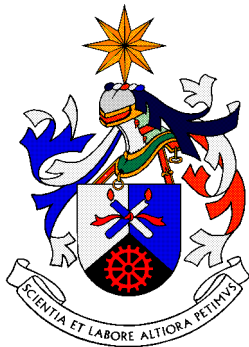


Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



Estudo do comportamento de alguns compostos aromáticos em solução aquosa

Dissertação de Mestrado

Teresa Carvalho

Covilhã 2009

Teresa Isabel Galinho de Carvalho

**Estudo do comportamento de alguns compostos aromáticos em
solução aquosa**

**Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior para
a obtenção do grau de Mestre em Química Industrial/2º Ciclo
de estudos**

Orientadora: Professora Doutora Maria Albertina Marques

Co-Orientadora: Professora Doutora Maria Isabel Almeida Ferra

Agradecimentos

Em primeiro quero agradecer à minha orientadora Professora Doutora Maria Albertina Marques por ter-me proposto o trabalho que agora apresento; pela sua disponibilidade, apoio, incentivo, dedicação que demonstrou ao longo deste trabalho e por ter partilhado comigo alguma da sua experiência e conhecimentos científicos.

Em segundo lugar quero agradecer à professora Doutora Maria Isabel Almeida Ferra pela sua ajuda na recta final da realização deste trabalho, muito obrigado.

À D. Ana Brás pelo apoio demonstrado, colaboração tanto a nível de material como incentivo no decorrer do trabalho. Às minhas colegas de laboratório Carla Pessoa e Ana Lúcia pelo companheirismo, troca de ideias e alguma ajuda nos ensaios.

Aos meus amigos Rute, Carla, Olívia, Vicent por todo o apoio e carinho ao longo destes anos de estudante universitária.

Por fim quero agradecer aos meus pais, irmã e avós por todo o apoio, carinho e confiança que dedicaram em mim para que eu conseguisse ter o curso.

Por último agradeço à Universidade da Beira Interior.

Muito obrigado a todos!!!

Resumo

Existe uma diversificada gama de métodos destinados à remoção de corantes sintéticos dos efluentes, diminuindo assim o impacto ambiental destes compostos. Estes métodos encontram-se divididos em três grandes categorias: física, química e biológica. A maioria destas técnicas de remoção de cor funciona concentrando a cor nas lamas ou em suportes sólidos, ou por destruição completa da molécula de corante. Assim, os métodos biológicos e químicos envolvem a destruição da molécula de corante, enquanto que os métodos físicos transferem o poluente para outra fase.

Este trabalho de investigação consistiu em estudar algumas propriedades de compostos aromáticos que estão presentes em efluentes provenientes de processos de tingimento, nomeadamente, os corantes Acid Orange 8 (AO8), Direct Red 80 (DR80) e aminonaftol (1A2N), que resulta da degradação parcial de corantes azo.

Para várias soluções de 1A2N, determinou-se o pH, condutividade e foram traçados espectros a diferentes intervalos de tempo, durante cerca de 50 h à temperatura ambiente. Os ensaios foram repetidos a 25 °C com as soluções em agitação. As diferenças de pH e condutividade estão relacionadas com a concentração e não foram observadas grandes variações com o tempo. Os espectros permitiram localizar o comprimento de onda para o qual se obteve o pico mais adequado para um doseamento por espectrofotometria, $\lambda_{\max} = 230 - 250 \text{ nm}$.

Para os corantes AO8 e DR80 foram determinadas solubilidades às temperaturas de 15, 20, 30,35 e 40 °C. A concentração das soluções saturadas foi obtida por espectrofotometria com base em rectas de calibração traçadas para o efeito. A 25 °C, as soluções dos corantes AO8 e DR80 são mg/L, respectivamente.

Abstract

There is a wide range of methods for the removal of synthetic dyes from industrial effluents, decreasing the environmental impact due to those compounds. These methods can be divided into three categories: physical, chemical and biological. Most of these colour removal techniques are based on concentrating colour in sludge or other solid phases, or via degradation of the dye molecule. Generally the biological and chemical methods aim the dye mineralization whereas the physical methods simply transfer the pollutant to another phase.

In this research work, a study was carried out on some properties of aromatic compounds that are present in effluents from dyeing processes, namely, dyes acid Orange 8 (AO8) and direct red 80 (DR80) and an aromatic amine, 1-amine-2-naphthol (1A2N) which results from the partial degradation of azo dyes.

Conductivity and pH were determined for various 1A2N solutions and spectra were obtained, at different time intervals, for about 50 hours, at room temperature. Experiments were repeated at 25 °C with stirred solutions. Differences in pH and conductivity are related with concentration and large variations with time were not observed. The spectra indicated the wavelength for the most adequate peak for any analyses by spectrophotometry, $\lambda_{\text{max}} = 230 - 250 \text{ nm}$.

Solubility of AO8 and DR80 were determined at temperatures 15, 20, 30, 35 e 40 °C. The concentration of the saturated solutions was obtained by spectrophotometry from calibration curves for each dye. At 25 °C, the solubility of AO8 and DR80 are respectively g/L.

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Fundamento teórico	4
2.1. Corantes	5
2.1.1. Nota histórica	5
2.1.2. Impactos no ambiente e saúde	6
2.1.3. Classificação	9
2.1.4. Química dos compostos Azo	14
2.2. Processo de Tingimento	15
2.3. Solubilidade	16
2.3.1. Mecanismos de dissolução	17
2.3.2. Água como solvente	19
2.3.3. Produto de solubilidade	20
2.3.4. Factores que afectam a solubilidade	21
2.3.5. Aspectos relevantes na determinação da solubilidade	28
2.3.6. Métodos de determinação de solubilidade	30
Capítulo 3. Parte Experimental	33
3.1. Metodologia	34
3.2. Métodos de análise	36
3.2.1. pH	36
3.2.2. Condutividade	36
3.2.3. Espectros na zona do visível	36
3.3. Análise e Tratamento de Resultados	38
3.3.1. Amina aromática 1-amino-2-naftol	38
3.3.1.1. Variação do pH e da condutividade com o tempo	38
3.3.1.2. Análise espectrofotométrica	46
3.3.2. Corante Direct Red 80	56
3.3.2.1. Características Gerais	56
3.3.2.2. Curva de calibração	59
3.3.2.3. Ensaio de solubilidade	60
3.3.3. Corante Acid Orange 8	65

3.3.3.1. Características Gerais	65
3.3.3.2. Curva de calibração	67
3.3.3.3. Ensaio de solubilidade	68
Capítulo 4. Conclusões e considerações finais	72
Bibliografia	75
Anexos	81

Capitulo 1

Introdução

1. Introdução

Um corante é uma substância que tem uma estrutura química com um conjunto de ligações duplas conjugadas que apresenta cor devido ao facto de absorver luz na região do espectro do visível. Pode ser aplicado, em solução ou dispersão, a um substrato (fibra têxtil natural, papel, plástico, óleo mineral, cera, couros, géneros alimentícios, papel fotográfico, cosméticos, medicamentos e muitos outros) conferindo-lhes cor. Cada corante tem uma afinidade natural por determinados substratos, devendo ser adsorvido facilmente a partir de soluções ou dispersões aquosas em que é aplicado [1,2].

Em geral, todas as moléculas absorvem radiação electromagnética, mas diferem no comprimento de onda de absorção. Algumas moléculas possuem a capacidade de absorver radiação na zona do visível (400 – 800 nm) do espectro electromagnético, e, como resultado, apresentam-se com cor [3].

Os corantes azo caracterizam-se pela presença de pelo menos uma ligação dupla entre dois átomos de azoto (grupo azo), $N = N$. Os corantes diazo, triazo e poliazo possuem, respectivamente, duas, três ou mais ligações duplas $N = N$. Usualmente, o grupo azo encontra-se ligado ao anel benzénico ou naftalénico, podendo também estabelecer ligação com compostos aromáticos heterocíclicos [4].

Os resíduos de indústrias têxteis possuem como característica uma intensa coloração a qual, em ambientes aquáticos, pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes, assim como alguns produtos resultantes da sua degradação parcial, podem ser carcinogénicos e/ou mutagénicos. Estudos indicam que a poluição colorida de cursos de água começa a ser observável a concentrações acima de 1 mg/L. Além disso, resíduos da indústria têxtil podem conter metais pesados em níveis acima dos permitidos pelas leis ambientais [5].

O processo de tingimento é um dos factores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda todo o processo deve apresentar-se viável economicamente [6].

O objectivo do trabalho aqui apresentado consistiu na determinação da solubilidade em água de dois corantes do grupo azo, Direct Red 80 (DR80) e Acid Orange 8 (AO8), amplamente usados na indústria têxtil, e de uma amina aromática, 1-amina-2-naftol, que resulta da sua degradação parcial. Assim, é provável a presença destes compostos em efluentes que provêm de processos de tingimento na indústria têxtil ou de estações de tratamento de águas residuais. No segundo capítulo desta exposição, faz-se um resumo das principais propriedades dos grupos de corantes mais utilizados na indústria têxtil e descreve-se brevemente os principais factores que afectam a solubilidade dos compostos. No terceiro capítulo faz-se uma análise e tratamento de resultados obtidos durante o trabalho e por fim no quarto capítulo fazem-se as considerações finais.

Capitulo 2

Fundamento teórico

2. Fundamento Teórico

Os corantes azo, que são estudados neste trabalho, são caracterizados quimicamente por um conjunto de estruturas aromáticas (anel de benzeno ou naftaleno) ligadas entre si por um ou mais grupos azo (-N=N-). Estas estruturas aromáticas podem ser mais ou menos substituídas por grupos aceitadores ou dadores de electrões, como os grupos hidroxilo, cloreto, carboxílico, nitro, amino e metilo. Os grupos azo, em conjunto com as estruturas aromáticas adjacentes, formam um sistema conjugado de electrões, que absorvem a radiação na região do visível espectro [7,8].

2.1. Corantes

2.1.1. Nota histórica

O uso de corantes naturais para pintar e tingir é conhecido desde tempos remotos. A descoberta de pinturas rupestres, numa caverna francesa em Chauvet-pont-d'arc, datadas de 30 000 a.C., correspondente ao período Paleolítico, representa um testemunho vivo do uso milenar de pigmentos inorgânicos, tais como a hematite e o óxido de manganésio.

Os corantes naturais orgânicos também apresentam uma história antiga, principalmente no seu uso como corantes têxteis.

A maioria das técnicas de tingimento usadas até ao século XIX, foram desenvolvidas pelos Egípcios que, nos seus métodos, usavam extractos de plantas associadas a mordentes. Assim, muitos dos tecidos encontrados em múmias são coloridos [9].

Outras civilizações desenvolveram métodos de tingimento usando, não só plantas mas também insectos, moluscos, fungos e líquenes. Como as plantas e materiais usados eram, normalmente, oriundos da região onde se procedia ao tingimento, estes processos não foram difundidos durante muitos anos, tendo assim sido impedida a divulgação e troca de conhecimento acerca desta técnica milenar. Até ao século XVI, os processos de tingimento foram mantidos em segredo, mas, o crescimento das viagens comerciais e a expansão do conhecimento, levaram à troca de ideias e ao desenvolvimento e difusão destes processos. Em 1856 o químico inglês W.H. Perkin, acidentalmente, quando tentava sintetizar quinina, descobriu e patenteou, uma substância com excelentes propriedades corantes, conhecida pela designação de anilina púrpura. Nos anos seguintes, foram desenvolvidos outros corantes, mas só em 1865, com a descoberta da estrutura do benzeno,

feita por Kekule, a investigação seguiu uma aproximação menos empírica e mais sistemática. Assim, no início do XX, os corantes sintéticos superavam, quase na sua totalidade, os corantes naturais.

Em 1861 foi produzido o primeiro verdadeiro corante Azo. A partir desse ponto a investigação aprofundou-se, levando ao estudo dos mecanismos envolvidos nos corantes e à síntese de novos corantes de diversas cores e com variadíssimas estruturas, tanto de origem orgânica como inorgânica. A partir de 1970, a pesquisa deixou de se centrar na procura de novos corantes e dedicou-se à optimização dos processos de fabrico dos mesmos e na procura de métodos de fabrico de corantes mais económicos.

Hoje em dia começa-se a dar muita ênfase à procura de métodos de recuperação ou destruição de corantes dos efluentes industriais, devido ao impacto ambiental muito negativo de que os corantes são responsáveis. Tem-se dado muita importância a tratamentos biológicos, de microfiltração por membranas e mais recentemente a métodos electroquímicos para degradação de efluentes [9].

2.1.2. Impactos no ambiente e na saúde

Durante a produção e utilização dos corantes azo estima-se que, em média, as suas perdas para o meio ambiente se situem entre 10 e 15% da massa de corantes comercializada [10], sendo a maior responsabilidade atribuída às indústrias de produção e processamento dos corantes [11,12]. Segundo Van der Zee [13], tendo em conta a produção de cada classe de corantes e a respectiva taxa de fixação às fibras, cerca de 75% dos corantes que são descarregados pela indústria de processamento têxtil da Europa Ocidental pertencem às classes dos corantes reactivos (3%), ácidos (25%) e directos (15%), sendo estas classes de corantes constituídas maioritariamente por estruturas azo [13].

As moléculas de corantes são “desenhadas” com o propósito de apresentarem estabilidade química e fotolítica, de forma a manter a respectiva estrutura e cor, sendo por isso resistentes aos ambientes naturais [14]. Por estas razões, não é de estranhar a baixa eficiência na remoção da cor dos efluentes industriais demonstrada pelos sistemas convencionais de tratamento por lamas activadas nas estações de tratamento biológico. É frequente a presença de corantes nos efluentes descarregados posteriormente nos recursos hídricos. De facto, estes corantes são conhecidos pela sua resistência à biodegradação, com a excepção de alguns corantes com estruturas mais simples [4]. O seu carácter recalcitrante tem sido atribuído à presença dos grupos sulfonatos e às ligações azo – duas características geralmente consideradas como xenobióticas [15].

Para além do impacto estético negativo da presença de corantes nas águas residuais e dos desequilíbrios que provocam nos ecossistemas aquáticos, por alteração dos ciclos biológicos e interferência nos processos de fotossíntese, alguns destes corantes e os seus produtos de biodegradação podem ser tóxicos. Actualmente, a maior preocupação pela presença destes corantes no meio ambiente deve-se ao facto de muitos dos produtos da sua redução serem perigosos, em particular, as aminas aromáticas [16,17]. Muitas destas substâncias também apresentam propriedades cancerígenas, tóxicas, cáusticas ou irritantes, podendo acumular-se nos ecossistemas e causar mutações genéticas [18,19]. Existe uma relação entre a estrutura química dos corantes e o seu perigo potencial, dependendo a toxicidade das aminas aromáticas, da natureza e localização dos grupos substituintes. Por exemplo, a substituição com grupos nitro, metileno ou metóxico pode aumentar a toxicidade, enquanto que a mesma diminui com a substituição por grupos carbonilo e sulfonatos [20]. A maior parte dos corantes azo solúveis contém um ou mais grupos sulfonatos e estudos efectuados demonstram que as aminas aromáticas sulfonadas, devido ao seu carácter hidrofílico, apresentavam um potencial genotóxico e cancerígeno relativamente inferior, quando comparadas com as congéneres não sulfonadas [21].

Este panorama levou a que vários países tomassem medidas legislativas com vista à restrição e controlo da utilização de algumas destas substâncias, assim como das descargas efectuadas para o meio ambiente [22]. No seguimento desta linha de acção, a Comunidade Europeia proibiu a utilização de corantes que, por redução da ligação azo, pudessem originar algumas das 22 aminas aromáticas consideradas carcinogénicas, de onde se destacam, por exemplo, a benzidina, a o-toluidina e os seus derivados halogenados, os derivados da anilina, como a p-cloroanilina, e os derivados do difenilmetano [23].

Estas implicações ambientais conduzem a uma necessidade urgente de implementação de medidas relacionadas com:

- O tipo e a quantidade de corante utilizado, com vista à substituição dos actuais corantes por outros com carácter biodegradável e com um grau de fixação à fibra mais elevado.
- O volume das descargas de efluentes efectuadas e o desenvolvimento de sistemas de tratamento que eliminem os compostos recalcitrantes [24].

Pequenas concentrações de corantes nos rios não apresentam riscos ecológicos, mas a coloração é frequentemente inaceitável por razões estéticas e psicológicas [1].

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração de rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos relacionados com o ambiente [6].

A selecção do corante, o processo de aplicação e a afinidade para com a fibra é da maior importância. Os parâmetros seguintes influenciam directamente a qualidade dos efluentes: o conteúdo de metais pesados e produtos contendo compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), a coloração, a biodegradabilidade e a toxicidade para os organismos aquáticos.

No caso de complexos metálicos, os metais são absorvidos pela fibra, durante o tingimento dentro do complexo orgânico. A Tabela 2.1 refere os limites de concentração de descarga de metais nos banhos de tingimento residuais, estabelecidos pela “ Ecological and Toxical Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures” [1].

Tabela 2.1. Limites de descarga de metais nos banhos residuais de tingimento [1].

Metal	Limite (mg/L)	Metal	Limite (mg/L)
As	50	Mn	1000
Ba	100	Ni	200
Cd	20	Pb	10
Co	500	Sb	50
Cr	100	Se	20
Cu	250	Sn	250
Fe	2500	Zn	1500
Hg	4	-	-

Os produtos contendo AOX são produtos orgânicos halogenados que podem ser separados por adsorção em carvão activado. O valor do teor de AOX é determinado pela norma DIN 38409, para identificar e quantificar em mg/L qualquer substância orgânica contendo cloro, bromo ou iodo

quimicamente ligados. A presença de substâncias orgânicas contendo halogéneos nas águas das descargas deve-se essencialmente ao uso:

- de solventes ou produtos auxiliares halogenados.
- de substratos pré-tratados com agentes contendo cloro (lã ou algodão branqueados).
- de substâncias activas contendo halogéneos, especialmente corantes reactivos e raramente branqueadores ópticos.

Certos corantes para serem eliminados necessitam da combinação de processos biológicos e físico-químicos. A maioria dos corantes poucos tóxicos para organismos aquáticos em concentrações baixas pertencem á família dos corantes básicos [1].

2.1.3. Classificação

Os corantes podem ser classificados segundo as suas características de aplicação ou tendo por base a sua estrutura química. A classificação dos corantes em função da sua estrutura química é baseada na divisão da sua estrutura em dois grupos: cromóforo e auxocromo (ou grupo funcional). Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor do corante, que resulta da absorção de radiação visível. Estes grupos são constituídos por um sistema de ligação duplas conjugadas, e, juntamente com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de electrões, são responsáveis, respectivamente, pela cor e intensificação da mesma. Os cromóforos mais frequentes são os grupos $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ e $-NO$ [25].

Os auxocromos mais importantes são os grupos $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ [10]. Na tabela 2.2 estão descritos alguns corantes de acordo com a sua aplicação e natureza química.

Tabela 2.2. Classificação de alguns corantes de acordo com a sua aplicação e natureza química [26].

Corante		Tipo de fibra/Classe de corante																
		Celulósica					Proteína		Celulose	Poliamida			Poliéster		Poliacrílica			
Modo de aplicação	Composição química	D	S	N	C	R	Ácido	Mor-dene	Éster Disperso	Ácido	Disperso	Catiônico	Disperso	Catiônico	Ácido	Disperso	Catiônico	
		is	ulf	af	ub	ea												
	Número "Colour Index"																	
Nitroso	10000 - 10299						x	x	x	x	x		x		x	x		
Nítro	10300-10999						x	x	x	x	x		x		x	x		
Azo	11000-36999	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Azóico	37000-39999			x														
Estilbeno	40000-40799	x				x												
Carotenoide	40800-40999	x				x												
Triarilmetano	42000-44999						x	x		x		x		x	x			x
Xanteno	45000-45999						x	x		x		x		x	x			x
Acridina	46000-46999		x									x		x				x
Quinolina	47000-47999	x					x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Metino	48000-48999	x										x		x				x
Tiazol	49000-49399		x			x		x				x		x				x
Azina	50000-50999		x				x			x		x		x	x			x
Oxazina	51000-51999	x	x					x				x		x				x
Tiazina	52000-52999		x		x							x		x				x
Sulfurosos	53000-54999		x		x													
Antraquinona	58000-72999	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Indigios	73000-73999					x	x			x					x			
Ftalocianina	74000-74999	x	x	x	x	x	x			x		x		x	x			x

A ligação química entre os corantes e as fibras é resultado de diferentes forças de atracção, e, muitas vezes, numa mesma combinação corante - fibra pode existir mais de um tipo de ligação química. A força dominante depende do carácter químico da fibra e dos grupos químicos da molécula de corante. Os diferentes tipos de ligações podem ser forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio, ligações iónicas ou ligações covalentes [27]. O processo pelo qual os corantes se fixam às fibras determina a sua classificação. Estes podem ser classificados como:

- **Corantes ácidos:** São um grupo de corantes aniónicos portadores de um a três grupos sulfónicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tingimento, o corante liga-se à fibra através de uma troca iónica envolvendo o par de electrões livres dos grupos amino e carboxílico das fibras proteicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação [6].

- **Corantes Reactivos:** Estes corantes contêm um grupo electrofílico (reactivo) capaz de formar uma ligação covalente com grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliaminas. Os principais corantes reactivos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos. Neste tipo de corante, a reacção química processa-se directamente através da substituição do grupo nucleofílico, pelo grupo hidroxilo da celulose. Apresentam como características principais a elevada solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, que confere maior estabilidade à cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligação de maior intensidade [6]. Este tipo de corantes são detentores de boas propriedades de solidez e favorecem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes [28].

- **Corantes Básicos:** Os corantes básicos são catiónicos, apresentam uma solubilidade limitada [9]. Estes são utilizados sobretudo em acrílicos devido às fortes interações iónicas que ocorrem entre os grupos funcionais do corante, $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$, e as cargas negativas do copolímero [6]. Aplicam-se em lã, acrílico, seda natural, algodão, linho, desde que os mesmos tenham sido previamente mordentados com tanino [28].

- **Corantes Directos:** Este grupo de corantes caracteriza-se por compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos, são também aplicados num banho de tingimento contendo um electrólito (cloreto ou sulfato de sódio) [6]. Este tipo de corantes são caracterizados como moléculas longas, planas e aniónicas [9]. Todas os corantes directos são solúveis em água mas alguns deles são mais solúveis em meio levemente alcalino [28]. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo de corantes nas águas residuais [6].

- **Corantes de Cuba:** Esta extensa e importante classe de corantes é baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Quando aplicados são praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tingimento são reduzidos em solução alcalina, transformando-se num composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogénio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido o tingimento de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados [6].

- **Corantes Azoicos:** São compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, no qual a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol, por exemplo) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal diazo (RN_2^-) provoca uma reacção com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

O facto de o corante ser produzido directamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfónicos e a formação de um composto solúvel, permite a sua utilização no tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e à humidade [6].

- **Corantes Sulfurosos:** São corantes que, após a aplicação, se caracterizam como sendo compostos macromoleculares com pontes de polissulfuretos ($-S_n^-$), os quais são altamente insolúveis em água. A sua aplicação é feita após pré-redução em banho de sulfureto de sódio, que lhes confere a forma solúvel, sendo re-oxidados subsequentemente sobre a fibra, pelo contacto com o ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, dando origem a diversas cores como preto, verde azeitona, azul-marinho, castanho e apresentam boa fixação. A sua utilização é pouco recomendável, pois origina resíduos altamente tóxicos [6].

- **Corantes Dispersos:** Constituem uma classe de corantes insolúveis em água, que podem ser aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas, na forma de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma, originalmente insolúvel, é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre a fibra. A qualidade do produto final corado e o processo de tingimento, são directamente influenciados pelo grau de solubilidade do corante, que deve ser baixo mas bem definido.

O processo de tingimento usando estes corantes ocorre, geralmente, na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contacto entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes é utilizada principalmente para tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrilo [6].

- **Corantes Pré- Metalizados:** Estes corantes são úteis, principalmente, para tingir fibras proteicas e poliamidas. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com iões metálicos. A ligação corante – fibra resulta da interacção entre o metal e os grupos funcionais portadores de pares de electrões livres presentes nas fibras proteicas.

Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de crómio, cobre, cobalto e níquel. A nível ambiental, estes corantes apresentam como desvantagem a descarga de metais nas águas residuais [6]. Na indústria têxtil, são estes os corantes mais utilizados [27, 29].

2.1.4. Química dos Corantes Azo

O tipo de substituintes e a posição que ocupam no anel aromático, juntamente com o número de grupos azo e o tipo de anel, conferem a estes corantes uma elevada diversidade de cores e intensidades, sendo por isso usados nas indústrias, não só têxtil como também as indústrias do papel, plásticos, cosméticos, alimentos, ceras e outras [25].

Os corantes azo, como já foi referido, caracterizam-se pela presença de pelo menos uma ligação dupla entre dois átomos de azoto (grupo azo), $N = N$. Os corantes diazo, triazo e poliazo possuem, respectivamente, duas, três ou mais ligações duplas $N = N$. Usualmente, o grupo azo encontra-se ligado ao anel benzénico e naftalénico, podendo também estabelecer ligação com compostos aromáticos heterocíclicos [4]. A estrutura geral de uma molécula de corante azo pode ser representada por: $Ar - N = N - R$

Os grupos laterais presentes na estrutura da molécula são portanto os responsáveis pelas diversas cores, com diferentes intensidades, e apresentam uma gama que vai desde o verde amarelado até ao laranja, vermelho, violeta e castanho [3, 29].

Os três tipos mais importantes de corantes azo são:

- corantes directos
- corantes reactivos
- corantes ácidos

As características destes corantes estão descritas no ponto 2.1.3.

Os diferentes corantes comerciais estão classificados em termos de cor, estrutura química e método de aplicação no Color Index (C.I.), que é editado desde 1924, e revisto trimestralmente pela “Society of Dyers and Colorists” e pela “American Association of Textile Chemists and Colorists”. O Color Index (3ª edição, volume 3) contém aproximadamente 28000 nomes comerciais de corantes,

representando cerca de 10500 estruturas de corantes diferentes. A cada corante é dado um nome genérico C.I., determinado pela sua aplicação característica e pela sua cor [13].

De acordo com o Color Index, na classificação segundo a forma de fixação à fibra existem cerca de 15 classes, sendo as mais relevantes as dos corantes ácidos, reactivos, directos, básicos e dispersos. Por outro lado, baseado na estrutura química existe uma vasta gama de classes de corantes utilizados actualmente mas, sem dúvida, a mais representativa e largamente utilizada é a dos corantes azo, que representam cerca de 60 a 70 % da produção total de corantes [16]. As principais vantagens do uso dos corante azo nas indústrias têxtil e papelreira são as seguintes:

- são particularmente fortes nas tonalidades laranjas, vermelhas, cor de vinho, podendo também incluir as tonalidades azuis escuras e preta sendo de rápido tingimento;
- estes corantes podem ser produzidos de forma a apresentarem um brilho profundo, o que não acontece com outros tipos de corantes;
- os materiais a tingir com os corantes azo podem ser tingidos de muitas formas, não necessitando de maquinaria especial sendo economicamente viáveis;
- estes corantes apresentam uma excelente reprodutibilidade [9].

Outras classes também com algum significado são as dos corantes antraquinónicos (15%), trifenilmetanos (3%) e as ftalocianinas (2%) [24, 30].

2.2. Processo de Tingimento

O tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis com o objectivo da modificação da sua cor original. É importante dizer que não há corante que tinja todas as fibras existentes e não há uma fibra que possa ser tingida por todos os corantes conhecidos. O tingimento também pode ser efectuado pela aplicação de pigmentos (o pigmento difere do corante por não apresentar afinidade química ou física com as fibras) juntamente com ligantes (polímeros que aderem os pigmentos às fibras) [28].

A tecnologia moderna no tingimento consiste em dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações económicas e muitas outras [6]

De um modo geral, o tingimento deve atender às seguintes características:

- Afinidade: o corante deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil;
- Igualização: a cor aplicada deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil;
- Resistência (Solidez): o corante deve resistir aos agentes desencadeadores do desbotamento como a lavagem, o suor, água clorada, luz, etc;
- Economia: o tingimento deve ter todas as características anteriores sem ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corante, produtos auxiliares e tempo de realização [28].

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reacções químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo o processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirar o excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

O processo de tingimento é um dos factores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como o elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente [6].

2.3. Solubilidade

Um sistema isolado encontra-se em equilíbrio quando as suas propriedades, em particular a distribuição dos componentes entre as fases, não variam com o tempo. Sendo assim, o sistema está em equilíbrio com as duas fases sendo uma delas uma substância pura e a outra uma solução que contém essa substância pura e um solvente.

Por definição, a concentração dessa substância na solução é a solubilidade, a uma determinada temperatura, dessa mesma substância nesse solvente e diz-se que a solução é uma solução saturada [31].

Podem classificar-se as soluções em relação à capacidade de dissolver ou não mais soluto, como insaturadas, quando a solução contém uma quantidade de soluto inferior à capacidade máxima de dissolução do solvente, isto é, a concentração de soluto é menor que a sua solubilidade; saturadas, quando uma solução não é capaz de dissolver mais soluto, reconhecida na prática pela presença do sólido não dissolvido no fundo do recipiente; sobressaturadas se é uma solução instável que contém dissolvida uma quantidade de soluto superior à necessária para a saturação, ou seja, a concentração de soluto é temporariamente maior que a sua solubilidade.

As solubilidades de substâncias solúveis são representadas normalmente como produtos de solubilidade, dos quais podem ser determinadas as concentrações das espécies individuais numa solução saturada [32].

2.3.1. Mecanismo de dissolução

A capacidade de dissolução de um solvente é expressa geralmente como a massa de soluto que pode ser dissolvida numa dada massa de solvente puro a uma temperatura específica.

Na dissolução de um sólido num líquido, assim como de um líquido noutro líquido, as respectivas unidades estruturais separam-se umas das outras, passando o espaço entre elas a ser ocupado pelas moléculas do solvente.

Quando um sólido é adicionado a um líquido para formar uma solução (líquida), começa o processo de destruição da estrutura do estado sólido do soluto. Pouco a pouco, partículas do solvente atacam a superfície do retículo cristalino, rodeando-a, e removem as partículas do soluto, dispersando-as. Daqui resulta a alteração da estrutura do solvente, passando a existir partículas de soluto onde antes havia apenas solvente.

Contudo, a facilidade com que este processo ocorre depende da intensidade relativa das forças entre as partículas próximas do soluto, interacção soluto – soluto, e entre as partículas do solvente, interacções solvente – solvente, antes do processo de dissolução, assim como das forças entre as partículas de soluto e as do solvente, interacções soluto – solvente, após a dissolução.

À medida que ocorre a dissolução, as forças soluto – soluto e solvente – solvente são substituídas pelas forças soluto – solvente, cuja intensidade deve ser próxima das interacções soluto- soluto e solvente – solvente. A intensidade destas atracções determina se as substâncias se dissolvem, formando ou não uma solução.

Para se formar uma solução as moléculas do solvente têm que se afastar, havendo consumo de energia, uma vez que estas moléculas se atraem mutuamente. As moléculas de soluto também necessitam de se separar, para poderem fazer parte da solução, por um processo endotérmico. A aproximação das moléculas de soluto e solvente conduz à libertação de energia, pois exercem forças atractivas umas sobre as outras. Normalmente, substâncias nas quais as forças intermoleculares são semelhantes tendem a formar soluções, dadas as interacções soluto – solvente serem fortes.

Em solventes polares próticos as moléculas de solvente interagem formando ligações de hidrogénio fortes. Para dissolver, o soluto tem que quebrar estas ligações e substituí-las por ligações de força semelhante. Para ter uma solubilidade razoável o soluto deve, então, ser capaz de formar ligações de hidrogénio. Se o soluto é aprótico e não é básico não pode formar ligações fortes com as moléculas de solvente apresentando por isso baixa solubilidade.

Somente a água e outros solventes polares dissolvem significativamente os compostos iónicos. As interacções que ocorrem entre os iões do soluto e as moléculas do solvente polar são ligações ião – dipolo que, em conjunto, garantem energia suficiente para vencer as forças interiónicas do cristal. Estas ligações estabelecem-se porque as moléculas polares do solvente, que têm uma extremidade positiva e uma extremidade negativa, provocam atracções electrostáticas entre os iões positivos e a parte negativa das moléculas e entre os iões negativos e a parte positiva dessas moléculas.

Em solução, os iões de soluto encontram-se rodeados de moléculas de solvente, ou seja, estão solvatados, ou hidratados no caso específico do solvente ser a água. Contudo, o soluto e o solvente não devem ser capazes de reagir quimicamente um com o outro.

Quando uma substância iónica se dissolve em água, os iões adjacentes no sólido separam-se e são cercados por moléculas de água. Um outro factor que interfere na formação de soluções é a desordem, dado que um aumento desta é uma importante força motriz na formação de soluções, mesmo que a variação de entalpia seja desfavorável. Os processos em que a desordem aumenta tendem a ocorrer espontaneamente [32].

2.3.2. Água como solvente

A água é o solvente mais comum tanto na natureza como no laboratório, apesar da forte associação que existe entre as suas moléculas. Isto faz com que se necessite de uma energia considerável para efectuar uma dissolução, energia essa que se utiliza para separar as moléculas de água próximas entre si, a fim de deixar espaço para as moléculas de soluto. É usada quase exclusivamente como solvente para a cristalização industrial de substâncias inorgânicas a partir de uma solução. Este facto é bastante compreensível porque, para além da facilidade relativa com que um número elevado de compostos químicos se dissolve nela, a água está sempre disponível, é barata e inócua. A água, por ser um solvente polar, é um bom solvente para solutos polares, orgânicos e inorgânicos, para solutos iónicos, através da sua capacidade de estabilizar os iões em solução, mantendo-os separados uns dos outros.

Quando ocorre a dissolução de substâncias iónicas em água, há um aumento de desordem do soluto, uma vez que os iões ficam livres para se movimentarem. As moléculas de solvente ao separarem-se também levam ao aumento de desordem, contudo, a hidratação dos iões limita a liberdade de algumas moléculas de solvente.

A água, além de ser polar, tem também elevada constante dielétrica para dissolver compostos iónicos, isto é, tem propriedades isoladoras para reduzir a atracção entre os iões de carga oposta, quando solvatados. A dissolução de um composto iónico na água é, essencialmente, um processo de separação de iões pré-existentes no soluto.

A constante dielétrica elevada do solvente enfraquece as atrações electrostáticas entre os iões opostamente carregados do soluto facilitando a separação destes. As moléculas polares da água tendem a alinhar-se entre os pares de iões opostamente carregados. Quanto mais elevada for a constante dielétrica do meio, menor é a força necessária para separar dois iões com cargas opostas. A água, solvente a ser utilizado neste trabalho, tem uma constante dielétrica de 78,30 a 25 °C, o que reduz bastante a força de atracção entre os iões, podendo estes ser individualmente estáveis em água. Os iões superficiais de um sólido iónico podem deixar muito mais facilmente as suas posições na rede cristalina quando estão em contacto com um meio de elevada constante dielétrica. A água pode solvatar catiões, através do respectivo pólo negativo por intermédio dos dois pares de electrões não compartilhados no oxigénio, e aniões, através de ligações de hidrogénio que precisa de electrões disponíveis. Estas ligações permitem uma solvatação de aniões particularmente forte. O oxigénio é muito electronegativo e está muito exposto, por ter apenas dois “minúsculos hidrogénios” ligados a ele, logo um certo número de átomos de oxigénio das moléculas de água podem colocar-se em volta do catião de forma ordenada. Assim, a água deve uma grande parte do seu poder de solvatação ao grupo – OH.

De um modo geral, a água deve a sua superioridade como solvente fundamentalmente à sua constante dielétrica elevada e às forças intermoleculares também elevadas que se estabelecem devido às ligações e hidrogénio [32].

2.3.3. Produto de solubilidade

Em muitas reacções, o sistema químico atinge um estado de equilíbrio em que os reagentes e produtos estão presentes em concentrações que não variam.

O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogéneo, que está relacionado com a dissolução e formação de um sólido a partir de uma solução e que permite detectar aspectos quantitativos das reacções.

Para uma solução saturada do electrólito $A_{va}B_{vb}$, que se ioniza formando os iões vaA^{m+} e vbB^{n-} dá-se a seguinte equação:



O produto de solubilidade (K_s) pode ser expresso como:

$$K_s = a_{Am^+}^{va} \cdot b_{bn^-}^{vb} = f_{Am^+}^{va} \cdot f_{bn^-}^{vb} \cdot [A^{m+}]^{va} \cdot [B^{n-}]^{vb} \quad (2.2)$$

Os coeficientes de actividade $f_{Am^+}^{va}$, $f_{bn^-}^{vb}$ dependem, no entanto, da concentração de todos os iões presents na solução.

Pode determinar-se o produto de solubilidade a partir de dados de solubilidade determinados experimentalmente. A solubilidade de um sólido pode ser calculada a partir do produto de solubilidade e da respectiva equação química para a dissociação do sólido, pois depende da estequiometria da reacção [32].

2.3.4. Factores que afectam a solubilidade

São diversos os factores que afectam a solubilidade de uma substância: a temperatura, a pressão, a natureza do solvente, o tamanho das partículas, a força iónica e o efeito do ião comum. A solubilidade pode também ser afectada pelo efeito de reacções laterais, reacções essas que podem ser ácido – base ou de complexação. A variação da solubilidade com alguns factores pode ser favorável, como é o caso da solubilidade dos gases, em que o efeito da temperatura e da pressão é importante para os organismos marinhos que dependem do oxigénio dissolvido.

- Temperatura

Na maioria dos casos a solubilidade de um soluto num solvente aumenta com a temperatura, mas há algumas excepções a esta regra.

Uma vez que a solubilidade é uma concentração de equilíbrio, pode aplicar-se o Princípio de Le Chatelier a fim de verificar o que acontece quando a temperatura de uma solução saturação é alterada. Se um sistema inicialmente em equilíbrio é perturbado por alguma modificação, ele reage de modo a restabelecer o estado de equilíbrio. Se se conhecer a variação de entalpia que acompanha a dissolução de um soluto, é possível prever o efeito da mudança de temperatura sobre a solubilidade [32].

Se a dissolução de soluto adicional a uma solução já saturada absorver energia, a solubilidade desta substância aumentará quando a temperatura for aumentada. Inversamente, se a colocação de soluto adicional na solução saturada é um processo exotérmico, o soluto torna-se-á menos solúvel quando a temperatura for aumentada [33].

Relativamente à solubilidade dos gases em água, normalmente assiste-se a uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura da solução, o que indica uma entalpia de dissolução exotérmica, devida à atracção entre o solvente e as moléculas de soluto.

As curvas de solubilidade têm grande importância no estudo das soluções de sólidos em líquidos, já que a temperatura influencia decisivamente a solubilidade.

Muitas equações têm sido propostas para a correlação e previsão de dados de solubilidade, em função da temperatura mas nenhuma foi considerada de aplicabilidade geral. Uma solubilidade determinada experimentalmente é preferida a um valor calculado, sobretudo em sistemas que possam conter impurezas. Contudo, há uma necessidade frequente de utilizar uma expressão matemática simples de solubilidade para ajudar na correlação de dados [32].

Entre os diversos tipos de equações empíricas que permitem traduzir a dependência da solubilidade de um determinado sal com a temperatura, uma das expressões que é mais utilizada para prever os valores de solubilidade é do tipo polinomial:

$$s = A + Bt + Ct^2 + \dots \quad (2.3)$$

onde s é a solubilidade do soluto na solução, t é a temperatura expressa em °C ou em K e os valores das constantes A , B e C dependem das unidades usadas [32].

Um estudo feito sobre a solubilidade de compostos fenólicos em soluções metais alcalinas de nitrato entre as temperaturas 293,15 a 318,15 K mostra o efeito da temperatura na solubilidade [34] e os autores verificaram que o efeito da temperatura na solubilidade dos compostos fenólicos foi descrita de acordo com a seguinte equação:

$$\ln x_{phc} = A + \frac{B}{T/K} + C \ln(T/K) \quad (2.4)$$

onde x_{phc} é a fracção molar da solubilidade de compostos fenólicos (phc) em água; T é a temperatura absoluta (K); A,B,C são parâmetros empíricos[34].

- Natureza do solvente

A dissolução de um composto iónico em água é, essencialmente, um processo de separação dos iões pré-existentes no soluto. Esta separação é facilitada pelo enfraquecimento das atracções electrostáticas entre os iões de carga oposta devido à elevada constante dieléctrica da água. O facto da dissolução ser acompanhada da hidratação dos iões também ajuda na separação destes, uma vez que a atracção electrostática entre os iões e as moléculas dipolares da água facilita a passagem dos iões para a solução. Normalmente, quanto mais acentuada é a polaridade do solvente, maior é a solubilidade de uma substância iónica.

De um modo geral, a solubilidade de um sal pode ser reduzida adicionando um solvente orgânico à água, com uma constante dieléctrica inferior à da água, tornando mais difícil a separação dos iões.

A natureza do soluto é também relevante na determinação da solubilidade, na medida em que a permuta de soluto significa uma troca nas interacções soluto- soluto e soluto – solvente [34].

- Tamanho das partículas

Sabe-se que o tamanho das partículas de um sólido em equilíbrio com o soluto dissolvido afecta a solubilidade e consequentemente a constante do produto de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta quando o tamanho das partículas diminui, isto é, quando as partículas forem inferiores 1 – 2 μm . Caso o diâmetro das partículas seja superior a cerca de 10 μm despreza-se o seu efeito.

A solubilidade é mínima para uma solução em equilíbrio com uma superfície plana do sólido. Sabe-se que os cristais muito pequenos são mais solúveis que os cristais grandes pois possuem maior energia livre.

Uma molécula ou ião que se situe numa superfície convexa submete-se a forças atractivas mais fracas, podendo passar para a solução mais facilmente, uma vez que, sendo a superfície convexa, ela não é completamente rodeada pelas moléculas vizinhas em contraposição com uma superfície plana em que a molécula é mais atraída pelas moléculas vizinhas.

Se um sistema com uma certa quantidade de sólido é exposto à acção de um solvente, tendo em conta que a quantidade de sólido finamente dividido tem uma superfície total maior que a mesma quantidade distribuída em partículas grandes, sabe-se que da maior superfície resulta um aumento da solubilidade das partículas de menor tamanho comparativamente às de tamanho superior.

A influência do tamanho das partículas sobre a solubilidade varia com a natureza das substâncias e está relacionada com as respectivas tensões superficiais.

Presentemente a ciência apenas permite estabelecer com fundamento suposições qualitativas relativamente à solubilidade dos sais em função do tamanho das suas partículas, mas posteriormente poderá vir a estabelecer-se relações quantitativas [32].

- Efeito da força iónica

Na maioria dos casos, a solubilidade dos electrólitos poucos solúveis é maior em soluções que contêm electrólitos inertes do que em água, sendo os electrólitos inertes aqueles que possuem iões distintos dos do electrólito pouco solúvel em análise, ou seja, não contêm nenhum dos iões que constituem o electrólito considerado.

O efeito da presença de electrólitos inertes sobre a solubilidade deve-se à variação dos coeficientes de actividade dos iões com a força iónica da solução. Como foi indicado no subcapítulo 2.3.3., o produto de solubilidade é dado pela equação (2.2): $K_s = a_{Am+}^{va} \cdot b_{bn-}^{vb} = f_{Am+}^{va} \cdot f_{bn-}^{vb} \cdot [A^{m+}]^{va} \cdot [B^{n-}]^{vb}$. O produto de solubilidade termodinâmico é dado pela seguinte equação:

$$K_{ps} = [M^+]^x [A^-]^y (f_M^+)^x (f_A^-)^y \quad (2.5)$$

Sabe-se que à medida que aumenta a força iónica da solução, diminuem os coeficientes de actividade f_M^+ e f_A^- . Uma vez que K_{ps} é constante, para forças iónicas elevadas deve aumentar o produto das concentrações dos iões, isto é, deve aumentar a solubilidade.

Um electrólito pode ter um maior efeito sobre a solubilidade de um determinado composto em detrimento de outro, devido ao efeito de atracção interiónica ser superior no caso dos iões de maior carga, o que conduz a um efeito mais acentuado na redução dos coeficientes de actividade dos iões envolvidos porque estes dependem da força iónica.

A constante de equilíbrio pode ser expressa em função da actividade. A actividade a_i de uma espécie iónica I está relacionada com a concentração molal, m , através do coeficiente de actividade γ_i , segundo a expressão:

$$a_i = m \cdot \gamma_i \quad (2.6)$$

O termo actividade expressa então a concentração efectiva do ião. O coeficiente de actividade está relacionado com as forças electrostáticas e pode ser calculado, quando as soluções são diluídas, pela equação (2.7):

$$\log f_{\pm} = \frac{-0.509 |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (2.7)$$

onde f_{\pm} é o coeficiente de actividade médio, Z_+ e Z_- são as cargas dos iões do sal em estudo e μ é a força iónica.

A força iónica de uma solução define-se pela equação (2.8):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (2.8)$$

em que m_i representa a molalidade do ião, i , e z_i a respectiva carga.

Utiliza-se o coeficiente de actividade médio do electrólito em estudo porque não existe nenhum método que permita a determinação experimental do coeficiente de actividade de um só ião [32].

- Efeito do ião comum

A presença de outros iões num sistema é de bastante importância. Por vezes, é necessário determinar a solubilidade de um composto numa solução em que já exista um dos iões desse mesmo composto, solubilidade essa que é diferente, em geral, inferior à solubilidade do composto em estudo.

O efeito do ião comum é uma consequência da existência do equilíbrio químico em soluções e descreve a diminuição da solubilidade de um composto na presença de uma solução que possua um ião em comum com o composto.

O efeito do ião comum pode ser previsto qualitativamente pelo Princípio de Le Chatelier e quantitativamente pelo produto de solubilidade.

O produto de solubilidade permite realizar o tratamento quantitativo do efeito do ião comum. Sob determinadas condições, o produto da concentração dos iões de um sal tem que ser constante. Assim, o aumento da concentração de um dos iões faz diminuir a do outro, de acordo com produto de solubilidade.

Muitos sais na presença de um ião comum apresentam uma solubilidade que difere consideravelmente do valor calculado aplicando simplesmente o produto de solubilidade. Este desvio pode ser devido a vários factores, tais como a influência da força iónica sobre a solubilidade e a formação de complexos, como é o caso da solubilidade do cloreto de prata em solução de concentração elevada de cloreto de sódio [32].

- Efeito de reacções laterais

A solubilidade de um composto sofre alteração pela ocorrência de reacções laterais que envolvem os iões do sal; se os iões forem consumidos a solubilidade aumenta.

i) pH

A solubilidade de um sal pode ser influenciada pelas propriedades ácido – base dos aniões e catiões de que é formado. Se o anião de um sal é uma base de Brønsted, então a concentração do anião na solução saturada depende do pH, logo a solubilidade do sal também depende do pH. Numa solução de um sal de um ácido fraco, que contenha uma determinada quantidade de um ácido forte, o anião reage com H_3O^+ e forma o ácido fraco não ionizado, aumentando desta forma a solubilidade do sal [32].

A solubilidade de sais, cujo anião seja uma base fraca, aumenta em soluções ácidas. Alguns iões metálicos hidratados comportam-se como ácidos polipróticos de Brønsted e as suas reacções fazem com que o catião hidratado dependa do valor de pH do meio, ou seja, os catiões de alguns metais pesados sofrem hidrólise afectando a solubilidade dos seus precipitados [35].

ii) Formação de complexos

A solubilidade dos sais é também afectada pela natureza química do catião, isto é, pela presença de bases de Lewis capazes de formar complexos com o ião metálico. Forma-se um composto com uma espécie capaz de doar electrões, designado ligando, quando o catião é um ião de um metal de transição. O composto resultante é um complexo estável, cuja formação é uma reacção ácido – base de Lewis.

Um catião ao criar um complexo origina a diminuição da concentração do ião metálico livre (não complexado) na solução, dissolvendo-se o precipitado até o produto iónico ser igual a K_{ps} .

Considerando a formação do ião complexo por reacção dos iões de prata com o amoníaco, como se vê na equação (2.9):



obtém-se uma constante de equilíbrio de cerca 10^8 para formar o ião diamino – prata (I), logo a concentração de Ag^+ (aq) é muito mais baixa na presença de amoníaco. Ao formarem-se complexos metálicos carregados aumenta-se a solubilidade dos iões metálicos em solução, uma vez que esses complexos não são compostos tão insolúveis quanto os do ião metálico livre ou hidratado. Daqui se conclui que a solubilidade de um sal aumenta na presença de um agente complexante [32].

2.3.5. Aspectos relevantes na determinação da solubilidade

Têm sido propostas inúmeras técnicas para a medida da solubilidade de sólidos em líquidos. Porém, o mesmo método não é aplicável a todos os sistemas. A escolha do método mais apropriado para um determinado caso tem que ser feita com base nas propriedades do sistema, na disponibilidade de aparelhos e técnicas analíticas, na habilidade e experiência do operador e na precisão requerida.

Para a maioria dos trabalhos aponta-se para uma precisão $< 1 \%$, o que normalmente não é muito difícil de atingir [32].

O controlo da temperatura é essencial não só durante o equilíbrio, mas também durante a recolha da amostra da solução saturada para análise. É necessário ter um maior cuidado quando a solubilidade se altera significativamente com a temperatura. Na maioria dos procedimentos uma precisão do termóstato até $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente [32].

A agitação é necessária para conduzir ao contacto íntimo entre o líquido e a fase sólida e facilitar o equilíbrio. A agitação num recipiente aberto não é recomendada, por causa da perda de solvente por evaporação. A agitação em recipientes bem rolhados, que são agitados e imersos num banho termostatizado, também é um método usado, particularmente quando têm de ser testadas muitas amostras ao mesmo tempo.

Uma vez atingido o equilíbrio a mistura permanece em repouso mais de uma hora para que as partículas sólidas finamente dispersas depositem [32]. O alcance do equilíbrio representa uma das principais dificuldades experimentais na determinação da solubilidade. É necessária a agitação prolongada entre o excesso de soluto sólido e a solução a uma temperatura constante, normalmente durante várias horas. Em alguns casos pode mesmo ser necessário um contacto por vários dias. As soluções viscosas e os sistemas sujeitos a temperaturas relativamente baixas requerem frequentemente longos tempos de contacto, caso contrário as substâncias apresentam falsos valores de solubilidade.

A recolha da amostra de líquido sobrenadante pode ser efectuada de vários modos, dependendo das características do sistema. A amostra da solução saturada pode ser então analisada por qualquer técnica adequada. É importante notar que para efectuar a análise, deve ser uma quantidade pesada, e não um volume medido, de solução.

O soluto e o solvente devem ter a pureza mais alta possível, a não ser no caso de substâncias industriais específicas. As partículas de soluto devem ser razoavelmente pequenas para facilitar uma rápida dissolução, mas não muito pequenas ao ponto das partículas em excesso não assentarem imediatamente na solução saturada. A deposição completa da fase sólida permite retirar amostras da fase sólida e líquida, depois de atingido o equilíbrio e fazer a determinação separada.

Quando uma substância dissolvida suporta temperaturas elevadas, a massa presente numa massa conhecida de solução pode ser determinada por evaporação lenta até à secura, seguida de aquecimento a cerca de 100 °C até massa constante. É necessário ter um cuidado especial neste procedimento para evitar a perda de sólidos através de projecções.

Um valor de solubilidade determinado experimentalmente dá geralmente muito mais confiança que um valor calculado. Porém, as medidas de solubilidade precisas exigem boas instalações no laboratório e técnicas experimentais adequadas, que podem ser muito demoradas por causa da necessidade de alcançar o equilíbrio. Cada sistema deve ser considerado independentemente.

Para soluções binárias (um soluto, um solvente) correlações de dados do tipo indicado pela Equação (2.3) do subcapítulo 2.3.4. são geralmente usadas para prever, através de interpolação, valores que, de outro modo, não foram ainda determinados. Se a equação de ajuste for baseada em dados adequados, a interpolação pode ser utilizada com uma confiança razoável [32].

2.3.6. Métodos de determinação da solubilidade

- Método politérmico

O método politérmico para determinar solubilidades foi desenvolvido por Potter e Clynne em 1978 [33] e baseia-se na determinação da temperatura de dissolução do último cristal. Neste método controla-se o aquecimento gradual da suspensão até desaparecer o último cristal, o que torna bastante demorada a determinação da solubilidade.

Neste método as massas de soluto e solvente são rigorosamente pesadas e colocadas numa célula de vidro, constituindo uma suspensão sólido / líquido com um pequeno excesso de sal relativamente à concentração de equilíbrio para a temperatura inicial. A célula é equipada com um agitador e um termómetro, sendo depois selada e colocada num banho termostatizado, cuja precisão de temperatura deve ser no mínimo $\pm 0,1$ °C.

A escolha da temperatura inicial é feita com base na composição da solução e depois espera-se que o equilíbrio seja alcançado para se poder iniciar o aquecimento controlado. Este aquecimento é feito por pequenos aumentos da temperatura do banho, que vão sendo sucessivamente mais pequenos à medida que diminui o número de cristais em solução (cerca de $0,2$ °C/min). Por cada acréscimo que se faz da temperatura, é necessário aguardar o tempo suficiente para que o sistema atinja os equilíbrios térmicos e químico. A determinação do instante em que todos os cristais estão dissolvidos na solução é feita usualmente por observação visual. A temperatura à qual ocorre a dissolução do último cristal é a temperatura de equilíbrio para a proporção soluto/solvente inicial.

Este método pode ser utilizado no estudo de sistemas binários (sal + água) e de sistemas ternários aquosos, substituindo a água por uma solução binária com um teor conhecido do segundo sal.

O método politérmico permite obter resultados rigorosos, que dependem do controlo da temperatura, do modo usado para selar a célula e ainda do tipo de sais em análise. Para selar a célula utiliza-se uma camada fina de óleo de silicone no caso de soluções aquosas; para outro tipo de solventes recorre-se a técnicas alternativas devido à possibilidade do óleo também se poder dissolver no solvente [32].

- Método isotérmico

No método isotérmico adiciona-se solvente a uma suspensão inicial, do solvente e do sal em estudo, a uma determinada temperatura, até ao desaparecimento total do sal.

Neste método é necessário seleccionar a temperatura à qual se pretende determinar a solubilidade, para depois pesar rigorosamente a massa do soluto e solvente que é precisa para preparar uma suspensão com um excesso de sólido relativamente às condições de equilíbrio do ensaio. A suspensão é colocada numa célula, provida de agitação e de um termómetro, é imersa num banho termostatizado e é agitada a temperatura constante até se atingir o estado de equilíbrio. Em seguida, adicionam-se pequenas quantidades de solvente, rigorosamente medidas (inicialmente 1 ml), à amostra, sendo cada adição intercalada com um período de agitação que permite alcançar o equilíbrio. No decorrer do ensaio o volume de solvente que se adiciona é progressivamente menor à medida que diminui o número de cristais em solução. O desaparecimento do último cristal assinala a conclusão do processo.

A aplicação do método isotérmico pode ser limitada devido ao desconhecimento das densidades do solvente ou da solução em estudo. O controlo da temperatura, a medição exacta do volume de solvente e, sobretudo, a impossibilidade de impedir alguma evaporação do solvente, uma vez que a célula não pode ser selada, constituem as principais fontes de erro do método.

No estudo de um sistema ternário é necessário conhecer a composição do segundo sal na solução [32].

- Método de equilíbrio

O método de equilíbrio consiste na determinação rigorosa da concentração de uma solução saturada do sal em análise, a uma dada temperatura.

A suspensão é preparada pela mistura das massas de soluto e solvente, com um excesso de sal, e é introduzida numa célula de vidro, munida de agitação e de um termómetro. A célula é colocada num banho termostaticado e mantida sob agitação até que o equilíbrio seja atingido. O tempo necessário para se atingir o equilíbrio é específico para cada sistema. Em seguida, desliga-se a agitação para que os cristais existentes na solução se depositem. Retira-se uma ou mais amostras da solução sobrenadante com um utensílio de recolha, que pode ser uma seringa, tendo o cuidado de evitar a precipitação de soluto, mantendo para isso o utensílio a uma temperatura elevada. As amostras são pesadas e analisadas posteriormente para determinação da concentração do soluto, através de um ensaio gravimétrico ou de outra análise quantitativa adequada.

Entre os principais erros do método, em consequência de possíveis afastamentos do equilíbrio, destaca-se a recolha da amostra da solução saturada, na medida em que se houver precipitação do soluto neste processo obtém-se uma solução não saturada à temperatura do ensaio e se, pelo contrário, alguns microcristais dispersos na solução forem aspirados obtém-se uma solução sobressaturada. Um outro erro do método advém da dificuldade da determinação quantitativa do soluto [32].

Capitulo 3

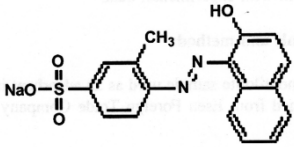
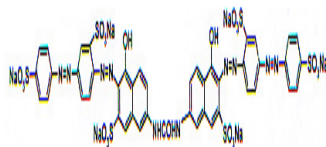
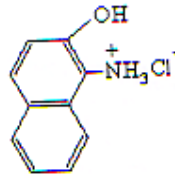
Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Metodologia

Os corantes azo usados neste trabalho foram o Acid Orange 8 (AO8), o Direct Red 80 (DR80) e a amina aromática (1-amino-2-naftol). Estes corantes caracterizam-se pela presença de pelo menos uma ligação dupla entre dois átomos de azoto (grupo azo), $N = N$. Na tabela 3.1. estão descritas algumas das características dos corantes que foram estudados.

Tabela 3.1. Características dos compostos em estudo [36, 37].

Corante			
	AO8	D.R.80	Aminonaftol
Colour Index	15575	35780	-
M (g/mol)	364,35	1373,07	195,65
λ_{max}	490	544	-
Estrutura			
Tipo de corante	Azo	Azo	-
Solubilidade	1 mg/ml	-	-

Usualmente, o grupo azo encontra-se ligado ao anel benzénico e naftalénico, podendo também estabelecer ligação com compostos aromáticos heterocíclicos [8].

Como as informações sobre o aminonaftol são relativamente escassas fizeram-se alguns estudos para tentar determinar algumas características deste corante, nomeadamente o comprimento de onda no qual apresenta absorvância máxima, λ_{max} .

O objectivo destes estudos foi determinar o λ_{max} pois na literatura não se encontrou qualquer indicação sobre este valor. Fizeram-se ensaios preliminares com soluções de aminonaftol com diferentes concentrações à temperatura ambiente (13-15 °C). Para isso, prepararam-se soluções 0,5;

1; 2 e 4 mg/100ml (2,82 E-5; 5,65 E-5; 1,08 E-4; 2,46 E-4 mol/kg). De seguida fizeram-se os mesmos estudos para soluções de 4;6;8;10;12 mg/100ml (2,31 E-4; 3,41 E-4; 4,63 E-4; 5,91 E-4; 4,96 E-4; 6,84 E-4 mol/kg) a 25 °C. Os cálculos efectuados para passar as concentrações das soluções de mol/kg para molalidades estão descritos no anexo 1. Durante estes ensaios também foram feitas leituras de pH e condutividade.

Estas soluções de aminonaftol foram colocadas em agitação a uma determinada temperatura. Para controlar a temperatura usou-se um banho termostatizado. Retiraram-se amostras de 2h em 2h, das 2h às 8h e depois das 24h às 30h e ao fim das 54h. Nos ensaios preliminares as amostras não foram centrifugadas. Entre cada amostra retirou-se 20 ml fez-se o varrimento num espectrofotómetro Unicam He λ | o5 α entre 200 e 600 nm, na zona UV- Visível. Fizeram-se também leituras de pH e condutividade. Para os ensaios feitos a 25 °C também foram retiradas amostras de 2h em 2h, das 2h às 8h e depois das 24h às 30h. Ao fim das 2h de agitação retirou-se 5ml para um tubo de centrifugação e centrifugaram-se as amostras numa centrífuga centrifuge 5702 RH a 14x1000 rpm durante 10 minutos à temperatura a que o ensaio estava a ser realizado. Assim, obtêm-se o sobrenadante (amostras centrifugadas), por oposição aquilo que ao longo do trabalho designa-se por amostras totais, ou seja, não centrifugadas. De seguida retiraram-se 3 tomas de 1 ml para 3 balões de 100ml previamente pesados. Estas tomas foram feitas com a ajuda de seringas que estavam sempre a uma temperatura superior á do ensaio para evitar a precipitação da solução. Depois de “injectar” e de aferir o balão fizeram-se novamente pesagens. Cada ensaio dura cerca de 30 horas. No fim, depois das amostras preparadas fez-se o varrimento no espectrofotómetro UV – Visível na zona de 200-600nm.

Nota: Durante os ensaios pudemos verificar que a solução de aminonaftol é uma solução que ao longo do tempo passa de uma solução incolor para uma solução “ amarelada”.

O procedimento para o estudo da solubilidade do AO8 e do DR80 foi idêntico ao do aminonaftol à excepção de que depois de preparar as três tomas para três balões de 100 ml fizeram-se diluições de 1:10 de todas as amostras. Depois de feitas as leituras das absorvâncias procederam-se aos cálculos para determinar a solubilidade de cada corante estudado.

3.2. Métodos de análise

3.2.1. pH

O pH pode ser determinado usando um medidor de pH (também conhecido como pHmetro) que consiste num eléctrodo ligado a um potenciómetro. O medidor de pH é um milivoltímetro com uma escala que converte o valor de potencial do eléctrodo em unidades de pH, sendo conhecido como eléctrodo de vidro, que na verdade, é um eléctrodo do tipo “ião selectivo” [38].

Nas medições de pH usou-se um medidor de pH da marca Metrohm modelo 605, equipado com um eléctrodo de vidro combinado, da marca Metrohm com a ref. 6.0202.000. A calibração regular do eléctrodo foi feita mediante as instruções do fabricante, utilizando padrões 4 e 7 da marca Metrohm. No intervalo das leituras, o eléctrodo combinado ficava em água destilada.

3.2.2. Condutividade

A condutividade traduz a capacidade de uma solução aquosa transportar uma corrente eléctrica. Esta capacidade depende portanto da presença de iões, na sua concentração total, mobilidade, valência e da temperatura da solução. Dado que a condutividade eléctrica baseia-se na presença de iões na água, constitui um parâmetro que pode ser visto como uma medida não específica do conteúdo ou concentração de substâncias dissociáveis dissolvidas na água [38].

A determinação da condutividade foi feita através de um condutímetro da Metrohm, modelo 660. A célula condutinétrica é da mesma marca e a ref é 6.0901.110 . Esta célula foi calibrada com uma solução de KCl 0,1M. Por calibração obtendo-se o valor da constante da célula.

3.2.3. Espectros na zona do visível

Neste trabalho efectuaram-se espectros na zona do visível com o objectivo de determinar o λ_{\max} . Depois de se saber o λ_{\max} de cada corante fizeram-se leituras de absorvâncias para posteriormente se determinar a sua solubilidade. A concentração dos corantes foi determinada através da Lei de Lambert-Beer, que estabelece proporcionalidade directa entre a absorvância e a concentração de uma dada substância, para o mesmo percurso óptico.

Foi usado um espectrofotômetro Unicam He λ 1 o5 α em que os varrimentos foram feitos entre 200-600 nm e as leituras das absorvâncias dos corantes foram feitas ao λ_{\max} correspondente.

3.3. Análise e Tratamento de Resultados

3.3.1. Amina aromática 1-amino-2-naftol

O 1-amino-2-naftol (1A2N) é uma das aminas aromáticas resultantes da redução da ligação azo do corante AO7, sendo quimicamente um derivado do naftol com um grupo amino como substituinte na posição *orto*. Comercialmente, esta amina foi adquirida com pureza analítica superior a 90% (Aldrich Chem Co, Alemanha), na forma de cloridrato (HCl) para assegurar a estabilidade da molécula.

Os compostos *o*-aminohidroxinaftalenos, como 1A2N, são sensíveis ao oxigénio e podem sofrer oxidação quando expostos a este, por via de reacção radicalar, com possível formação de dímeros e polímeros [8].

Na tabela 3.1 estão apresentadas algumas características do aminonaftol.

Uma vez que as soluções aquosas deste composto não são estáveis, fez-se um estudo no sentido de se averiguar qual a alteração destas soluções, com o tempo, em termos de pH, condutividade e concentração. Várias soluções foram deixadas sob agitação durante várias horas e traçaram-se espectros ao longo do tempo, tendo também como objectivo a determinação dos comprimentos de onda nos quais se observa os picos de absorção de radiação.

Todos estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente e repetidos a 25 °C para tentar eliminar as perturbações eventualmente devidas a variações de temperatura.

3.3.1.1. Variação do pH e da condutividade com o tempo

Foram preparadas soluções de 1A2N com as seguintes concentrações 2,82 E-5; 5,65 E-5; 1,08 E-4; 2,46 E-4 mol/kg à temperatura ambiente e 2,31 E-4; 3,41 E-4; 4,63 E-4; 5,91 E-4; 4,96 E-4; 6,84 E-4 mol/kg a 25 °C, e foram determinados os respectivos valores de pH e condutividade, a intervalos de tempo regulares, estando as soluções em agitação.

Durante o decorrer dos ensaios verificou-se que as soluções mudavam de cor, passavam de uma solução incolor para amarelo-acastanhada. As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 ilustram um exemplo da mudança de cor.

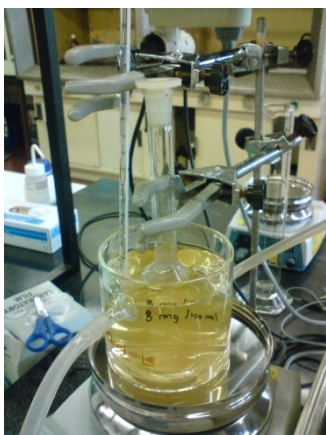


Figura 3.1. Solução de aminonaftol após a sua preparação.



Figura 3.2. Solução de aminonaftol ao fim de 6h de agitação

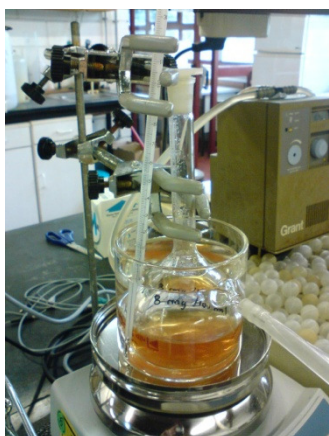


Figura 3.3. Solução de aminonaftol ao fim de 28h de agitação

- Ensaio realizado à temperatura ambiente

Os valores de pH e condutividade obtidos ao fim de um determinado tempo de agitação (t/h) estão registados nas tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente. As figuras 3.4 e 3.5 mostram esta variação com o tempo. Para a solução mais diluída, observou-se uma variação mais irregular o que pode ser atribuído a dificuldades experimentais pelo que os respectivos valores não foram indicados nos gráficos.

Tabela 3.2. Valores de pH das amostras totais ao longo do tempo de agitação, à temperatura ambiente

t/h	pH			
24	6,20	5,30	4,76	4,38
26	5,74	5,18	4,67	4,38
28	5,52	5,19	4,65	4,35
30	5,73	5,06	4,65	4,35
54	6,26	5,17	4,67	4,33
m_{corante}	2,82 E-5	5,65 E-5	1,08 E-4	2,46 E-4

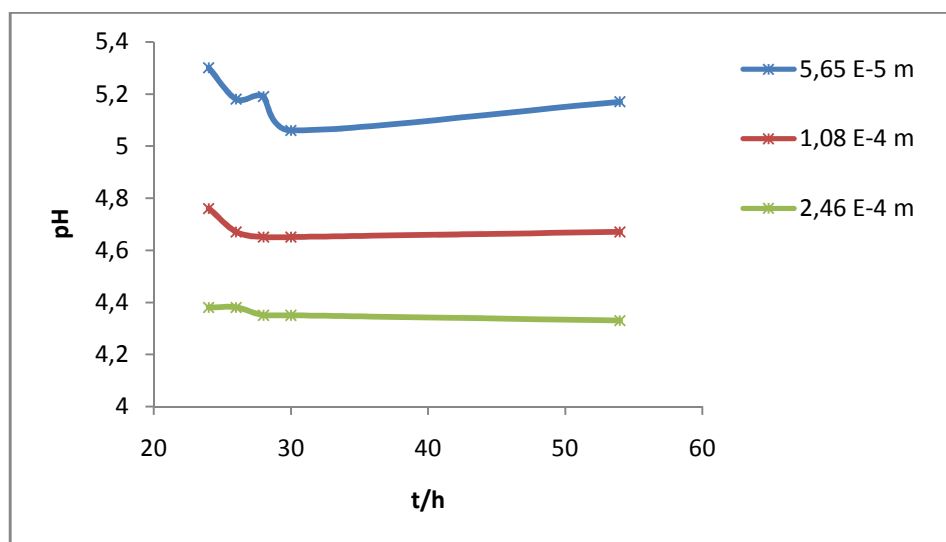


Figura 3.4. Valores do pH ao longo do tempo de agitação, à temperatura ambiente

Da análise da figura 3.4 podemos verificar que o pH mantém-se praticamente constante ao longo do tempo. Comparando o pH das soluções com diferentes concentrações podemos verificar que o pH diminui à medida que a concentração aumenta.

Tabela 3.3. Condutividade das amostras totais ao fim de 24 h de agitação

t/h	Condutividade/ $\mu\text{S}/\text{cm}$			
24	11,64	9,39	18,85	34,00
26	18,69	11,75	20,30	33,80
28	5,51	10,31	19,72	34,10
30	19,15	13,55	22,40	34,20
54	19,09	19,27	29,20	36,70
m_{corante}	2,82 E-5	5,65 E-5	1,08 E-4	2,46 E-4

A representação gráfica destes valores de condutividade é dada na figura 3.5.

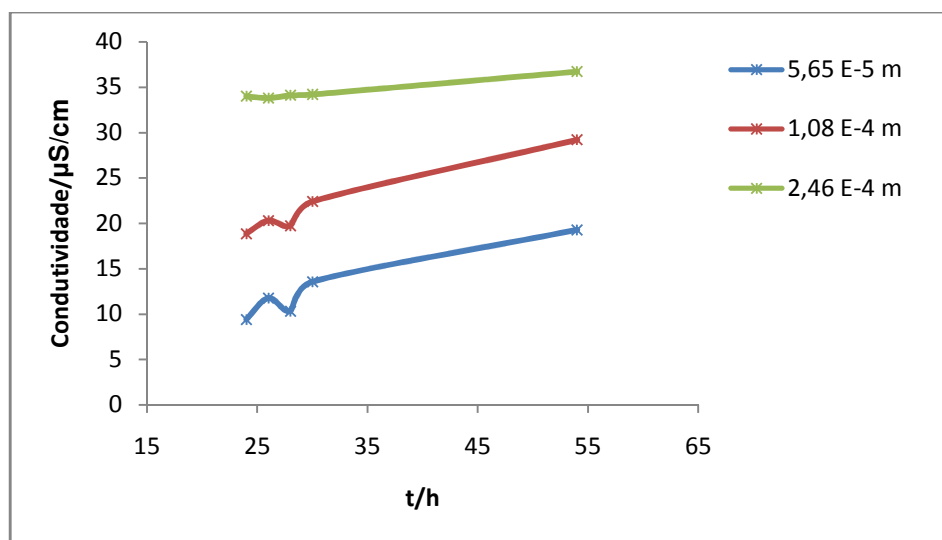


Figura 3.5. Variação da condutividade ao longo do tempo de agitação, à temperatura ambiente

Comparando a condutividade com a concentração das soluções verifica-se que aumenta à medida que a concentração aumenta.

- Ensaio realizado a 25 °C

Os resultados obtidos relativamente aos ensaios realizados a 25 °C estão apresentados nas tabelas 3.4 - 3.7 e figuras 3.6 - 3.8.

Os ensaios anteriores foram repetidos com novas soluções, a uma temperatura constante, 25 °C, tendo o cuidado de as centrifugar antes das leituras, uma vez que se observava a formação de um precipitado. Assim, os resultados referem-se a amostras totais, ou seja, sem centrifugação e ao líquido sobrenadante.

O registo dos valores de pH, das amostras totais e sobrenadante, encontra-se nas tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Tabela 3.4. Valores de pH das amostras totais ao longo do tempo de agitação, a 25 °C

t/h	pH					
0	5,814	4,682	4,061	4,142	4,383	3,980
2	5,112	5,059	4,695	4,609	4,152	4,015
4	5,323	4,890	4,216	4,394	4,127	3,987
6	4,640	4,594	4,318	4,280	4,118	3,946
8	4,751	4,335	4,299	4,886	4,110	3,941
24	5,132	4,224	4,198	4,482	4,110	4,515
26	4,814	4,190	4,481	4,275	4,108	4,236
28	4,809	4,210	4,131	4,128	4,106	4,020
30	4,668	4,293	4,111	4,425	4,051	3,930
m_{corante}	2,31 E-4	3,41 E-4	4,63 E-4	5,91 E-4	4,96 E-4	6,84 E -4

Tabela 3.5. Valores de pH do sobrenadante, durante o tempo de agitação, a 25 °C

t/h	pH					
0	5,019	5,136	4,235	4,293	-	6,162
2	4,845	5,012	4,563	4,449	5,931	5,778
4	5,103	5,430	4,294	4,357	5,489	5,219
6	5,448	4,617	4,318	4,280	6,983	5,229
8	4,912	4,358	4,255	4,305	6,279	4,970
24	4,740	4,263	4,147	4,420	5,413	5,228
26	5,532	4,250	4,370	4,266	5,333	5,265
28	5,177	4,186	4,114	4,099	5,901	5,087
30	5,040	4,459	4,084	4,239	5,368	5,036
m_{corante}	2,31 E-4	3,41 E-4	4,63 E-4	5,91 E-4	4,96 E-4	6,84 E -4

Os valores das tabelas 3.4 e 3.5, ou seja, amostras totais e sobrenadante respectivamente, correspondentes aos mesmos tempos de agitação, estão representados na figura 3.6, onde estão indicados os resultados correspondentes apenas a três soluções de modo a que a observação possa ser mais clara.

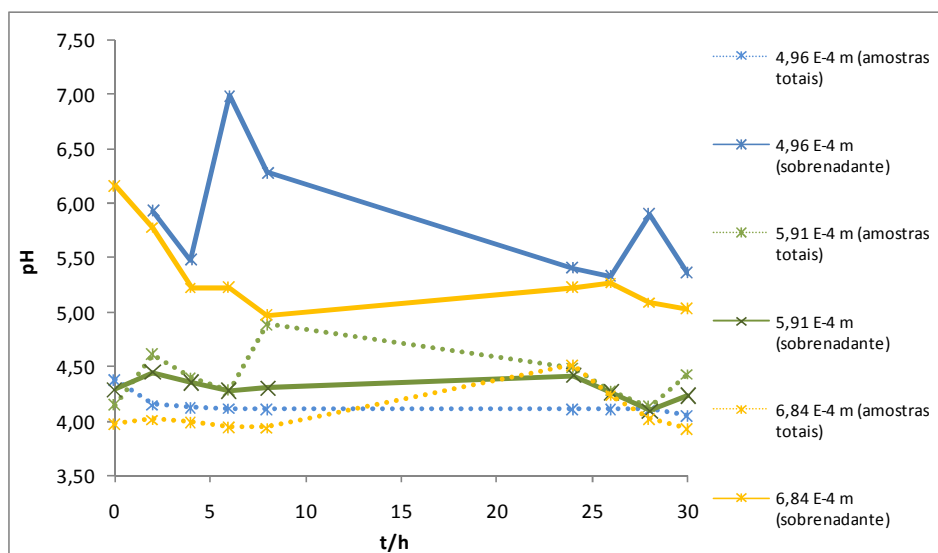


Figura 3.6. Variação do pH ao longo do tempo, a 25 °C

A 25 °C podemos verificar que a variação do pH do sobrenadante e das amostras totais com o tempo é pequena tal como foi observado nos ensaios anteriores. O sobrenadante tem valores mais elevados do que as das amostras totais o que deve corresponder a concentrações de soluto mais baixas. Nas tabelas 3.6 e 3.7 estão apresentados os valores obtidos da condutividade durante o tempo de agitação das amostras totais e do sobrenadante, respectivamente.

Tabela 3.6. Variação da condutividade das amostras totais durante o tempo de agitação, a 25 °C

t/h	Condutividade/$\mu\text{S/cm}$					
0	206	106,8	100,5	88,7	78,9	103,7
2	38,8	51,1	118,4	74,2	75,8	105,8
4	39,2	53,9	101,2	85,3	76,3	106,0
6	43,0	54,8	112,6	77,5	79,3	109,6
8	43,4	61,6	108,6	97,4	80,2	130,5
24	44,5	64,0	120,5	95,8	106,5	154,0
26	44,0	77,2	129,4	86,3	89,1	125,0
28	56,3	69,2	129,7	101,7	89,0	127,7
30	64,2	69,2	122,6	90,3	108,8	129,3
m_{corante}	2,31 E-4	3,41 E-4	4,63 E-4	5,91 E-4	4,96 E-4	6,84 E -4

Tabela 3.7. Variação da condutividade do sobrenadante durante o tempo de agitação, a 25 °C

t/h	Condutividade/$\mu\text{S/cm}$					
0	65,3	126,2	104,7	80,9	-	12,97
2	65,3	64,2	131,6	81,3	11,5	12,35
4	54,9	202	105,2	85,9	18,02	14,77
6	63,6	79,1	142,6	105,4	9,92	11,88
8	66,7	75,7	143,4	89,7	14,29	24,3
24	63,6	77,8	142,0	95,6	11,68	19,43
26	64,2	77,6	150,4	92,5	9,10	14,36
28	69,3	82,3	144,7	97,0	8,80	12,31
30	4,4	75,3	130,2	100,0	11,48	12,93
m_{corante}	2,31 E-4	3,41 E-4	4,63 E-4	5,91 E-4	4,96 E-4	6,84 E -4

As figuras 3.7 e 3.8 representam os valores obtidos da condutividade do sobrenadante e das amostras totais, respectivamente.

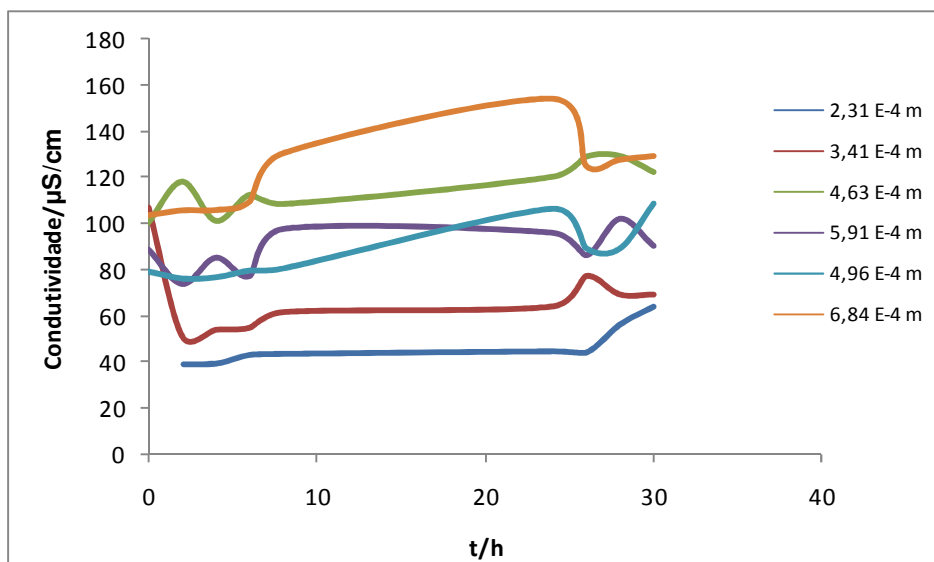


Figura 3.7. Variação da condutividade das amostras totais durante o tempo de agitação, a 25 °C

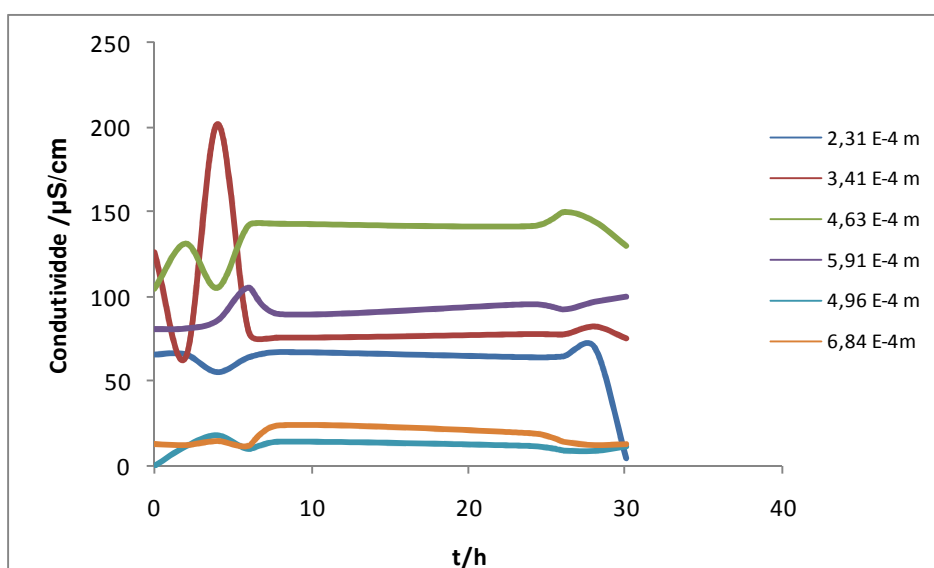


Figura 3.8. Variação da condutividade do sobrenadante durante o tempo de agitação, a 25 °C

Comparando estes gráficos com a figura 3.5, pode observar-se que as condutividades destas soluções são mais elevadas, o que seria de esperar visto que se trata de soluções mais concentradas.

Uma vez que a condutividade depende apenas da concentração das espécies iónicas, seria de prever valores próximos para as amostras totais e sobrenadantes.

Na realidade é o que se observa nas figuras 3.7 e 3.8, com exceção dos líquidos sobrenadantes relativos a duas soluções (linhas laranja e azul bebê). Esta diferença de comportamento também não parece poder ser atribuída apenas a erros de leitura, pois os valores mantêm-se próximos entre si, ao longo do tempo.

Em geral, a variação da condutividade com o tempo não revela qualquer alteração significativa na concentração.

3.3.1.2. Análise Espectrofotométrica

Fez-se um varrimento na zona do UV- visível, para soluções aquosas com diferentes concentrações de aminonaftol, para se determinar o λ_{\max} .

- Ensaio realizado a temperatura ambiente

Para os ensaios preliminares, à temperatura ambiente, usaram-se soluções de concentrações $2,82 \text{ E-}5 \text{ m}$; $5,65 \text{ E-}5 \text{ m}$; $1,08 \text{ E-}4 \text{ m}$ e $2,46 \text{ E-}4 \text{ m}$. Mantiveram-se em agitação e retiraram-se amostras (20 ml) de 2 em 2h (das 2h às 8h e das 24h às 30h e por fim às 54h).

Pela observação dos espectros podemos verificar que pelo menos dois λ_{\max} se mantêm ao longo do tempo de agitação.

Os resultados obtidos estão presentes nas figuras 3.9 – 3.12 e mostram os espectros das soluções ao fim de 4, 8, 24, 30 e 54h. Para os restantes tempos, os valores estão indicados nas tabelas apresentadas no anexo 2.

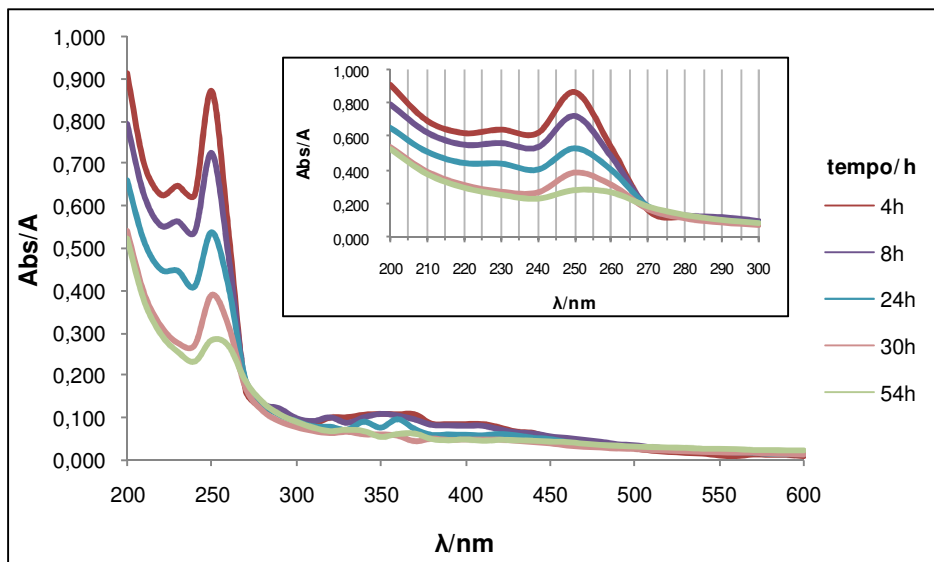


Figura 3.9. Espectro UV – Visível correspondente à solução $2,82 \times 10^{-5}$ m à temperatura ambiente

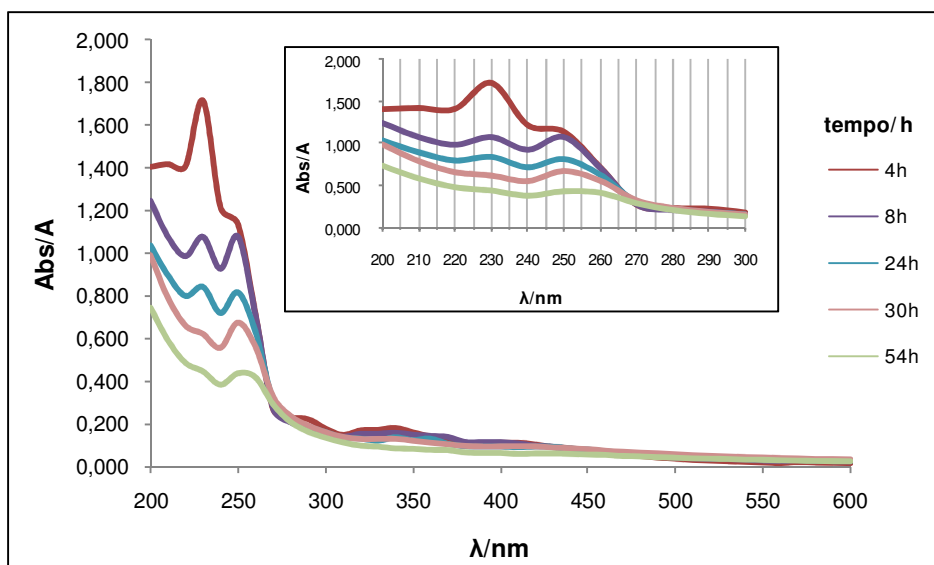


Figura 3.10. Espectro UV – Visível correspondente à solução $5,65 \times 10^{-5}$ m à temperatura ambiente

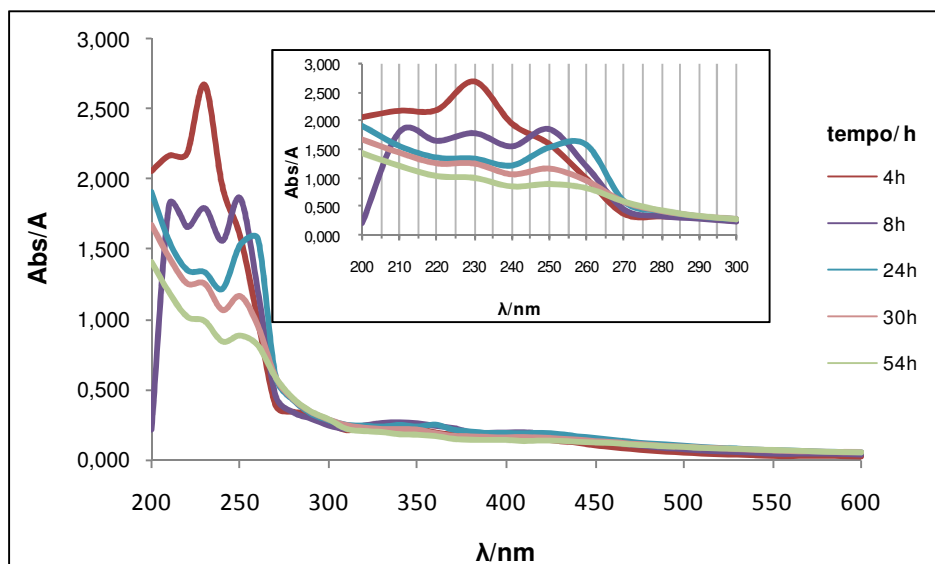


Figura 3.11. Espectro UV – Visível correspondente à solução $1,08 \times 10^{-4}$ mol/L à temperatura ambiente

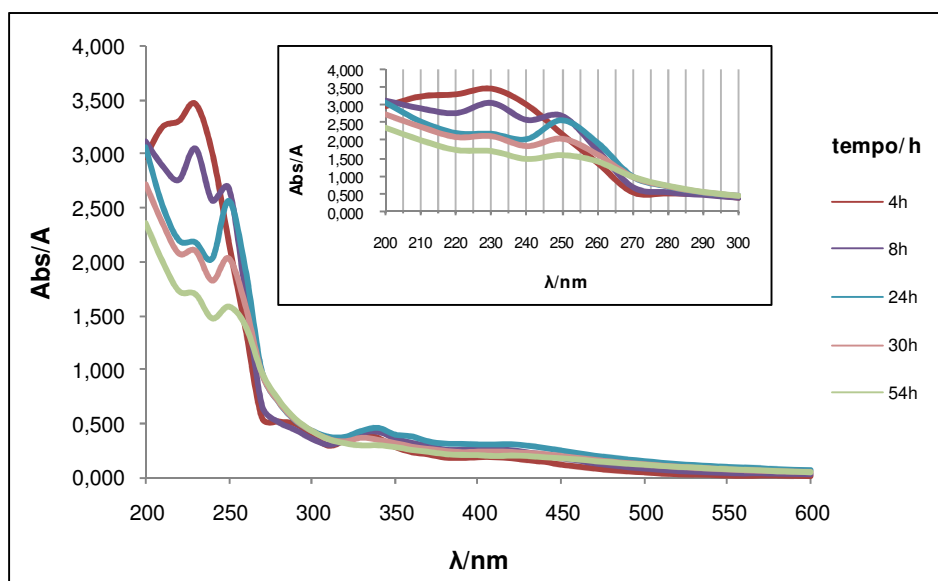


Figura 3.12. Espectro UV – Visível correspondente à solução $2,46 \times 10^{-4}$ mol/L à temperatura ambiente

Analisando os espectros obtidos na zona do UV - visível podemos dizer que a absorvância vai diminuindo ao longo do tempo. Podemos verificar também que os λ_{max} obtidos para as diferentes molalidades encontram-se a 230 e 250 nm.

Em função dos λ_{\max} obtidos comparou-se o comportamento das diferentes concentrações estudadas ao fim do mesmo tempo. Nas figuras 3.13 – 3.17 estão representados esses comportamentos.

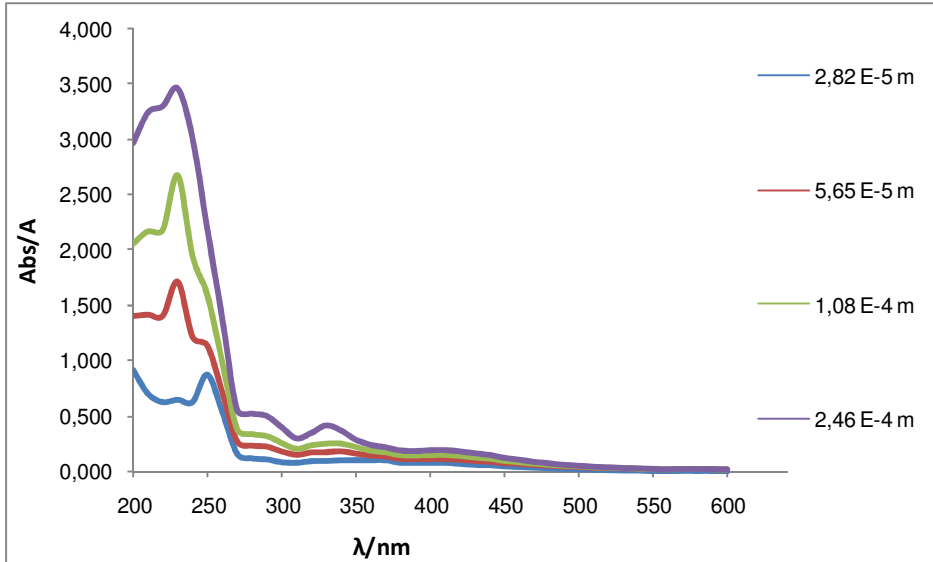


Figura 3.13. Espectros UV – Visível obtidos para as soluções ao fim de 4h de agitação

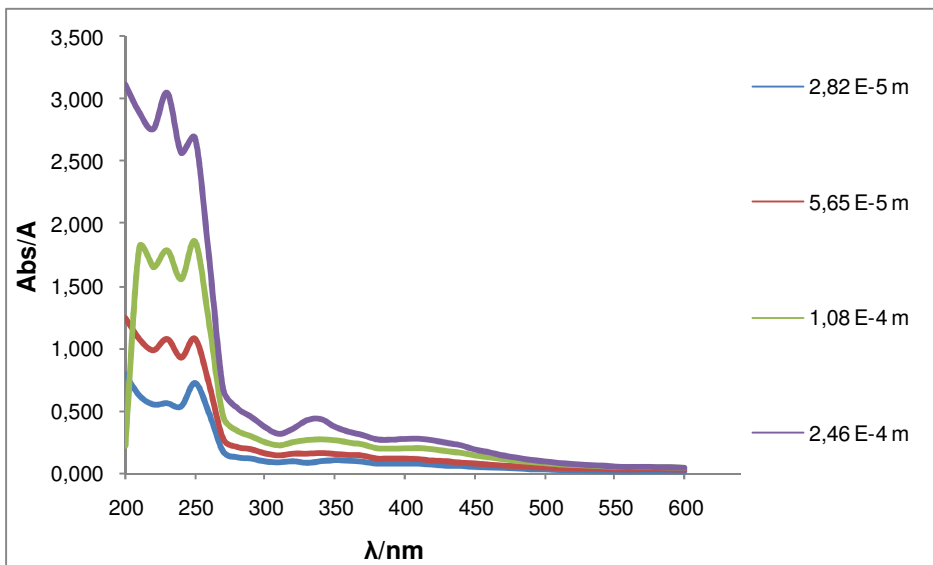


Figura 3.14. Espectros UV – Visível obtidos para as soluções ao fim de 8h de agitação

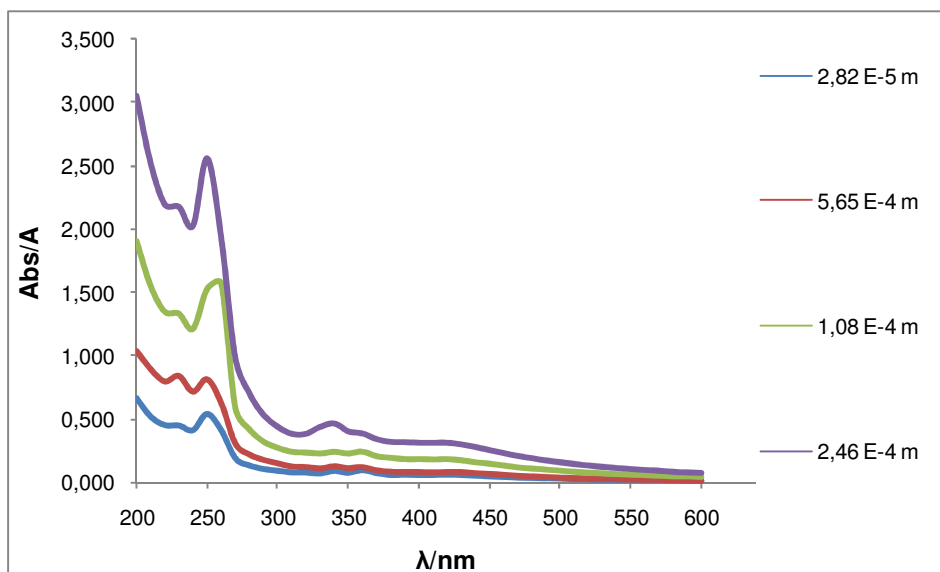


Figura 3.15. Espectros UV – Visível obtidos para as soluções ao fim de 24h de agitação

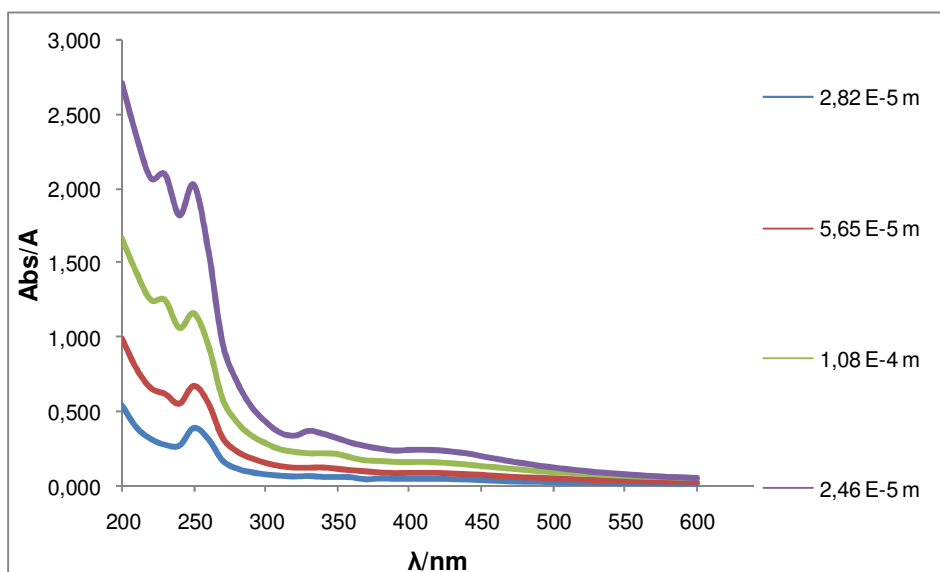


Figura 3.16. Espectros UV – Visível obtidos para as soluções ao fim de 30h de agitação

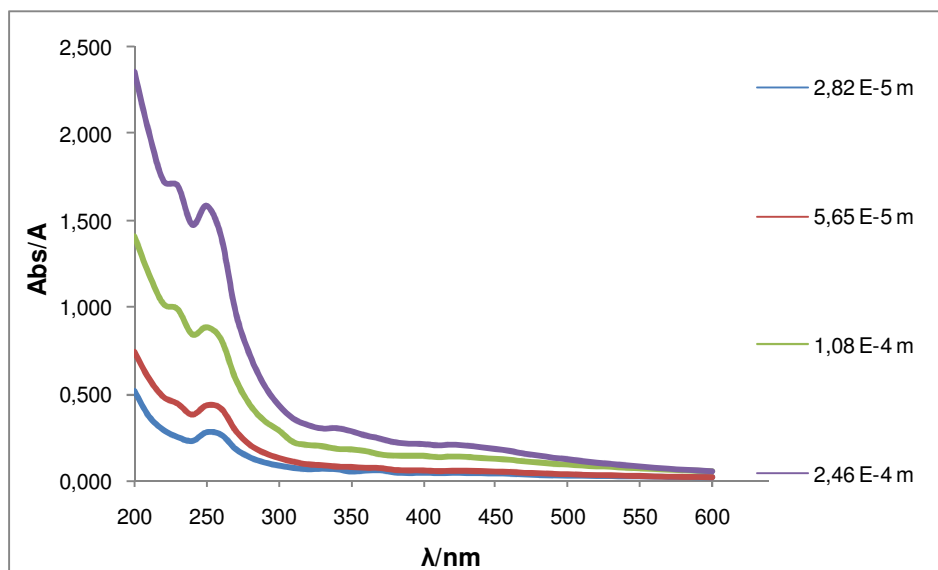


Figura 3.17. Espectros UV – Visível obtidos para as soluções ao fim de 54h de agitação

Dos espectros obtidos podemos dizer que o λ_{\max} para as diferentes molalidades é de 250 nm e que as absorvâncias das soluções aumentam com o aumento da concentração da solução.

- Ensaio realizado a 25 °C

Depois dos ensaios realizados à temperatura ambiente passou-se a trabalhar com um banho termostatizado à temperatura de 25 °C \pm 1 °C. Foram preparadas soluções de 2,31 E-4 m; 3,41 E-4 m; 4,63 E-4 m; 5,91 E-4 m; 4,96 E-4 m e 6,84 E-4 m. Os ensaios foram feitos do mesmo modo à exceção do facto destas amostras serem centrifugadas. Depois de retirar as amostras (5ml) estas foram centrifugadas durante 10 minutos. Depois preparam-se três diluições em três balões de 100ml (1:100). Foi então feito o varrimento e as leituras de pH e condutividade.

Os resultados obtidos estão presentes nas figuras 3.18 – 3.20 e mostram os espectros relativos às soluções ao fim de 4, 8, 24 e 30h. Para os restantes tempos, os valores estão indicados nas tabelas do anexo 3.

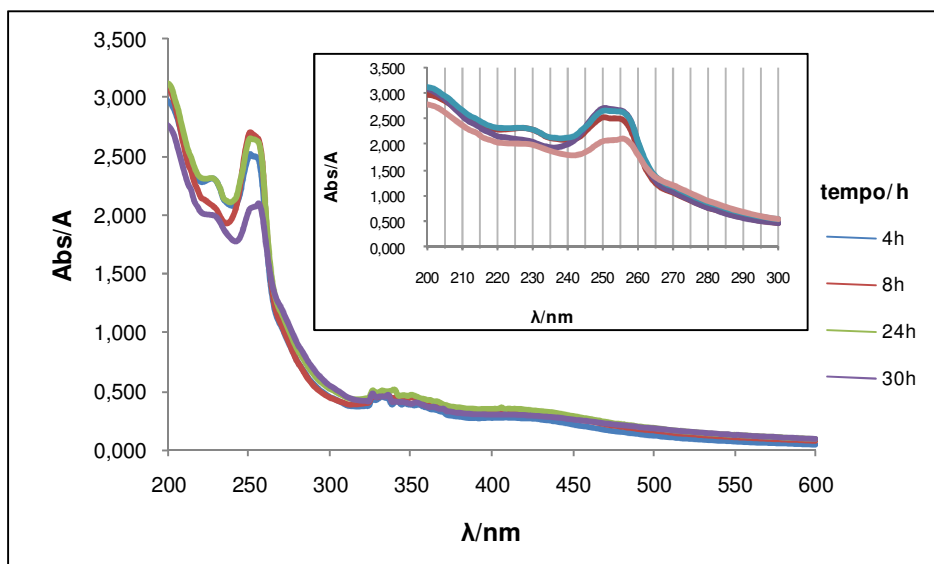


Figura 3.18. Espectro UV – Visível correspondente à solução $2,31 \times 10^{-4}$ m a 25°C

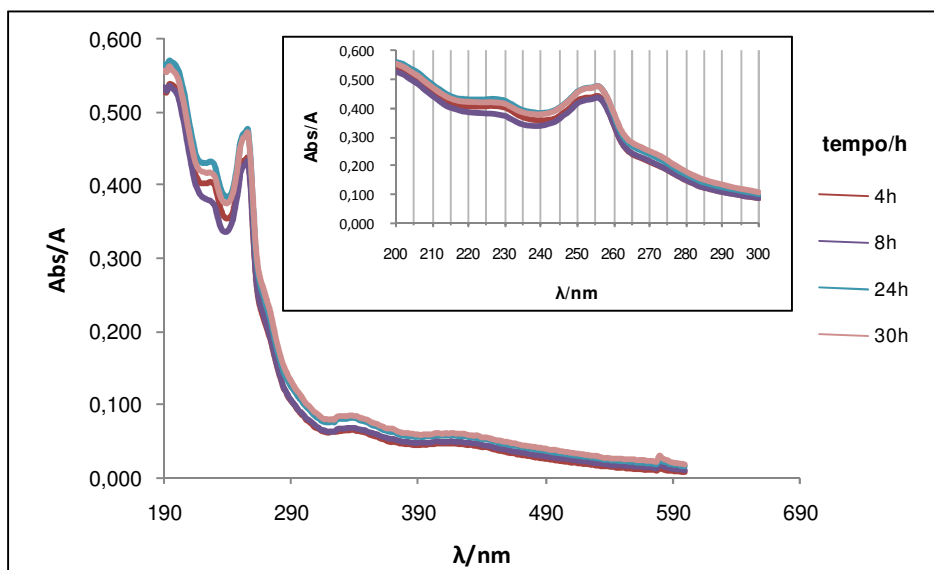


Figura 3.19. Espectro UV – Visível correspondente à solução $4,96 \times 10^{-4}$ m a 25°C

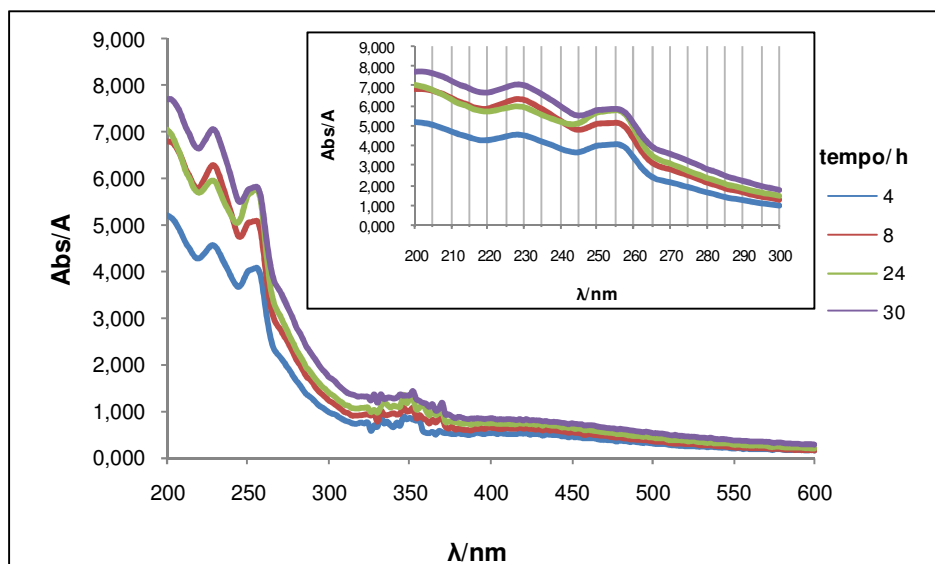


Figura 3.20. Espectro UV – Visível correspondentes à solução $6,84 \text{ E-}4 \text{ m}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Pode verificar-se que o λ_{max} para todas as soluções situa-se entre os 230-250 nm.

As leituras feitas das soluções de $4,96 \text{ E-}4 \text{ m}$ e $6,84 \text{ E-}4 \text{ m}$ são leituras de soluções diluídas, foi feita uma diluição de 1:10.

Simultaneamente, mantendo o tempo constante mostra-se a variação do comprimento de onda para cada uma das concentrações estudadas. As figuras 3.21 – 3.24 mostram esta variação.

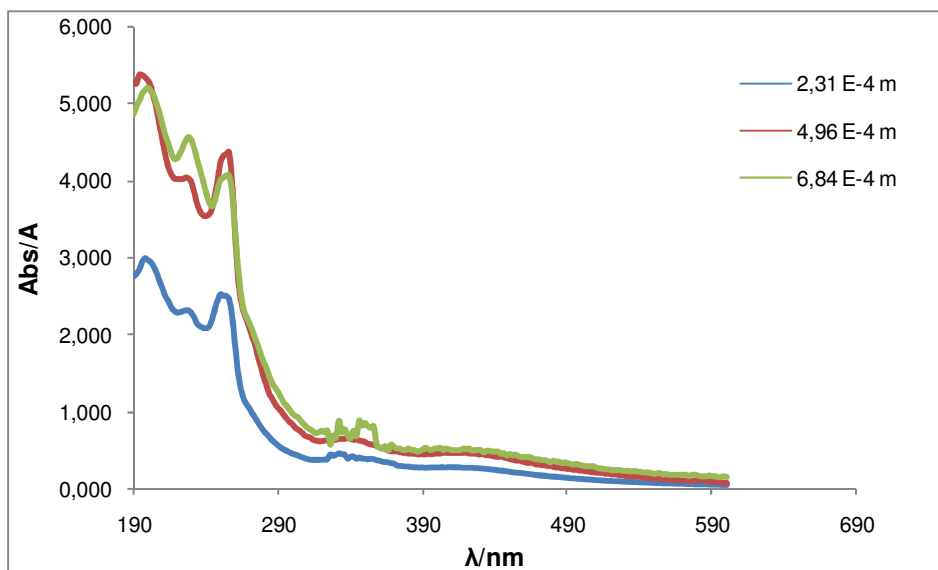


Figura 3.21. Espectro UV – Visível para as soluções ao fim das 4h de agitação

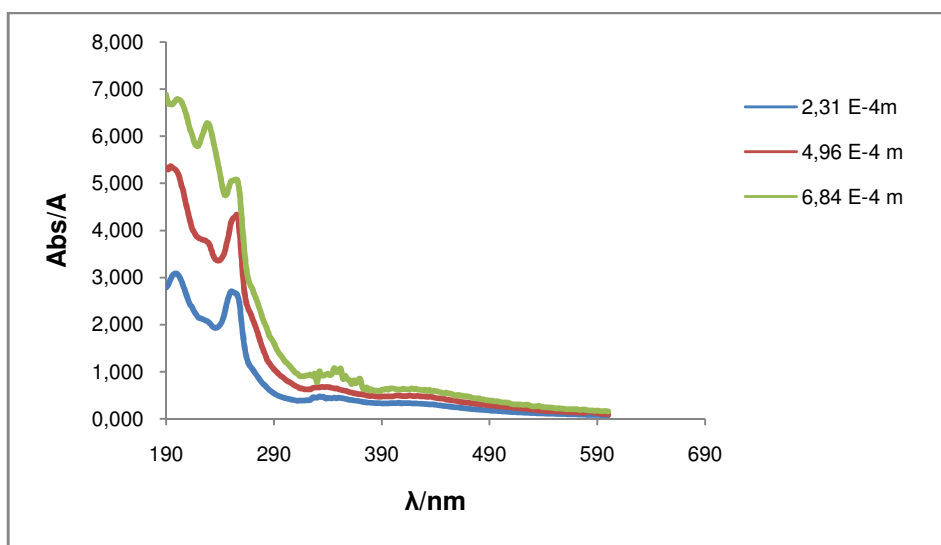


Figura 3.22. Espectros UV – Visível para as soluções ao fim das 8h de agitação

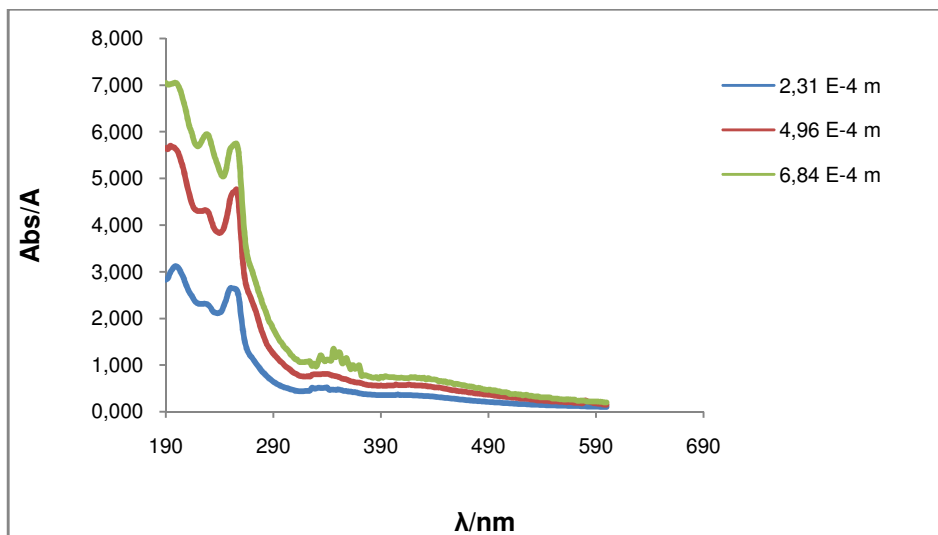


Figura 3.23. Espectros UV – Visível para as soluções ao fim das 24h de agitação

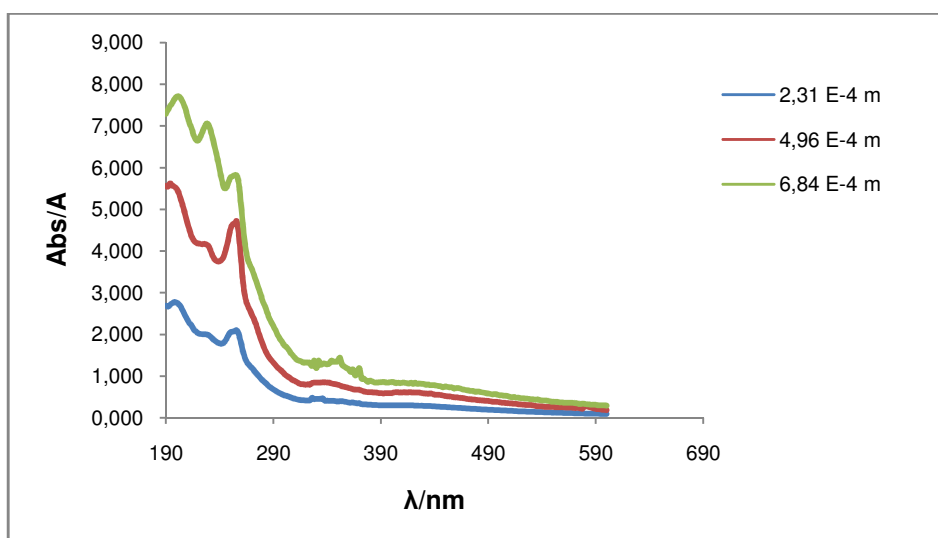


Figura 3.24. Espectros UV – Visível para as soluções ao fim das 30h de agitação

Observando as figuras 3.21 – 3.24 podemos verificar que em todos os espectros aparecem picos na zona 190 a 290 nm.

3.3.2. Corante *Direct Red 80*

3.3.2.1. Características Gerais

O corante Direct Red 80 (DR80), C.I. 35780, é um corante directo tetra-azo aniónico, comercializado na forma de sal dissódico. É um corante directo com estrutura alongada e planar, com vários grupos sulfónicos, sendo por isso favorável a sua fixação às fibras celulósicas (figura 3.25).

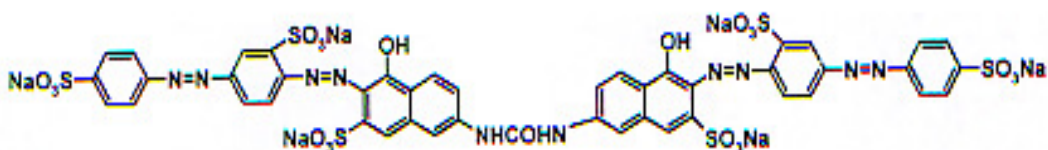


Figura 3.25. Estrutura química do corante Direct Red 80

Para além das características já referidas anteriormente, este corante é um composto o-hidroxiazó que apresenta uma ponte de hidrogénio intramolecular entre o grupo hidroxilo e o grupo azó [39].

Na tabela 3.1. estão descritas mais algumas características do corante.

Em relação a este corante, começou-se por se fazer espectros de uma solução mãe de 100 ppm (figura 3.26) e de diluições de 1:100; 1:20 e 1:10 com o objectivo de se definir uma diluição adequada para se realizar os ensaios de solubilidade. Depois da escolha da diluição, fez-se uma recta de calibração para ser utilizada posteriormente na determinação da solubilidade. Passando para os ensaios de solubilidade, várias soluções foram deixadas em agitação durante várias horas e por fim e traçaram-se espectros ao longo do tempo. Com as absorvâncias obtidas determinou-se a sua solubilidade. Todos os ensaios foram realizados às seguintes temperaturas: 15; 20; 30; 35 e 40 °C.

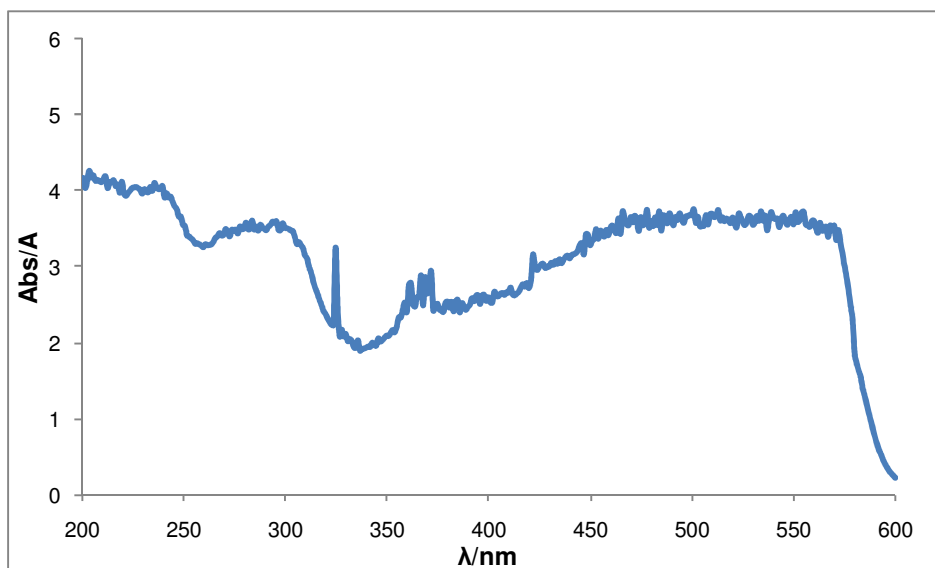


Figura 3.26. Espectro da solução mãe de 100 ppm

Da figura 3.26. verificou-se que a solução está muito concentrada e daí ser impossível a confirmação do λ_{\max} . De seguida, fizeram-se as seguintes diluições: 1:100; 1:20 e 1:10 de modo a visualizar o λ_{\max} . Os espectros estão representados nas figuras 3.27, 3.28 e 3.29, respectivamente.

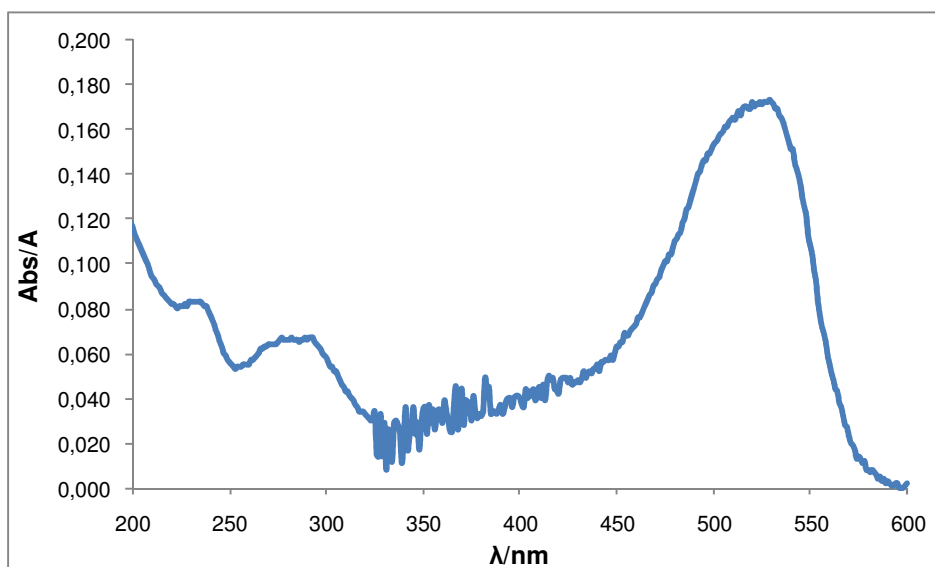


Figura 3.27. Espectro da diluição 1:100

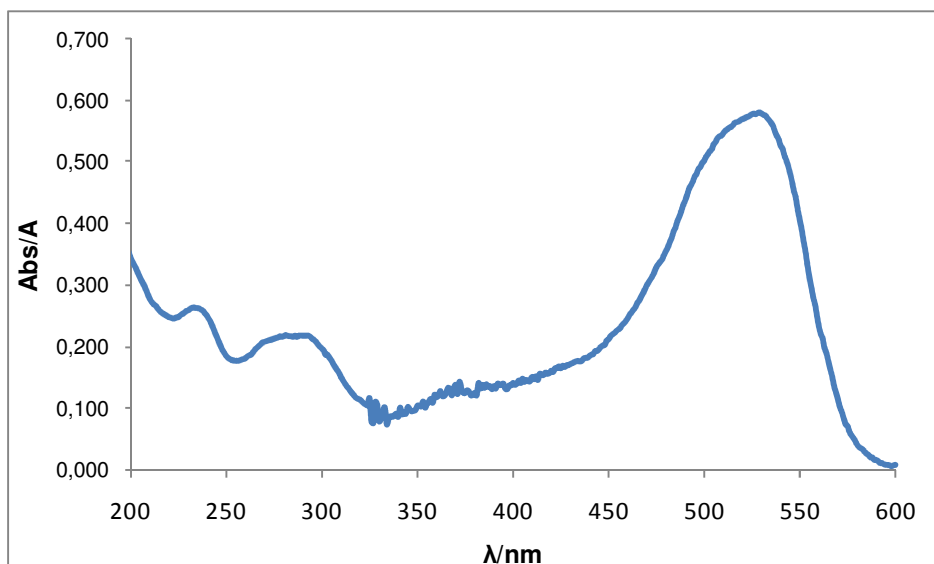


Figura 3.28. Espectro da diluição 1:20

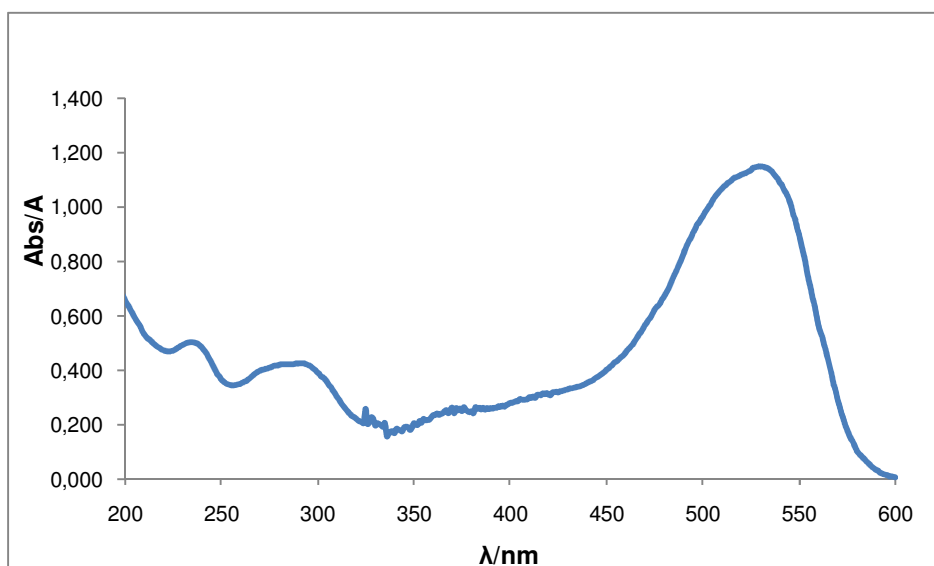


Figura 3.29. Espectro da diluição 1:10

Com diluições de 1:10 observou-se de uma forma mais clara o λ_{\max} cujo o seu valor é 530 nm. O respectivo na literatura é 544 nm [29] e foi o que se usou para o traçado da recta de calibração.

3.3.2.2. Curva de calibração

Depois de confirmado o λ_{\max} (nm) e antes de realizar os ensaios de solubilidade fez-se uma recta de calibração de 0 - 50 mg/L e observou-se que a partir de 30 mg/L os valores experimentais desviam-se da lei de Lambert – Beer. Deste modo, escolheu-se o intervalo 0-25 mg/L como zona de linearidade, tendo-se obtido a recta de calibração (figura 3.30 e tabela 3.8.) do DR80, para 7 leituras, de equação:

$$\text{Abs} = 0,1101C - 0,0332 \quad (3.1)$$

em que Abs é a absorvância média de sete leituras e C a concentração de corante, Solubilidade (mg L⁻¹). O tratamento estatístico baseou-se na regressão linear obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9995.

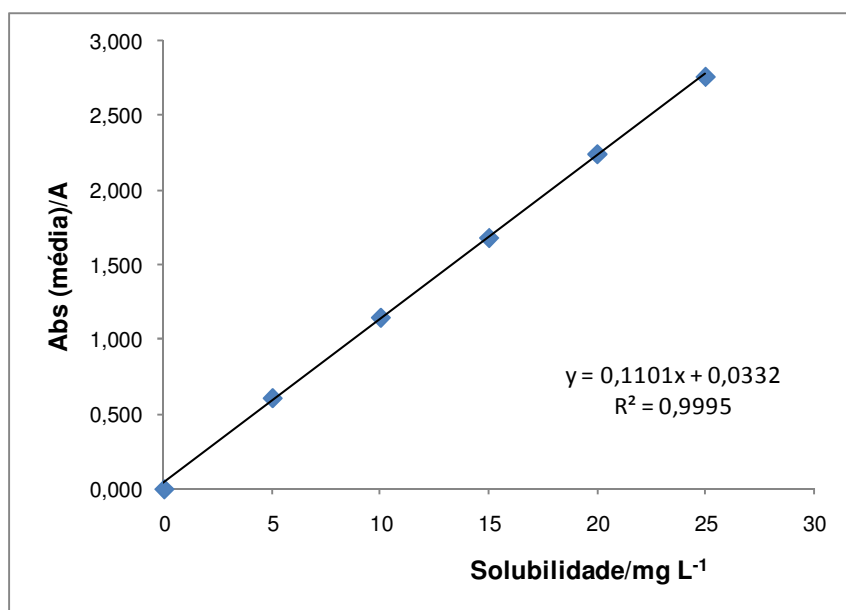


Figura 3.30. Recta de calibração para o DR80

Tabela 3.8. Absorvâncias médias das soluções padrão

Solubilidade/g L ⁻¹	Abs _{média}
0	0
5	0,611
10	1,150
15	1,685
20	2,246
25	2,765

3.3.2.3. Ensaio de solubilidade

Para se determinar a solubilidade dissolveu-se corante em água, de modo a haver sólido em excesso, deixou-se sob agitação durante várias horas e fizeram-se espectros ao longo do tempo. Foram realizados ensaios a 15, 20, 30, 35 e 40 °C. O procedimento experimental está descrito no subcapítulo 3.1.

Durante cada ensaio de solubilidade sempre que se retiravam amostras pesavam-se os respectivos balões, balões + corante e balões aferidos cheios das amostras e depois de feita uma diluição de 1:10. Estas pesagens estão registadas no anexo 4.

De seguida, foram lidas a 544 nm (λ_{\max}) as absorvâncias das amostras diluídas as quais se encontram registadas no anexo 5.

Por fim, depois de lidas as absorvâncias foram feitos os cálculos necessários para determinar a solubilidade do DR80. Estes cálculos encontram-se no anexo 6. A variação da concentração do corante, na solução em equilíbrio com o sólido ao longo do tempo (h) está indicada nas figuras 3.31 a 3.35, para as diferentes temperaturas estudadas (°C).

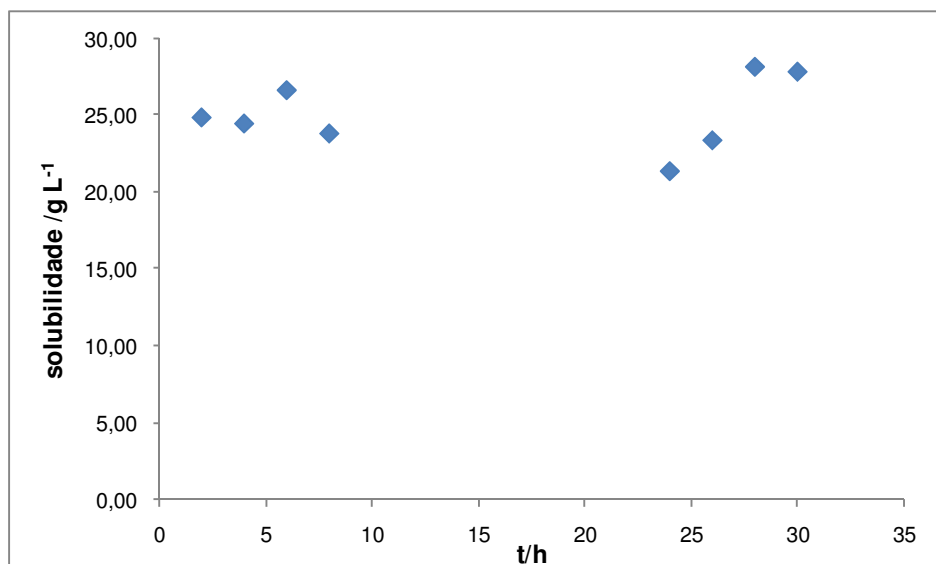


Figura 3.31. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 15 °C

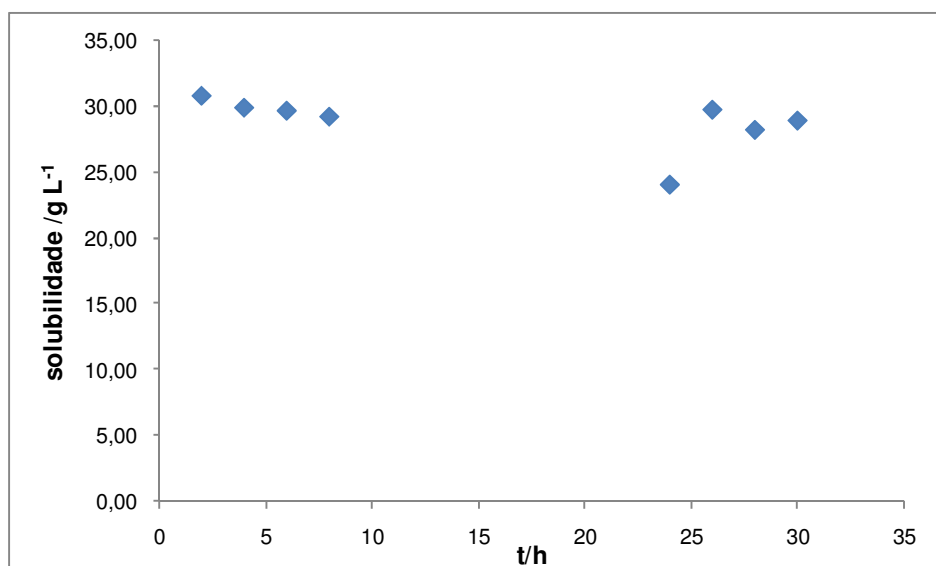


Figura 3.32. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 20 °C

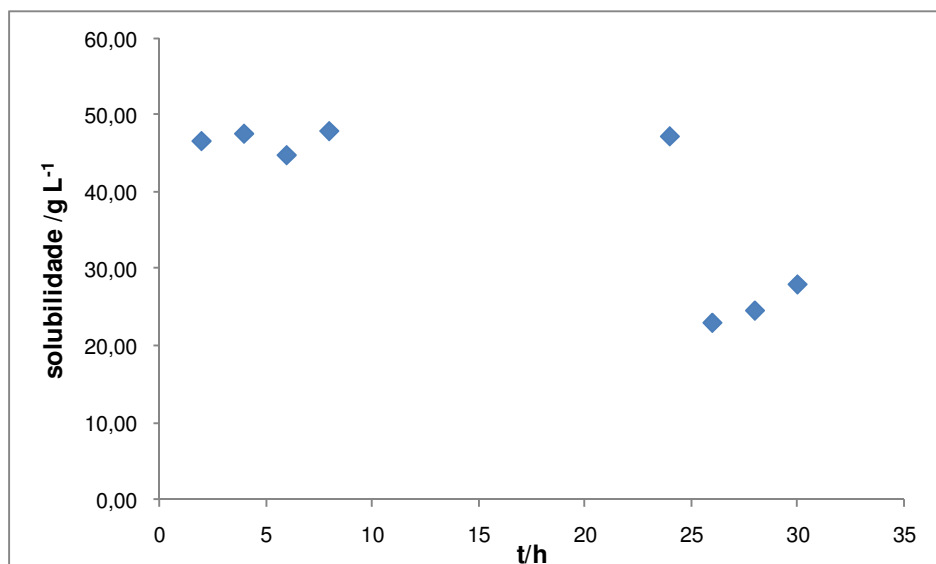


Figura 3.33. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 30 °C

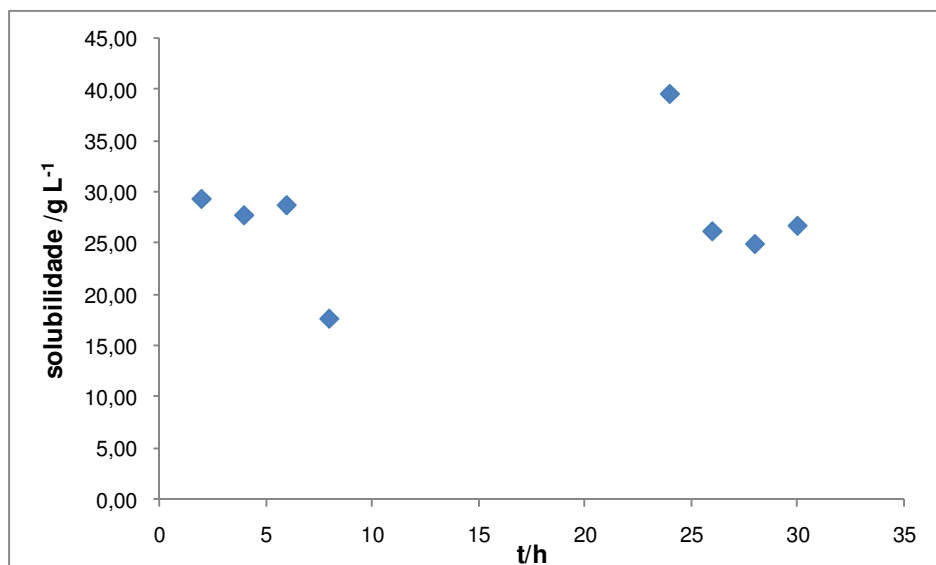


Figura 3.34. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 35 °C

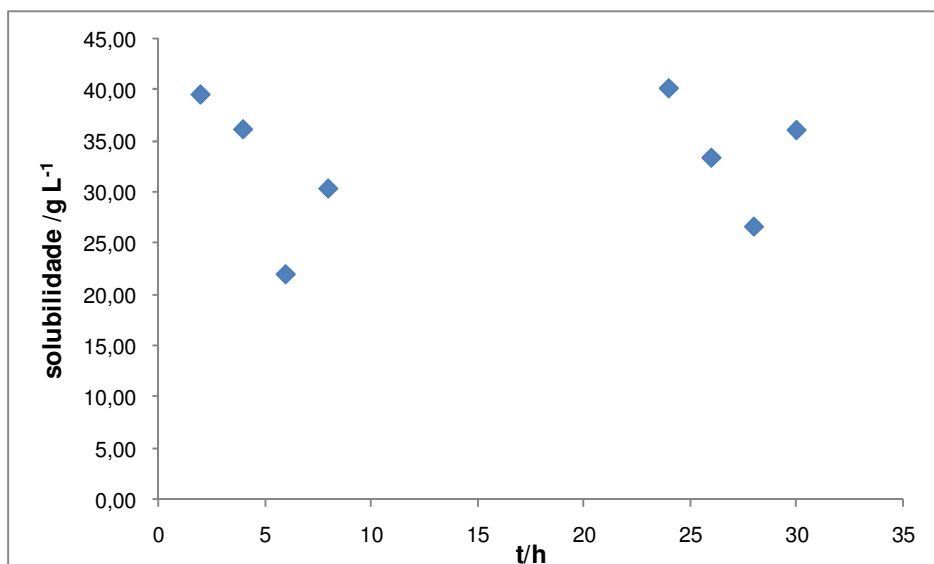


Figura 3.35. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 40 °C

Analisando os gráficos obtidos podemos verificar que a solubilidade mantém-se praticamente constante ao longo do tempo embora haja alguma variabilidade, provavelmente devido ao próprio processo experimental. Estes valores estão tabelados no anexo 6.

Para se fazer o estudo da influência da temperatura na solubilidade relacionou-se a solubilidade com a temperatura (°C), para isso, foram usados os resultados obtidos ao fim de 24h de agitação. Estes valores estão representados na figura 3.36 e estão tabelados no anexo 7.

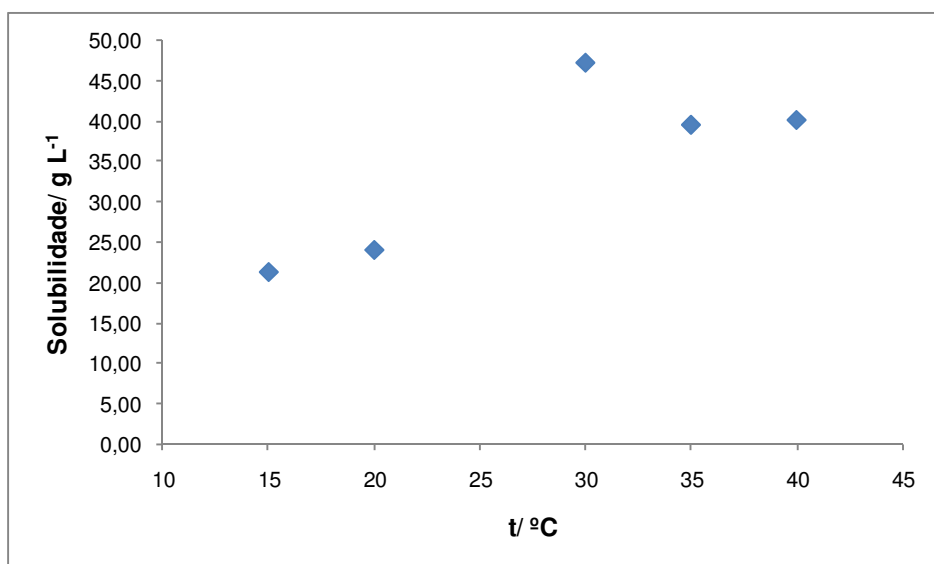


Figura 3.36. Variação da solubilidade em função da temperatura ao longo do tempo de agitação

Através da figura 3.36 verificou-se que a solubilidade aumenta com a temperatura, como seria de esperar, para a temperatura entre 15 e 30 °C. Os valores mais baixos obtidos a 35 e 40 °C são provavelmente devido ao processo experimental uma vez que se trata de temperaturas bastantes superiores à ambiental.

Em relação ao estudo das absorvâncias em função do tempo e da temperatura o comportamento é idêntico ao da solubilidade, ou seja, a absorvância ao longo do tempo não varia muito. No entanto, à medida que aumentamos a temperatura esta também aumenta. O registo destes valores encontra-se nos anexos 5 e 8.

3.3.3. Corante *Acid Orange 8*

3.3.3.1. Características Gerais

Na tabela 3.1 estão descritas algumas características do corante acid Orange 8 (AO8).

O estudo feito para este corante foi idêntico ao do DR80. Os ensaios de solubilidade foram realizados do mesmo modo.

O primeiro ensaio feito para este corante foi o traçado do espectro de uma solução mãe de 100 ppm (figura 3.37). Este espectro foi feito na zona do UV- visível (200 – 600 nm). O estudo foi realizado com o objectivo da confirmação do λ_{\max} do respectivo corante.

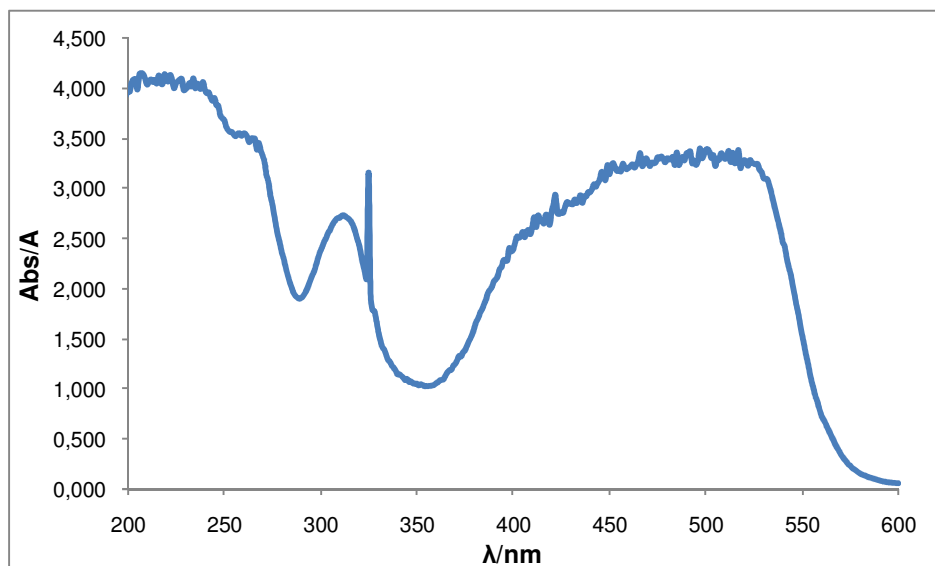


Figura 3.37. Espectro da solução mãe de 100 ppm

Da figura 3.37 verificou-se que a solução está muito concentrada e daí ser impossível a detecção visual do λ_{\max} . De seguida fizeram-se as seguintes diluições: 1:100; 1:20 e 1:10 de modo a visualizar melhor o λ_{\max} . Os espectros estão representados nas figuras 3.38, 3.39 e 3.40, respectivamente.

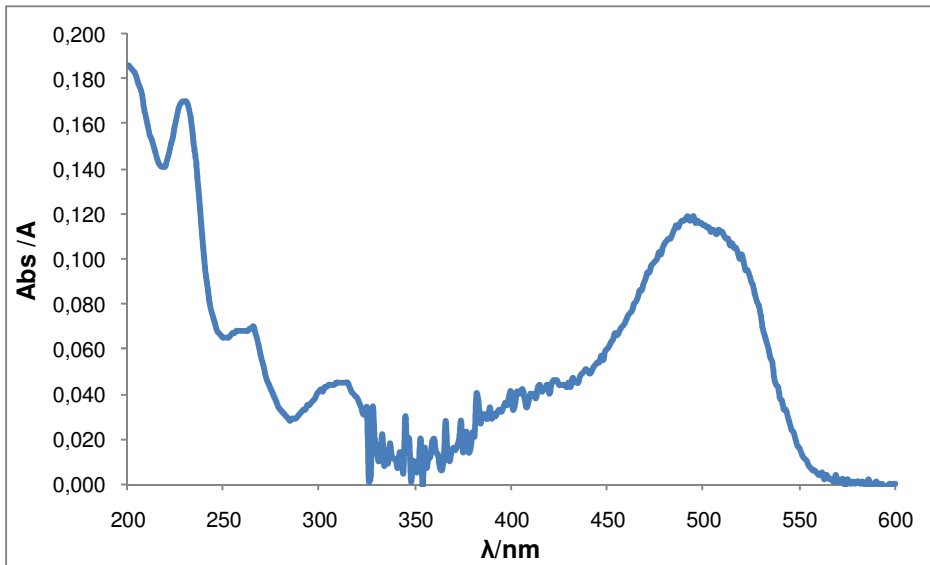


Figura 3.38. Espectro da diluição 1:100

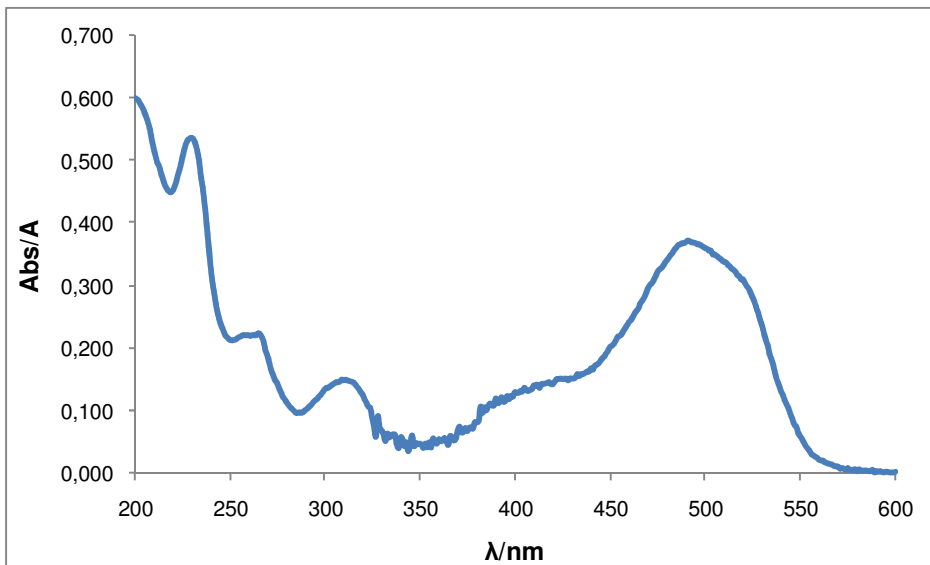


Figura 3.39. Espectro da diluição 1:20

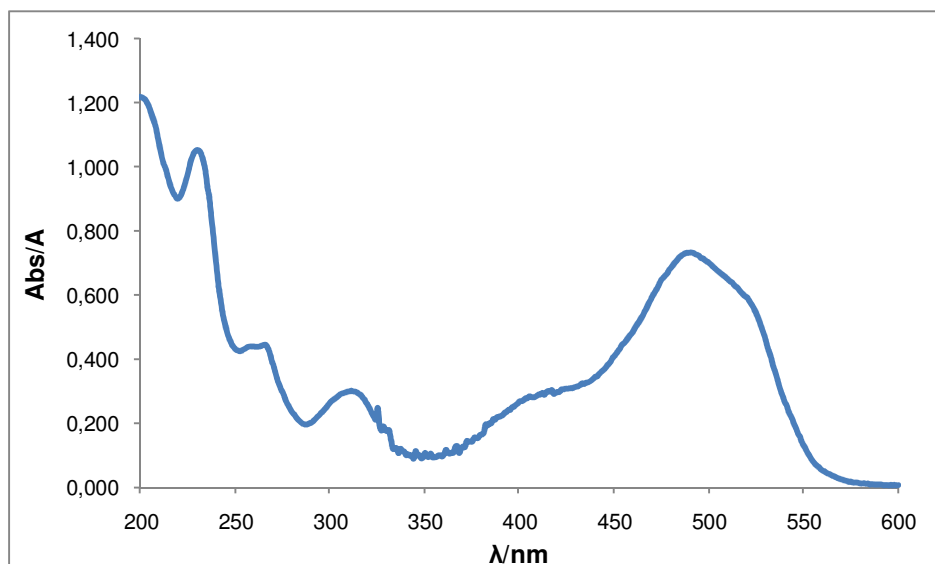


Figura 3.40. Espectro da diluição 1:10

Com diluições de 1:10 observou-se de uma forma mais clara o λ_{max} cujo o seu valor é 490 nm. O respectivo na literatura é 490 nm [29] e foi o que se usou para o traçado da recta de calibração.

3.3.3.2. Curva de calibração

Depois de confirmado o λ_{max} (nm) e antes de realizar os ensaios de solubilidade fez-se uma recta de calibração de 0 - 50 mg/L e observou-se que a partir de 40 mg/L os valores experimentais desviam-se da lei de Lambert – Beer. Deste modo, escolheu-se o intervalo 0-35 mg/L como zona de linearidade, tendo-se obtido a recta de calibração (figura 3.41 e tabela 3.9) do AO8, para 7 leituras, de equação:

$$\text{Abs} = 0,0664C - 0,0759 \quad (3.2)$$

em que Abs é a absorvância média de sete leituras e C a concentração de corante, solubilidade (mg/L). O tratamento estatístico baseou-se na regressão linear obtendo-se um r^2 de 0,9965.

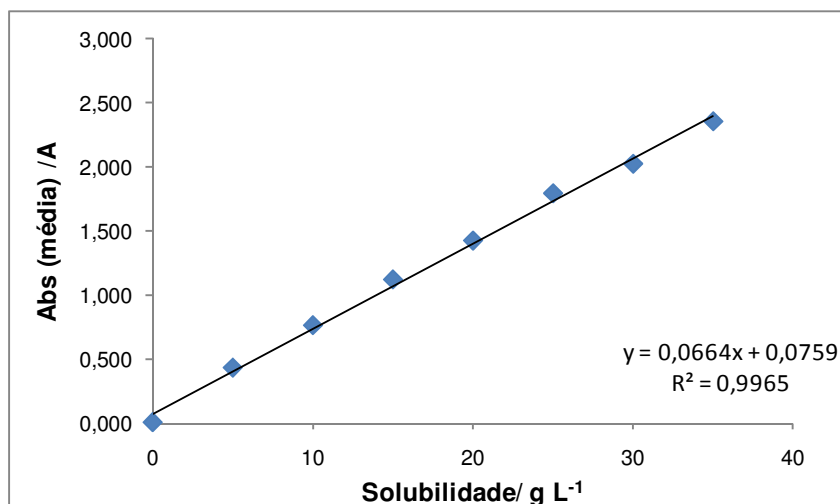


Figura 3.41. Recta de calibração para o AO8

Tabela 3.9. Absorvâncias médias das soluções padrão

Solubilidade / g L ⁻¹	Abs média
0	0
5	0,428
10	0,759
15	1,117
20	1,422
25	1,793
30	2,024
35	2,356

3.3.3.3. Ensaio de solubilidade

Para se determinar a solubilidade foram preparadas várias soluções. Estas foram deixadas sob agitação durante várias horas e fizeram-se espectros ao longo do tempo. Foram realizados ensaios a 15, 20, 30, 35 e 40 °C. O procedimento experimental está descrito no subcapítulo 3.1.

Durante cada ensaio de solubilidade sempre que se retiravam amostras pesavam-se os respectivos balões, balões + corante e balões aferidos cheios das amostras e depois de feita uma diluição de 1:10. Estas pesagens estão registadas no anexo 9.

De seguida, foram lidas a 490nm (λ_{\max}) as absorvâncias das amostras diluídas as quais se encontram registadas no anexo 10.

Por fim, depois de lidas as absorvâncias foram feitos os cálculos necessários para determinar a solubilidade do AO8. Estes cálculos encontram-se no anexo 11. A variação da concentração do corante, na solução em equilíbrio com o sólido ao longo do tempo (h) está indicada nas figuras 3.42 a 3.46, para as diferentes temperaturas estudadas (°C).

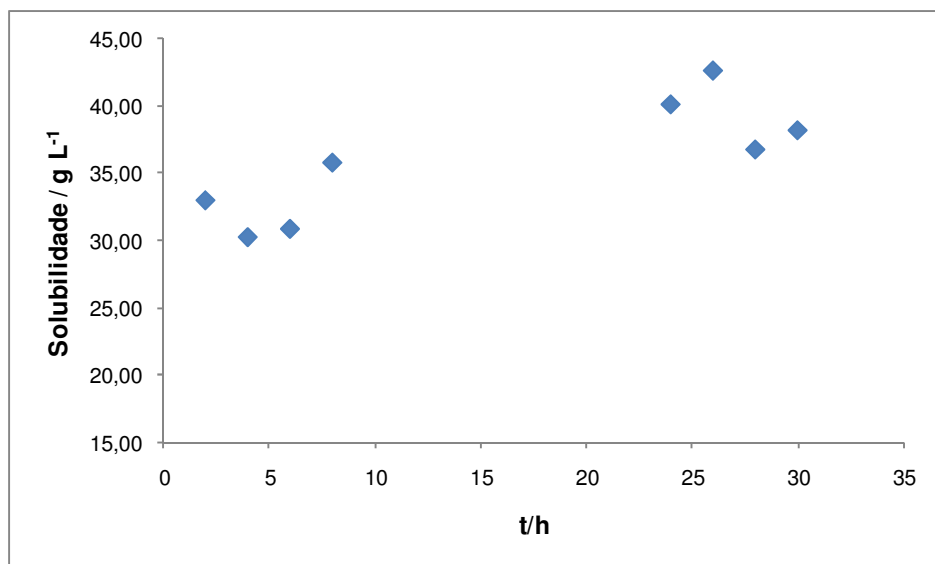


Figura 3.42. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 15 °C

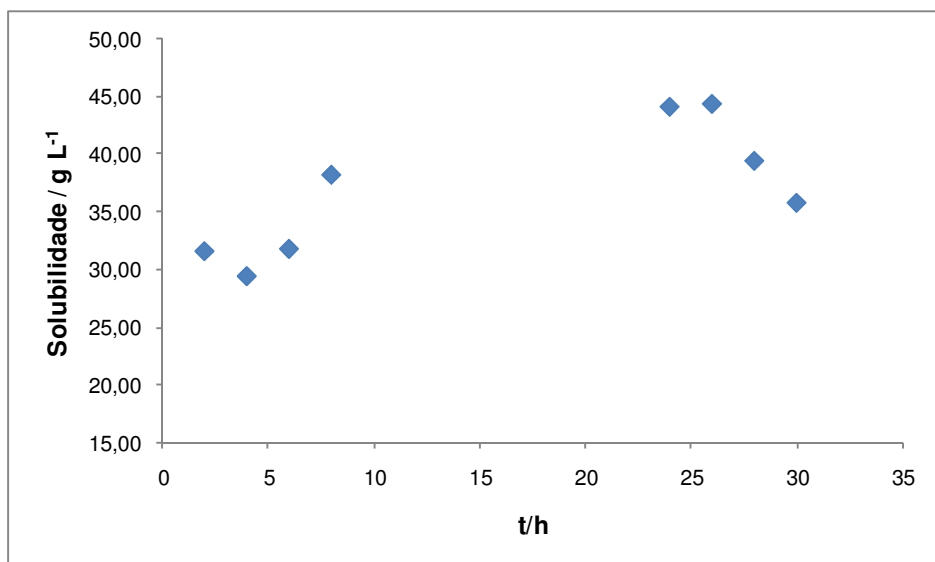


Figura 3.43. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 20 °C

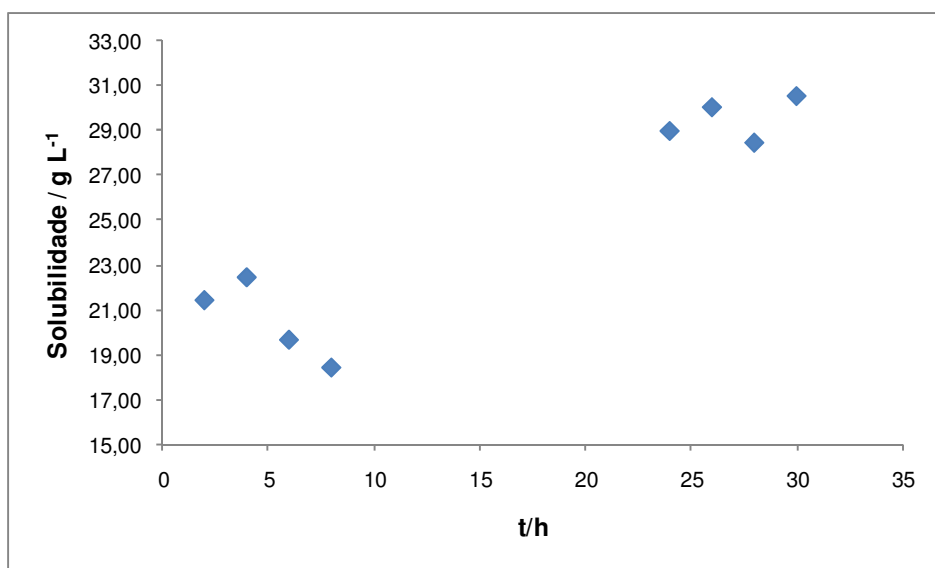


Figura 3.44. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 30 °C

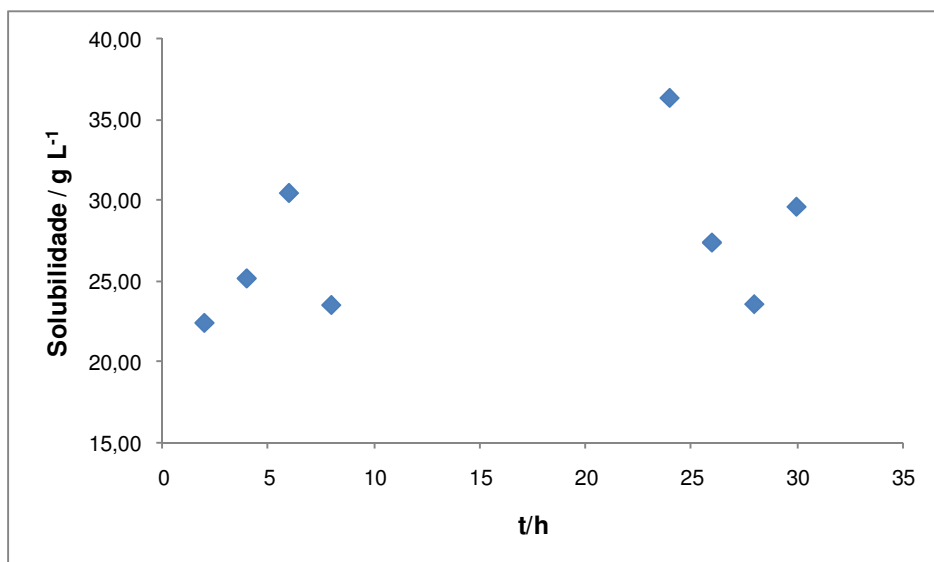


Figura 3.45. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 35 °C

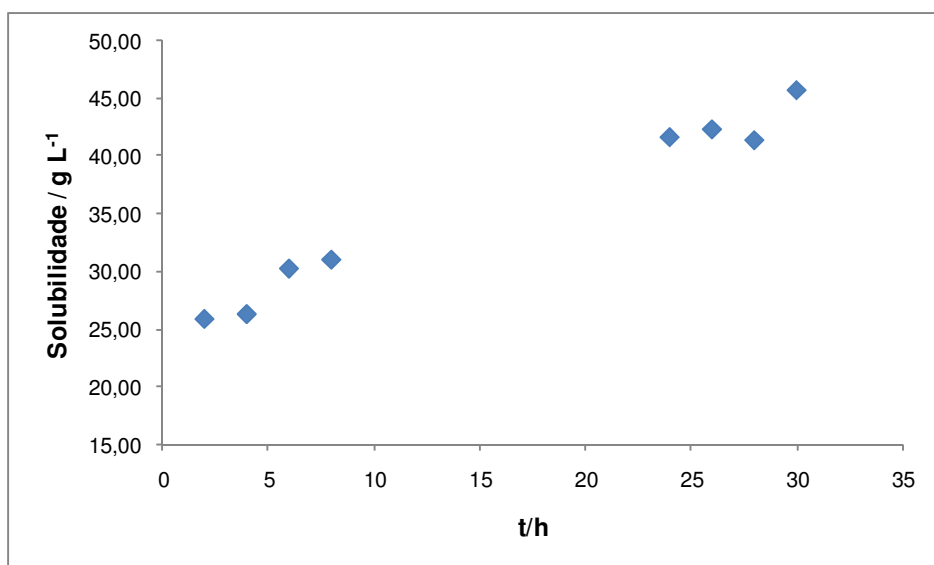


Figura 3.46. Valores da solubilidade em função do tempo/h a 40 °C

Analisando os gráficos obtidos podemos verificar que a solubilidade diminui com a temperatura o que contraria o que se conhece para a maioria dos compostos. Por outro lado, o valor encontrado na literatura, 1 mg/L [28], é bastante inferior ao determinado neste trabalho. Estes valores estão tabelados no anexo 12.

Capitulo 4

Considerações finais

4. Conclusões e considerações finais

O estudo realizado neste trabalho teve como objectivo a avaliação de algumas propriedades de compostos aromáticos geralmente presentes em efluentes de processos industriais de tingimento, nomeadamente, os corantes acid Orange 8 (AO8) e direct red 80 (DR80) e uma amina aromática, 1-amina-2naftol (1A2N). Para o 1A2N, procurou-se observar quais as variações de pH e condutividade com o tempo, tendo em conta possíveis alterações das soluções devidas a processos de oxidação, por exposição ao ar, e de dimerização [2]. Simultaneamente foram traçados espectros das mesmas soluções. Para os corantes DR80 e AO8 fez-se o estudo da influência do aumento da temperatura na solubilidade.

Após os ensaios preliminares com o aminonaftol podemos verificar que o pH e a condutividade mantêm-se praticamente constantes ao longo do tempo (tabelas 3.2 e 3.3. e figuras 3.4 e 3.5). No entanto, observa-se que a condutividade aumenta à medida que a concentração aumenta o que corresponde a uma maior concentração iónica.

Os ensaios anteriores foram repetidos com novas soluções, a uma temperatura constante, 25 °C, tendo o cuidado de as centrifugar antes das leituras, uma vez que se observava a formação de um precipitado. Assim, os resultados referem-se a amostras totais, ou seja, sem centrifugação e ao líquido sobrenadante. Aqui o comportamento do pH e condutividade do sobrenadante e das amostras totais é idêntico ao dos ensaios preliminares, ou seja, mantêm-se praticamente constantes. Verificámos também que o sobrenadante tem valores mais elevados do que as amostras totais o que deve corresponder a uma concentração de soluto mais baixa (tabelas 3.4 a 3.7 e figuras 3.6 a 3.8).

Os valores da condutividade também aumentam à medida que aumenta a concentração das soluções. No entanto, a variação da condutividade com o tempo não revela qualquer alteração significativa na concentração.

Depois do estudo destas duas propriedades da amina passou-se a uma análise espectrofotométrica. Desta análise foi possível definir uma zona onde se encontra o comprimento de onda, λ_{\max} que corresponde a um pico de absorvâncias adequado para doseamento deste composto. Esta zona encontra-se entre os 230 e 250 nm (figuras 3.9 a 3.12 e figuras 3.18 a 3.20).

De seguida fizeram-se estudos da influência da temperatura na solubilidade dos corantes DR80 e AO8. Começando pelo DR80, após a realização dos ensaios de solubilidade ao longo do tempo, conclui-se que esta mantém-se praticamente constante ao longo dos ensaios (figuras 3.31 a 3.35 e anexo 7), ou seja, ao fim de 4 ou 5 horas a solução está saturada, mantendo-se o equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Observa-se um aumento da solubilidade com a temperatura como seria de esperar, para as temperaturas entre 15 e 30 °C. Os valores mais baixos obtidos a 35 e 40 °C são provavelmente devido ao processo experimental uma vez que se trata de temperaturas bastantes superiores à ambiental. Pode eventualmente ter havido alguma precipitação ao retirar uma pequena porção de líquido da célula o que iria causar um erro na concentração calculada.

Relativamente ao corante AO8, observa-se uma diminuição da solubilidade com a temperatura o que contraria o que se conhece para a maioria dos compostos (figuras 3.42 a 3.46). Por outro lado, o valor encontrado na literatura, 1 mg/L [28], é bastante inferior ao determinado neste trabalho. Deste modo, sugere-se que novos ensaios deveriam ser efectuados para confirmação dos valores aqui apresentados.

Considera-se que os resultados obtidos neste trabalho são úteis em estudos de mecanismos de remoção destes compostos de efluentes industriais onde é provável a sua presença.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] Rojão, M.C.; (2005), Biodegradação Aeróbia de Poluentes Têxteis, Tese de Mestrado, UBI, Covilhã.
- [2] Allen, R.L.M., (1971), Colour Chemistry, Pitman press, U.K..
- [3] Zille, A. (2005), Laccase Reactions for Textile Applications, Tese de Doutoramento em engenharia têxtil, área de conhecimento química têxtil, Universidade do Minho.
- [4] Slokar, Y.M. e Marechal, A.M.(1998). Methods of decoloration of textile wastewater. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- [5] Catanho, M., Malpass G., e Motheo A., (2006), Avaliação dos tratamentos electroquímico e fotoelectroquímico na degradação de corantes têxteis, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 983-989.
- [6] Guaratini, C., Zanoni M., (2000), Corantes Têxteis, *Química Nova*, Vol. 23, No 1.
- [7] Hao, O.J.; Kim, H. e Chiang, P-C (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 30, 449-505.
- [8] Brás, R. M.; Gomes, A.; Ferra, M.I.; Pinheiro, H.M. e Gonçalves, I.C. (2005). Monoazo and diazo decolorizations studies in methanogenic UASB reactor. *J. Biotechnol.*, 115, 57-66.

- [9] Ferreira. P.; (2001), Síntese e Aplicação de polímeros condutores – degradação de corantes têxteis, projecto, UBI, Covilhã.
- [10] Tan, N.C. (2001). Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Doctoral thesis, Wageningen University.
- [11] Chung, K.T. e Stevens, S.E. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environm. Toxicol. Chem.*,12, 2121-2132.
- [12] Nigam, P.; Banat, I.M.; Singh, D. e Marchand, R. (1996). Microbial process for decoloration of textile effluents containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem.*, 31 435-442.
- [13] Van der Zee, F.P.(2002), Anaerobic azo dyes reduction. Doctoral thesis, Wageningen University, Wagening, The Netherlands.
- [14] O'Neill, C.; Hawkes,F.R.; Hawkes, D.L.; Lourenço, N.D.; Pinheiro, H.M. e Delée, W. (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J Chem. Technol. Biochnol.*, 74, 1009-1018.
- [15] Rieger, P.G.; Meier, H.M.; Gerge,M.; Vogt, U.; Groth, T. e Kanckmuss, H.J. (2002). Xenobiotics in the enviroment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *J. Biotechn.*, 94, 101-123.
- [16] Oh, S.W.; Kang, M.N.; Cho, M.O. e Lee, M.W. (1997). Detection of carcionogenic amines from dyestuff or dyed substrates. *Dyes and Pigments*, 33,119-135.

- [17] Pinheiro, H.M.; Touraud; E. e Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61, 121-139.
- [18] Cooper, P. (1993). Removing color from dye house wastewater – a critical review on technology available. *J.Soc.Dyes Col.*, 109, 97- 100.
- [19] Moller,P. e Wallin, H. (2000). Genotoxic hazards of azo pigments and other colorants related to 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene. *Mutation Res.*, 462, 13-30.
- [20] Chung, K.T. e Cerniglia, C.E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutat. Res.*, 27 , 201-220.
- [21] Jung, R.; Steinle. D. e Anliker, R. (1992). A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food Chem. Toxicol.*, 30, 365-660.
- [22] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R. e Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluents: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247-255.
- [23] European IPPC Bureau (2002). In: Integrated Pollution in Prevention and Control- REference document in best available techniques for textile industry. European Comission, Sevilha, Espanha.
- [24] Vandervivere, P.C.; Bianchi, R. e Verstraete, W.(1998), Treatment and reuse of wastewater from the têxtil wet-processing industry: Review of emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72; 289-302.

[25] Figueiredo, M. C. P.C.A. (2006), Desenvolvimento de um sistema de biodegradação óxido – anóxido para águas residuais têxteis, Tese de Doutoramento em Biotecnologia, Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico.

[26] Venceslau, M. Correia; Stephenson, T. e Judd Simon, (1994) "Characterisation of textile Wastewaters", Review, *Environmental Technology*, vol.15, 917-929.

[27] Ramalho, P.A.C.F. (2005), Degradation of dyes with microorganisms. Studies with ascomycete yeasts, PhD degree in sciences, Universidade do Minho.

[28] Alcântara M.R. e Daltin D., (1996) “ A química do processamento têxtil” *Química Nova*, Vol. 19, No. 3.

[29] Abrantes, S.;(2008), Bioadsorção de compostos aromáticos, Tese de Mestrado, UBI, Covilhã.

[30] Dos Santos; A.B. (2004). Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge, PhD-thesis, Wageningen University, Wageningen.

[31] Pauling L.; (1972), *Química Geral*, Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro.

[32] Figueiredo, A.; (2004), Solubilidade do hidrogenoftalato de potássio nos sistemas (KHFt + H₂O) e (KHFt + KCl + H₂O) no intervalo de temperatura 5 – 60 °C, Projecto, UBI, Covilhã.

[33] Ohlweiler, O. A.; (1972), *Química Analítica Quantitativa*, volume 1, 3ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.

[34] Noubigh A.; Cherif M.; Elise P.; Abderrabba M.;(2008),Solubility of some phenolic compounds in aqueous alkali metal nitrate solution from (293.15 to 318.15)K, *J. Chem. Thermodynamics* 40, 1612-1616.

[35] Brady, J.E.; Humiston G.E.; (1986), Química Geral, volume 1, 2ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, Rio de Janeiro.

[36] Karadag D. (2007) . Modeling the mechanism and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant.modified clinoptilolite: the application of nonlinear regression analysis.. *Journal of Dyes and Pigments* 74. 659 – 664.

[37] Www. Sigma – Aldrich.com (20/11/08).

[38] A. D., Clesceri, L. S. e Greenberg, A. E. (1998), Standard Methods, 20th Ed., WEF, USA.

[39] Pacheco, M.J. A. (2006), Óxidos Metálicos mistos: síntese, caracterização e aplicação na degradação electroquímica de poluentes orgânicos, Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior.

Anexos

À temperatura ambiente

Tabela 3.2. Pesagem de corante correspondente a cada concentração.

[aminonaftol] /mg/100ml	0,5	1	2	4
$m_{\text{aminonaftol}} /g$	0,0006	0,0011	0,0021	0,0048

A massa de corante pesada para fazer a solução foi determinada do seguinte modo:

0,5 mg/100 ml:

100 mg sólido(frasco) ——— 90 mg de aminonaftol

x ——— 0,5 mg x = 0,0006 g de aminonaftol

Para as restantes concentrações o raciocínio foi idêntico.

Tabela 3.3. Pesagens feitas na preparação das soluções.

[aminonaftol/mg/100ml]	0,5	1	2	4
Balão /g	54,4188	55,847	64,707	63,206
Balão + Corante /g	73,338	62,136	74,676	69,363
Balão aferido /g	163,268	155,293	164,468	162,877

Depois de feitas as soluções passaram-se as concentrações para molalidade se fizeram-se os seguintes cálculos:

$$M_{\text{aminonafto}} = 195,65 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{solução}} = \text{balão aferido} - \text{balão}$$

$$m_{\text{solvente}} = m_{\text{solução}} - m_{\text{corante}}$$

$$n_{\text{solute}} = \frac{m_{\text{corante}}}{M_{\text{corante}}}$$

$$m = \frac{n_{\text{solute}}}{\text{kg}_{\text{solvente}}}$$

Tabela 3.4. Valores de molalidades para as diferentes soluções.

	0,5 mg/100ml	1 mg/100ml	2 mg/100ml	4 mg/100ml
m solução	108,8492	99,446	99,761	99,671
m solvente	108,8486	99,4449	99,7589	99,6662
n soluto	3,0667E-06	5,62228E-06	1,07335E-05	2,45336E-05
Molalidade	2,8174E-05	5,65367E-05	0,000107594	0,000246158

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabela 3.5. Pesagem de corante correspondente a cada concentração.

[aminonaftol] /mg/100ml]	4	6	8	10	8 Diluída	12 Diluída
m corante /g	0,0112	0,01667	0,0226	0,0289	0,0242	0,0334

A massa de corante pesada para fazer a solução foi determinada do seguinte modo:

0,5 mg/100 ml:

100 mg sólido(frasco) ——— 90 mg de aminonaftol

x ——— 4 mg x = 0,0112 g de aminonaftol

Para as restantes concentrações o raciocínio foi idêntico.

Tabela 3.6. Pesagens feitas na preparação das soluções.

[aminonaftol] /mg/100ml	4	6	8	10	8 Diluída	12 Diluída
balão	107,53	107,63	107,25	102,29	105,7	94,01
balão + corante	127,52	131,29	127,98	125,35	137,75	127,38
balão aferido	355,52	357,38	356,82	352,2	355	343,74

Depois de feitas as soluções passaram-se as concentrações para molalidade se fizeram-se os seguintes cálculos:

$$M_{\text{aminonaftol}} = 195,65 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{solução}} = \text{balão aferido} - \text{balão}$$

$$m_{\text{solvente}} = m_{\text{solução}} - m_{\text{corante}}$$

$$n_{\text{solute}} = m_{\text{corante}} / M_{\text{corante}}$$

$$m = \frac{n_{\text{solute}}}{\text{kg}_{\text{solvente}}}$$

Tabela 3.7. Valores de molalidades para as diferentes soluções

	4 mg/100ml	6 mg/100ml	8 mg/100ml	10 mg/100ml	8 mg/100ml	12 mg/100ml
m solução	247,99	249,75	249,57	249,91	249,3	249,73
m solvente	247,9788	249,73333	249,5474	249,8811	249,2758	249,6966
n soluto	5,72451E-05	8,52032E-05	0,00011551	0,000147713	0,00012369	0,000170713
Molalidade	0,00023085	0,00034118	0,00046289	0,00059113	0,00049620	0,00068368

Tabela 2.1. Absorvâncias correspondentes à solução 2,82 E-5 m à temperatura ambiente.

λ/nm	Abs/A				
200	0,912	0,794	0,661	0,540	0,524
210	0,699	0,626	0,517	0,394	0,377
220	0,625	0,553	0,450	0,316	0,297
230	0,646	0,563	0,447	0,276	0,255
240	0,625	0,538	0,410	0,271	0,232
250	0,870	0,725	0,538	0,389	0,283
260	0,538	0,481	0,409	0,316	0,269
270	0,164	0,177	0,190	0,171	0,186
280	0,123	0,131	0,133	0,117	0,136
290	0,113	0,120	0,106	0,092	0,107
300	0,089	0,097	0,091	0,078	0,089
310	0,084	0,090	0,079	0,069	0,075
320	0,098	0,099	0,078	0,064	0,067
330	0,099	0,086	0,071	0,067	0,070
340	0,105	0,099	0,090	0,061	0,067
350	0,107	0,107	0,076	0,061	0,053
360	0,106	0,103	0,096	0,058	0,060
370	0,106	0,094	0,073	0,045	0,061
380	0,084	0,081	0,059	0,051	0,048
390	0,083	0,080	0,060	0,048	0,045
400	0,083	0,079	0,059	0,049	0,047
410	0,083	0,079	0,058	0,049	0,044
420	0,075	0,071	0,061	0,049	0,046
430	0,065	0,063	0,058	0,046	0,045
440	0,062	0,061	0,052	0,043	0,044
450	0,051	0,054	0,049	0,040	0,042
460	0,045	0,050	0,042	0,035	0,041
470	0,039	0,046	0,037	0,032	0,037
480	0,034	0,041	0,034	0,030	0,034
490	0,028	0,035	0,032	0,028	0,032
500	0,025	0,033	0,029	0,027	0,030
510	0,020	0,028	0,026	0,024	0,029
520	0,017	0,026	0,024	0,023	0,028
530	0,015	0,024	0,023	0,021	0,027
540	0,013	0,022	0,021	0,020	0,025
550	0,009	0,018	0,019	0,019	0,025
560	0,007	0,016	0,018	0,018	0,024
570	0,011	0,019	0,017	0,018	0,022
580	0,010	0,019	0,014	0,016	0,022
590	0,010	0,019	0,013	0,015	0,021
600	0,007	0,016	0,013	0,014	0,021
t/h	4	8	24	30	54

Tabela 2.2. Absorvâncias correspondentes à solução 5,65 E-5 m à temperatura ambiente.

λ/nm	Abs/A				
200	1,406	1,245	1,032	0,994	0,748
210	1,419	1,076	0,892	0,794	0,594
220	1,409	0,985	0,795	0,663	0,488
230	1,717	1,076	0,838	0,623	0,448
240	1,217	0,926	0,715	0,558	0,385
250	1,137	1,077	0,812	0,677	0,439
260	0,717	0,709	0,627	0,563	0,420
270	0,270	0,273	0,310	0,330	0,294
280	0,231	0,206	0,225	0,238	0,210
290	0,222	0,188	0,183	0,192	0,164
300	0,178	0,154	0,157	0,161	0,135
310	0,148	0,138	0,131	0,139	0,113
320	0,169	0,152	0,127	0,129	0,098
330	0,172	0,152	0,117	0,129	0,093
340	0,180	0,157	0,133	0,130	0,085
350	0,160	0,148	0,119	0,121	0,083
360	0,140	0,142	0,126	0,112	0,078
370	0,132	0,137	0,102	0,104	0,077
380	0,111	0,113	0,091	0,096	0,066
390	0,109	0,113	0,089	0,093	0,063
400	0,111	0,113	0,089	0,094	0,063
410	0,111	0,107	0,086	0,095	0,059
420	0,103	0,096	0,089	0,094	0,061
430	0,091	0,091	0,088	0,089	0,061
440	0,085	0,079	0,080	0,085	0,059
450	0,072	0,073	0,075	0,081	0,056
460	0,065	0,064	0,067	0,074	0,054
470	0,056	0,057	0,060	0,069	0,049
480	0,049	0,051	0,055	0,065	0,047
490	0,041	0,046	0,050	0,061	0,043
500	0,037	0,040	0,045	0,057	0,041
510	0,031	0,037	0,042	0,053	0,038
520	0,028	0,034	0,038	0,050	0,036
530	0,025	0,034	0,035	0,046	0,035
540	0,022	0,031	0,032	0,044	0,032
550	0,018	0,026	0,029	0,042	0,031
560	0,016	0,025	0,028	0,039	0,029
570	0,020	0,028	0,027	0,037	0,027
580	0,019	0,027	0,024	0,035	0,026
590	0,017	0,026	0,021	0,034	0,025
600	0,015	0,023	0,020	0,033	0,024
t/h	4	8	24	30	54

Tabela 2.3. Absorvâncias correspondentes à solução 1,08 E-4 m à temperatura ambiente.

λ/nm	Abs/A				
	4	8	24	30	54
200	2,056	0,212	1,905	1,672	1,416
210	2,167	1,812	1,553	1,442	1,197
220	2,181	1,653	1,35	1,257	1,025
230	2,673	1,788	1,334	1,255	0,993
240	1,944	1,556	1,215	1,067	0,847
250	1,589	1,858	1,529	1,166	0,889
260	0,986	1,200	1,570	0,954	0,818
270	0,380	0,450	0,590	0,589	0,589
280	0,335	0,334	0,422	0,432	0,438
290	0,317	0,289	0,327	0,342	0,346
300	0,255	0,241	0,279	0,289	0,290
310	0,203	0,216	0,247	0,248	0,222
320	0,234	0,240	0,241	0,231	0,206
330	0,249	0,258	0,234	0,221	0,199
340	0,250	0,264	0,247	0,221	0,183
350	0,218	0,257	0,234	0,216	0,180
360	0,186	0,238	0,248	0,191	0,170
370	0,170	0,223	0,213	0,173	0,151
380	0,146	0,192	0,199	0,169	0,144
390	0,142	0,189	0,189	0,163	0,143
400	0,146	0,191	0,189	0,162	0,143
410	0,147	0,193	0,187	0,163	0,135
420	0,138	0,183	0,189	0,16	0,139
430	0,124	0,168	0,181	0,153	0,137
440	0,114	0,156	0,165	0,145	0,130
450	0,094	0,136	0,153	0,135	0,125
460	0,082	0,120	0,139	0,127	0,120
470	0,069	0,105	0,125	0,117	0,110
480	0,059	0,092	0,115	0,109	0,104
490	0,050	0,080	0,107	0,101	0,097
500	0,043	0,073	0,099	0,095	0,092
510	0,036	0,063	0,090	0,089	0,086
520	0,031	0,057	0,083	0,084	0,082
530	0,028	0,052	0,078	0,078	0,079
540	0,024	0,047	0,072	0,073	0,074
550	0,019	0,041	0,067	0,069	0,071
560	0,018	0,039	0,063	0,064	0,067
570	0,020	0,041	0,059	0,062	0,063
580	0,020	0,040	0,055	0,059	0,059
590	0,018	0,038	0,053	0,056	0,056
600	0,016	0,035	0,050	0,054	0,053
t/h	4	8	24	30	54

Tabela 2.4. Absorvâncias correspondentes à solução 2,46 E-4 m à temperatura ambiente

λ/nm	Abs/A				
	4	8	24	30	54
200	2,973	3,120	3,054	2,718	2,352
210	3,249	2,897	2,521	2,364	2,004
220	3,307	2,763	2,195	2,079	1,726
230	3,466	3,054	2,175	2,104	1,697
240	3,015	2,572	2,025	1,828	1,473
250	2,191	2,687	2,558	2,034	1,582
260	1,389	1,723	1,930	1,598	1,406
270	0,559	0,669	0,978	0,968	0,973
280	0,526	0,517	0,699	0,709	0,722
290	0,504	0,445	0,529	0,542	0,548
300	0,403	0,362	0,435	0,439	0,435
310	0,302	0,308	0,379	0,366	0,358
320	0,351	0,349	0,379	0,345	0,321
330	0,420	0,417	0,434	0,378	0,301
340	0,373	0,427	0,461	0,358	0,303
350	0,290	0,364	0,399	0,328	0,286
360	0,243	0,325	0,382	0,296	0,261
370	0,221	0,297	0,337	0,274	0,243
380	0,192	0,263	0,316	0,256	0,222
390	0,188	0,261	0,313	0,245	0,214
400	0,195	0,267	0,308	0,249	0,212
410	0,196	0,268	0,308	0,250	0,204
420	0,185	0,257	0,309	0,247	0,208
430	0,167	0,235	0,296	0,237	0,203
440	0,152	0,216	0,275	0,226	0,193
450	0,126	0,183	0,251	0,208	0,183
460	0,109	0,161	0,228	0,191	0,172
470	0,090	0,134	0,204	0,172	0,157
480	0,076	0,116	0,187	0,159	0,146
490	0,063	0,098	0,169	0,143	0,133
500	0,055	0,087	0,155	0,132	0,124
510	0,045	0,074	0,1400	0,120	0,113
520	0,039	0,065	0,128	0,110	0,104
530	0,035	0,057	0,117	0,100	0,097
540	0,031	0,052	0,109	0,093	0,089
550	0,025	0,045	0,100	0,086	0,083
560	0,023	0,041	0,093	0,079	0,076
570	0,026	0,042	0,087	0,074	0,070
580	0,025	0,040	0,079	0,068	0,064
590	0,024	0,038	0,074	0,064	0,060
600	0,021	0,035	0,070	0,060	0,055
t/h	4	8	24	30	54

Tabela 3.1. Absorvâncias correspondentes à solução 2,31 E-4 m a 25 °C

λ/nm	Abs/A			
	4	8	24	30
200	2,958	3,086	3,111	2,756
210	2,591	2,552	2,654	2,352
220	2,280	2,150	2,313	2,023
230	2,276	2,042	2,275	1,976
240	2,077	1,996	2,117	1,780
250	2,515	2,704	2,643	2,046
260	1,904	2,023	2,048	1,783
270	1,045	1,057	1,158	1,198
280	0,749	0,740	0,845	0,892
290	0,560	0,539	0,639	0,680
300	0,453	0,441	0,519	0,541
310	0,386	0,389	0,447	0,451
320	0,377	0,391	0,437	0,415
330	0,443	0,448	0,493	0,451
340	0,415	0,444	0,514	0,409
350	0,390	0,448	0,472	0,388
360	0,364	0,403	0,426	0,363
370	0,327	0,370	0,389	0,348
380	0,288	0,341	0,364	0,312
390	0,277	0,326	0,351	0,300
400	0,277	0,330	0,351	0,298
410	0,279	0,334	0,354	0,297
420	0,273	0,329	0,347	0,294
430	0,263	0,313	0,333	0,283
440	0,246	0,296	0,317	0,272
450	0,220	0,268	0,291	0,255
460	0,199	0,243	0,268	0,240
470	0,176	0,215	0,242	0,221
480	0,159	0,194	0,221	0,206
490	0,142	0,176	0,203	0,192
500	0,127	0,163	0,190	0,179
510	0,113	0,145	0,172	0,165
520	0,103	0,133	0,159	0,153
530	0,093	0,122	0,148	0,143
540	0,084	0,112	0,138	0,133
550	0,077	0,105	0,132	0,121
560	0,070	0,098	0,122	0,116
570	0,066	0,091	0,115	0,109
580	0,060	0,084	0,107	0,101
590	0,056	0,080	0,102	0,096
600	0,050	0,074	0,097	0,090
T/h	4	8	24	30

Tabela 3.2. Valores das absorvâncias lidas correspondentes à solução 4,96 E-4 m a 25 °C

λ/nm	Abs/A			
	4	8	24	30
200	5,300	5,250	5,610	5,490
210	4,530	4,410	4,830	4,680
220	4,020	3,840	4,300	4,180
230	3,980	3,710	4,260	4,110
240	3,540	3,370	3,830	3,750
250	4,230	4,150	4,580	4,510
260	3,390	3,410	3,760	3,800
270	2,090	2,130	2,380	2,470
280	1,450	1,470	1,680	1,770
290	1,050	1,060	1,240	1,320
300	0,840	0,850	1,000	1,060
310	0,680	0,700	0,820	0,880
320	0,620	0,630	0,750	0,790
330	0,640	0,670	0,800	0,840
340	0,650	0,680	0,810	0,840
350	0,610	0,630	0,750	0,790
360	0,540	0,570	0,670	0,710
370	0,490	0,530	0,620	0,670
380	0,460	0,490	0,570	0,610
390	0,450	0,480	0,560	0,590
400	0,460	0,480	0,560	0,590
410	0,470	0,490	0,570	0,600
420	0,470	0,490	0,570	0,600
430	0,450	0,480	0,550	0,580
440	0,420	0,450	0,520	0,550
450	0,390	0,410	0,490	0,520
460	0,350	0,380	0,450	0,490
470	0,320	0,350	0,420	0,450
480	0,290	0,320	0,390	0,420
490	0,260	0,290	0,360	0,400
500	0,240	0,270	0,330	0,370
510	0,210	0,250	0,310	0,340
520	0,190	0,220	0,280	0,320
530	0,170	0,200	0,260	0,300
540	0,160	0,180	0,240	0,270
550	0,140	0,170	0,220	0,260
560	0,120	0,150	0,210	0,250
570	0,110	0,140	0,190	0,230
580	0,130	0,180	0,240	0,300
590	0,100	0,120	0,180	0,210
600	0,080	0,100	0,150	0,180
T/h	4	8	24	30

Tabela 3.3. Valores das absorvâncias lidas correspondentes à solução 6,84 E-4 m a 25 °C

λ/nm	Abs/A			
	4	8	24	30
200	5,200	6,790	7,040	7,700
210	4,720	6,340	6,310	7,240
220	4,280	5,800	5,690	6,650
230	4,520	6,240	5,910	7,020
240	3,850	5,200	5,170	5,970
250	4,000	5,040	5,640	5,760
260	3,420	4,300	4,870	5,100
270	2,150	2,760	3,040	3,570
280	1,640	2,100	2,310	2,800
290	1,250	1,610	1,770	2,200
300	0,970	1,230	1,390	1,740
310	0,790	0,980	1,130	1,440
320	0,750	0,920	1,070	1,330
330	0,660	0,780	0,970	1,190
340	0,650	0,960	1,120	1,280
350	0,850	1,010	1,270	1,350
360	0,530	0,820	1,020	1,170
370	0,540	0,850	0,990	1,190
380	0,520	0,630	0,750	0,890
390	0,510	0,620	0,750	0,850
400	0,520	0,650	0,740	0,860
410	0,500	0,640	0,730	0,840
420	0,510	0,630	0,730	0,810
430	0,500	0,620	0,730	0,810
440	0,480	0,590	0,690	0,780
450	0,450	0,560	0,650	0,750
460	0,410	0,510	0,600	0,710
470	0,380	0,480	0,550	0,660
480	0,360	0,440	0,510	0,630
490	0,330	0,390	0,470	0,580
500	0,300	0,360	0,440	0,540
510	0,270	0,320	0,380	0,500
520	0,240	0,300	0,370	0,470
530	0,230	0,270	0,340	0,440
540	0,220	0,250	0,310	0,410
550	0,190	0,230	0,280	0,380
560	0,180	0,210	0,260	0,360
570	0,180	0,210	0,260	0,350
580	0,170	0,190	0,230	0,330
590	0,160	0,180	0,220	0,310
600	0,150	0,160	0,200	0,290
T/h	4	8	24	30

Tabela 4.1. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do DR80 a 15 °C

		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	DR80 3D
2h	balão	51,4508	41,2856	51,6583	35,5501	50,8003	35,4154
	balão + corante	52,6227	48,8582	52,6598	40,4686	51,9475	40,0407
	balão aferido	151,036	93,8130	151,5020	85,2310	150,5940	85,1070
4h	balão	63,2898	41,2724	68,4864	42,0124	73,5440	41,4818
	balão + corante	64,2140	46,1591	69,5209	46,8186	74,8308	46,3882
	balão aferido	163,2550	91,2090	168,1210	92,2910	173,5330	91,0940
6h	balão	51,3559	42,6133	71,3767	41,6228	55,7010	39,8708
	balão + corante	51,9865	47,5075	72,5688	46,5268	56,9217	44,8211
	balão aferido	150,5804	92,4840	171,0843	91,3350	153,6290	89,4650
8h	balão	51,0242	41,5734	66,9711	40,9204	62,2965	42,0704
	balão + corante	51,8439	46,3594	68,3642	45,8094	62,9478	47,0624
	balão aferido	150,5864	91,6550	166,6758	91,3210	162,1583	92,1760
24h	balão	58,3837	30,6214	58,4703	41,778	56,9867	42,0221
	balão + corante	59,3488	35,4853	59,5588	46,6638	57,9106	46,9305
	balão aferido	158,2444	80,368	158,3194	91,465	156,649	91,771
26h	balão	67,1047	42,3367	55,8289	35,1940	56,3079	41,0006
	balão + corante	68,2939	47,2774	56,9827	39,9868	57,2914	45,9234
	balão aferido	167,0967	92,1360	155,4239	85,0500	155,9362	91,4180
28h	balão	51,8774	41,2859	71,5263	41,2957	51,0034	42,1336
	balão + corante	52,3277	46,1106	72,6882	46,1718	52,5805	47,0591
	balão aferido	151,2969	91,0770	171,1021	91,0070	151,0506	91,8200
30h	balão	64,7928	57,2119	51,5430	51,1220	58,3495	57,9232
	balão + corante	65,7061	67,2183	52,1716	61,0362	59,6826	67,8337
	balão aferido	164,7232	156,9475	150,9929	150,8090	157,9257	157,5944

Tabela 4.2. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do DR80 a 20 °C

		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	DR80 3D
2h	balão	51,0721	44,0100	55,9041	35,6025	62,3470	35,5706
	balão + corante	52,1344	49,0149	57,0474	40,4927	63,5853	40,5248
	balão aferido	150,5547	93,5400	155,4468	85,2200	162,1758	85,1250
4h	balão	71,7340	41,2706	68,5600	42,0884	56,2655	41,1462
	balão + corante	72,9574	46,2452	69,6843	47,0291	57,3724	46,1206
	balão aferido	171,6273	90,8940	168,3014	91,9870	156,1121	91,1650
6h	balão	64,4170	42,5482	62,6570	41,5978	62,1290	40,0222
	balão + corante	65,6718	47,4508	63,7281	46,4590	63,0663	44,9225
	balão aferido	164,4358	92,5260	162,6960	91,3260	162,1587	89,8000
8h	balão	51,1495	41,6042	55,8119	40,8758	62,6761	41,8653
	balão + corante	52,2361	46,8213	57,0321	45,8177	63,6491	46,4733
	balão aferido	150,6052	91,4430	156,0078	91,0220	162,4964	91,7780
24h	balão	58,3040	30,5193	62,7130	41,9240	54,2431	41,8898
	balão + corante	59,3760	35,5164	63,7563	46,6842	58,0753	46,7545
	balão aferido	157,9761	80,4820	162,5696	91,6910	156,6543	91,7740
26h	balão	71,6300	42,0565	68,6750	35,1824	51,2189	40,7815
	balão + corante	72,9563	46,9407	69,7412	40,0943	52,1369	45,2160
	balão aferido	171,3944	92,2340	168,5701	84,8220	151,1438	90,7970
28h	balão	67,3477	58,8803	62,5645	64,2880	56,2747	58,6156
	balão + corante	68,3590	68,6940	63,8810	74,0780	57,2304	68,1880
	balão aferido	167,2322	158,687	162,2311	164,0480	156,4522	157,8170
30h	balão	55,8179	45,3322	56,1793	73,0122	63,0443	66,1211
	balão + corante	56,9032	46,7801	57,1338	74,9670	64,3224	67,1130
	balão aferido	155,6284	91,6170	155,7596	164,7470	162,1607	156,7460

Tabela 4.3. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do DR80 a 30 °C

		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	DR80 3D
2h	balão	50,4786	43,7089	56,9185	35,5611	61,5040	35,4153
	balão + corante	51,3914	48,5978	58,0247	40,5219	62,3980	40,3174
	balão aferido	150,1580	93,4550	156,6710	85,4280	161,1930	85,2680
4h	balão	62,8230	41,4658	51,3206	41,6637	51,5282	41,5207
	balão + corante	63,3570	46,3465	52,3388	46,6066	52,6357	46,4452
	balão aferido	162,4490	91,1870	150,7930	91,3830	151,5490	90,3310
6h	balão	71,7470	42,5700	56,6789	41,7670	51,1105	39,9928
	balão + corante	72,7870	47,4418	57,6719	46,6722	52,1793	44,8823
	balão aferido	171,3900	92,4680	156,3460	89,7620	150,8500	91,5430
8h	balão	55,2720	41,8728	68,5600	40,8009	51,2293	41,9439
	balão + corante	56,2181	46,7180	69,5241	42,5672	52,2856	46,8532
	balão aferido	154,4775	91,6870	168,7510	90,3720	150,7480	91,5510
24h	balão	62,7320	30,4620	57,0257	42,0031	65,1350	42,2010
	balão + corante	63,4324	35,1938	57,9596	46,8204	66,8684	47,0967
	balão aferido	162,5160	80,0130	156,688	91,5870	165,3900	91,8621
26h	balão	41,4106	56,6681	58,5084	51,5495	64,4100	73,5530
	balão + corante	42,3759	61,5680	59,4027	56,3953	65,5270	78,4300
	balão aferido	141,1720	156,2400	158,1250	151,0790	164,3450	173,2930
28h	balão	56,3919	61,4120	57,3475	56,1154	58,2514	51,2017
	balão + corante	57,7145	66,4650	58,2733	61,0310	59,2435	56,2450
	balão aferido	156,1500	161,3820	156,8530	155,4180	157,6420	150,8200
30h	balão	59,0631	41,9998	62,6780	50,5033	51,0831	51,1278
	balão + corante	60,4200	47,7430	63,3340	55,4526	52,1134	56,0149
	balão aferido	158,8410	91,9050	162,5890	150,3730	150,6400	150,6520

Tabela4.4. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do DR80 a 35 °C

		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	DR80 3D
2h	balão	55,6670	44,0312	66,9940	35,4045	58,1322	35,3128
	balão + corante	56,6340	48,9575	67,8380	39,9830	59,9620	40,5489
	balão aferido	155,5530	93,5570	166,7770	85,4820	158,3610	85,2200
4h	balão	62,8970	41,1794	57,1914	41,8540	56,1250	41,3885
	balão + corante	57,5702	46,1247	57,8842	46,7465	57,7803	46,3107
	balão aferido	156,5362	91,3700	156,8078	91,6580	156,0026	91,2870
6h	balão	71,5580	42,4834	58,4766	41,7730	64,4060	40,0359
	balão + corante	72,5110	47,5349	59,6338	46,6864	65,3990	44,9531
	balão aferido	171,3060	92,5760	158,4390	91,6210	164,2660	89,7380
8h	balão	54,8370	41,5489	68,2360	40,7020	51,2068	42,0131
	balão + corante	56,5326	46,4819	69,1800	45,6270	52,0312	47,0239
	balão aferido	154,8360	91,6440	168,1840	90,5750	150,6270	91,7870
24h	balão	62,4960	30,6388	56,7561	41,5370	65,2330	42,0555
	balão + corante	63,4736	35,0436	57,7424	46,4070	66,2394	47,1896
	balão aferido	162,4533	80,0970	156,4240	91,3170	165,1283	92,1450
26h	balão	41,4090	42,4633	51,6212	35,1264	61,5710	40,7419
	balão + corante	42,1830	47,3270	52,7478	40,0023	63,0440	45,6042
	balão aferido	141,1910	92,1820	151,4950	85,0160	161,6600	90,7930
28h	balão	58,1324	56,7185	51,2949	56,3172	51,1594	73,3480
	balão + corante	59,4457	61,1080	52,5557	66,9160	52,1273	65,7200
	balão aferido	158,2160	66,2180	151,3440	65,9540	150,9160	82,9710
30h	balão	62,4990	41,9638	50,2245	66,9320	51,0367	51,1488
	balão + corante	63,8315	46,5656	51,2640	76,8530	52,1731	60,7090
	balão aferido	162,6337	91,6940	150,0347	167,0750	150,6225	150,8840

Tabela 4.5. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do DR80 a 40 °C

		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	DR80 3D
2h	balão	54,9462	43,6080	58,2550	35,4932	68,5800	35,1671
	balão + corante	55,7917	48,4009	59,2272	40,4203	69,5150	40,1256
	balão aferido	154,8174	93,4540	157,9201	85,4670	168,4987	85,1680
4h	balão	71,8512	41,3870	65,2861	42,0448	64,4409	41,2018
	balão + corante	72,9312	46,3640	66,1624	46,5487	65,4057	46,3875
	balão aferido	171,1517	91,4170	165,3340	91,3860	164,1533	91,5370
6h	balão	58,1213	42,4855	58,4322	41,6057	56,1234	39,7279
	balão + corante	59,4167	47,4600	59,4971	46,7435	57,3573	45,1645
	balão aferido	158,3670	92,3570	158,2580	91,6050	155,5200	90,1440
8h	balão	61,3280	41,7484	50,8895	40,9399	51,6203	41,7213
	balão + corante	62,6060	46,7190	51,9468	45,7423	52,6499	46,0829
	balão aferido	161,2400	91,5960	150,6120	90,5460	151,2510	91,5730
24h	balão	50,8614	30,5543	56,2193	41,8578	62,4320	42,2268
	balão + corante	51,7482	35,3870	56,7360	46,7681	64,2517	47,1553
	balão aferido	150,3920	80,2920	155,4176	91,4770	162,3540	92,0190
26h	balão	64,3550	42,3049	62,7960	34,9471	62,5030	40,9834
	balão + corante	65,5819	47,1845	63,7323	40,0959	63,3689	45,9520
	balão aferido	164,6600	92,0670	162,6916	84,7850	162,2996	90,7160
28h	balão	58,2781	56,6159	62,6710	51,7190	56,6303	56,2026
	balão + corante	59,4058	66,3630	63,7319	61,0600	57,6633	65,7780
	balão aferido	157,7115	156,2670	162,4403	151,345	156,6609	155,3240
30h	balão	67,3121	61,3710	64,8549	56,1932	56,9749	55,5937
	balão + corante	68,3450	71,3650	66,0259	66,2160	58,0216	65,4500
	balão aferido	166,5841	161,2720	164,7307	156,1400	156,7603	155,2670

Tabela 5.1. Valores das absorvâncias lidas de DR80 durante os ensaios de solubilidade

	T/h	Abs/A			A média
		1D	2D	3D	
15 °C	2	0,919	0,703	0,754	0,792
	4	0,698	0,731	0,836	0,755
	6	0,653	0,782	0,772	0,736
	8	0,635	0,872	0,444	0,650
	24	0,460	0,659	0,722	0,614
	26	0,813	0,687	0,729	0,743
	28	0,578	0,773	0,794	0,715
	30	0,636	0,700	0,808	0,715
20 °C	2	1,125	0,989	0,888	1,001
	4	0,973	1,021	0,948	0,981
	6	1,057	0,910	0,797	0,921
	8	1,114	0,771	0,830	0,905
	24	0,897	0,989	1,030	0,972
	26	1,115	0,904	0,793	0,937
	28	0,933	0,908	0,776	0,872
	30	0,889	0,820	1,066	0,925
30 °C	2	1,254	1,104	1,421	1,260
	4	0,903	1,378	1,128	1,136
	6	1,277	1,325	1,328	1,310
	8	1,471	1,333	1,195	1,333
	24	1,267	1,013	1,924	1,401
	26	0,661	0,612	0,722	0,665
	28	0,803	0,782	0,686	0,757
	30	1,370	0,514	0,658	0,847

Tabela 5.2. Valores das absorvâncias lidas de DR80 durante os ensaios de solubilidade (continuação)

	T/h	Abs/A			A média
		1D	2D	3D	
35 °C	2	0,902	0,705	1,364	0,990
	4	0,825	0,561	0,628	0,671
	6	0,726	1,165	0,697	0,863
	8	0,457	0,557	0,577	0,530
	24	1,083	1,022	1,232	1,112
	26	0,868	0,662	0,810	0,780
	28	1,029	0,705	0,778	0,837
	30	0,804	0,661	1,201	0,889
40 °C	2	1,216	1,003	0,848	1,022
	4	1,345	0,981	0,705	1,010
	6	0,772	0,646	0,872	0,763
	8	1,029	0,949	0,928	0,969
	24	1,004	0,991	0,731	0,909
	26	0,911	0,876	1,021	0,936
	28	0,821	0,766	0,879	0,822
	30	1,006	0,987	1,322	1,105

Para determinar a solubilidade média usou-se a recta obtida na curva de calibração.

A recta obtida foi a seguinte: $Abs = 0,1101 C + 0,0332$

Para a amostra 1D a absorvância obtida ao fim de 2h a 15 °C foi 0,919. Por interpolação da recta de calibração obtida temos uma concentração de 8,05 mg/L.

8,05 mg/L

1:10

80,45 mg/L

m solvente = Balão aferido cheio – m balão

m soluto = m balão mais corante – m balão

m solvente / m soluto =

as massas de soluto e solvente estão

apresentadas no anexo 4

$80,45 * m \text{ solvente} / m \text{ soluto} = 6,84 \text{ g/L}$

Para as restantes amostras o raciocínio é idêntico. Na tabela 6.1 estão apresentadas as solubilidades obtidas.

Tabela 6.1. Solubilidades médias obtidas durante os ensaios realizados

t/h	Solubilidade média /g L ⁻¹				
	15	20	30	35	40
2	24,818	30,833	46,621	29,341	39,540
4	24,424	29,926	47,579	27,754	36,152
6	26,597	29,698	44,807	28,732	22,083
8	23,772	29,243	47,915	17,701	30,402
24	21,317	24,053	47,236	39,546	40,140
26	23,332	29,778	23,149	26,200	33,398
28	28,115	28,238	24,720	24,965	26,701
30	27,797	28,944	28,109	26,732	36,086
	15	20	30	35	40
	T/°C				

Tabela 7.1. Solubilidade média obtidas ao fim das 24h de agitação a diferentes temperaturas

T/°C	Solubilidade m/ g L⁻¹
15	21,31742
20	24,05264
30	47,23577
35	39,54582
40	40,14037

Tabela 8.1.. Valores das absorvâncias obtidas em função da temperatura ao longo do tempo de agitação

T/°C	t/h							
	2	4	6	8	24	26	28	30
15	0,792	0,755	0,736	0,650	0,614	0,743	0,715	0,715
20	1,001	0,981	0,921	0,905	0,972	0,937	0,872	0,925
30	1,260	1,136	1,310	1,333	1,401	0,665	0,757	0,847
35	0,990	0,671	0,863	0,530	1,112	0,78	0,837	0,889
40	1,022	1,010	0,763	0,969	0,909	0,936	0,822	1,105

Tabela 9.1. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do AO8 a 15 °C

		5;50		5;50		5;50	
		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	Dr80 3D
2h	balão	56,2347	34,4532	61,4616	41,5633	56,4951	41,1659
	balão + corante	57,042	39,6917	62,2414	46,4737	58,0067	45,7762
	balão aferido	155,801	84,617	161,025	92,011	156,409	90,835
4h	balão	57,1536	41,6355	51,2113	41,7015	62,6868	34,7131
	balão + corante	58,1827	46,5065	52,1781	46,5783	63,7969	39,5329
	balão aferido	157,252	91,615	151,004	91,47	162,238	84,66
6h	balão	56,4077	42,0232	55,9932	41,4706	57,8381	41,3902
	balão + corante	57,5002	46,8851	56,8112	46,3307	58,9622	46,1824
	balão aferido	156,2507	91,99	155,5172	91,453	157,7341	91,469
8h	balão	62,4942	41,4004	55,9617	34,4401	62,3264	41,9848
	balão + corante	63,1825	39,3217	56,8249	46,2114	63,9133	46,8194
	balão aferido	164,9677	84,51	155,4168	90,916	162,6144	91,552
24h	balão	50,7292	40,554	65,0053	42,9865	58,3577	41,8822
	balão + corante	51,7695	47,6086	66,3939	45,4868	58,9528	46,7145
	balão aferido	150,7976	90,416	165,209	92,582	157,6484	91,771
26h	balão	56,4935	41,123	55,4788	40,8458	55,9475	26,8659
	balão + corante	57,027	46,1191	56,8819	45,7578	57,1798	31,7989
	balão aferido	155,8694	91,282	155,6784	90,336	155,6312	77,218
28h	balão	63,0354	41,6291	55,9974	56,4515	68,321	57,0886
	balão + corante	63,7552	46,1174	57,0604	66,165	69,5312	157,211
	balão aferido	162,7692	67,03	155,4573	91,016	168,4181	156,01
30h	balão	58,8876	73,4435	61,5363	62,1822	56,287	56,4815
	balão + corante	60,5825	83,1999	62,4914	72,1698	56,9068	66,329
	balão aferido	159,0722	167,5557	161,9416	162,249	156,1931	156,3037

Tabela 9.2. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do AO8 a 20 °C

		5;50		5;50		5;50	
		DR80 1	DR80 1D	DR80 2	DR80 2D	DR80 3	Dr80 3D
2h	balão	51,3544	34,8889	55,7851	41,3438	62,475	41,4373
	balão + corante	52,2635	39,7507	57,0745	46,1759	63,5412	46,3047
	balão aferido	150,9651	89,48	155,8518	91,141	162,2078	91,123
4h	balão	51,1392	41,4952	56,9636	41,6783	58,321	34,9753
	balão + corante	52,4052	46,4207	57,9529	46,3839	59,3846	40,0409
	balão aferido	151,0526	91,311	156,9207	91,494	158,1704	84,947
6h	balão	51,0588	41,5972	58,7967	41,5463	58,5088	41,4488
	balão + corante	51,9392	46,7207	59,7479	46,1738	59,5551	46,2586
	balão aferido	150,7858	91,945	159,0098	91,296	158,057	91,302
8h	balão	58,0352	34,3848	55,9945	41,4587	62,3534	42,129
	balão + corante	58,8665	39,2874	56,9134	46,5439	63,2865	46,7958
	balão aferido	157,9744	84,272	155,9514	91,618	162,5164	92,108
24h	balão	56,2159	42,9176	65,0725	40,4435	57,755	41,3371
	balão + corante	57,1711	47,7398	66,1426	45,548	58,785	45,9189
	balão aferido	156,2434	92,869	164,9734	90,459	157,8285	91,039
26h	balão	51,078	41,2843	55,9155	40,8832	67,345	27,1335
	balão + corante	52,6992	46,0387	56,6219	45,748	67,9008	32,0157
	balão aferido	151,495	90,926	156,1445	90,74	166,344	76,961
28h	balão	51,0299	41,2166	57,2109	41,2435	58,1279	40,5122
	balão + corante	52,1913	46,1963	58,3101	46,1148	59,1947	46,5321
	balão aferido	151,4333	91,188	156,2777	91,144	158,6655	91,514
30h	balão	56,884	51,2631	51,7595	62,716	73,3493	62,305
	balão + corante	57,3494	61,082	52,366	72,589	74,4373	72,406
	balão aferido	156,0117	150,946	151,4187	162,368	173,8239	162,482

Tabela 9.3. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do AO8 a 30° C

		5;50		5;50		5;50	
		AO8 1	Ao8 1D	AO8 2	Ao8 2D	AO8 3	Ao8 3D
2h	balão	56,2756	34,4501	67,281	41,5318	58,5029	41,2575
	balão + corante	57,4927	39,3696	68,197	46,3955	59,4182	46,1834
	balão aferido	156,126	84,346	167,116	91,52	158,206	91,023
4h	balão	56,5005	41,4436	50,8898	41,5382	55,8481	35,0943
	balão + corante	57,6607	46,0633	51,8922	46,3103	56,9906	39,7417
	balão aferido	156,289	90,002	150,524	91,121	155,614	84,649
6h	balão	55,6918	41,5928	73,379	41,394	51,1386	41,2531
	balão + corante	56,1335	46,467	74,422	46,3561	52,6552	46,14
	balão aferido	155,42	91,645	172,92	91,377	150,825	90,983
8h	balão	57,644	34,2823	83,955	41,2966	58,097	41,9562
	balão + corante	58,1421	39,1944	84,9154	46,8094	59,1617	45,9286
	balão aferido	157,599	84,072	183,73	91,189	157,88	91,692
24h	balão	58,0198	43,0793	62,499	40,5602	67,292	40,9963
	balão + corante	59,1875	47,5481	63,4129	45,6475	68,1	45,0013
	balão aferido	157,905	92,625	162,654	90,356	166,979	90,761
26h	balão	55,5869	41,1492	56,0619	40,6208	56,1055	26,9203
	balão + corante	56,5485	46,0732	56,8312	45,5182	57,085	31,8452
	balão aferido	155,311	90,916	157,181	90,319	156,02	76,544
28h	balão	51,4941	42,2783	56,3995	35,0921	58,7101	40,9239
	balão + corante	52,5833	47,1947	57,224	40,0019	59,5353	45,8063
	balão aferido	151,506	91,902	155,91	84,785	158,562	90,788
30h	balão	50,9804	41,3828	67,239	41,3188	51,6581	41,4296
	balão + corante	52,0183	45,8981	68,334	46,197	52,6618	46,6963
	balão aferido	150,735	90,818	166,856	91,233	151,388	91,587

Tabela 9.4. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do AO8 a 35° C

		5;50		5;50		5;50	
		AO8 1	AO8 1D	AO8 2	AO8 2D	AO8 3	AO8 3D
2h	balão	65,092	34,7364	57,0997	41,5313	62,923	41,0946
	balão + corante	66,047	39,4708	58,0608	46,528	64,216	45,9915
	balão aferido	164,715	84,545	156,64	91,447	162,731	90,895
4h	balão	56,6594	41,23	56,5795	41,7709	58,5256	34,8376
	balão + corante	63,5872	46,4186	57,4361	46,4243	59,3736	40,0378
	balão aferido	163,4336	91,15	156,1599	91,336	157,9557	84,84
6h	balão	55,7401	41,6171	56,1674	41,514	55,5936	41,3001
	balão + corante	56,4589	46,7281	56,9012	46,3967	57,0737	46,3724
	balão aferido	155,021	91,987	155,898	91,177	155,643	46,3724
8h	balão	57,8916	34,4027	84,039	41,3496	58,299	91,309
	balão + corante	68,839	39,1197	85,06	46,2439	59,1328	47,0662
	balão aferido	157,59	84,171	183,694	91,399	157,071	91,902
24h	balão	58,05	42,5833	62,3	40,2628	67,2	41,3286
	balão + corante	58,6226	48,0369	63,4601	45,3761	67,9716	45,6638
	balão aferido	157,7869	92,955	162,131	90,23	167,1921	90,568
26h	balão	51,1875	41,4709	64,974	41,059	58,8621	26,9492
	balão + corante	51,7455	46,0889	65,662	45,7603	59,974	32,1548
	balão aferido	150,485	91,115	164,905	90,837	158,844	77,117
28h	balão	58,1754	51,7952	56,1786	57,0185	55,9518	56,083
	balão + corante	58,9916	61,8244	57,328	67,0022	56,9548	66,123
	balão aferido	157,58	156,946	156,144	155,931	155,288	173,618
30h	balão	58,6783	41,3826	62,509	41,3262	63,074	41,5736
	balão + corante	59,9105	46,4668	63,2207	45,7413	64,1584	46,7029
	balão aferido	158,2755	91,448	162,084	90,626	163,004	91,469

Tabela 9.5. Pesagens das amostras e das respectivas diluições do AO8 a 40° C

		5;50		5;50		5;50	
		AO8 1	Ao8 1D	AO8 2	Ao8 2D	AO8 3	Ao8 3D
2h	balão	56,9202	34,6078	56,3411	41,3417	62,6029	41,3006
	balão + corante	57,4977	39,516	57,2441	46,3578	63,5037	46,0158
	balão aferido	156,1574	84,523	155,9386	91,436	162,5619	90,875
4h	balão	57,0768	41,4058	62,5504	41,4367	67,3328	35,0204
	balão + corante	57,8415	46,0834	63,3704	46,5239	68,1862	39,8969
	balão aferido	156,9854	90,985	162,4319	91,528	166,9778	84,969
6h	balão	55,2345	41,8207	65,2333	41,2696	59,1121	41,4132
	balão + corante	56,7425	46,4638	66,077	46,3304	60,027	45,9733
	balão aferido	155,442	91,585	164,931	91,341	158,891	91,279
8h	balão	51,2573	34,3817	57,974	41,4764	56,1502	41,9607
	balão + corante	52,3876	39,299	58,4835	46,2707	57,3367	46,7559
	balão aferido	151,143	84,089	157,878	91,087	155,953	91,83
24h	balão	51,1386	42,9078	57,3426	40,6175	58,149	41,2433
	balão + corante	52,4411	47,7251	58,1892	45,404	58,9472	46,107
	balão aferido	151,0822	92,992	156,8136	90,371	157,6882	91,401
26h	balão	71,894	41,3565	68,578	40,8162	56,3712	27,1043
	balão + corante	72,6849	46,1513	69,7438	45,8068	57,5617	31,69
	balão aferido	171,6467	91,328	168,5255	90,49	156,0081	76,988
28h	balão	55,7088	56,0248	58,8621	63,258	58,4048	73,346
	balão + corante	56,6613	65,594	59,8559	72,766	59,3735	83,066
	balão aferido	155,1995	155,266	158,5442	162,922	158,2169	173,126
30h	balão	56,6459	51,0536	65,2238	62,486	57,9166	51,6032
	balão + corante	57,7519	60,924	66,3615	72,308	59,1531	61,453
	balão aferido	156,5791	150,572	164,9576	162,347	157,7868	151,04

Tabela 10.1. Valores das absorvâncias lidas de AO8 durante os ensaios de solubilidade.

	T/h	Abs/A			A média
		1D	2D	3D	
15 °C	2	2,084	2,048	2,460	2,197
	4	2,461	1,881	2,131	2,158
	6	1,910	2,121	2,308	2,113
	8	1,858	2,521	2,697	2,359
	24	2,223	2,262	2,680	2,388
	26	2,495	2,459	2,893	2,616
	28	2,004	2,611	2,829	2,481
	30	2,958	2,377	2,236	2,524
20 °C	2	2,139	1,932	2,175	2,082
	4	2,313	1,920	2,074	2,102
	6	2,160	1,854	2,635	2,216
	8	2,026	2,609	2,918	2,518
	24	2,450	2,823	2,788	2,687
	26	3,143	1,705	2,505	2,451
	28	2,449	2,926	2,379	2,585
	30	2,446	2,527	2,757	2,577
30 °C	2	1,661	1,266	1,278	1,402
	4	2,052	1,373	1,426	1,617
	6	0,739	1,256	2,187	1,394
	8	0,989	1,524	1,095	1,203
	24	1,946	2,030	1,610	1,862
	26	1,716	1,961	2,027	1,901
	28	1,923	2,084	1,559	1,855
	30	2,109	2,16	1,742	2,004

Tabela 10.2. Valores das absorvâncias lidas de AO8 durante os ensaios de solubilidade (continuação)

	T/h	Abs/A			
		1D	2D	3D	A média
35 °C	2	1,300	1,446	1,899	1,548
	4	1,831	1,976	1,577	1,795
	6	2,167	2,034	2,077	2,093
	8	1,294	1,647	1,755	1,565
	24	2,370	2,083	2,230	2,228
	26	1,664	1,729	1,708	1,700
	28	1,501	1,569	1,677	1,582
	30	1,579	1,974	1,948	1,834
40 °C	2	1,849	1,217	2,343	1,803
	4	1,663	2,114	1,836	1,871
	6	1,841	2,068	2,299	2,069
	8	2,032	1,872	1,950	1,951
	24	2,407	2,734	2,545	2,562
	26	2,561	2,561	2,564	2,562
	28	2,734	2,467	2,866	2,689
	30	2,854	2,866	2,878	2,866

Para determinar a solubilidade média usou-se a recta obtida na curva de calibração.

A recta obtida foi a seguinte: $Abs = 0,0664 C + 0,0759$

Para a amostra 1D a absorvância obtida ao fim de 2h a 15 °C foi 2,084. Por interpolação da recta de calibração obtida temos uma concentração de 30,24mg/L.

30,24 mg/L

1:10

302,42 mg/L

m solvente = Balão aferido cheio – m balão

m soluto = m balão mais corante – m balão

m solvente / m soluto =

as massas de soluto e solvente estão

apresentadas no anexo 9

302,42 mg/L * m solvente

/ msoluto = 37.299 g/L

Para as restantes amostras o raciocínio é idêntico. Na tabela 11.1 estão apresentadas as solubilidades obtidas.

Tabela 11.1. Solubilidades médias obtidas durante os ensaios realizados

t/h	Solubilidade média /g L ⁻¹				
	15	20	30	35	40
2	32,984	31,635	21,431	22,410	25,815
4	30,252	29,474	22,448	25,174	26,234
6	30,863	31,838	19,668	30,481	30,183
8	35,777	38,243	18,433	23,518	30,954
24	40,099	44,132	28,959	36,391	41,567
26	42,604	44,385	30,018	27,404	42,251
28	36,750	39,457	28,438	23,574	41,305
30	38,175	35,823	30,513	29,626	45,642
	15	20	30	35	40
	T/ °C				

