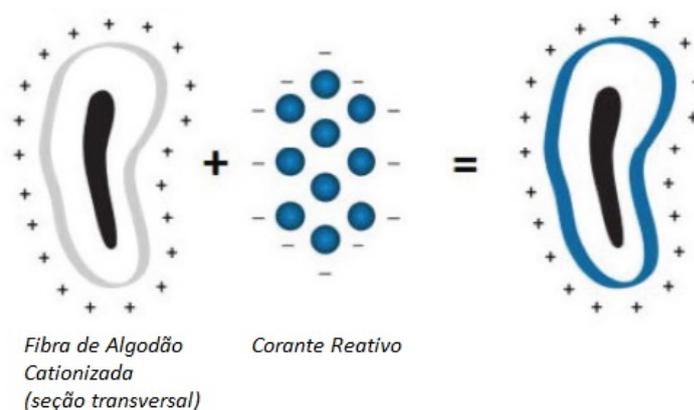


Figura 19 – Ilustração do tingimento de uma fibra de algodão cationizada com corante reativo.

Fonte: Adaptado de (Apparel Views, 2019).

Além de aumentar a qualidade do tingimento, a presença de grupos catiônicos no tecido também confere propriedades antimicrobianas (HANBING; HAASE; MAHLTIG,

2020; PERAN et al., 2020). Aspectos relacionados com os impactos ambientais dos cationizadores mostram que, em termos gerais, apresentam leve toxicidade para organismos de água doce e baixos níveis de toxicidade oral e dérmica para humanos; pele e olhos não apresentaram sensibilidade aos compostos, que possuem pressão de vapor muito baixa, e não se espera riscos de inalação (LIU et al., 2007; KHALIL-ABAD; YAZDANSHENAS; NATEGHI, 2009; FARRELL, 2011).

O uso de fibra cationizada pode, então, ser considerada um método sustentável para o tingimento de tecidos. É possível obter uso intensivo do corante utilizando uma menor quantidade de corante, energia e tempo do que os métodos convencionais (ARIVITHAMANI; DEV, 2017). As fibras cationizadas são obtidas reagindo-as com um agente cationizador. Este tratamento transmite cargas positivas para a fibra que eliminam as forças repulsivas de corantes aniônicos.

É relatado na literatura científica que o uso da técnica de cationização anteriormente ao tingimento de fibras celulósicas aumenta a fixação do corante, resultando em cores mais fortes e em número reduzido de ciclos de lavagem após o tingimento, inclusive reduzindo a poluição advinda desse processo (CAI et al., 2018; RYM; FAROUK; BECHIR, 2016; PATINO et al., 2011; RONG; FENG, 2006). A pré-cationização do algodão foi estudada como sendo útil no tingimento reativo de algodão com baixo teor de sal ou isento de sal (ALI et al., 2015; HASANBEIGI; PRICE, 2015), pois quando o algodão é tingido sem a adição de eletrólito inorgânico, tanto o número de banhos de lavagem como a razão de líquido utilizada para cada banho de lavagem podem ser reduzidos (BURKINSHAW; SALIHU, 2018). Adicionalmente, a cationização tem resultados promissores para alcançar o tingimento na cor preta profunda (FU et al., 2016).

2.6 Toxicologia dos Líquidos Iônicos Próticos

Devido a regulamentações ambientais mais restritivas, as pesquisas científicas estão voltadas para a obtenção de produtos verdes e sustentáveis. Como visto no tópico 2.4, líquidos iônicos próticos apresentam características que podem classificá-los como materiais verdes, a depender da sua aplicação. Entretanto, pouco é conhecido ainda sobre a toxicologia e estabilidade desses compostos no meio ambiente e à saúde humana (AMDE; LIU; PANG, 2015) e alguns líquidos iônicos apróticos (LIAs) já mostram significativa toxicidade (ALVIZ; ALVAREZ, 2017). Percebe-se que é importante determinar a toxicidade de qualquer LI antes de considerá-lo para aplicação industrial. Nos últimos anos, esse tópico foi amplamente investigado, incluindo citotoxicidade, ecotoxicidade e toxicidade microbiana de LIIs. O número de artigos publicados sobre estudos de toxicidade desses compostos em micro-organismos aumentou linearmente (SIVAPRAGASAM; MONIRUZZAMAN; GOTO, 2020). Vários organismos distintos foram considerados para determinar a toxicidade dos

LI, como os peixes (MEHRKESH; KARUNANITHI, 2016; RADOŠEVIĆ et al., 2013; ZHANG et al., 2017), algas (CHEN et al., 2014; DAS; ROY, 2014) e linhas de células humanas (HWANG et al., 2018; XU et al., 2017).

Assim, estudos *in vitro* de citotoxicidade podem fornecer a primeira evidência do impacto dos LIPs no organismo. Comparados a estudos *in vivo* com organismos complexos e multicelulares, esses ensaios apresentam vantagens como fácil manuseio e um curto tempo de ensaio (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017). Entretanto, ainda existe uma grande lacuna e um estudo mais aprofundado deve ser realizado quanto aos efeitos de LIPs e LIAs em diferentes culturas de células humanas. Por exemplo, o carcinoma hepatocelular humano (HepG2) tem sido amplamente utilizado como modelo para testes de toxicidade relevantes e realistas. Essa linha celular reúne funcionalidades que os hepatócitos exibem *in vivo*, pois se originam de um hepatoblastoma (JOHNSTON et al., 2010). Compostos *in vivo* podem apresentar células metabolicamente incompetentes e misturas de ativação exógena (WANG et al., 2020). Assim, o HepG2 pode ter um desempenho melhor do que os modelos experimentais ao reproduzir o metabolismo desses compostos *in vivo*, porém sem as desvantagens inerentes a esse último.

Entretanto, estudos em toxicologia *in vivo* ou *in vitro* que envolvem líquidos iônicos próticos (LIPs) ainda são escassos na literatura científica. O autor Peric mostra em seus estudos preliminares que os LIPs em comparação com os LIAs praticamente não apresentaram toxicidade aquática, apesar da hidrofiliabilidade dos LIPs (PERIC et al., 2011; PERIC et al., 2013; PERIC et al., 2014). Ele traz também que os LIPs com menores moléculas e estruturas mais simples em sua composição são menos tóxicos e que os LIPs analisados são potencialmente biodegradáveis em água, enquanto que os LIAs praticamente não apresentam biodegradação. Em estudo análogo abordando também a comparação entre LIPs e LIAs, (REID et al., 2018) mostra que séries similares de ambos os compostos apresentam pouca diferença na atividade microbiana e que os grupos funcionais catiônicos tem uma interferência maior na toxicidade do que a estrutura catiônica propriamente dita ou até mesmo do ânion. Em estudos posteriores, (PERIC et al., 2015) apresenta resultados preditivos de toxicidade utilizando a ferramenta de Relação Quantitativa Atividade-Estrutura (QSAR), que foi validada no uso para LIPs em seu trabalho, porém para um número limitado de compostos. Adicionalmente, o estudo apresenta que tanto o ânion quanto o cátion influenciam na toxicidade final do LIP, sendo que usualmente o alongamento da cadeia do ácido na parte aniônica tem uma influência pouco mais significativa.

Da mesma maneira, (OLIVEIRA et al., 2016) apresenta a toxicidade e biodegradabilidade de quatro diferentes LIPs. A mesma conclusão é abordada, na qual o tamanho da cadeia carbônica interfere diretamente na toxicidade do LIP. Entretanto, nesse estudo foi verificada a baixa biodegradabilidade dos LIPs analisados e em outro trabalho de

revisão é mencionado que a maioria dos LIPs classificados como biodegradáveis são aqueles sintetizados a partir de sais de amônia quaternária, denominados de colina (JORDAN; GATHERGOOD, 2015).

Na prerrogativa de disponibilizar dados do caráter mutagênico e cancerígeno dos líquidos iônicos próticos, (REID et al., 2018) mostra que dos 16 LIPs abordados em seu estudo, 15 apresentaram resultados toxicológicos negativos através do Teste de Ames. Similares aos líquidos iônicos próticos, os solventes eutéticos profundos (DES) foram avaliados pela primeira vez por seu potencial citotóxico (HAYYAN et al., 2015). Derivados de amônia, com estruturas aniônicas mais complexas, como por exemplo o trietileno glicol, testes *in vitro* e *in vivo* apresentaram resultados diferentes dependentes da linhagem celular utilizada, porém mostraram toxicidade menor comparada com LIs.

Finalmente, o trabalho mais recente de revisão da literatura aberta sobre toxicologia dos LIPs (COSTA et al., 2017) traz que cadeias carbônicas longas não ramificadas promovem a biodegradabilidade e concordam com o trabalho de Jordan e Gathergood (JORDAN; GATHERGOOD, 2015) quando apresentam amônias quaternárias (colinas) como matérias primas para LIPs que levam a biodegradabilidade. Resumidamente, esse estudo traz comparações entre LIAs e LIPs de eco-toxicidade e biodegradabilidade que são mostradas nas ilustrações a seguir, Figuras 20 e 21.

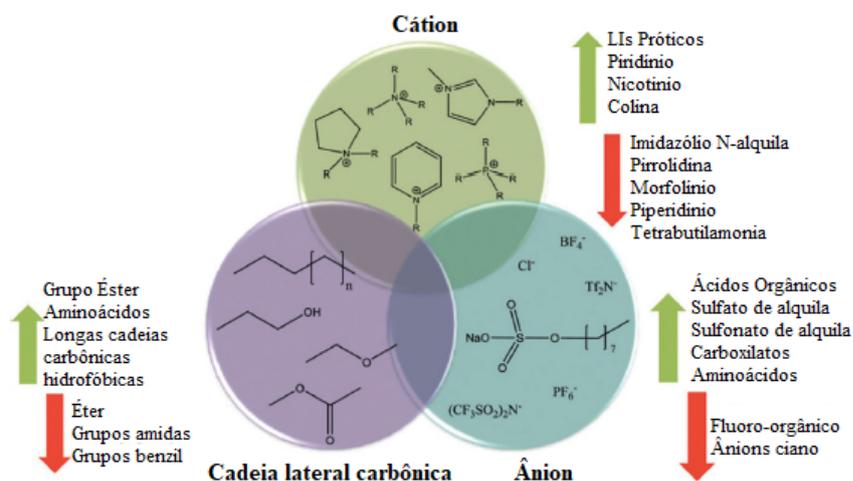


Figura 20 – Diretrizes gerais para a biodegradabilidade de Líquidos Iônicos, considerando suas frações aniônicas (*anion*), catiônicas (*cation*) e substituições (*alkyl side chain*).

Fonte: (COSTA et al., 2017).

Além dos estudos experimentais realizados na literatura, considerando o amplo tempo necessário para a sua realização e devido ao grande número de combinações e propriedades distintas dos LIPs, os métodos de modelagem computacional (*in silico*) podem representar uma opção robusta e menos dispendiosa na avaliação toxicológica. A relação quantitativa atividade-estrutura (QSAR) é um método que faz uma conexão entre



Figura 21 – Diretrizes gerais para a eco-toxicidade de Líquidos Iônicos, considerando suas frações aniônicas (*anion*), catiônicas (*cation*) e substituições (*side chain*).

Fonte: (COSTA et al., 2017).

características estruturais e propriedades de uma substância com consequências biológicas na natureza (ROY; KAR; DAS, 2015). QSAR é uma ferramenta robusta para prever com precisão as propriedades físicas e químicas quando aplicada a um conjunto de descritores moleculares (ZHU et al., 2019). A aplicação do modelo QSAR é uma alternativa para preencher rapidamente lacunas de dados para informações experimentais limitadas ou ausentes. Esse método computacional tem aplicação bem-sucedida em áreas como desenvolvimento de medicamentos, toxicidade e farmácia (DEARDEN, 2017). Na literatura científica, podem ser encontradas várias abordagens eficazes do método para correlacionar a estrutura dos líquidos iônicos com seus efeitos de citotoxicidade (GUPTA; BASANT; SINGH, 2015; PERIC et al., 2015; ZHAO et al., 2014; SOSNOWSKA; GRZONKOWSKA; PUZYN, 2017; CAO et al., 2018; FARAHANI; SOHRABI; GHASEMI, 2018; AHMADI et al., 2018; ZANONI et al., 2019). No entanto, devido a muitas variáveis diferentes incorporadas no método, a literatura é escassa no que diz respeito à previsão de citotoxicidade de LIPs por modelagem QSAR, tornando este assunto importante.

Portanto, nesse trabalho foram estudados e descritos a citotoxicologia *in vitro* dos tecidos têxteis, submetidos a tratamento prévio com LIPs, para a linhagem celular dos queratinócitos normais humanos (HaCaT). Esse modelo celular foi escolhido porque é amplamente utilizada como modelo de célula da pele humana e refletem a aplicação dos LIPs na indústria têxtil, ou seja, considerando o seu produto final o vestuário. Além disso, foi aplicado o modelo QSAR na predição da toxicidade dos líquidos iônicos próticos utilizados no tingimento têxtil, a fim de facilitar a disponibilidade de dados toxicológicos desses compostos na literatura sem a necessidade de serem realizados experimentos em laboratório. Foi utilizada uma base de dados obtidas de estudos científicos da literatura, incluindo o estudo *in vitro* de 13 LIPs da mesma família dos utilizados nessa tese (ZANONI et al., 2019). No que diz respeito ao notável perfil de baixa toxicidade e biodegradabilidade

dos LIPs, espera-se que os resultados obtidos reforcem quantitativamente os resultados anteriores observados na literatura (PERIC et al., 2011; PERIC et al., 2013; PERIC et al., 2015).

2.7 Otimização e Sustentabilidade do Tingimento Têxtil - Projeto Proposto analisado.

O mundo moderno trouxe um conceito revolucionário: a química verde. O intuito é proteger o meio ambiente não apenas tratando efluentes já existentes, mas também desenvolvendo processos e tecnologias ecologicamente corretos. Esse conceito também leva os pesquisadores a considerarem os efeitos dos processos químicos na vida humana, aquática e no meio ambiente. Da mesma forma, as indústrias buscam novas tecnologias para atingir alto poder competitivo no mercado, além de redução no custo de produção, melhoria da produtividade e constante atendimento as altas demandas dos consumidores. Todas essas características são objetivos básicos de qualquer setor industrial.

Para alcançar a máxima integração de novos processos verdes nos setores industriais relevantes, se faz necessário esclarecer o parâmetro "verde". Existem doze princípios da Química Verde frequentemente citados na literatura (ANASTAS P.T., 2000), que são aplicados para alcançar um processo químico mais sustentável. Em princípio, Anastas e Warner (ANASTAS P.T., 2000) abordam os materiais químicos verdes não necessariamente como parte de um processo que não causará nenhum dano ao meio ambiente ou à saúde humana, mas sim processos que não causam tanto dano quanto o procedimento convencionalmente usado que será substituído.

Nesse contexto, esse capítulo aborda as tecnologias implementadas no tingimento têxtil para esse trabalho, sendo elas os Líquidos Iônicos e a cationização, e suas repercussões quanto a sustentabilidade na indústria, assim como fatores econômicos e de qualidade para atendimento final ao cliente. Os líquidos iônicos práticos serão estudados como substitutos da água ou substitutos dos aditivos no banho de tingimento, como seguimento de projetos de pesquisa já encaminhados nesta linha e citados na literatura, como por exemplo, (ANDRADE et al., 2017) que propõe os LI como meio de tingimento único ou (BIANCHINI et al., 2015) que propões o uso de LI como aditivos em meio aquoso. O processo proposto é promissor, pois garante a redução da quantidade de água utilizada nos processos de tingimento da indústria têxtil, o tingimento livre de aditivos nocivos ao meio ambiente, a redução da quantidade de energia utilizada no tingimento do tecido e da quantidade de efluentes produzidos, evitando tratamentos dispendiosos do efluente. Além disso, busca-se a otimização do processo de tingimento por diferentes vias, desde a utilização da técnica de cationização, substituição dos aditivos, até a substituição total do meio aquoso durante o tingimento, buscando atingir sempre a qualidade requerida da cor

no tecido.

A utilização de líquidos iônicos próticos requer o conhecimento de seu comportamento físico-químico e termodinâmico, para melhor entendimento durante o processo de tingimento em termos do potencial de solubilização dos corantes, capacidade de auxílio na transferência dos corantes para as fibras, entre outros. Assim, esse trabalho propõe a síntese, caracterização e estudo das propriedades termodinâmicas de diversos líquidos iônicos próticos, além de analisar a capacidade destes como meio de tingimento em substituição à água ou substituintes dos aditivos no processo de tingimento de tecidos, em comparação com a literatura científica. Para tanto, o foco principal desse trabalho é a **otimização** do processo de tingimento proposto por (ANDRADE et al., 2017) que utiliza líquidos iônicos próticos, através da cationização e aditivação, no intuito de incrementar a qualidade do tingimento e validar a sustentabilidade do processo.

O curto tempo do tingimento (60 minutos), baixa temperatura (60 °C) e utilização do corante reativo como “corante universal” para diversas fibras, são propostas aqui por serem uma alternativa **sustentável**, devido a economia de tempo, energia e por serem mais seguras ao meio-ambiente, gerando menos resíduos tóxicos. Adicionalmente e como citado no tópico 2.4, os LIPs por suas principais características físico-químicas, que permitem seu uso em temperaturas e pressões ambientes, são facilmente manipuláveis, possuem baixo custo e caráter biodegradável. O tingimento nesse trabalho tem foco em tecidos de diferentes fibras (Poliéster, Poliamida, Acetato, Algodão, Lã e Acrílica) com corantes reativos, no intuito de buscar corantes universais e processos simplificados para a indústria têxtil. As diferentes fibras serão avaliadas por diferentes análises de qualidade para determinação da intensidade colorística, resistência da fibra à tração e à fricção, como estabelecido em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Por fim, os LIPs serão analisados por suas características citotxicológicas, visto que a produção da indústria têxtil tem como destino final o uso direto dos seus produtos pelo ser humano, sendo necessário garantir a livre toxicidade dos tecidos tingidos.

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese de Líquidos Iônicos Próticos

Foram sintetizados um total de 16 líquidos iônicos próticos (LIPs) poli eletrolíticos buscando estruturas funcionais que promovam transferência de corante e fixação no tecido, como por exemplo cadeias aniônicas mais longas (ANDRADE, 2017). De forma geral, LIPs são derivados de aminas substituídas e ácidos que variam de acordo com o número de carbonos em sua cadeia (KULHAVY et al., 2016). Assim, foram sintetizados LIPs de aminas mono e di-substituídas para avaliar a interação do cátion com as fibras têxteis e diferentes comprimentos moleculares de ânions também no intuito de avaliar a qualidade do tingimento das fibras após o beneficiamento com os LIPs.

Os reagentes utilizados na preparação dos LIPs foram fornecidos por Synth[®] ou Vetec[®], com qualidade de alta pureza e armazenados em condições de baixa umidade e temperatura constante (Tabela 3).

Tabela 3 – Relação dos ácidos e bases utilizados na síntese de líquidos iônicos próticos.

Componente	Pureza (% peso seco)	Marca
Ácido acético	100	Synth
Ácido adípico	99	Synth
Ácido butírico	99	Synth
Ácido cítrico	99	Synth
Ácido fórmico	99	Synth
Ácido lático	85-90	Synth
Ácido oxálico	99	Synth
Ácido pentanóico	99	Synth
Ácido propanóico	99	Vetec
Ácido salicílico	99	Synth
Ácido succínico	99	Synth
Ácido tricloroacético	99	Synth
Monoetanolamina	99	Vetec
Dietanolamina	98	Synth

Fonte: Autora

Os demais reagentes utilizados necessários para o processo de síntese e purificação foram de grau analítico e a água empregada quando necessário foi destilada. A reação de Brønsted é a base para a síntese dos líquidos iônicos próticos, ou seja, constitui de uma reação entre ácidos e bases indicados na Tabela 4, de acordo com a metodologia de

(ANDRADE et al., 2017). Nas colunas estão indicadas as aminas (cátions) e nas linhas estão indicados os ácidos (ânions) que quando reagem em proporção molar formam os respectivos líquidos iônicos próticos exibidos por seus nomes completos na matriz da Tabela 4.

A temperatura durante o processo de preparação dos líquidos iônicos próticos é fator determinante, assim o reator deve ter um bom controle de temperatura para evitar o sobreaquecimento e a degradação parcial dos produtos de síntese. Logo, considerando que usualmente as reações de síntese dos LIPs são exotérmicas, é montado um banho de gelo para o sistema. Durante esse processo, o agente limitante é o componente menos volátil. A amina é depositada completamente no reator e, com agitação mecânica contínua, o ácido da reação a ser processada é acrescentado lentamente (gota a gota). Para garantir que a reação seja completa, o processo é continuado por um longo período de no mínimo 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C). As quantidades utilizadas nas reações de síntese foram calculadas estequiometricamente, ou seja, a partir das estruturas químicas e massas moleculares dos ácidos e bases. Após a conclusão dessa etapa, deve ser implementado o processo de purificação do líquido iônico prótico sintetizado, procedimento caracterizado por um leve aquecimento (cerca de 50 °C) para garantir a eliminação de qualquer composto não reagido, assim como também da umidade possivelmente adquirida devido à alta afinidade por água dos LIPs (Figura 22).

É válido ressaltar que após o processo de purificação não foi observado nenhum cristal sólido ou precipitação, mesmo após armazenamento por alguns meses nas condições de laboratório (ver Figura 23).

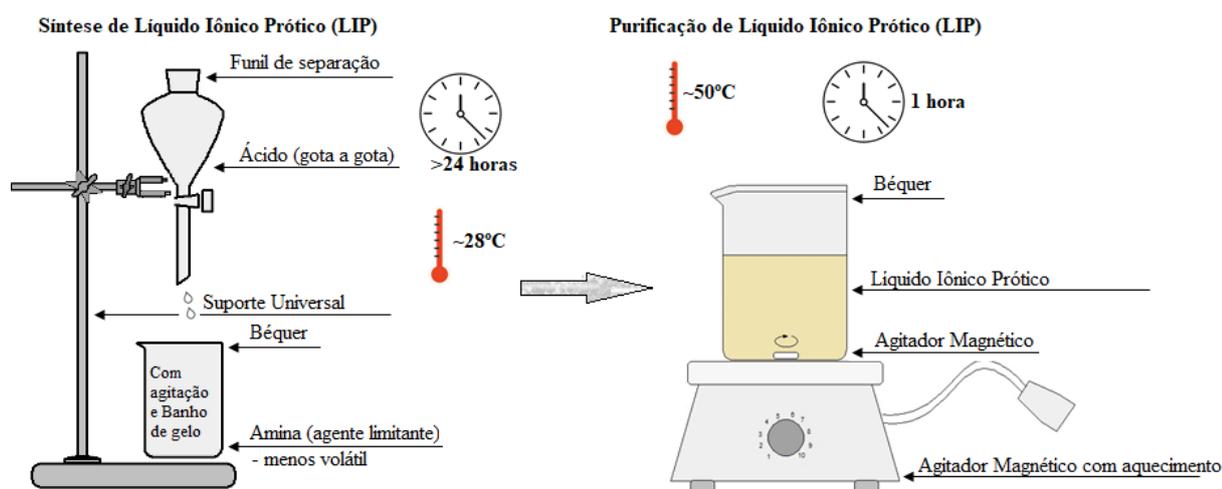
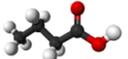
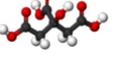
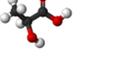
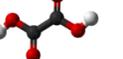
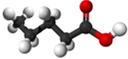


Figura 22 – Desenho esquemático dos procedimentos de Síntese e Purificação dos líquidos iônicos próticos.

Fonte: Autora.

Tabela 4 – Fórmulas estruturais e nomenclatura dos reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos próticos e as respectivas nomenclaturas dos produtos (LIPs).

	Reagente Básico	
	Monoetanolamina 	Dietanolamina 
Reagente Ácido		
Ácido Acético 	2-hidróxi etanolamina acetato	2-hidróxi dietanolamina acetato
Ácido Adípico 	2-hidróxi etanolamina adipato	NS*
Ácido Butírico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina butirato
Ácido Cítrico 	2-hidróxi etanolamina citrato	NS*
Ácido Fórmico 	2-hidróxi etanolamina formiato	2-hidróxi dietanolamina formiato
Ácido Láctico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina lactato
Ácido Oxálico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina oxalato
Ácido Pentanóico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina pentanoato
Ácido Propanóico 	2-hidróxi etanolamina propionato	2-hidróxi dietanolamina Propionato
Ácido Salicílico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina salicilato
Ácido Succínico 	NS*	2-hidróxi dietanolamina succinato
Ácido Tricloroacético 	2-hidróxi etanolamina tricloroacetato	2-hidróxi dietanolamina tricloroacetato

Nota – NS*-Não Sintetizado



Figura 23 – Aparência do líquido iônico prótico utilizado no tingimento.

Fonte: Autora.

3.2 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos

3.2.1 Análise de espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica de investigação a nível molecular de grande utilização na área acadêmica, pois possibilita a obtenção e conhecimento das estruturas de espécies químicas. Para a obtenção dos espectros RMN dos líquidos iônicos próticos foi utilizado o Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker Ascend Ultrashield™ Plus-EDS 750 MHz, que utiliza água deuterada como solvente. Para o processamento dos espectros, foi utilizado o software Mestre-C (*Mestrelab Research Inc.*). Na preparação da amostra é necessário dissolvê-la (aproximadamente 100 μL) em 500 μL de água deuterada. Um capilar padrão (espessura de 5 mm) para referência externa é introduzido co-axialmente no tubo contendo 0,1 M de ácido 3-(Trimetilsilil)-Propiônico-D4 deuterado (TSP) em Dimetilsulfóxido (DMSO). O sinal do TSP a 0 ppm foi usado para determinar a concentração absoluta do espectro de próton 1D (unidimensional) e o DMSO foi utilizado para travamento do deutério. A integral do sinal do 1H-RMN de TSP no capilar foi calibrado com uma amostra de 0,2 M de sacarose dissolvida em D₂O e transferida para um tubo RMN de 5 mm. 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 nesse trabalho de tese são encontrados no capítulo 4.

3.2.2 Medição de Propriedades Físicas

Para o desenho de novos processos industriais é necessário o conhecimento das propriedades termodinâmicas, também muito utilizadas em sínteses e análises de processos. Os modelos preditivos surgem na falta de dados confiáveis da literatura e são baseados em coleções de dados para amplo entendimento dos mecanismos de interação molecular em misturas. Para compostos puros e misturas, nota-se nos últimos anos um grande número sistemático de trabalhos de dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE), sólido-líquido (SLE), líquido-líquido (LLE) e diversas propriedades termodinâmicas. Dessa forma é possível se desenvolver modelos de propriedades termodinâmicas, até o momento insuficientes.

Considerando o desenho de processos de tingimento a partir de novos meios, as medições de propriedades que descrevam as interações entre os fluidos é necessária. Para esse trabalho são consideradas as interações entre as moléculas de corante, água como elemento de lavagem ou meio de tingimento e os líquidos iônicos próticos, tanto para desenho dos equipamentos industriais como para descrever os mecanismos de transferência de corantes para a superfície dos tecidos a serem tingidos. Os dados de propriedades físicas são importantes também se levarmos em consideração o fato de que os líquidos iônicos próticos analisados nesse trabalho são compostos inovadores, ou seja, não existem medidas de propriedades físicas em número significativo na literatura científica, salvo medições do próprio grupo de pesquisa e alguns dados isolados para alguns dos LIPs (KULHAVY *et al.*, 2016; BARROS; ANDRADE; IGLESIAS, 2018; KURNIA *et al.*, 2011b; KURNIA *et al.*, 2011a; KURNIA; MUTALIB, 2011; KURNIA *et al.*, 2011; TAIB; AKBAR; MURUGESAN, 2013; ANDRADE; CARRERAS; IGLESIAS, 2017).

As viscosidades aparentes dos LIPs foram analisadas usando o reômetro Visco Elite L a diferentes temperaturas. Os eixos utilizados foram o TL5, TL6 e TL7, e as faixas de velocidade foram selecionadas de acordo com a faixa de torque (mínimo de 10% e máximo de 90%), conforme sugerido pelas instruções do fabricante. A temperatura foi controlada com um banho termostático e medida com um termômetro calibrado próximo ao viscosímetro. Os índices de refração dos LIPs foram analisados por um refratômetro digital automático RX-5000. A temperatura foi controlada com um banho termostático e medida com um sensor PT 100 fornecido no refratômetro com precisão de $\pm 0,1$ K para a temperatura. O banho termostático utilizado foi o equipamento Frigiterm com uma estabilidade de temperatura de $\pm 0,1$ K. Cada índice de refração foi obtido como a média de três medições com um desvio padrão de $2 \cdot 10^{-5}$ e a viscosidade aparente foi obtida como a média de cinco medições diferentes da taxa do eixo com um desvio padrão de $0,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ em temperaturas de (308 a 323) K e $4,0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ em temperaturas de (288 a 303) K. As tensões superficiais foram medidas usando um tensiômetro Kruss K-9, que emprega o princípio da placa de Wilhelmy. Os valores foram determinados e comparados com os valores da literatura para calibrar o tensiômetro. A incerteza da medição foi de

$\pm 0,03$ mNm¹. Em geral, cada valor de tensão superficial obtido é uma média de cinco medições. As amostras foram equilibradas termostaticamente em um vaso fechado antes das medições da tensão superficial para evitar a evaporação. A condutividade iônica foi medida por um medidor de condutividade/TDS Jenway modelo 4150 com resolução de 0,01 S a 1 mS e precisão de $\pm 0,5\%$ na faixa de temperatura. A precisão da temperatura na célula de medição foi de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

A massa específica e velocidade do som dos componentes puros foram medidos com o uso de um densímetro digital de tubo vibrador Anton Paar DSA-5000 (Figura 24). Esse equipamento faz correção automática de viscosidade para líquidos de alta viscosidade. A precisão é de $\pm 0,01$ K para a temperatura e as incertezas são de $\pm 1.10^{-4}$ gcm⁻³ e $\pm 0,01$ ms⁻¹, respectivamente para a densidade e velocidade do som, calculadas pela propagação de erros. Como dito no tópico anterior (3.2.2), essas propriedades são variáveis de entrada importantes nos cálculos de misturas para entender o comportamento das interações entre a água e líquidos iônicos próticos, por exemplo quando os LIPs são utilizados como aditivos em meio aquoso no banho de tingimento nesse trabalho.

A massa específica é determinada a partir da medida da frequência de ressonância de um oscilador mecânico a temperatura fixa. De acordo com a massa específica do líquido inserido na célula, a frequência de vibração do oscilador é modificada por excitação eletronicamente. A célula está inserida numa caixa de vidro, sendo um tubo de vidro (Duran 50) em forma de U preenchida com um gás altamente condutor. Para garantir a transferência de calor entre o termostato e a amostra a ser analisada, essa célula é recoberta de cobre.

Todo o sistema mecânico é excitado, levando-o até uma condição de ressonância. Dessa forma, a massa específica do líquido pode ser relacionada com o período de ressonância e com as constantes elásticas do tubo oscilador. O fundamento da medição é baseado na mudança do período natural de oscilação de um oscilador de massa m e volume interior V_0 , quando este é preenchido com o líquido a ser analisado de massa específica ρ a ser determinada (ANDRADE, 2015). Este período de oscilação será:

$$t = \frac{2\pi(m + \rho V_0)}{K_e} \quad (3.1)$$

Sendo t o período de oscilação em s⁻¹, m a massa do oscilador em g, ρ a massa específica em g.cm⁻³, V_0 o volume interior em cm³ e K_e a constante elástica do oscilador em g.s⁻². Colocando em evidência a massa específica:

$$\rho = \frac{K_e t}{2\pi V_0} - \frac{m}{V_0} \quad (3.2)$$

Ou seja,

$$\rho = K't^2 - K'' \quad (3.3)$$

Sendo K' e K'' constantes próprias do equipamento dependentes da temperatura. Os seus valores são determinados a partir de fluidos de referência de massa específica conhecida, como por exemplo o ar e água destilada, e acordo com as seguintes expressões:

$$K' = \frac{\rho_1 - \rho_2}{t_1^2 - t_2^2} \quad (3.4)$$

$$K'' = \frac{t_2^2 \rho_1 - t_1^2 \rho_2}{t_1^2 - t_2^2} \quad (3.5)$$

As massas específicas ρ_1 e ρ_2 e os períodos de oscilação t_1 e t_2 são referentes aos fluidos de referência, considerando as mesmas condições de temperatura. Na determinação da massa específica do ar de referência foi considerada a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{0,0012930}{1 + 1,00367(T - 273,15)} P_{amb} \quad (3.6)$$

Sendo P_{amb} a Pressão ambiente em atm e T a temperatura em Kelvin. A água destilada foi recentemente obtida e degaseificada antes da sua utilização. Seu valor de massa específica a 298,15 K é de 0,99704 gcm⁻³ (RIDDICK; BUNGER; SAKANO, 1986).

Para a determinação da velocidade do som, a célula é montada exatamente nas mesmas condições do que foi para massa específica. A célula é uma cavidade rodeada nas laterais por um receptor e um transmissor de pulsos de ultrassom. A medição desse parâmetro é baseada na ressonância de uma cavidade de comprimento conhecido, que deve ser preenchida com a amostra a ser analisada, e submetida a pulsos ultrassônicos na direção do eixo da cavidade.

A velocidade do som é definida pela seguinte expressão (ANDRADE, 2015):

$$u = \frac{(1 + 1,6 \cdot 10^{-5}T) \cdot Lo}{(t/512) - K_C} \quad (3.7)$$

Sendo u a velocidade do som da amostra, Lo o comprimento da célula, t o período de oscilação de ressonância com a célula cheia e K_C a constante de calibração da célula, a qual é determinada utilizando água destilada e pela seguinte expressão:

$$K_C = \frac{t_{\acute{a}gua}}{512} - \frac{(1 + 1,6 \cdot 10^{-5}T) \cdot Lo}{u_{\acute{a}gua}} \quad (3.8)$$

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

A Figura 24 mostra o equipamento utilizado, no qual as células de massa específica e velocidade do som estão conectadas e são enchidas de forma sucessiva. É importante a introdução lenta da amostra no sistema para evitar a formação de microbolhas e obter uma correta medida dos parâmetros analisados. Para cada medição é utilizado 2mL de amostra. A incerteza associada à medição da 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.



Figura 24 – Densímetro e analisador de som Anton Paar DSA-5000.

Fonte: (Anton Paar, 2020) acesso em 01 de fevereiro de 2021.

3.2.2.1 Correlação Matemática

A correlação matemática em função da temperatura foi utilizada para as magnitudes medidas dos novos líquidos iônicos próticos, de acordo com a seguinte equação:

$$Z = \sum_{i=0}^N A_i T^i \quad (3.9)$$

Sendo Z a massa específica (gcm^{-3}), velocidade do som (ms^{-1}), tensão superficial (Nm^{-1}), viscosidade (Pas^{-1}), condutividade iônica (Scm^{-1}) ou índice de refração, A_i os parâmetros de correlação, T^i a temperatura absoluta e N a extensão da série matemática. O método dos mínimos quadrados com igual peso a todos os pontos foi utilizado para obtenção dos parâmetros de correlação. Os desvios quadráticos médios (DP) também foram determinados utilizando a Equação (3.10), na qual Z é o valor da propriedade, e

n_{DAT} o número de dados experimentais.

$$DP = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_{DAT}} (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{pred}})^2}{n_{DAT}} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Os resultados obtidos para as massas específicas, velocidades do som, tensões superficiais, viscosidade, condutividade iônica e índice de refração dos líquidos iônicos próticos analisados por esse trabalho são dados no Capítulo 4, assim como os parâmetros de correlação e desvios correspondentes.

3.2.2.2 Predição de Propriedades Termodinâmicas

O uso de técnica computacionais é muito utilizado para o desenho de processos. Sabe-se que em simuladores de processo existem pacotes de propriedades químicas baseados inteiramente em equações de predição de propriedades como função de parâmetros fixos como por exemplo a temperatura, pressão, entre outros (ALVAREZ et al., 2011).

Atualmente existem diversos modelos de estimação de propriedades de compostos puros ou misturas, porém são escassos aqueles que podem ser aplicados também a substâncias de comportamento não ideal ou alto peso molecular. Na predição de massa específica e velocidades do som um ponto importante é o entendimento dos mecanismos de mistura, ou seja, número e tipos de grupos moleculares e a estrutura tridimensional das moléculas. Adicionalmente, deve-se levar em conta a forte influência da temperatura na predição das propriedades. Nessa trabalho, para a predição de valores experimentais de velocidade do som de líquidos iônicos próticos foi utilizado o modelo da Teoria do Fator de Colisão (CFT) e para a predição da massa específica foram aplicados os modelos de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian (MNM) e o modelo proposto por (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012). Considerando a escassez de trabalhos na literatura, para a predição da viscosidade quatro modelos são aplicados a fim de analisar o mais adequado aos líquidos iônicos próticos, sendo eles: *Vogel–Fulcher–Tammann* (VFT) e Litovitz (ambos derivados da equação de Arrhenius), Lei de distribuição de Potência (*Power Law*) e àquele proposto por (GHATEE et al., 2010b). Para a estimativa da condutividade iônica, os modelos VFT e a equação de Arrhenius também foram utilizados, assim como um novo modelo proposto por (IKEDA; ANIYA, 2016), denominado de Flutuação do Número de Coordenação-força de Ligação (BSCNF). No caso da tensão superficial, o modelo preditivo mais utilizado na literatura é o Parachor e para efeito comparativo também foram utilizados os modelos da Teoria dos Estados Correspondentes (CST) e o proposto por (GHATEE et al., 2010b). Por fim, o índice de refração foi estimado utilizando dois modelos para líquidos iônicos baseados em amônia: contribuição atômica e contribuição de grupo. A seguir, esses modelos são mais bem detalhados.

3.2.2.2.1 Predição de Massa Específica

Neste trabalho foi utilizada uma modificação da equação de Nasrifar-Moshfeghian (NM) para predição de massa específica de líquidos (MCHAWEH *et al.*, 2004), pois o NM necessita de três parâmetros dependentes da pressão de vapor para cada composto que nem sempre estão disponíveis. Dessa forma, o modelo Mchaweh-Nasrifar-Moshfeghian (MNM) substitui o termo de Mathias e Copeman dependente da temperatura, pelo termo original α_{SRK} de SRK (equação de estado de Soave-Redlich-Kwong), também dependente da temperatura. O parâmetro α_{SRK} é caracterizado pela temperatura reduzida (T_R)

$$\alpha_{SRK} = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_R}) \right]^2 \quad (3.11)$$

na qual m é dependente do fator acêntrico (ω):

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (3.12)$$

O modelo MNM tem a seguinte fórmula geral:

$$\rho_s = \rho_C \rho_0 [1 + \delta_{SRK}(\alpha_{SRK} - 1)^{1/3}] \quad (3.13)$$

na qual ρ_C corresponde a massa específica crítica e o parâmetro δ_{SRK} é o novo valor característico para cada composto.

A massa específica da referência, representada por ρ_0 é calculada pela seguinte equação:

$$\rho_0 = 1 + 1,169\tau^{1/3} + 1,818\tau^{2/3} - 2,658\tau^{3/3} + 2,161\tau^{4/3} \quad (3.14)$$

e a variável dependente da temperatura τ é calculada por:

$$\tau = 1 - \left(\frac{T_R}{\alpha_{SRK}} \right) \quad (3.15)$$

Para os líquidos iônicos próticos, não há na literatura científica valores estimados para suas propriedades críticas e fatores acênticos. Assim, esses parâmetros foram estimados pelo método de contribuição grupal fundamentado nos conceitos de Lydersen e Joback-Reid, proposto por (VALDERRAMA; ROJAS, 2009). Existem casos em que o δ_{SRK} não está disponível na literatura e a equação a seguir é proposta como função do fator acêntrico (MCHAWEH *et al.*, 2004):

$$\delta_{SRK} = 0,1596\omega - 0,0319 \quad (3.16)$$

O modelo proposto por (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012) traz uma equação de densidade previamente utilizada no cálculo dessa propriedade para vários compostos orgânicos. É uma equação independente e não foi aplicada na determinação das propriedades críticas utilizando a metodologia também proposta por (VALDERRAMA; ROJAS, 2009) para os líquidos iônicos próticos. A equação que determina a densidade desses compostos, Equações (3.17) e (3.18), considerando as restrições do próprio modelo, pode ser aplicada a qualquer substância que tenham dados de temperatura crítica, o volume crítico e a temperatura de ebulição normal disponíveis.

$$\rho_L = (0,01256 + 0,9533M/V_C) [(0,0039M + 0,2987/V_C) V_C^{1,033}]^\Psi \quad (3.17)$$

$$\Psi = -[(1 - T/T_C) / (1 - T_b/T_C)]^{2/7} \quad (3.18)$$

Nessas equações, ρ_L é a densidade do líquido em g/cm³, T é a temperatura em Kelvin, M é a massa molar em g/mol, V_C é o volume crítico em cm³/mol, T_C é a temperatura crítica em Kelvin e T_b é a temperatura normal de ebulição em Kelvin.

Os desvios dos valores de massa específica preditos pelos métodos apresentados em relação aos valores experimentais dos Líquidos Iônicos analisados por esse trabalho de tese são encontrados no Capítulo 4.

3.2.2.2.2 Predição de Velocidade do Som

Nos últimos anos, mesmo com todos os trabalhos científicos publicados com avaliações de medida da velocidade do som, esse dado ainda é escasso para muitos compostos. O interesse na aplicação de técnicas ultrassônicas de baixas e altas frequências para aplicações termodinâmicas é devido a possibilidade de utilizar essa magnitude para estimar a capacidade calorífica de misturas, realizar estudos de compressibilidade ou simples medidas de concentração. Procedimentos de cálculos na predição da velocidade do som foram propostos, mas apresentam problemas similares aos daqueles observados para massa específica. Neste trabalho de tese de doutorado, comparamos dados experimentais de velocidade do som dos LIPs com valores obtidos pela Teoria do Fator de Colisão (CFT) (GONZALEZ et al., 2001), modelo este que é função dos fatores de colisão entre as moléculas, de acordo com a seguinte equação:

$$u = \frac{u_\infty \sum x_i S'_i \sum x_i B_i}{V_{mix}} \quad (3.19)$$

na qual u_∞ possui o valor de 1600 m/s, S' é definido como o fator de colisão para cada substância, B é o volume molecular por mol para cada composto, e V_{mix} é o volume molar.

Para o cálculo dos fatores de colisão (S') no modelo CFT foram utilizados os valores experimentais de velocidade do som e dos volumes molares para solventes puros. Assim como o volume molar para cada substância é definido pelo método de contribuição grupal de (BONDI, 1964). Os desvios desta metodologia para os líquidos iônicos próticos estudados nesse trabalho de tese são encontrados no Capítulo 4.

3.2.2.2.3 Predição da Viscosidade

Sabe-se que para líquidos a viscosidade diminui à medida que a temperatura aumenta, porém o grau da proporção dessa dependência é variável de acordo com a natureza do líquido. Considerando que os líquidos iônicos são em sua maioria altamente viscosos, então essa propriedade física é uma das mais importantes para a aplicação desses compostos. O estudo da viscosidade se torna essencial na indústria para projetos, simulação, fabricação e otimização dos seus processos (ZARE; GHATEE; SAMI, 2019). Por exemplo, para aplicações de líquidos iônicos na solvatação e lubrificação é necessário uma descrição precisa da sua viscosidade em função da temperatura (GARDAS; COUTINHO, 2008). Fluidos como lubrificantes é preferível que tenham uma alta viscosidade, enquanto que para aplicação como solventes em uma síntese por reação orgânica é preferível um fluido com baixa viscosidade.

A equação empírica de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) é a mais frequentemente utilizada para a predição de viscosidade (ν) em líquidos altamente viscosos como os LIs, para diversas faixas de temperatura (T) [177]:

$$\nu = A' e^{k/(T-T_0)} \quad (3.20)$$

na qual sabe-se que A' é um fator pré-exponencial e k e T_0 são parâmetros específicos dependentes do fluido. VFT é uma equação de 3 parâmetros, utilizada para descrever o efeito da temperatura na viscosidade de diferentes classes de LIs na literatura (ZARE; GHATEE; SAMI, 2019; MEINDERSMA; ACKER; HAAN, 2011; HARRIS et al., 2011; SMITH et al., 2013; ZHAO et al., 2016; XU; ZHANG, 2017; SAFAROV et al., 2018). Outra equação utilizada com o mesmo intuito e que também é uma extensão da equação de Arrhenius, é a Litovitz (GHATEE; BAHRAMI; KHANJARI, 2013; GACIÑO et al., 2013), porém ela é mais simplificada por possuir apenas dois parâmetros para a correlação:

$$\nu = A'' e^{k/RT^3} \quad (3.21)$$

na qual A'' é um fator pré-exponencial e k/R é um parâmetro específico do fluido. Adicionalmente, uma nova leitura foi realizada por (GHATEE et al., 2010b) sobre o inverso

da viscosidade, denominada de fluidez e representada por $1/\nu$, pois esta propriedade é uma função simples da temperatura, descrita pela seguinte equação linear:

$$\left(\frac{1}{\nu}\right)^\varphi = a + bT \quad (3.22)$$

na qual a e b são constantes específicas para cada LI e φ é o expoente característico dos LIs, que possui valor igual a 0,30, de acordo com sua aplicação na literatura científica para os líquidos iônicos baseados em imidazol, pirrolidina, piridina, fosfônio, amônia e nicotina e também para os solventes eutéticos profundos (DES) (GHATEE et al., 2010b; ZARE; GHATEE; SAMI, 2019; GHATEE et al., 2010a; MOOSAVI et al., 2016; GHAEDI et al., 2017). Assim, a equação (3.22), denominada de equação de fluidez, apresenta uma descrição concisa da relação viscosidade-temperatura para diferentes líquidos iônicos, em uma ampla faixa de temperatura.

Por fim, recentemente mostrou-se que a lei de distribuição de Potência descreve razoavelmente a viscosidade de líquidos iônicos próticos (CAMARGO et al., 2016), tendo sua forma representada a seguir:

$$\nu = \nu_0 \left(\frac{T - T_x}{T_x}\right)^{-k} \quad (3.23)$$

na qual os três parâmetros descritos k , ν_0 e T_x são próprios da substância analisada. Outros trabalhos na literatura também abordam os resultados da equação (3.23) para líquidos iônicos derivados de imidazol, pirrolidina, piridina, amônia e nicotina (MALLAMACE et al., 2010; GHATEE; ZARE, 2011).

Assim, a partir dos quatro modelos preditivos proposto, objetiva-se verificar e avaliar a aplicabilidade das equações propostas na literatura de viscosidade, compreendendo nesse trabalho a classe de líquidos iônicos denominada de próticos. Além disso, é realizado um estudo comparativo da capacidade de correlação das equações de viscosidade numeradas de (3.20) a (3.23).

3.2.2.2.4 Predição da Condutividade Iônica

Outra propriedade de transporte relevante na caracterização dos líquidos para aplicações industriais é a condutividade iônica (XU; ZHANG, 2017). Ela está intimamente relacionada com a temperatura e a viscosidade, pois geralmente a baixa viscosidade implica em uma alta condutividade nas aplicações eletroquímicas (YUAN et al., 2018), assim como ocorre com o aumento da temperatura. Os líquidos iônicos têm a origem de sua condutividade no movimento inerente dos seus cátions e ânions sob a diferença de potencial elétrico, característica relevante do eletrólito em uma aplicação eletroquímica (JIN et al., 2008). Assim, espera-se que os LIs apresentem alta condutividade, pois são compostos inteiramente de íons.

De maneira similar à viscosidade, a condutividade iônica pode ser descrita por modelos dependentes da temperatura. A equação empírica de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) é uma equação de 3 parâmetros livres, amplamente utilizada para a predição da condutividade iônica em líquidos altamente viscosos como os LIs, para diversas faixas de temperatura (XU; ZHANG, 2017):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-k/(T-T_0)} \quad (3.24)$$

na qual sabe-se que σ é a condutividade iônica, T é a temperatura de análise e σ_0 , B e T_0 são constantes empíricas dependentes do fluido. Considerando que VFT, representada na eq. (3.24), é uma extensão da equação de Arrhenius, geralmente essa última também é utilizada como modelo preditivo da condutividade iônica, e contém essencialmente dois parâmetros livres (XU; ZHANG, 2017):

$$\ln \sigma = \ln \sigma_\infty - \frac{E_\sigma}{R_u T} \quad (3.25)$$

sendo eles E_σ , a energia de ativação para a condutividade iônica, e σ_∞ , um parâmetro empírico. Também observa-se a constante universal dos gases, representada por R_u e de valor $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ambas as equações (3.24) e (3.25) são utilizadas para descrever o efeito da temperatura na condutividade de diferentes classes de LIs na literatura (LIU et al., 2013; RUPP et al., 2014; ZHANG et al., 2018; HANDY, 2017).

Recentemente, um novo modelo foi proposto para inferir a condutividade iônica de uma ampla variedade de líquidos iônicos puros ou em misturas (IKEDA; ANIYA, 2016), o modelo denominado de *bond strenght-coordination number fluctuation* (BSCNF). Para efeito comparativo com os modelos já apresentados, BSCNF diferencia-se por considerar os íons (cátions e ânions) componentes do sistema como unidades estruturais. Esse modelo busca compreender a complexa dinâmica molecular e atômica que ocorre em sistemas líquidos reais. Para o transporte de carga, o modelo descreve como distribuições as energias de ligação e número de coordenação, descrevendo a condutividade iônica como (ANIYA; IKEDA, 2019):

$$\sigma T = \frac{A_{\sigma T} \sqrt{T^2 - (\Delta \tilde{E} \Delta \tilde{Z} / R_u)^2}}{T} \exp \left(- \frac{\tilde{E}_0 \tilde{Z}_0 / R_u}{T - \Delta \tilde{E} \Delta \tilde{Z} / R_u} \right) \quad (3.26)$$

na qual $A_{\sigma T}$ é um parâmetro dependente do fluido, \tilde{E} é a energia de ligação entre os íons móvel e circundante e \tilde{Z} é o número de coordenação do íon móvel, tornando \tilde{E}_0 e \tilde{Z}_0 seus valores médios e $\Delta \tilde{E}$ e $\Delta \tilde{Z}$ suas flutuações.

Portanto, os três modelos preditivos propostos têm por objetivo verificar e avaliar a sua aplicabilidade na literatura de condutividade iônica, compreendendo nesse trabalho a classe de líquidos iônicos denominada de próticos. Adicionalmente é realizado o

estudo comparativo da capacidade de correlação das equações (3.24), (3.25) e (3.26) de condutividade.

3.2.2.2.5 Predição da Tensão Superficial

A tensão superficial pode ser explicada como a tensão molecular na superfície de um fluido que tende a minimizar a área superficial em condições de equilíbrio com um gás. Nas moléculas superficiais do líquido em contato com o gás atuam forças assimétricas desiguais e a soma das forças de atração puxa a superfície do líquido em direção à fase líquida, criando a tensão molecular mencionada (HAGHBAKHSR et al., 2020). Assim, a medição dessa propriedade em líquidos iônicos é um método eficaz de acessar indiretamente as energias intrínsecas que estão envolvidas nas interações entre os íons (TARIQ et al., 2012).

No que diz respeito às aplicações industriais, a tensão superficial é uma importante propriedade física dos líquidos iônicos, pois desempenha um papel fundamental, por exemplo, na permeabilidade e no projeto de equipamentos (HAGHBAKHSR et al., 2020). Sabendo que a tensão superficial é dependente da atração intermolecular, essa é reduzida com o aumento da temperatura, devido a crescente energia cinética molecular do líquido, diminuindo também a tensão superficial (GHAEDI et al., 2017). Adicionalmente, para os solventes eutéticos profundos (compostos semelhantes aos líquidos iônicos próticos analisados nesse trabalho) um fator essencial que afeta a tensão superficial, além da temperatura, é a razão molar dos componentes constituintes (CHEN et al., 2019).

Dado o indiscutível potencial dos LIs, a medição experimental da tensão superficial para aqueles compostos de interesse, como por exemplo os LIPs, ainda é insuficiente. Apesar de raros, existem trabalhos na literatura que trazem valores experimentais de tensão superficial para os líquidos iônicos próticos e similares (IGLESIAS et al., 2010; HOSSEINI et al., 2018; HOSSEINI; HOSSEINIAN; APARICIO, 2019; SHAFIE; YUSOF; GAN, 2019; CHEN et al., 2017; GAJARDO-PARRA et al., 2019), incluindo alguns que tratam da correlação matemática dessa propriedade (MJALLI et al., 2017; LAPENÑA et al., 2019; IBRAHIM et al., 2019). Entretanto, para qualquer novo LI, obter dados experimentais de tensão superficial para uma larga faixa de temperatura não é somente um processo que consome tempo, mas também é caro (HAGHBAKHSR et al., 2020). Assim, modelos globais para estimar as tensões superficiais dos LIs são uma necessidade, possibilitando a utilização desses compostos em uma ampla variedade de ramos industriais. Deve-se levar em consideração também que os LIs representam uma categoria abrangente de compostos resultantes da combinação de diversos sais e que os seus estudos são relativamente novos, assim, suas propriedades físicas são investigadas até hoje, incluindo a tensão superficial.

A tensão superficial dos LIs é estimada por alguns modelos disponíveis na literatura e a modelagem de tal propriedade para esses compostos ainda é um campo de pesquisa

aberto. Nesse trabalho, dois modelos globais foram utilizados na estimação da tensão superficial dos líquidos iônicos próticos, de acordo com a sua ampla aplicabilidade e precisão. O modelo simples mais popular na literatura científica para estimar a tensão superficial de LIs é o método do Parachor. Sugden (SUGDEN, 1924) modificou a equação de Macleod (MACLEOD, 1923) multiplicando cada lado da equação pelo peso molecular (M), resultando em uma constante que é chamada de Parachor (P):

$$\gamma^{1/4} = \frac{P\rho}{M} \quad (3.27)$$

Como pode ser observado na Equação (3.27), Parachor é uma associação entre a tensão superficial em mN/m (γ), a densidade em g/cm³ (ρ) e a estrutura de um composto em g/mol (M). É, portanto, uma propriedade aditiva que pode ser obtida pela soma das contribuições ou calculada por regressão sobre dados experimentais de tensão superficial e densidade. Assim, o modelo obtido pela Eq. (3.27) é dependente da densidade do composto.

Mais recentemente, (GHATEE et al., 2010b) demonstrou que a relação entre a viscosidade (ν) e a tensão superficial previamente proposta para solventes orgânicos também se aplica a líquidos iônicos, em sua maioria da família imidazólio:

$$\ln\gamma = \ln C + D\left(\frac{1}{\nu}\right)^\varphi \quad (3.28)$$

Adicionalmente, a Teoria dos Estados Correspondentes (CST) tem sido amplamente utilizada na predição de propriedades físicas de compostos orgânicos e inorgânicos. Existem diversos modelos baseados em CST na literatura que requerem, essencialmente, o conhecimento do ponto de ebulição ou da temperatura do ponto de ebulição reduzida (MOUSAZADEH; FARAMARZI, 2011). Este critério restringe seu uso, pois essas informações não estão disponíveis para alguns compostos, como líquidos iônicos próticos. Além disso, os modelos baseados em CST usualmente são de três parâmetros simples, inadequados para sistemas polares e de ligações de hidrogênio. Assim, o seguinte modelo foi proposto por (HAGHBAKSHI et al., 2020) para os DESs:

$$\gamma = A \ln(\rho) + B\omega^{Pc} + CT_C \ln\left(\rho^2 \left[V_C + \frac{D}{\omega^2}\right]\right) + \frac{EM\sqrt{T}}{P_C \ln\left(\frac{V_C\rho}{\sqrt{T}}\right)} + F \quad (3.29)$$

na qual P_c , T_c , V_c são a pressão crítica, a temperatura crítica e o volume crítico em bar, kelvin e cm³/mol, respectivamente. Adicionalmente, temos o fator acêntrico, ω , a densidade ρ em g/cm³, a temperatura T em Kelvin, e os parâmetros ajustáveis otimizados são denominados de A a F na Eq. (3.29).

Portanto, os três modelos preditivos propostos sobre tensão superficial têm por objetivo verificar e avaliar as respectivas aplicabilidade e desempenho para os líquidos

iônicos próticos, assim como realizar um estudo comparativo da capacidade de correlação das equações (3.27), (3.28) e (3.29).

3.2.2.2.6 Predição do Índice de refração

Índice de refração é uma propriedade ótica significativa do material, que descreve a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade com que a luz se move através de um meio específico (KUMAR; KAUR et al., 2020a). Assim, o índice de refração depende do arranjo estrutural dos átomos em uma molécula e, portanto, fornece informações adicionais sobre a extensão das interações intermoleculares em soluções (KUMAR; KAUR et al., 2020b). Essa propriedade também pode ser utilizada para verificar um material (caracterização) ou sua pureza (controle de qualidade), ou ainda para determinar a concentração de uma mistura (SATTARI et al., 2015). Equações termodinâmicas correlacionam o índice de refração com outras propriedades do material, como densidade, constante dielétrica e tensão superficial (GARDAS; COUTINHO, 2009).

São escassos os trabalhos na literatura científica que abordam a modelagem e a medição do índice de refração dos LIs, embora a medição dessa propriedade seja considerada simples e rápida (MONTALBÁN et al., 2017). Alguns trabalhos trazem valores experimentais e propriedades correlacionadas ao índice de refração para os LIPs (KURNIA et al., 2011; SMITH et al., 2013; IGLESIAS et al., 2010; HOSSEINI; HOSSEINIAN; APARICIO, 2019; ALVAREZ et al., 2010; UMAPATHI; ATTRI; VENKATESU, 2014; ALAVIANMEHR et al., 2019), porém poucos propõe modelos para a estimativa dessa propriedade para os LIs e DES (SATTARI et al., 2015; TONG et al., 2012; SHAHBAZ et al., 2013; SATTARI et al., 2014; VENKATRAMAN et al., 2018).

O método da contribuição atômica é considerado preciso quanto a predição do índice de refração de líquidos orgânicos. Na estimativa dessa propriedade, calcula-se a refração molar (RM) somando seus parâmetros de contribuição atômica e estrutural, em seguida é utilizada a equação de Lorentz-Lorenz que traz a relação entre a refração molar e o índice de refração (η) (SHAHBAZ et al., 2013):

$$R_M = \left(\frac{M}{\rho} \right) \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \quad (3.30)$$

Assim, o método da contribuição atômica apenas utiliza informações estruturais do composto, ou seja, seu peso molecular (M) em (gmol^{-1}) e sua densidade (ρ) em (gcm^{-3}). A densidade do líquido iônico pode ser determinada empiricamente ou por meio dos modelos propostos nesse trabalho.

O primeiro modelo de contribuição de grupo proposto por (GARDAS; COUTINHO, 2009) possui 10 parâmetros e não conseguiu abranger outros tipos diferentes de cátions além dos 24 de base imidazólio estudados por eles. Assim, (SATTARI et al., 2014) propôs

um modelo preditivo simples do índice de refração, abrangendo 931 dados experimentais da literatura, baseado no somatório linear dos grupos funcionais. No modelo proposto, foi observado que o índice de refração (η) possui dependência linear com a temperatura (T):

$$\eta = A + BT \quad (3.31)$$

na qual A e B são definidos por:

$$A = 1,5082 + \sum_{i=1}^k n_{a,i} a_i \quad (3.32)$$

$$B = -1,4207 \times 10^{-4} + \sum_{i=1}^k n_{b,i} b_i \quad (3.33)$$

na qual n_i é o número de ocorrências do respectivo grupo funcional de ânions ou cátions, k é a totalização desses diferentes grupos funcionais e a_i e b_i são os coeficientes de contribuição do respectivo grupo funcional, definidos pelo modelo. Assim, devido à baixa ocorrência na literatura de modelos preditivos para o índice de refração de líquidos iônicos próticos, os dois modelos aqui proposto objetivam verificar e avaliar sua aplicabilidade e desempenho, assim como realizar um estudo comparativo da capacidade de correlação das equações (3.30) e (3.31).

3.3 Desenho Experimental do Processo de Tingimento

O procedimento de tingimento, processo de beneficiamento da indústria têxtil, usualmente segue o padrão de acordo com a classe do corante que está sendo utilizado e a fibra a ser tingida (LANGE et al., 2004). Para a análise dos agentes de tingimento analisados nesse trabalho de tese (corante, líquido iônico prótico, cationizador e fibras têxteis), uma sequência de procedimentos experimentais de tingimento foi estabelecida (ver Figura 25). De acordo com resultados prévios do grupo de pesquisa (ANDRADE, 2017), no qual 13 LIPs foram testados como único solvente no banho de tingimento, obteve-se como resultado a interação dos LIPs com a fibra de algodão de forma a facilitar o processo de tingimento. Entretanto, a qualidade obtida por esse tingimento não foi adequada quando comparada com o processo convencional realizado na indústria têxtil. Visto que o uso dos LIPs no processo de beneficiamento da fibra têxtil agrega na sustentabilidade industrial (como dito no capítulo 2, item 2.4), seguiu-se com esse trabalho de tese no intuito de manter os líquidos iônicos próticos no processo de tingimento e melhorar a qualidade do produto final, garantindo a reprodutibilidade do experimentos, com a possibilidade de seu uso na indústria. A Figura 25 traz com ideias gerais os princípios dos tingimentos realizados nesse trabalho de tese de doutorado.

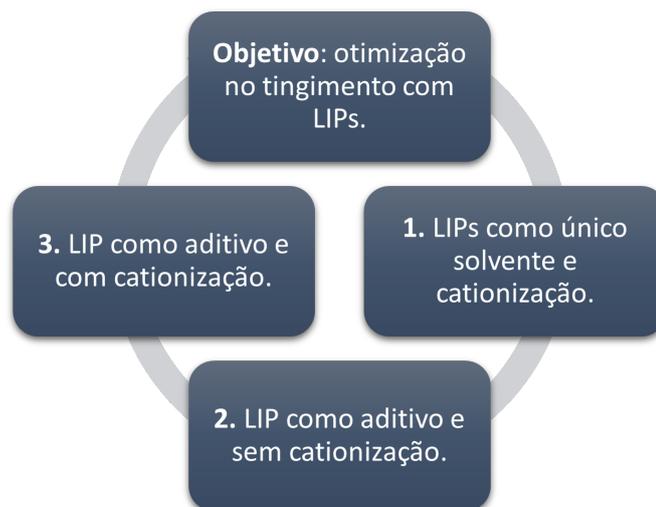


Figura 25 – Fluxograma da sequência de procedimentos experimentais do processo de tingimento têxtil.

Fonte: Autora.

Assim, os procedimentos enumerados de 1 a 3 desse trabalho de tese foram realizados com dois tipos de corantes polifuncionais reativos, o Amarelo Drimaren CL – 2R (Clariant[®]) e Vermelho Imcozin DSR (Grupo NS[®]). As fibras têxteis utilizadas experimentalmente foram o algodão pronto para tingimento, fornecido pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), e o tecido plano composto por 6 classes de fibras distintas, sendo este classificado como Tecido Multifibra MFF#42 ISO TC 274E-3: Diacetato, Algodão (celulósica), Poliamida “Nylon 6.6”, Poliéster “Dacron 54”, Acrílica “Orlon 75” e Lã (proteica), fornecido pelo Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e também por Texcontrol[®]. Diferentes líquidos iônicos práticos foram analisados, um total de 14 LIPs, sendo eles: 2-hidróxi etanolamina acetato (2-HEAA), 2-hidróxi etanolamina formiato (2-HEAF), 2-hidróxi etanolamina propionato (2-HEAPr), 2-hidróxi etanolamina citrato (2-HEACi), 2-hidróxi etanolamina adipato (2-HEAAd), 2-hidróxi dietanolamina acetato (2-HDEAA), 2-hidróxi dietanolamina formiato (2-HDEAF), 2-hidróxi dietanolamina lactato (2-HDEAL), 2-hidróxi dietanolamina propionato (2-HDEAPr), 2-hidróxi dietanolamina butanoato (2-HDEAB), 2-hidróxi dietanolamina pentanoato (2-HDEAP), 2-hidróxi dietanolamina salicilato (2-HDEASa), 2-hidróxi etanolamina tricloroacetato (2-HEA3ClA) e 2-hidróxi dietanolamina tricloroacetato (2-HDEA3ClA). Quando necessário, para as etapas 1 e 3 da Figura 25, o cationizador CATIOFIX, de fórmula (S)-(-)-(3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetil amônio cloreto, CHPTAC, (Número CAS 3327-22-8), fornecido pela Coratex[®] foi utilizado, ver Figura 26.

O início do procedimento se dá com o corte do tecido em tiras retangulares, de acordo com as normas ABNT para testes de qualidade do tingimento, tais como NBR 10591:2008 – Determinação da gramatura de superfícies têxteis (ABNT, 2008); ABNT

NBR 11912 – Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (ABNT, 2016); e ABNT ISO 105-X12 – Solidez de cor à fricção (ABNT, 2016). Após o corte, a amostra foi pesada e armazenada em local livre à umidade e a temperatura constante. A concentração de corante reativo amarelo Drimaren CL – 2R foi definida em 1% (massa de corante / massa de tecido), seguindo metodologia da literatura científica (Pelissaro, D., 2009; GOMES et al., 2010; TRINDADE et al., 2014), e a concentração do corante reativo vermelho Imcozin DSR foi definida em 2% (IRFAN et al., 2018). A temperatura de tingimento para todos os testes foi fixada em 60°C (Pelissaro, D., 2009; SOUZA et al., 2004).

A relação do banho R:B no tingimento (massa de tecido / massa do banho) determina a quantidade de líquido iônico prótico a ser utilizada e esta relação foi fixada em 1:10 de acordo com resultados experimentais da literatura (GOMES et al., 2010; TRINDADE et al., 2014). Essa relação de banho é mantida tanto para os testes nos quais os LIPs são o único solvente quanto para os testes nos quais os LIPs são utilizados como aditivos. Nesse último, inicialmente foram realizados testes de tingimento com concentrações de LIPs variando entre 5, 15 e 30 g/L de acordo com os resultados promissores de (BIANCHINI et al., 2015). Posteriormente, foi também realizado uma curva de adição para os dois LIPs com melhor desempenho, no intuito de identificar a concentração dos LIPs com desempenho máximo nos testes de qualidade.

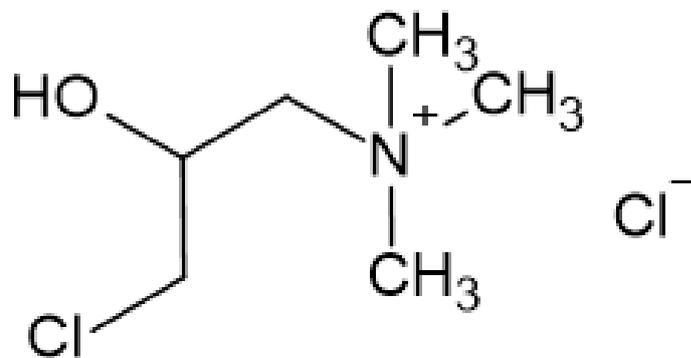


Figura 26 – Estrutura molecular do agente catiônico CATIOFIX utilizado nesse trabalho.

Fonte: Autora.

A técnica para aprimoramento do processo de tingimento com LIP analisada nesse trabalho foi a cationização. O processo de cationização modifica a estrutura química da superfície do tecido em campos ativos, introduzindo grupos catiônicos na fibra (ver Figura 27). A adição desses grupos nas fibras têxteis pode eliminar os efeitos repulsivos entre a fibra e o corante, criando uma atração entre esses elementos, melhorando a fixação do corante, reduzindo seu resíduo nos efluentes e também a necessidade de aditivos (ABDELILEH et al., 2019). A maioria dos grupos catiônicos são aminas residuais quaternárias, terciárias ou secundárias. No tingimento com corante reativo de tecidos cationizados, os corantes

aniônicos são atraídos pelas cargas catiônicas na fibra (SHAHIN, 2015). Como resultado, uma maior eficiência de fixação e redução (ou até eliminação) da quantidade utilizada de aditivos são alcançadas. Adicionalmente, na Figura 27 é possível observar que a massa molar baixa do agente cationizador em comparação com a literatura (BRIZIDO, 2018) facilita o processo de cationização em toda a fibra, e não apenas em sua superfície.

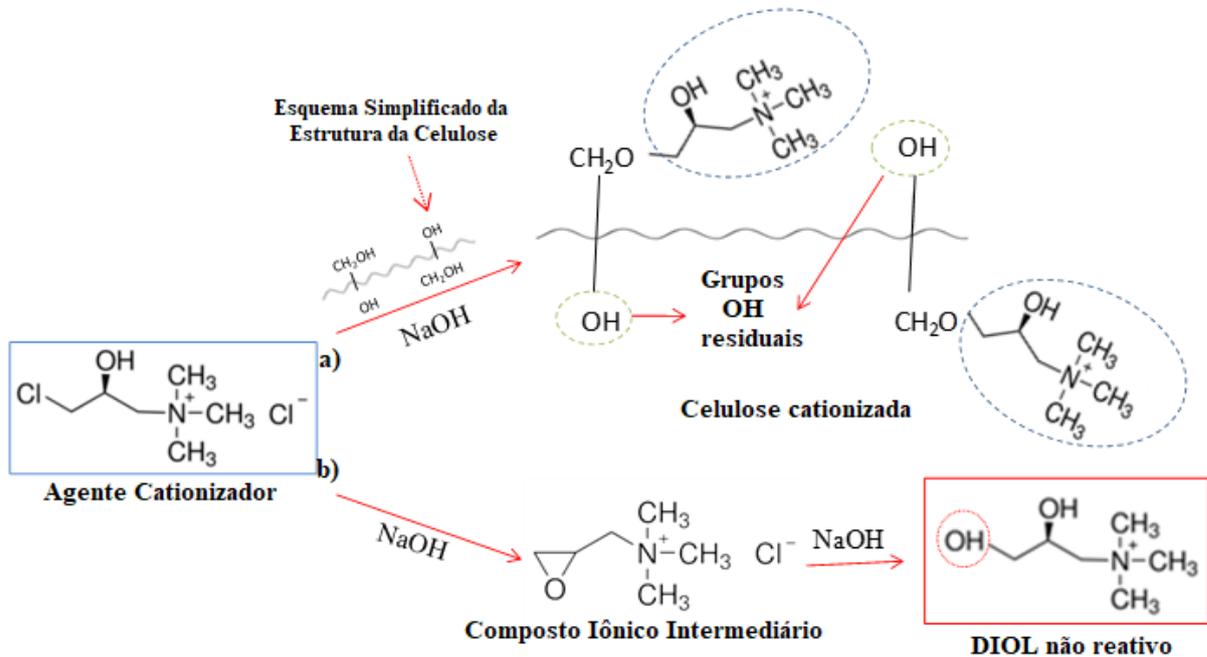


Figura 27 – Exemplo da reação do cationizador com (a) celulose (presente na fibra de algodão) em meio alcalino e (b) sua reação com o meio aquoso.

Fonte: Autora.

O procedimento de cationização aplicado nessa tese consiste em submeter as amostras de tecidos a um banho por 15 minutos, previamente ao tingimento, com o agente catiônico descrito (Figura 26) na concentração de 5% m/m (massa do cationizador / massa do tecido), com água destilada (relação de banho em 1:10) e NaOH sólido da Merck® 1% m/m (massa NaOH / massa do tecido) para balancear o pH da solução, à temperatura constante de 60°C e agitação contínua. A Figura 28 representa um esquema geral do procedimento de tingimento experimental utilizado nesse trabalho para todos os testes enumerados de 1 a 3 na Figura 25.

Após a determinação das quantidades dos agentes no banho de tingimento, segue-se a etapa de solubilização do corante (TS), na qual são adicionados apenas o banho de tingimento com o respectivo LIP a ser analisado e o corante em um béquer por 20 minutos a 40°C (Etapa 4 da Figura 28). Em seguida, a amostra de tecido é adicionada à mistura e foi utilizado o equipamento de tingimento da marca Kimak® (Figura 30), modelo AT1-SW que, sob agitação contínua, sofre aquecimento até a temperatura de tingimento em banho termostatizado. O tempo de tingimento ($t_T - t_S$) é então fixado em 60 minutos, a fim

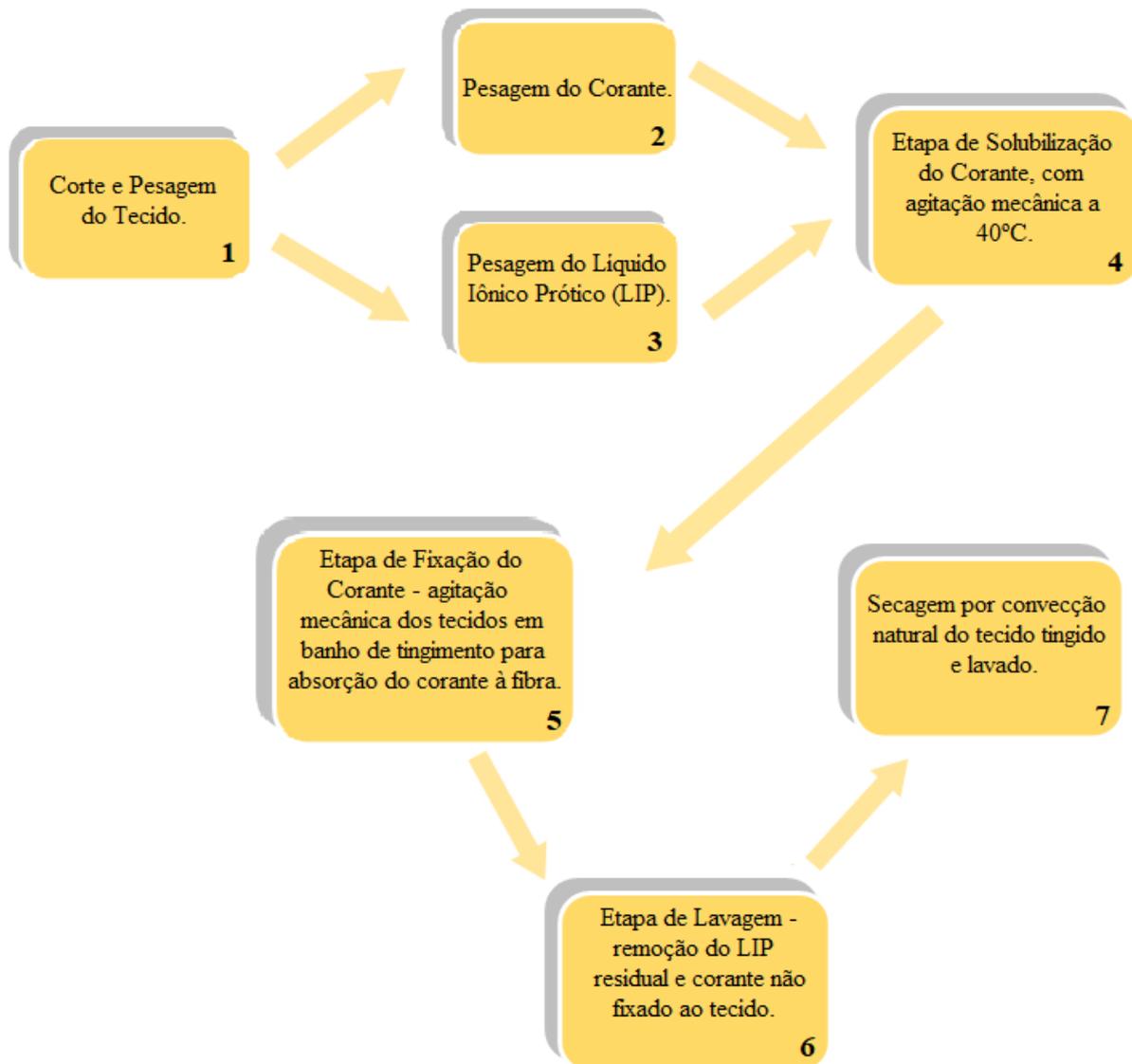


Figura 28 – Fluxograma do procedimento experimental do processo de tingimento têxtil.

Fonte: Autora.

de alcançar os mais altos valores de intensidade da cor. Assim, à medida que a fibra é adicionada à solução, o corante pode ser absorvido em sua superfície (ver Figura 29), devido à cationização ou ao complexo corante-LIP, e os LIPs se difundem em sua parte interna, resultando em inchaço da fibra (WANG et al., 2018a). Essa difusão destrói os complexos corante-LIP usados para estabilizar os grupos moleculares de corantes, permitindo que os LIPs possam interagir com o tecido, facilitando adicionalmente a absorção de corante, seja por aumentar as regiões amorfas ou enfraquecer as ligações presentes no tecido, como visto na Figura 18. Em seguida, a fixação do corante à fibra se completa e o tecido retorna à temperatura ambiente na etapa de resfriamento, na qual ocorre a secagem sem luz direta, por convecção natural e temperatura constante.

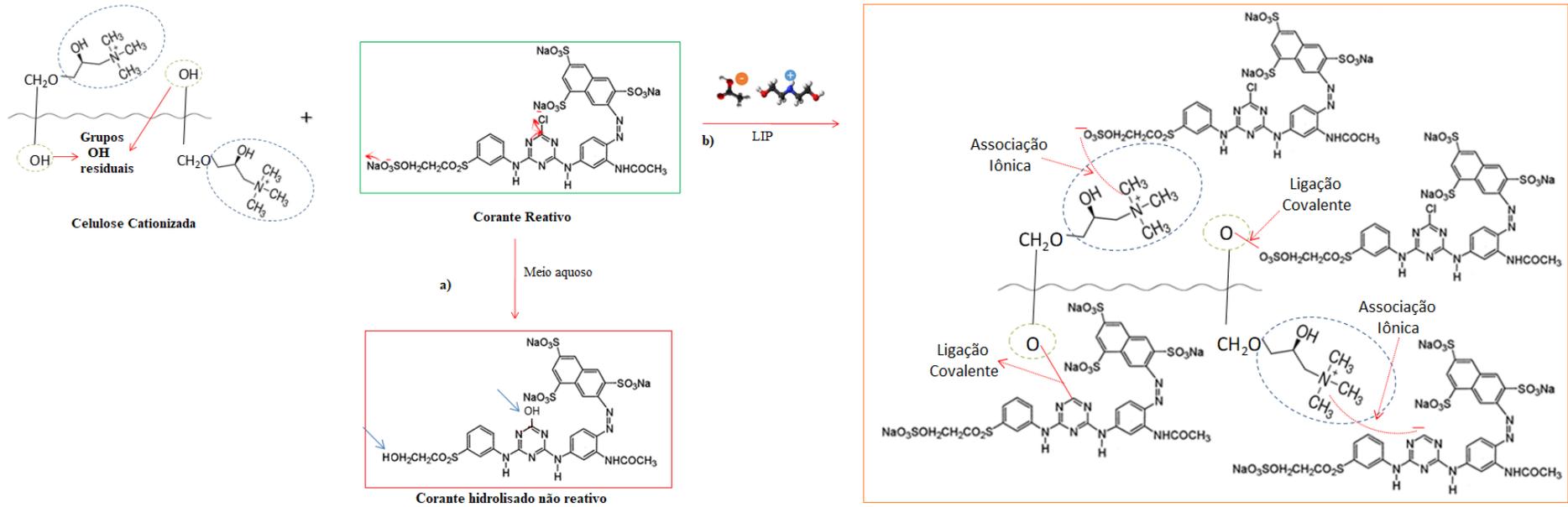


Figura 29 – Exemplo de reação entre a celulose cationizada e o corante reativo em (a) meio aquoso e (b) utilizando o LIP como solvente.

Fonte: Autora.

A Figura 31 ilustra todos os períodos de tempo do processo de tingimento, na qual $(t_R - t_T)$ é referenciado como o tempo de resfriamento.



Figura 30 – Equipamento AT1-SW destinado ao tingimento têxtil, utilizado para testes de laboratório.

Fonte: (kimak, 2020) acesso em: 01 de fevereiro de 2021.

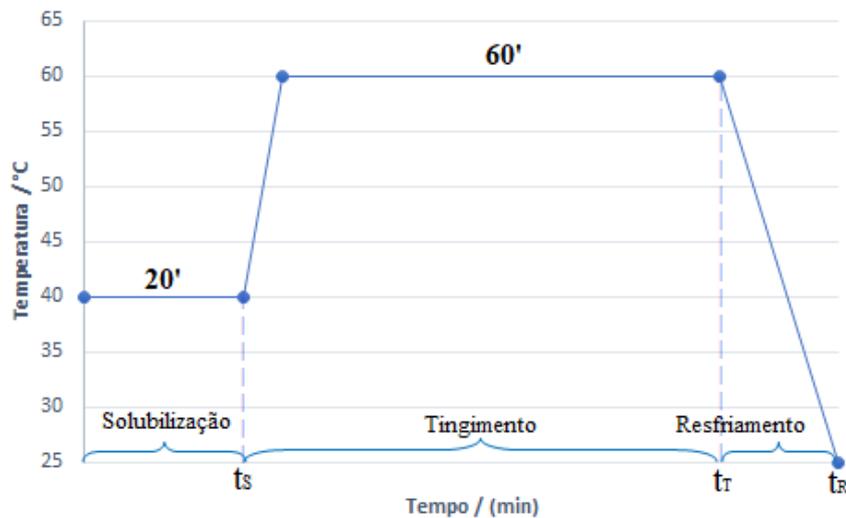


Figura 31 – Curva de tingimento do processo experimental.

Fonte: Autora.

Os testes de tingimento foram realizados em todas as fibras aqui analisadas: algodão, e tecido multifibra (Diacetato, Algodão, Poliamida, Poliéster, Acrílica e Lã), ou seja, todas as fibras em sua constituição foram tingidas com o uso de poucos agentes, sendo eles o procedimento de cationização do tecido (pré-tingimento), corante reativo e diferentes líquidos iônicos próticos nas mesmas condições de operação. O intuito desse experimento é retirar os aditivos químicos tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana, simplificando o processo de fixação do corante à fibra para torná-lo mais sustentável do ponto de vista ecológico e econômico. Adicionalmente, encontrou-se um possível corante universal para

diferentes fibras, uma inovação na indústria têxtil não atingida até o momento, com poucas referências para algumas fibras (BIANCHINI et al., 2015; SUWANRUJI; FREEMAN; ZHAO, 2004; HINKS; RASHAD; EL-SHAFEI, 2003).

3.4 Análises de Qualidade

O procedimento no qual se incorporam compostos corantes a um material é o que se conhece por tingimento. Sua execução modifica a capacidade de um material em refletir ou absorver raios luminosos, produzindo no cérebro a sensação de cor. Assim, o tingimento de fibras têxteis é comumente entendido como uma técnica de aplicação de cor com permanência, ou seja, condições climáticas ou de uso não devem remover facilmente a cor. Contudo, a total solidez não é garantida por nenhum corante em uso na indústria têxtil, sem qualquer alteração, sob todas as situações.

As análises de qualidade na indústria têxtil são regidas por normas pré-estabelecidas, baseadas em um padrão de ensaios físicos, avaliando diferentes itens na qualidade da fixação do corante no tecido. Para atingir a qualidade no tingimento são importantes as seguintes características:

- Uma maior afinidade, garantindo que o corante seja parte integrante da fibra.
- Grau de uniformidade satisfatório na cor do tecido tingido (igualização).
- Grau de resistência elevado aos diversos agentes físicos e químicos que podem causar alterações na qualidade do tingimento (solidez).
- Economia na utilização de pequenas quantidades de corante capazes de tingir um volume elevado de tecido.

Apesar dos avanços obtidos no controle da qualidade do tingimento de materiais têxteis, muitos são os motivos que levam a falta de uniformidade. Espera-se uma produção de alta qualidade quando os parâmetros estão sob controle. No entanto, falhas relacionadas à escolha do material têxtil, à preparação incorreta ou incompleta, o solvente e vapor utilizados no processo, ao equipamento, à má seleção ou má aplicação dos corantes e aos erros humanos são os responsáveis mais comuns pelos problemas desencadeados no processo de tingimento têxtil (SÁNCHEZ J., 2004).

Logo, para alcançar altos níveis de excelência, fazemos dos parâmetros de qualidade itens que constituam parte do ciclo completo do processo. Para tanto se faz necessário que após o procedimento de tingimento, o corante permaneça na fibra mesmo após os tratamentos pelos quais elas são submetidas durante os processos de fabricação e uso normal, o que consiste na solidez da cor.

Neste trabalho de tese de doutorado, foram realizados ensaios de solidez com metodologias análogas às exigidas pelas normas ABNT, como descrito na seção de Resultados e Discussão. Os tecidos tingidos foram analisados no equipamento de análises laboratoriais específico para aplicações na indústria têxtil na avaliação da força colorística do corante, como o Perspirômetro, fabricado pela Texcontrol (Figura 32).



Figura 32 – Perspirômetro TC 270 da Texcontrol, equipamento utilizado para realização de ensaios de solidez da cor dos tecidos tingidos.

Fonte: (TexControl, 2020) acesso em 01 de fevereiro de 2021.

Este é utilizado para ensaios de teste de solidez a água, água do mar e ao suor em amostras de tecidos. O equipamento atende as normas ABNT NBR ISO 105-E01 – Solidez de cor à água (ABNT, 2014), ABNT NBR ISO 105-E02 – Solidez da cor à água do mar (ABNT, 2014ba) e ABNT NBR ISO 105-E04 – Solidez da cor ao suor (ABNT, 2014bb). Os testes no equipamento são realizados sobrepondo entre as placas de acrílicos amostras de tecidos umedecido com uma solução determinada em norma, em seguida colocado este "sanduíche" de amostras e placas no suporte, colocado o peso sobre todo o conjunto, fixada as travas laterais, removido o peso e por último colocado em estufa para secagem. Também foi realizado o teste de solidez a lavagem, de acordo com a norma ABNT NBR ISSO 105-C10 – Solidez da cor a lavagem com sabão (NBR-ISO, 2009). Para tanto, utilizou-se o equipamento citado anteriormente, o Kimak[®] AT1 – SW, na homogeneização da mistura e simulação do processo de lavagem dos tecidos tingidos.

Outra medida de qualidade obtida é referente a força colorística do produto resultante. 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 (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:

$$R = \frac{1 - R_G [a - b \times \cothb(S_X)]}{a - R_G + b \times \cothb(S_X)} \quad (3.34)$$

$$a = 1 + K/S \quad (3.35)$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} \quad (3.36)$$

Sendo R_G o fator de refletância espectral do fundo, K o coeficiente de absorção, S o coeficiente de dispersão e $\cothb(Sx)$ 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:

$$R_\infty = 1 + (K/S) - [(K/S)^2 + 2(K/S)]^{1/2} \quad (3.37)$$

Resolvendo para K/S , temos a equação familiar de (BHAVSAR et al., 2017):

$$(K/S) = (1 - R^2)/2R \quad (3.38)$$

O modelo de Kubelka e Munk foi criticado (ALLEN; 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 (ALLEN; GOLDFINGER, 1971). Todos os softwares atuais de formulação de receitas usam a teoria de Kubelka e Munk.

Assim, todas as amostras de tecido tingido foram diretamente monitoradas quanto ao comprimento de onda de absorbância, determinado a partir dos espectros de refletância registrados na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm (espectro visível). A força colorística das amostras de tecido tingido foi analisada utilizando o espectrofotômetro DeltaVista 450G (Figura 33). Com base nas leituras de refletância para as amostras em sua absorção máxima, os valores de K/S foram calculados usando a expressão descrita de Kubelka – Munk. Este parâmetro é amplamente utilizado na indústria têxtil para expressar a solidez da cor.

Além dos valores de refletância, o espectrômetro fornece os valores de X, Y, Z: estímulos que são transformados no espaço de cores $L^*a^*b^*$. A Comissão Internacional



Figura 33 – Espectrofotômetro DeltaVista 450G utilizado para medidas de refletância e do espaço da cor.

Fonte: Autora.

de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage* - CIE) define o espaço de cores $L^*a^*b^*$ (CIELAB) como uma faixa de comprimento de onda. Para eles, a cor pode ser determinada e reconhecida como vermelho ou azul. A graduação da pureza é definida pela saturação da cor. Quanto mais saturada for a cor, menor será o conteúdo em branco e cinza. O parâmetro L^* indica brilho (100 = branco, 0 = preto), a^* é a coordenada vermelha / verde (sinal positivo = vermelho, sinal negativo = verde) e b^* é a coordenada amarela / azul (sinal positivo = amarelo, sinal negativo = azul).

Adicionalmente, o espectrofotômetro também fornece a intensidade da cor medida de acordo com o Comitê de Medição de Cores (*Color Measurement Committee*, CMC, Reino Unido), definido por um conjunto de equações conhecidas de um amplo estudo sobre a aceitabilidade das diferenças de cores em todas as regiões do espaço de cor. Para finalizar, os tecidos foram submetidos a testes de fricção a seco e a úmido no equipamento da Texcontrol Crock Tester TC 250 (ver Figura 34) e as análises foram realizadas conforme descrito nos métodos das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e ISO (*International Organization for Standardization*). O padrão ISO 105-X12 (ABNT, 2016) foi utilizado para avaliar a resistência das amostras à transferência de cores. Esse padrão é aplicado ao avaliar o grau de transferência de cores do tecido tingido para uma amostra de controle. O teste de transferência de cores avalia a resistência do tingimento quando em contato com fricção com outras superfícies têxteis, tanto em condições secas quanto úmidas, nas quais o corante pode migrar para outro tecido durante um processo de lavagem doméstica, por exemplo. As avaliações das amostras de controle submetidas aos testes de contato por fricção a seco e a úmido foram realizadas de acordo com a norma ISO 105-A03 – Transferência da Cor (ABNT, 2006), utilizando a escala de cinza para

avaliação da coloração.

Além de garantir a força colorística do tecido, a indústria têxtil deve produzir fibras com características físicas adequadas à manufatura de materiais têxteis (WATTANATANOM; CHARUCHINDA; POTIYARAJ, 2019). Um teste de tração é uma validação mecânica fundamental em que uma amostra é tensionada enquanto mede-se a carga aplicada, bem como seu alongamento em comprimento. Testes de tração podem ser usados para determinar propriedades mecânicas como alongamento, resistência à tração e outras propriedades de tração.



Figura 34 – Equipamento para testes experimentais Crock tester TC 250 da Texcontrol, utilizado para testes de fricção a seco e a úmido nos tecidos tingidos.

Fonte: Autora.

As propriedades de resistência e alongamento que determinam a quantidade de energia necessária para quebrar uma fibra ou um fio é extremamente importante para o desempenho do processamento das fibras têxteis. Diversos experimentos da literatura científica trazem a importância da determinação do alongamento da fibra e sua contribuição para a qualidade do fio (LATIF et al., 2019; WANG; HUSSAIN; ZHOU, 2017). Assim, para finalizar a sequência de testes de qualidade, ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com o método descrito na norma ASTM D5035 (ASTM, 2019) em um dinamômetro (MAQTEST) com uma célula de carga de 200 kgf e a resistência à tração e a deformação na ruptura dos tecidos foram determinadas. O comprimento do medidor de

amostra utilizado foi de 100 mm, com a velocidade de extensão fixada em 100 mm min⁻¹.

3.5 Ensaios preliminares de toxicologia celular

Na determinação da citotoxicidade *in vitro* dos LIPs para aplicação na indústria têxtil, tecidos 100% algodão não cationizados fornecidos pelo Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá (UEM) foram submetidos ao processo de tingimento descrito no item 3.3 em banho contendo 100% de 12 dos 16 diferentes LIPs sintetizados nesse trabalho: 2-HEAA, 2-HEAF, 2-HEAAd, 2-HEACi, 2-HEAPr, 2-HDEAA, 2-HDEAF, 2-HDEAL, 2-HDEAPr, 2-HDEAOx, 2-HDEASu e o 2-HDEASa, porém sem a utilização dos corantes. No intuito de avaliar a toxicidade do uso dos LIPs no tingimento de tecidos, a presença do corante pode prejudicar a análise, visto que esses últimos são agentes tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (AQUINO et al., 2014; KHATRI et al., 2018; LELLIS et al., 2019). Após a etapa final do processo de tingimento, os tecidos de algodão secos por convecção natural à temperatura ambiente foram seccionados em tamanhos idênticos (4 cm²) e incubados por 24 h à 7 ± 2°C com 5 mL de meio de cultura DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle's Medium*). Decorrido o período determinado, os tecidos foram removidos e esse meio de cultura foi avaliado de acordo com o ensaio colorimétrico MTT (3-[4,5-dimetiltiazol-2-yl]-2,5-difeniltetrazol brometo) utilizando a linhagem celular HaCat fornecida pela professora Vera Isaac (Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP).

O ensaio MTT é validado por testes em diversas linhas celulares para análise da atividade metabólica (MOSMANN, 1983; LOVELAND et al., 1992). O MTT apresenta coloração amarelada e a sua conversão para violeta por redução das células vivas indica a porcentagem de células viáveis após o estudo, por medida de espectrofotometria. Assim, as células HaCat foram tratadas com 100 µL de controle positivo (10% de dimetilsulfóxido - DMSO - em DMEM sem soro fetal bovino), controle negativo (DMEM sem soro fetal bovino) e o meio de cultura após contato com os tecidos tingidos. Após 24 h, o tratamento foi removido e as placas foram lavadas com solução salina tampão fosfato (PBS) (BRUGGISSER et al., 2002), seguida da adição a cada poço de 100 µL de MTT (1 mg / mL em PBS). As microplacas foram incubadas a 37 ± 2 ° C por 3 h, protegidas da luz, em atmosfera de 5% de CO₂, para permitir a formação de cristais violeta de formazana (entre 3 h a 5 h). Retirou-se a solução de MTT da placa e a solubilização dos cristais de formazana foi realizada adicionando 100 µL de álcool isopropílico para cada poço. A absorbância foi lida a 595 nm em um espectrofotômetro de Microplacas Epoch BioTek®. Os ensaios de citotoxicidade foram realizados por, pelo menos, três ensaios independentes e, para cada um, o tratamento foi realizado em triplicado.

A viabilidade celular foi calculada de acordo com a equação (3.39). O resultado é

correspondente à citotoxicidade de cada tratamento, como proposto por (ZHANG et al., 2004) no cálculo da porcentagem de viabilidade celular:

$$\%VC = 100 - \left(\left(\frac{Abs_{CN} - Abs_{AM}}{Abs_{CN}} \right) \times 100 \right) \quad (3.39)$$

na qual Abs_{CN} corresponde a absorbância do controle negativo e a Abs_{AM} significa a absorbância do tratamento com a amostra. A partir dos resultados obtidos na equação (3.39) foi possível obter a concentração necessária para reduzir a viabilidade celular em 50% de cada amostra, ou seja, os valores de IC_{50} (meia concentração inibitória máxima).

Para a predição da citotoxicidade dos LIPs, estudos *in silico* aplicando o modelo QSAR foram utilizados devido ao enorme número de combinações possíveis de ânions e cátions na montagem de líquidos iônicos. Em trabalhos prévios da equipe (ZANONI et al., 2019; ROMÃO, 2020) foram estudadas e descritas as atividades citotóxicas *in vitro* em três linhas celulares humanas, queratinócitos normais (HaCaT), carcinoma hepatocelular (HepG2) e Fibroblastos humanos da pele (HDFa) de 12 líquidos iônicos próticos utilizados nessa tese: 2-HEAA, 2-HEAF, 2-HEAPr, 2-HEACi, 2-HEAAd, 2-HDEAF, 2-HDEAPr, 2-HDEAA, 2-HDEAL, 2-HDEASa, 2-HDEAOx e 2-HDEASu. A modelagem QSAR foi então realizada utilizando os dados experimentais da meia concentração inibitória máxima (IC_{50}) para esses 12 LIPs e outros líquidos iônicos publicados na literatura para formar o banco de dados, um total de 112 dados obtidos de citotoxicologia em HepG2, HaCat e HDFa, que envolvem 11 tipos de cátions e mais de 20 tipos de ânions. IC_{50} é uma medida quantitativa da capacidade de um composto em inibir uma função biológica ou bioquímica específica (COSTA et al., 2017), ou seja, indica quanto desse composto é necessário para inibir um determinado processo ou componente biológico em 50% (*in vitro*).

De forma simplificada, temos no banco de dados os 4 LIPs analisados na tese de doutorado de Romão (ROMÃO, 2020) para todas as linhagens celulares, 13 outros LIPs de (ZANONI et al., 2019) para duas linhagens (HepG2 e HaCat) e 78 valores de IC_{50} variando entre as células HepG2, HaCat e HDFa retirados da literatura científica disponível (PERIC et al., 2014; COSTA et al., 2017; ZHANG et al., 2011; FRADE et al., 2013; MESSALI et al., 2015b; MESSALI et al., 2015a; EGOROVA et al., 2015; FERRAZ et al., 2015; LIU et al., 2017; MUSIAŁ et al., 2017; WAN et al., 2018; FAN et al., 2019; MACÁRIO et al., 2019; SANTOS et al., 2019; SILVA et al., 2019; JORGE et al., 2020). Os dados de IC_{50} da literatura são de líquidos iônicos apróticos (LIAs) e alguns próticos derivados de amônia e colina. Os líquidos iônicos apróticos são derivados de imidazol dissustituído, piridina, piridínio, guanidina e fosfônio, utilizados para incrementar o banco de dados dos valores de IC_{50} . Portanto, LIPs e LIAs foram analisados quanto à citotoxicidade em HepG2, HaCat e HDFa usando modelagem QSAR.

O método de contribuição de grupo apresentado por Luis et al. (LUIS; GAREA;

IRABIEN, 2010) foi utilizado para modelagem QSAR, considerando que as propriedades moleculares de um novo produto químico podem ser inferidas a partir de contribuições de seus átomos e/ou frações moleculares. O banco de dados de LIs foi então dividido em grupos estruturais moleculares básicos para avaliar o perfil de toxicidade, que serão apresentados no Capítulo 4. Os grupos foram analisados por distribuição booleana, na qual são iguais a 1 se o grupo estiver compondo a molécula de LI e 0 se não. Além disso, os valores de IC_{50} foram convertidos em uma escala logarítmica e a citotoxicidade foi calculada como citotoxicidade adimensional (Y_C^*), de acordo com a seguinte equação:

$$Y_C^* = \frac{\log IC_{50máx} - \log IC_{50}}{\log IC_{50máx} - \log IC_{50min}} \quad (3.40)$$

na qual $\log IC_{50máx}$ e $\log IC_{50min}$ são o maior e o menor valor de IC_{50} no banco de dados, respectivamente. O $\log IC_{50}$ é o logaritmo do valor de IC_{50} obtido experimentalmente. A toxicidade adimensional prevista (Y_P^*) usada neste modelo é igual à soma de todas as contribuições de cada grupo molecular contido nos líquidos iônicos, como segue:

$$Y_P^* = \sum_i a_i A_i + \sum_j c_j C_j + \sum_k s_k S_k \quad (3.41)$$

na qual A , C e S representam os principais grupos em cada líquido iônico: ânions, cátions e substituições no cátion, respectivamente. Os parâmetros a_i , c_j e s_k são de ajuste e representam a contribuição de cada grupo molecular para o perfil de citotoxicidade dos líquidos iônicos. O banco de dados foi ajustado ao modelo QSAR usando o software Sigmaplot 12.

Os demais líquidos iônicos práticos não abrangidos pelo banco de dados (2-HDEAB, 2-HDEAPe, 2-HEA3ClA e 2-HDEA3ClA) tiveram sua citotoxicidade determinada pelos parâmetros obtidos no método QSAR e os valores são apresentados no Capítulo 4.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos

4.1.1 Análise Instrumental

Dos 16 líquidos iônicos próticos submetidos para análise de tingimento em fibras têxteis e ensaios toxicológicos, 13 LIPs foram caracterizados pela técnica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e publicado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (IGLESIAS *et al.*, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2010; ANDRADE, 2017), sendo eles: 2-HEAF, 2-HEAPr, 2-HEAA, 2-HEAA_d, 2-HEACi, 2-HDEAA, 2-HDEAPr, 2-HDEAF, 2-HDEAL, 2-HDEAPe, 2-HDEASa, 2-HDEAOx e 2-HDEASu. É válido destacar que nessas caracterizações publicadas também foi utilizado o método do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para confirmação dos resultados do RMN. A espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra, baseando-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específica (RAVAZZANO *et al.*, 2016). Ambos os métodos (FTIR e RMN) foram utilizados nos trabalhos da literatura no intuito de comprovar a estrutura química dos líquidos iônicos próticos sintetizados e, como esperado, indicaram a estrutura do sal iônico.

(SATTARI *et al.*, 2015), assim como os outros trabalhos citados, mostram que nas análises de RMN são observados sinais dos prótons de metileno adjacentes ao átomo de nitrogênio e aos grupos OH, como observado na Figura 35 que traz como exemplificação o líquido iônico prótico 2-HEAA_d. Pode-se observar também os sinais representativos dos ânions de metileno adjacentes ao grupo carboxilato (COO⁻). Nos espectros de infravermelho, a banda larga observada no intervalo entre 3500 a 2400 cm⁻¹ comprova a existência de compostos derivadas da amônia e ligações do tipo C-H. As vibrações de ligação do grupo éster também são observadas como a banda centrada em torno de 1600 cm⁻¹. Esses grupamentos são destacados em exemplos na Figura 36 e são típicos dos produtos esperados, não presentes nos reagentes utilizados na síntese. Os demais picos vibracionais obtidos abaixo de 1000 cm⁻¹ referem-se a ligações simples C-C.

Os LIPs não caracterizados em trabalho prévio são os denominados de 2-HEA3ClA, 2-HDEA3ClA e 2-HDEAB. Devido a situação da pandemia instaurada no país em 2020, só foi possível realizar a análise do líquido iônico 2-HDEAB, realizada previamente ao cenário de fechamento dos laboratórios e universidades por todo Brasil. Os demais LIPs não foram ainda analisados e, quando for possível a sua caracterização, essa será publicada em trabalhos futuros. É válido salientar também que para o uso da técnica RMN todas as

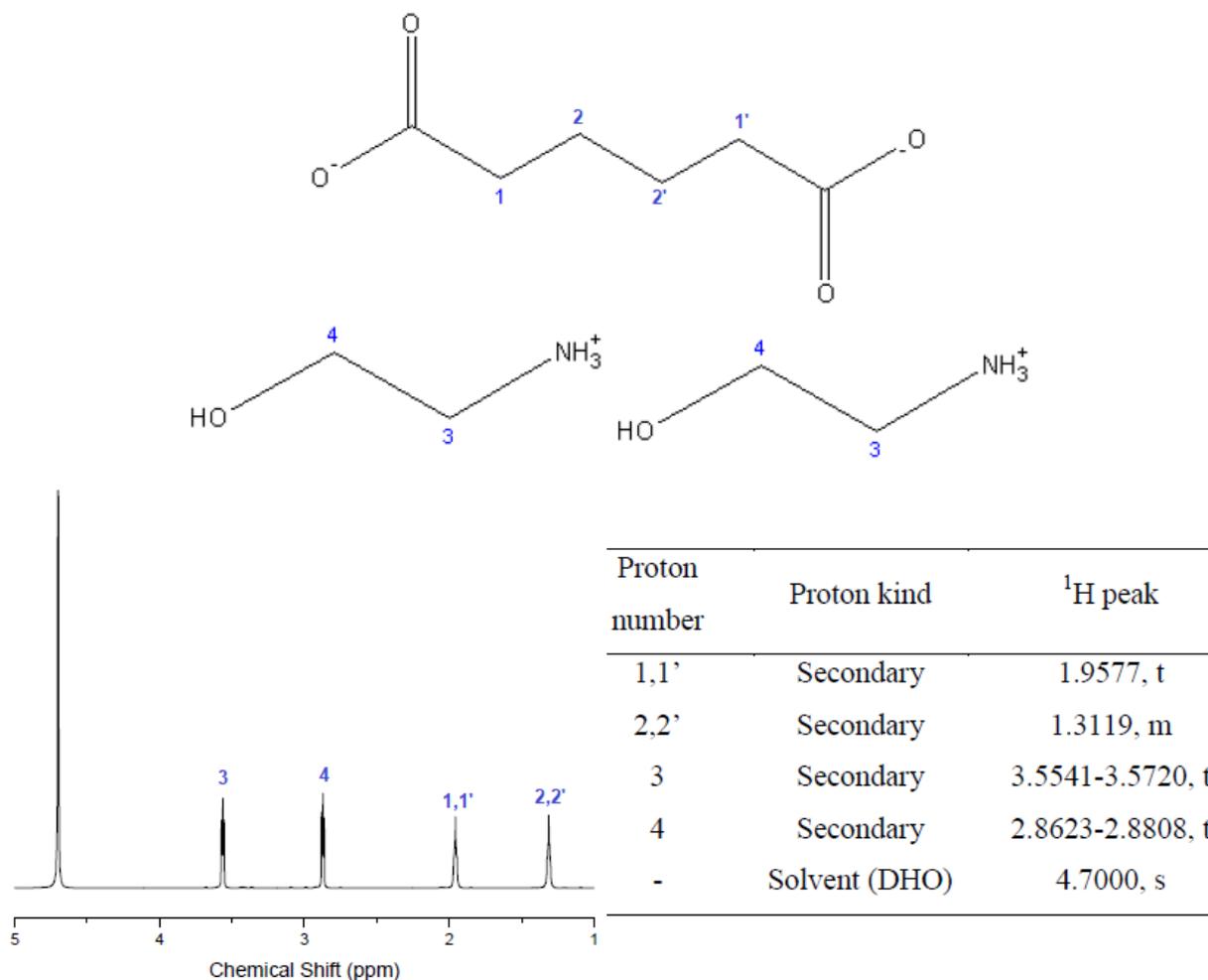


Figura 35 – Estrutura molecular do líquido iônico prótico 2-HEAAd e sua respectiva análise do espectro RMN, com suas completas atribuições dispostas em formato de tabela.

Fonte: Adaptado de (ANDRADE, 2017).

amostras foram purificadas, garantindo a não existência de umidade.

O líquido iônico prótico 2-HDEAB foi caracterizado pela técnica RMN como descrita no capítulo 3 (Material e Métodos) e o resultado pode ser visualizado na Figura 37. O espectro RMN de ¹H apresenta dois multipletos, em δ 3,25 e δ 3,87, evidenciando a presença de grupos metilênicos (5 e 5', 4 e 4', respectivamente, como pode ser visualizado na fórmula estrutural molecular da Figura 37). O sinal como um triplete em δ 2,16 é atribuído aos hidrogênios alfa do grupo metil do carboxilato (1, na Figura 37) e δ 1,56 (sexteto) aos hidrogênios beta do carboxilato (2, na Figura 37). O triplete em δ 0,90 se refere a presença de um grupo metila na estrutura (3, na Figura 37). Assim, pode-se confirmar que o espectro apresentado na Figura 37 pertence ao líquido iônico prótico 2-HDEAB.

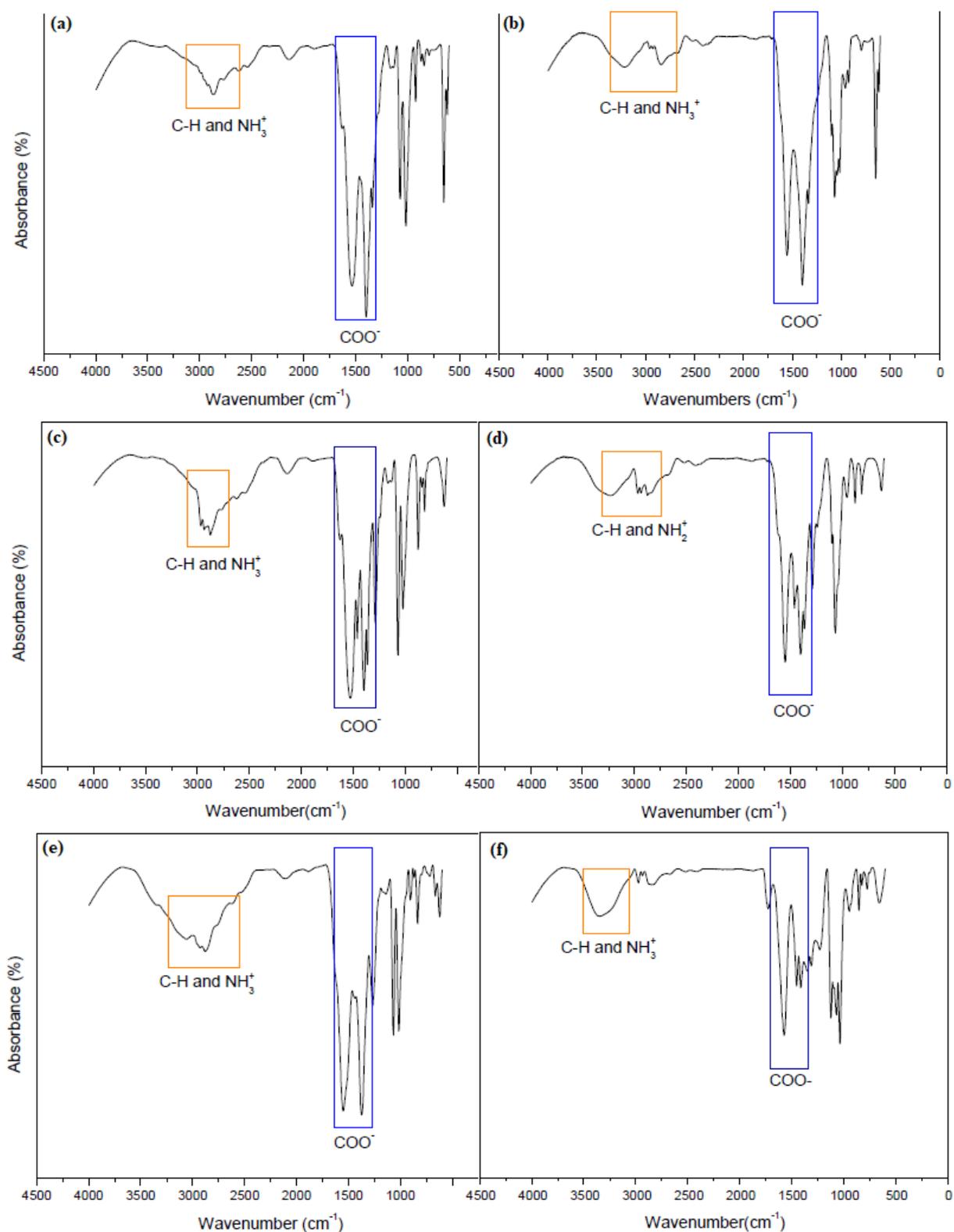


Figura 36 – Espectros obtidos por FTIR para os compostos (a) 2-hidróxi etanolamina acetato, (b) 2-hidróxi dietanolamina lactato, (c) 2-hidróxi etanolamina propionato, (d) 2-hidróxi dietanolamina propionato, (e) 2-hidróxi etanolamina citrato e (f) 2-hidróxi dietanolamina lactato.

Fonte: Adaptado de (ANDRADE et al., 2017).

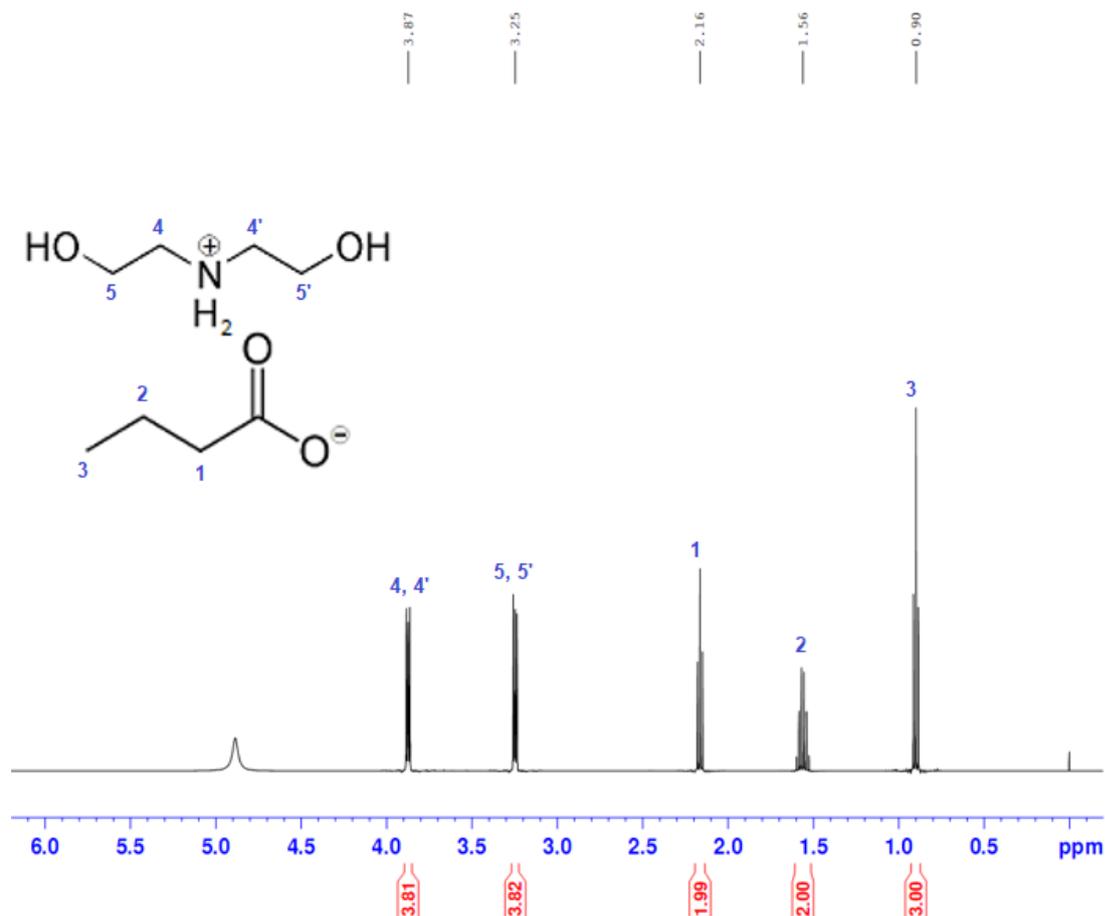


Figura 37 – Espectro RMN obtido para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB).

Fonte: Autora.

4.1.2 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades descritas nesse trabalho são derivadas de dados físico-químicos de líquidos iônicos próticos, importantes para a compreensão dos tipos de interações entre compostos assim como para o desenho de novas tecnologias sustentáveis.

Densidades, velocidades do som, tensão superficial, índice de refração, viscosidade e condutividade iônica foram medidas experimentalmente para o novo líquido iônico prótico em estudo, 2-HDEAB, assim como foram calculadas as suas massas molares. Lembrando novamente que não foi possível a medição experimental das propriedades dos líquidos iônicos próticos 2-HEA3ClA e 2-HDEA3ClA, devido ao prolongamento do cenário restritivo da pandemia no Brasil em 2020. Os valores resultantes são fornecidos na Tabela 5, juntamente com os valores de densidade e velocidade do som dos demais LIPs em estudo que foram publicados na literatura pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Miguel Iglesias ao qual pertencço. Adicionalmente, alguns dos líquidos iônicos utilizados nesse trabalho já foram estudados por outros autores, ou seja, nem todas as propriedades estudadas nessa

tese foram analisadas somente pelo grupo de pesquisa em referência. De tal modo, os líquidos iônicos próticos 2-hidróxi etanolamina formiato (2-HEAF) e 2-hidróxi etanolamina acetato (2-HEAA) dentro do conjunto dessa tese são os que possuem uma análise extensiva na literatura (SMITH et al., 2013; HOSSEINI et al., 2018; HOSSEINI; HOSSEINIAN; APARICIO, 2019; ALAVIANMEHR et al., 2019; BICAK, 2005; GREAVES et al., 2006; YUAN; ZHANG; LU, 2007; KURNIA; WILFRED; MURUGESAN, 2009; GAYOL et al., 2010; PINKERT et al., 2011; GHATEE et al., 2012; LOSETTY; SIVAPRAGASAM; WILFRED, 2016; DIAS; SOSA; COSTA, 2020; MESQUITA et al., 2019; YUNUS et al., 2019; PENTTILÄ et al., 2014). As demais monoetanolaminas (2-HEAPr, 2-HEAA_d e 2-HEAC_i) possuem poucas propriedades termodinâmicas disponíveis na literatura, além das publicações do grupo de pesquisa ao qual pertencem (KURNIA et al., 2011; GAYOL et al., 2010; DIAS; SOSA; COSTA, 2020; SARABANDO et al., 2018). Adicionalmente aos trabalhos de extensa análise do grupo de pesquisa em referência para as dietanolaminas 2-HDEAP, 2-HDEAA e 2-HDEAPr (ANDRADE, 2017; IGLESIAS et al., 2010), existem poucas propriedades físicas disponíveis na literatura para os demais compostos derivados desse cátion e alguns autores se concentram nas publicações especialmente dos ânions de menor cadeia como os 2-HDEAF, 2-HDEAA e 2-HDEAPr (UMAPATHI; ATTRI; VENKATESU, 2014; YUAN; ZHANG; LU, 2007; GAYOL et al., 2010; PINKERT et al., 2011; ZHAO et al., 2008; BURRELL et al., 2010; GOVINDA et al., 2011; SANTOS et al., 2016; MUSALE et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2020). Na análise de propriedades como viscosidade, densidade e índice de refração do 2-HDEAL temos publicados os trabalhos de (YUAN; ZHANG; LU, 2007), (KURNIA; WILFRED; MURUGESAN, 2009) e (SARKAR et al., 2017). Por fim, para os demais compostos, nomeados 2-HDEAO_x, 2-HDEASu e 2-HDEASa, com exceção do trabalho de (ANDRADE et al., 2016), temos disponível apenas a análise de viscosidade para o 2-HDEASu de (AVILÉS et al., 2019), ou seja, são compostos pouco estudados na literatura científica.

Os valores da velocidade do som tem uma maior amplitude com máxima de 33% de variação nos resultados em comparação com a densidade (máximo de 20%), inferindo-se que os líquidos iônicos próticos aqui sintetizados não possuem grande variação do parâmetro de densidade. Adicionalmente, os valores de índice de refração possuem a menor variação dos valores, com amplitude máxima de 4% considerando os resultados exibidos na Tabela 5. No caso da tensão superficial, observa-se uma clara tendência de aumento dos valores com a diminuição da cadeia carbônica aniônica, desde o Pentanoato até o Formiato, com exceção apenas do 2-HEAA. A cadeia aniônica longa produz uma perturbação maior no empacotamento iônico, desenvolvendo uma influência de impedimento estérico do cátion menor (IGLESIAS et al., 2010; ALVAREZ et al., 2010; IGLESIAS et al., 2008). Assim, a mobilidade do íon torna mais difícil a interação cátion-ânion e apresentam estruturas mais fracas. O mesmo comportamento é observado para a condutividade dos LIPs, na qual o menor valor é apresentado pelo 2-HDEAP e o maior valor pelo 2-HEAF.

Tabela 5 – Valores calculados para massa molar (M); experimentais e da literatura para densidade (ρ), velocidade do som (μ), tensão superficial (γ), índice de refração (η), viscosidade dinâmica (ν) e condutividade iônica (σ) dos líquidos iônicos próticos puros estudados a 25°C

L.I.P.	M ^{cal} (gmol ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)	μ (ms ⁻¹)	γ (mNm ⁻¹)	η	ν (mPas ⁻¹)	σ (mScm ⁻¹)
2-HEAF ^{(a),(f),(h)}	107,110	1,1929	1782,87	67,80	1,477	91,5	3,29
2-HEAA ^{(b),(e),(f)}	121,136	1,1484	1790,94	45,57	1,470	448,0	0,43
2-HEAPr ^{(b),(j),(l)}	135,163	1,0926	1636,90	n.d.	1,459	1498,4	0,46
2-HEAA _d ^{(b),(m)}	268,310	1,1941	2013,74	n.d.	n.d.	288,7*	n.d.
2-HEAC _i ^{(b),(m)}	375,375	1,3245	2113,36	n.d.	n.d.	782,4*	n.d.
2-HDEAF ^{(b),(d),(k)}	150,154	1,1940	1798,54	n.d.	1,484	358,0	0,97
2-HDEAA ^{(b),(g)}	165,189	1,1675	1863,35	55,25	1,431	16,4	1,05
2-HDEAPr ^(b)	179,216	1,1348	1730,48	43,00	1,467	448,9	0,54
2-HDEAL ^{(b),(h),(i)}	195,215	1,2198	1840,75	n.d.	1,441	288,6	1,78
2-HDEAB	193,243	1,0993 ^{exp}	1639,12 ^{exp}	37,24 ^{exp}	1,470 ^{exp}	942,1 ^{exp}	0,0236 ^{exp}
2-HDEAP ^(c)	207,270	1,0728	1590,19	34,09	1,468	803,2	0,22
2-HDEAO _x ^{(b),(m)}	304,340	1,2613	2044,39	n.d.	n.d.	686,2*	n.d.
2-HDEASu ^{(b),(m)}	324,330	1,2293	2008,18	n.d.	n.d.	160,1*	n.d.
2-HDEASa ^(b)	243,259	1,1950	1788,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-HEA3CIA	224,462	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-HDEA3CIA	268,515	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Nota – ^(a) (ALVAREZ et al., 2010); ^(b) (ANDRADE, 2017); ^(c) (IGLESIAS et al., 2010). ^(d) (COTA et al., 2007); ^(e) (PINKERT et al., 2011); ^(f) (HOSSEINI; HOSSEINIAN; APARICIO, 2019); ^(g) (UMAPATHI; ATTRI; VENKATESU, 2014); ^(h) (YUAN; ZHANG; LU, 2007); ⁽ⁱ⁾ (KURNIA; WILFRED; MURUGESAN, 2009); ^(j) (KURNIA et al., 2011); ^(k) (PINHEIRO et al., 2018); ^(l) (DIAS; SOSA; COSTA, 2020); ^(m) (ANDRADE et al., 2016).

^{exp} Valores Experimentais

*T = 323,15 K.

n.d. (Não disponível na literatura)

Porém, uma exceção importante é o 2-HDEAL com alto valor de condutividade, possivelmente devido a presença de um grupo adicional de carboxila em sua cadeia aniônica, fortalecendo as ligações moleculares com ligações de hidrogênio resultando numa maior condutibilidade do composto. Por fim, a análise dos valores de viscosidade apresentados na Tabela 5 mostra que são resultados com grande amplitude e alguns deles foram obtidos a temperaturas mais elevadas (50 °C) do que a maioria dos dados, que foram obtidos a 25 °C.

Considerando as medições experimentais para o novo LIP, o 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB), verifica-se que não há valores apresentados na literatura para as propriedades de tensão superficial, condutividade e velocidade do som para o composto puro, sendo assim esses valores são reportados na Tabela 5 pela primeira vez. Entretanto, podemos verificar valores de densidade a 25 °C para o 2-HDEAB puro nos trabalhos de (ÁLVAREZ et al., 2013), (SANTOS et al., 2016), (EL-NAGAR et al., 2018) e (MUSALE et al., 2018), de 1,1066 g/cm³, 1,1047 g/cm³, 1,1091 g/cm³ e 1,1066 g/cm³, respectivamente, valores esses muito próximos do obtido nesse trabalho, validando nosso resultado por uma diferença menor que 1% entre eles. Álvarez também avaliou o índice de refração para o LIP 2-HDEAB, assim como o fez (GAYOL et al., 2010), apresentando valores de 1,4760 (a 20 °C) e 1,46932 (a 25 °C), validando também o resultado obtido nessa tese com diferença menor que 1% entre os dados. Por fim, El-Nagar ao avaliar o composto 2-HDEAB no intuito de aplicá-lo como lubrificante, apresentou resultados de viscosidade cinemática de 231,39 ms⁻¹ (a 40 °C) e de 29,01 ms⁻¹ (a 100 °C). Porém, são resultados obtidos por processos e normas diferentes dessa tese, o que torna impraticável fazer uma correlação com os resultados obtidos.

Sabe-se, então, que as análises das propriedades medidas são limitadas a um intervalo de temperatura estudado, então os dados experimentais devem ser correlacionados, visando encontrar equações que permitam uma estimação dos valores de massa específica e velocidade do som em outras temperaturas. Assim, para o novo líquido iônico prótico, o 2-HDEAB, os parâmetros de correlação e os desvios correspondentes são descritos na Tabela 6, calculados de acordo com as equações (3.9) e (3.10) anteriormente descritas como função da temperatura.

Tabela 6 – Parâmetros de correlação para densidade e velocidade do som, Eq. (3.9), na faixa de 5 a 65°C e raiz do desvio médio quadrático (DP) de acordo com a Eq. (3.10), para o LIP 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB).

Líquido Iônico	Prop.	A0	A1	A2	A3	DP
2-HDEAB	ρ	2.4034	-1.1500E-02	3.5180E-05	-3.8215E-08	1.9309E-05
	u	1.6897E+04	-1.3684E+02	4.1580E-01	-4.5138E-04	5.2400E-02

Para os líquidos iônicos próticos 2-HEAA, 2-HDEAA, 2-HEAPr e 2-HDEAPr os parâmetros de correlação foram publicados previamente na tese de doutorado de Rebecca

Andrade (ANDRADE, 2017), enquanto que outras publicações são responsáveis pelos dados de 2-HDEAP (IGLESIAS et al., 2010) e 2-HEAF (ALVAREZ et al., 2010). Os demais LIPs, 2-HEAF, 2-HDEAL, 2-HEAA_d, 2-HDEAO_x e 2-HDEASu tiveram seus parâmetros descritos na dissertação de Rebecca Andrade (ANDRADE, 2015). Na literatura, os modelos sugeridos se ajustam bem aos valores experimentais, com desvios menores que 0,002% para massa específica, e que 0,0003% para velocidade do som.

O gráfico a seguir (Figura 38) descreve a tendência das propriedades de massa específica e velocidade do som de acordo com a variação da temperatura para o líquido iônico prótico 2-HDEAB. A figura mostra que com o aumento da temperatura se obtém valores de massa específica e velocidade do som relativamente baixos, devido ao aumento da cinética iônica e diminuição da interação entre íons. Os íons da cadeia orgânica que formam o LIP tem efeito intenso nas propriedades físico-químicas, sendo o impedimento estérico a característica mais relevante para a acomodação iônica dentro da rede líquida. Os fatores em análise para melhor entendimento dessas propriedades são o comprimento da cadeia aniônica e a substituição do cátion, que causa uma variação na massa molar do composto. De forma geral para todos os LIPs aqui estudados, a intensidade de influência destes fatores depende da natureza dos íons que compõe o LIP, e a influência do cátion é maior para os LIPs estudados, devido a sua longa estrutura linear de substituição da amina. Este fator produz altos distúrbios em termos de acomodação de íons. Em geral, o ânion tem menor influência no impedimento estérico que os cátions substituídos. Este fato pode ser observado em termos de valores mais altos de massa específica e velocidade do som para esses sais de cátion pesados, considerando o mesmo ânion, comprovado na Tabela 5 para os LIPs 2-HEAA e 2-HDEAA, por exemplo.

Uma magnitude derivada dessas propriedades que é frequentemente aplicada para misturas industriais é a expansibilidade isobárica ou coeficiente de expansão térmica (K_s), expressa como dependente da temperatura e da densidade. O coeficiente de expansão térmica pode ser calculado por meio de $(-\Delta\rho/\rho)$, como função da temperatura e assumindo que permanece constante em qualquer faixa de temperatura. No caso de compostos puros, essa magnitude pode ser calculada por meio da expressão a seguir, levando em consideração a dependência da densidade em função da temperatura:

$$K_S = - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (4.1)$$

Os valores obtidos pela equação (4.1) estão representados também na Figura 38 e apresentam um valor mínimo, como já observado para outros líquidos iônicos próticos (ANDRADE; CARRERAS; IGLESIAS, 2017) à temperatura próxima de 35 °C.

As medições experimentais de tensão superficial e índice de refração (Figura 39); viscosidade cinemática e dinâmica e condutividade iônica (Figura 40) em função da

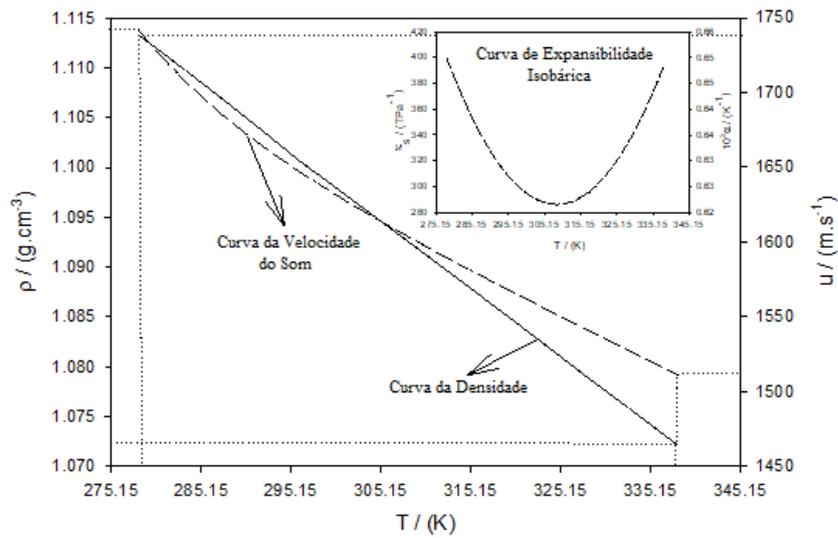


Figura 38 – Curvas de densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e expansibilidade isobárica (K^{-1}) para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB), no intervalo de temperatura de 5 a 65°C.

Fonte: Autora.

temperatura fornece uma caracterização termodinâmica preliminar do líquido iônico prótico 2-HDEAB. Como já apresentado, os outros líquidos iônicos próticos foram previamente estudados e, por esse motivo, no presente trabalho foram concentrados os esforços na caracterização termodinâmica do 2-HDEAB.

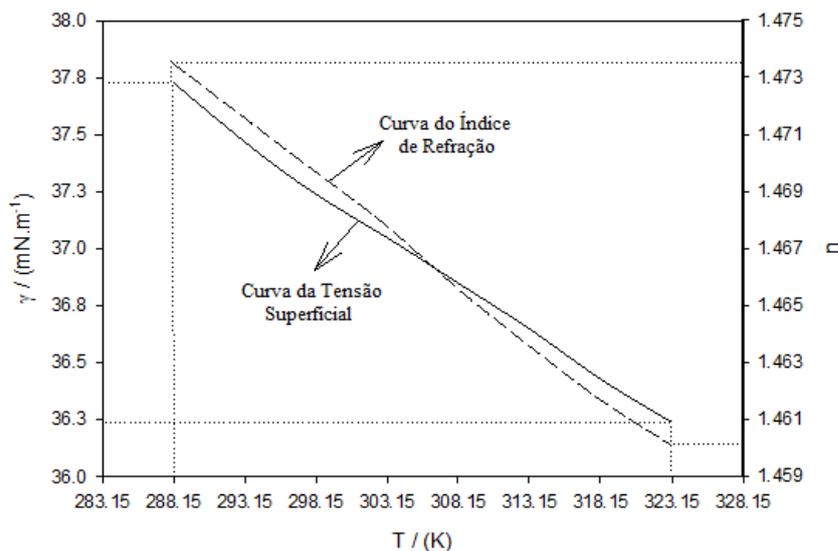


Figura 39 – Curvas de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) e índice de refração para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) na faixa de temperatura 5 a 65°C

Fonte: Autora.

O estudo das propriedades termodinâmicas dos LIPs é valioso para as indústrias

têxteis, pois é possível prever o seu desempenho como solvente ou aditivo no banho de tingimento. Por exemplo, valores crescentes de tensão superficial, densidade e viscosidade podem resultar em uma redução significativa da molhabilidade do tecido (ou umedecimento, espalhamento de líquidos sobre substratos sólidos) e, conseqüentemente, na perda da qualidade final do tingimento. Nos processos de tingimento, é necessário manter diferentes propriedades físico-químicas do banho em torno de valores aceitáveis.

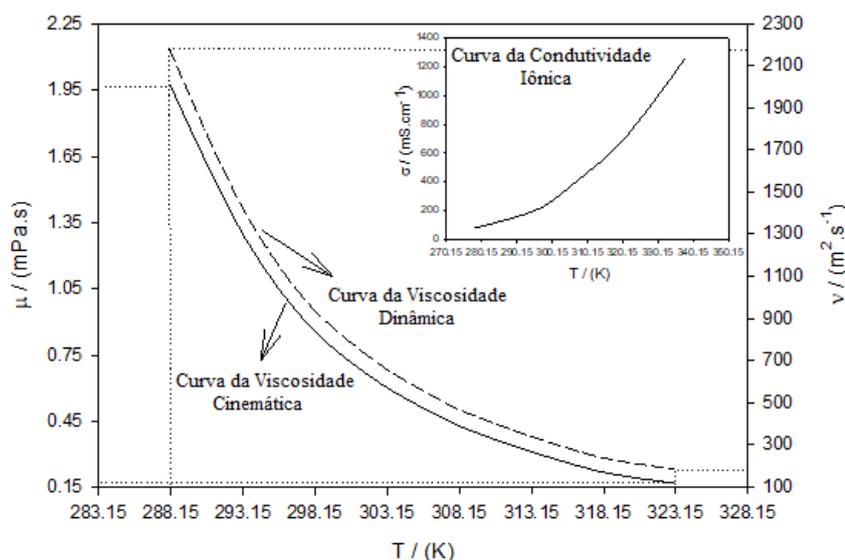


Figura 40 – Curvas de viscosidade cinemática (mPa.s⁻¹) e dinâmica (m²s⁻¹) e condutividade iônica (mS cm⁻¹) para o líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) na faixa de temperatura 5 a 65°C.

Fonte: Autora.

Na Figura 40 é mostrada a condutividade iônica do LIP e pode-se observar uma tendência crescente para temperaturas mais altas. Este fato pode ser descrito pela mobilidade crescente dos íons no aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, os valores de condutividade iônica diminuem quando a cadeia do ânion aumenta. Portanto, a influência da estrutura molecular em termos de condutividade produz, por exemplo, valores mais baixos para 2-HDEAPE e mais altos para 2-HDEAA, e todos eles têm uma condutividade iônica mais baixa do que os membros mais curtos desse conjunto de LIPs (IGLESIAS et al., 2010; IGLESIAS et al., 2008).

Nas Figuras 39 e 40, a variação com a temperatura da refração, viscosidade e tensão superficial é representada. Em cada caso, pode-se observar uma tendência decrescente para o aumento da temperatura. A influência da cadeia aniônica, comparativamente aos resultados anteriores dos autores, é relevante em termos de impedimento estérico, devido à sua estrutura mais longa (IGLESIAS et al., 2010; IGLESIAS et al., 2008; ÁLVAREZ et al., 2013). Esse fator produz uma perturbação maior no empacotamento dos íons. Para esses íons, o cátion desenvolve uma influência de impedimento estérico menor que o ânion.

A cinética progressivamente mais alta e a mobilidade do íon tornam cada vez mais difícil a interação íon-íon e, assim, se apresentam como estruturas mais fracas na fase líquida.

4.1.3 Modelos de Predição das Propriedades Medidas

Nos modelos sugeridos nesse trabalho para a predição de massa específica são necessários os valores das propriedades críticas das substâncias envolvidas (ver capítulo 3, item 3.2.2.2.1). Porém, para os líquidos iônicos próticos não se encontram essas medidas na literatura científica. Dessa forma, deve ser realizada uma estimativa dos valores das propriedades críticas de acordo com os modelos de contribuição grupal já desenvolvidos e reconhecidos na comunidade científica para compostos iônicos semelhantes aos líquidos iônicos próticos. Nesse trabalho se aplica o modelo proposto por (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012), e as propriedades críticas estimadas de alguns líquidos iônicos próticos podem ser encontradas na Tabela 7. Os demais LIPs tiveram suas propriedades críticas e aplicação do modelo determinadas na literatura (ANDRADE, 2015).

Tabela 7 – Valores críticos estimados para os novos líquidos iônicos próticos pelo método de (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012).

Composto	Pc / (kPa)	Tc / (K)	Zc	ω
2-HDEAB	26,29	874,66	0,21	1,44
2-HEA3CIA	33,64	841,74	0,23	0,87
2-HDEA3CIA	27,06	963,83	0,21	1,33

É válido ressaltar que foram encontrados altos valores para a temperatura crítica dessas substâncias, pois possuem alta massa molecular, revelando também a ampla janela líquida que tem estes compostos. Assim como os baixos valores encontrados para as pressões críticas justificam o mesmo fato.

Como citado na seção experimental, aplicou-se a equação do modelo de Mchaweh-Nasrifar–Moshfeghian, Equação (3.13) na estimativa da massa específica. O comportamento da massa específica de compostos moleculares são bem representados por esse modelo, de acordo com a literatura (BARROS; ANDRADE; IGLESIAS, 2018) e com os valores dos desvios obtidos para os compostos estudados (Tabela 8). Para efeito comparativo, (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012) traz outro modelo para cálculo de massa específica, Equação (3.17) a partir das propriedades críticas, que também foi aplicado nesse trabalho. No entanto, não há na literatura científica modelos específicos para as substâncias estudadas nesse trabalho, que são compostos iônicos de alto peso molecular. Logo, calculou-se os desvios de correlação das predições de massa específica para cada novo líquido iônico prótico estudado em comparação com os resultados experimentais ou da literatura para os dois modelos propostos, e todos esses dados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), dos dados experimentais e estimados para massa específica dos líquidos iônicos próticos estudados, pelos modelos MNM, Equação (3.13) e (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012), Equação (3.17).

Compostos	MNM	Valderrama et al., 2012
2-HEAF	0,1636 ^(a)	0,0732
2-HEAA	0,0511 ^(a)	0,0041
2-HEAPr	0,0064 ^(a)	0,0280
2-HEAAd	0,3687 ^(a)	0,1772
2-HEACi	0,3635 ^(a)	0,2197
2-HDEAF	0,0390 ^(a)	0,0019
2-HDEAA	0,0989 ^(a)	0,0677
2-HDEAPr	0,1198 ^(a)	0,0813
2-HDEAL	0,3666 ^(a)	0,1365
2-HDEAB	0,2519	0,1028
2-HDEAP	0,2660 ^(b)	0,1206
2-HDEAOx	0,4117 ^(a)	0,2127
2-HDEASu	0,1515 ^(a)	0,1759
2-HDEASa	0,2085 ^(a)	0,0844

Nota – ^(a)(ANDRADE; CARRERAS; IGLESIAS, 2017) ^(b)(IGLESIAS et al., 2010)

De maneira geral, os líquidos iônicos próticos de menor peso molecular apresentam os menores desvios. Levando em consideração os dados apresentados para os dois modelos propostos, o modelo de (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012) é o mais adequado na predição de massa específica, pois apresenta em geral menores desvios, com exceção apenas dos LIPs 2-HEAPr e 2-HDEASu. Para a predição das velocidades do som dos novos compostos estudados nesse trabalho, foi aplicada a teoria do fator de colisão (*Collision Factor Theory*), Equação (3.19). Não foi possível obter na literatura a aplicação do modelo CFT para todos os LIPs estudados nessa tese. Na tese de (ANDRADE, 2017) são apresentados resultados para os compostos com presença do cátion monoetanolamina (2-HEAF, 2-HEAA, 2-HEAPr, 2-HEAAd e 2-HEACi) e algumas dietanolaminas (2-HDEAA, 2-HDEAPr, 2-HDEAL, 2-HDEAOx e 2-HDEASu), porém com valores discrepantes entre si, desde um desvio quadrático médio de 621,1 para o ânion oxalato até 66,2 para o ânion acetato. No geral, percebe-se que massas moleculares maiores produzem maiores desvios (ANDRADE, 2017). Além disso, (SARABANDO et al., 2018) apresenta a aplicação de modelos baseados em contribuição de grupo para predição de velocidade do som para líquidos iônicos próticos, que anteriormente havia sido aplicado para líquidos iônicos apróticos (WU; CHEN; HE, 2014). Os resultados para os compostos 2-HEAF, 2-HEAA e 2-HEAPr apresentaram valores sempre maiores que os experimentais. Sarabando apresenta como limitação do método a presença de sítios doares e receptores de prótons. Análogo ao que ocorre com a massa específica, na Tabela 9 é possível identificar um desvio baixo para

o composto 2-HDEAB, que possui relativa baixa massa molecular, menor do que aqueles apresentados por (ANDRADE, 2017). Adicionalmente, a Tabela 9 também apresenta os desvios na aplicação do modelo CFT para os líquidos iônicos próticos 2-HDEAF, 2-HDEAP e 2-HDEASa, análise essa publicada pela primeira vez na literatura para esses compostos. Entretanto, de uma forma geral os desvios para o modelo são altos, pois este foi desenhado para moléculas covalentes. Independentemente, os resultados obtidos na predição da velocidade do som apresentam uma concordância qualitativa, em termos gerais.

Tabela 9 – Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10) dos dados experimentais e estimados para velocidade do som dos líquidos iônicos próticos estudados, pela *Collision Factor Theory* (CFT), Equação (3.19).

Compostos	CFT
2-HEAF ^(a)	198,2
2-HEAA ^(a)	75,9
2-HEAP _r ^(a)	71,6
2-HEAA _d ^(a)	642,9
2-HEAC _i ^(a)	2801
2-HDEAF	7,5
2-HDEAA ^(a)	66,2
2-HDEAP _r ^(a)	63,4
2-HDEAL ^(a)	405,7
2-HDEAB	6,6
2-HDEAP	6,4
2-HDEAO _x ^(a)	621,1
2-HDEASu ^(a)	452,4
2-HDEASa	5,9

Nota – ^(a)(ANDRADE; CARRERAS; IGLESIAS, 2017)

Outra importante propriedade dos líquidos é a sua viscosidade, especialmente para os líquidos iônicos, que usualmente são altamente viscosos. Essa é uma propriedade de transporte, que possui efeito na taxa de transferência de massa, tornando-se um fator essencial em qualquer processos e projetos químicos. Existem diversos trabalhos na literatura que abordam modelos preditivos para essa característica. Dentre esses, há alguns modelos aplicados a diferentes compostos pertencentes a classe dos líquidos iônicos, incluindo a família dos próticos, que estão em análise nesse trabalho (GHATEE et al., 2010b; GARDAS; COUTINHO, 2008; CHENG et al., 2020; MEINDERSMA; ACKER; HAAN, 2011; HARRIS et al., 2011; SMITH et al., 2013; ZHAO et al., 2016; XU; ZHANG, 2017; SAFAROV et al., 2018; GHATEE; BAHRAMI; KHANJARI, 2013; GACIÑO et al., 2013; GHATEE et al., 2010a; MOOSAVI et al., 2016; GHAEDI et al., 2017; CAMARGO et al., 2016; MALLAMACE et al., 2010; GHATEE; ZARE, 2011). No intuito de testar a aplicabilidade de diferentes modelos de viscosidade a este tipo de composto iônico, a

lei da distribuição de potência, Litovitz, Vogel – Fulcher – Tamman (VFT) e a equação proposta por (GHATEE et al., 2010b) foram ajustadas aos dados experimentais do novo composto 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB). Os resultados são apresentados na Tabela 10 e na Figura 41.

Tabela 10 – Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), Coeficiente de Correlação ao quadrado (R^2) dos dados experimentais e estimados para viscosidade (ν) do 2-HDEAB, e os parâmetros dos modelos VFT, Litovitz, Lei de Distribuição de Potência e aquele proposto por (GHATEE et al., 2010b), Equações (3.20) a (3.23).

Composto 2-HDEAB					
Viscosidade (ν)	VFT	A' (Pa.s)	4,75E-09	R^2	0,9997
		k (K)	1941,22	DP	0,0074
		T_0 (K)	139,22		
	Litovitz	$\ln(A'')$ (Pa.s)	-7,74E+04	R^2	0,9997
		k/R (K ³)	2,04	DP	0,0076
	Power Law	ν_0 (Pa.s)	1,80E-03	R^2	0,9999
		T_x (K)	223,39	DP	0,0071
		k	5,74		
	Ghatee	a (Pa.s ^{-0,3})	-5,86	R^2	0,9989
		b (Pa.s ^{-0,3} K ⁻¹)	0,02	DP	0,0217

De acordo com a Tabela 10, as equações que possuem três parâmetros, ou seja, a lei de distribuição de potência e a equação de VFT, ajustam os dados experimentais do LIP 2-HDEAB com desvios menores e alto coeficiente de correlação, em comparação com as outras equações de dois parâmetros. Todavia, todos os modelos apresentam coeficiente de correlação maior do que 0,99, indicando que são suficientes para descrever a relação entre viscosidade e temperatura do líquido iônico prótico. Esses resultados estão de acordo com a mais recente publicação do grupo sobre os mesmos modelos preditivos analisados nessa tese, para os líquidos iônicos próticos denominados 2-HEAA, 2-HDEAA, 2-HEAPr, 2-HDEAL e o 2-hidróxi etanolamina lactato (2-HEAL) (CAMARGO et al., 2016).

Na Figura 41 é possível constatar que a viscosidade dos LIPs é uma função não linear da temperatura e diminui drasticamente enquanto que a temperatura aumenta. Nota-se que o modelo proposto por (GHATEE et al., 2010b) possui uma irregularidade em comparação com os dados experimentais para altas temperaturas, quando as moléculas estão mais agitadas e a viscosidade é menor. Esse fato se reflete no desvio de maior valor para esse modelo, comparativamente. Entretanto, o seu maior desvio relativo é 6,7% e o coeficiente de correlação para o 2-HDEAB seguindo esse modelo é maior do que o encontrado no trabalho original, no qual sua equação é proposta, indicando que o modelo consegue descrever a relação entre viscosidade e a temperatura.

Continuando os testes de aplicabilidade de diferentes modelos para predição das propriedades do 2-HDEAB, os seus dados experimentais de condutividade iônica, tensão

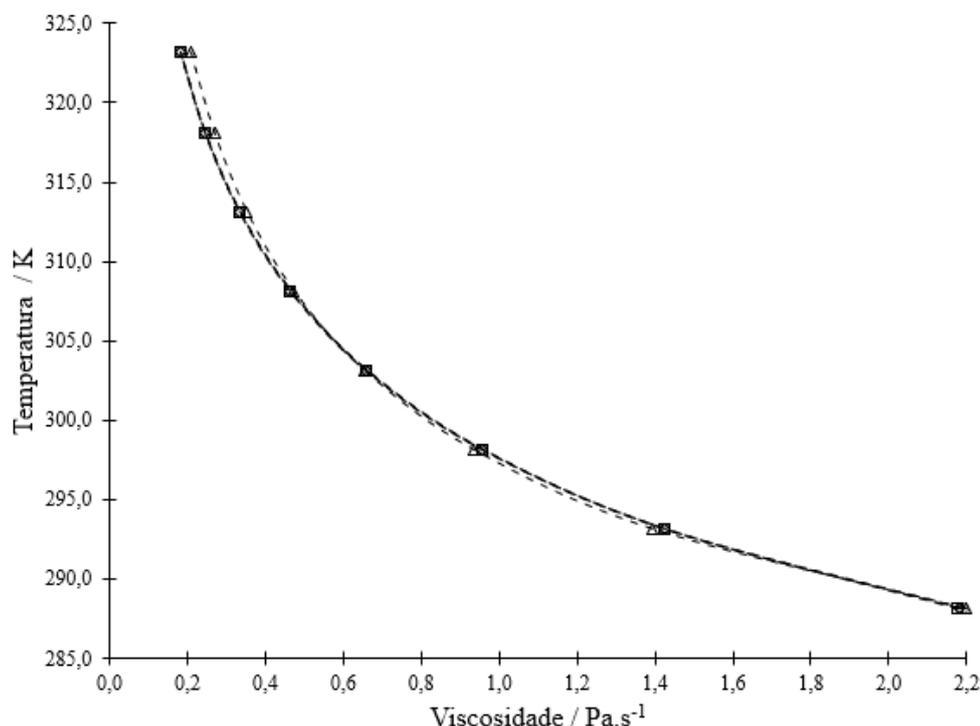


Figura 41 – Curvas de viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) do líquido iônico prótico 2-hidróxi dietanolamina butirato (2-HDEAB) estimadas pelos modelos: lei da distribuição de potência (\diamond), Litovitz (\circ), Vogel – Fulcher – Tamman (\square) e a equação proposta por (GHATEE et al., 2010b) (Δ), na faixa de temperatura 15 a 50 °C.

Fonte: Autora.

superficial e índice de refração foram ajustados aos modelos preditivos exibidos na Tabela 11 e descritos na seção experimental. Como visto na Figura 40, a condutividade iônica aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pela aceleração do movimento iônico nessas temperaturas. O modelo BSCNF prevê comportamentos para os líquidos que seguem ou não a lei de Arrhenius, contém três parâmetros em sua equação e apresenta o menor desvio e o maior coeficiente de correlação entre os três modelos propostos. Contudo, o modelo VFT é o mais difundido na literatura científica para a estimativa das propriedades dos líquidos. Esse modelo é derivado do Arrhenius e possui 3 parâmetros (em comparação, há apenas 2 no modelo de Arrhenius), apresentando, assim, melhor desempenho na estimativa da condutividade do composto 2-HDEAB comparativamente. Considerando que os três modelos apresentam coeficiente de correlação maior do que 0,99, além de baixos desvios, pode-se concluir que são suficientes para descrever a relação entre a condutividade e a temperatura do líquido iônico prótico.

Na estimativa do índice de refração para o líquido iônico prótico 2-HDEAB, nota-se que são escassos os modelos preditivos para esse tipo de composto iônico na literatura. O modelo de contribuição de grupo para líquidos iônicos proposto por (SATTARI et al., 2014) é o mais completo porque traz diferentes grupos presentes nas diversas famílias de

LI: aminas, amônio, imidazólio, fosfônio, piridina e pirrolidina. Nesse modelo, o índice de refração é obtido como o somatório das contribuições individuais de cada uma das estruturas catiônicas e aniônicas do composto final. A principal desvantagem desse método é que sua capacidade preditiva depende de dados experimentais (ou calculados) anteriores. Por exemplo, devido a estrutura singular dos líquidos iônicos próticos utilizados nesse trabalho, não foi possível adequar todos os grupos pertencentes ao 2-HDEAB ao modelo proposto, pois no trabalho em referência não há menção à contribuição do grupamento hidroxila, presente no cátion desse LIP. Assim, o modelo de contribuição atômica proposto por (SHAHBAZ et al., 2013) apresenta o menor desvio quando comparado com as contribuições de grupo do composto iônico, como visto na Tabela 11. Esse resultado é compatível com o obtido no artigo em referência, no qual foi obtido um bom desempenho do modelo para os DES. Entre os dados experimentais e os estimados pelo modelo de contribuição atômica foi observado um desvio relativo máximo de 1,5%, enquanto que no outro modelo esse valor varia entre 11% e 13%.

Tabela 11 – Raiz do desvio quadrático médio (DP), Equação (3.10), Coeficiente de Correlação (R^2) dos dados experimentais e estimados para Condutividade Iônica (σ), Tensão Superficial (γ) e Índice de refração (η) do 2-HDEAB, assim como os parâmetros dos modelos descritos nas Equações de (3.24) a (3.33).

Composto 2-HDEAB						
Condutividade Iônica (σ)	VFT	σ_0 (μScm^{-1})	8,93E+04	R^2	0,9988	
		k (K)	1296,44	DP	0,0016	
		T_0 (K)	139,71			
	Arrhenius	σ_∞ (Scm^{-1})	67,14	R^2	0,9965	
		$E\sigma/R$ (K^3)	4428,14	DP	0,0047	
		$\ln(A_{\sigma T})$ (Scm^{-1}K)	18,03	R^2	0,9989	
		BSCNF	$\Delta\tilde{E} \Delta\tilde{Z}/Ru$ (K)	131,98	DP	0,0016
	$\tilde{E}_0\tilde{Z}_0/Ru$ (K)		1497,44			
	Tensão Superficial (γ)	Parachor	P (μNmol^{-1})	435,76	DP	0,5059
			A	-309,71	R^2	0,9825
CST		B	0,20	DP	0,0533	
		C	0,97			
		D	-1261,27			
		E	10,41			
		F	3163,69			
Ghatee	C	39,03	R^2	0,9975		
	D	-0,0449	DP	0,0380		
Índice de Refração (η)	Contribuição Atômica	R_M ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	47,77	DP	0,0130	
		A	1,55	DP	0,1202	
	Contribuição de Grupo	B	-6,52E-04			

Por fim, realizou-se testes de aplicabilidade de três diferentes modelos preditivos ajustados aos dados experimentais da tensão superficial do 2-HDEAB. Sabe-se que essa propriedade diminui de maneira suave com o aumento da temperatura. O modelo baseado

em uma fórmula empírica é o com a abordagem Parachor, uma constante característica independente da temperatura, proposta por (SUGDEN, 1924), e seu uso para a estimativa da tensão superficial de líquidos é bastante difundido na literatura. No entanto, para compostos iônicos não ideais e de natureza complexa como os LIPs, o modelo não é bem ajustável e possui o maior desvio na Tabela 11 para essa propriedade. Por outro lado, o modelo derivado da Teoria dos Estados Correspondentes (CST) foi utilizado precisamente sobre um banco de dados de DESs (compostos iônicos similares aos LIPs), apresentando, assim, baixo desvio e alto coeficiente de correlação. Entretanto, esse modelo apresenta seis parâmetros na sua equação, e pode não ser aplicável a uma pequena amostra de dados. Além disso, ambos os modelos já citados são dependentes da densidade experimental ou calculada como parâmetro de entrada. Logo, o modelo simples proposto por (GHATEE et al., 2010b), apresenta o melhor desempenho e boa aplicabilidade, com o menor desvio e o maior coeficiente de correlação no ajuste dos dados experimentais para o 2-HDEAB, apesar de ser dependente da viscosidade do fluido.

Adicionalmente, para os LIPs da Tabela 5 que não possuem dados experimentais de algumas das suas propriedades físico-químicas na literatura científica, pode-se considerar que os modelos aqui apresentados são adequados na estimativa dessas propriedades. Isso se deve ao fato de que os modelos possuem bom desempenho, ou seja, baixos desvios padrões e altos coeficientes de correlação para pelo menos um composto da mesma família, o 2-HDEAB. Ou seja, todos pertencem a família dos líquidos iônicos próticos.

4.2 Processos de Tingimento

A sequência de testes de tingimento realizados nesse trabalho de tese de doutorado foi dividida de acordo com a Figura 25 no capítulo 3 (item 3.3), e explanado com mais detalhes na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12 – Processos de Beneficiamento realizados nesse trabalho.

Características	(1) LIP como único solvente	(2) LIP como aditivo	(3) LIP como aditivo
Fibra Têxtil	Multifibra	Algodão	Multifibra
Corante	Reativo Amarelo Drimaren	Reativo Vermelho Imcozin	Reativo Vermelho Imcozin
Cationização	Sim	Não	Sim
Solvente	LIP	Água	Água
Aditivo	Não	LIP	LIP

O primeiro teste (etapa 1, na Tabela 12) foi realizado no intuito de manter a sustentabilidade no tingimento em meio iônico proposta por (ANDRADE et al., 2017), utilizando apenas líquidos iônicos próticos no banho ao invés do meio aquoso repleto de

aditivos químicos. Adicionalmente, múltiplas fibras do tecido multifibra foram tingidas para avaliação da qualidade do tingimento em cada uma delas, pois no trabalho em referência foi analisada apenas a fibra de algodão. Assim, o teste foi dividido em dois grupos de tecidos multifibras para efeito comparativo, um deles inicialmente submetido ao processo de cationização para posterior tingimento e o segundo grupo apenas submetido ao processo já descrito de tingimento, ambos com as mesmas condições de solubilização do corante em líquido iônico, mesma relação R:B e tempo de solubilização TS sob contínua agitação.

Quatro líquidos iônicos próticos (Figura 42) foram testados com o objetivo de avaliar o comportamento destes como meio de tingimento para diversos tipos de fibras no tecido multifibra (Diacetato, Algodão, Poliamida, Poliester, Acrílica e Lã), usando corante reativo Amarelo Drimaren, são eles: 2-hidróxi dietanolamina pentanoato, 2-hidróxi dietanolamina butirato, 2-hidróxi dietanolamina propionato e 2-hidróxi dietanolamina acetato. Como era esperado (ANDREAUS; SIDOU, 2019), os resultados obtidos no tingimento do tecido multifibras com corante reativo utilizando como único solvente os LIPs a uma temperatura de 60 °C e pressão atmosférica na ausência de agente cationizador foram inconclusivos. Até mesmo as fibras de algodão, lã e poliamida, que geralmente são compatíveis com corante reativo (ver Tabela 2), mostraram uma cor amarela fraca e parte do corante foi facilmente removido por simples lavagem. O objetivo de obter a cor desejada e a fixação das moléculas de **corante** na **fibra** dependem da afinidade química entre essas duas variáveis. Assim, a metodologia sem o processo de cationização utilizado neste artigo mostrou-se improdutiva nas condições operacionais descritas para o tecido multifibras, de maneira que pouco ou nenhum corante foi fixado na etapa de tingimento.

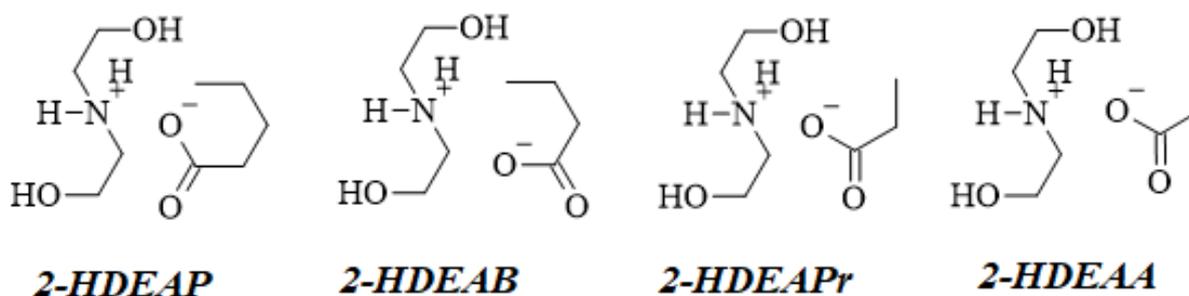


Figura 42 – Estrutura molecular dos líquidos iônicos próticos utilizados no beneficiamento das fibras têxteis (da esquerda para a direita): 2-hidróxi dietanolamina pentanoato, 2-hidróxi dietanolamina butirato, 2-hidróxi dietanolamina propionato e 2-hidróxi dietanolamina acetato.

Fonte: Autora.

De acordo com a continuação dos trabalhos da literatura científica, foi notado a necessidade de otimização do processo proposto em (ANDRADE et al., 2017), no intuito de obter melhor qualidade no tingimento (ANDRADE et al., 2019a). Para isso, é proposto nessa tese o procedimento de cationização, processo no qual grupos catiônicos se agrupam

na estrutura das fibras, como pré-tratamento da etapa de tingimento. A cationização mostra resultados promissores para a obtenção de cores profundas e sólidas para vários tipos de fibras, como pode ser visto nesta seção de resultados, o que não é possível quando se utiliza somente o corante reativo, além de possuir a vantagem adicional de quantidade de solvente e tempo requeridos menores (VRIES *et al.*, 2014).

A taxa de fixação do corante pode ser analisada também pelo número de grupos solubilizantes apresentados em sua estrutura molecular, e esse fenômeno é chamado de hidrofobicidade do corante (SHU *et al.*, 2020). Para o corante amarelo reativo utilizado nesse trabalho, Drimaren Amarelo CL - 2R (Clariant®), pode-se observar na Figura 15 que seu peso molecular é de aproximadamente 1024 g/mol e que possui 5 grupos solubilizantes. De acordo com (SHU *et al.*, 2020), quanto maior o peso molecular por grupo solúvel, maior a taxa de fixação do corante à fibra. Esse fato pode ser explicado também pela força eletrostática entre o líquido iônico e o corante reativo antes do início do processo de tingimento. No banho de tingimento, onde há líquido iônico prótico (como aditivo ou único solvente) e corante, há a formação de agregados corante-LIP, que consiste da interação eletrostática entre a carga positiva do cátion do LIP e o grupo sulfônico carregado negativamente (SAFAVI *et al.*, 2008). Assim, da mesma maneira que a cationização auxilia na diminuição das forças repulsivas entre as fibras têxteis e o corante reativo, o complexo corante-LIP tem o mesmo objetivo para os sítios na fibra que eventualmente não sofreram o processo de cationização.

A possibilidade de utilizar o corante reativo como um **corante universal** aplicado a todos os tipos de fibras é uma inovação significativa na química têxtil, reduzindo tanto a complexidade do processo de tingimento quanto os fluxos de resíduos, incrementando a sustentabilidade da indústria têxtil. A análise dos resultados da etapa (1) da Tabela 12 aborda esse princípio, pois obteve-se cor em seis diferentes fibras com apenas um corante reativo, nas mesmas condições operacionais. É realizada então a aplicação do modelo de Kubelka-Munk, Equação (3.38), aos valores de absorbância resultantes da varredura espectral dos tecidos analisados, fornecendo a força colorística (K/S), magnitude relativa a intensidade da cor que nos permite avaliar a qualidade do tingimento. Essa propriedade é a razão entre o coeficiente de absorção e o coeficiente de dispersão, sendo inversamente proporcional à refletância. Quanto maior o valor de K/S, menor a refletância do substrato, ou seja, maior a quantidade de corante absorvida por ele. A Figura 43 (b) apresenta para o tecido multifibra tingido os valores de K/S calculados a partir da refletância medida no comprimento de onda de absorção máxima (450nm), ou seja, a figura traz a absorção do corante por fibra de acordo com o líquido iônico prótico utilizado como solvente.

Como discutido nesse trabalho, não há corantes universais para todos os tipos de fibra têxtil no tingimento industrial convencional e os corantes reativos têm maior afinidade pelas fibras celulósicas (algodão), proteicas (lã) e poliamida (IRFAN *et al.*, 2018). Na

literatura não foi possível encontrar referências que utilizem corantes reativos em processos têxteis com fibras de acetato, poliéster e acrílica. No entanto, foi observado que após o processo de cationização todas as fibras foram tingidas pelo corante reativo em meio não aquoso (LIPs como solvente). Pode ser observado na Figura 43 (a) e (b) que todas as fibras adquiriram cor em comparação com os tecidos não tingidos (no qual K/S seria próximo de zero). Para ilustrar o tom colorístico adquirido em cada fibra, a intensidade da cor é apresentada de acordo com o Comitê de Medição de Cores (CMC), na Figura 43 (a). As fibras de Acetato e Acrílica apresentaram um resultado para o valor de K/S superior às demais fibras. Além disso, o Acetato obteve o melhor resultado entre todas as fibras analisadas relacionadas à força do corante.

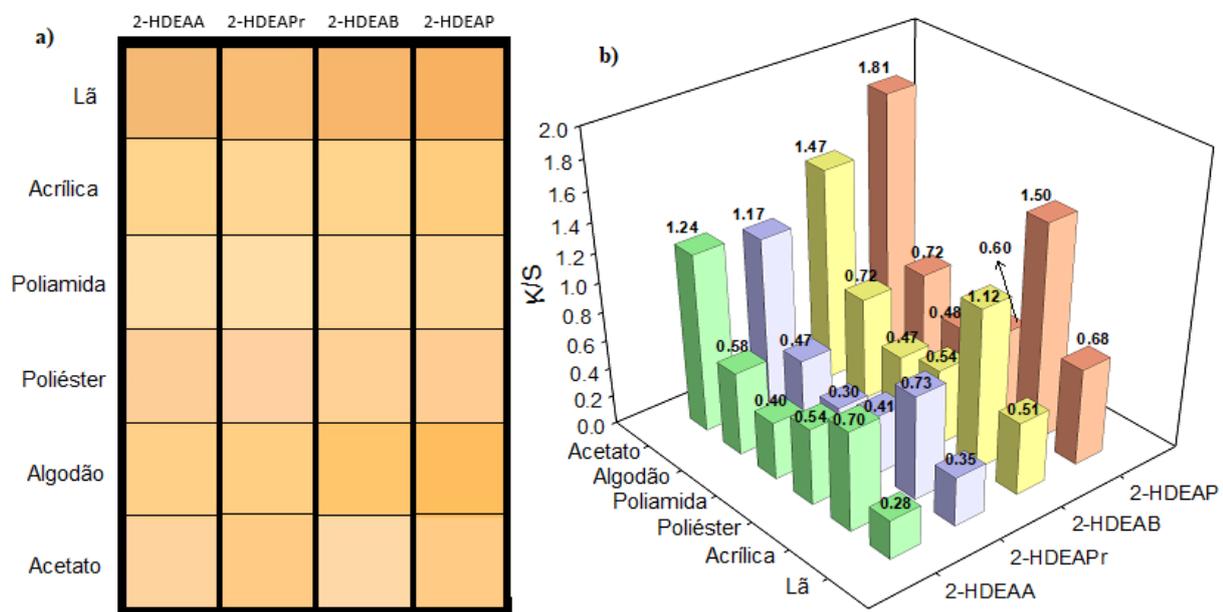


Figura 43 – Análise de medição da cor (a) de acordo com o CMC e (b) por K/S, para o tecido multifibra tingido com corante reativo em quatro diferentes solventes.

Fonte: Autora.

Adicionalmente é possível observar que os LIPs com ânions mais longos apresentam melhores resultados, como por exemplo o 2-HDEAB e o 2-HDEAPe. Há uma exceção com alguns tipos de tecidos tingidos em 2-HDEAPr, apresentando valores menores de K/S do que essas mesmas amostras tingidas em 2-HDEAA que possui a menor cadeia aniônica do grupo analisado de LIPs. Uma possível explicação é a maior capacidade aparente do 2-HDEAA em alterar a estrutura das amostras (como discutido na Figura 18), promovendo uma melhor inserção do corante na fibra. Pode ser observado também que os tecidos tingidos com 2-HDEAPr, 2-HDEAB e 2-HEAA para algodão apresentaram maiores valores de K/S do que os encontrados na literatura para o tingimento dessa fibra não cationizada em meio aquoso sem aditivos nas mesmas condições de operação (ANDRADE et al., 2017). Logo, o processo de cationização, além de trazer a inovação e sustentabilidade da utilização

de líquidos iônicos próticos como único solvente, possibilita que todas as fibras analisadas sejam tingidas.

As amostras de lã apresentaram valores médios de K/S, mas uma das aparências amarelas mais fortes em comparação com as outras fibras (ver Figura 43). Isto pode ser devido a diferenças de luminosidade e escuridão ($\Delta L^* = L^*$ da amostra menos L^* do padrão), Figura 44. Estas amostras exibiram uma cor mais amarela e uma aparência mais brilhante (longe do preto e próxima do branco no espaço de cor), o que resulta em maior refletância, diminuindo seu valor de K/S.

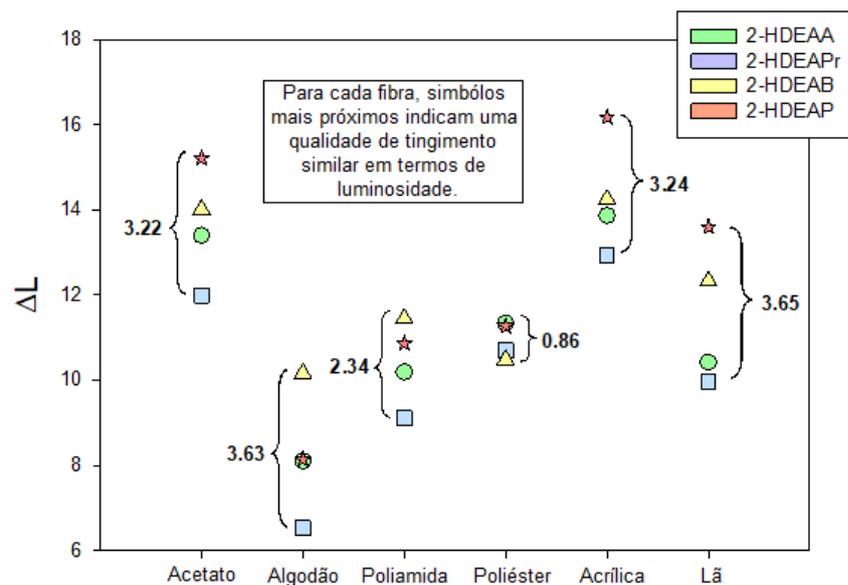


Figura 44 – As diferenças de luminosidade ($\Delta L^* = L^*$ da amostra menos L^* do branco) para cada fibra tingida em diferentes solventes.

Fonte: Autora.

Apesar dos valores de K/S representarem que as fibras adquiriram cor após o tingimento, estes valores podem ser considerados baixos em comparação com a literatura (ANDREAUS; SIDOU, 2019). Assim, para reiterar a força colorística adquirida pelas amostras em estudo, mais duas análises foram realizadas na Figura 45.

Na Figura 45 (a) temos o espaço da cor definido pela *Commission Internationale de l'Eclairage*, CIEL*a*b*, no qual o L é referente à luminosidade e a e b são coordenadas, apresentando um gráfico bidimensional convencional, onde a abscissa $+a^*$ (à direita) representa a cor aproximada do vermelho e, quando necessário, também pode mostrar $-a^*$ (na esquerda) representando a cor de processo oposta verde. Da mesma forma, a ordenada mostra $+b^*$ (no topo) a cor aproximada do amarelo e, quando necessário, também pode mostrar $-b^*$ (na parte inferior) a cor de processo oposta azul.

A Figura 45 (b) indica a magnitude da diferença total de cores entre o padrão e o que é analisado (ΔE), sendo o padrão de referência as mesmas fibras antes do tingimento.

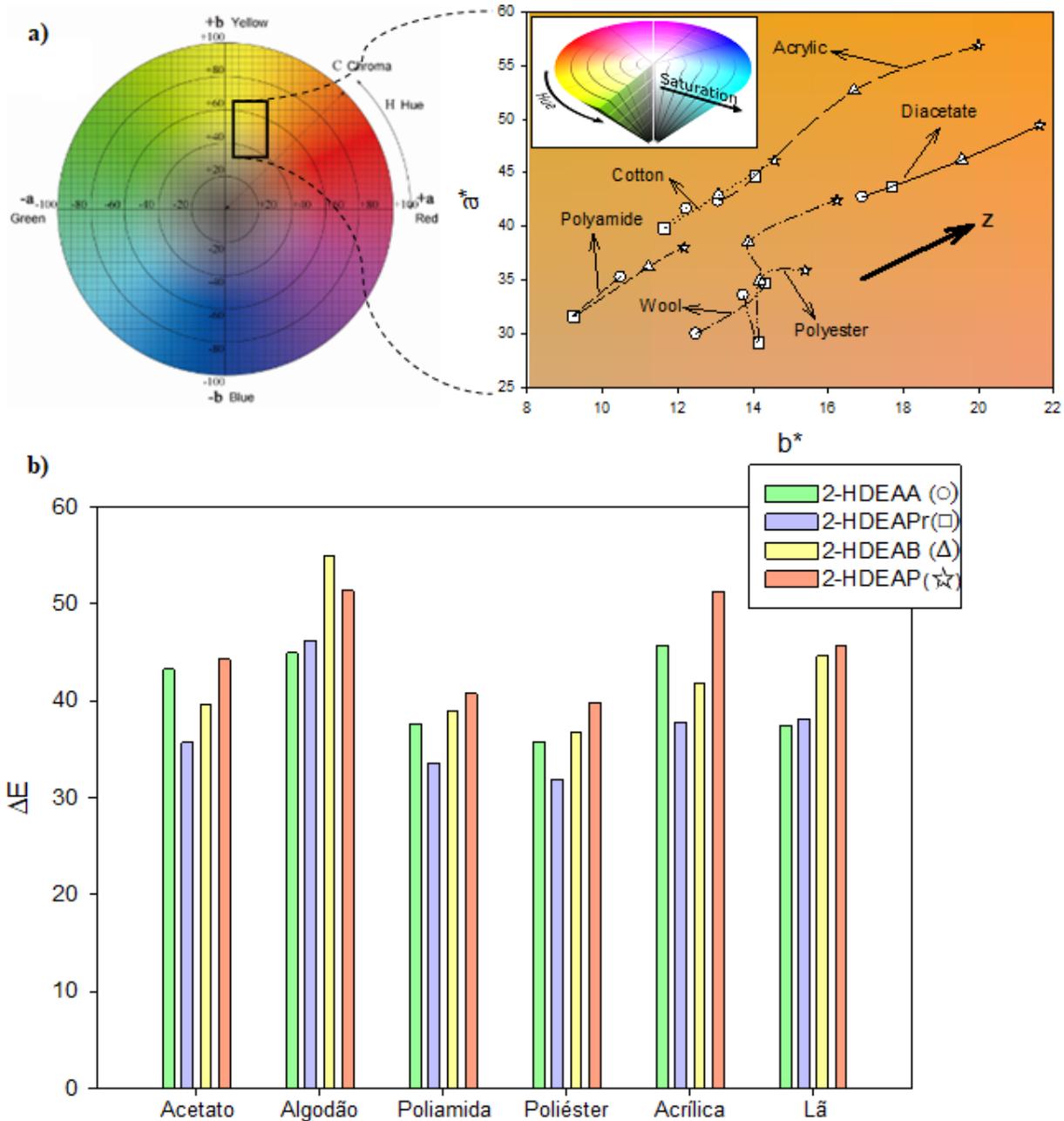


Figura 45 – Análise colorística considerando (a) o gráfico de espaço de cores CIE L*a*b* bidimensional convencional para as amostras tingidas e (b) a magnitude de diferença de cor entre o padrão e as amostras analisadas (ΔE) para cada solvente utilizado.

Fonte: Autora.

Assim, pode-se observar o mesmo padrão descrito anteriormente, solventes com maiores cadeias de carbono no ânion apresentam melhores resultados, como o 2-HDEAP e o 2-HDEAB.

Em geral, para todos os tipos de fibras, continuamos a observar a mesma tendência, na qual os ânions mais longos têm os melhores resultados de qualidade de tingimento, pois a estrutura alongada desses LIPs podem produzir uma forte perturbação em termos de acomodação das forças iônicas presentes no banho. Como esperado, as fibras de algodão e poliamida apresentam bons resultados em 2-HDEAP como solvente (possivelmente devido à alta afinidade com o corante reativo), exibidos como uma aparência amarelada (positiva b^*) e avermelhada (positiva a^*). O melhor desempenho da relação fibra-solvente foi a fibra de algodão. Por outro lado, acrílica e acetato apresentam bom desempenho, apesar de geralmente não possuírem afinidade com corantes reativos. É válido ressaltar o comportamento das fibras de poliéster e acrílica, pois esses tipos de tecidos exigem altas temperaturas para que ocorra o tingimento, aproximadamente 120 °C, e sob pressão. É observado na Figura 45 (b) que o tingimento em acrílica foi obtido com uma diferença de cor distinta alta, pois o olho humano percebe variações de 0,5 e todas as magnitudes das diferenças de cor apresentam valores acima de 31. Portanto, uma abordagem baseada em LIPs e com o uso da cationização deve ser levada em consideração devido ao menor consumo de energia, com temperatura não excedente a 60 °C e pressão atmosférica.

Por fim, é necessário avaliar as propriedades de solidez da cor do tecido multifibra cationizado tingido com corante reativo, em termos de solidez à fricção e transpiração. A escala de cinza é comumente utilizada na literatura científica para comparação entre os tecidos tingidos antes e após serem submetidos ao teste. A escala de cinza vai do número 1, que indica a maior diferença de cor, até o número 5, que significa que não há diferença de cor. A Figura 46 mostra um exemplo de escala de cinza na avaliação da solidez da cor, na qual o número 1 indica o pior resultado esperado (lado esquerdo) e o número 5 indica o melhor resultado esperado (lado direito), no qual não houve transferência de cor entre o tecido tingido e a amostra de teste.

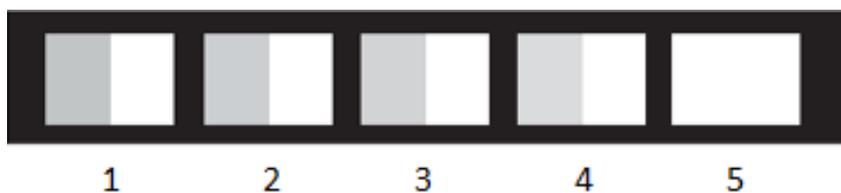


Figura 46 – Análise da escala de cinza que determina a diferença de cor entre o tecido tingido e após o teste de qualidade.

Fonte: Autora.

Para o teste de transferência de cor por fricção, tanto em condições secas como úmidas, todas as classes de fibras submetidas ao tingimento com os diferentes LIPs como

solventes apresentaram o mesmo comportamento, obtendo classificação 5, ou seja, não houve transferência significativa de cor do tecido tingido para a amostra de controle. Além disso, nos resultados dos testes de transpiração foi possível observar que os tecidos multifibras cationizados em análise nesse trabalho mostram boas propriedades de resistência à cor, na qual em sua maioria obtiveram valores entre 4-5 / 5 na escala de cinza. Como discutido anteriormente, os tecidos cationizados geralmente contêm mais grupos funcionais do que os não-cationizados. Conseqüentemente, a cationização aumenta a fixação da cor na matriz de fibras.

Para avaliar o efeito dos líquidos iônicos próticos no banho de tingimento, realizou-se a segunda sequência de testes (2) da Tabela 12 em tecidos 100% algodão pronto para tingir (sem cationização) com o corante vermelho Imconzin em meio aquoso, utilizando como únicos aditivos 6 diferentes líquidos iônicos próticos, sendo eles 2-HEAA, 2-HEAPr, 2-HEAAAd, 2-HEACi, 2-HEA3ClA e 2-HDEA3ClA. Adicionalmente ao método de tingimento apresentado (item 3.3), a concentração do líquido iônico prótico no banho foi determinada utilizando os estudos de (BIANCHINI et al., 2015), no qual são apresentados resultados promissores utilizando apenas líquidos iônicos apróticos como aditivos no banho de tingimento. Nesse estudo em referência, foram utilizados valores de concentração entre 2 e 30 g/L dos LIAs. Para esse trabalho, utilizou-se valores médios de 5, 15 e 30 g/L na concentração no banho de tingimento de cada LIP citado. A Figura 47 apresenta os valores do coeficiente K/S na análise da força colorística das amostras, calculados a partir da refletância medida no comprimento de onda de absorção máxima (510nm).

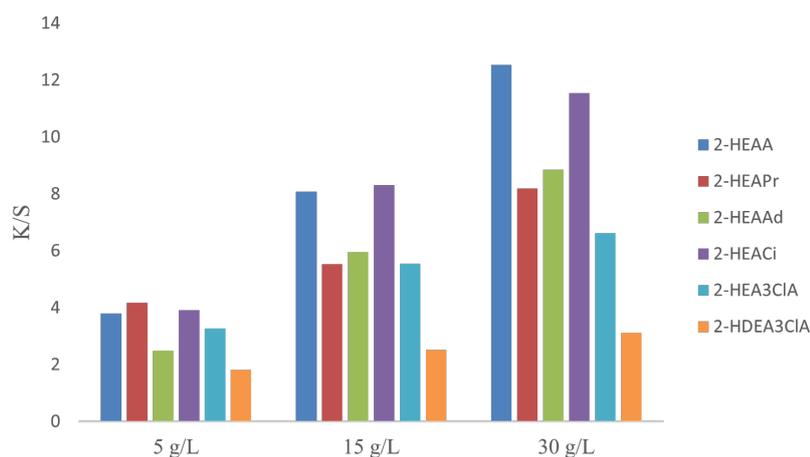


Figura 47 – Análise de medição da cor por K/S para o algodão tingido com corante reativo utilizando seis diferentes LIPs como aditivos no processo, em diferentes concentrações.

Fonte: Autora.

Nota-se no gráfico que há uma tendência de crescimento dos valores de K/S a medida que a concentração do LIP no banho de tingimento aumenta, para qualquer um

dos LIPs analisados. Como dito anteriormente, valores maiores de K/S representam uma melhor qualidade no tingimento, pois indicam que uma maior quantidade de corante foi absorvida pelo tecido. Assim, dentre os LIPs testados, observa-se o destaque dos 2-HEAA e 2-HEACi entre os demais, indicando uma melhor performance. Esses são o menor e o maior ânion em massa molar respectivamente dentre as amostras. Na sequência de teste (1), observou-se que ânions maiores apresentaram melhor desempenho no processo de tingimento, assim, existe a possibilidade do 2-HEACi incrementar sua performance em concentrações mais altas.

Os novos líquidos iônicos práticos aqui propostos (2-HEA3ClA e 2-HDEA3ClA), que possuem um acetato tri-substituído por moléculas de Cloro como ânion, não performaram tão bem quanto os LIPs já caracterizados e estudados na literatura. Por ser o cloro usualmente reativo, os LIPs derivados do ácido tricloroacético podem estar reagindo com outros agentes no banho de tingimento, dificultando a interação corante-fibra. Esse ácido também é considerado corrosivo ou pode causar a degradação de polímeros presentes nos materiais têxteis (ELMOGAHZY, 2019), e por esses dois LIPs serem constituídos por seu sal é possível que a interações no tecido multifibra tenham sido alteradas.

Apesar desses novos compostos, e com a exceção do 2-HEAA, pode também ser notado um aumento gradativo na força colorística que acompanha o aumento do tamanho do ânion de cada LIP, desde o propionato até o citrato, relação melhor visualizada em concentrações mais altas dos LIPs (15 e 30 g/L). Além disso, os valores aqui apresentados são todos superiores (acima de 2,0) à primeira sequência de testes (valor máximo em 1,8), possivelmente indicando que o uso de LIPs como aditivos tenha um melhor desempenho no tingimento do que utilizá-los como solvente.

Nessa sequência de testes, a análise da magnitude da diferença total de cores (ΔE) foi realizada entre as amostras e o método convencional de tingimento utilizado na indústria (metodologia fornecida pelo fabricante do corante para o tecido cationizado 100% algodão), exibida na Figura 48.

No gráfico, observa-se que as menores diferenças de cor entre o algodão tingido pelo novo método proposto e o método convencional são obtidas para os LIPs 2-HEAA e 2-HEACi. Assim, confirma-se o resultado da Figura 47 para os valores de K/S, sendo também possível reiterar o melhor desempenho das amostras com o aumento da concentração.

No intuito de ilustrar as análises de força colorísticas realizadas até então, utilizou-se o espaço de cor CIEL*a*b* bidimensional convencional na Figura 49. Como esperado dos resultados anteriores, as amostras apresentaram cor menos próxima do vermelho (menores valores de +a*), diferentemente do que é apresentado para a coordenada de cor do algodão tingido pelo método convencional (padrão). Também como já verificado, o aumento gradativo de concentração do LIP apresenta resultados promissores, visto que suas coordenadas de cor se aproximam mais do vermelho (maiores valores de +a*).

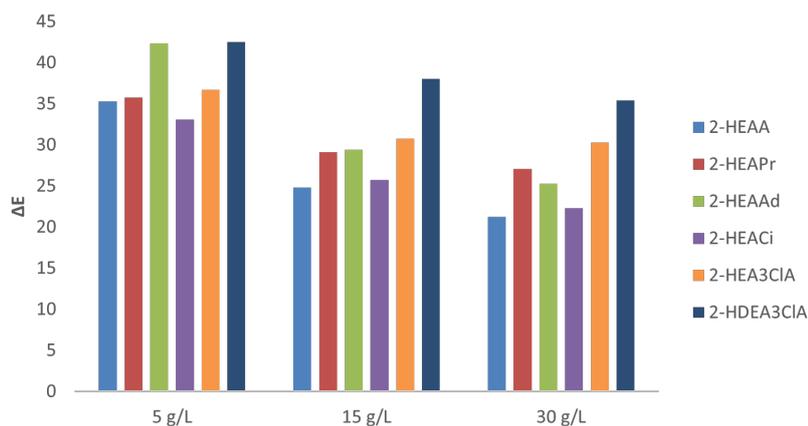


Figura 48 – Magnitude de diferença de cor entre o padrão e as amostras de algodão tingidos (ΔE) para cada LIPs utilizado como aditivo no processo, em diferentes concentrações.

Fonte: Autora.

Adicionalmente, os líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi continuam a estar entre os melhores resultados.

Portanto, a partir dessas três diferentes análises da qualidade da cor adquirida pelo algodão na metodologia de tingimento proposta, notou-se a necessidade de obter uma curva de adição para os LIPs com os melhores resultados, o 2-HEAA e o 2-HEACi. Os valores sucessivos de adição, além dos já obtidos, foram definidos em 50 g/L, 100 g/L e a partir de então adições aumentando de 100 em 100 g/L até obtenção do ponto máximo da curva. Todos os tingimentos foram realizados em tecidos 100% algodão pronto para tingir (sem cationização) com o corante vermelho Imconzin em meio aquoso e de acordo com a metodologia de tingimento apresentada no capítulo 3 (item 3.3). As curvas de adição do 2-HEACi e do 2-HEAA são apresentadas na Figura 50, a partir dos valores do coeficiente K/S normalizados para o método convencional (padrão) no tingimento de algodão, calculados a partir da refletância medida no comprimento de onda de absorção máxima (510nm).

Primeiramente, nota-se que nos resultados para o 2-HEAA o ponto máximo do valor de K/S obtido chega a apenas 20% do valor final para o tingimento convencional, sendo esse resultado insuficiente e muito inferior ao outro líquido iônico prótico em análise. Esse fato corrobora o resultado da etapa (1), no qual foi mostrado que ânions maiores na composição dos LIPs desempenham melhor no tingimento têxtil. Adicionalmente, pode-se observar que as duas curvas de adição atingem um ponto máximo por volta da concentração de 300 g/L – concentração que foi analisada pelos testes da sequência (3), apresentado posteriormente nessa tese.

Infere-se também que para cada líquido iônico prótico será obtida uma curva de

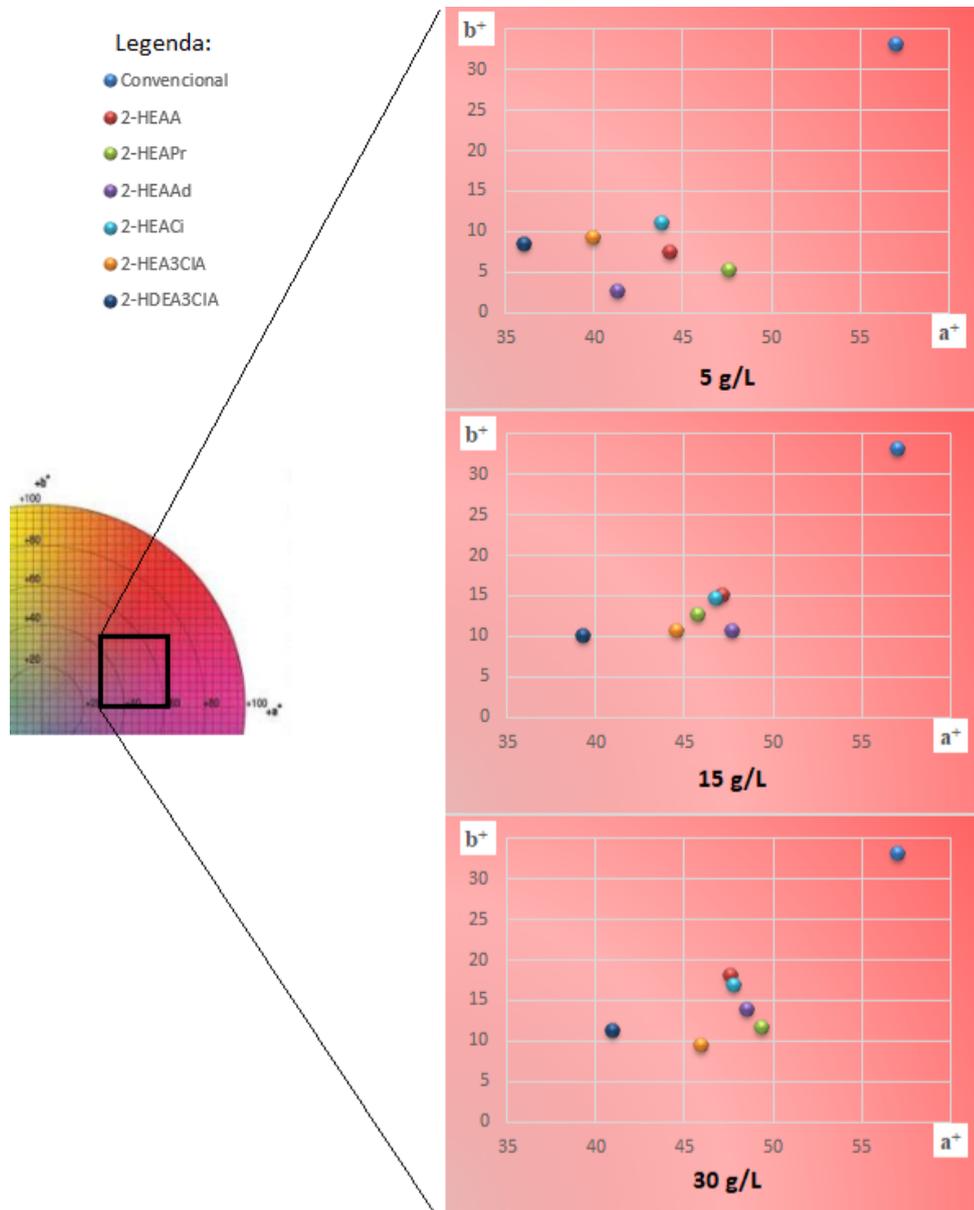


Figura 49 – Gráfico de espaço de cores CIEL*a*b* bidimensional convencional para as amostras de algodão tingidas.

Fonte: Autora.

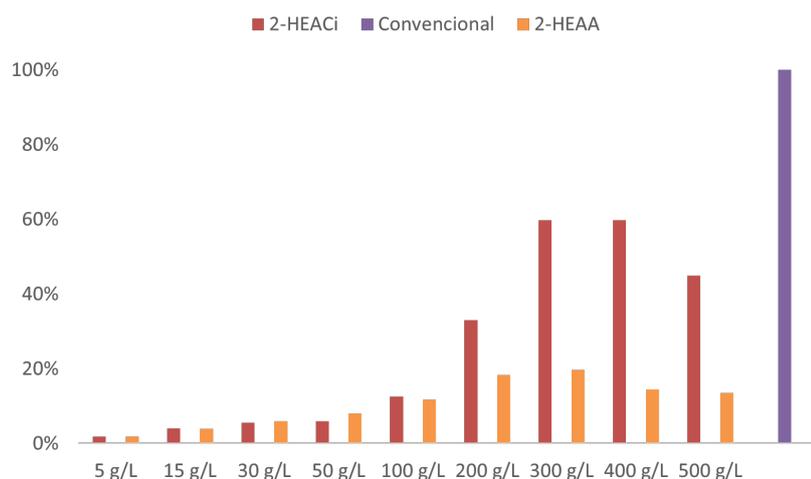


Figura 50 – Análise da medição da cor por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi (valores normalizados para o algodão tingido convencionalmente).

Fonte: Autora.

adição diferente, podendo ser mais próxima ou não do valor obtido para o tingimento convencional. Essa curva, além de variar para cada LIP em análise, também pode variar para o tipo de fibra com o qual é realizado o tingimento, pois cada fibra interage de maneira distinta com o corante e o banho de tingimento. Entretanto, acredita-se que as curvas para líquidos iônicos próticos atingirão seu máximo desempenho na concentração aproximada de 300 g/L da solução do banho de tingimento.

Para o líquido iônico prótico 2-HEACi, percebe-se que a força colorística aqui determinada pelo valor do coeficiente de K/S chega a até 60% do valor final do mesmo parâmetro atribuído ao tingimento de algodão convencional. Esse resultado pode ser considerado promissor, visto que no tingimento convencional de algodão utiliza-se diversos aditivos químicos e técnicas de pré-tratamento da fibra, além de um tempo de processamento longo com maior gasto de insumos (TANG et al., 2019). No método aplicado nesse trabalho para o tingimento do algodão, não houve nenhum pré-tratamento da fibra e os únicos agentes presentes no banho de tingimento foram o corante reativo e o líquido iônico prótico com concentração de 300 g/L de solução do banho. Com a validação do uso da técnica de cationização (visto na sequência de testes anterior), acredita-se que o pré-tratamento do tecido aumentaria a força colorística atribuída ao 2-HEACi, aproximando-o do requerido no método industrial.

A análise da magnitude da diferença total de cores (ΔE) entre o padrão e as amostras analisadas é apresentada na Figura 51. Novamente, nota-se a tendência decrescente da diferença de cor para os líquidos iônicos próticos à medida que a sua concentração aumenta no banho de tingimento, assim como é verificado o melhor desempenho do 2-HEACi em

comparação com o 2-HEAA. Para este último, é perceptível a inversão da tendência da curva no ponto de concentração igual a 300 g/L, enquanto que para o 2-HEACi os valores de ΔE são muito próximos em concentrações mais altas e não há variação significativa. Isso pode implicar que para o 2-HEACi a partir de 300 g/L atingiu-se um máximo de desempenho e o aumento de sua concentração não mais irá alterar o resultado. É importante ressaltar que mesmo sem a cationização do tecido de algodão nesses testes, o 2-HEACi consegue atingir valores baixos para (ΔE) de acordo com a literatura científica (OPWIS et al., 2020).

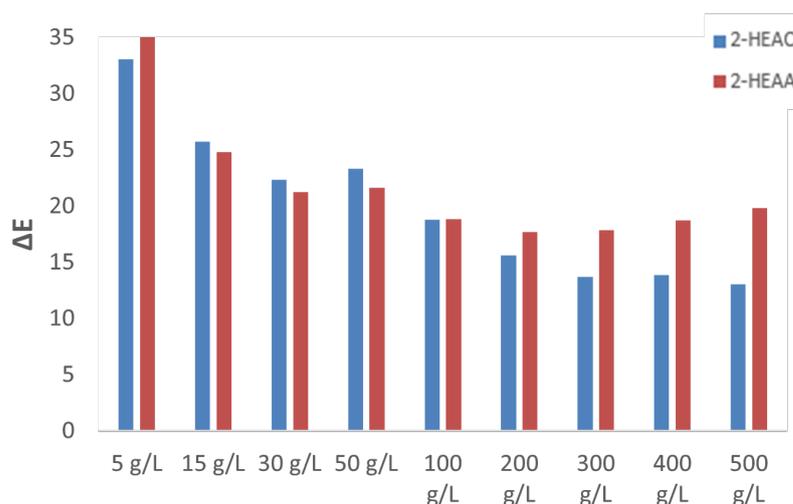


Figura 51 – Magnitude de diferença de cor (ΔE) entre o padrão e as amostras analisadas para cada concentração dos LIPs 2-hidróxi etanolamina acetato (2-HEAA) e 2-hidróxi etanolamina citrato (2-HEACi).

Fonte: Autora.

As diferenças de luminosidade das amostras em análise estão representadas na Figura 52 e seguem o comportamento até então observado para cada concentração de líquido iônico prótico. Os valores que comparam as amostras com o padrão (tingimento convencional) mostram para o 2-HEACi a tendência crescente de aproximação com o padrão a medida em que aumenta a sua concentração. Os valores obtidos para as suas concentrações de 300, 400 e 500 g/L estão tão próximos que não é facilmente distinguível no gráfico e diferem apenas na segunda casa decimal, o que pode estar contido na incerteza da medição.

Para o 2-HEAA, também é observado comportamento semelhante ao já obtido nas outras medições de análise da cor, na análise da Figura 52. A tendência crescente de aproximação com o padrão tem seu máximo na concentração de 300g/L e, depois dessa medida, as amostras começam a se afastar mais da intensidade de cor do padrão. Nota-se que são valores, no geral, que representam menor intensidade na cor (longe do preto e próxima do branco no gráfico da Figura 52), o que resulta em menor refletância e diminui o valor de K/S dessas amostras.

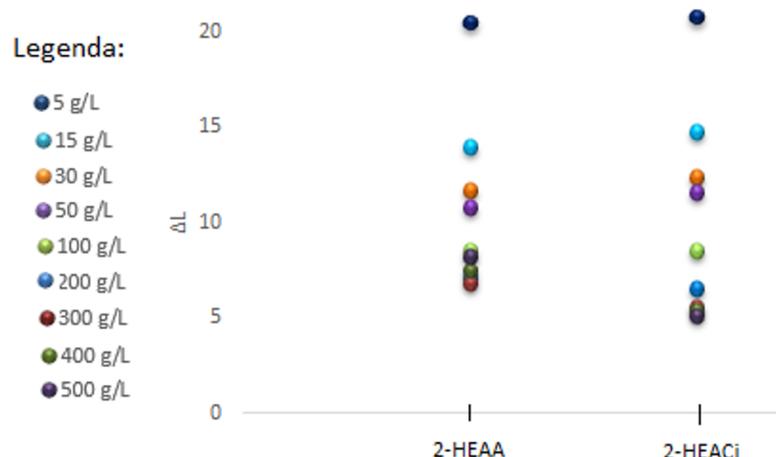


Figura 52 – As diferenças de luminosidade (ΔL) para o tecido de algodão tingido em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.

Fonte: Autora.

Na ilustração do tom colorístico adquirido pelo tecido de algodão para cada concentração dos LIPs 2-HEAA e 2-HEACi, a Figura 53 apresenta a intensidade da cor medida de acordo com o CMC e a avaliação da coordenadas das cores no espaço da cor CIEL*a*b*. Como verificado na análise do K/S, verifica-se mais uma vez que maiores concentrações, mais especificamente 300 e 400 g/L, apresentam coloração mais intensa e mais próxima do tingimento convencional da fibra de algodão. Em seguida, entre os líquidos iônicos próticos analisados, nota-se a diferença na intensidade da cor, sendo o 2-HEACi o que apresenta coloração mais intensa de acordo com essa medição.

Ainda na Figura 53, nota-se claramente para o 2-HEACi uma tendência de aproximação das coordenadas das cores para aquela atribuída ao método convencional (padrão), seguida de uma estagnação dos maiores valores de concentração do LIP. Seu aumento gradativo dos valores da ordenada e da abscissa aproximam a aparência das amostras tingidas do tom vermelho obtido pelo algodão no tingimento padrão. Comparativamente ao 2-HEAA, esse último apresenta de maneira geral valores mais distantes do amarelo (menores valores de +b*), porém valores aproximados na abscissa que representa o tom de vermelho (+a*).

Para avaliar o efeito da cationização no tecido multifibras e verificar a aplicação dos LIPs como aditivos, realizou-se a terceira e última sequência de testes (etapa 3 na Tabela 12) em tecido multifibra com o corante vermelho Imconzin em meio aquoso, utilizando como únicos aditivos 9 diferentes líquidos iônicos próticos, sendo eles 2-HEAF, 2-HEAA, 2-HEA3CIA, 2-HDEAF, 2-HDEAA, 2-HDEAPr, 2-HDEAL, 2-HDEASa e 2-HDEA3CIA. De acordo com a metodologia de tingimento apresentada no capítulo 3 (item 3.3), o tecido multifibra foi tingido e avaliado por sua aparência e força colorística, indicados pelos valores de K/S e L*a*b*, obtidos no pico máximo de onda de 510 nm. A

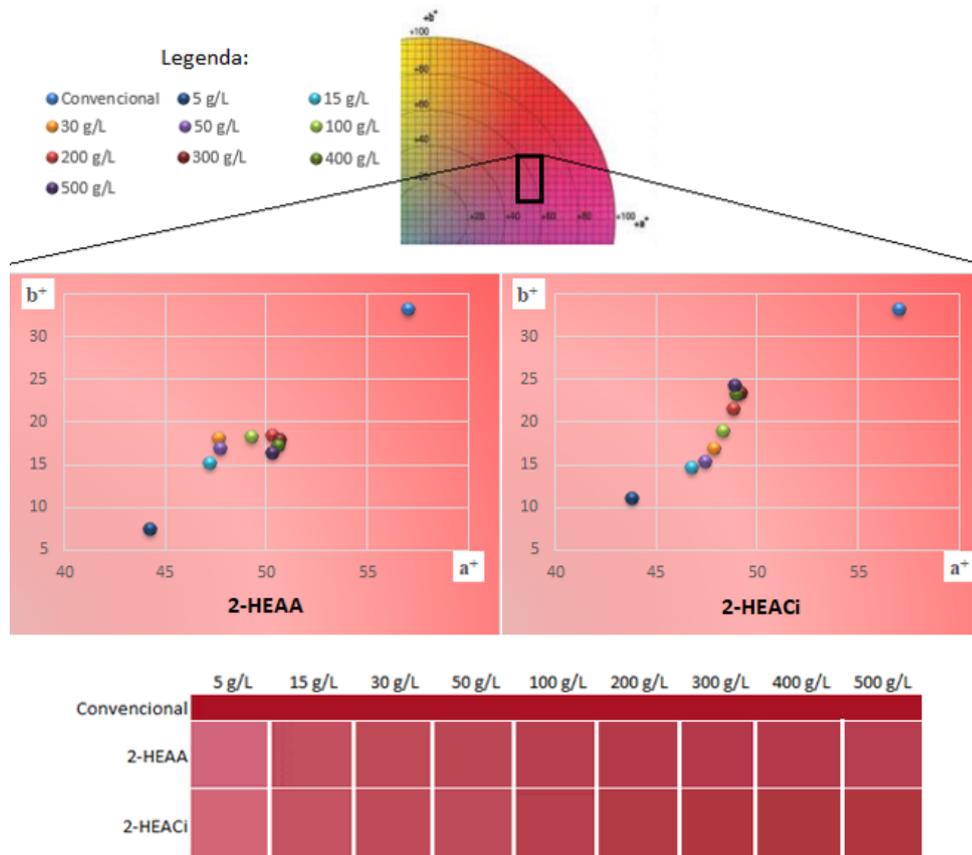


Figura 53 – Gráficos do espaço da cor CIEL*a*b* bidimensionais convencionais e comparativo de cor de acordo com o CMC, para a fibra de algodão tingida em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.

Fonte: Autora.

partir da análise da etapa (2), a concentração dos LIPs no banho foi em 300g/L, valor de concentração considerado ótimo nesse trabalho para LIPs no banho de tingimento, no intuito de garantir a melhor qualidade no processo.

Os primeiros resultados a serem observados nesse teste, assim como na etapa (1), são que todas as fibras do tecido Multifibra #42 foram tingidas (ver Figura 54) e, conseqüentemente, a possibilidade de se obter um corante universal a partir do corante reativo, algo não visto por pelo menos nos últimos 10 anos na literatura científica, sendo assim uma importante inovação na área. Os principais benefícios do uso de um corante universal seriam a simplificação do processo de beneficiamento, visto que cada fibra necessita de tratamento e condições operacionais específicas, além de um tratamento único de efluente, com possibilidade de reaproveitamento do banho de tingimento (SUWANRUJI; FREEMAN; ZHAO, 2004; HINKS; RASHAD; EL-SHAFEI, 2003). A Figura 54 traz a ilustração do tom colorístico adquirido em cada tipo de tecido para os tingimentos com LIPs como aditivos, de acordo com o Comitê de Medição de Cores do Reino Unido (CMC, UK), e sua comparação com a multifibra tingida seguindo o método convencional.

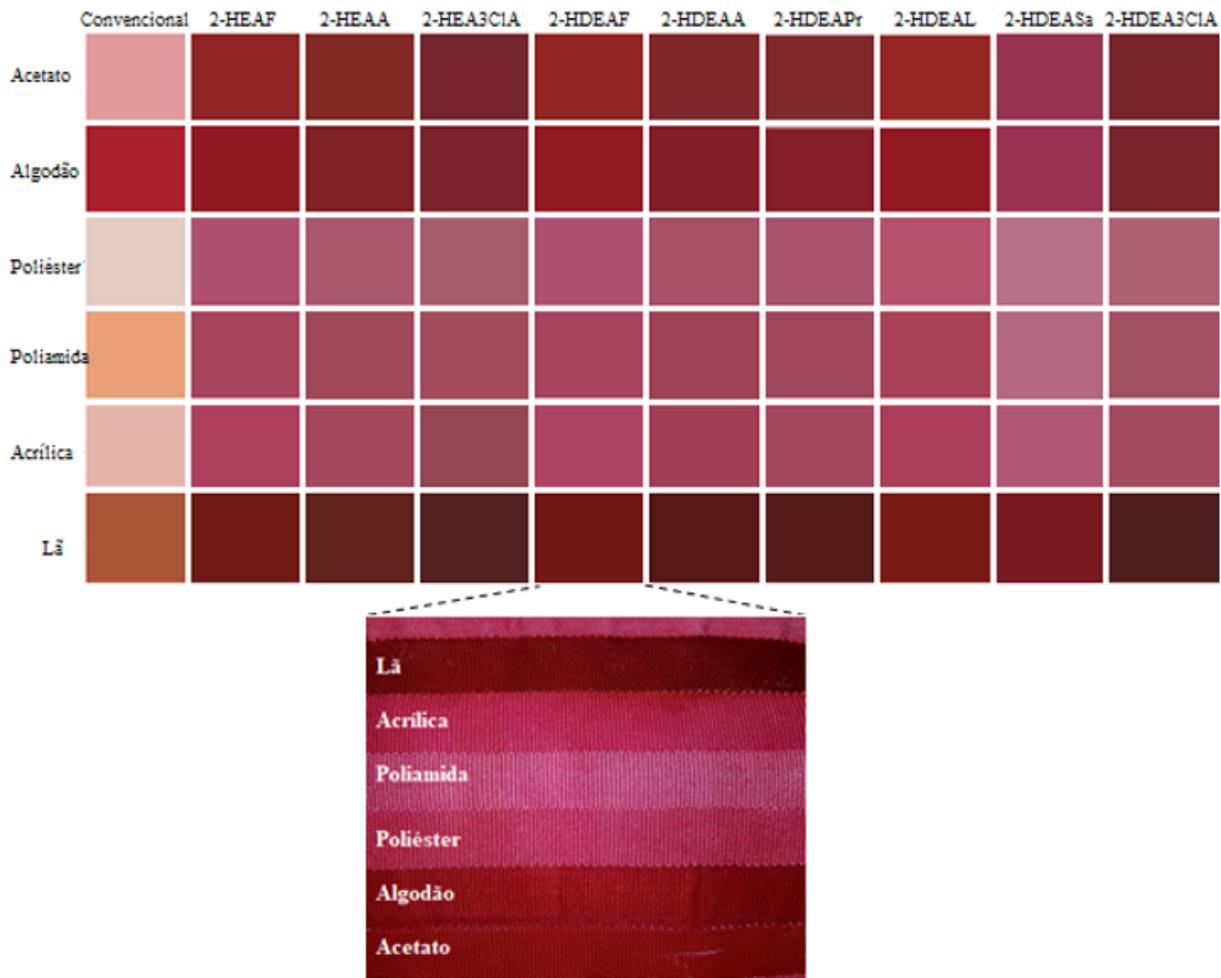


Figura 54 – Análise comparativa do tom de cor, de acordo com o CMC, para as fibras tingidas de Acetato, Algodão, Poliéster, Poliamida, Acrílica e Lã, entre o método convencional e o método proposto com LIPs como aditivos à concentração de 300g/L (no detalhe, uma fotografia do tecido multifibra após tingimento).

Fonte: Autora.

Observa-se cores intensas e escuras (próximas ao preto) para as fibras de Acetato, Algodão e Lã e cores mais claras para as demais fibras. Além disso, nota-se cores menos intensas para todas as fibras tingidas utilizando 2-HDEASa como aditivo, único LIP dessa relação que possui um anel aromático em sua molécula. Adicionalmente, em comparação com as Figuras 43 e 53, essa terceira sequência de testes apresenta cores mais próximas do denominado vermelho brilhante, objetivo de cor a ser atingida no uso do corante reativo Imcozin do Grupo NS[®]. Essa cor pode ser observada no tingimento do algodão pelo método convencional, à esquerda da figura.

Em seguida, assim como nas etapas anteriores, foi realizada a análise da força colorística das amostras cationizadas e tingidas com LIPs como aditivos à concentração de 300g/L, obtendo os valores do coeficiente K/S, apresentados na Figura 55, para os tecidos constituídos por Poliéster, Poliamida e Acrílico (à esquerda, em menor escala de K/S), e os

de Algodão, Acetato e Lã (à direita, em maior escala de K/S). É importante ressaltar que, no gráfico, as barras preenchidas com cores em gradiente (Algodão: 2-HEAF, 2-HDEAF, 2-HDEAPr e 2-HDEAL; Lã: 2-HEAF, 2-HDEAF, 2-HDEAA, 2-HDEAL, 2-HDEASa) atingiram valores de K/S superiores a 1.000,00 (exceto pelo 2-HDEAA em Lã, com valor igual a 499,00) e foram representadas dessa forma para melhor visualização. Isso se deve ao fato dos valores medidos da refletância pelo espectrofotômetro nas amostras consideradas terem sido muito baixos, ou seja, a cor obtida no tingimento está escura e próxima do preto, ao contrário dos tecidos sem o tingimento, que são claros.

Como dito anteriormente nessa seção, quanto maior o valor de K/S, menor a refletância do substrato, e maior a quantidade de corante absorvida por ele. Apesar das fibras à esquerda na Figura 55 apresentarem valores consideravelmente mais baixos do que as fibras à direita, em todos os gráficos é notável que os valores de K/S são superiores à etapa (1) (Figura 43), na qual o melhor resultado teve um valor de K/S igual a 1,8. Adicionalmente, todas as fibras da direita apresentam valores de K/S superiores à etapa (2), na qual o melhor resultado foi igual a 12,5 (Figura 47). É possível observar que mesmo os menores valores atingidos pelas fibras à direita, de origem natural (apenas acetato é obtida artificialmente, porém de origem celulósica), são superiores aos valores das fibras de poliéster, poliamida e acrílica, que são todas fibras sintéticas. Logo, Algodão (fibra celulósica) e Lã (fibra protéica) possuem a maior força colorística desse teste, em acordo com a literatura científica que afirma que essas são as fibras que possuem maior afinidade com corantes reativos. Porém, todas as fibras foram tingidas e possuem altos valores de K/S, mostrando mais uma vez que os **LIPs como aditivo no banho de tingimento trazem um resultado mais próximo ao objetivo de utilização industrial do que utilizá-los como solventes únicos no processo**, considerando também o uso da cationização como pré-tratamento da fibra e o corante reativo como universal.

Levando-se em conta que nessa terceira sequência de testes o valor do coeficiente K/S para o 2-HEAA em algodão foi de aproximadamente 40% do tingimento convencional (padrão) dessa fibra, infere-se que o pré-tratamento da fibra pelo método de cationização pode incrementar na força colorística do substrato têxtil em até o dobro do obtido sem a cationização, **validando a aplicação dessa técnica no método de tingimento proposto nesse trabalho**. É importante ressaltar também que, considerando a fibra de algodão do tecido multifibra, os líquidos iônicos práticos utilizados como aditivos no processo com concentração de 300 g/L com melhores resultados de K/S foram 2-HEAF, 2-HDEAF, 2-HDEAPr e 2-HDEAL, apresentando valores desse coeficiente superiores ao valor atribuído ao tingimento convencional (padrão).

Analisando o tamanho do cátion, variando entre a etanolamina e dietanolamina, nesse teste podemos perceber um melhor desempenho de LIPs derivados de cátions maiores, como por exemplo se analisarmos os resultados entre os LIPs 2-HEAA e 2-HDEAA (com

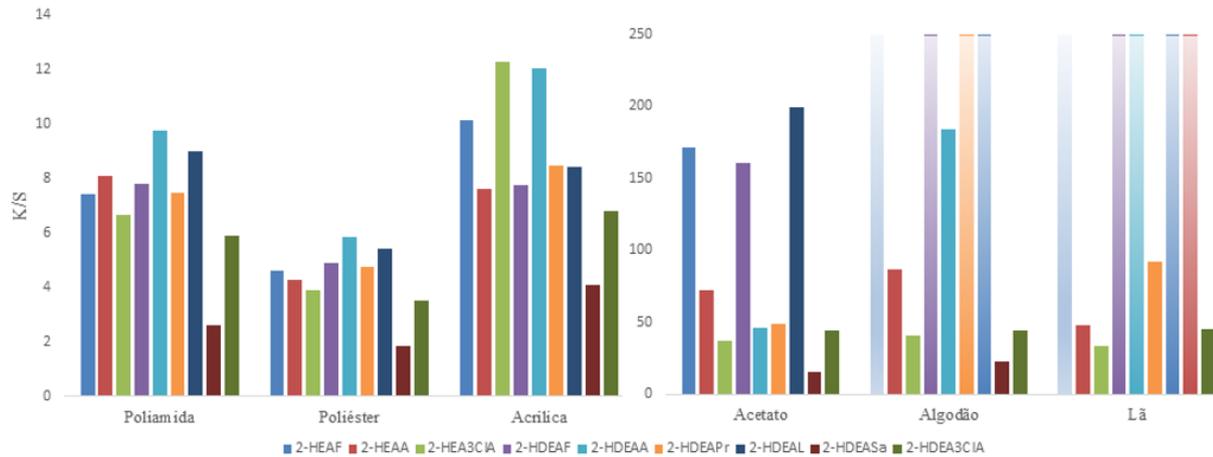


Figura 55 – Análise de medição da cor por K/S para as fibras Poliamida, Poliéster e Acrílica (à esq.) e Acetato, Algodão e Lã (à dir.) do tecido multifibra tingido com corante reativo e diferentes LIPs como aditivos, na concentração de 300g/L.

Fonte: Autora.

exceção da fibra de Acetato). Isso pode ser explicado pelo fato de que um LIP que possui um cátion de longa cadeia possivelmente provoca um maior inchamento da fibra (ANDRADE et al., 2017), possibilitando uma ampla absorção do corante. O acetato é uma fibra de origem celulósica como o algodão, porém é submetida a processos químicos na sua fabricação e possui, em geral, menor afinidade com o corante reativo, o que pode explicar o comportamento contrário visto nas outras fibras. Além disso, pode ser observado que o maior ânion analisado no teste, o salicilato, apresenta desempenho inferior para todas as fibras, exceto Lã, reafirmando a análise visual de cor da Figura 54. O salicilato é constituído por um anel aromático di-substituído e essa estrutura afeta negativamente a interação entre a fibra e o corante, dificultando a absorção de cor pelo tecido. A ligação dupla deslocalizada no anel dá ao LIP uma polaridade negativa maior que os demais que, em contato com o tecido, não promove a interação corante-fibra, visto que o corante reativo é aniônico e a fibra cationizada tem carga positiva, ou seja, o líquido iônico prótico 2-HDEASa pode estar competindo com o corante no tingimento.

Uma última análise da Figura 55 é que, nas fibras de origem não natural (poliamida, poliéster e poliacrílica), o comportamento dos ânions que constituem os LIPs utilizados como aditivos é visto de maneira repetida para todas as fibras. O ânion acetato tem o melhor desempenho ao comparar LIPs derivados da dietanolamina para essas fibras, enquanto que os demais ânions (formiato, propionato e lactato) tem resultados semelhantes, sem necessariamente uma ordem baseada em seu comprimento de cadeia carbônica. Já para as outras fibras que são de origem natural (algodão, acetato e lã) o ânion formiato tem um desempenho tão bom quanto o lactato, enquanto que o ânion acetato tem bons resultados apenas nas fibras de origem celulósicas e o ânion propionato tem baixo desempenho em

todas, exceto no algodão. Esta fibra, por já ter afinidade a corantes reativos adicionalmente ao auxílio da cationização, pode então ter suas exceções explicadas.

Uma vez que o padrão de referência utilizado para verificar a qualidade do tingimento foi definido como o tecido multifibra tingido nas condições operacionais convencionais da indústria têxtil e seguindo a metodologia do fabricante do corante aplicado para tecidos 100% algodão cationizado, a Figura 56 apresenta tanto a magnitude da diferença total de cores (ΔE), quanto a diferença de luminosidade e escuridão (ΔL), entre as amostras apenas da fibra de algodão e o padrão. Os resultados mostram valores para os diversos líquidos iônicos próticos utilizados como únicos aditivos no banho de tingimento. Comparativamente com o resultado da segunda sequência de testes (2), no qual se observou valores baixos de ΔE nas altas concentrações de 2-HEAA e 2-HEACi (Figura 51), os valores da Figura 56 (a) são semelhantes a esses em magnitude, mesmo com a diferença na aplicação da cationização no experimento atual.

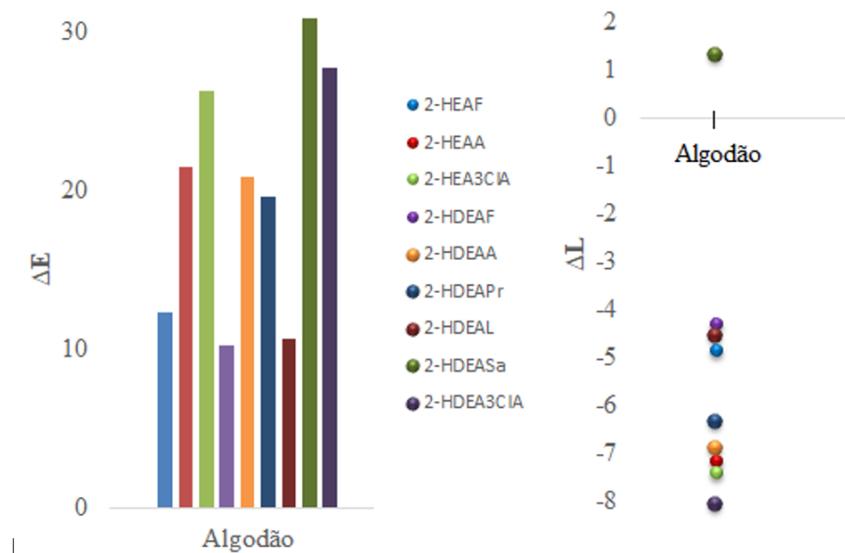


Figura 56 – Magnitude de diferença de cor (ΔE) e diferença de luminosidade e escuridão (ΔL), entre o padrão (tingimento convencional) e a fibra de algodão tingida utilizando LIPs como aditivo na metodologia proposta.

Fonte: Autora.

Nota-se a partir da Figura 56 desempenhos melhores utilizando LIPs como os 2-HEAF, 2-HDEAF e 2-HDEAL, validando o resultado da Figura 56, no qual os ânions formiato e lactato apresentam os melhores resultados para as fibras de origem natural. Adicionalmente, nota-se que a menor diferença de luminosidade entre as amostras e o padrão ocorre quando o 2-HDEASa é utilizado como aditivo na fibra de algodão. Esse fato demonstra que a diferença na intensidade da cor entre a amostra e o padrão é menor, aproximando-os mais do que as amostras beneficiadas com outros LIPs quanto a cor observada e obtida pela fibra. No entanto, os valores de ΔE e ΔL são baixos comparados

com a literatura (OPWIS et al., 2020), ou seja, aproximam-se do tingimento convencional, validando a metodologia proposta para o tingimento de fibra têxteis utilizando apenas como agentes o cationizador, corante reativo e LIPs como únicos aditivos em meio aquoso.

Adicionalmente, a cor adquirida pelo tecido multifibra também pode ser avaliada analisando o espaço da cor $CEIL^*a^*b^*$. A Figura 57, semelhante a Figura 45 (a), apresenta um gráfico do espaço da cor bidimensional convencional $CIEL^*a^*b^*$ para cada fibra tingida. Em todos os gráficos da Figura 57 estão representadas amostras tingidas com cada um dos LIPs como aditivo, além de apresentar também os resultados para os tecidos tingidos de forma convencional, de acordo com o padrão estabelecido nesse teste.

Pode-se observar que para todas as fibras, exceto algodão, o resultado para o tingimento convencional está distante no espaço da cor dos demais resultados, devido exatamente ao fato de que o padrão refere-se ao método de tingimento aplicado à fibra de algodão. No entanto, todos esses “padrões” para as demais fibras, com algumas exceções na Lã, estão mais afastados do vermelho (menores valores positivos para a coordenada a^*), ou seja, a metodologia proposta nesse trabalho se aproxima mais da cor de interesse no uso do corante reativo Imcosin. Assim, a coordenada da cor para o tingimento convencional a ser considerado está presente no gráfico do algodão, o qual apresenta altos valores positivos na coordenada a^* (mais próximo do vermelho) e, também, na coordenada b^* (tendência para o amarelo). Considerando, então, o quadrante no qual se encontra esse resultado, confirma-se mais uma vez a maior aproximação da cor ao qual se objetiva com o processo de tingimento realizado nesse trabalho pelas fibras naturais, assim como há a confirmação do melhor desempenho dos LIPs 2-HDEAF, 2-HEAF e 2-HDEAL como aditivos. Outro destaque já observado que é também representado nos gráficos da Figura 55 é a diferença na coloração para amostras tingidas com o uso de 2-HDEASa, que se distanciam no espaço da cor dos demais resultados, exceto para a Lã.

Ao contrário do apresentado para as amostras tingidas com o uso de 2-HEAA e 2-HEACi, os testes na fibra de algodão do tecido multifibra cationizado exibem tonalidades com aparência mais intensa, mais próximo do preto e mais distantes do branco no espaço de cor $CIEL^*a^*b^*$. No entanto, é válido ressaltar que a fibra de algodão cationizada do tecido multifibra nesse teste obteve coordenadas semelhantes aos testes com aplicação do 2-HEACi na mesma fibra, só que não cationizada, inferindo-se que a aplicação da cationização antes do tingimento com 2-HEACi pode levar a um resultado ainda mais próximo do almejado (padrão).

Por fim, as propriedades de solidez da cor do tecido multifibra cationizado tingido com corante reativo e LIPs como único aditivo no processo de beneficiamento foram avaliadas nos mesmos termos de solidez à fricção seca e úmida que na etapa (1), para efeito comparativo. Como mostrado na Figura 46, a escala de cinza empregada largamente na literatura científica foi utilizada na avaliação das amostras antes e após serem submetidas

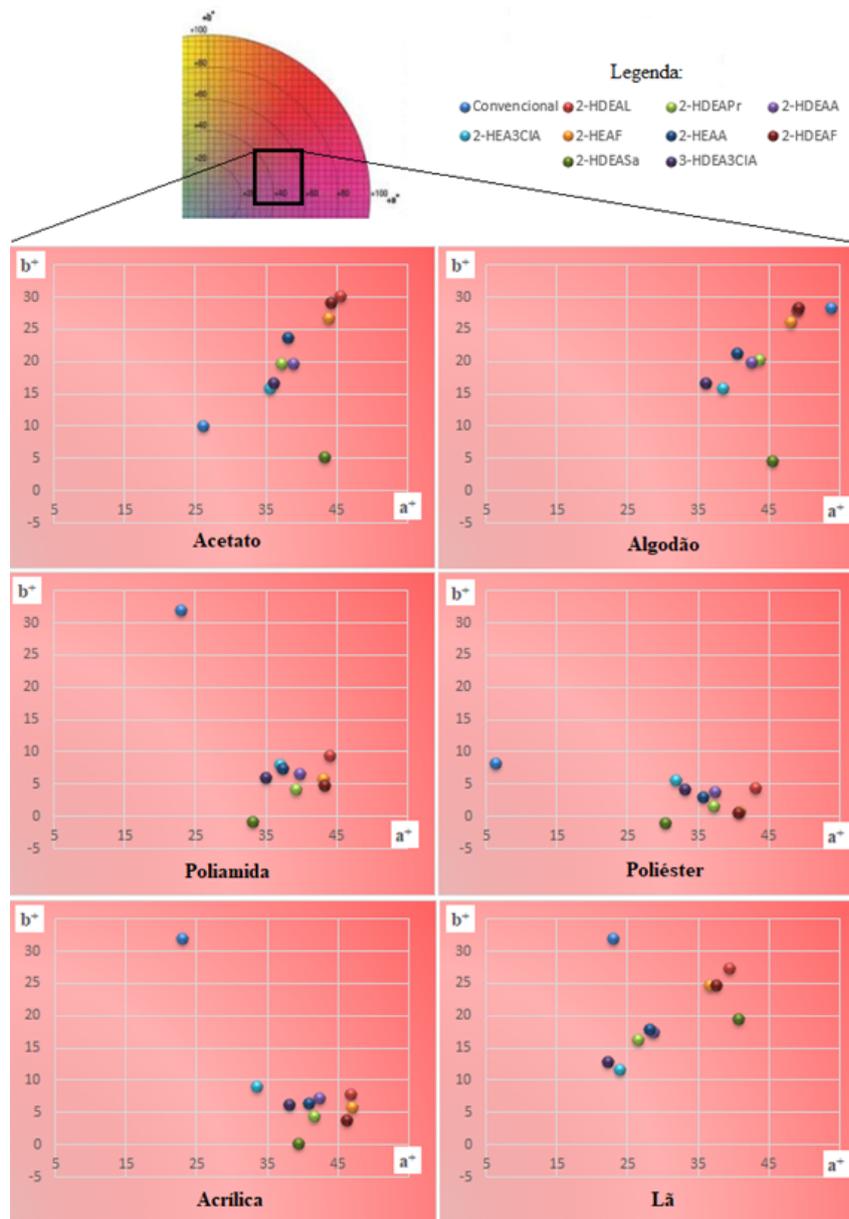


Figura 57 – Gráficos de espaço de cores bidimensional CIEL*a*b* convencional para as amostras tingidas.

Fonte: Autora.

aos testes.

Como dito anteriormente nesse capítulo, a escala vai de 1 a 5, onde o número 1 indica a maior diferença de cor (o pior resultado) e o número 5 indicado a menor diferença de cor (melhor resultado), não havendo transferência de cor entre o tecido tingido e a amostra de teste. Nos testes de solidez da cor por fricção, tanto em condições secas quanto em condições úmidas, todas as classes de fibras submetidas ao tingimento com diferentes LIPs como únicos aditivos no processo exibiram o mesmo comportamento, apresentando classificação entre 3 e 4 com pouca transferência de cor do tecido tingido para a amostra de controle, com exceção para a fibra de lã. Essa última apresentou baixa solidez da cor para todos os LIPs testados, obtendo classificação 2 nas análises de fricção a seco e a úmido. O melhor resultado de solidez da cor foi para a fibra de acetato, obtendo classificação 4, principalmente para os líquidos iônicos 2-HEAA, 2-HEAF, 2-HDEAPr, 2-HDEAL, 2-HDEA3ClA e 2-HDEASa. Com exceção da fibra de lã, os resultados obtidos nos testes de fricção a seco e a úmido para atestar a fixação de cor ao tecido foram satisfatórios, pois de acordo com o fabricante do corante (Grupo NS[®] química), a classificação esperada para os testes de fricção a seco é entre 4-5 e para fricção a úmido é entre 3-4, próximos ou até mesmo iguais aos obtidos nesse trabalho. Assim, **verifica-se a afinidade entre o tecido multifibra cationizado e o corante reativo, evidenciando mais uma vez que a cationização e a presença do LIP podem ser utilizadas para aprimorar a fixação de cor a uma diversidade de fibras.**

As propriedades de solidez da cor da sequência de testes da etapa (2), para o tecido de algodão tingido com corante reativo em meio aquoso aditivado com os LIPs 2-HEAA e 2-HEACi foram também avaliadas em termos de solidez à fricção e à lavagem e, adicionalmente, pelos ensaios de resistência à tração. As Figuras 58 e 59 apresentam os resultados dos testes de fricção a seco e a úmido e dos testes de lavagem, em valores de K/S normalizados para o padrão – esse é atribuído ao tecido tingido antes dos testes de qualidade serem realizados. Em ambos os líquidos iônicos, observa-se que até a sua concentração de 200 g/L os resultados de fricção a seco e a úmido estão acima dos 60%, considerado ser a mesma faixa da escala de cinza obtida para esses mesmos testes de qualidade na fibra de algodão do tecido multifibra, ou seja, classificação entre 4 e 5 da escala de cinza. É válido também lembrar que essa classificação obtida nos testes de qualidade de fricção a seco e a úmido está de acordo com a referência utilizada na indústria têxtil.

Entretanto, na concentração de máxima força colorística (300 g/L), 2-HEAA apresenta valores inferiores a 40% e o 2-HEACi inferior aos 20%, resultados estes considerados baixos e correspondentes, aproximadamente, à classificação 2 e 1 na escala de cinza, respectivamente. Assim, nota-se que, apesar da adesão do corante à fibra, não houve a fixação da cor, sendo o corante removido facilmente do tecido na concentração de 300

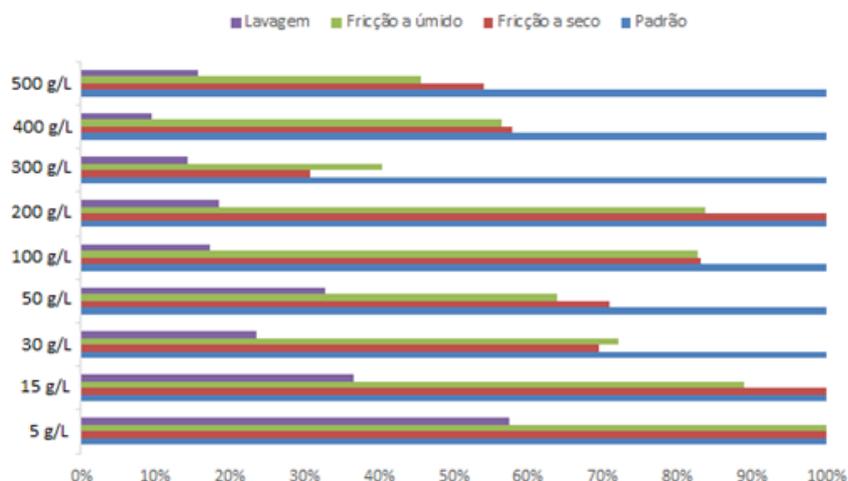


Figura 58 – Análise da força colorística por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações do líquido iônico prótico 2-HEAA antes e após os testes de qualidade (valores normalizados para o tecido tingido pré-testes).

Fonte: Autora.

g/L dos LIPs para os testes de fricção a seco e a úmido. Comparativamente com os resultados obtidos para a fibra de algodão no tecido multifibra, pode-se inferir que **a cationização auxilia especificamente na fixação do corante à fibra**, visto que a classificação dos testes de qualidade realizados para o tecido cationizado está de acordo com a referência adotada pela indústria. É importante ressaltar que o método utilizado na indústria têxtil possui uma etapa final adicional chamada de “fixação” (MA et al., 2020), na qual espera-se ocorrer a fixação do corante no tecido que acabou de passar pelo banho de tingimento. Essa etapa não foi realizada nesse trabalho, pois está sendo proposta uma metodologia que visa ser mais sustentável, consumindo menos tempo, energia e produtos químicos. Portanto, resultados obtidos nesse trabalho que sejam análogos com a referência utilizada pela indústria prometem ser mais sustentáveis economicamente, ao meio ambiente e indiretamente à saúde humana.

Para os resultados de lavagem com sabão, que simulam a lavagem doméstica de tecidos, para ambos os LIPs os resultados seguiram a tendência de apresentar valores mais baixos a medida que a sua concentração aumenta, com algumas exceções. Em geral, para os dois LIPs, obteve-se resultados inferiores a 40%, com exceção apenas do 2-HEAA a 5 g/L, considerados valores abaixo da referência de solidez da cor adotado pela indústria e mais uma vez reiterando a informação de que não houve total fixação do corante à fibra de algodão.

A geometria do tecido e a resistência do fio pelo qual é formado um substrato têxtil determinam a sua resistência total. Assim, para finalizar a sequência de testes de qualidade, ensaios de resistência à tração foram realizados nas amostras de algodão tingido com corante

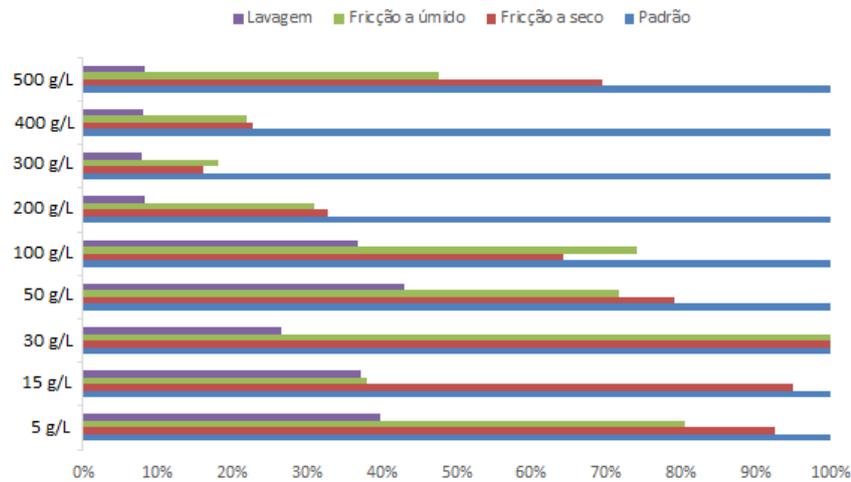


Figura 59 – Análise da força colorística por K/S para o algodão tingido com corante reativo e diferentes concentrações do líquido iônico prótico 2-HEACi antes e após os testes de qualidade (valores normalizados para o tecido tingido pré-testes).

Fonte: Autora.

reativo e diferentes concentrações dos LIPs 2-HEAA e 2-HEACi, de acordo com o método descrito na norma ASTM D5035 (ASTM, 2019) em um dinamômetro (MAQTEST). Os valores obtidos para a força no pico máximo, deslocamento e alongamento são apresentados na Tabela 13. A primeira observação válida é que as propriedades mecânicas do tecido de algodão em análise são ligeiramente modificadas devido ao tingimento ao qual a fibra é submetida, em banhos com diferentes concentrações de LIPs. Existem diferenças entre os tipos de LIPs aplicados como aditivos no processo, mas também ocorrem diferenças nos resultados a depender da concentração utilizada de cada LIP.

Para o líquido iônico 2-HEAA, o maior incremento na resistência à ruptura pode ser observado na concentração de 300 g/L, sendo que após este valor a resistência das amostras sofrem decréscimo. Para o 2-HEACi, o maior aumento na resistência à ruptura do tecido é observado na concentração de 400 g/L, sendo que em todas as concentrações houve incremento da resistência da fibra de algodão, com exceção apenas para a concentração de 5 g/L. Essas diferenças obtidas da resistência à ruptura, determinada nesse trabalho através da resistência à tração e alongamento percentual, posterior ao tingimento reativo do algodão em meio aquoso aditivado com LIP, pode ser explicada pela capacidade do LIP em facilitar o deslizamento dos fios na trama, distribuindo de maneira mais eficiente a concentração das forças.

Essas propriedades da fibra de resistência a tração e alongamento percentual são considerações importantes no cuidado domiciliar. Por exemplo, quando molhadas aquelas fibras que são fracas ou que esticam facilmente vão precisar de cuidados especiais na sua lavagem. Algumas fibras que perdem sua resistência quando molhadas são a lã e a seda,

Tabela 13 – Propriedades elásticas (ASTM D5035) das amostras de algodão tingidas em diferentes concentrações dos líquidos iônicos próticos 2-HEAA e 2-HEACi.

Líquido Iônico Prótico	Concentração do LIP no banho de tingimento	Força no pico máximo (kgf)	Deslocamento (mm)	Alongamento (%)
2-HEAA	–	49,30	25,40	50,80
	0 g/L (padrão)	49,30	25,40	50,80
	5 g/L	56,40	24,75	49,50
	15 g/L	57,60	18,05	36,10
	30 g/L	48,10	16,02	32,04
	50 g/L	52,30	17,50	35,00
	100 g/L	57,30	17,76	35,52
	200 g/L	57,30	16,30	32,60
	300 g/L	61,20	20,04	40,08
	400 g/L	43,00	19,76	39,52
2-HEACi	500 g/L	44,50	16,28	32,56
	5 g/L	48,90	21,74	43,48
	15 g/L	58,00	16,72	33,44
	30 g/L	50,90	15,73	31,46
	50 g/L	61,80	21,79	43,58
	100 g/L	59,60	17,16	34,32
	200 g/L	59,50	21,74	43,48
	300 g/L	57,80	22,02	44,04
	400 g/L	62,50	21,19	42,38
	500 g/L	59,30	23,77	47,54

enquanto que a fibra natural de algodão apresenta boa resistência à umidade e pode resistir à ação mecânica na lavagem (LAU; FAN, 2009). A elasticidade derivada do alongamento também é muito importante nas fibras têxteis, pois as fibras devem possuir a capacidade de voltar à sua forma original após deformação, como por exemplo a região do cotovelo de uma camisa. As fibras sintéticas comparativamente às fibras naturais, possuem valores de alongamento muito mais altos, embora esse valores altos podem tornar o processo de fabricação do tecido mais difícil (DAS, 2013).

Finalmente, nesse trabalho foi possível verificar que os líquidos iônicos próticos exibem melhor desempenho no processo de tingimento têxtil quando utilizados como aditivos em meio aquoso, e que existe uma curva de adição com a qual podemos inferir um ponto de máxima performance de cada LIP. Essa tese foi motivada por uma proposta de tingimento não-aquoso anteriormente publicada (ANDRADE, 2017), na qual a água e os aditivos de fixação de corante foram totalmente substituídos por líquidos iônicos próticos no banho de tingimento. Considerando esse processo alternativo, pode-se perceber que a utilização do líquido iônico como único solvente no banho de tingimento não apresenta resultados significativos para uso industrial, logo não é viável. Esse fato é revelado nos valores obtidos por (ANDRADE, 2017) para o coeficiente K/S, que não superam o valor

de 0,07, indicando que a intensidade da cor obtida é quase imperceptível e muito baixa para os padrões de tingimento, o que ocorreria também no tingimento em meio aquoso e sem aditivos. Adicionalmente, os valores das coordenadas de cor apresentados no trabalho citado são baixos, o suficiente para não notar diferença para a cor cinza, que de acordo com (SCHANDA, 2007) pode ser considerado também um resultado sem cor distinta. Entretanto, é importante salientar que os padrões do tingimento industrial utilizam altas temperaturas, mordentes, dispersantes, agentes de dilatação, umectantes e *carriers* facilitadores da fixação.

Contudo, se, por um lado, os baixos valores de K/S mostraram que a tecnologia proposta inicialmente necessitava de melhoria e investigação mais aprofundada, por outro lado, os resultados permitiram concluir que o uso de líquidos prótico-iônicos como meio de tingimento têxtil alternativo não eliminava completamente a necessidade do uso de produtos químicos auxiliares. De qualquer maneira, esse processo reduz a concentração e a quantidade de poluentes potenciais, pois a difusão dos íons constituintes nos poros da fibra e a provável capacidade do ânion de interagir com o tecido provavelmente reduziam o grau de cristalinidade, produzindo um efeito de intumescimento e aumentando a difusão do corante na fibra (ANDRADE et al., 2019b).

Assim, a presente tese visou otimizar o processo inicialmente proposto, acrescentando etapas de pré-tratamento com cationização das fibras e testando a capacidade dos LIPs não só como único meio de tingimento, mas também como aditivos incrementados ao tradicional banho aquoso. A partir das melhorias aqui propostas, foi possível obter valores de K/S até 250 vezes maiores que os obtidos por (ANDRADE, 2017) e coordenadas da cor semelhantes às obtidas no tingimento convencional. Além disso, verificou-se que a cationização interfere na etapa de fixação do corante à fibra de algodão, sendo então considerada uma técnica que agrega valor ao produto final.

4.3 Toxicologia dos Líquidos Iônicos Próticos

Os estudos de citotoxicidade são indispensáveis para a avaliação dos impactos de segurança, saúde e meio ambiente dos LIPs, oferecendo informações valiosas para estabelecer o seu perfil toxicológico. Por exemplo, de acordo com o REACH (Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas) da União Europeia, os produtos químicos com produção e aplicação acima de uma tonelada por ano devem ser testados para irritação ou corrosão da pele (HA; SEIDLE; LIM, 2016). A camada epidérmica é uma importante camada de exposição à substâncias tóxicas pelo fato de estar diretamente exposta ao meio ambiente (BAUDOIN et al., 2002; ZANONI et al., 2014). Assim, a linhagem de células de queratinócitos humanos, HaCat, foram utilizadas para explorar a toxicidade cutânea dos tecidos que passaram pelo processo de simulação de

tingimento com líquidos próticos iônicos (tópico 3.5), considerando o fato de serem um dos principais componentes celulares da epiderme.

É válido ressaltar que todas as amostras apresentaram sua coloração natural (branco) após o processo de simulação de tingimento descrito no tópico 3.5, pois não há uso de corantes. Nos resultados apresentados nessa tese, nos quais os tecidos foram realmente tingidos, foi possível constatar que os LIPs utilizados como aditivos melhoraram o rendimento tintorial, apresentando uma coloração mais forte, em relação ao método de tingimento convencional. Além disso, alguns LIPs como o 2-HEAF, 2-HDEAF e o 2-HDEAL apresentaram valores de força colorística maiores do que para o método padrão utilizado na indústria têxtil. De maneira geral, os LIPs analisados foram eficientes no processo de tingimento, evidenciando a vantagem de utilizá-los neste processamento na busca de uma metodologia mais sustentável.

Logo, com relação à citotoxicidade do tecido de algodão não cationizado submetido aos LIPs no processo que simula o tingimento, não foi possível obter os valores de IC_{50} , de acordo com a equação (3.39), pois nenhuma das amostras nas condições testadas promoveu 50% de redução da viabilidade celular (Figura 60). Alterações morfológicas podem representar essa viabilidade, as quais podem ser de ruptura da membrana celular, condensação da cromatina e apoptose (ELMORE, 2007). Essa última é a estratégia de suicídio celular para manter a homeostase, e a morte celular ocorre naturalmente durante a renovação do tecido. O trabalho de (ZANONI et al., 2019) revelou o potencial de LIPs de induzir apoptose, com um aumento do número dependente do tempo de fragmentos apoptóticos aparentes em uma determinada concentração. Entretanto, todos os tratamentos com os LIPs descritos no tópico 3.5 mantiveram aproximadamente 100% das células em cultura viáveis (Figura 60). Esse é um dado muito importante que deve ser destacado, pois os traços de todos os diferentes LIPs remanescentes nas amostras do tecido não foram tóxicos às células de pele (queratinócitos). Levando em consideração apenas este resultado, observa-se que o tecido 100% de algodão não cationizado, tingidos com os LIPs analisados nesse trabalho como meio de tingimento são seguros, garantindo o uso futuro desses materiais na indústria têxtil.

A relação quantitativa estrutura-atividade (QSAR) é um modelo matemático usado para prever a toxicidade de compostos com base nas contribuições de grupos incluídos em sua estrutura molecular (ROY; DAS, 2013). A regulamentação do REACH declara que os métodos *in silico* (modelagem computacional) para determinação de propriedades são comparáveis aos testes de laboratório. Conseqüentemente, a modelagem QSAR pode resultar em economia de tempo e custo na avaliação do risco de líquidos iônicos quando comparado a estudos *in vivo* e *in vitro* (ABRAMENKO et al., 2020). Nos últimos anos, nota-se um número significativo de avaliações QSAR que preveem efetivamente a toxicidade de alguns líquidos iônicos em diversos testes (WANG et al., 2020; PERIC et al., 2015; ZANONI

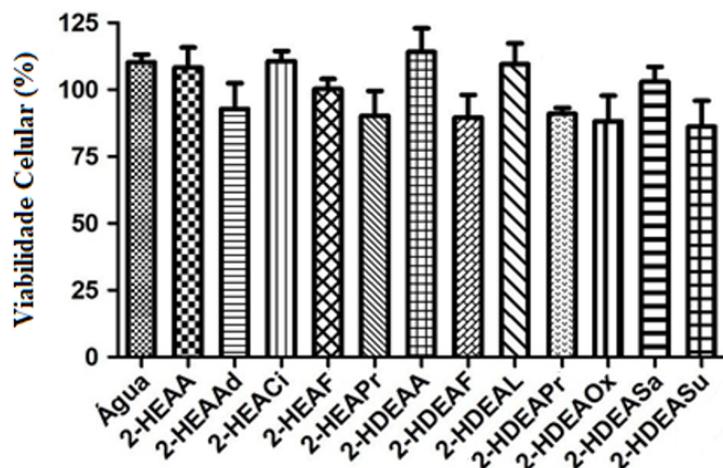


Figura 60 – Viabilidade celular (%) promovida pelo tecido de algodão tratado com líquidos iônicos próticos na simulação do tingimento.

Fonte: Autora.

et al., 2019). No entanto, devido a existência de grande número de diferentes variáveis incluídas no método, a literatura ainda é escassa quanto à previsão da citotoxicidade de LIPs pela modelagem QSAR, tornando este um assunto importante.

A modelagem QSAR tem dois objetivos principais: a previsão da toxicidade de compostos quimicamente caracterizados e não testados, e também a obtenção de evidências sobre as características moleculares de um composto que sejam essenciais para sua toxicidade. Os dados deste trabalho foram analisados por regressão linear múltipla, simples de usar e fácil de interpretar, e é o método mais comum para modelagem QSAR (EKINS, 2007). Este método pressupõe uma relação linear entre os descritores moleculares de um composto e sua propriedade alvo. Os resultados mostraram a influência de cátions, ânions e substituições na citotoxicidade de líquidos iônicos próticos.

O modelo proposto nessa tese inclui novos cátions e ânions em comparação com trabalhos anteriores (PERIC *et al.*, 2015; ZANONI *et al.*, 2019), levando a uma faixa preditiva mais ampla. Os valores atribuídos aos descritores moleculares por distribuição booleana para cada líquido iônico são encontrados nas Tabelas 14, 15 e 16 para HepG2, HaCat e HDFa, respectivamente. Nessas tabelas também são apresentados seus respectivos valores de IC_{50} , convertidos em escala logarítmica, e a citotoxicidade adimensional calculada (Parâmetro Y_C^*).

Após a aplicação do modelo proposto (QSAR), foi alcançado um bom ajuste para todos os ensaios: HepG2, que possui uma quantidade de compostos igual a $n = 42$, apresentou o parâmetro de ajuste $R^2 = 0,9467$ e um total de 17 descritores; HaCat, que possui uma quantidade de compostos igual a $n = 31$, apresentou o parâmetro de ajuste $R^2 = 0,9884$ e um total de 14 descritores; e HDFa, que possui uma quantidade de compostos igual a $n = 39$, apresentou o parâmetro de ajuste $R^2 = 0,9119$ e um total de 17 descritores.

As Figuras 61, 62 e 63 mostram a toxicidade adimensional calculada (descrita nas Tabelas 14, 15 e 16) e a toxicidade adimensional preditiva (obtida pelo método QSAR) plotada para HepG2, HaCat e HDFa, respectivamente. As Figuras 61 e 62 apresentam dois gráficos anexos além do principal, dentre eles o gráfico superior apresenta a alta concordância dos líquidos iônicos próticos com a previsão do QSAR, compostos esses estudados pelo grupo de pesquisa. O gráfico inferior mostra a tendência dos resíduos, calculada como as diferenças entre a citotoxicidade adimensional prevista e a calculada, e nota-se que os LIPs apresentaram menor potencial de toxicidade. A Figura 63 exibe no gráfico anexo superior essa mesma tendência para os resíduos.

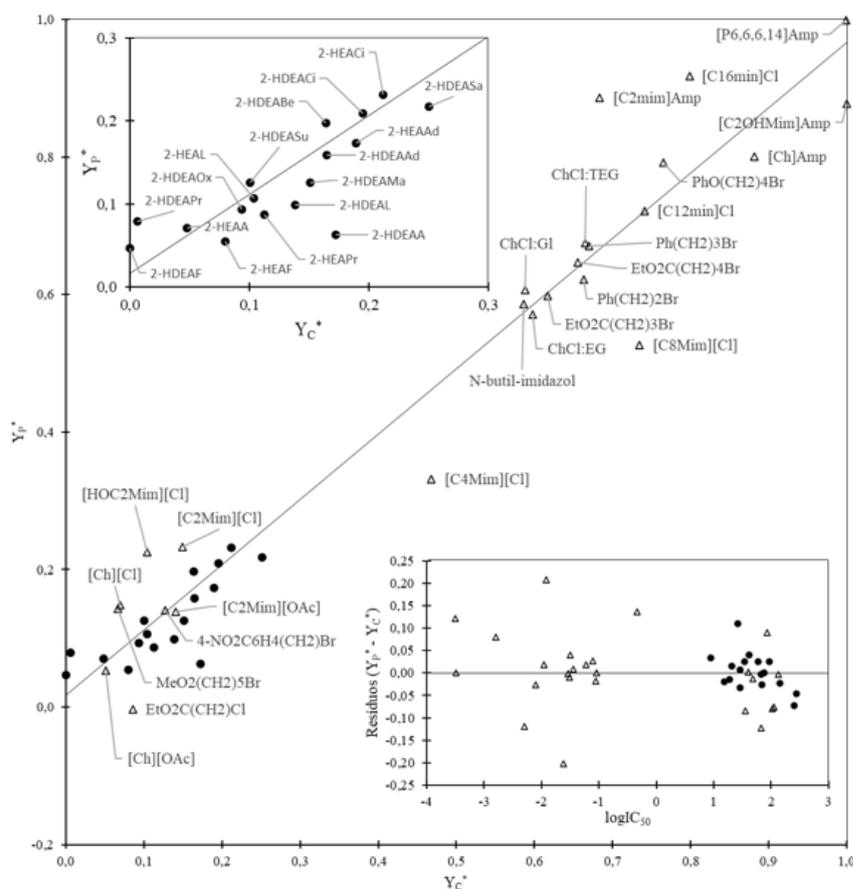


Figura 61 – Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HepG2 para os líquidos iônicos próticos estudados por nosso grupo de pesquisa (●) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (Δ).

Fonte: Autora.

Tabela 14 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HepG2, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.

No.	Composto	$\log IC_{50}$	Y_C^*	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C1	C2	C3	C4	C5	S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	[C ₂ Mim][OAc] ^(a)	1,602	0,14085	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	0	3	0	0
2	[C ₂ Mim][Cl] ^(a)	1,552	0,14929	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	3	0	0
3	[Ch][OAc] ^(a)	2,132	0,05158	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
4	[Ch][Cl] ^(a)	2,025	0,06958	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
5	[HOC ₂ Mim][Cl] ^(a)	1,823	0,10361	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2	0	3	0	0
6	[P _{6,6,6,14}]Amp ^(b)	-3,492	0,99931	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	[Ch]Amp ^(b)	-2,791	0,88112	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
8	[C ₂ mim]Amp ^(b)	-1,615	0,68298	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	2	0	3	0	0
9	[C ₂ OHMim]Amp ^(b)	-3,496	1,00000	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	2	0	3	0	0
10	EtO ₂ C(CH ₂)Cl ^(c)	1,929	0,08572	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	3	0	0
11	MeO ₂ (CH ₂) ₅ Br ^(c)	2,041	0,06685	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	6	0	0
12	4-NO ₂ C ₆ H ₄ (CH ₂)Br ^(c)	1,681	0,12754	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	1	0
13	N-butylimidazole ^(d)	-1,041	0,58627	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	4	0	0
14	EtO ₂ C(CH ₂) ₃ Br ^(d)	-1,223	0,61695	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	9	0	0
15	Ph(CH ₂) ₃ Br ^(d)	-1,536	0,66976	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	7	1	0
16	PhO(CH ₂) ₄ Br ^(d)	-2,101	0,76489	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	8	1	0
17	EtO ₂ C(CH ₂) ₄ Br ^(d)	-1,451	0,65534	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	10	0	0
18	Ph(CH ₂) ₂ Br ^(d)	-1,495	0,66272	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	6	1	0
19	[C ₄ Mim][Cl] ^(e)	-0,338	0,46784	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	5	0	0
20	[C ₈ Mim][Cl] ^(e)	-1,921	0,73453	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	9	0	0
21	[C ₁₂ min]Cl ^(f)	-1,962	0,74150	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	13	0	0
22	[C ₁₆ min]Cl ^(g)	-2,300	0,79839	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	17	0	0
23	ChCl:G ^(h)	-1,052	0,58815	0	3	0	0	3	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
24	ChCl:EG ^(h)	-1,111	0,59814	0	2	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
25	ChCl:TEG ^(h)	-1,510	0,66522	0	4	0	0	6	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
26	2-HEAF ⁽ⁱ⁾	1,964	0,07995	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
27	2-HEAA ⁽ⁱ⁾	2,153	0,04801	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
28	2-HDEAA ⁽ⁱ⁾	1,415	0,17247	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
29	2-HEAPr ⁽ⁱ⁾	1,769	0,11270	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
30	2-HEAL ⁽ⁱ⁾	1,820	0,10409	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
31	2-HDEAL ⁽ⁱ⁾	1,615	0,13865	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
32	2-HDEABe ⁽ⁱ⁾	1,464	0,16414	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
33	2-HDEASa ⁽ⁱ⁾	0,950	0,25079	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
34	2-HDEAMa ⁽ⁱ⁾	1,541	0,15116	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
35	2-HEAAAd ⁽ⁱ⁾	1,313	0,18966	0	0	2	0	4	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
36	2-HDEAAAd ⁽ⁱ⁾	1,459	0,16500	0	0	2	0	4	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
37	2-HEACi ⁽ⁱ⁾	1,180	0,21208	0	1	3	0	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
38	2-HDEACi ⁽ⁱ⁾	1,280	0,19510	0	1	3	0	3	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
39	2-HDEAF ^(j)	2,438	0,00000	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
40	2-HDEAOx ^(j)	1,882	0,09370	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
41	2-HDEASu ^(j)	1,841	0,10061	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
42	2-HDEAPr ^(j)	2,401	0,00627	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0

Nota – ^(a)(LIU et al., 2017); ^(b)(FERRAZ et al., 2015); ^(c)(MESSALI et al., 2015b); ^(d)(MESSALI et al., 2015a); ^(e)(ZHANG et al., 2011); ^(f)(WANG et al., 2020); ^(g)(WAN et al., 2018); ^(h)(HAYYAN et al., 2015); ⁽ⁱ⁾(ZANONI et al., 2019); ^(j)(ROMÃO, 2020).

Tabela 15 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HaCat, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.

No.	Composto	$\log IC_{50}$	Y_C^*	A1	A2	A3	A4	A5	C1	C2	C3	C4	C5	S1	S2	S3	S4
1	2-HEAF ^(a)	2,291	0,05768	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2	2-HEAA ^(a)	2,287	0,05851	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
3	2-HDEAA ^(a)	2,251	0,06593	0	0	1	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0
4	2-HEAPr ^(a)	1,825	0,15406	0	0	1	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	2-HEAL ^(a)	2,571	0,00000	0	0	2	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0
6	2-HDEAL ^(a)	1,947	0,12877	0	0	2	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0
7	2-HDEABe ^(a)	1,736	0,17232	0	0	1	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
8	2-HDEASa ^(a)	1,683	0,18325	0	0	2	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
9	2-HDEAMa 2:1 ^(a)	2,158	0,08527	0	0	2	0	2	0	0	0	0	4	0	0	0	0
10	2-HEAAd 2:1 ^(a)	1,962	0,12580	0	0	2	0	4	0	0	0	0	2	0	0	0	0
11	2-HDEAAd 2:1 ^(a)	1,878	0,14301	0	0	2	0	4	0	0	0	0	4	0	0	0	0
12	2-HEACi 3:1 ^(a)	1,552	0,21030	0	0	4	0	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0
13	2-HDEACi 3:1 ^(a)	1,567	0,20721	0	0	4	0	3	0	0	0	0	6	0	0	0	0
14	[Gua][Cl] ^(b)	-2,272	1,00000	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
15	[hppH ₂][Cl] ^(b)	-1,457	0,83180	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
16	[DMG][Cl] ^(b)	-1,691	0,88005	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0
17	[TMG][Cl] ^(b)	-0,927	0,72239	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	4	0
18	[C ₂ (Gua) ₂][SO ₄] ^(b)	-1,458	0,83201	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0
19	[C ₅ (Gua) ₂][SO ₄] ^(b)	-1,057	0,74914	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	5	0
20	[IE(Gua) ₂][SO ₄] ^(b)	-0,795	0,69495	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0
21	[Ch]Bicarbonato Geranete 1:1 ^(c)	0,389	0,45051	0	0	1	0	9	0	0	0	1	0	0	0	0	1
22	[Ch]Bicarbonato Geranete 1:2 ^(c)	0,303	0,46826	0	0	2	0	18	0	0	0	1	0	0	0	0	1
23	[N ₄₄₄]Cl: Butanoic acid ^(d)	-0,527	0,63977	0	0	1	0	3	0	0	1	0	0	1	0	0	0
24	[N ₄₄₄]Cl: Hexanoic acid ^(d)	-0,546	0,64371	0	0	1	0	5	0	0	1	0	0	1	0	0	0
25	[N ₄₄₄]Cl: Ethylene Glycol ^(d)	-0,999	0,73712	0	0	2	0	2	0	0	1	0	0	1	0	0	0
26	[N ₄₄₄]Cl: 1-propanol ^(d)	-0,637	0,66251	0	0	1	0	3	0	0	1	0	0	1	0	0	0
27	[N ₄₄₄]Cl: Urea ^(d)	-0,616	0,65811	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
28	2-HDEAF ^(e)	2,454	0,02405	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
29	2-HDEAOx 2:1 ^(e)	1,843	0,15017	0	0	2	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
30	2-HDEASu 2:1 ^(e)	2,177	0,08126	0	0	2	0	2	0	0	0	0	4	0	0	0	0
31	2-HDEAPr ^(e)	2,097	0,09786	0	0	1	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0

Nota – ^(a)(ZANONI et al., 2019); ^(b)(FAN et al., 2019); ^(c)(JORGE et al., 2020); ^(d)(MACÁRIO et al., 2019); ^(e)(ROMÃO, 2020).

Tabela 16 – Toxicidade de líquidos iônicos em mM ($\log IC_{50}$) para o teste HDFa, citotoxicidade adimensional (Y_C^*) e descritores da contribuição de grupo.

No.	Composto	$\log IC_{50}$	Y_C^*	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	S1	S2
1	[BA] ^(a)	-1,613	0,68059	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	[CQ][BA] ^(a)	-1,921	0,73285	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
3	[PQ][BA] ^(a)	-1,959	0,73926	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
4	[P _{6,6,6,14}][BA] ^(a)	-0,995	0,57583	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
5	[P _{6,6,6,14}]Amp ^(b)	-3,604	1,01824	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
6	[Ch]Amp ^(b)	-1,314	0,63003	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
7	[C ₁₆ Pyrr]Amp ^(b)	-4,495	1,16934	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	16
8	[EMIM]Amp ^(b)	-2,196	0,77954	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	3
9	[C ₂ OHMim]Amp ^(b)	-2,294	0,79610	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	3
10	[C ₃ C ₁ Pyrr][NTf ₂] ^(c)	0,795	0,27229	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4
11	[C ₄ C ₁ Pyrr][NTf ₂] ^(c)	0,863	0,26083	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	5
12	[C ₃ C ₁ Im][NTf ₂] ^(c)	0,455	0,33000	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4
13	[C ₄ C ₁ Im][NTf ₂] ^(c)	0,720	0,28501	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5
14	[C ₁₆ Pyrr]Cl ^(d)	-1,000	0,57671	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	16
15	[C ₁₆ Pyrr]Ibu ^(d)	-1,000	0,57671	1	0	0	0	0	1	6	0	0	0	1	0	0	0	0	0	16
16	[N _{1,1,1,2,2,2} OH ₁]Ibu ^(d)	0,000	0,40713	1	0	0	0	0	1	6	0	0	0	0	1	0	0	0	0	4
17	[C ₈ MIM][FeCl ₄] ^(e)	0,085	0,39267	0	4	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	9
18	[C ₈ MIM] ₃ [GdCl ₆] ^(e)	-0,168	0,43565	0	6	0	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	27
19	[C ₈ MIM] ₂ [CoCl ₄] ^(e)	-0,266	0,45226	0	4	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	18
20	[C ₈ MIM] ₂ [MnCl ₄] ^(e)	-0,374	0,47053	0	4	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	18
21	[Ch-C ₁] ₂ [CoCl ₄] ^(e)	0,079	0,39370	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
22	[Ch-C ₁] ₂ [MnCl ₄] ^(e)	0,060	0,39697	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
23	[EMIM]Cl ^(f)	1,664	0,12493	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3
24	[BMIM]Cl ^(f)	1,478	0,15645	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5
25	[HMIM]Cl ^(f)	0,877	0,25835	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	7
26	[BMIM]BF ₄ ^(f)	0,688	0,29039	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5
27	[Ala-OMe]BF ₄ ^(f)	0,420	0,33592	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
28	[EMIM]Sal ^(f)	0,143	0,38288	1	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3
29	[BMIM]Sal ^(f)	-0,194	0,44000	1	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5
30	[HMIM]Sal ^(f)	0,301	0,35608	1	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	7
31	[EMIM-OSal]BF ₄ ^(f)	0,615	0,30286	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	3
32	[EMIM-OSal]Cl ^(f)	0,455	0,33000	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	3
33	[PrMIM-OSal]Cl ^(f)	0,504	0,32170	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	4
34	[EMIM-OSal]Sal ^(f)	-0,149	0,43235	1	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	3
35	Salicylic Acid ^(f)	0,057	0,39748	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	2-HDEAF ^(g)	2,594	-0,03268	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
37	2-HDEAOx ^(g)	1,681	0,12202	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
38	2-HDEASu ^(g)	2,060	0,05788	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
39	2-HDEAPr ^(g)	2,037	0,06179	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

Nota – ^(a)(SILVA et al., 2019); ^(b)(FERRAZ et al., 2015); ^(c)(MUSIAŁ et al., 2017); ^(d)(SANTOS et al., 2019); ^(e)(FRADE et al., 2013); ^(f)(EGOROVA et al., 2015); ^(g)(ROMÃO, 2020).

Assim, de forma resumida, a Tabela 17 indica a distribuição dos resíduos por faixas e praticamente não há pontos destoantes em todas as linhagens celulares HepG2, HaCat e HDFa, as quais apresentaram resultados de 83%, 97% e 85% de resíduos inferiores a 0,10, respectivamente.

O modelo QSAR proposto executou adequadamente a previsão de citotoxicidade dos LIs de maior e de menor toxicidade, respectivamente [Gua][Cl] e 2-HEAL (HepG2), [P_{6,6,6,14}]Amp e 2-HDEAF (HaCat) e [C₁₆PyR]Amp e 2-HDEAF (HDFa).

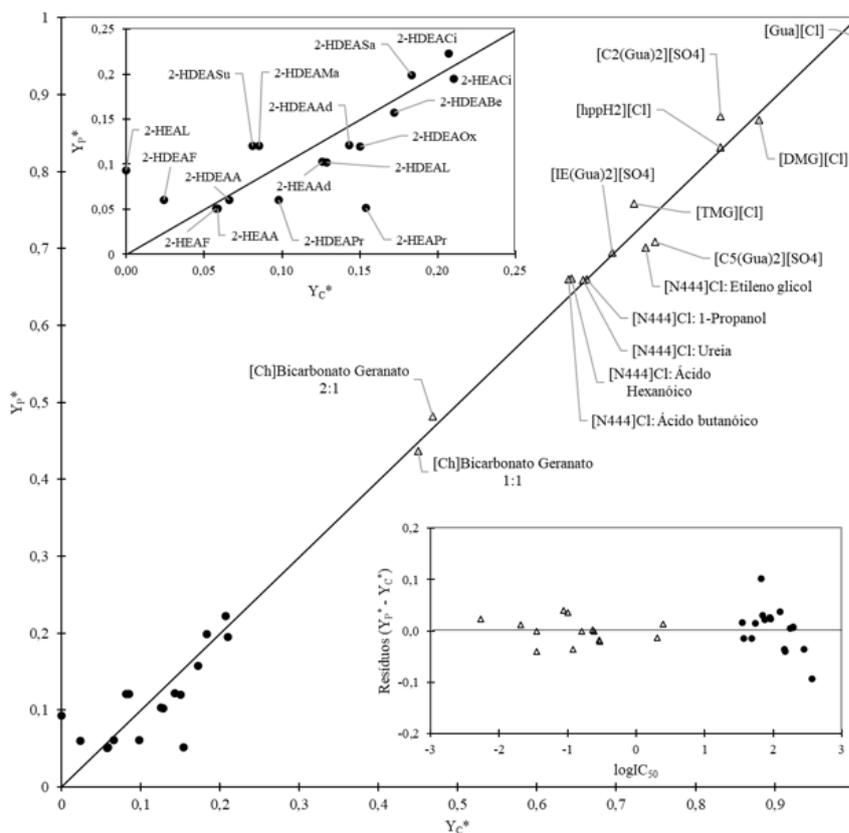


Figura 62 – Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HaCat para os líquidos iônicos próticos estudados por nosso grupo de pesquisa (●) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (Δ).

Fonte: Autora.

O significado de cada descritor e seu valor de contribuição de grupo, de acordo com a Eq. (3.41), são mostrados na Tabela 18 para HDFa e na Tabela 19 para HepG2 e HaCat. O valor absoluto de a_i , c_j e s_k indica a importância relativa do descritor molecular para a citotoxicidade, enquanto que o seu sinal mostra se os descritores contribuem positiva ou negativamente para a propriedade, de acordo com o modelo utilizado.

É possível deduzir a partir da contribuição de cada descritor (Tabelas 18 e 19) a influência dos grupos estruturais de líquidos iônicos na citotoxicidade. A maioria dos ânions que compõem os LIs têm impacto positivo na toxicidade para todas as linhas celulares (a_i).

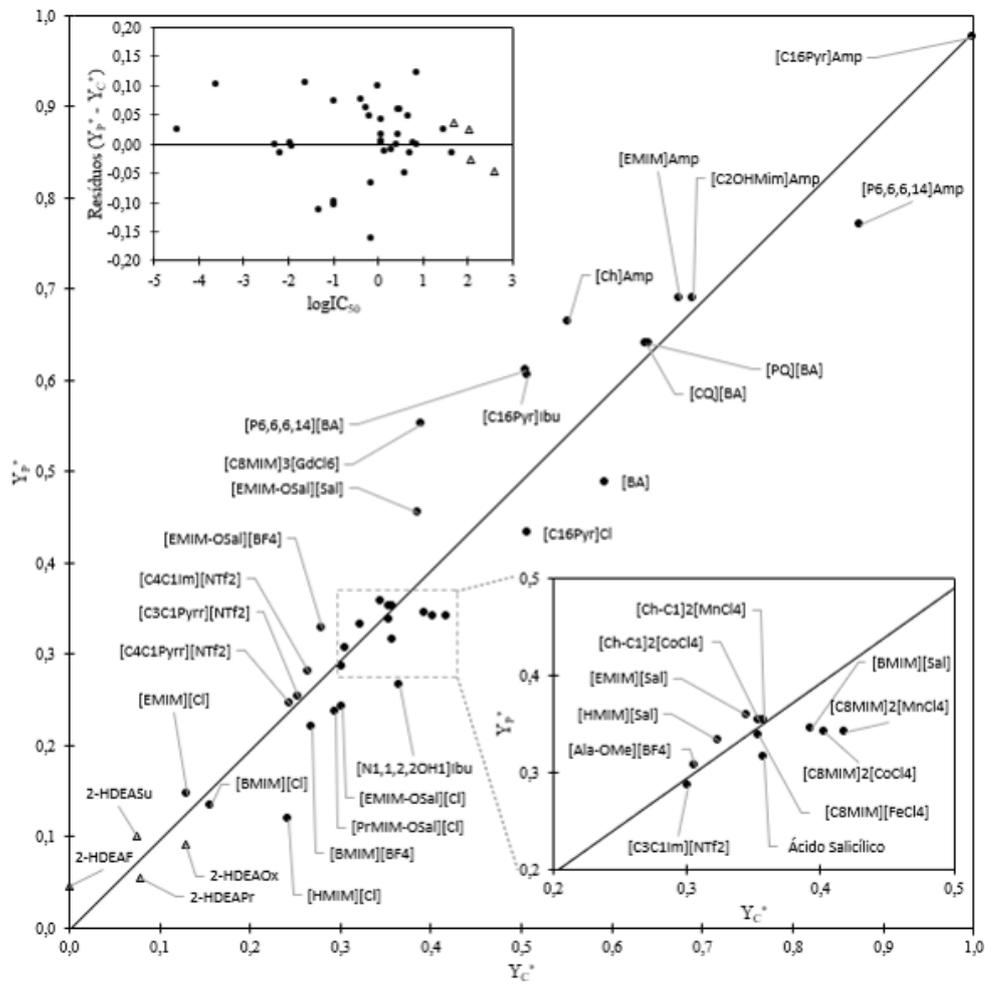


Figura 63 – Gráfico de dados de citotoxicidade adimensional calculada e prevista para o teste em HDFa para os líquidos iônicos práticos estudados por nosso grupo de pesquisa (Δ) e os demais líquidos iônicos encontrados na literatura (\bullet).

Fonte: Autora.

Tabela 17 – Distribuição de resíduos entre a citotoxicidade experimental obtida na literatura e a adimensional estimada pelo método QSAR nas linhagens celulares HepG2, HaCat e HDFa.

Teste de Citotoxicidade	Intervalo	Resíduos	%
HepG2	<0,10	35	83%
	[0,10-0,15]	5	12%
	>0,15	2	5%
HaCat	<0,10	30	97%
	[0,10-0,15]	1	3%
	>0,15	0	0%
HDFa	<0,10	33	85%
	[0,10-0,15]	5	13%
	>0,15	1	2%

O teste HaCat mostra os íons Cl⁻ e Br⁻ como ânions com a maior contribuição para a propriedade, enquanto que nos testes em HepG2 e HDFa esse composto é representado pela ampicilina. É importante ressaltar que a ampicilina é um ingrediente farmacêutico ativo (API) que apresenta atividades potencialmente antiproliferativas contra linhagens celulares de câncer humano, portanto, espera-se que essa substância seja tóxica (FERRAZ *et al.*, 2015). Da mesma forma, o ácido betulínico (BA) foi relatado citotóxico para linhagens de células tumorais, como as do ovário, pulmão e neuroblastoma (SILVA *et al.*, 2019). Assim, a contribuição do ânions BA na linhagem celular HDFa é significativa. No entanto, a contribuição da toxicidade para o restante dos ânions é semelhante e a influência da cadeia de carbono do ânion na toxicidade dos LIPs é pouco significativa. Na literatura disponível, a influência do ânion na toxicidade de líquidos iônicos ainda é objeto de investigação (ABRAMENKO *et al.*, 2020), mas geralmente os parâmetros aniônicos nos modelos de previsão têm pouca influência na toxicidade (EGOROVA; ANANIKOV, 2014; VENTURA *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2015).

Existem diferentes bancos de dados para os cátions e suas substituições em cada linhagem celular, por isso é mais preciso analisar os ensaios separadamente, embora exista uma alta relação entre o estrutura do cátion e sua toxicidade (IZADIYAN; FATEMI; IZADIYAN, 2013). Assim, para as células HepG2, pode-se supor que o cátion imidazólico potencializa a citotoxicidade, enquanto que os cátions colina e amina contribuem negativamente para a citotoxicidade, seguido pelo cátion piridina em valores absolutos. Esse comportamento está de acordo com os resultados encontrados na literatura (LIU *et al.*, 2017), no qual a colina compõe uma ampla variedade de solventes eutéticos profundos (DES), uma categoria de líquido iônico prótico. Considerando as substituições dos cátions, geralmente a literatura disponível traz a análise do comprimento da cadeia carbônica como atuante de papel central da toxicidade (MONTALBÁN *et al.*, 2016). Neste trabalho uma quantidade maior de grupos substitutos são estudados, permitindo inferir que a presença de anéis aromáticos ou dos íons Cl⁻ e Br⁻ têm alta relevância na citotoxicidade. De acordo com trabalhos anteriores disponíveis na literatura, esses compostos aniônicos aumentam a toxicidade em alguns organismos estudados (GHANEM *et al.*, 2015). Além disso, a presença de grupos polares no cátion, por exemplo, hidroxila, pode aumentar a eficiência da biodegradação dos LIs e reduzir seus efeitos de toxicidade (GRZONKOWSKA *et al.*, 2016), como pode ser observado para o resultado obtido no parâmetro s_1 da Tabela 19.

Ainda na Tabela 19, para o teste HaCat, o cátion guanidina apresentou a maior contribuição positiva para a toxicidade, conforme esperado do banco de dados (FAN *et al.*, 2019). Este composto é seguido pelo tetrabutilamônio, considerando sua citotoxicidade para a linhagem celular HaCat. De acordo com a literatura, grupos centrais catiônicos volumosos podem aumentar a toxicidade dos LIs (ROY; DAS, 2013; GRZONKOWSKA *et al.*, 2016), e o aumento das propriedade de realizar ligações de hidrogênio tende a diminuir a toxicidade (DAS; ROY, 2014).

Tabela 18 – Detalhamento e valores da contribuição dos descritores utilizados na modelagem QSAR para o ensaio HDFa

Grupo do LI	Descritor Molecular	Significado	Contribuição
Ânion (A)	a ₁	Influência dos íons [BF ₄] ⁻ e dos anéis aromáticos.	0,1904
	a ₂	Influência dos íons Cl ⁻ como ânions.	0,1038
	a ₃	Influência do ácido betulínico como ânion.	0,4887
	a ₄	Influência dos íons [NTf ₂] ⁻ como ânions.	0,2505
	a ₅	Influência de íons magnéticos no ânion.	-0,0803
	a ₆	Influência do número de grupos carboxílicos e hidroxilas no ânion.	0,0629
	a ₇	Influência do número de carbonos no ânion.	0,0040
	a ₈	Influência da ampicilina como ânion.	0,6481
Cátion (C)	c ₁	Influência do cátion Imidazol.	0,0619
	c ₂	Influência do cátion fosfônio e alanina.	0,1222
	c ₃	Influência do cátion piridínio.	0,4327
	c ₄	Influência do cátion colina.	0,0155
	c ₅	Influência do cátion etanolamina.	-0,0167
	c ₆	Influência do cátion pirrolidina.	0,0278
	c ₇	Influência dos cátions primaquina (PQ) e cloroquina (CQ).	0,1508
Substituinte do Cátion (S)	s ₁	Influência do ácido salicílico em LIAs.	0,0964
	s ₂	Influência do número de carbonos alifáticos nos LIAs.	-0,0065

Essa última característica esclarece os valores de contribuições mais baixos para a etanolamina. Além disso, a lipofilicidade dos LIs tem uma correlação clara com sua toxicidade (RYBINSKA *et al.*, 2016; GHANEM *et al.*, 2018), pois a característica hidrofóbica dos LIs permite que esses compostos penetrem facilmente nas membranas celulares (LUIS; GAREA; IRABIEN, 2010; IZADIYAN; FATEMI; IZADIYAN, 2013). Portanto, líquidos iônicos próticos de etanolamina apresentam as menores contribuições para a citotoxicidade. Adicionalmente, o cátion pirimidina pode aumentar a toxicidade de LIs para a linhagem celular HaCat, de acordo com sua contribuição positiva semelhante ao composto (piridina) na linhagem celular HepG2. Por fim, a presença de íons substituintes de Cl⁻ e Br⁻ nos cátions também aumenta a toxicidade do composto, bem como a presença de bicarbonato, e está de acordo com a literatura (GHANEM *et al.*, 2015). Para os outros substitutos, o sinal negativo indica que eles contribuem na diminuição da citotoxicidade com relação às células HaCat.

A partir da análise das células HepG2 e HaCat, temos que a contribuição dos cátions e suas substituições mostradas na Tabela 18 para as células HDFa estão de acordo com os resultados anteriores deste trabalho. Alguns compostos tiveram seus resultados agrupados, pois apresentaram valores de contribuições semelhantes na modelagem QSAR. Assim, o cátion imidazol tem efeito positivo na citotoxicidade do HDFa (assim como no HepG2), e a piridina apresentou o maior valor. Neste ensaio, pode-se observar dois APIs como cátion, portanto suas contribuições são semelhantes e significativas para a citotoxicidade do composto. A colina e a etanolamina, componentes dos líquidos iônicos próticos, apresentaram baixa contribuição e, adicionalmente, diminuíram a toxicidade do composto ao qual pertencem, pois apresentam valor negativo, mesmo comportamento observado para HepG2 e HaCat. Por fim, o ácido salicílico substituído no cátion contribui positivamente para a toxicidade em relação às células HDFa e o comprimento da cadeia carbônica no cátion pode diminuir esse efeito. Considerando a ocorrência dos APIs no banco de dados, essa última característica difere da maioria dos compostos que integram a espécie dos LIs, porém está de acordo com trabalhos anteriores disponíveis na literatura (XU *et al.*, 2017).

Considerando, então, que a contribuição de grupo obtida pelo método QSAR é consistente na previsão do perfil toxicológico dos líquidos iônicos próticos, pode-se calcular valores de IC₅₀ para os LIPs utilizados nesse trabalho e que não possuem esses valores experimentais disponíveis na literatura científica. Logo, a Tabela 20 mostra esses resultados para os compostos 2-HDEAB, 2-HDEAP, 2-HDEA3ClA e 2-HEA3ClA, considerando as linhagens celulares já estudadas HepG2, HaCat e HDFa. Inicialmente pode-se notar que os diferentes tamanhos da cadeia carbônica aniônica têm efeito positivo, porém não significativo com relação a citotoxicidade do composto, estando de acordo com os resultados prévios publicados (EGOROVA; ANANIKOV, 2014; MA *et al.*, 2015, 2015).

Tabela 19 – Detalhamento e valores da contribuição dos descritores utilizados na modelagem QSAR para os ensaios em HepG2 e HaCat

Grupo do LI	Descritor Molecular	HepG2		HaCat	
		Significado	Contribuição	Significado	Contribuição
Ânion (A)	a ₁	Influência dos ânions em LIAs: Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ⁻ .	0,1728	Influência dos ânions em LIAs: Cl ⁻ and Br ⁻ .	0,4783
	a ₂	Influência do grupo éter e hidroxila no ânion dos LIPs.	0,0198	Influência do ânions SO ₄ ⁻ em LIAs.	-0,0151
	a ₃	Influência do número de grupos carboxílicos ou C=O em ânions.	0,0619	Influência do grupo carboxílico, hidroxila e ureia em ânions.	0,0414
	a ₄	Influência do anel aromático nos ânions dos LIPs.	0,1507	Influência do anel aromático nos ânions dos LIPs.	0,0971
	a ₅	Influência do número de carbonos no ânion dos LIPs.	0,0162	número de carbonos no ânion dos LIPs.	0,0004
	a ₆	Influência do ânion ampicilina.	0,8250	Não aplicável.	-
Cátion (C)	c ₁	Influência do cátion Imidazol.	0,8676	Influência do cátion pirimido[1,2-a]pirimidina.	0,3535
	c ₂	Influência do cátion fosfônio.	0,1743	Influência do cátion guanidina.	0,4979
	c ₃	Influência do cátion piridina.	0,0820	Influência do cátion tetra-butil amônia.	0,3088
	c ₄	Influência do cátion colina.	-0,0246	Influência do cátion colina.	0,1961
	c ₅	Influência do cátion etanolamina.	-0,0076	Influência do cátion etanolamina.	0,0093
Substit. do Cátion (S)	s ₁	Influência do número de hidroxilas em LIAs.	-0,0078	Influência dos íons: Cl ⁻ , Br ⁻ .	0,3088
	s ₂	Influência do número de substituições no cátion.	-0,4767	Influência de amina substituída em LIAs	-0,2859
	s ₃	Influência do número de C=O ou éter em cátions dos LIAs.	0,0718	Influência do número de carbonos alifáticos em LIAs.	-0,0544
	s ₄	Influência do número de carbonos alifáticos em LIAs.	0,0489	Influência do bicarbonate no cátion colina.	0,1961
	s ₅	Influência do número de NO ₂ ou anel aromático em LIAs.	0,2419	Não aplicável.	-
	s ₆	Influência dos íons: Cl ⁻ , Br ⁻ .	0,5230	Não aplicável.	-

Mesmo assim, ao observarmos os dados disponíveis na literatura para os LIPs (ZANONI et al., 2019), percebe-se que existe uma tendência de ânions menores e menos volumosos apresentarem toxicidade menor. Por exemplo, o ânion citrato traz os menores valores de IC_{50} , enquanto que os LIPs baseados no ácido fórmico geralmente apresentam os maiores valores desse parâmetro, sendo considerado esse ânion menos citotóxico para as células estudadas. Essa análise está de acordo com os parâmetros obtidos no modelo QSAR, observando-se o a_5 na Tabela 19 e a_7 na tabela 18.

Como já discutido nesse trabalho, a presença de íons Cl^- na composição do ânion tem como consequência o aumento da citotoxicidade do composto (GHANEM et al., 2015), levando a valores menores de IC_{50} . Esse comportamento também é observado na Tabela 20, na qual os LIPs com a presença desses íons mostram alta citotoxicidade para as células HepG2, HaCat e HDFa. Além disso, nota-se uma diferença não significativa entre esses compostos, que possuem na sua estrutura apenas variação no cátion. Para o banco de dados, as diferenças entre os LIPs derivados de etanolamina para os derivados da dietanolamina, mostra que esse último geralmente é menos tóxico para todas as células analisadas. A inserção de mais uma cadeia etílica caracteriza a estrutura do LIP com duas hidroxilas, e como visto anteriormente esse grupo apresenta a característica de reduzir os efeitos de toxicidade (GRZONKOWSKA et al., 2016). Assim, pode-se concluir que, de forma geral, os resultados obtidos na previsão de valores toxicológicos para LIPs utilizando o método QSAR são concisos e coerentes com os artigos já publicados na literatura.

Tabela 20 – Valores de IC_{50} (mM) calculados pela eq. (3.41), considerando os parâmetros obtidos pelo método QSAR (Tabelas 18 e 19) para os LIPs 2-HDEAB, 2-HDEAP, 2-HDEA3ClA e 2-HEA3ClA nas linhagens celulares HepG2, HaCat e HDFa.

Linhagem Celular	2-HDEAB	2-HDEAP	2-HDEA3ClA	2-HEA3ClA
HepG2	59,76	74,57	0,10	0,09
HaCat	187,23	188,07	2,14E-05	2,37E-05
HDFa	199,44	186,83	1,41	1,07

Como citado, os baixos valores obtidos para os 2-HDEA3ClA e 2-HEA3ClA significam que esses compostos apresentam alta toxicidade para as linhagens celulares em estudo. Por outro lado, os valores obtidos para os 2-HDEAB e 2-HDEAP mostram que são consideravelmente menos tóxicos do que os anteriores, no mesmo estudo. Adicionalmente, pode-se notar que os valores obtidos para HepG2 nesses últimos LIPs são significativamente menores do que para as linhagens HaCat e HDFa. Esse fato pode estar relacionado a uma toxicidade consideravelmente baixa desses LIPs para células normais em comparação com células cancerígenas, e está de acordo com a literatura (SILVA et al., 2019). Nesse mesmo artigo, os valores de IC_{50} abaixo de 100 são considerados citotóxicos e aqueles com baixa toxicidade são valores acima de 100, validando os resultados obtidos aqui neste trabalho.

5 Conclusão

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

Síntese de novos líquidos iônicos próticos, pois neste trabalho foram sintetizados e identificados instrumentalmente (RMN) 03 novos líquidos iônicos próticos ainda não publicados na literatura científica, o 2-HDEAB (2-hidróxi dietanolamina butirato) e os ainda não caracterizados 2-HEA3ClA (2-hidróxi etanolamina tricloroacetato) e 2-HDEA3ClA (2-hidróxi dietanolamina tricloroacetato). Os LIPs, em sua maioria, são compostos com recente caracterização e/ou aplicação científica/industrial, mas com a promessa de atingir a sustentabilidade dos processos químicos. Os resultados apresentados por duas técnicas instrumentais (RMN e FTIR) evidenciaram a presença de grupos amina no 2-HDEAB, além de grupos específicos para alguns dos compostos sintetizados (metila, carboxilato, hidroxila e cloro), concluindo-se que é a estrutura própria do líquido iônico prótico sintetizado.

Para a medição de propriedades termodinâmicas em função da temperatura, foram determinadas as massas específicas, velocidade de transmissão do som, índice de refração, condutividade iônica, viscosidade e tensão superficial do novo líquido iônico prótico apresentado nesse trabalho, o 2-HDEAB. Para os demais LIPs utilizados na tese, a maioria das suas propriedades físicas estão disponíveis na literatura. A conclusão imediata a partir dos dados apresentados é que tanto a massa específica quanto o índice de refração desses compostos apresentam uma baixa amplitude de valores, e seus resultados não sofrem grandes variações entre os 16 compostos apresentados. Além disso, os altos valores medidos da velocidade do som e da densidade da fase líquida desses compostos expressam a natureza de alta interação entre íons. A tendência observada é de que LIPs de alto peso molecular e natureza polieletrólítica, como por exemplo o líquido iônico prótico com ânion pentanoato, apresentam os menores valores para as propriedades estudadas, exceto viscosidade que foi observado grande variação entre os resultados e medições em diferentes temperaturas.

Modelos termodinâmicos para estimativa de massa específica, velocidade do som, índice de refração, condutividade iônica, viscosidade e tensão superficial foram obtidos. No geral, foi possível obter modelos com grande confiabilidade, pois apresentaram baixos desvios e altos índices de correlação. Para a estimativa da massa específica dos LIPs, foram testados uma simplificação da equação de Nasrifar–Moshfeghian (MCHAWEH et al., 2004) e o modelo proposto por (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012). Apesar de não existirem modelos na literatura que descreva satisfatoriamente a

massa específica de compostos iônicos com alto peso molecular, pode-se concluir que o modelo proposto por (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012) é o que melhor descreve essa propriedade, visto que apresenta os menores desvios especialmente para os LIPs de menores pesos moleculares. Para a estimação da velocidade do som desses mesmos compostos foi utilizado a Teoria do Fator de Colisão (CFT) (GONZALEZ et al., 2001), que é dependente dos fatores de colisão entre as moléculas ou íons. Deve-se levar em consideração que esse modelo foi desenhado para moléculas covalentes e, adicionalmente, o modelo de estimação dos pontos críticos (VALDERRAMA; ROJAS, 2009) tem como base unicamente valores estruturais de LIAs. Assim, justifica-se os resultados obtidos para apenas uma concordância qualitativa, em termos gerais.

Os modelos de três parâmetros para estimação da viscosidade de LIPs apresentaram menores desvios e maior correlação, sendo que o VFT é um dos modelos preditivos mais utilizados na literatura. Inclusive na estimação da condutividade iônica esse modelo apresentou um dos melhores desempenhos e também pode ser aplicado para essa propriedade, assim como o modelo recentemente proposto a partir da flutuação do número de coordenação-força de ligação (BSCNF). Essas duas propriedades, após a densidade, são as mais estudadas na literatura para os LIs, o que contribuiu para os menores desvios apresentados dentre todos os modelos. Ao contrário do Parachor, modelo largamente aplicado para estimação da tensão superficial de líquidos, os modelos da Teoria dos Estados Correspondentes (CST) e o proposto por (GHATEE et al., 2010b) são mais adequados aos LIPs. O modelo de contribuição atômica para a estimativa do índice de refração dos LIPs apresentou ser dez vezes menor que o de contribuição atômica.

Otimização dos líquidos iônicos próticos no processo de tingimento, na qual foram testados nas mesmas condições de tempo de solubilização, temperatura e tempo de tingimento e tempo de lavagem e secagem, um conjunto de 14 LIPs. Em seguida, os resultados do tingimento para cada fibra estudada foram analisados de acordo a normas ABNT, em termos de força colorística e solidez da cor. Vários fatores devem ser levados em consideração para se alcançar uma boa qualidade no tingimento têxtil. Os resultados deste trabalho mostram que a aplicação prévia de cationização e o uso de LIPs como aditivos tem o potencial de tornar um corante reativo adequado a todos os tipos de fibras. O processo de cationização agrega às fibras uma carga positiva, tornando-as mais receptivas ao radical cromóforo, auxiliando na fixação do corante. O meio iônico por adição dos LIPs também facilita a migração das moléculas de corante. Além disso, a temperatura deste experimento é relativamente baixa, fixada em 60 °C, o que possibilita uma série de futuros estudos para entender melhor a cinética do tingimento com LIPs. Apesar disso, empiricamente pode ser concluído que a baixa temperatura e o curto tempo de banho auxilia que a molécula de corante se fixe na fibra, pois os testes de solidez sobre os quais os tecidos cationizados foram submetidos concluiu que o corante de fato é fixado nas fibras.

É perceptível as diferenças que ocorrem entre fibras de origem sintética e fibras de origem natural, com a única semelhança entre elas de que o ânion salicilato não é indicado para a metodologia aplicada nesse trabalho. Para esse segundo tipo de fibra, os LIPs com melhor desempenho foram os 2-HDEAL, 2-HDEAF e 2-HEAF. Além da vantagem da solubilidade do LIP em água (KULHAVY et al., 2016) e serem facilmente separados em meio aquoso, esse composto produz um efeito de intumescimento e produtos químicos auxiliares podem tornar-se desnecessários no tingimento de tecidos. Conseqüentemente, torna-se possível diminuir no tingimento a quantidade e a concentração de potenciais poluentes das águas residuais utilizando apenas LIPs como aditivos. Por razões econômicas e ambientais, o método de tingimento proposto nesse trabalho é significativo, pois o custo de substituir os poluentes tradicionais é geralmente menor do que o custo de removê-los das águas residuais com tratamentos de fim de tubo (KWOK; XIN; CHONG, 1999). Logo, a modificação do tecido pelo processo de cationização e as condições de temperatura e tempo, juntamente com o banho saturado de íons (LIPs), indicam resultados promissores e um campo enorme a ser estudado. Além disso, conclui-se o grande potencial dos LIPs como aditivos na indústria têxtil e da possibilidade de obtenção de um processo que permita a utilização de um corante universal.

O perfil toxicológico dos líquidos iônicos apresenta variações e depende de características estruturais. Entretanto, a utilização de LIPs no tingimento não resulta em toxicidade da fibra de algodão para células que compõe a pele humana, de maneira que é possível estudar seu uso no processo garantindo a segurança do produto final. O modelo proposto nesse trabalho utilizando a metodologia QSAR, baseado na contribuição de grupo, permite a previsão da citotoxicidade dos LIPs para as linhagens celulares HaCat, HepG2 e HDFa com boa correlação ($R^2=0,99$, $R^2=0,91$ e $R^2=0,95$, respectivamente). Os dados abrangeram 11 tipos de cátions e mais de 20 tipos diferentes de ânions. A principal contribuição para a citotoxicidade em células HepG2 está associada ao cátion imidazol e ao ânion ampicilina (válido também para as células HDFa), e para a linhagem de HaCat a toxicologia é observada com a presença de Cl⁻ no ânion, em concordância com a literatura (FERRAZ et al., 2015; MESSALI et al., 2015a; GHANEM et al., 2015). Para as células HDFa, o impacto mais importante na citotoxicidade dos LIs foi a presença de piridínio como cátion, enfatizando também a contribuição dos APIs. Considerando que há obrigação de investigar a avaliação da toxicidade de LIs aplicados na indústria, torna-se necessário o desenvolvimento de modelos QSAR confiáveis para reduzir o tempo e o custo da pesquisa experimental e, assim, orientar o design e a síntese de novos LIs mais ecológicos. Além disso, a seleção de organismos é essencial para a determinação e modelagem da toxicidade de LIs.

6 Perspectivas para Trabalhos Futuros

O trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado apresenta um importante avanço nas pesquisas que visam a otimização de processos e redução do impacto ambiental causado pela indústria, especificamente no beneficiamento têxtil. Observa-se uma tendência de trabalhos desenvolvidos com o mesmo intuito, que são estudos voltados para a redução do uso de água na indústria têxtil por meio de novas técnicas de tingimento, como por exemplo uso de CO₂ supercrítico (CARDOZO-FILHO *et al.*, 2014), degradação de corantes residuais (SINGH *et al.*, 2015), aplicação de líquidos iônicos apróticos no tingimento de fibras naturais e sintéticas (MEKSI; MOUSSA, 2017; BIANCHINI *et al.*, 2015) e inclusive uso dos LIPs como solventes no tingimento de algodão e poliéster (ANDRADE, 2017). Entretanto, o estudo tema desta qualificação se diferencia dos citados da literatura científica, pois se utiliza um produto inovador caracterizado pelo seu baixo custo de aplicação, ganho de qualidade tintorial e redução na geração de efluentes gerados, assim como importantes inovações no processo, por exemplo a definição de um corante universal para todos os tipos de fibra e o uso da técnica de cationização, buscando um processo mais sustentável.

Logo, sugere-se como trabalhos futuros a modificação das condições de tingimento propostas nesse trabalho no intuito de obter a melhor alternativa para um processo sustentável, além de um estudo mais aprofundado das interações químicas entre os agentes no banho de tingimento. Por exemplo, a diminuição do tempo de banho corante-fibra e redução do gasto de água e energético nas etapas de lavagem. É sugerido também novos testes utilizando diferentes líquidos iônicos próticos como aditivo no procedimento têxtil (e obtenção da sua curva de adição), sendo eles sintetizados e caracterizados especificamente para a melhoria do processo de tingimento. Por fim, novas técnicas e corantes de baixo custo e alta eficiência devem ser testados, como o uso de micro-ondas no tratamento do tecido e o uso de corantes dispersos ou naturais.

Tabela 21 – Relação dos artigos desenvolvidos, ano, autores, revista de publicação e classificação *CiteScore* da base Scopus, de acordo com o Relatório Qualis 2019 do Ministério da Educação-CAPES, para Engenharias III (Área 13).

Título	Autores	Revista	Ano	Percentil (Scopus)	Situação
Influence of temperature on thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxy diethylammonium dilactate (2-HDEAL) + short hydroxylic solvents.	Kulhavy, J., Andrade, R., Barros, S., Serra, J. e Iglesias, M.	Journal of Molecular Liquids	2016	93% (A1)	Publicado.
Thermodynamics of Ethanol + Water + 2-Propanol Mixture at the Range of Temperature 288.15-323.15 K.	Barros, S., Andrade, R. e Iglesias, M.	International Journal of Thermodynamics	2018	61% (A4)	Publicado.
Effect of Temperature on Thermodynamic Properties of Protic Ionic Liquids: 2-Hydroxy Ethylammonium Lactate (2-HEAL) + Short Hydroxylic Solvent.	Barros, S., Andrade, R. e Iglesias, M.	International Journal of Thermodynamics	2018	61% (A4)	Publicado.
Making textile dyeing industry evolution: Protic ionic liquid dyeing medium minimizes cationizer/dye losses by secondary pathways.	Andrade, R.S., Barros, S., Torres, D., Chiari-Andrèo, B.G. e Iglesias, M.	Clean Technologies and Environmental Policy	2020	74% (A3)	Enviado para Publicação.
Cytotoxicity evaluation and QSAR prediction of Protic Ionic Liquids in HepG2, HaCat and HDFa cell lines	Romão, G., Barros, S., Iglesias, M., Chiari-Andrèo, B.G. e Andrade, R.S.	Environmental Toxicology and Pharmacology	2021	78% (A2)	Em Desenvolvimento.
Cationization, an eco-friendly technology in Textile Dyeing: a review	Barros, S., Andrade, R.S. e Iglesias, M.	Journal of Cleaner Production	2021	96% (A1)	Em Desenvolvimento.
Sustainable Textile Dyeing: Protic ionic Liquid as only additive for cotton reactive dyeing	Barros, S., Andrade, R.S. e Iglesias, M.	Cellulose	2021	92% (A1)	Em Desenvolvimento.
Innovative additive and cationization pre-treatment for Nylon eco-friendly dyeing.	Barros, S., Andrade, R.S. e Iglesias, M.	ACS Sustainable Chemistry and Engineering	2021	95% (A1)	Em Desenvolvimento.
Greener Textile Dyeing: optimization with cationizer and protic ionic liquid.	Barros, S., Andrade, R.S. e Iglesias, M.	Int. Journal of Environmental Sciences and Technology	2021	85% (A2)	Em Desenvolvimento.

Referências

ABDELILEH, M. et al. Pretreatment optimization process of cotton to overcome the limits of its dyeability with indigo carmine. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, v. 25, n. 3, p. 277–288, 2019. Citado na página 56.

ABDI. Estudo prospectivo setorial: têxtil e confecção / agência brasileira de desenvolvimento industrial. 2010. See <<http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/114216.pdf>>. Citado na página 11.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. 2013. See <<https://www.abit.org.br/cont/cartilha-industria-textil>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 12.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. O poder da moda. 2015. See <<https://www.abit.org.br/cont/cartilha-o-poder-da-moda>>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 10 e 12.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do Setor. 2019. See <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Citado na página 9.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Notícias: Retomada efetiva do setor têxtil e de confecção prevista para 2021. 2020. See <<https://www.abit.org.br/noticias/retomada-efetiva-do-setor-textil-e-de-confeccao-prevista-para-2021>>. Citado na página 9.

ABNT, N. . Materiais têxteis-determinação da gramatura de superfícies têxteis;-. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, v. 14, n. 07, 2008. Citado na página 55.

ABNT, N. . Materiais têxteis – determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira) em dinamômetro tipo crt. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016. Citado na página 56.

ABNT, N. I. .-A. Iso 105-a03 – têxteis – ensaios de solidez da cor. parte a03: Escala cinza para avaliação da transferência da cor. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2006. Citado na página 64.

ABNT, N. I. .-E. Têxteis – ensaios de solidez a cor. parte e01: Solidez da cor à água. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014. Citado na página 62.

ABNT, N. I. .-E. Têxteis – ensaio de solidez da cor. parte e02: Solidez da cor à água do mar. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014b. Citado na página 62.

ABNT, N. I. .-E. Têxteis – ensaios de solidez da cor. parte e04: Solidez da cor ao suor. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014b. Citado na página 62.

ABNT, N. I. .-X. Têxteis – ensaios de solidez da cor. parte x12: Solidez da cor à fricção. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 64.

- ABRAFAS - Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas. Estatísticas. 2019. See <<http://www.abrafas.org.br/site/vitrine-noticias/index/materia/estatisticas-/c/b6e>>. Citado na página 17.
- ABRAMENKO, N. et al. A review of recent advances towards the development of qsar models for toxicity assessment of ionic liquids. Journal of Hazardous Materials, Elsevier, v. 384, p. 121429, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 111 e 119.
- AFROZE, S.; SEN, T.; ANG, M. Agricultural solid wastes in aqueous phase dye adsorption: a review. In: Agricultural wastes: Characteristics, types and management. [S.l.]: Nova Publishers, 2015. p. 169–213. Citado na página 25.
- AGUADO, R. et al. The relevance of the pretreatment on the chemical modification of cellulosic fibers. Cellulose, Springer, v. 26, n. 10, p. 5925–5936, 2019. Citado na página 30.
- AHMADI, R. et al. Assessment of cytotoxicity of choline chloride-based natural deep eutectic solvents against human hek-293 cells: A qsar analysis. Chemosphere, Elsevier, v. 209, p. 831–838, 2018. Citado na página 34.
- AKTEK, T.; MILLAT, A. Salt free dyeing of cotton fiber—a critical review. Int. J. Text. Sci., v. 2, p. 21–33, 2017. Citado na página 30.
- ALAVIANMEHR, M. et al. Experimental and theoretical study of 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid+ alcohol mixtures. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 281, p. 269–279, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 73.
- ALI, S. et al. Cationic starch (q-tac) pre-treatment of cotton fabric: influence on dyeing with reactive dye. Carbohydrate polymers, Elsevier, v. 117, p. 271–278, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- ALLEN, E. H.; GOLDFINGER, G. The change in color of textile samples upon immersion in water. Textile Chemist & Colorist, v. 3, n. 12, 1971. Citado na página 63.
- ALVAREZ, V. H. et al. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate+(water, methanol, or ethanol)}. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 43, n. 7, p. 997–1010, 2011. Citado na página 45.
- ÁLVAREZ, V. H. et al. Vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium for binary systems ester+ a new protic ionic liquid. Ionics, Springer, v. 19, n. 9, p. 1263–1269, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 78.
- ALVIZ, P. L. A.; ALVAREZ, A. J. Comparative life cycle assessment of the use of an ionic liquid ([bmim] br) versus a volatile organic solvent in the production of acetylsalicylic acid. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 168, p. 1614–1624, 2017. Citado na página 31.
- AMDE, M.; LIU, J.-F.; PANG, L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. Environmental science & technology, ACS Publications, v. 49, n. 21, p. 12611–12627, 2015. Citado na página 31.
- ANASTAS P.T., W. J. Green Chemistry: Theory and Practice. [S.l.]: Oxford University Press, 2000. Citado na página 35.

ANDERSON, K. Ionic liquids: An environmentally friendly alternative. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

ANDRADE, R. S. Tingimento têxtil aplicando líquidos iônicos próticos. Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 42, 43, 76 e 79.

ANDRADE, R. S. Líquidos iônicos próticos como meio de tingimento têxtil: ensaios de qualidade tintorial e estudo toxicológico ambiental e humano. Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química, 2017. Citado 13 vezes nas páginas 17, 37, 54, 69, 70, 73, 74, 76, 80, 81, 109, 110 e 129.

ANDRADE, R. S. et al. Rheological study of polyelectrolytic protic ionic liquids. Int. J. Eng. Res. Technol., v. 5, n. 9, p. 419–425, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.

ANDRADE, R. S.; CARRERAS, A.; IGLESIAS, M. Influence of temperature on thermodynamics for binary mixtures of short aliphatic protic ionic liquids. Journal of the Serbian Chemical Society, v. 82, n. 10, p. 1155–1174, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 41, 76, 80 e 81.

ANDRADE, R. S. et al. Sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 8756–8765, 2017. Citado 11 vezes nas páginas 26, 28, 29, 35, 36, 38, 71, 85, 86, 88 e 102.

ANDRADE, R. S. et al. Response to comment on “sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids”. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 7, n. 9, p. 8001–8005, 2019. Citado na página 86.

ANDRADE, R. S. et al. Response to comment on “sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids”. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 7, n. 9, p. 8001–8005, 2019. Citado na página 110.

ANDREAUS, J.; SIDOU, L. F. Comment on “sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids”. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 7, n. 9, p. 7999–8000, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 86 e 89.

ANIYA, M.; IKEDA, M. A model for non-arrhenius ionic conductivity. Nanomaterials, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 6, p. 911, 2019. Citado na página 50.

Anton Paar. DSA 5000. 2020. See <<http://www.rofa.at/rofawien/Leaflets/Apaar/DSA5000.pdf>>. Citado na página 44.

Apparel Views. SUSTAINABLE TEXTILE DYEING AND PROCESSING ONLY WAY FORWARD. 2019. See <<http://www.apparelviews.com/sustainable-textile-dyeing-and-processing-only-way-forward/>>. Citado na página 30.

AQUINO, J. M. et al. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -pbo2 and dsa® anodes. Chemical Engineering Journal, Elsevier, v. 251, p. 138–145, 2014. Citado na página 66.

- ARIVITHAMANI, N.; DEV, V. R. G. Sustainable bulk scale cationization of cotton hosiery fabrics for salt-free reactive dyeing process. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 149, p. 1188–1199, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- ASTM. D5035-95 - Standard Teste Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics. 2019. See <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5035-95.htm>>. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 108.
- AVILÉS, M. et al. Diprotic ammonium succinate ionic liquid in thin film aqueous lubrication and in graphene nanolubricant. Tribology Letters, Springer, v. 67, n. 1, p. 26, 2019. Citado na página 73.
- ALVAREZ, V. H. et al. Brønsted ionic liquids for sustainable processes: synthesis and physical properties. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 55, n. 2, p. 625–632, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 53, 69, 73, 74 e 76.
- BACH, E.; CLEVE, E.; SCHOLLMEYER, E. Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology—an overview. Review of Progress in Coloration and Related Topics, Wiley Online Library, v. 32, n. 1, p. 88–102, 2002. Citado na página 22.
- BARREDO-DAMAS, S. et al. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. Desalination, Elsevier, v. 250, n. 2, p. 623–628, 2010. Citado na página 25.
- BARROS, S.; ANDRADE, R. S.; IGLESIAS, M. Effect of temperature on thermodynamic properties of protic ionic liquids: 2-hydroxy ethylammonium lactate (2-heal)+ short hydroxylic solvent. Int. J. Thermodyn, v. 21, n. 2, p. 70–80, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 29, 41 e 79.
- BAUDOIN, C. et al. Environmental pollutants and skin cancer. Cell biology and toxicology, Springer, v. 18, n. 5, p. 341–348, 2002. Citado na página 110.
- BHARATH, K.; MANJUNATHA, G.; SANTHOSH, K. 5 - failure analysis and the optimal toughness design of sheep–wool reinforced epoxy composites. In: JAWAID, M.; THARIQ, M.; SABA, N. (Ed.). Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. Woodhead Publishing, 2019, (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). p. 97–107. ISBN 978-0-08-102293-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008102293100005X>>. Citado na página 20.
- BHARATHI, K.; RAMESH, S. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. Applied Water Science, Springer, v. 3, n. 4, p. 773–790, 2013. Citado na página 22.
- BHATIA, D. et al. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Taylor & Francis, v. 47, n. 19, p. 1836–1876, 2017. Citado na página 22.
- BHATIA, S. Pollution control in textile industry. [S.l.]: CRC Press, 2017. Citado na página 5.
- BHAVSAR, P. S. et al. Superheated water hydrolyzed keratin: A new application as a foaming agent in foam dyeing of cotton and wool fabrics. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 9150–9159, 2017. Citado na página 63.

BIANCHINI, R. et al. Ionic liquids can significantly improve textile dyeing: an innovative application assuring economic and environmental benefits. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 2303–2308, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 26, 27, 35, 56, 61, 92 e 129.

BICAK, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 116, n. 1, p. 15–18, 2005. Citado na página 73.

BONDI, A. v. van der waals volumes and radii. The Journal of physical chemistry, ACS Publications, v. 68, n. 3, p. 441–451, 1964. Citado na página 48.

BOURBIGOT, S. 2 - flame retardancy of textiles: new approaches. In: HORROCKS, A.; PRICE, D. (Ed.). Advances in Fire Retardant Materials. Woodhead Publishing, 2008, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 9–40. ISBN 978-1-84569-262-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845692629500030>>. Citado na página 19.

BRIZIDO, V. Z. Tingimentos de malhas de algodão cationizadas com 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (chtac). Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018. Citado na página 57.

BRUGGISSER, R. et al. Interference of plant extracts, phytoestrogens and antioxidants with the mtt tetrazolium assay. Planta medica, © Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York, v. 68, n. 05, p. 445–448, 2002. Citado na página 66.

BRUNO, F. d. S. A quarta revolução industrial do setor têxtil e de confecção: a visão de futuro para 2030. [S.l.]: Estação das Letras e Cores, 2017. Citado na página 11.

BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: part 10 the influence of inorganic electrolyte on the wash-off of reactive dyes. Dyes and Pigments, Elsevier, v. 149, p. 652–661, 2018. Citado na página 31.

BURRELL, G. L. et al. Preparation of protic ionic liquids with minimal water content and 15n nmr study of proton transfer. Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 1571–1577, 2010. Citado na página 73.

CAI, Y. et al. Liquid ammonia dyeing of cationic ramie yarn with triazinyl reactive dyes. Cellulose, Springer, v. 21, n. 5, p. 3841–3849, 2014. Citado na página 26.

CAI, Y. et al. Cationic modification of ramie fibers in liquid ammonia. Cellulose, Springer, v. 25, n. 8, p. 4463–4475, 2018. Citado na página 31.

CAMARGO, D. et al. Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids. Journal of Physical Organic Chemistry, Wiley Online Library, v. 29, n. 11, p. 604–612, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 49, 81 e 82.

CAO, L. et al. Using machine learning and quantum chemistry descriptors to predict the toxicity of ionic liquids. Journal of Hazardous Materials, Elsevier, v. 352, p. 17–26, 2018. Citado na página 34.

CARDOZO-FILHO, L. et al. Dyeing of polyethylene terephthalate fibers with a disperse dye in supercritical carbon dioxide. Textile Research Journal, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 84, n. 12, p. 1279–1287, 2014. Citado na página 129.

- Centexbel. Textile Dyeing in Ionic Liquids. 2012. See <<https://www.centexbel.be/en/projects/textile-dyeing-in-ionic-liquids>>. Citado na página 29.
- CESA, F. S.; TURRA, A.; BARUQUE-RAMOS, J. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: a review from textile perspective with a focus on domestic washings. Science of The Total Environment, Elsevier, v. 598, p. 1116–1129, 2017. Citado na página 17.
- Chakrabarti, R. Advancements in Reactive Textile Dyes. Textile School. 2019. See <<https://www.textileschool.com/4713/advancements-in-reactive-textile-dyes/>>. Citado na página 23.
- CHEN, H. 5 - lignocellulose biorefinery product engineering. In: CHEN, H. (Ed.). Lignocellulose Biorefinery Engineering. Woodhead Publishing, 2015. p. 125–165. ISBN 978-0-08-100135-6. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081001356000053>>. Citado na página 19.
- CHEN, H. et al. Enantioselective toxicities of chiral ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium lactate to aquatic algae. Aquatic toxicology, Elsevier, v. 154, p. 114–120, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 32.
- CHEN, H.-L.; BURNS, L. D. Environmental analysis of textile products. Clothing and Textiles Research Journal, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 24, n. 3, p. 248–261, 2006. Citado na página 25.
- CHEN, Y. et al. Surface tension of 50 deep eutectic solvents: effect of hydrogen-bonding donors, hydrogen-bonding acceptors, other solvents, and temperature. Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications, v. 58, n. 28, p. 12741–12750, 2019. Citado na página 51.
- CHEN, Z. et al. Effect of cation alkyl chain length on surface forces and physical properties in deep eutectic solvents. Journal of colloid and interface science, Elsevier, v. 494, p. 373–379, 2017. Citado na página 51.
- CHENG, S. et al. The relation between molecular dynamics and configurational entropy in room temperature ionic liquids: Test of adam–gibbs model. The Journal of Chemical Physics, AIP Publishing LLC, v. 152, n. 9, p. 091101, 2020. Citado na página 81.
- CHOUDHURY, A. K. R. Green chemistry and the textile industry. Textile Progress, Taylor & Francis, v. 45, n. 1, p. 3–143, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- CHOUDHURY, I. A.; HASHMI, S. Encyclopedia of renewable and sustainable materials. [S.l.]: Elsevier, 2020. Citado na página 18.
- CHRISTIE, R. Colour chemistry. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2014. Citado na página 22.
- CHUNG, Y.-C.; CHEN, C.-Y. Degradation of azo dye reactive violet 5 by tio 2 photocatalysis. Environmental Chemistry Letters, Springer, v. 7, n. 4, p. 347–352, 2009. Citado na página 25.

- CIECHAŃSKA, D.; WESOŁOWSKA, E.; WAWRO, D. 1 - an introduction to cellulosic fibres. In: EICHHORN, S. et al. (Ed.). Handbook of Textile Fibre Structure. Woodhead Publishing, 2009, (Woodhead Publishing Series in Textiles, v. 2). p. 3–61. ISBN 978-1-84569-730-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845697303500019>>. Citado na página 19.
- CNI - Confederação Nacional da Indústria, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade. 2017. Citado na página 8.
- COSTA, S. P. et al. Environmental impact of ionic liquids: recent advances in (eco) toxicology and (bio) degradability. ChemSusChem, Wiley Online Library, v. 10, n. 11, p. 2321–2347, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 67.
- COTA, I. et al. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 111, n. 43, p. 12468–12477, 2007. Citado na página 74.
- DAS, A. 3 - testing and statistical quality control in textile manufacturing. In: MAJUMDAR, A. et al. (Ed.). Process Control in Textile Manufacturing. Woodhead Publishing, 2013, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 41–78. ISBN 978-0-85709-027-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090270500035>>. Citado na página 109.
- DAS, R. N.; ROY, K. Predictive modeling studies for the ecotoxicity of ionic liquids towards the green algae *scenedesmus vacuolatus*. Chemosphere, Elsevier, v. 104, p. 170–176, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 119.
- DEARDEN, J. C. The history and development of quantitative structure-activity relationships (qsars). In: Oncology: breakthroughs in research and practice. [S.l.]: IGI Global, 2017. p. 67–117. Citado na página 34.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 167, n. 1-3, p. 1–9, 2009. Citado na página 25.
- DESORE, A.; NARULA, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. Environment, development and sustainability, Springer, v. 20, n. 4, p. 1439–1459, 2018. Citado na página 5.
- DIAS, R. M.; SOSA, F. H.; COSTA, M. C. da. Dissolution of lignocellulosic biopolymers in ethanolamine-based protic ionic liquids. Polymer Bulletin, Springer, v. 77, n. 7, p. 3637–3656, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.
- DONG, Z. Q. Influence of ionic liquids on the sorption of acid dyes by nylon fibers. In: TRANS TECH PUBL. Advanced Materials Research. [S.l.], 2011. v. 175, p. 602–607. Citado na página 27.
- Earle, M.J., Seddon, K.R. . Dyeing Process in Ionic Liquid Solvents. 2009. WO Patent 2009024766 A2. Citado na página 29.

- EGOROVA, K. S.; ANANIKOV, V. P. Toxicity of ionic liquids: eco (cyto) activity as complicated, but unavoidable parameter for task-specific optimization. *ChemSusChem*, WILEY-VCH Verlag Weinheim, v. 7, n. 2, p. 336–360, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 121.
- EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 2017. Citado na página 32.
- EGOROVA, K. S. et al. Cytotoxic activity of salicylic acid-containing drug models with ionic and covalent binding. *ACS medicinal chemistry letters*, ACS Publications, v. 6, n. 11, p. 1099–1104, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 116.
- EKINS, S. *Computational toxicology: risk assessment for pharmaceutical and environmental chemicals*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. v. 1. Citado na página 112.
- EL-KASHOUTI, M.; ELHADAD, S.; ABDEL-ZAHER, K. Printing technology on textile fibers. *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*, National Information and Documentation Centre (NIDOC), Academy of Scientific . . . , v. 16, n. 2, p. 129–138, 2019. Citado na página 19.
- El Mogahzy, Y. 8 - structure, characteristics and types of fiber for textile product design. In: El Mogahzy, Y. (Ed.). *Engineering Textiles*. Woodhead Publishing, 2009, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 208–239. ISBN 978-1-84569-048-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845690489500089>>. Citado na página 20.
- EL-NAGAR, R. et al. Rheological and physical properties of ionic liquids with ammonium cations as synthetic lubricants. *Egyptian Journal of Chemistry*, National Information and Documentation Centre (NIDOC), Academy of Scientific . . . , v. 61, n. 2, p. 349–360, 2018. Citado na página 75.
- ELMOGAHZY, Y. *Engineering textiles: Integrating the design and manufacture of textile products*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019. Citado na página 93.
- ELMORE, S. Apoptosis: a review of programmed cell death. *Toxicologic pathology*, Sage Publications, v. 35, n. 4, p. 495–516, 2007. Citado na página 111.
- ERDOGAN, U. H.; SEKI, Y.; SELLI, F. 9 - wool fibres. In: KOZIŁOWSKI, R. M.; MACKIEWICZ-TALARCYK, M. (Ed.). *Handbook of Natural Fibres (Second Edition)*. Second edition. Woodhead Publishing, 2020, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 257–278. ISBN 978-0-12-818398-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128183984000116>>. Citado na página 19.
- FAN, C. et al. Effective tuning guanidinium ionic liquid as greener solvent for fast and sensitive determination of auxin herbicides. *Microchemical Journal*, Elsevier, v. 144, p. 73–82, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 67, 115 e 119.
- FARAHANI, S. R.; SOHRABI, M. R.; GHASEMI, J. B. A detailed structural study of cytotoxicity effect of ionic liquids on the leukemia rat cell line ipc-81 by three dimensional quantitative structure toxicity relationship. *Ecotoxicology and environmental safety*, Elsevier, v. 158, p. 256–265, 2018. Citado na página 34.

- FARRELL, M. J. Sustainable cotton dyeing. 2011. Citado na página 31.
- Federação das Indústrias do Estado da Bahia (FIEB). Serviço de Apoio ao Investidor, Estudo Setorial - Têxtil na Bahia,. 2017. See <<http://www.fieb.org.br/midia/2017/6/ESTUDOSSETORIALCINTEXTIL.PDF>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 12.
- FERRAZ, R. et al. Antitumor activity of ionic liquids based on ampicillin. *ChemMedChem*, v. 10, n. 9, p. 1480–1483, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 67, 114, 116, 119 e 127.
- FRADE, R. F. et al. Toxicological evaluation of magnetic ionic liquids in human cell lines. *Chemosphere*, Elsevier, v. 92, n. 1, p. 100–105, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 116.
- FU, S. et al. Influence of liquor ratio and amount of dyestuff in producing ultradeep black dyeing using mercerised and cationised cotton. *Coloration Technology*, Wiley Online Library, v. 132, n. 3, p. 232–237, 2016. Citado na página 31.
- GACIÑO, F. M. et al. Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and two tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modelling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 62, p. 162–169, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.
- GAJARDO-PARRA, N. F. et al. Physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and excess properties of their pseudo-binary mixtures with 1-butanol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 133, p. 272–284, 2019. Citado na página 51.
- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 266, n. 1-2, p. 195–201, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.
- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 55, n. 5, p. 1274–1290, 2009. Citado na página 53.
- GAYOL, A. et al. Temperature dependence on refractive indexes of protic ionic liquids. In: *Conference Paper, COBEQ*. [S.l.: s.n.], 2010. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 75.
- GAZZOLA, P. et al. Trends in the fashion industry. the perception of sustainability and circular economy: A gender/generation quantitative approach. *Sustainability*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 7, p. 2809, 2020. Citado na página 8.
- GHAEDI, H. et al. The study on temperature dependence of viscosity and surface tension of several phosphonium-based deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 241, p. 500–510, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51 e 81.
- GHALY, A. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol*, v. 5, n. 1, p. 1–19, 2014. Citado na página 25.
- GHANEM, O. B. et al. Effect of imidazolium-based ionic liquids on bacterial growth inhibition investigated via experimental and qsar modelling studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 297, p. 198–206, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 119, 121, 123 e 127.

- GHANEM, O. B. et al. Study of the antimicrobial activity of cyclic cation-based ionic liquids via experimental and group contribution qsar model. Chemosphere, Elsevier, v. 195, p. 21–28, 2018. Citado na página 121.
- GHATEE, M. H.; BAHRAMI, M.; KHANJARI, N. Measurement and study of density, surface tension, and viscosity of quaternary ammonium-based ionic liquids ([n222 (n)] tf2n). The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 65, p. 42–52, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.
- GHATEE, M. H. et al. A functionalized high-surface-energy ammonium-based ionic liquid: experimental measurement of viscosity, density, and surface tension of (2-hydroxyethyl) ammonium formate. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 57, n. 8, p. 2095–2101, 2012. Citado na página 73.
- GHATEE, M. H.; ZARE, M. Power-law behavior in the viscosity of ionic liquids: Existing a similarity in the power law and a new proposed viscosity equation. Fluid phase equilibria, Elsevier, v. 311, p. 76–82, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 81.
- GHATEE, M. H. et al. Temperature-dependent density and viscosity of the ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium iodides: experiment and molecular dynamics simulation. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 55, n. 9, p. 3084–3088, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 81.
- GHATEE, M. H. et al. Temperature dependence of viscosity and relation with the surface tension of ionic liquids. Fluid Phase Equilibria, Elsevier, v. 291, n. 2, p. 188–194, 2010. Citado 11 vezes nas páginas 15, 19, 45, 48, 49, 52, 81, 82, 83, 85 e 126.
- GHOUL, Y. E. et al. Improved dyeability of polypropylene fabrics finished with β -cyclodextrin–citric acid polymer. Polymer journal, Nature Publishing Group, v. 42, n. 10, p. 804–811, 2010. Citado na página 14.
- GOMES, E. S. et al. Síntese e aplicação de corantes têxteis. In: Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica (CONNEPI). [S.l.: s.n.], 2010. Citado na página 56.
- GONZALEZ, C. et al. Temperature influence on refractive indices and isentropic compressibilities of alcohol (c2–c4)+ olive oil mixtures. Journal of food engineering, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 29–40, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 126.
- GOVINDA, V. et al. Temperature effect on the molecular interactions between two ammonium ionic liquids and dimethylsulfoxide. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 164, n. 3, p. 218–225, 2011. Citado na página 73.
- GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. Chemical reviews, ACS Publications, v. 108, n. 1, p. 206–237, 2008. Citado na página 29.
- GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: evolving structure–property relationships and expanding applications. Chemical reviews, ACS Publications, v. 115, n. 20, p. 11379–11448, 2015. Citado na página 29.
- GREAVES, T. L. et al. Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 110, n. 45, p. 22479–22487, 2006. Citado na página 73.

GRISHANOV, S. 2 - structure and properties of textile materials. In: CLARK, M. (Ed.). Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Woodhead Publishing, 2011, (Woodhead Publishing Series in Textiles, v. 1). p. 28–63. ISBN 978-1-84569-695-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500027>>. Citado na página 20.

GRZONKOWSKA, M. et al. How the structure of ionic liquid affects its toxicity to vibrio fischeri? Chemosphere, Elsevier, v. 159, p. 199–207, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 123.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química nova, SciELO Brasil, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Citado na página 24.

GUPTA, S.; BASANT, N.; SINGH, K. P. Nonlinear qsar modeling for predicting cytotoxicity of ionic liquids in leukemia rat cell line: an aid to green chemicals designing. Environmental Science and Pollution Research, Springer, v. 22, n. 16, p. 12699–12710, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 34.

HA, S.; SEIDLE, T.; LIM, K.-M. Act on the registration and evaluation of chemicals (k-reach) and replacement, reduction or refinement best practices. Environmental health and toxicology, Korean Society of Environmental Health and Toxicology & Korea Society for . . . , v. 31, 2016. Citado na página 110.

HAGHBAKHSR, R. et al. A general model for the surface tensions of deep eutectic solvents. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, p. 112972, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.

HANBING, W.; HAASE, H.; MAHLTIG, B. Cationic pretreatment for reactive dyeing of cotton and its simultaneous antibacterial functionalisation. Tekstilec, v. 63, n. 1, 2020. Citado na página 31.

HANDY, S. Progress and developments in ionic liquids. 2017. Citado na página 50.

HANNAN, M. A. et al. Scope of sustainable pretreatment of cotton knit fabric avoiding major chemicals. Journal of Natural Fibers, Taylor & Francis, 2018. Citado na página 30.

HARRIS, K. R. et al. Transport properties of n-butyl-n-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 56, n. 12, p. 4672–4685, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 95, p. 30–44, 2015. Citado na página 31.

HAUSER, P. J.; TABBA, A. H. Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a cationised cotton. Coloration Technology, Wiley Online Library, v. 117, n. 5, p. 282–288, 2001. Citado na página 30.

HAYYAN, M. et al. In vitro and in vivo toxicity profiling of ammonium-based deep eutectic solvents. PloS one, Public Library of Science, v. 10, n. 2, p. e0117934, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 114.

- HEREK, L. C. et al. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. Ceramics International, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 951–959, 2012. Citado na página 25.
- HILLER, K.; KOZAR, J. Introduction to special issue on sustainability and the triple bottom line within the global clothing and textiles industry. Fashion and Textiles, v. 4, 12 2017. Citado na página 7.
- HINKS, D.; RASHAD, M.; EL-SHAFAI, A. Towards a universal dye class for printing on multiple substrates. Coloration technology, Wiley Online Library, v. 119, n. 2, p. 70–75, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 99.
- HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. Ionic liquids. Clean products and processes, Springer, v. 1, n. 4, p. 223–236, 1999. Citado na página 26.
- HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. Journal of environmental management, Elsevier, v. 182, p. 351–366, 2016. Citado na página 25.
- HOSSAIN, M. S. et al. Reuse of textile mill etp sludge in environmental friendly bricks–effect of gamma radiation. Radiation Physics and Chemistry, Elsevier, v. 151, p. 77–83, 2018. Citado na página 5.
- HOSSEINI, S. et al. On the properties and structure of 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 249, p. 233–244, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 73.
- HOSSEINI, S.; HOSSEINIAN, A.; APARICIO, S. An experimental and theoretical study on 2-hydroxyethylammonium acetate ionic liquid. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 284, p. 271–281, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 51, 53, 73 e 74.
- HUNGER, K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado na página 15.
- HUSAIN, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review. Critical reviews in biotechnology, Taylor & Francis, v. 26, n. 4, p. 201–221, 2006. Citado na página 22.
- HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 198, p. 806–819, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 24.
- HWANG, J.-h. et al. Investigation of dermal toxicity of ionic liquids in monolayer-cultured skin cells and 3d reconstructed human skin models. Toxicology in Vitro, Elsevier, v. 46, p. 194–202, 2018. Citado na página 32.
- IBRAHIM, R. K. et al. Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 276, p. 794–800, 2019. Citado na página 51.
- IGLESIAS, M. et al. Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. Chemical Engineering Journal, Elsevier, v. 162, n. 2, p. 802–808, 2010. Citado 8 vezes nas páginas 51, 53, 69, 73, 74, 76, 78 e 80.

- IGLESIAS, M. et al. Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammonium formate (2-HEAF)+ short hydroxylic solvents}. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 119–133, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 78.
- IKEDA, M.; ANIYA, M. Elastic properties and activation energy profiles of viscosity in ge–se system across the glass-transition range. Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier, v. 431, p. 52–56, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 50.
- IRFAN, M. et al. Low liquor dyeing of cotton fabric with reactive dye by an eco-friendly technique. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 197, p. 1480–1487, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 87.
- IZADIYAN, P.; FATEMI, M.; IZADIYAN, M. Elicitation of the most important structural properties of ionic liquids affecting ecotoxicity in limnic green algae; a qsar approach. Ecotoxicology and environmental safety, Elsevier, v. 87, p. 42–48, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 121.
- JIN, H. et al. Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with various anions and the bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion with various cations. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 81–92, 2008. Citado na página 49.
- JING, L. et al. Electrospun polyacrylonitrile–ionic liquid nanofibers for superior pm2. 5 capture capacity. ACS applied materials & interfaces, ACS Publications, v. 8, n. 11, p. 7030–7036, 2016. Citado na página 29.
- JOHNSTON, H. J. et al. Evaluating the uptake and intracellular fate of polystyrene nanoparticles by primary and hepatocyte cell lines in vitro. Toxicology and applied pharmacology, Elsevier, v. 242, n. 1, p. 66–78, 2010. Citado na página 32.
- JORDAN, A.; GATHERGOOD, N. Biodegradation of ionic liquids—a critical review. Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 22, p. 8200–8237, 2015. Citado na página 33.
- JORGE, L. R. et al. Non-invasive transdermal delivery of human insulin using ionic liquids: In vitro studies. Frontiers in Pharmacology, Frontiers, v. 11, p. 243, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 115.
- JÚNIOR, B. d. O. M. Setor têxtil. Banco do Nordeste do Brasil, 2020. Citado na página 8.
- Junior, Biagio de Oliveira Mendes. Setor têxtil. caderno setorial etene, ano 2, v. 16. banco do nordeste. In: . [S.l.: s.n.], 2017. See <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/2509338/textil_16_2017%28V2%29.pdf/063d7521-342f-e81e-232a-e251964fa1c3>. Citado 4 vezes nas páginas 7, 8, 9 e 10.
- Junior, Biagio de Oliveira Mendes. Setor Têxtil. Caderno Setorial ETENE, ano 4, n. 101. 2019. See <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/6132087/101_Textil.pdf/96bf5a85-2f64-43cf-2885-e603fc83f2db>. Citado na página 10.
- KANTOUCH, A. et al. Antimicrobial finishing of wool fabric using ionic liquids. Journal of The Textile Institute, Taylor & Francis, v. 104, n. 4, p. 363–369, 2013. Citado na página 27.

- KESKIN, S. et al. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. The Journal of Supercritical Fluids, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 150–180, 2007. Citado na página 26.
- KHALIL-ABAD, M. S.; YAZDANSHENAS, M. E.; NATEGHI, M. R. Effect of cationization on adsorption of silver nanoparticles on cotton surfaces and its antibacterial activity. Cellulose, Springer, v. 16, n. 6, p. 1147–1157, 2009. Citado na página 31.
- KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. Biotechnology Advances, Elsevier, v. 33, n. 8, p. 1697–1714, 2015. Citado na página 25.
- KHATRI, J. et al. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. Chemical Engineering Journal, Elsevier, v. 348, p. 67–73, 2018. Citado na página 66.
- kimak. Equipamento AT1-SW destinado ao tingimento têxtil, utilizado para testes de laboratório. 2020. See <<https://www.kimak.com.br/maquinas-laboratorio/>>. Citado na página 60.
- KOH, J. Dyeing with disperse dyes. Textile dyeing, chapter, v. 10, p. 195–220, 2011. Citado na página 22.
- KULHAVY, J. et al. Influence of temperature on thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxy diethylammonium lactate (2-hdeal)+ short hydroxylic solvents. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 213, p. 92–106, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 29, 37, 41 e 127.
- KUMAR, H.; KAUR, G. et al. Influence of tetra ethyl ammonium bromide (c2h5) 4nbr on the aggregation behavior of surface active ionic liquid 1-tetradecyl-3-methylimidazolium bromide [c14mim][br]. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, p. 113431, 2020. Citado na página 53.
- KUMAR, H.; KAUR, G. et al. Influence of tetra ethyl ammonium bromide (c2h5) 4nbr on the aggregation behavior of surface active ionic liquid 1-tetradecyl-3-methylimidazolium bromide [c14mim][br]. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, p. 113431, 2020. Citado na página 53.
- KURNIA, K.; WILFRED, C.; MURUGESAN, T. Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 517–521, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.
- KURNIA, K. A. et al. Density and excess molar volume of the protic ionic liquid bis (2-hydroxyethyl) ammonium acetate with alcohols. Journal of solution chemistry, Springer, v. 40, n. 3, p. 470–480, 2011. Citado na página 41.
- KURNIA, K. A. et al. 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, Springer, v. 40, n. 5, p. 818–831, 2011. Citado na página 41.

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, ACS Publications, v. 56, n. 1, p. 79–83, 2011. Citado na página 41.

KURNIA, K. A. et al. Densities, refractive indices and excess molar volumes for binary mixtures of protic ionic liquids with methanol at $t= 293.15$ to 313.15 k. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 159, n. 3, p. 211–219, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 41, 53, 73 e 74.

KWOK, W.; XIN, J.; CHONG, T. Environmental compliance for hong kong textile dyeing industry. Research Journal of Textile and Apparel, Emerald Group Publishing Limited, 1999. Citado na página 127.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. Colour PROCESSOS QUÍMICOS TÊXTEIS Tingimento Têxtil. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2008. III. Citado na página 22.

LANGE, C. R. et al. Estudo das condições operacionais do processo de tingimento de fibra mista acrílico/algodão em bobina cruzada. Florianópolis, SC, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 13, 21 e 54.

LAPEÑA, D. et al. The nades glyceline as a potential green solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 128, p. 164–172, 2019. Citado na página 51.

LATIF, W. et al. Study of mechanical and comfort properties of modal with cotton and regenerated fibers blended woven fabrics. Journal of Natural Fibers, Taylor & Francis, v. 16, n. 6, p. 836–845, 2019. Citado na página 65.

LAU, L.; FAN, J. 13 - laundry performance of fabrics and garments. In: FAN, J.; HUNTER, L. (Ed.). Engineering Apparel Fabrics and Garments. Woodhead Publishing, 2009, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 339–360. ISBN 978-1-84569-134-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691349500139>>. Citado na página 109.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Biotechnology Research and Innovation, Elsevier, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019. Citado na página 66.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. Bioresource technology, Elsevier, v. 277, p. 157–170, 2019. Citado na página 5.

LIU, Q.-S. et al. Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of pyridinium-based hydrophobic ionic liquids. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 66, p. 88–94, 2013. Citado na página 50.

LIU, X. et al. Carboxylate ionic liquids combining low cytotoxicity toward hepg2 cell and high separation efficiency for bioactive molecules. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 5, n. 2, p. 1974–1981, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 67, 114 e 119.

- LIU, Z.-T. et al. Study on the cationic modification and dyeing of ramie fiber. Cellulose, Springer, v. 14, n. 4, p. 337–345, 2007. Citado na página [31](#).
- LOSETTY, V.; SIVAPRAGASAM, M.; WILFRED, C. Recent advances and thermophysical properties of acetate-based protic ionic liquids. Chem Sci, v. 7, n. 2, p. 1–7, 2016. Citado na página [73](#).
- LOVELAND, B. et al. Validation of the mtt dye assay for enumeration of cells in proliferative and antiproliferative assays. Biochemistry international, v. 27, n. 3, p. 501–510, 1992. Citado na página [66](#).
- LU, X. et al. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. Desalination, Elsevier, v. 258, n. 1-3, p. 229–232, 2010. Citado na página [5](#).
- LUCATO, W. C.; SANCHES, A. G. d. O.; LOGIUDICE, R. Proposing a model for international technology in brazil. International Journal of Innovation and Technology Management, World Scientific, v. 16, n. 07, p. 1950049, 2019. Citado na página [8](#).
- LUIS, P.; GAREA, A.; IRABIEN, A. Quantitative structure–activity relationships (qsars) to estimate ionic liquids ecotoxicity ec50 (vibrio fischeri). Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 152, n. 1-3, p. 28–33, 2010. Citado 2 vezes nas páginas [68](#) e [121](#).
- MA, S. et al. Predicting the ecotoxicity of ionic liquids towards vibrio fischeri using genetic function approximation and least squares support vector machine. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 283, p. 591–598, 2015. Citado 2 vezes nas páginas [119](#) e [121](#).
- MA, W. et al. Salt-free dyeing of modified cotton through graft polymerization with highly enhanced dye fixation and good strength properties. Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 2, p. 462, 2020. Citado na página [107](#).
- MA, W. et al. Combinative scouring, bleaching, and cationization pretreatment of greige knitted cotton fabrics for facilely achieving salt-free reactive dyeing. Molecules, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 22, n. 12, p. 2235, 2017. Citado na página [30](#).
- MACÁRIO, I. et al. Cytotoxicity profiling of deep eutectic solvents to human skin cells. Scientific reports, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019. Citado 2 vezes nas páginas [67](#) e [115](#).
- MACLEOD, D. On a relation between surface tension and density. Transactions of the Faraday Society, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. July, p. 38–41, 1923. Citado na página [52](#).
- MALLAMACE, F. et al. Transport properties of glass-forming liquids suggest that dynamic crossover temperature is as important as the glass transition temperature. Proceedings of the National Academy of Sciences, National Acad Sciences, v. 107, n. 52, p. 22457–22462, 2010. Citado 2 vezes nas páginas [49](#) e [81](#).
- MCHAWEH, A. et al. A simplified method for calculating saturated liquid densities. Fluid phase equilibria, Elsevier, v. 224, n. 2, p. 157–167, 2004. Citado 2 vezes nas páginas [46](#) e [125](#).

- MEHRKESH, A.; KARUNANITHI, A. T. Life-cycle perspectives on aquatic ecotoxicity of common ionic liquids. Environmental science & technology, ACS Publications, v. 50, n. 13, p. 6814–6821, 2016. Citado na página 32.
- MEINDERSMA, W. G.; ACKER, T. van; HAAN, A. B. de. Physical properties of 3-methyl-n-butylpyridinium tricyanomethanide and ternary lle data with an aromatic and an aliphatic hydrocarbon at $t=(303.2 \text{ and } 328.2) \text{ k}$ and $p= 0.1 \text{ mpa}$. Fluid phase equilibria, Elsevier, v. 307, n. 1, p. 30–38, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.
- MEKSI, N.; MOUSSA, A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 161, p. 105–126, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 25, 27 e 129.
- MESQUITA, L. M. de S. et al. Ionic liquid-high performance extractive approach to recover carotenoids from bactris gasipaes fruits. Green Chemistry, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 9, p. 2380–2391, 2019. Citado na página 73.
- MESSALI, M. et al. New pyridazinium-based ionic liquids: An eco-friendly ultrasound-assisted synthesis, characterization and biological activity. South African Journal of Chemistry, The South African Chemical Institute, v. 68, p. 219–225, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 67, 114 e 127.
- MESSALI, M. et al. Synthesis, characterization, and pom analysis of novel bioactive imidazolium-based ionic liquids. Medicinal Chemistry Research, Springer, v. 24, n. 4, p. 1387–1395, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 114.
- MJALLI, F. S. et al. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. Fluid Phase Equilibria, Elsevier, v. 448, p. 30–40, 2017. Citado na página 51.
- MONTALBÁN, M. G. et al. Predicting density and refractive index of ionic liquids. Ionic Liquids: Progress and Developments in, BoD–Books on Demand, p. 339, 2017. Citado na página 53.
- MONTALBÁN, M. G. et al. Assessing chemical toxicity of ionic liquids on vibrio fischeri: Correlation with structure and composition. Chemosphere, Elsevier, v. 155, p. 405–414, 2016. Citado na página 119.
- MOOSAVI, M. et al. Transport properties of short alkyl chain length dicationic ionic liquids the effects of alkyl chain length and temperature. Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications, v. 55, n. 33, p. 9087–9099, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 81.
- MORTON, M. D.; HAMER, C. K. Ionic liquids—the beginning of the end or the end of the beginning?—a look at the life of ionic liquids through patent claims. Separation and Purification Technology, Elsevier, v. 196, p. 3–9, 2018. Citado na página 26.
- MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. Journal of immunological methods, Citeseer, v. 65, n. 1-2, p. 55–63, 1983. Citado na página 66.
- MOUSAZADEH, M.; FARAMARZI, E. Corresponding states theory for the prediction of surface tension of ionic liquids. Ionics, Springer, v. 17, n. 3, p. 217–222, 2011. Citado na página 52.

- MUSALE, S. P. et al. Density and speed-of-sound measurements for dilute binary mixtures of diethylammonium-based protic ionic liquids with water. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 63, n. 6, p. 1859–1876, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 75.
- MUSIAŁ, M. et al. Pyrrolidinium-based ionic liquids as sustainable media in heat-transfer processes. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 11024–11033, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 116.
- MUTHU, S. S. Sustainability in the Textile Industry. [S.l.]: Springer, 2017. Citado na página 5.
- NAMBELA, L.; HAULE, L. V.; MGANI, Q. A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. Journal of Cleaner Production, Elsevier, v. 246, p. 119036, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 23.
- NASCIMENTO, A. D. et al. Thermophysical properties of diethylammonium (acetate+water) mixtures at different temperatures. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, p. 106093, 2020. Citado na página 73.
- NBR-ISO, A. 105-c10têxteis – ensaios de solidez a cor. parte c10: Solidez da cor à lavagem com sabão ou sabão e barrilha. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. Citado na página 62.
- NOBBS, J. H. Kubelka—munk theory and the prediction of reflectance. Review of Progress in Coloration and Related Topics, Wiley Online Library, v. 15, n. 1, p. 66–75, 1985. Citado na página 62.
- NTULI, F. et al. Characterization of effluent from textile wet finishing operations. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE. [S.l.], 2009. Citado na página 5.
- OLCZYK, J. et al. The eco-modification of textiles using enzymatic pretreatment and new organic uv absorbers. Autex Research Journal, Sciendo, v. 1, n. ahead-of-print, 2020. Citado na página 30.
- OLIVEIRA, M. V. et al. (eco) toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. Chemosphere, Elsevier, v. 147, p. 460–466, 2016. Citado na página 32.
- OPWIS, K. et al. Dyeing of m-aramid fibers in ionic liquids. Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 8, p. 1824, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 104.
- PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Current status of textile industry wastewater management and research progress in malaysia: a review. Clean–Soil, Air, Water, Wiley Online Library, v. 41, n. 8, p. 751–764, 2013. Citado na página 5.
- PATINO, A. et al. Surface and bulk cotton fibre modifications: plasma and cationization. influence on dyeing with reactive dye. Cellulose, Springer, v. 18, n. 4, p. 1073–1083, 2011. Citado na página 31.
- Pelissaro, D. Relatório de estágio supervisionado realizado no setor laboratório químico da empresa têxtil Renauxview S.A. 2009. See <http://www.bc.furb.br/docs/RE/2009/347256_1_1.pdf>. Citado na página 56.

- PENTTILÄ, A. et al. A comprehensive thermodynamic study of heat stable acetic acid salt of monoethanolamine. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, v. 22, p. 313–324, 2014. Citado na página 73.
- PERAN, J. et al. Oxygen plasma pretreatment improves dyeing and antimicrobial properties of wool fabric dyed with natural extract from pomegranate peel. Coloration Technology, Wiley Online Library, v. 136, n. 2, p. 177–187, 2020. Citado na página 31.
- PEREIRA, G. d. S. Materiais e processos têxteis. IFSC Campus Araranguá, 2009. Citado na página 13.
- PERIC, B. et al. Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids. Environmental Toxicology and Chemistry, Wiley Online Library, v. 30, n. 12, p. 2802–2809, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 35.
- PERIC, B. et al. (eco) toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 261, p. 99–105, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 35.
- PERIC, B. et al. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. Chemosphere, Elsevier, v. 108, p. 418–425, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 67.
- PERIC, B. et al. Quantitative structure–activity relationship (qsar) prediction of (eco) toxicity of short aliphatic protic ionic liquids. Ecotoxicology and Environmental Safety, Elsevier, v. 115, p. 257–262, 2015. Citado 6 vezes nas páginas 29, 32, 34, 35, 111 e 112.
- PINHEIRO, R. S. et al. Density, viscosity and excess properties of binary mixtures of protic ionic liquid (2-hdeaf, 2-hdeaa)+ water at different temperatures. Brazilian Journal of Chemical Engineering, SciELO Brasil, v. 35, n. 2, p. 383–394, 2018. Citado na página 74.
- PINKERT, A. et al. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 11, p. 5136–5143, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.
- PONNUSAMI, V.; SRIVASTAVA, S. Studies on application of teak leaf powders for the removal of color from synthetic and industrial effluents. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 169, n. 1-3, p. 1159–1162, 2009. Citado na página 5.
- Qingdao University. Dyeing Method of Reactive Dye Containing Ionic Liquid. 2020. CN Patent 102493222 A. Citado na página 28.
- RADOŠEVIĆ, K. et al. In vitro cytotoxicity assessment of imidazolium ionic liquids: Biological effects in fish channel catfish ovary (cco) cell line. Ecotoxicology and environmental safety, Elsevier, v. 92, p. 112–118, 2013. Citado na página 32.
- RAI, H. S. et al. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Critical reviews in environmental science and technology, Taylor & Francis, v. 35, n. 3, p. 219–238, 2005. Citado na página 25.

- RAJASIMMAN, M.; BABU, S. V.; RAJAMOCHAN, N. Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor–start-up, parameter optimization and performance analysis. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Elsevier, v. 72, p. 171–181, 2017. Citado na página 25.
- RAMASANY, R.; AHMED, H. A. M.; KARTHIK, S. S. Development of microbial consortium for the biodegradation and biodecolorization of textile effluents. Journal of Urban and Environmental Engineering, JSTOR, v. 6, n. 1, p. 36–41, 2012. Citado na página 5.
- RANI, B. et al. Resolution to provide safe drinking water for sustainability of future perspectives. Res. J. Chem. Environ. Sci, Citeseer, v. 1, p. 50–54, 2013. Citado na página 25.
- RAVAZZANO, C. et al. Volumetric and acoustic study of a short protic ionic liquids binary mixture: 2-hydroxy ethyl ammonium formate (2-heaf)+ 2-hydroxy diethyl ammonium acetate (2-hdeaa). International Journal of Thermodynamics, v. 19, n. 4, 2016. Citado na página 69.
- REBENFELD, L. Chapter vi - fibers and fibrous materials. In: CHATTERJEE, P.; GUPTA, B. (Ed.). Absorbent Technology. Elsevier, 2002, (Textile Science and Technology, v. 13). p. 199–232. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920408302800093>>. Citado na página 20.
- REID, J. E. et al. Green profiling of aprotic versus protic ionic liquids: Synthesis and microbial toxicity of analogous structures. Sustainable Chemistry and Pharmacy, Elsevier, v. 7, p. 17–26, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- REMSING, R. C. et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a 13 c and 35/37 cl nmr relaxation study on model systems. Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, n. 12, p. 1271–1273, 2006. Citado na página 26.
- REN, Y. et al. Influence of dbd plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto uhmwpe fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties. Applied Surface Science, Elsevier, v. 396, p. 1571–1579, 2017. Citado na página 30.
- RIBEIRO, F. et al. Alternative sustainable dyeing of textiles with ionic liquid. integrating cleaner production into sustainability strategies. In: 4th International Workshop Advances in Cleaner Production. [S.l.: s.n.], 2013. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- Ricardo, J. Revista Têxtil. 2017. See <https://issuu.com/jessicaricardo/docs/revista_t_xtil>. Citado na página 17.
- RIDDICK, J. A.; BUNGER, W. B.; SAKANO, T. K. Organic solvents: physical properties and methods of purification. John Wiley and Sons, New York, NY, 1986. Citado na página 43.
- ROMÃO, G. Estudo de segurança de líquidos iônicos próticos à saúde humana: uma alternativa aos solventes convencionais. Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 67, 114, 115 e 116.

RONG, L.; FENG, G. Dyeing properties of pech-amine cationized cotton with acid dyes. Journal of applied polymer science, Wiley Online Library, v. 100, n. 4, p. 3302–3306, 2006. Citado na página 31.

ROY, K.; DAS, R. N. Qstr with extended topochemical atom (eta) indices. 16. development of predictive classification and regression models for toxicity of ionic liquids towards daphnia magna. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 254, p. 166–178, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 111 e 119.

ROY, K.; KAR, S.; DAS, R. N. Understanding the basics of QSAR for applications in pharmaceutical sciences and risk assessment. [S.l.]: Academic press, 2015. Citado na página 34.

RUPP, A. et al. Size matters! on the way to ionic liquid systems without ion pairing. Chemistry—A European Journal, Wiley Online Library, v. 20, n. 31, p. 9794–9804, 2014. Citado na página 50.

RYBINSKA, A. et al. Filling environmental data gaps with qspr for ionic liquids: modeling n-octanol/water coefficient. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 303, p. 137–144, 2016. Citado na página 121.

RYM, M.; FAROUK, M.; BECHIR, E. M. Dyeing properties of cationized and non-cationized cotton fabrics dyed with vitis vinifera l. leaves extract. The Journal of The Textile Institute, Taylor & Francis, v. 107, n. 4, p. 525–530, 2016. Citado na página 31.

SAFAROV, J. et al. Viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate over a wide range of temperature and vogel–tamman–fulcher model. Physics and Chemistry of Liquids, Taylor & Francis, v. 56, n. 6, p. 703–717, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.

SAFAVI, A. et al. Interaction of anionic dyes and cationic surfactants with ionic liquid character. Journal of colloid and interface science, Elsevier, v. 322, n. 1, p. 274–280, 2008. Citado na página 87.

SANTANA, C. M. Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O3-H2O2/UV e foto-Fenton. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.

SANTOS, D. et al. Volumetric properties of binary aqueous solutions of protic ionic liquids based on bis (2-hydroxyethyl) ammonium. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 222, p. 867–872, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 75.

SANTOS, M. M. et al. Ionic liquids and salts from ibuprofen as promising innovative formulations of an old drug. ChemMedChem, Wiley Online Library, v. 14, n. 9, p. 907–911, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 116.

SARABANDO, J. A. et al. Influence of temperature and pressure on the density and speed of sound of 2-hydroxyethylammonium propionate ionic liquid. The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier, v. 122, p. 183–193, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 80.

SARKAR, A. et al. Effect of anion on thermophysical properties of n, n-diethanolammonium based protic ionic liquids. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 242, p. 249–254, 2017. Citado na página 73.

- SATTARI, M. et al. A group contribution method for estimating the refractive indices of ionic liquids. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 200, p. 410–415, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 83.
- SATTARI, M. et al. Prediction of refractive indices of ionic liquids—a quantitative structure-property relationship based model. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Elsevier, v. 52, p. 165–180, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 69.
- SAVVIDIS, G. et al. Digital and conventional printing and dyeing with the natural dye annatto: optimisation and standardisation processes to meet future demands. Coloration Technology, Wiley Online Library, v. 129, n. 1, p. 55–63, 2013. Citado na página 6.
- SAXENA, S.; RAJA, A.; ARPUTHARAJ, A. Challenges in sustainable wet processing of textiles. In: Textiles and clothing sustainability. [S.l.]: Springer, 2017. p. 43–79. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 25.
- SCHANDA, J. Colorimetry: understanding the CIE system. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado na página 110.
- SEKI, Y. et al. Green alternative treatment for cellulosic fibers: ionic liquid modification of abelmoschus esculentus fibers with methyl-tri-n-butyl ammonium methyl sulphate. Materials Research Express, IOP Publishing, v. 6, n. 8, p. 085104, 2019. Citado na página 27.
- SEOW, T. W.; LIM, C. K. Removal of dye by adsorption: a review. International Journal of Applied Engineering Research, v. 11, n. 4, p. 2675–2679, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 25.
- SHAFIE, M. H.; YUSOF, R.; GAN, C.-Y. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (des) and characterization of their physicochemical properties. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 288, p. 111081, 2019. Citado na página 51.
- SHAHBAZ, K. et al. Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions. Fluid Phase Equilibria, Elsevier, v. 354, p. 304–311, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 84.
- SHAHIN, M. The influence of cationization on the dyeing performance of cotton fabrics with direct dyes. International Journal of Engineering Research and Applications, v. 5, n. 8, p. 62–70, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 57.
- SHU, D. et al. High dye fixation pad-steam dyeing of cotton fabrics with reactive dyes based on hydrophobic effect. Journal of Natural Fibers, Taylor & Francis, v. 17, n. 5, p. 665–675, 2020. Citado na página 87.
- SILVA, A. T. et al. Antiproliferative organic salts derived from betulinic acid: Disclosure of an ionic liquid selective against lung and liver cancer cells. ACS Omega, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 5682–5689, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 67, 116, 119 e 123.
- SILVA, C.; CAVACO-PAULO, A.; FU, J. 5 - enzymatic biofinishes for synthetic textiles. In: PAUL, R. (Ed.). Functional Finishes for Textiles. Woodhead Publishing, 2015, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 153–191. ISBN 978-0-85709-839-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098399500054>>. Citado na página 19.

- SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. Critical reviews in environmental science and technology, Taylor & Francis, v. 41, n. 9, p. 807–878, 2011. Citado na página 25.
- SINGH, S. et al. Biodegradation of azo dye direct orange 16 by micrococcusluteus strain ssn2. International Journal of Environmental Science and Technology, Springer, v. 12, n. 7, p. 2161–2168, 2015. Citado na página 129.
- SIVAPRAGASAM, M.; MONIRUZZAMAN, M.; GOTO, M. An overview on the toxicological properties of ionic liquids toward microorganisms. Biotechnology Journal, Wiley Online Library, v. 15, n. 4, p. 1900073, 2020. Citado na página 31.
- SMITH, J. et al. Rheology of protic ionic liquids and their mixtures. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 117, n. 44, p. 13930–13935, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 48, 53, 73 e 81.
- SOSNOWSKA, A.; GRZONKOWSKA, M.; PUZYN, T. Global versus local qsar models for predicting ionic liquids toxicity against ipc-81 leukemia rat cell line: the predictive ability. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 231, p. 333–340, 2017. Citado na página 34.
- SOUZA, D. P. d. et al. Aplicação do método da média no volume para simulação do tingimento de fios empacotados com corantes reativos. Florianópolis, SC, 2004. Citado na página 56.
- SPEIGHT, J. G. Chapter 14 - monomers, polymers, and plastics. In: SPEIGHT, J. G. (Ed.). Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes (Second Edition). Second edition. Boston: Gulf Professional Publishing, 2020. p. 597–649. ISBN 978-0-12-809923-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012809923000014X>>. Citado na página 20.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. Journal of environmental management, Elsevier, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010. Citado na página 22.
- SU, S. et al. Anhydrous dyeing processes of ramie fiber in liquid ammonia. Cellulose, Springer, v. 26, n. 13-14, p. 8109–8120, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- SUGDEN, S. Vi.—the variation of surface tension with temperature and some related functions. Journal of the Chemical Society, Transactions, Royal Society of Chemistry, v. 125, p. 32–41, 1924. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 85.
- SUWANRUJI, P.; FREEMAN, H. S.; ZHAO, D. Studies toward a universal dye for textile fibres. Coloration technology, Wiley Online Library, v. 120, n. 5, p. 220–225, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 99.
- SÁNCHEZ J., M. L. Os defeitos do tingimento: uma visão geral. Revista Química Têxtil, v. 75, p. 32–40, 2004. Citado na página 61.
- 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, Elsevier, v. 181, p. 121–126, 2013. Citado na página 41.

- TANG, A. Y. et al. A study of peg-based reverse micellar dyeing of cotton fabric: Reactive dyes with different reactive groups. Cellulose, Springer, v. 26, n. 6, p. 4159–4173, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 96.
- TARIQ, M. et al. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 2, p. 829–868, 2012. Citado na página 51.
- Tedesco, E., Hermes, M., Junior, M.A. Indústria têxtil baiana fatura R\$ 3,7 bilhões em 2017. 2018. See <<https://atarde.uol.com.br/coluna/tempopresente/2014107-industria-textil-baiana-fatura-r-37-bilhoes-em-2017-premium>>. Citado na página 10.
- TENHUNEN, T.-M. et al. Understanding the interactions of cellulose fibres and deep eutectic solvent of choline chloride and urea. Cellulose, Springer, v. 25, n. 1, p. 137–150, 2018. Citado na página 27.
- TexControl. Perspirômetro TC 270. 2020. See <<https://texcontrol.com.br/produto/perspirometro-tc-270/>>. Citado na página 62.
- Textile School. Cotton Fibers and its Properties. 2018. See <<https://www.textileschool.com/164/cotton-fibers-and-its-properties/>>. Citado na página 18.
- TextileExchange. Preferred Fiber Materials: Market Report 2020. 2020. See <https://textileexchange.org/wp-content/uploads/2020/06/Textile-Exchange_PREFERRED-Fiber-Material-Market-Report_2020.pdf>. Citado na página 18.
- TONG, J. et al. The ionic parachor and predicting properties of amino acid ionic liquid homologues of 1-alkyl-3-methylimidazolium glycine. Science China Chemistry, Springer, v. 55, n. 7, p. 1330–1337, 2012. Citado na página 53.
- TRINDADE, N. B. et al. Otimização de processo: Estudo para a redução de água em tingimentos de algodão com pigmento urucum. 2º CONTEXMOD, v. 1, n. 2, p. 13, 2014. Citado na página 56.
- Tullo, A.H. The time is now for Ionic Liquids. Chemical Engineering News. 2020. See <<https://cen.acs.org/materials/ionic-liquids/time-ionic-liquids/98/i5>>. Citado na página 27.
- UMAPATHI, R.; ATTRI, P.; VENKATESU, P. Thermophysical properties of aqueous solution of ammonium-based ionic liquids. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 118, n. 22, p. 5971–5982, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 53, 73 e 74.
- Uniethos. Sustentabilidade e Competitividade na Cadeia da Moda. 2013. See <<http://uniethos.b2bnetwork.com.br/site/conteudo/noticia/1,0,24+Sustentabilidade-e-Competitividade-na-Cadeia-da-Moda.html>>. Citado na página 6.
- VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A.; ROJAS, R. E. Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. update and a new consistency test. Industrial & engineering chemistry research, ACS Publications, v. 51, n. 22, p. 7838–7844, 2012. Citado 7 vezes nas páginas 19, 45, 47, 79, 80, 125 e 126.

- VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Critical properties of ionic liquids. revisited. Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications, v. 48, n. 14, p. 6890–6900, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 126.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, Wiley Online Library, v. 72, n. 4, p. 289–302, 1998. Citado na página 6.
- VARADARAJAN, G.; VENKATACHALAM, P. Sustainable textile dyeing processes. Environmental chemistry letters, Springer, v. 14, n. 1, p. 113–122, 2016. Citado na página 5.
- VENKATRAMAN, V. et al. In silico prediction and experimental verification of ionic liquid refractive indices. Journal of Molecular Liquids, Elsevier, v. 264, p. 563–570, 2018. Citado na página 53.
- VENTURA, S. P. et al. Toxicity assessment of various ionic liquid families towards vibrio fischeri marine bacteria. Ecotoxicology and environmental safety, Elsevier, v. 76, p. 162–168, 2012. Citado na página 119.
- VRIES, T. S. D. et al. Kinetics of the cationization of cotton. Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications, v. 53, n. 23, p. 9686–9694, 2014. Citado na página 87.
- WAN, R. et al. Toxicity of imidazoles ionic liquid [c16mim] cl to hepg2 cells. Toxicology In Vitro, Elsevier, v. 52, p. 1–7, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 114.
- WANG, C.; WANG, C. Surface pretreatment of polyester fabric for ink jet printing with radio frequency o 2 plasma. Fibers and Polymers, Springer, v. 11, n. 2, p. 223–228, 2010. Citado na página 30.
- WANG, C.-C. et al. Surface modification of poly (lactic acid) fabrics with plasma pretreatment and chitosan/siloxane polyesters coating for color strength improvement. Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 8, p. 371, 2017. Citado na página 30.
- WANG, D. Environmental protection in clothing industry. In: WORLD SCIENTIFIC. Sustainable Development: Proceedings of the 2015 International Conference on Sustainable Development (ICSD2015). [S.l.], 2016. p. 729–735. Citado na página 5.
- WANG, H.; HUSSAIN, M.; ZHOU, W. A novel method for natural dyeing of cotton fabrics with anthocyanin pigments from morus rubra fruits. Textile Research Journal, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 87, n. 15, p. 1896–1911, 2017. Citado na página 65.
- WANG, H. et al. Structural transformation and dyeing performance of poly (ethylene terephthalate) filament using dicationic imidazolium ionic liquid. Fibers and Polymers, Springer, v. 19, n. 1, p. 55–64, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 58.
- WANG, J. et al. Dyeing property and adsorption kinetics of reactive dyes for cotton textiles in salt-free non-aqueous dyeing systems. Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 9, p. 1030, 2018. Citado na página 26.

- WANG, P. et al. Cytotoxicity, genotoxicity, oxidative stress, and apoptosis in hepg2 cells induced by the imidazole ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride. Environmental Toxicology, Wiley Online Library, v. 35, n. 6, p. 665–672, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 32, 111, 112 e 114.
- WATTANATANOM, W.; CHARUCHINDA, S.; POTIYARAJ, P. Flame behavior and mechanical properties of polyester fabrics coated with intumescent coatings via layer-by-layer assembly. Textile Research Journal, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 89, n. 21-22, p. 4691–4701, 2019. Citado na página 65.
- Weigmann, H.D. Cotton Fibre and Plant. 2021. See <<https://www.britannica.com/topic/cotton-fibre-and-plant>>. Citado na página 18.
- WU, K.-J.; CHEN, Q.-L.; HE, C.-H. Speed of sound of ionic liquids: Database, estimation, and its application for thermal conductivity prediction. AIChE Journal, Wiley Online Library, v. 60, n. 3, p. 1120–1131, 2014. Citado na página 80.
- XU, H.; ZHANG, D. Viscosities and conductivities of [bmim] zn (ac) xcly (;) ionic liquids at different temperatures. Journal of Chemistry, Hindawi, v. 2017, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 48, 49, 50 e 81.
- XU, Q. et al. Zinc ion coordinated poly (ionic liquid) antimicrobial membranes for wound healing. ACS Applied Materials & Interfaces, ACS Publications, v. 9, n. 17, p. 14656–14664, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 121.
- YANG, T. et al. Rheological behaviour of polyacrylonitrile in an ionic liquid solution. IRANIAN POLYMER JOURNAL (ENGLISH), 2010. Citado na página 26.
- YASEEN, D.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. International journal of environmental science and technology, Springer, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019. Citado na página 13.
- YUAN, J.; WANG, Q.; FAN, X. Dyeing behaviors of ionic liquid treated wool. Journal of applied polymer science, Wiley Online Library, v. 117, n. 4, p. 2278–2283, 2010. Citado na página 27.
- YUAN, W.-L. et al. Viscosity, conductivity, and electrochemical property of dicyanamide ionic liquids. Frontiers in Chemistry, Frontiers, v. 6, p. 59, 2018. Citado na página 49.
- YUAN, X. L.; ZHANG, S. J.; LU, X. M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: synthesis, properties, and solubility of so2. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 52, n. 2, p. 596–599, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.
- YUNUS, N. M. et al. Thermophysical properties and co2 absorption of ammonium-based protic ionic liquids containing acetate and butyrate anions. Processes, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 11, p. 820, 2019. Citado na página 73.
- ZANONI, B. V. et al. Cytotoxic effect of protic ionic liquids in hepg2 and hacat human cells: in vitro and in silico studies. Toxicology research, Oxford University Press, v. 8, n. 3, p. 447–458, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 34, 67, 111, 112, 114, 115 e 123.
- ZANONI, T. B. et al. Basic red 51, a permitted semi-permanent hair dye, is cytotoxic to human skin cells: Studies in monolayer and 3d skin model using human keratinocytes (hacat). Toxicology letters, Elsevier, v. 227, n. 2, p. 139–149, 2014. Citado na página 110.

- ZARE, M.; GHATEE, M. H.; SAMI, R. Assessment of the temperature-dependent viscosity of diverse functionalized ionic liquids: Revisiting the fluidity equation. Fluid Phase Equilibria, Elsevier, v. 488, p. 27–39, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- ZHANG, C. et al. The acute toxic effects of imidazolium-based ionic liquids with different alkyl-chain lengths and anions on zebrafish (*danio rerio*). Ecotoxicology and environmental safety, Elsevier, v. 140, p. 235–240, 2017. Citado na página 32.
- ZHANG, Q. et al. Density, electrical conductivity, dynamic viscosity, excess properties, and molecular interactions of ionic liquid 1-cyanopropyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and binary system with acetonitrile. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 63, n. 5, p. 1256–1265, 2018. Citado na página 50.
- ZHANG, Y. et al. Evodiamine induces tumor cell death through different pathways: apoptosis and necrosis. Acta Pharmacologica Sinica, v. 25, n. 1, p. 83, 2004. Citado na página 67.
- ZHANG, Z. et al. Sorption to dissolved humic acid and its impacts on the toxicity of imidazolium based ionic liquids. Environmental science & technology, ACS Publications, v. 45, n. 4, p. 1688–1694, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 114.
- ZHAO, C. et al. Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 112, n. 23, p. 6923–6936, 2008. Citado na página 73.
- ZHAO, N. et al. New method for the estimation of viscosity of pure and mixtures of ionic liquids based on the unifac-visco model. Journal of Chemical & Engineering Data, ACS Publications, v. 61, n. 6, p. 2160–2169, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 81.
- ZHAO, Y. et al. Toxicity of ionic liquids: database and prediction via quantitative structure–activity relationship method. Journal of hazardous materials, Elsevier, v. 278, p. 320–329, 2014. Citado na página 34.
- ZHOU, Q. et al. Reactive orange 5 removal from aqueous solution using hydroxyl ammonium ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites. Chemical Engineering Journal, Elsevier, v. 285, p. 198–206, 2016. Citado na página 29.
- ZHU, P. et al. Predicting the toxicity of ionic liquids toward acetylcholinesterase enzymes using novel qsar models. International journal of molecular sciences, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 9, p. 2186, 2019. Citado na página 34.
- ZHUANG, L. et al. Performances of ramie fiber pretreated with dicationic imidazolium ionic liquid. Fibers and Polymers, Springer, v. 15, n. 2, p. 226–233, 2014. Citado na página 27.
- ZUBER, M. et al. Modification of cellulosic fibers by uv-irradiation. part ii: After treatments effects. International journal of biological macromolecules, Elsevier, v. 51, n. 5, p. 743–748, 2012. Citado na página 30.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

