



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

SOLUBILIDADE DE CORANTES AZO

CLÁUDIA SOFIA MENDES LEAL

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Covilhã, Julho de 2011

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

SOLUBILIDADE DE CORANTES AZO

CLÁUDIA SOFIA MENDES LEAL

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Professora Doutora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro

Co-orientadora: Professora Doutora Ana Paula Nunes de Almeida Alves da
Costa

Covilhã, Julho de 2011

Aos meus pais.

Agradecimentos

Mais uma etapa na minha vida que consigo alcançar graças ao apoio, carinho e paciência de todos os meus amigos e familiares.

Quero expressar aqui o meu agradecimento a todos os que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta etapa.

Agradeço às minhas orientadoras, Professoras Doutoras Albertina Marques e Ana Paula Costa, pelos conhecimentos transmitidos, orientação científica, disponibilidade demonstrada e pelo vosso apoio.

À Professora Doutora Isabel Ferra, pela preciosa ajuda prestada durante a execução do trabalho experimental.

À Dr^a Maria José, pela pesquisa bibliográfica disponibilizada, também lhe agradeço.

Aos meus pais, por todo o apoio, amor e compreensão com que sempre me recompensaram ao longo da minha vida e porque sem eles não estaria agora aqui a escrever este trabalho.

Ao meu namorado, Fábio Alexandrino, por estar sempre presente nos bons e maus momentos, por me encorajar a nunca desistir, pela compreensão e pelo apoio demonstrados e por me fazer sentir uma rapariga muito especial.

A todos, MUITO OBRIGADA!

Resumo

Os corantes são substâncias, de origem natural ou sintética, que conferem cor aos materiais. A quantidade de corantes proveniente dos processos de tingimento que é lançada no ambiente ainda é muito grande, nomeadamente de corantes azo. São poucos os valores de solubilidade publicados, destes corantes, apesar de a solubilidade ser um parâmetro físico-químico importante, quer nos processos de tingimento quer na disponibilidade do corante no meio ambiente. Neste trabalho é efectuada uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos corantes usados na indústria têxtil, bem como dos conceitos que envolvem os métodos de determinação de solubilidade e a sua relação com a temperatura e com a presença de iões em solução. Também são abordados alguns aspectos relacionados com o impacto causado, pela presença destes compostos, no meio ambiente e na saúde humana.

O objectivo deste trabalho foi definir curvas de solubilidade de quatro corantes azo: Alaranjado de Metilo, *Direct Red 80*, *Acid Orange 8* e *Acid Blue 113* na gama de temperatura 5-60 °C, com intervalos de 5 °C, através do método de equilíbrio. O método analítico usado foi a espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-vis). A solubilidade destes corantes foi determinada em solução aquosa em função da temperatura excepto para o *Direct Red 80*, onde não se obtiveram valores reprodutíveis. Para verificar o efeito da força iónica na solubilidade, prepararam-se soluções aquosas mistas de Alaranjado de Metilo e NaCl tendo-se definido as respectivas curvas de solubilidade. Na determinação experimental da solubilidade utilizou-se um banho termostaticado com controlo de temperatura e agitação, considerou-se que o equilíbrio era atingido ao fim de 12 h de agitação e 2 dias de repouso.

A solubilidade, de um modo geral, aumenta com a temperatura, sendo a equação de ajuste $s = A + Bt + Ct^2$ onde s é a solubilidade em g corante/kg de solvente, A , B e C são parâmetros empíricos de ajuste e t é temperatura em °C. Nas soluções aquosas mistas de Alaranjado de Metilo + NaCl, a solubilidade diminuiu com o teor de NaCl, tendo-se verificado um ajuste exponencial.

Palavras-chave:

Corantes; Solubilidade; Método de equilíbrio; Espectrofotometria UV-vis; Força iónica.

Abstract

Dyes are substances of natural or synthetic origin, which give colour to the many varied materials. The amount of dyes, coming from dyeing processes, that is released into the environment is still too big, in particular, azo dyes. There are few published values of solubility, despite being a very important parameter, either in the process of dyeing or on the availability of the dye in the environment. In this work was made a review about the properties of the dyes used in the textile industry, as well the concepts that involve the solubility determination methods and their relationship with the temperature and the presence of ions in solution. Some aspects of the impact caused to the environment and human health by the presence of these compounds are also covered.

The aim of the study was to determine the solubility of four azo dyes, Methyl Orange, Direct Red 80, Acid Orange 8 and Acid Blue 113 in the temperature range 5-60 °C. The fit of the experimental values of solubility was done at intervals of 5 °C. The analytical method used was the Ultraviolet-visible spectrophotometry. The solubility of these dyes was determined in aqueous solution except for Direct Red 80. We determined the water solubility of four dyes versus temperature. To Methyl Orange also was made the study of solubility with different concentrations of NaCl. We used a thermostatic bath with temperature control and agitation to reach equilibrium. It was considered that after a day of agitation (~ 12 h) and two days was sufficient.

The solubility, in general, increases with temperature, so the equation is: $s = A + Bt + Ct^2$ where s is the solubility in g of dye/kg solvent, A , B and C are adjustable parameters and t is the temperature °C. In mixed aqueous solutions of Methyl Orange + NaCl, the solubility decreased with NaCl content, where there is an exponential fit.

Keywords:

Dyes; Solubility; Equilibrium method; Spectrophotometry Uv-Vis; Ionic strength.

Índice

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	ix
Capítulo 1 - Introdução	xi
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1 Corantes.....	5
2.1.1 Classificação.....	5
2.1.2 Corantes Azo	9
2.1.3 Impacto Ambiental.....	11
2.2 Solubilidade.....	13
2.2.1 Factores que Alteram a Solubilidade.....	14
2.2.2 Métodos de Determinação da Solubilidade.....	18
2.2.3 A Água como Solvente	20
2.2.4 Aspectos Relevantes na Determinação da Solubilidade	21
2.3. Espectrofotometria Ultravioleta-Vísivel.....	23
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	25
3.1 Reagentes e Equipamento	26
3.2. Procedimento Experimental.....	27
Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....	30
4.1 Introdução	31
4.2 Alaranjado de Metilo	32
4.2.1 Sistema Binário (MO + H ₂ O)	34
4.2.2 Sistema Ternário (MO + H ₂ O + NaCl).....	37
4.3. Acid Orange 8.....	52
4.4. Direct Red 80	56
4.5. Acid Blue 113	61
Capítulo 5 - Conclusões.....	64
Referências Bibliográficas.....	68
Anexo A.....	72
Anexo B.....	74
Anexo B.1.....	75
Anexo B.2.....	77
Anexo B.3.....	79
Anexo B.4.....	81

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Formula estrutural do Alaranjado de Metilo.....	10
Figura 2.2 - Alaranjado de Metilo: espécies em solução.....	11
Figura 2.3 - Curva de solubilidades para alguns sais em água: (a) curvas regulares, (b) curvas irregulares.....	15
Figura 3.1 - Montagem experimental.....	29
Figura 4.1 - Alaranjado de Metilo: Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.....	32
Figura 4.2 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	35
Figura 4.3 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	36
Figura 4.4 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	39
Figura 4.5 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	39
Figura 4.6 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	40
Figura 4.7 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	40
Figura 4.8 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 272 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	42
Figura 4.9 Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 468 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	42
Figura 4.10 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	43

Figura 4.11 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	43
Figura 4.12 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	46
Figura 4.13 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	46
Figura 4.14 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	47
Figura 4.15 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	47
Figura 4.16 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 272 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	48
Figura 4.17 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 468 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	49
Figura 4.18 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	50
Figura 4.19 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	50
Figura 4.20 - <i>Acid Orange 8</i> : Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.....	52
Figura 4.21 - <i>Acid Orange 8</i> : solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	54
Figura 4.22 - <i>Acid Orange 8</i> : solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	55
Figura 4.23 - <i>Direct Red 80</i> : Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.....	56

Figura 4.24 - <i>Direct Red 80</i> : concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	58
Figura 4.25 <i>Direct Red 80</i> : concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	60
Figura 4.26 - <i>Acid Blue 113</i> : Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.....	61
Figura 4.27 - <i>Acid Blue 113</i> : solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	62
Figura B1.1 - Alaranjado de Metilo: curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm.....	75
Figura B1.2 - Alaranjado de Metilo: curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm.....	76
Figura B2.1 - <i>Acid Orange 8</i> : curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm.....	77
Figura B2.2 - <i>Acid Orange 8</i> : curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm.....	78
Figura B3.1 - <i>Direct Red 80</i> : curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 280$ nm.....	79
Figura B3.2 - <i>Direct Red 80</i> : curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm.....	80
Figura B4.1 - <i>Direct Red 80</i> : curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 466$ nm.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo.....	6
Tabela 3.1 - Especificações físico-químicas dos corantes estudados.....	26
Tabela 4.1 - Alaranjado de Metilo: equações das curvas de calibração.....	33
Tabela 4.2 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente), $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	34
Tabela 4.3 - Alaranjado de Metilo: parâmetros de ajuste da equação 2.1, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	35
Tabela 4.4 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente), $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	36
Tabela 4.5 - Alaranjado de Metilo: parâmetros de ajuste da equação 2.1, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	37
Tabela 4.6 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente) em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	38
Tabela 4.7 - Alaranjado de Metilo: equações de ajuste das soluções mistas em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	41
Tabela 4.8 - Alaranjado de Metilo: equações de solubilidade em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	44
Tabela 4.9 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente) em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	45
Tabela 4.10 - Alaranjado de Metilo: equações de ajuste das soluções mistas em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	48
Tabela 4.11 - Alaranjado de Metilo: parâmetros da equação de ajuste da solubilidade em função da concentração de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias repouso.....	51
Tabela 4.12 - <i>Acid Orange 8</i> : equações das curvas de calibração.....	52

Tabela 4.13 - <i>Acid Orange 8</i> : solubilidade média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias	53
Tabela 4.14 - <i>Acid Orange 8</i> : solubilidade média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias	54
Tabela 4.15 - <i>Acid Orange 8</i> : Parâmetros de ajuste da equação polinomial (equação 2.1).....	55
Tabela 4.16 - <i>Direct Red 80</i> : equações das curvas de calibração.....	56
Tabela 4.17 - <i>Direct Red 80</i> : concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	57
Tabela 4.18 - <i>Direct Red 80</i> : concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.....	59
Tabela 4.19 - <i>Acid Blue 113</i> : solubilidade média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.....	62
Tabela 5.1 - Parâmetros de ajuste das curvas de solubilidade nos sistemas binários (corante + água).....	65
Tabela 5.2 - Tabela resumo da solubilidade a 25 °C dos corantes, MO e AO 8.....	66
Tabela 5.3 - Equações de ajuste das curvas de solubilidade no sistema ternário (MO + NaCl + água).....	67
Tabela B1.1 - Alaranjado de Metilo: absorvência das soluções em função da concentração.....	75
Tabela B2.1 - <i>Acid Orange 8</i> : absorvência das soluções em função da concentração.....	77
Tabela B3.1 - <i>Direct Red 80</i> : absorvência das soluções em função da concentração.....	79
Tabela B4.1 - <i>Acid Blue 113</i> : absorvência das soluções em função da concentração.....	81

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Os corantes são produtos inorgânicos ou orgânicos que dão cor a matérias vivas ou inertes. São materiais normalmente aplicados em solução e que se fixam de alguma maneira a um substrato, que pode ser tecido, papel, cabelo, ou outros materiais. De acordo com a sua origem, os corantes podem ser naturais ou sintéticos e apresentam numerosas aplicações. A sua utilização remonta à Antiguidade, altura em que foi descoberto o primeiro corante, o índigo.

Uma solução saturada é aquela onde está dissolvida a quantidade máxima de soluto numa certa quantidade de solvente, e a solubilidade é a capacidade de um soluto se dissolver num solvente e corresponde à concentração de soluto na solução saturada, a uma determinada temperatura. Apesar da solubilidade de corantes usados na indústria têxtil já ter sido determinada para alguns corantes ainda persistem algumas dúvidas e existem poucos valores publicados. Relativamente aos compostos muito solúveis na água, alguns valores de solubilidade diferem bastante de trabalho para trabalho. As determinações experimentais requerem a separação do corante sólido que está em equilíbrio com a solução sobrenadante e se a solubilidade do corante for baixa podem permanecer, em solução, pequenas partículas ou mesmo partículas coloidais o que dificulta bastante a determinação da solubilidade.

De modo a compreender o trabalho experimental desenvolvido, no Capítulo 2, faz-se uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos corantes bem como dos conceitos teóricos de solubilidade. No sub-capítulo 2.1 é feita uma descrição dos grupos de corantes usados na indústria têxtil incluindo os corantes azo que são os mais utilizados e os estudados neste trabalho. Os principais impactos provocados pelos corantes rejeitados no ambiente estão descritos neste mesmo capítulo, no sub-capítulo 2.1.3. De modo a estudar a influência da temperatura e da força iónica na solubilidade, será feita uma abordagem a estes aspectos no sub-capítulo 2.2, assim como dos métodos usados para a determinação da solubilidade, de modo a obter o melhor ajuste, dos valores experimentais, relativamente a cada uma das variáveis: temperatura e força iónica. Ainda neste mesmo capítulo faz-se uma breve referência à água, uma vez que as soluções de trabalho são soluções aquosas.

No Capítulo 3, Materiais e Métodos, é onde se referenciam as características físico-químicas do NaCl e dos corantes e onde se descreve a preparação de soluções de corante, simples e mistas, os materiais, os equipamentos utilizados e o método. É de salientar que o equipamento e o material necessário para a execução deste trabalho são relativamente simples.

No Capítulo 4 são apresentados os valores de solubilidade correspondentes aos corantes estudados e são eles: o Alaranjado de Metilo (MO), *Acid Orange 8* (AO 8) e *Acid Blue 113* (AB 113), excepto para *Direct Red 80* (DR 80). A apresentação dos resultados, ou seja, das curvas de solubilidade, é feita por subcapítulos onde a cada um deles corresponde um corante. Assim, o subcapítulo 4.2 corresponde ao Alaranjado de Metilo, o 4.3 ao *Acid Orange 8*, o 4.4 ao *Direct Red 80* e o 4.5 ao *Acid Blue 113*. O critério de apresentação de resultados é

equivalente para os quatro corantes e são tidas em conta duas variáveis, t_{repouso} , e espectro de absorção, UV e Vis.

Por fim, no Capítulo 5 apresentam-se as possíveis conclusões do trabalho efectuado, onde se faz referência à dificuldade em decidir exactamente qual o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, nas soluções saturadas de corantes, e ao facto de ser necessário muito tempo para se obter um valor experimental. Neste mesmo capítulo, e porque se considera que este trabalho está longe de estar concluído, são apresentadas as sugestões para lhe dar continuidade.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Corantes

A cor fascinou o homem desde a origem da civilização, desempenhando hoje um papel extremamente importante dado o seu vasto campo de aplicação. O fenómeno da cor envolve muitos campos da ciência, sendo a cor de um corante determinada pela sua estrutura química [1].

Os corantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver a luz visível (400 a 700 nm), e é por este motivo que apresentam cor [1]. Podem ser usados para dar cor a uma grande variedade de materiais tais como, tecidos, papéis, curtumes, penas, cabelos e alimentos, mantendo um grau de permanência razoável [2,3]. A sua aplicação mais importante é em fibras têxteis e tecidos [2].

Existem dois grandes grupos de corantes, os corantes orgânicos e os inorgânicos. Cada um destes grupos subdivide-se em compostos naturais e sintéticos. Esta classificação, no entanto, não é rigorosa, uma vez que existem corantes que originalmente tinham uma fonte natural, mas que hoje são produzidos sinteticamente [1].

Até ao século XIX, a maioria dos corantes eram obtidos a partir de fontes naturais, com especial relevo para os corantes vegetais, mas apresentavam limitações devido à falta de brilho, fraca fixação às fibras e escassas graduações de cor. A época dos corantes naturais terminou em 1856, quando Perkin obteve, acidentalmente, o primeiro corante sintético [2].

2.1.1 Classificação

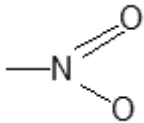
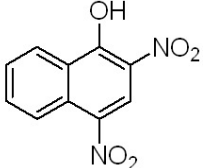
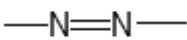
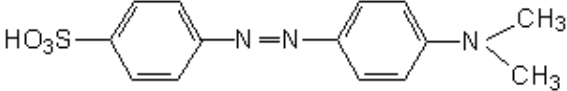
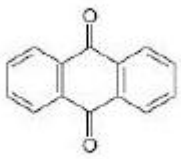
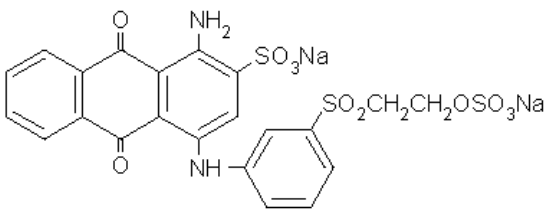
No geral, todas as moléculas absorvem radiação electromagnética, mas diferem no comprimento de onda de absorção. Algumas moléculas possuem a capacidade de absorver radiação na zona do visível (400-800 nm) do espectro electromagnético, e, como resultado, apresentam-se com cor.

Os corantes podem ser classificados de acordo com as suas características de aplicação ou tendo por base a sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) [2,4,5]. A natureza da fibra é muito importante pois a sua estrutura determina o tipo de corante a ser utilizado e o seu método de aplicação [3].

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 ligações duplas conjugadas, e, juntamente com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de

electrões, são responsáveis pela cor e intensidade da mesma, respectivamente. Os cromóforos mais frequentes são os grupos $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ e $-NO$. Os auxocromos mais importantes são os grupos $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ [6]. Na tabela 2.1 apresenta-se a classificação dos corantes mais comuns, baseada no cromóforo presente.

Tabela 2.1 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo.

Classe	Cromóforo	Estrutura Molecular
Nitro		
Azo		
Antraquinona		

A ligação química entre os corantes e as fibras é o resultado de diferentes forças de atracção, normalmente numa mesma combinação corante-fibra pode existir mais do que um tipo de ligação química. Geralmente o corante é fixo à fibra em solução aquosa e pode envolver vários tipos de interacções: iónicas, de Van der Waals, por pontes de hidrogénio e covalentes [2].

De seguida descrevem-se as principais classes de corantes consoante o método de fixação à fibra.

Corantes Reactivos

São compostos que contêm um grupo electrófilico (reactivo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Os principais corantes reactivos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos. Estes corantes são muito solúveis em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra confere maior estabilidade à cor [2].

Corantes Directos

São compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante pode aumentar devido ao uso de electrólitos, devido à configuração plana da estrutura da molécula do corante ou devido à ligação dupla conjugada. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes que contêm mais do que um grupo azo (díazo, triazo, etc.). A grande vantagem desta classe de corantes é o elevado grau de exaustão durante a aplicação, ou seja, quase todo o corante é fixado no processo de tingimento, e conseqüentemente a diminuição do teor elevado de corante nas águas residuais [2]. A principal aplicação destes corantes é no tingimento de tecidos e de papel. Actualmente, estão a ser usados no desenvolvimento de ensaios bioquímicos que envolvem proteínas e prevê-se que possam ser usados no tratamento de algumas doenças [7].

Corantes Azóicos

São compostos coloridos, insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Este método de síntese permite um tingimento de fibras de celulose com elevado grau de fixação e elevada resistência à humidade e à luz [2].

Corantes Ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniónicos constituídos por um, dois ou três grupos sulfónicos. Estes grupos substituintes ionizáveis, tornam o corante solúvel em água e são usados no tingimento de fibras têxteis com grupos básicos, como a lã, a seda, o nylon e as fibras modificadas. No processo de tingimento, o corante previamente neutralizado 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 compostos possuem uma estrutura química baseada em compostos azo, que fornecem uma ampla faixa de coloração e um grande grau de fixação [2].

Corantes Básicos

São compostos catiónicos e apresentam uma solubilidade limitada. São utilizados sobretudo em acrílicos devido às fortes interações iónicas. Aplicam-se em lãs, acrílico, seda natural, algodão, linho [6].

Corantes de Enxofre

Representam uma classe de corantes que, após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfuretos, os quais são muito insolúveis em água [2]. Estes corantes têm sido aplicados em fibras celulósicas conferindo uma cor preta, azul marinha, ou castanha [5]. A sua aplicação é pouco recomendável, pois origina resíduos muito tóxicos [2].

Corantes Dispersos

São um grupo de corantes insolúveis em água, que podem ser aplicados em fibras de celulose, em fibras sintéticas e em outras fibras hidrofóbicas através de uma suspensão [5]. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma, originalmente insolúvel, é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra. A solubilidade do corante é pequena e influencia directamente o processo de tingimento e a qualidade da tinta [2]. Esta classe de corantes é utilizada principalmente para tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrilo [2,5].

Corantes de Cuba

É o grupo de corantes mais antigo, encontrando-se actualmente a sua utilização em decréscimo. São compostos que contêm dois ou mais grupos de cetona, insolúveis em água na sua forma mais oxidada [2]. A maior aplicação deste tipo de corantes tem sido o tingimento do algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido tingidos com estes corantes [5].

Corantes Pré-Metalizados

São úteis, principalmente, para o tingimento de fibras proteicas e poliamidas. Os corantes pertencentes a esta classe 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 [2]. Estes compostos formam complexos de coordenação entre o corante e o metal, apresentando uma percentagem de fixação de 85 a 95%, podendo o corante residual ser reutilizado [6]. Exemplos mais comuns desta classe de corantes são os complexos estáveis de crómio, cobre, cobalto e níquel. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada à elevada concentração de metais, nomeadamente o crómio, nas águas residuais [2].

Corantes Branqueadores

As fibras têxteis, constituídas principalmente por matéria orgânica, apresentam uma cor amarelada devido à absorção de luz de baixo comprimento de onda. A diminuição da cor tem sido conseguida utilizando corantes brancos, também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes [4].

2.1.2 Corantes Azo

Os corantes azo formam o maior grupo de todos os corantes sintéticos e desempenham um papel proeminente na maioria das aplicações [5].

A cada ano, milhões de quilos de corantes azo são produzidos e utilizados em diversas aplicações, incluindo corantes têxteis, tintas de impressão e corantes alimentares. Durante o fabrico e utilização dos corantes azóicos, formam-se resíduos que posteriormente são descarregados nos efluentes. Nos últimos anos, alguns corantes azo foram retirados da lista de substâncias aprovadas para uso em alimentos, medicamentos e cosméticos e muitos outros corantes estão em estudo no que diz respeito aos potenciais efeitos adversos na saúde. Além disso, os corantes podem dar origem a amins que são tão ou mais tóxicas que os corantes que lhe deram origem. Portanto, a presença de corantes nas águas residuais e nos resíduos sólidos é de interesse considerável devido ao potencial de contaminação das águas subterrâneas e das águas potáveis, causando graves riscos à saúde humana [8].

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, tornando ainda mais apelativo o seu uso por parte das indústrias, não só têxtil como também as indústrias do papel, plásticos, cosméticos, alimentos, ceras e outras.

Os corantes azo são compostos que contêm o grupo azo, $-N=N-$, ligado aos átomos de carbono de hibridação sp^2 . Os corantes monoazo possuem apenas uma ligação dupla $N=N$, enquanto que os corantes diazo, triazo e poliazo possuem duas, três ou mais ligações duplas $N=N$, respectivamente [1,5]. O grupo azo está normalmente ligado ao anel benzénico e naftalénico, mas em alguns casos também pode estar ligado a grupos heterocíclicos aromáticos ou a grupos alifáticos [1]. A estrutura geral de uma molécula de corante azo pode ser representada pela seguinte fórmula geral: $Ar-N=N-R$, onde R representa um grupo arilo, heteroarilo ou $-CH=C(OH)-$ derivado de alquilo e Ar representa o anel aromático. Os grupos laterais (Ar e R) presentes na estrutura da molécula são responsáveis pelas diversas cores, com diferentes intensidades, e apresentam uma gama que vai desde o verde amarelado até ao laranja, vermelho, violeta e castanho [5].

Os corantes azo são produzidos, quase exclusivamente, por diazotação de uma amina aromática primária para dar origem a um sal diazotado ou um diazo. Esta reacção de grande importância para a indústria dos corantes descoberta em 1862. O composto diazo é acoplado a uma segunda substância, normalmente um fenol, uma cetona ou uma amina aromática e é então formado um composto azo [1,5]. Relativamente ao volume da produção de corantes e pigmentos actualmente comercializados, os compostos azo são, de longe, o maior grupo de corantes. São particularmente dominantes em tons de amarelo, laranja, vermelho, rosa e castanho. O sucesso dos corantes azo deve-se à simplicidade da sua síntese, estes corantes constituem mais de 60% da produção total de corantes [1].

As principais vantagens do uso destes corantes na indústria são as seguintes [6]:

- Podem ser produzidos de forma a apresentar um brilho intenso, o que não se verifica com outros corantes;
- Os materiais podem ser tingidos de diversas formas, não sendo necessárias máquinas especiais, logo são mais viáveis economicamente.

Os métodos analíticos conhecidos para analisar os corantes azo são normalmente baseados na espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-vis) destes compostos [8].

Deste grupo de corantes dá-se destaque ao Alaranjado de Metilo porque neste trabalho estudou-se a solubilidade do corante, em função da temperatura, na água (sistema binário) e na presença de cloreto de sódio (sistema ternário).

Alaranjado de Metilo

Devido ao facto da estrutura do corante possuir um único grupo azo (-N=N-), o alaranjado de metilo é classificado como uma molécula monoazo [9], cuja estrutura está representada na figura 2.1.

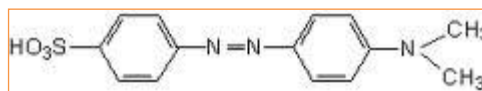


Figura 2.1 - Formula estrutural do Alaranjado de Metilo.

Os compostos azo normalmente apresentam a cor amarela ou laranja, a sua banda de absorção no espectro visível é tipicamente na região azul [9]. A fórmula química do Alaranjado de Metilo é $C_{17}H_{13}N_2NaO_4S$, a sua massa molar $327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a sua densidade $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [10].

O Alaranjado de Metilo é um indicador de pH frequentemente usado em titulações ácido-base devido à mudança de cor no intervalo de pH 3,1-4,4 [10, 11]. A figura 2.2 representa, de uma forma esquemática, as espécies iónicas, (A), (B) e (C) do Alaranjado de Metilo, em solução aquosa. A cor, que se manifesta em função do pH, resulta da maneira como os electrões estão distribuídos na molécula quando os iões de hidrogénio estão ligados ao grupo azo ou ao grupo dimetilamina. Assim, a forma azo (A) está em solução aquosa no intervalo de pH 5-11 [12].

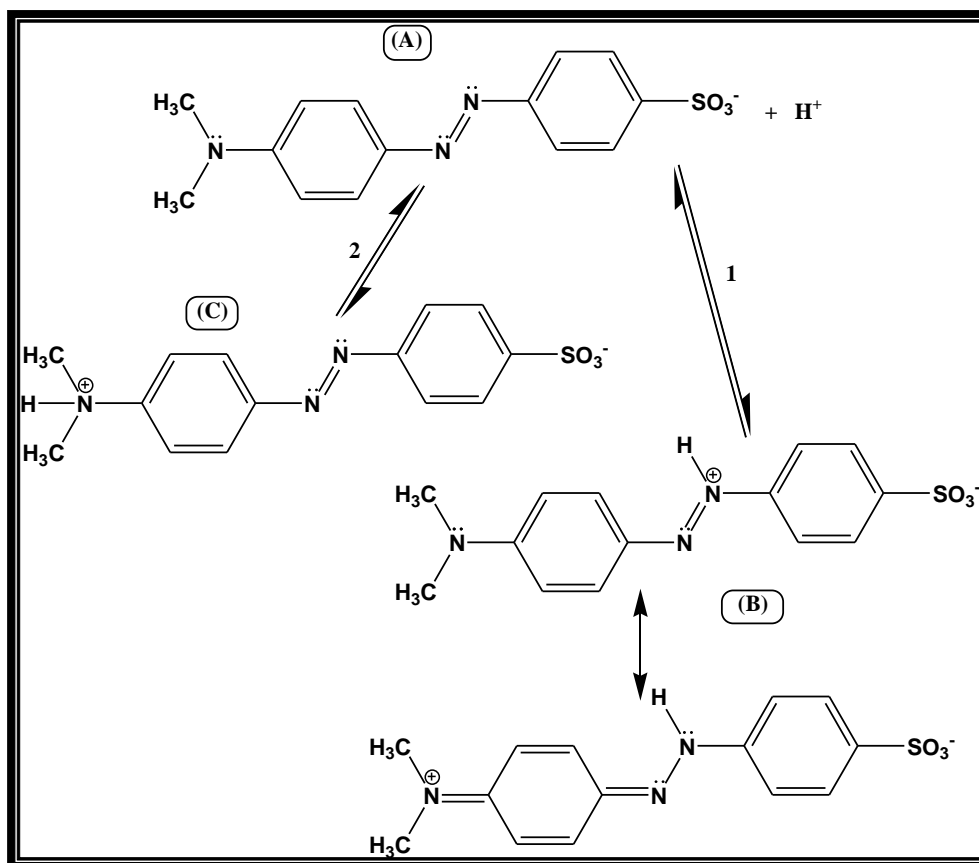


Figura 2.2 - Alaranjado de Metilo: espécies em solução.

Em meio ácido, o grupo azo é protonado primeiro do que o grupo dimetilamina formando-se preferencialmente o ião (B). O ião (C) só se forma em soluções muito ácidas devido ao grupo dimetilamina ter um valor de pK_a próximo de 2.

O Alaranjado de Metilo é talvez o corante mais estudado e o que apresenta uma maior gama de aplicações nas indústrias químicas, tecnológicas e biomédicas, quando aplicado a diferentes temperaturas [10,11]. As cores brilhantes específicas do Alaranjado de Metilo fazem dele um corante importante na indústria têxtil, fotográfica e de pintura. [9]

2.1.3 Impacto Ambiental

A indústria de corantes é responsável por gerar um grande volume de efluentes poluídos, descarregando-os para o meio ambiente [13-15].

Os corantes são detectáveis a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações baixas. Esta característica apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade de corante desperdiçada para o meio ambiente pode causar uma mudança de cor nas águas mas também é facilmente detectada [2].

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor das águas de lavagem do processo de tingimento é um dos grandes problemas da indústria têxtil. Calcula-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja desperdiçada, durante o seu processamento ou aplicação, para o meio ambiente, o que corresponde a uma perda de cerca de 128 toneladas por dia para o meio ambiente mundial [1,2,16-18]. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes (10-20%) às fibras, durante o processo de tingimento das fibras têxteis [1,2].

O principal problema ambiental causado pelos corantes é a sua remoção dos efluentes. A concentração do corante pode ser inferior a 1 ppm, ou seja, inferior a muitos outros produtos químicos encontrados nas águas residuais, mas a cor será sempre visível, mesmo em concentrações tão baixas [1].

A presença de corantes nos efluentes pode causar muitos danos aos sistemas ecológicos que recebem as águas superficiais e criar perturbações aos recursos hídricos subterrâneos. Os efluentes industriais que contêm corantes reduzem a penetração da luz, impedindo a fotossíntese da flora aquática [14-16]. A maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis são estáveis à luz, não são biologicamente degradáveis e são resistentes à digestão aeróbia, sendo assim de extrema importância tratar os efluentes que contêm corantes antes de os descarregarem para o meio ambiente [13].

Os corantes têxteis têm grande interesse ambiental, pois são produzidas, anualmente, 700000 toneladas de corantes, sendo cerca de 50% dessa produção corantes azo, que estão entre os corantes sintéticos mais utilizados e, geralmente, tornam-se os principais poluentes dos efluentes [17].

O lançamento de corantes azo para o meio ambiente é um grande problema para a vida e uma ameaça para o ambiente. Muitos corantes azo, assim como os respectivos produtos de degradação, normalmente as aminas aromáticas, são considerados tóxicos e/ou mutagénicos [15-19].

Com o objectivo de minimizar os possíveis danos ao homem e ao ambiente provenientes da produção e das aplicações destes corantes, foi criada em 1974 uma associação internacional designada ETAD (Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Corantes) cuja principal finalidade é identificar e avaliar os riscos causados pelos corantes e pelos seus intermediários em relação à toxicidade aguda e aos efeitos crónicos na saúde humana [1].

2.2 Solubilidade

Apesar de ter sido realizado muito trabalho com corantes, é surpreendente que uma propriedade termodinâmica fundamental como a solubilidade tenha sido tão pouco estudada. Na realidade existem muito poucos valores publicados relativos à solubilidade dos corantes usados na indústria têxtil, mesmo a 25 °C. Os corantes mais estudados em solução aquosa são os corantes dispersos e também os corantes biológicos [20].

A solubilidade é uma propriedade físico-química muito importante dos compostos e é uma maneira de prever algumas propriedades dos compostos [21, 22]. A definição de solubilidade é, uma composição analítica de uma mistura ou solução que está saturada por um dos componentes da mesma, expressa em termos da proporção do componente na mistura ou solução [23].

Uma das funções essenciais da solubilidade é avaliar a possibilidade de mistura entre as substâncias, pois se tiverem valores semelhantes de solubilidade são miscíveis, devido ao equilíbrio de energia da mistura alcançado por interações intramoleculares e da energia libertada por essas mesmas interações entre as substâncias [22].

A determinação precisa da solubilidade é importante para muitos processos industriais. Têm sido propostos e descritos diferentes métodos para a medição da solubilidade. No entanto, os métodos propostos para a determinação da solubilidade são demorados. Para se obter um valor de solubilidade, a uma dada temperatura, pode levar vários dias [21].

A curva de solubilidade de um sólido num líquido é representada por um gráfico de concentração em função da temperatura [24].

Existem alguns modelos para a representação da curva de solubilidade, alguns mais adequados que outros, mas nenhum tem uma aplicação generalizada [22, 25]. Em qualquer caso, a solubilidade determinada experimentalmente é preferida a um valor previsto teoricamente a partir de um modelo matemático, particularmente em sistemas que podem conter impurezas. No entanto, é frequente recorrer-se a uma expressão matemática para se obter uma correlação entre a solubilidade, num determinado intervalo de temperatura [25].

A melhor forma de se obter uma curva de solubilidade é experimentalmente. A partir dos dados experimentais uma das expressões empíricas mais utilizadas é a equação polinomial que exprime a solubilidade em função da temperatura,

$$s = A + Bt + Ct^2 \quad (2.1)$$

em que s é a solubilidade, t a temperatura e A , B e C são parâmetros empíricos de ajuste [22, 25].

Relativamente à capacidade de dissolução, a uma determinada temperatura, as soluções podem ser classificadas como insaturadas e saturadas. Uma solução insaturada

contém uma quantidade de soluto inferior à capacidade de dissolução do solvente. Solução saturada é aquela que apresenta a máxima quantidade de soluto que pode ser dissolvida, onde não se consegue dissolver mais soluto, pois haverá precipitação [27].

2.2.1 Factores que Alteram a Solubilidade

São diversos os factores que afectam a solubilidade de uma substância: a natureza do solvente, a temperatura, a pressão, o tamanho das partículas, o efeito do ião comum e a força iónica [26,27]. A solubilidade pode também ser afectada pelo efeito de reacções laterais, que podem ser reacções ácido-base ou de complexação [27].

Natureza do solvente

Ao existir semelhança nas propriedades eléctricas entre o soluto e o solvente, as atracções são intensas, caso contrário as atracções revelam-se frágeis. Uma substância polar, como é o caso da água, é um bom solvente para outra substância polar, mas vai ser um mau solvente para uma substância apolar. A dissolução de um composto iónico em água vai ser sobretudo um processo de separação de iões existentes no soluto. Quanto maior for a polaridade do solvente maior vai ser a solubilidade de uma substância iónica.

Pode-se dizer então que, a solubilidade de um sal pode ser reduzida se adicionarmos um solvente orgânico à água, com constante dieléctrica inferior, tornando assim a separação dos iões mais complicada [27].

Temperatura

Para a maioria das substâncias a solubilidade depende da temperatura. No entanto, não existe regra geral no que diz respeito à variação da solubilidade dos sólidos e dos líquidos com a temperatura [26, 27]. Na maioria dos casos, a solubilidade de um soluto num solvente aumenta com a temperatura, mas existem algumas excepções a esta regra. As curvas de solubilidade típicas, de alguns sais em água, podem ser observadas na figura seguinte:

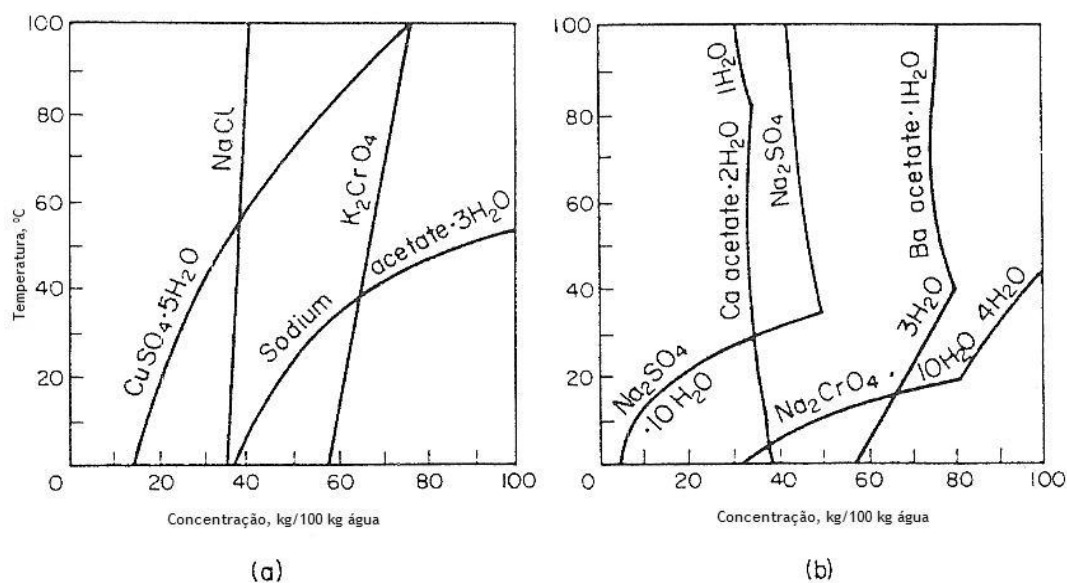


Figura 2.3 - Curva de solubilidades de alguns sais em água: (a) curvas regulares, (b) curvas irregulares [25].

Na figura 2.3(a) o cloreto de sódio é um bom exemplo de um sal cuja solubilidade aumenta apenas ligeiramente com a temperatura, por outro lado o acetato de sódio mostra um aumento rápido. Nem todas as curvas de solubilidade são regulares, como se pode observar na figura 2.3(b), uma descontinuidade na curva de solubilidade demonstra uma mudança de fase. Por exemplo, a fase sólida depositada a partir de uma solução aquosa de sulfato de sódio abaixo de 32,4 °C consistirá no sal decahidratado, enquanto o sólido depositado acima dessa temperatura será o sal anidro. A solubilidade do sulfato de sódio anidro diminui com o aumento da temperatura. O efeito negativo da solubilidade, ou a solubilidade invertida como vulgarmente é chamada, é exibido pelo sulfato de cálcio, bário, estrôncio, hidróxido, entre outros [25].

A temperatura interfere na capacidade de dissolução de um solvente em relação a um certo soluto, logo a cada temperatura tem-se um determinado valor de solubilidade.

A tendência geral de uma curva de solubilidade pode ser prevista pelo Princípio de Le Chatelier que diz o seguinte: quando um sistema em equilíbrio é sujeito a uma mudança de temperatura ou de pressão, o sistema vai deslocar-se no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeito. A maioria dos solutos dissolve-se em soluções quase saturadas com uma absorção de calor, e um aumento na temperatura resulta num aumento da solubilidade [24, 25].

Pressão

A solubilidade de líquidos e de sólidos em solventes líquidos varia muito pouco com a pressão. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, um aumento da pressão deveria favorecer o processo de dissolução se o volume da solução fosse inferior ao que o soluto e o solvente

não misturados ocupariam, aumentando assim a solubilidade, mas a alteração de volume é pequena, desprezando-se o efeito da solubilidade [26, 27].

A solubilidade dos gases em líquidos sofre alterações, mesmo com pequenas variações da pressão [27]. Para os solutos gasosos um aumento da pressão é atenuado pela dissolução de mais gás no líquido [26].

Tamanho das partículas

A solubilidade e a constante do produto de solubilidade são afectadas pelo tamanho das partículas de um sólido em equilíbrio com o soluto. Em geral, quando o tamanho das partículas diminui (<1-2 μm) a solubilidade aumenta. Se o diâmetro das partículas for superior a cerca de 10 μm o efeito do tamanho das partículas é desprezado.

A influência do tamanho das partículas sobre a solubilidade varia consoante a natureza das substâncias [26].

Efeito do ião comum

A presença, em solução, de um ião comum ao sal diminui a sua solubilidade [27].

O efeito do ião comum é devido ao desvio do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um ião comum com a substância dissolvida, desempenhando um papel muito importante na determinação da solubilidade

Por vezes torna-se necessário calcular a solubilidade de um composto numa solução que já contém um dos iões que o compõem, geralmente inferior à solubilidade do composto em água pura [26, 27]. O efeito do ião comum é consequência da existência do equilíbrio químico em solução e descreve a diminuição da solubilidade de um composto na presença de uma solução que possua um ião em comum com o composto [27].

O efeito do ião comum pode ser previsto qualitativamente usando o Princípio de Le Chatelier, ou seja, quando uma reacção é perturbada no seu equilíbrio ela vai variar a sua composição de maneira a restabelecer o equilíbrio inicial, ou quantitativamente pelo produto de solubilidade.

Assim, na presença de um ião comum, muitos sais apresentam uma solubilidade inferior à respectiva solubilidade na água. Contudo, se a concentração do sal adicionado for elevada pode acontecer a formação de complexos em solução, provocando assim um aumento da respectiva solubilidade [26, 27].

Efeito da força iónica

A solubilidade dos electrólitos pouco solúveis é maior em soluções que contêm electrólitos inertes do que em água, ou seja, que não contêm nenhum dos iões que constituem o electrólito em estudo. O efeito da presença de electrólitos inertes sobre a solubilidade deve-se à variação dos coeficientes de actividades dos iões com a força iónica da solução [27]. Para um electrólito M_xA_y , a constante termodinâmica do produto de solubilidade é dada por (2.2),

$$K_{ps} = [M^+]^x [A^-]^y (f_{M^+})^x (f_{A^-})^y \quad (2.2)$$

Se a força iónica da solução aumenta, os coeficientes de actividade, f_{M^+} e f_{A^-} , vão diminuir. Como K_{ps} é constante, a uma determinada temperatura, a solubilidade do composto vai diminuir.

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 através do coeficiente de actividade, f_i , como se pode ver na seguinte expressão,

$$a_i = m \times f_i \quad (2.3)$$

onde m é a molalidade, em mol soluto/kg solvente.

O coeficiente de actividade, que expressa a concentração efectiva do ião, está relacionado com as forças electrostáticas e pode ser calculado pela equação de Debye-Hückel (2.4),

$$\log(\gamma_{\pm}) = \frac{-0,509 |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} \quad (2.4)$$

onde γ_{\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.

Utiliza-se o coeficiente de actividade médio do electrólito em estudo porque não é possível, fisicamente, a determinação experimental do coeficiente de actividade de um só ião.

A força iónica é definida por (2.5),

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2.5)$$

onde m_i representa a molalidade do ião e Z_i a respectiva carga.

Efeito de reacções laterais

Podem ocorrer reacções laterais que envolvem os iões do sal, consumindo-os, aumentando desta forma a solubilidade do sal [27].

a) pH

A solubilidade de um sal pode ser influenciada pelas propriedades ácido-base dos aniões e dos catiões pelo qual é formado. Se o anião do sal for uma base de Brønsted a solubilidade vai depender do pH, pois a concentração do anião também é dependente do pH.

Aplicando o Princípio de Le Chatelier é possível compreender a influência do pH. Se a concentração do ião hidrogénio for elevada (pH baixo) o equilíbrio vai deslocar-se para a direita, favorecendo a dissolução do sólido. A solubilidade de sais cujo anião seja uma base fraca vai aumentar em soluções ácidas [27].

b) Formação de complexos

As reacções em que um catião metálico se combina com uma base de Lewis - reacções ácido-base de Lewis - levam à formação de iões complexos. Assim, podemos definir um ião complexo como um ião contendo um catião metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou iões. Os iões complexos são muito importantes em muitos processos biológicos e químicos.

A solubilidade dos sais é afectada pela natureza química do catião, ou seja, pela presença de bases de Lewis capazes de formar complexos com o ião metálico. Quando o catião é um ião de um metal de transição vai-se formar um composto com uma espécie capaz de ceder electrões. O composto final é um complexo estável.

A solubilidade vai aumentar na presença de agentes complexantes [27].

2.2.2 Métodos de Determinação da Solubilidade

Os métodos de determinação de solubilidade envolvem a preparação de uma mistura solvente-soluto, cuja composição é previamente conhecida, contendo soluto em excesso. A dissolução completa da fase sólida é então observada, quer quando a mistura é submetida a aquecimento lento e controlado (método politérmico) ou quando a mistura está a uma temperatura constante e pequenas quantidades de solvente vão sendo adicionadas sequencialmente ao longo do tempo (método politérmico). No método de equilíbrio inicialmente adiciona-se soluto em excesso e espera-se que se atinja o equilíbrio, a uma determinada temperatura [25].

Método Politérmico

Este método desenvolvido por Potter e Clynne (1978) para a determinação da solubilidade de compostos inorgânicos em água consiste no aquecimento controlado da suspensão até à temperatura para a qual se verifica o desaparecimento do último cristal.

Numa célula de vidro colocam-se massas de soluto e solvente, rigorosamente pesadas, de modo a obter-se uma suspensão sólido/líquido. A célula, equipada com um agitador e um termómetro, é selada, e este conjunto é colocado num banho termostaticado dotado de uma precisão de, pelo menos, $\pm 0,1$ °C. Depois de seleccionada a temperatura inicial, de acordo com a composição da amostra, espera-se que o sistema atinja o equilíbrio, e só depois se inicia o aquecimento controlado. O soluto deverá estar ligeiramente em excesso relativamente à concentração de equilíbrio para a temperatura inicial. O aquecimento é feito por pequenos incrementos na temperatura do banho e não de modo contínuo. À medida que o número de cristais existentes na solução diminui, os incrementos vão sendo cada vez menores. Entre cada subida de temperatura deve-se esperar o tempo suficiente para o sistema atingir o equilíbrio térmico e químico. A temperatura à qual se observa a dissolução do último cristal é a temperatura de equilíbrio para a razão inicial massa de soluto/massa de solvente.

Este método é mais demorado mas permite resultados bastantes rigorosos. A reprodutibilidade do método está dependente do controlo da temperatura e do processo utilizado para vedar a célula. No caso de soluções aquosas, utiliza-se normalmente uma camada fina de óleo de silicone; para outro tipo de solventes há que recorrer a técnicas alternativas, dado que não se pode excluir à partida a possibilidade de existir solubilidade mútua solvente/óleo de silicone [26,27].

Método Isotérmico

Este método consiste na adição de solvente fresco a uma suspensão inicial, que é mantida à temperatura constante, ou seja, em condições isotérmicas.

Numa célula, equipada com agitação e um termómetro, coloca-se uma suspensão, contendo um ligeiro excesso de sólido em relação às condições de equilíbrio do ensaio. O soluto e o solvente são pesados rigorosamente. A célula é colocada num banho termostaticado e agitada, a temperatura constante, até se atingir o equilíbrio térmico. Devido à presença de um excesso de sólido, ficam alguns cristais por dissolver. Adicionam-se então à amostra pequenas quantidades de solvente rigorosamente medidas, sendo estas adições intercaladas com períodos de agitação que vão permitir que o equilíbrio se atinja entre cada adição de solvente. As quantidades de solvente a adicionar vão sendo progressivamente menores à medida que a quantidade de cristais existentes na solução vai diminuindo. O processo conclui-se com o desaparecimento do último cristal visível.

Os principais erros do método estão normalmente associados ao controlo da temperatura e à impossibilidade de impedir alguma evaporação do solvente durante o tempo de ensaio, já que a técnica não permite a selagem da amostra [26,27].

Método de Equilíbrio

Este método consiste na determinação rigorosa da concentração de uma solução saturada, ou seja, uma solução que, a uma determinada temperatura, está em equilíbrio com o soluto.

Numa célula colocam-se massas rigorosamente pesadas de soluto e de solvente de modo a obter-se uma suspensão. A célula, munida de um termómetro e de um agitador, é colocada num banho termostatizado, onde permanece até que se atinja o equilíbrio térmico. A temperatura da célula é controlada por intermédio do banho termostatizado, fazendo circular água na célula. Após atingido o equilíbrio, desliga-se a agitação, o que permite que os cristais ainda existentes se depositem. Retira-se então uma amostra da solução saturada límpida, tendo o cuidado de evitar a precipitação do soluto dentro do utensílio de recolha. Para tal, este deve estar a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de equilíbrio. A amostra é pesada e imediatamente diluída com uma quantidade previamente determinada de solvente fresco, de modo a evitar a precipitação de sólido, por arrefecimento. A concentração do soluto é posteriormente determinada através de uma análise quantitativa adequada.

A recolha da amostra da solução saturada, para a realização da análise quantitativa, constitui a principal fonte de erro do método. Assim, a precipitação do soluto durante a recolha da amostra conduz à obtenção de uma solução não saturada à temperatura do ensaio. Poderão eventualmente também existir erros decorrentes da determinação quantitativa [26,27].

2.2.3 A Água como Solvente

Existem várias substâncias sólidas, líquidas e gasosas que se dissolvem na água. Devido a isso, diz-se que a água é um bom solvente.

A água é o solvente mais comum, tanto em laboratório como na natureza. É um solvente polar, bom para solutos polares orgânicos e inorgânicos e para solutos iónicos, devido à capacidade para estabilizar iões em solução, mantendo-os separados uns dos outros. Este solvente encontra-se sempre disponível, é inofensivo e barato [25, 27].

A selecção do melhor solvente nem sempre é uma tarefa fácil, muitos factores têm de ser considerados. O soluto deve ser solúvel no solvente e deve também ser facilmente depositado a partir da solução na forma cristalina desejada após o arrefecimento, evaporação, etc. Os solventes podem ser classificados como polares ou não polares. Um soluto não polar normalmente é mais solúvel num solvente não polar do que num solvente polar [25].

Um solvente deve possuir propriedades isoladoras capazes de reduzir a atracção entre os iões de carga oposta, isto é, deve ter uma elevada constante dieléctrica para dissolver

compostos iónicos. A dissolução de um composto iónico na água é, essencialmente, um processo de separação de iões pré-existentes no soluto. A constante dieléctrica, a 25°C, da água é de 78,4. A elevada constante dieléctrica do solvente enfraquece as atracções electrostáticas entre os iões opostamente carregados do soluto facilitando assim a separação dos iões. Quanto maior for a constante dieléctrica do meio menos força é necessária para separar iões de cargas opostas.

A água é um bom solvente principalmente devido às grandes forças intermoleculares que se estabelecem devido às pontes de hidrogénio e devido à sua elevada constante dieléctrica [27].

2.2.4 Aspectos Relevantes na Determinação da Solubilidade

Inúmeras técnicas têm sido propostas para a medição 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 apoio nas propriedades do sistema, na disponibilidade de aparelhos e técnicas analíticas, na aptidão e experiência do operador e na precisão requerida [25, 27].

Qualquer que seja o método usado para a determinação da solubilidade existem alguns aspectos fundamentais a ter em conta, tais como o controlo da temperatura, a agitação da mistura e a recolha da amostra. Também é muito importante a selagem da célula onde é efectuado o ensaio, pois um mau isolamento pode resultar na evaporação do solvente [26].

Todas as medições de solubilidade exigem a separação da solução saturada do corante sólido, que deve estar presente em equilíbrio. Grandes erros podem ocorrer se a solubilidade for baixa e se quantidades significativas de partículas muito pequenas permanecerem em suspensão. A separação da solução saturada do corante pode ser difícil ou impossível de realizar para corantes altamente insolúveis [20].

A separação da solução saturada do corante pode ser feita através da determinação cromatográfica. Contudo, a determinação cromatográfica de corantes numa mistura demora algum tempo e é necessária uma separação prévia devido à sobreposição dos espectros. Por esta razão a determinação espectrofotométrica é a mais utilizada, pois é possível uma separação com grande precisão e reprodutibilidade e é um procedimento relativamente barato e simples quando comparado com outras técnicas cromatográficas [19].

É necessário controlar a temperatura durante a determinação experimental da solubilidade, não só durante o equilíbrio mas também durante a recolha das amostras para análise. Os limites permitidos da variação de temperatura dependem do sistema em análise e da precisão da medição de solubilidade. Deve-se ter um cuidado redobrado no controlo da temperatura quando a solubilidade altera significativamente com a mudança de temperatura.

A agitação é essencial para facilitar o equilíbrio e não deve ser feita num recipiente aberto devido à perda de solvente por evaporação. A agitação em vasos fechados imersos num banho termostaticado é um método bastante comum, principalmente quando se tem de testar várias amostras ao mesmo tempo.

O alcance do equilíbrio representa um dos principais obstáculos experimentais na determinação da solubilidade. É necessário uma agitação prolongada, a temperatura constante, durante várias horas ou se necessário vários dias. Em alguns casos, é necessário este contacto durante vários dias ou mesmo semanas. Soluções viscosas e sistemas a temperaturas relativamente baixas requerem maior tempo de contacto [25, 26].

Quando o equilíbrio é obtido a mistura tem de repousar durante uma hora ou mais, a temperatura constante, para que as partículas em solução se depositem. A recolha da amostra para posterior análise pode ser feita de várias maneiras, dependendo das características do sistema. Por exemplo, uma pipeta devidamente aquecida, com a ponta protegida por um pedaço de algodão, lã de vidro ou outra substância similar, poderá ser bastante adequada. A pipeta pode ser aquecida à temperatura pretendida, deixando-a de pé num tubo com rolha imerso num banho termostaticado [25].

As impurezas nos corantes também podem contribuir significativamente para imprecisões nas medições de solubilidade, especialmente porque os corantes são difíceis de purificar. Os erros devido às impurezas podem ser agravados devido ao uso de métodos de quantificação não específicos, como é o caso da espectrofotometria. Isto é provavelmente a maior fonte de erro em muitos estudos de solubilidade de corantes. O problema é agravado quando as impurezas são muito mais solúveis do que o corante. Este problema pode ser eliminado ou reduzido usando um método específico como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) [20].

2.3. Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

A espectrofotometria UV-vis é o método mais utilizado para a determinação da concentração de corantes. Mais recentemente, a solubilidade dos corantes dispersos tem sido quantificada por HPLC, método este que apresenta muito mais vantagens incluindo os limites de quantificação muito mais baixos [20].

Os métodos espectrofotométricos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação electromagnética das moléculas quando os seus electrões se movimentam entre níveis energéticos. A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta ao infravermelho, passando pelo visível. O instrumento usado na espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-vis) é chamado de espectrofotómetro.

Todas as substâncias possuem um nível de energia que é uma característica específica das moléculas que a constituem. Quando uma molécula absorve um fotão a sua energia aumenta, sendo promovida a um estado excitado. Se uma molécula emite um fotão, a sua energia diminui. O estado de menor energia de uma molécula é chamado de estado fundamental.

Apesar de as amostras poderem ser sólidas (ou mesmo gasosas), elas usualmente são líquidas. Uma célula transparente (ou seja, que não absorve radiação na faixa de comprimentos de onda usada), vulgarmente chamada de *célula*, é cheia com a amostra líquida e inserida no espectrofotómetro. Para medições apenas no visível, são usadas células de vidro, porém a espectroscopia no ultravioleta requer células especiais feitas de um material que (ao contrário do vidro) não absorva radiação UV, como o quartzo.

Um espectro Ultravioleta-Visível é essencialmente um gráfico de Absorvência vs Comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível. Na obtenção de um espectro de absorvência, inicialmente registamos o espectro da linha base, ou *baseline*, colocando nas células normalmente água destilada ou o solvente branco que contém todos os componentes da amostra a analisar excepto o analito. Se o instrumento fosse perfeito, uma linha base correspondente à absorvência zero deveria ser obtida em toda a região espectral. Como os instrumentos não são perfeitos, a linha base é subtraída da absorvência medida para a amostra, de modo a obter o valor verdadeiro da absorvência da amostra em cada comprimento de onda.

Grande parte dos espectrofotómetros são mais exactos nos níveis intermédios de absorvência: $0,4 < \text{Abs} < 0,9$. Se a intensidade de luz que atravessa a amostra for reduzida (absorvência alta) a intensidade torna-se difícil de ser medida. Por outro lado, se a intensidade da luz que atravessa a amostra for elevada (absorvência baixa) torna-se difícil de distinguir a diferença entre a amostra e a *baseline*. Resumindo, a concentração da amostra deve ser ajustada de modo que a absorvência se localize numa gama de concentração intermédia. Os compartimentos correspondentes ao percurso óptico devem estar bem fechados de modo a evitar a luz exterior, o que provocaria medidas falsificadas.

O espectrofotómetro permite-nos saber a quantidade de luz que é absorvida a cada comprimento de onda. O conjunto das absorvências aos vários comprimentos de onda para um composto é chamado de espectro de absorção. A espectrofotometria vai permitir quantificar as diferentes substâncias com base no espectro correspondente porque a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância pela lei de Lambert-Beer [28].

✓ Lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer diz que a absorvência, A , é directamente proporcional à concentração, c , da espécie que absorve luz na amostra.

$$A = \epsilon bc \quad (2.6)$$

A concentração da amostra é expressa em moles por litro (M), o percurso óptico (b) é expresso em centímetros, ϵ é expressa em M^{-1}/cm e é conhecida com absortividade molar.

Quanto maior a absortividade molar, maior a absorvência.

A lei de Lambert-Beer estabelece que a absorvência é proporcional à concentração da espécie absorvente e aplica-se à maioria das substâncias quando a radiação é monocromática e as soluções são muito diluídas ($\leq 0,01M$) [28].

✓ Desvios da lei de Lambert-Beer

Os desvios reais são desvios que ocorrem devido às interações dos centros absorventes e à variação do índice de refração e devido à possibilidade de haver uma variação do índice de refração, n , da solução com a concentração [29].

Os desvios aparentes pode ser classificados em:

a) Desvios Químicos

Ocorrem devido a associação ou dissociação da espécie absorvente, ou porque o constituinte não é completamente convertido numa única espécie absorvente [29].

b) Desvios Instrumentais

Desvios que ocorrem devido ao aparelho usado na medição da absorvência [29].

Capítulo 3

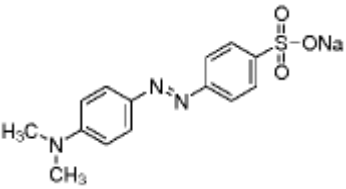
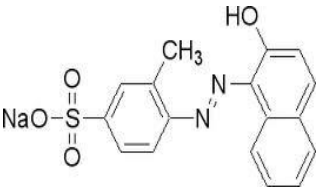
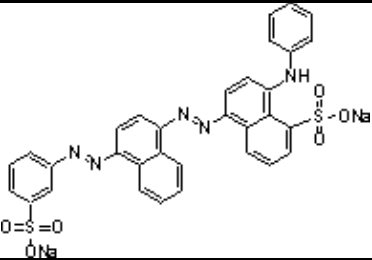
Materiais e Métodos

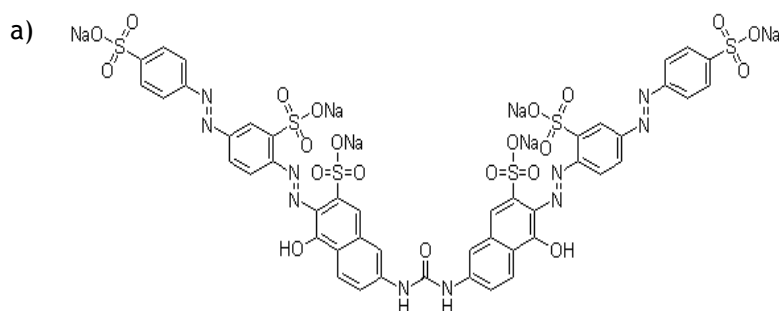
3. Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e Equipamento

Neste trabalho estudaram-se quatro corantes, o Alaranjado de Metilo (MO), o *Acid Orange 8* (AO 8), o *Direct Red 80* (DR 80) e o *Acid Blue 113* (AB 113) cujas propriedades físico-químicas se encontram descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações físico-químicas dos corantes estudados.

Nome	Alaranjado de Metilo (Methyl Orange)	Acid Orange 8	Direct Red 80	Acid Blue 113
Fórmula molecular	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{17}H_{13}N_2NaO_4S$	$C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$	$C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	327,33	364,35	1373,07	681,65
Grau de Pureza	85%	65%	25%	50%
Estrutura Molecular			a)	
λ_{max}	468 nm	488 nm	530 nm	566 nm
Colour Index	13025 <i>Acid Orange 52</i>	15575 <i>Acid Orange 8</i>	35780 <i>Sirius Red</i>	26360 <i>Acid Blue 113</i>
Marca	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Solubilidade (20°C)	-5 $g \cdot L^{-1}$ [30]	-	-	-



Na preparação das soluções usou-se água ultra pura com um valor de condutividade de cerca de 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que corresponde a uma água do tipo II (condutividade inferior a 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), obtida através do sistema de purificação Milli-Qplus 185.

O cloreto de sódio (NaCl) usado na preparação das soluções mistas (sistema ternário) é da marca Merck e possui um grau de pureza de 99,5%.

Para além do material corrente de laboratório, foi usado outro equipamento não específico para fazer os ensaios de solubilidade e para a determinação da concentração das soluções saturadas, nos sistemas binário e ternário, que é o seguinte:

- Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visível - UNiCAM Helios- α UV/VIS;
- Banho termostaticado;
- Termóstato - Grant;
- Termómetro de vidro;
- Balança analítica - Mettler PM2000;
- Placa de agitação - Velp Científica;
- Refrigerador - Grant, C2G.

Os ensaios de solubilidade dos corantes foram realizados numa gama de temperatura de 5 a 60 $^{\circ}\text{C}$, com intervalos de 5 $^{\circ}\text{C}$, através do método de equilíbrio descrito no sub-capítulo 2.2.2. Para estudar a solubilidade dos corantes a temperaturas inferiores à temperatura ambiente utilizou-se um refrigerador.

3.2. Procedimento Experimental

As soluções de corantes necessárias para fazer os espectros e as rectas de calibração foram preparadas, por diluição a partir de uma solução-mãe de concentração aproximadamente 100 mg/kg de água. Estas soluções, incluindo a solução-mãe, foram preparadas de modo a que o teor de corante, nos sistemas binário e ternário seja expresso em moles de corante/kg de água. Isto implica a pesagem do soluto (corante), no sistema ternário (corante e NaCl), e da água, bem como dos balões volumétricos usados na preparação das soluções. Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura. O pH das soluções-mãe de corante é:

- Alaranjado de Metilo - 6,8;
- *Acid Orange 8* - 6,2;
- *Direct Red 80* - 5,8.

Com as soluções assim preparadas fizeram-se os espectros de absorção desde o UV (200nm) até ao visível (800nm), ou seja, aquilo que vulgarmente se designa por varrimento. Com estes espectros de absorção determinou-se o comprimento de onda onde a absorvência é máxima (λ_{\max}), tendo-se verificado que, como seria de esperar, as soluções dos corantes apresentam dois valores de λ_{\max} bem definidos, um no UV que é característico das estruturas aromáticas, e outro no visível uma vez que se trata de soluções coradas. Estes espectros estão incluídos no início dos subcapítulos 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, correspondentes ao Alaranjado de Metilo, *Acid Orange 8*, *Direct Red 80* e *Acid Blue 113*, respectivamente. Pela análise destes espectros verifica-se que no UV, para a mesma concentração, a absorvência é menor, o que apresenta vantagens porque permite trabalhar com soluções mais concentradas de corante, diminuindo o erro do método analítico. Esta situação só não se verifica no *Acid Blue 113*, onde o valor de absorvência é equivalente no UV e no visível. Para cada temperatura, e para cada um dos corantes, são apresentados os valores de solubilidade determinados para os dois comprimentos de onda. Fez-se este estudo para verificar se para temperaturas afastadas da temperatura ambiente havia alteração sobretudo das estruturas de ressonância ligadas aos anéis benzénicos ou mesmo dos próprios grupos cromóforos. O espectro de absorção do DR 80, subcapítulo 4.4, mostra que não se conseguiu obter bandas regulares na região do UV.

Simultaneamente, estudou-se a gama de concentrações para as quais se verifica a lei de Lambert-Beer. Assim, para cada corante foi definida uma gama de concentração onde a absorvência é proporcional à concentração sendo estes valores apresentados aquando da recta de calibração correspondente a cada corante.

Para a determinação experimental da solubilidade dos corantes realizaram-se ensaios através do método de equilíbrio tendo-se verificado que os ensaios são bastante demorados. É necessário cerca de 12 horas de agitação e 2 ou 3 dias de repouso, ou mais, para que as duas fases, sólida e líquida, atinjam o equilíbrio.

A Figura 3.1 mostra o esquema da montagem experimental utilizada.

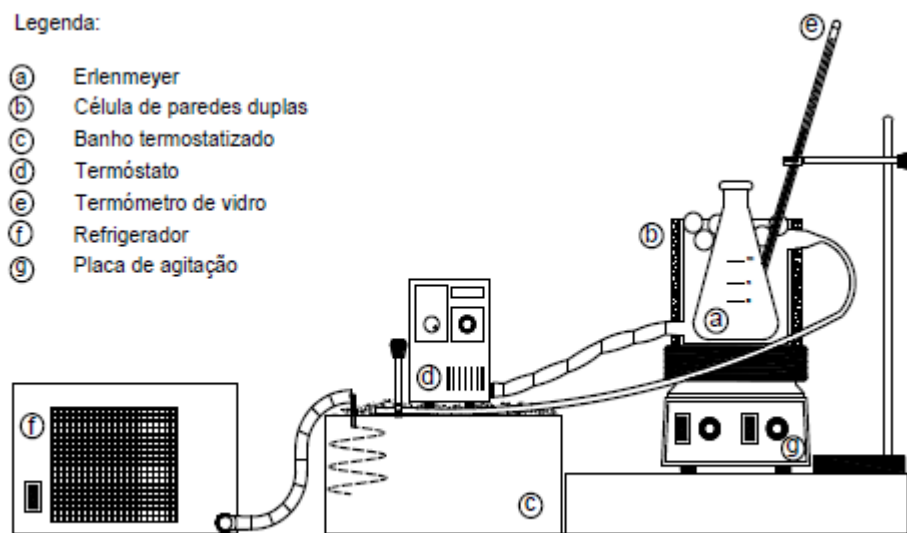


Figura 3.1 - Montagem experimental [29].

Para determinar a solubilidade são preparadas soluções com solvente e soluto em excesso num erlenmeyer (a) fechado e colocado no interior de uma célula de paredes duplas (b) a uma determinada temperatura, mantida constante ($\pm 0,1$ °C) através da circulação da água proveniente do banho termostatzado (c), que é controlado por um termóstato (d). São colocadas esferas de PVC no banho termostatzado para manter a temperatura do banho constante e evitar a perda de água por evaporação. O sistema é mantido em agitação, através de um agitador magnético com auxílio de uma placa de agitação (g), para garantir o contacto entre as partículas do sólido e a solução, o tempo suficiente para se atingir o equilíbrio, aproximadamente 12 horas. Após o período de agitação espera-se, à mesma temperatura, que o soluto em excesso se deposite. A amostra é retirada, em triplicado, para balões de 100 mL previamente pesados. Este procedimento é efectuado através de uma seringa e de um filtro, para evitar a passagem de possíveis partículas de sólidos para dentro da seringa. O filtro e a seringa são mantidos, numa estufa, a uma temperatura ligeiramente superior à de trabalho para evitar a precipitação do corante. Ao retirar-se a amostra tem de se ter cuidado para que nenhuma partícula do soluto depositado seja recolhida. A amostra é colocada em balões, previamente pesados, sendo o conjunto (balão+corante+água) também pesado. O teor de corante presente nas amostras recolhidas vai ser lido no espectrofotómetro ao λ_{\max} previamente estabelecido. Tendo em conta as diluições efectuadas, determina-se a massa de corante por quilograma de água. Se as soluções de corantes, nas células termostatzadas, estiverem realmente em equilíbrio, a uma dada temperatura, esta concentração de corante corresponde ao valor de solubilidade a essa mesma temperatura.

Os cálculos efectuados para a determinação da solubilidade, dando como exemplo uma solução, encontram-se no Anexo A. No Anexo B estão registados, para cada corante, anexo B2 Alaranjado de Metilo, anexo B3 *Acid Orange 8*, anexo B4 *Direct Red 80*, anexo B5 *Acid Blue 113*, as tabelas de concentração/absorvência e a respectiva curva de calibração.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentam-se os valores de solubilidade em função da temperatura, ou seja, as curvas de solubilidade dos corantes estudados: Alaranjado de Metilo (MO), *Acid Orange 8* (AO 8), *Acid Blue 113* (AB 113), sendo que no caso do *Direct Red 80* (DR 80) não se pode falar em solubilidade mas sim em concentração. Foram realizados ensaios com os 4 corantes usando a água como solvente (sistema binário) e, com o Alaranjado de Metilo, trabalhou-se com sistemas aquosos ternários onde se fez variar a concentração de NaCl (NaCl=0,097 mol/kg de solvente, NaCl=0,498 mol/kg de solvente e NaCl=0,990 mol/kg de solvente). Para cada corante foi feito o espectro de absorção a dois comprimentos de onda, um na região do visível e outro na região do ultra-violeta.

No início do trabalho foram recolhidas amostras, após 12 horas de agitação, ao fim de 1 dia de repouso ($t_{\text{repouso}}=1$ dia) mas verificou-se que o soluto em excesso ainda não se tinha depositado completamente e por esse motivo começou a tirar-se amostras no 2º ($t_{\text{repouso}}=2$ dias) e 3º ($t_{\text{repouso}}=3$ dias) dias de repouso. Também foram recolhidas amostras com 4 e 5 dias de repouso mas não se verificou variação significativa da concentração, constatando-se que a solução já se encontrava saturada e em equilíbrio no 2º e 3º dias de repouso. Relativamente ao tempo de agitação, inicialmente as soluções ficaram em agitação só durante 4 horas mas o equilíbrio não era totalmente atingido e por esse motivo mantiveram-se em agitação de um dia para o outro, cerca de 12 horas.

Os ensaios foram realizados entre 5 e 60 °C e em amostras obtidas com 2 e 3 dias de repouso, após 12 horas de agitação. No sistema ternário (MO+NaCl+H₂O) a gama de temperatura estudada foi só de 25 a 60 °C. Não foram realizados ensaios a temperaturas inferiores pois verificou-se que a solubilidade era muito baixa e não se conseguia quantificar por este método.

Nas tabelas dos subcapítulos seguintes os valores de solubilidade apresentados correspondem à média de 3 valores com o respectivo desvio padrão, expressos em g de corante/kg de solvente ou g de corante/kg de água, encontrando-se também a percentagem do coeficiente de variação (% CV).

Verificou-se, como seria de esperar, que devido aos anéis aromáticos que fazem parte da estrutura dos corantes, Tabela 3.1, eles também absorvem luz no UV. Como se observa na Figura 4.1 do subcapítulo 4.2 correspondente ao Alaranjando de Metilo, 4.20 do subcapítulo 4.3 (*Acid Orange 8*), 4.23 do subcapítulo 4.4 (*Direct Red 80*) e finalmente na Figura 4.26 do subcapítulo 4.5 (*Acid Blue 113*) a absorvência é proporcional à concentração da solução de corante, apresentando máximos definidos no UV e no visível. Com a particularidade de no UV, para a mesma concentração, a absorvência é menor, o que é uma vantagem quando se trabalha com soluções concentradas, sendo por vezes necessário fazer diluições que

umentam o erro associado ao método analítico. Com os dois espectros, UV e visível, também se pretende verificar se existem alterações quando se sujeitam as soluções de corante a temperaturas significativamente diferentes da temperatura ambiente.

Os resultados são apresentados aos dois λ_{\max} , ou seja, no UV e no visível.

4.2 Alaranjado de Metilo

Na Figura 4.1 apresenta-se o espectro de absorção no Ultravioleta-Visível do Alaranjado de Metilo (MO), onde se pode observar duas bandas de absorção, uma a 468 nm e outra a 272 nm. O pico a 468 nm é atribuído ao grupo cromóforo azo (-N=N-), enquanto que o pico a 272 nm está associado ao anel aromático [31].

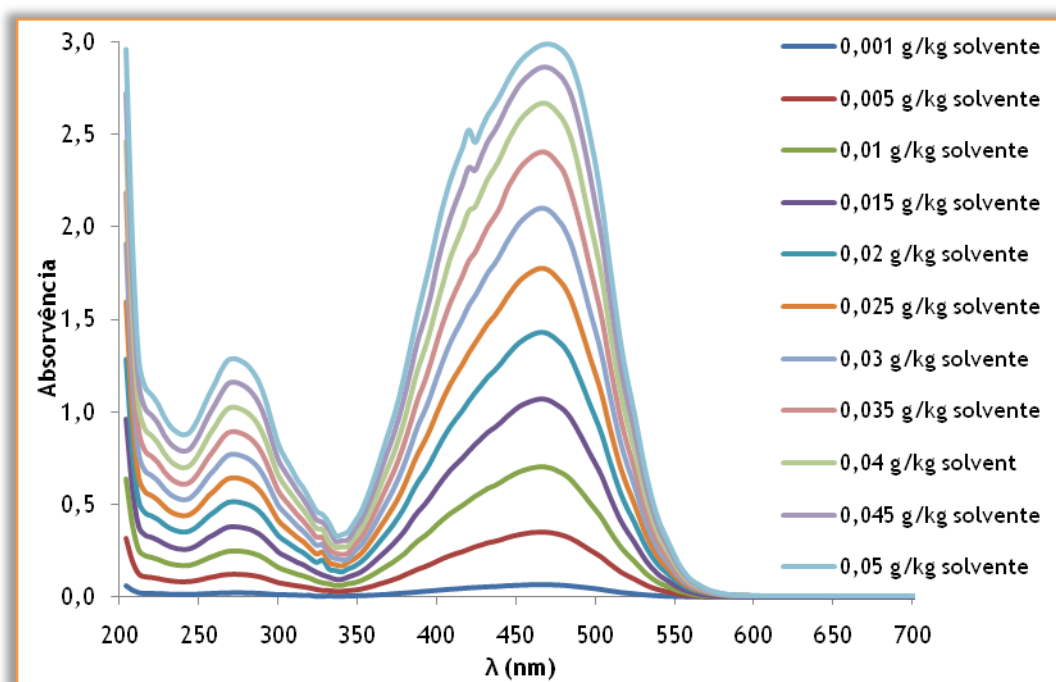


Figura 4.1 - Alaranjado de Metilo: Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.

No pico de absorvância correspondente a 468 nm observa-se um desvio à Lei de Lambert-Beer para concentrações superiores a cerca de 0,03 g corante/kg solvente, pois apresentam valores de absorvância superior a 2,5. Não se deve usar concentrações superiores a esta, sendo por isso necessário, se for o caso disso, diluir as soluções cuja concentração seja superior a este valor. Para o pico a 272 nm obtém-se uma recta que obedece à Lei de Lambert-Beer. Nesta zona a absorvância é menor e por isso não se verificam desvios a esta Lei. Em resumo, o pico a 272 nm apresenta vantagens em relação ao pico a 468 nm pois permite ler amostras com concentrações superiores.

A Tabela 4.1 apresenta as equações correspondentes às curvas de calibração usadas para a determinação da solubilidade do Alaranjado de Metilo, aos dois comprimentos de onda ($\lambda_{\max} = 272$ nm e $\lambda_{\max} = 468$ nm). A tabela dos valores de absorvência em função da concentração, bem como a curva de calibração aos dois comprimentos de onda encontram-se no Anexo B.1 - Alaranjado de Metilo.

Tabela 4.1 - Alaranjado de Metilo: equações das curvas de calibração.

λ_{\max} (nm)	Equação da recta de calibração	Coefficiente de determinação (R^2)	Gama de Concentração (g corante/kg solvente)
272	Abs = 25,670 C (g corante/kg solvente) + 0,0001	0,9997	0,00 - 0,07
468	Abs = 70,489 C (g corante/kg solvente) + 0,0035	0,9998	0,00 - 0,03

Através da análise da Tabela 4.1 é de salientar que a gama de trabalho no visível (0,00 - 0,03 g corante/kg solvente) é muito menor do que a permitida no UV (0,00 - 0,07 g corante/kg solvente), como já foi referido na introdução deste capítulo.

4.2.1 Sistema Binário (MO + H₂O)

Na Tabela 4.2 apresenta-se o valor de solubilidade obtido experimentalmente para cada temperatura, quando o Alaranjado de Metilo está em equilíbrio com a sua solução aquosa saturada. Estes valores de solubilidade correspondem a 2 dias de repouso, porque se considerou que já se tinha atingido o equilíbrio ao fim deste tempo.

Tabela 4.2 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente), $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
5,1	0,970	0,000	0,000	0,910	0,000	0,000
10,0	1,630	0,000	0,000	1,545	0,007	0,460
15,0	2,215	0,050	2,235	2,295	0,007	0,309
20,0	3,440	0,028	0,823	3,410	0,014	0,413
24,8	5,055	0,092	1,818	5,210	0,057	1,086
30,0	6,625	0,078	1,174	6,605	0,092	1,391
34,1	8,845	0,064	0,724	8,915	0,064	0,718
39,7	10,560	0,057	0,536	10,380	0,014	0,136
43,0	13,495	0,106	0,786	13,505	0,078	0,576
49,0	14,025	0,007	0,051	14,000	0,014	0,101
57,0	15,060	0,042	0,279	14,850	0,028	0,189

Na Figura 4.2 pode observar-se a variação da solubilidade do Alaranjado de Metilo, com a temperatura para os dois comprimentos de onda 272 e 468 nm ao fim de 2 dias de repouso ($t_{\text{repouso}} = 2$ dias). À medida que a temperatura aumenta a solubilidade também aumenta, havendo dúvidas a partir de 45 °C. A variação de solubilidade com a temperatura é idêntica para ambos os comprimentos de onda, sendo indiferente ler as absorvências na zona do visível ou do ultra-violeta pois, a solubilidade correspondente, é equivalente no intervalo de temperatura estudado.

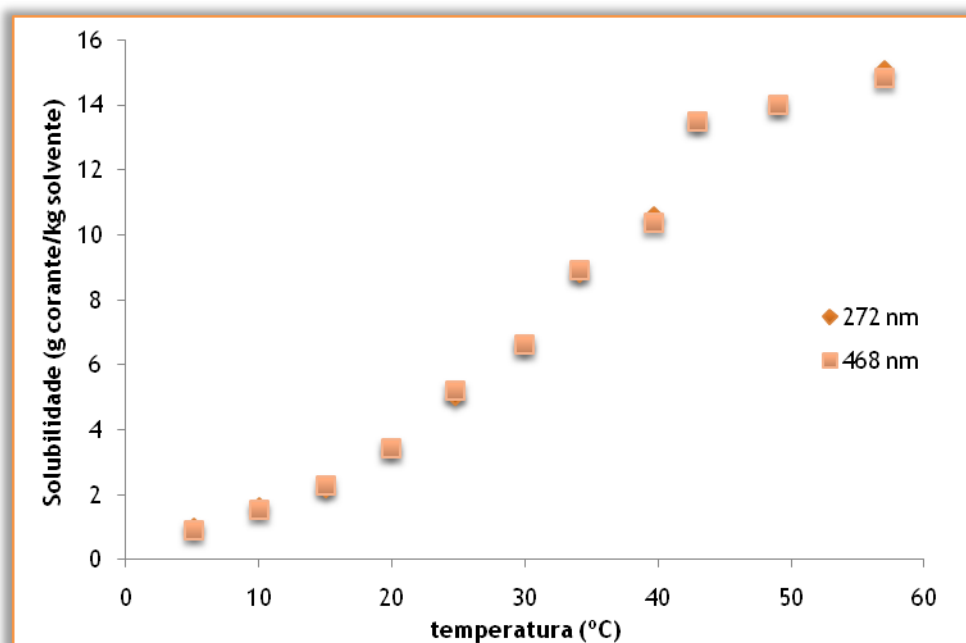


Figura 4.2 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

A equação que melhor traduz a solubilidade em função da temperatura, no intervalo estudado, é a do tipo polinomial, equação 2.1,

$$s = A + Bt + Ct^2 \quad (2.1)$$

onde A, B e C são parâmetros empíricos obtidos aquando do ajuste dos valores experimentais, t é a temperatura expressa em °C e s a solubilidade expressa em g corante/kg solvente.

Na Tabela 4.3 apresenta-se os parâmetros de ajustes (A, B e C), com os respectivos erros padrão, correspondentes à solubilidade do Alaranjado de Metilo até 45 °C. Apresenta-se também o R^2 , assim como o erro padrão da regressão (σ)

A partir de 45 °C e até 60 °C a solubilidade deste corante, parece seguir outro percurso correspondente a outra equação de ajuste.

Tabela 4.3 - Alaranjado de Metilo: parâmetros de ajuste da equação 2.1, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

λ_{max} (nm)	A	B	C	R^2	Erro Padrão (σ)
272	0,8845 (0,49860)	-0,0051 (0,04721)	0,0067 (0,00095)	0,9943	0,37789
468	0,7245 (0,60281)	0,0122 (0,05707)	0,0064 (0,00115)	0,9917	0,45687

Na Tabela 4.4 apresentam-se os valores de solubilidade média, g corante/kg solvente, correspondentes a 3 dias de repouso ($t_{\text{repouso}} = 3$ dias) para os dois comprimentos de onda, previamente seleccionados, 272 e 468 nm.

Tabela 4.4 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente,) $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
5,1	0,970	0,000	0,000	0,910	0,000	0,000
10,0	1,695	0,035	2,088	1,485	0,007	0,478
15,0	2,135	0,021	0,993	2,090	0,014	0,675
20,0	3,460	0,057	1,636	3,470	0,057	1,631
24,8	4,960	0,028	0,571	5,000	0,028	0,566
30,0	6,625	0,078	1,174	6,605	0,092	1,391
34,1	8,895	0,064	0,720	8,735	0,078	0,893
39,2	12,855	0,021	0,165	12,610	0,000	0,000
43,9	15,850	0,071	0,446	15,600	0,071	0,453
49,5	16,225	0,078	0,480	16,155	0,007	0,044
54,9	14,860	0,028	0,190	14,790	0,014	0,095
58,0	17,020	0,085	0,499	17,005	0,092	0,540

A representação gráfica dos valores da Tabela 4.4 está na Figura 4.3. Verifica-se novamente que a solubilidade aumenta com a temperatura até 45 °C e a partir daí esse aumento não é significativo. As solubilidades sobrepõem-se para os dois comprimentos de onda.

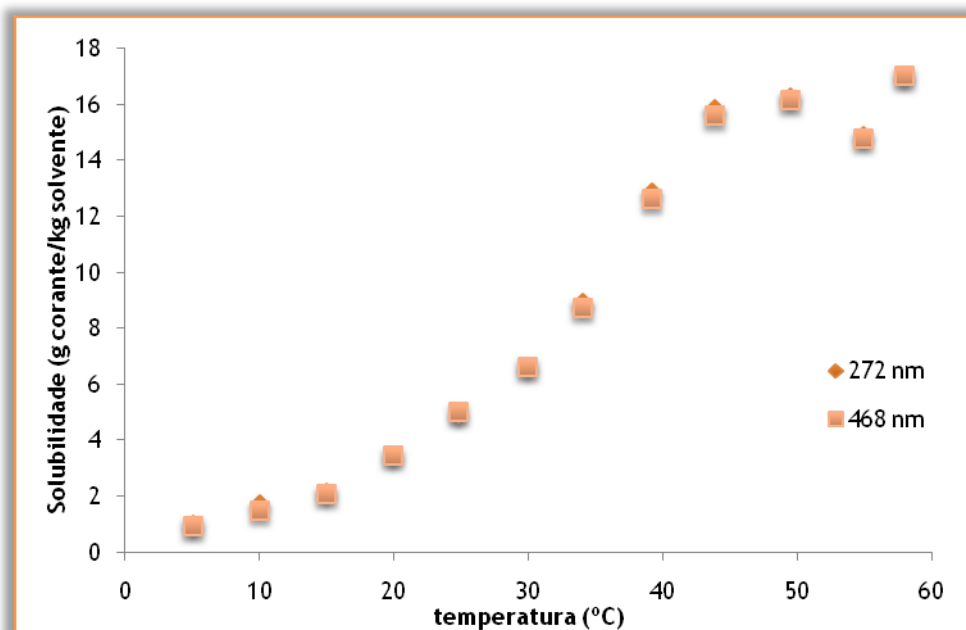


Figura 4.3 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Tal como na situação anterior, quando $t_{\text{repouso}} = 2$ dias, só se fez o ajuste dos valores até 45 °C, para ambos os comprimentos de onda. Na Tabela 4.5 apresenta-se os parâmetros de ajuste polinomiais, com os respectivos desvios padrão. Apresentam-se também os erros da regressão, R^2 e erro padrão.

Tabela 4.5 - Alaranjado de Metilo: parâmetros de ajuste da equação 2.1, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

λ_{max} (nm)	A	B	C	R^2	Erro Padrão (σ)
272	1,6381 (0,46399)	-0,1247 (0,04335)	0,0102 (0,00086)	0,9965	0,35662
468	1,4046 (0,43208)	-0,1040 (0,04037)	0,0097 (0,00080)	0,9969	0,33210

A partir de cerca de 45 °C e até 60 °C não se sabe bem se a solubilidade se mantém com o aumento da temperatura, ou seja, é necessário confirmar experimentalmente o que se passa a partir de 45 °C.

4.2.2 Sistema Ternário (MO + H₂O + NaCl)

Para estudar a influência do sal NaCl, um electrólito forte, na solubilidade do Alaranjado de Metilo prepararam-se soluções com molalidade rigorosamente conhecida de NaCl. As molalidades destas soluções são: 0,097 mol/kg solvente, 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente.

Na Tabela 4.6 apresentam-se os valores de solubilidade média, g corante/kg de solvente, obtidos experimentalmente para cada temperatura, neste sistema ternário, ao fim de 2 dias de repouso. Verifica-se que a solubilidade aumenta com a temperatura e diminui com o teor de NaCl.

Tabela 4.6 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g corante/kg solvente) em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

NaCl=0,097 mol/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
10,4	0,224	0,004	1,563	0,151	0,001	0,464
20,1	0,393	0,000	0,000	0,325	0,001	0,215
25,2	0,516	0,000	0,000	0,374	0,0042	1,123
29,7	0,766	0,000	0,000	0,633	0,0021	0,332
34,2	1,096	0,006	0,520	1,016	0,005	0,482
38,8	1,327	0,002	0,158	1,203	0,002	0,175
43,0	1,846	0,002	0,114	1,731	0,011	0,653
48,0	2,289	0,002	0,092	2,152	0,001	0,033
53,1	2,677	0,008	0,291	2,525	0,030	1,176
NaCl=0,498 mol/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	CV/%	Solubilidade média	Desvio Padrão	CV/%
25,0	0,166	0,006	3,434	0,125	0,005	3,920
30,0	0,184	0,000	0,000	0,159	0,001	0,440
35,6	0,281	0,001	0,249	0,241	0,002	0,871
40,0	0,347	0,002	0,605	0,337	0,017	5,045
45,0	0,486	0,003	0,576	0,456	0,004	0,768
49,0	0,805	0,012	1,491	0,762	0,014	1,850
53,2	1,081	0,010	0,916	1,033	0,013	1,297
57,2	1,534	0,054	3,520	1,490	0,059	3,960
NaCl=0,990 mol/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	CV/%	Solubilidade média	Desvio Padrão	CV/%
26,3	0,095	0,003	2,737	0,054	0,001	1,111
30,0	0,132	0,001	0,455	0,087	0,001	0,690
35,8	0,157	0,002	1,338	0,110	0,001	0,545
41,0	0,192	0,001	0,521	0,166	0,000	0,000
45,3	0,267	0,007	2,659	0,235	0,001	0,596
49,5	0,357	0,005	1,373	0,312	0,001	0,449
54,5	0,529	0,001	0,265	0,450	0,009	1,889
58,9	0,660	0,002	0,303	0,589	0,006	1,019

Nas Figuras 4.4 e 4.5 pode observar-se a variação da solubilidade, do Alaranjado de Metilo com o teor de NaCl e com a temperatura para os comprimentos de onda 272 nm e 468 nm, respectivamente, ao fim de 2 dias de repouso. Verifica-se que o melhor ajuste experimental é obtido para as soluções de corante quando $\text{NaCl}=0,990 \text{ mol/kg}$ solvente a 468 nm. Também se pode observar que a variação da solubilidade com a temperatura é idêntica em ambos os comprimentos de onda e que à medida que a concentração de NaCl aumenta a solubilidade diminui, nas duas situações.

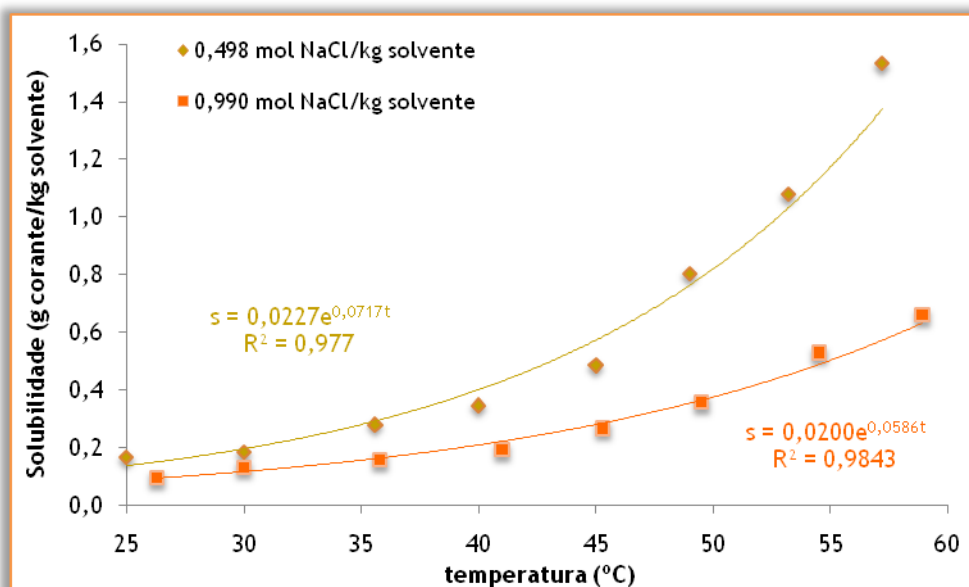


Figura 4.4 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, $\text{NaCl} = 0,498 \text{ mol/kg}$ solvente e $0,990 \text{ mol/kg}$ solvente, $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ e $t_{\text{repouso}} = 2 \text{ dias}$.

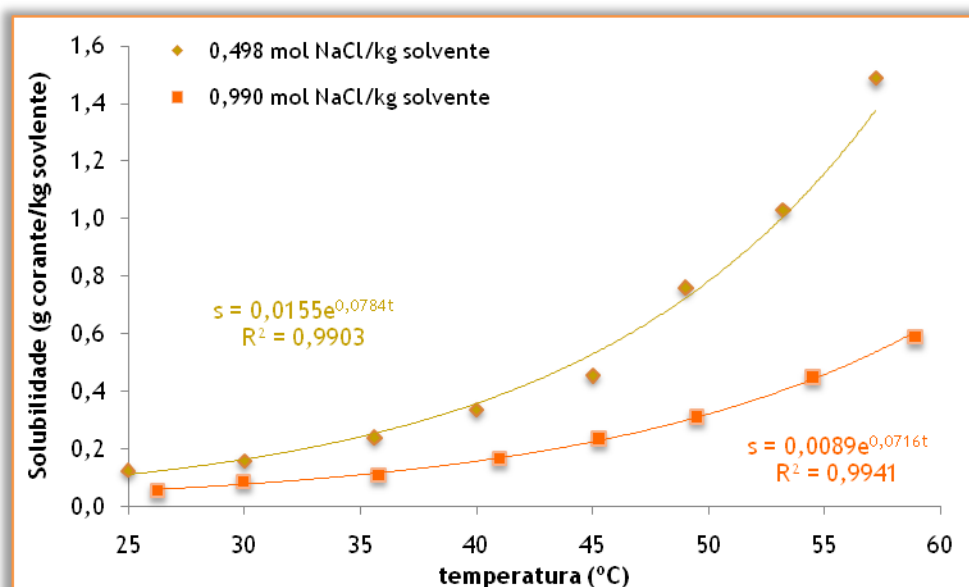


Figura 4.5 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, $\text{NaCl} = 0,498 \text{ mol/kg}$ solvente e $0,990 \text{ mol/kg}$ solvente, $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ e $t_{\text{repouso}} = 2 \text{ dias}$.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 estão apresentados os valores da solubilidade do MO, em função da temperatura, na solução de NaCl 0,097 mol/kg solvente a 272 nm e 468 nm, respectivamente.

Optou-se por fazer esta divisão por causa da ordem de grandeza da solubilidade do Alaranjado de Metilo nas 3 soluções de NaCl, sendo que na solução de NaCl 0,097 mol/kg solvente a solubilidade é muito maior do que nas outras duas soluções, não sendo possível ajustar a escala das 3 soluções no mesmo gráfico. A variação da solubilidade com a temperatura é idêntica em ambos os comprimentos de onda, sendo viável a leitura das absorvências tanto da zona visível como na zona do ultra violeta.

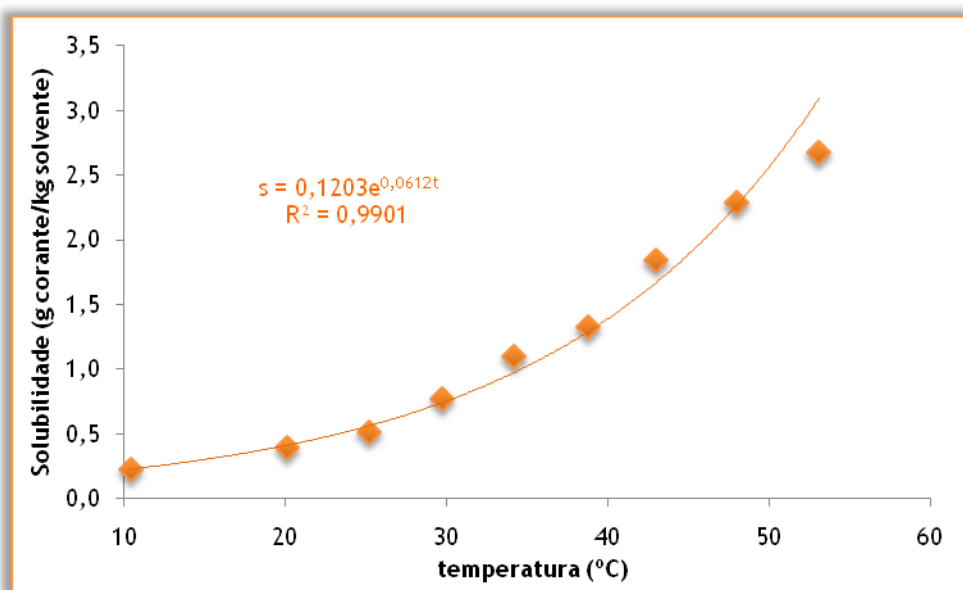


Figura 4.6 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\max}= 272$ nm e $t_{\text{repouso}}= 2$ dias.

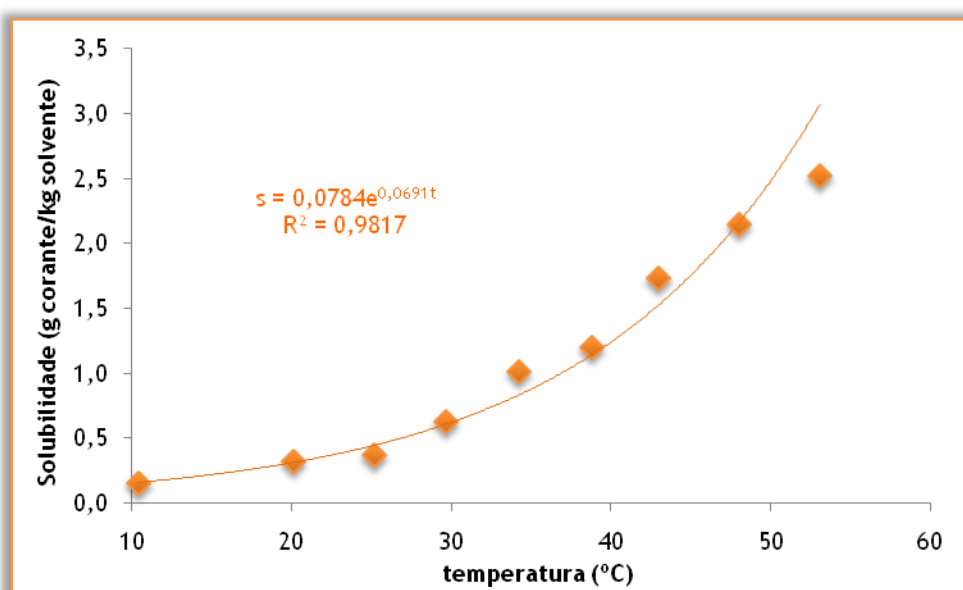


Figura 4.7 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\max}= 468$ nm e $t_{\text{repouso}}= 2$ dias.

Na Tabela 4.7 apresentam-se equações de ajuste obtidas para a quantificação da solubilidade do Alaranjado de Metilo, nas soluções de NaCl 0,097 mol/kg solvente, 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, assim como o coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 4.7 - Alaranjado de Metilo: equações de ajuste das soluções mistas em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

Concentração de NaCl (mol/kg solvente)	λ_{max} (nm)	Equação	R^2
0,097	272	$s = 0,1203e^{0,0612t}$	0,9901
	468	$s = 0,0784e^{0,0691t}$	0,9817
0,498	272	$s = 0,0227e^{0,0717t}$	0,9770
	468	$s = 0,0155e^{0,0784t}$	0,9903
0,990	272	$s = 0,0200e^{0,0586t}$	0,9843
	468	$s = 0,0089e^{0,0716t}$	0,9941

Tendo em conta o R^2 , verifica-se que o melhor ajuste é para a concentração de 0,990 mol/kg de NaCl a 468 nm e o pior é para o comprimento de onda a 272 nm com a solução 0,498 mol/kg de NaCl.

As figuras seguintes, Figura 4.8 e Figura 4.9, mostram os resíduos, ou seja, a diferença entre a solubilidade determinada experimentalmente e a solubilidade calculada através das equações de ajuste exponencial que estão registadas na Tabela 4.7, definidas para os dois comprimentos de onda.

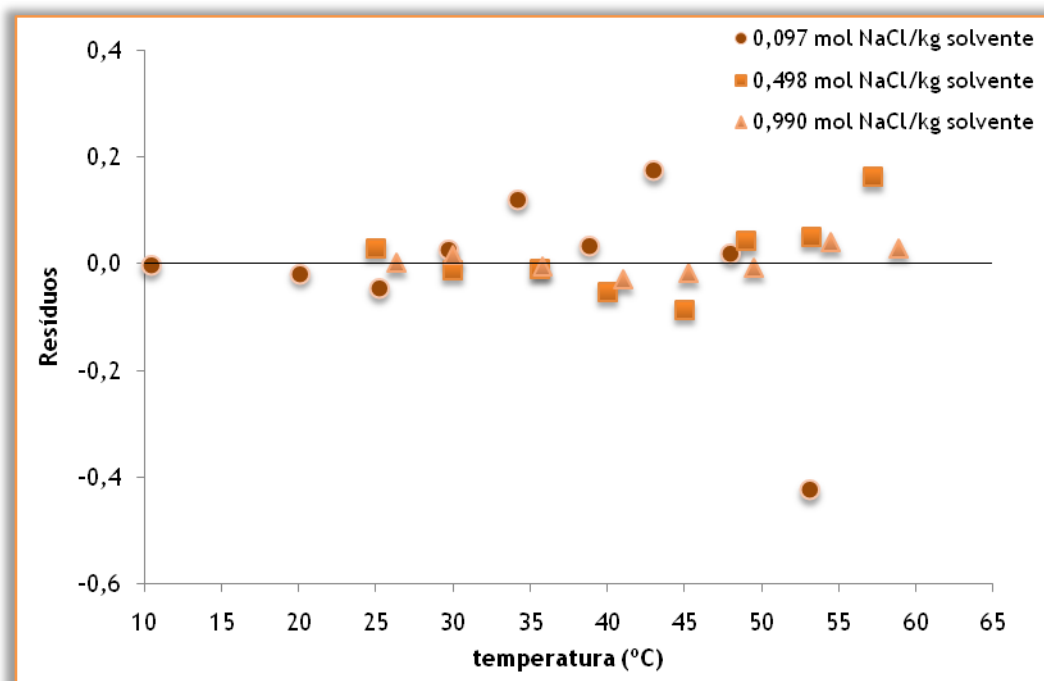


Figura 4.8 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 272 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

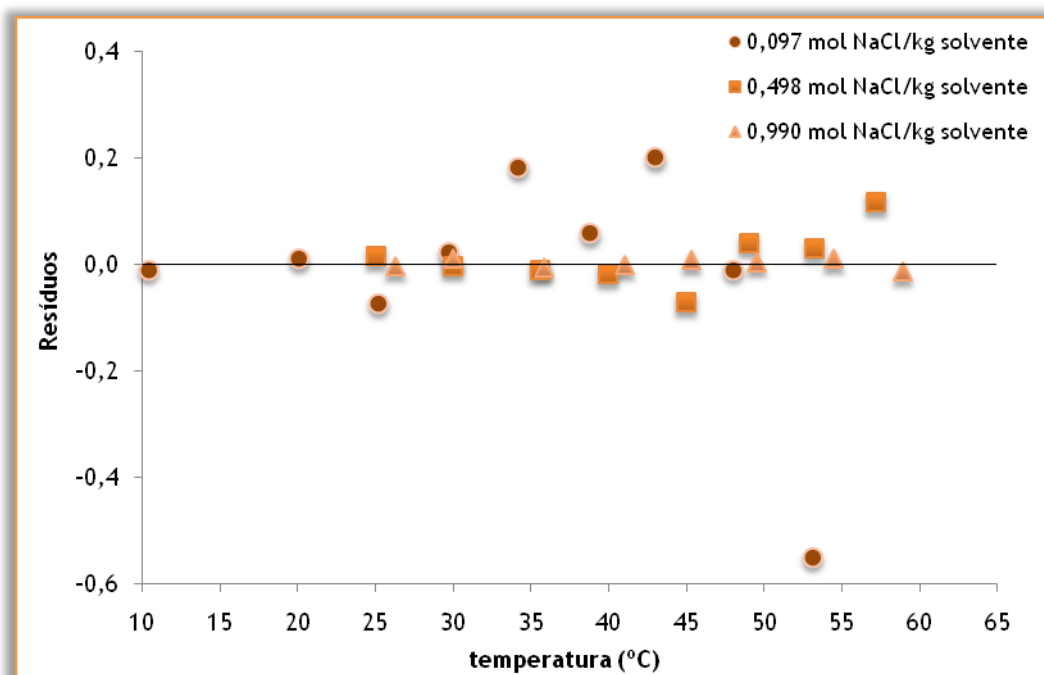


Figura 4.9 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 468 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

Neste momento, é possível fazer um pequeno resumo deste trabalho em relação às soluções mistas de MO. Para isso fez-se a representação gráfica, para cada temperatura estudada, da solubilidade do MO em função da concentração de NaCl, aos 2 comprimentos de onda, 272 e 468 nm, correspondentes às Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

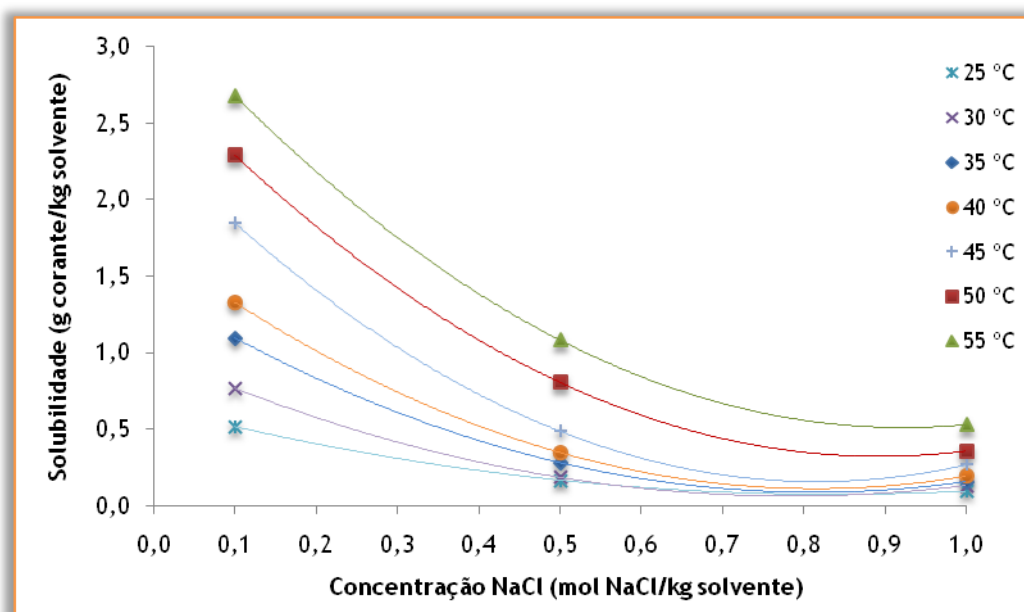


Figura 4.10 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\max} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

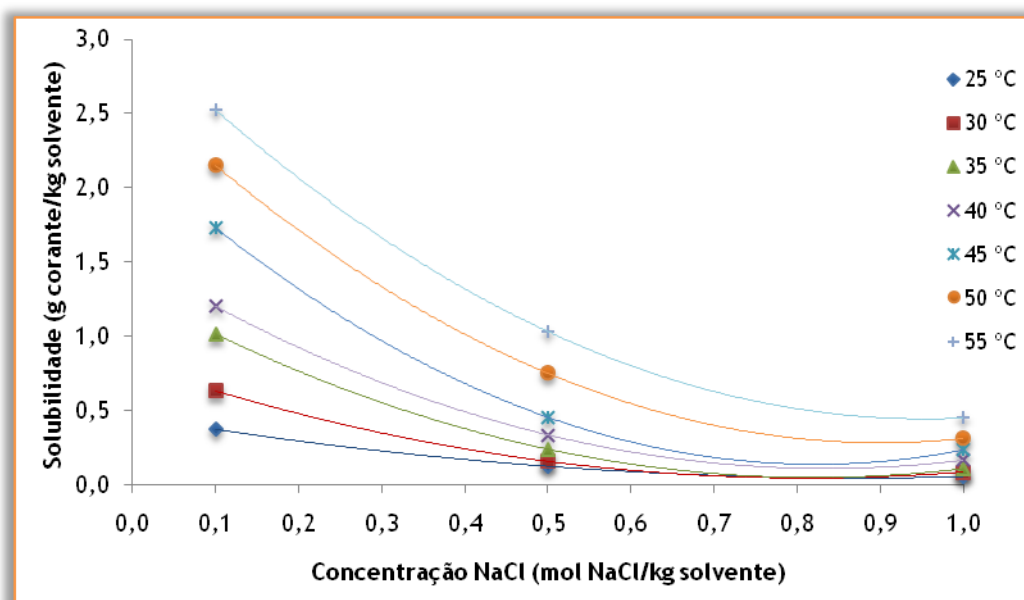


Figura 4.11 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, $\lambda_{\max} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

A solubilidade do MO em função da concentração de NaCl no intervalo de temperatura 25 - 55 °C, para as 3 soluções de NaCl, é definida pelas equações que estão registadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Alaranjado de Metilo: equações de solubilidade em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

t/°C	λ_{max} (nm)	
	468	272
25,0	$s = 0,5339t^2 - 0,9428t + 0,4629$	$s = 0,8144t^2 - 1,3637t + 0,6442$
30,0	$s = 1,1567t^2 - 1,8790t + 0,8093$	$s = 1,5011t^2 - 2,3557t + 0,9866$
35,0	$s = 1,8617t^2 - 3,0545t + 1,3028$	$s = 1,9883t^2 - 3,2305t + 1,3992$
40,0	$s = 2,0256t^2 - 3,3803t + 1,5208$	$s = 2,3778t^2 - 3,8767t + 1,6909$
45,0	$s = 3,0506t^2 - 5,0178t + 2,2023$	$s = 3,2911t^2 - 5,3747t + 2,3506$
50,0	$s = 2,9111t^2 - 5,2467t + 2,6476$	$s = 3,1267t^2 - 5,5860t + 2,8163$
55,0	$s = 2,8489t^2 - 5,4393t + 3,0404$	$s = 3,2067t^2 - 5,9140t + 3,2363$

Apesar de a solubilidade do MO na solução de NaCl 0,097 mol/kg solvente ter sido determinada no intervalo de temperatura 5-55 °C, Tabela 4.6 e Figuras 4.6 e 4.7, neste ajuste só podem ser considerados os valores de temperatura pertencentes ao intervalo 25-55 °C, porque é a gama de temperatura comum às 3 soluções mistas de NaCl.

Na Tabela 4.9 apresenta-se as solubilidades obtidas experimentalmente para o Alaranjado de Metilo nas soluções mistas de NaCl, ao fim de 3 dias de repouso.

Tabela 4.9 - Alaranjado de Metilo: solubilidade média (g de corante/kg solvente) em função do teor de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

0,097 mol NaCl/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
10,4	0,208	0,000	0,000	0,149	0,001	0,470
20,1	0,382	0,004	1,099	0,313	0,001	0,224
25,2	0,518	0,0106	2,046	0,386	0,0021	0,544
29,7	0,766	0,000	0,000	0,633	0,0021	0,332
34,2	1,104	0,001	0,091	1,010	0,001	0,099
38,8	1,343	0,021	1,526	1,223	0,018	1,447
43,0	1,846	0,002	0,114	1,731	0,011	0,653
48,0	2,289	0,002	0,092	2,152	0,001	0,033
53,1	2,642	0,009	0,322	2,498	0,042	1,681
0,498 mol NaCl/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
25,3	0,096	0,004	4,375	0,027	0,000	0,000
30,0	0,184	0,000	0,000	0,159	0,001	0,440
35,6	0,278	0,001	0,360	0,245	0,001	0,408
40,0	0,347	0,002	0,605	0,326	0,004	1,288
45,0	0,562	0,011	2,011	0,531	0,009	1,733
49,0	0,801	0,006	0,749	0,766	0,012	1,567
53,2	1,085	0,011	1,041	1,023	0,024	2,346
57,2	1,534	0,054	3,520	1,490	0,059	3,960
0,990 mol NaCl/kg solvente						
t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm			$\lambda_{\text{max}} = 468$ nm		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
26,2	0,142	0,042	29,718	0,054	0,000	0,000
30,0	0,132	0,001	0,455	0,087	0,001	0,690
35,8	0,164	0,001	0,854	0,110	0,001	0,545
41,0	0,185	0,002	1,243	0,160	0,002	1,313
45,3	0,274	0,007	2,591	0,237	0,004	1,772
49,5	0,351	0,004	1,140	0,306	0,003	0,980
54,5	0,537	0,003	0,521	0,443	0,004	0,790
58,9	0,660	0,002	0,303	0,589	0,006	1,019

Nas Figuras 4.12 e 4.13 pode observar-se a variação da solubilidade com a temperatura para os comprimentos de onda 272 nm e 468 nm após 3 dias de repouso. Verifica-se novamente que a variação da solubilidade do Alaranjado de Metilo, a uma determinada temperatura, é idêntica para ambos os comprimentos de onda e que aumenta à medida que diminui a concentração de NaCl.

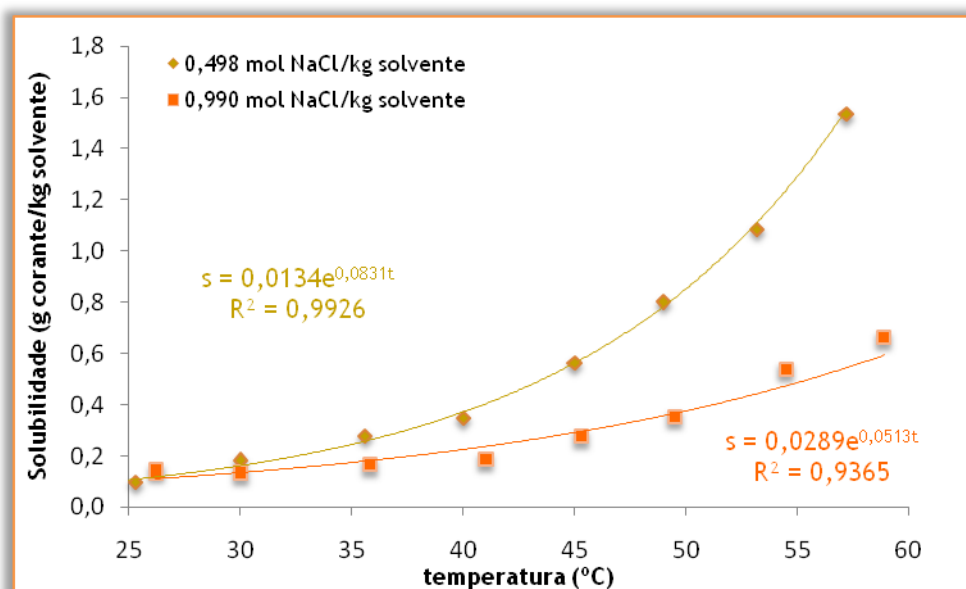


Figura 4.12 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\max} = 272$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

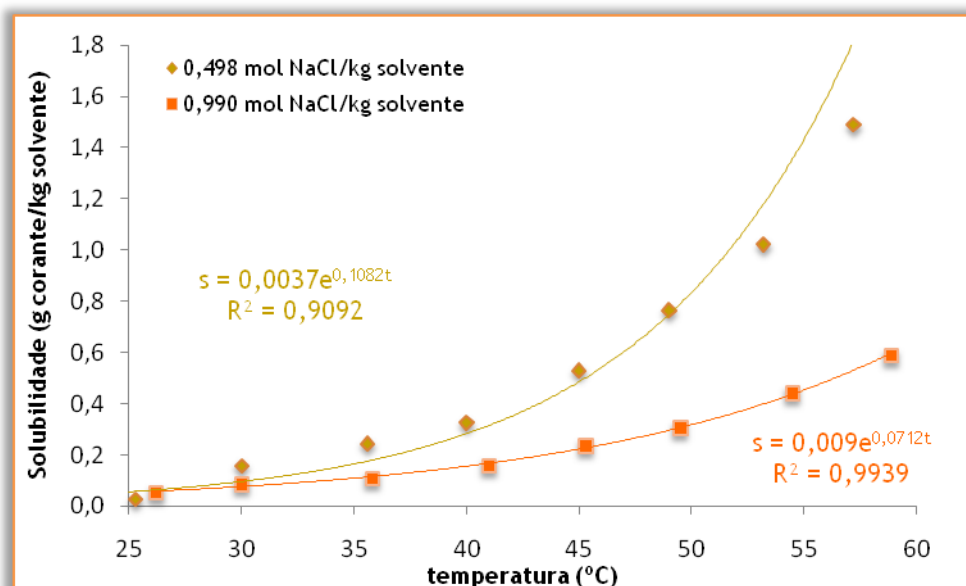


Figura 4.13 - Alaranjado de Metilo: curvas de solubilidade, NaCl = 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, $\lambda_{\max} = 468$ nm e $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 observa-se a variação da solubilidade do Alaranjado de metilo, com a temperatura no sistema ternário, quando $\text{NaCl}=0,0970 \text{ mol/kg}$ de solvente, para os comprimentos de onda 272 e 468 nm, respectivamente, ao fim de 3 dias de repouso. Verifica-se que ao aumentarmos a temperatura a solubilidade também aumenta e que não há diferenças significativas entre os dois comprimentos de onda.

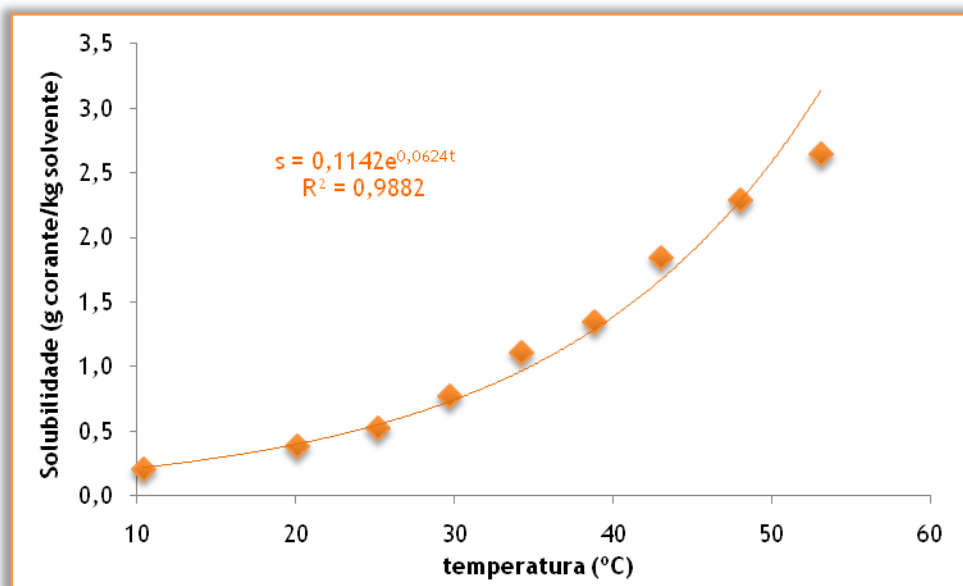


Figura 4.14 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ e $t_{\text{repouso}} = 3 \text{ dias}$.

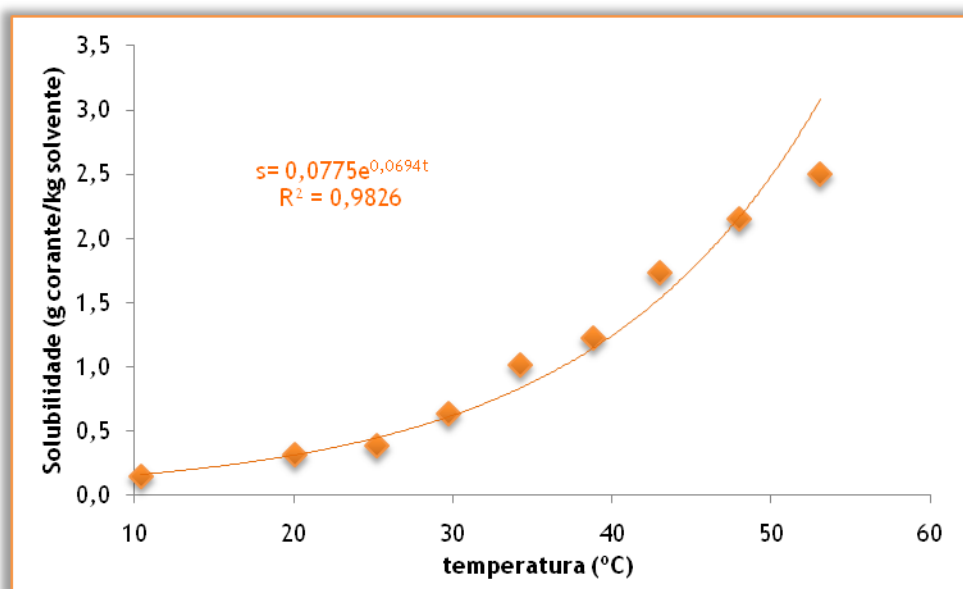


Figura 4.15 - Alaranjado de Metilo: curva de solubilidade, $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ e $t_{\text{repouso}} = 3 \text{ dias}$.

Na Tabela 4.10 apresenta-se as equações de ajuste que definem a solubilidade do Alaranjado de Metilo, nas soluções mistas de NaCl + H₂O.

Tabela 4.10 - Alaranjado de Metilo: equações de ajuste das soluções mistas em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Concentração de NaCl (mol/kg de solvente)	λ_{max} (nm)	A	R ²
0,097	272	$s = 0,1142e^{0,0624t}$	0,9882
	468	$s = 0,0775e^{0,0694t}$	0,9826
0,498	272	$s = 0,0134e^{0,0831t}$	0,9926
	468	$s = 0,0037e^{0,1082t}$	0,9092
0,990	272	$s = 0,0289e^{0,0513t}$	0,9365
	468	$s = 0,0090e^{0,0712t}$	0,9939

Tendo em conta só o R², o melhor ajuste obtém-se quando NaCl = 0,990 mol/kg solvente, a 468 nm, e o pior quando NaCl = 0,498 mol/kg solvente, também a 468 nm.

As figuras seguintes, Figura 4.16 e Figura 4.17, mostram os resíduos correspondentes à diferença entre a solubilidade determinada experimentalmente e a solubilidade calculada de acordo com as equações da Tabela 4.10.

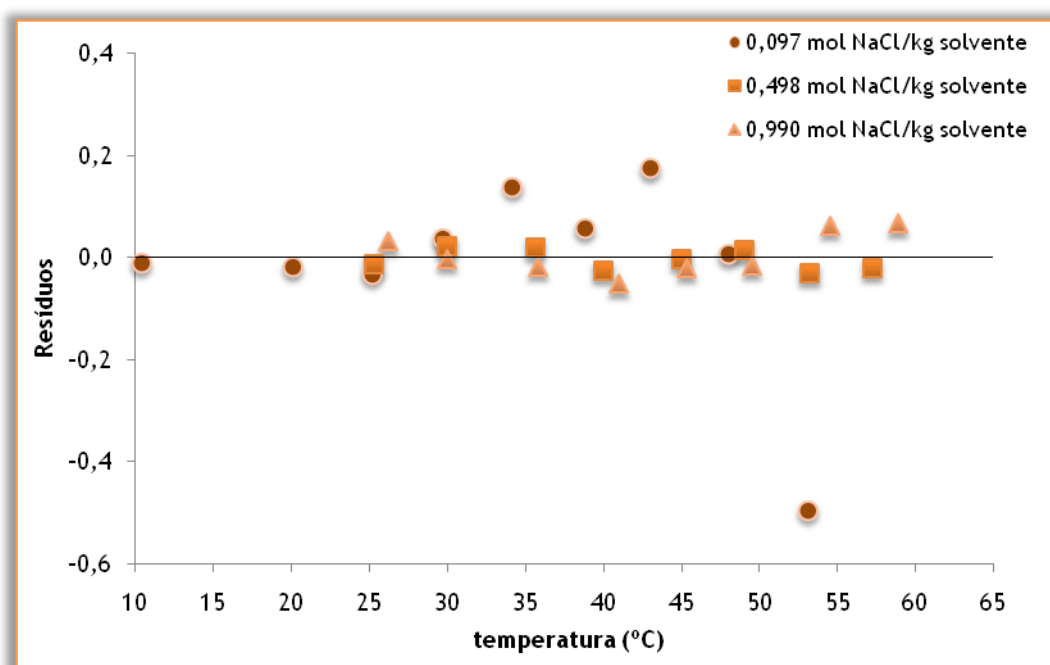


Figura 4.16 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 272 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

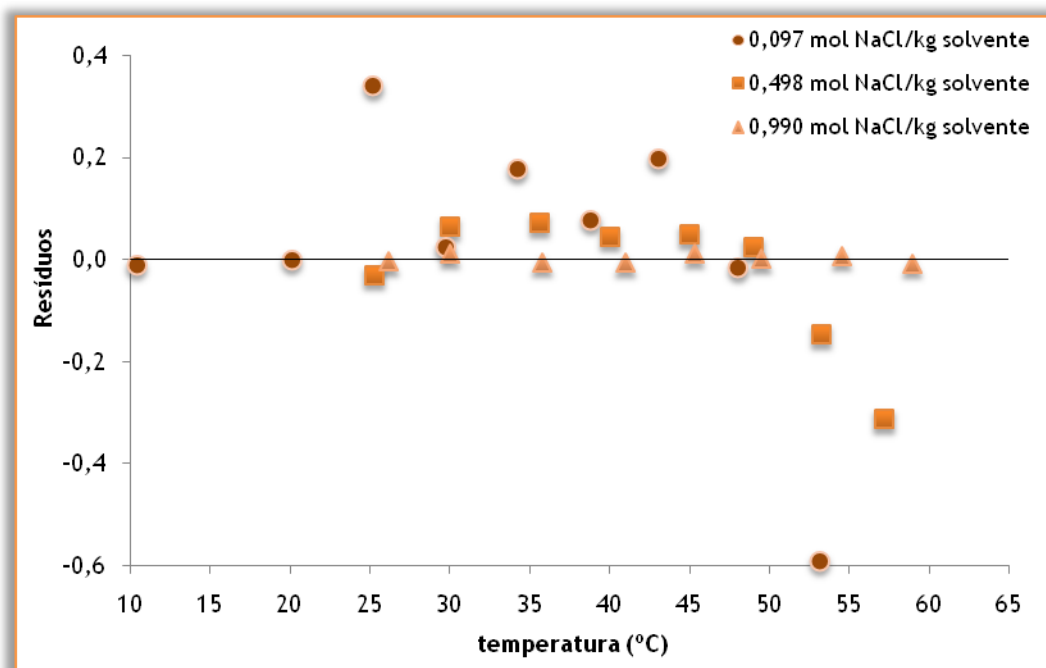


Figura 4.17 - Alaranjado de Metilo: diferença entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a 468 nm para as três soluções de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Verifica-se que, independentemente do comprimento de onda, o ponto correspondente à temperatura de 53,1 °C, NaCl = 0,097 mol/kg solvente é um valor a desprezar (*outlier*).

Nas Figuras 4.18 e 4.19 observa-se a variação da solubilidade do Alaranjado de Metilo com a concentração de NaCl, em função da temperatura, quando o intervalo de temperatura é: 25-55 °C.

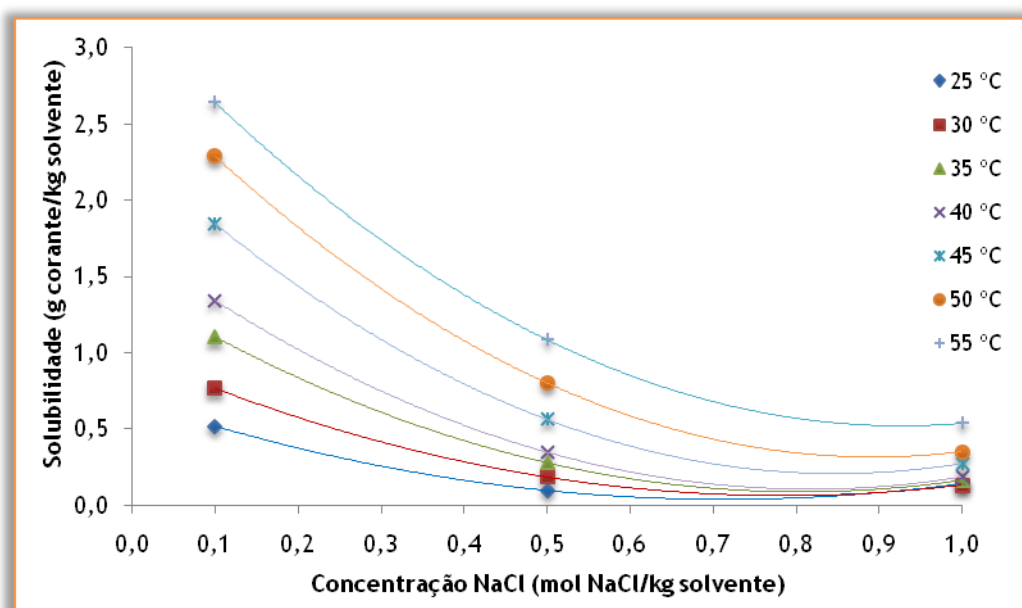


Figura 4.18 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, λ_{\max} = 272 nm e t_{repouso} = 3 dias.

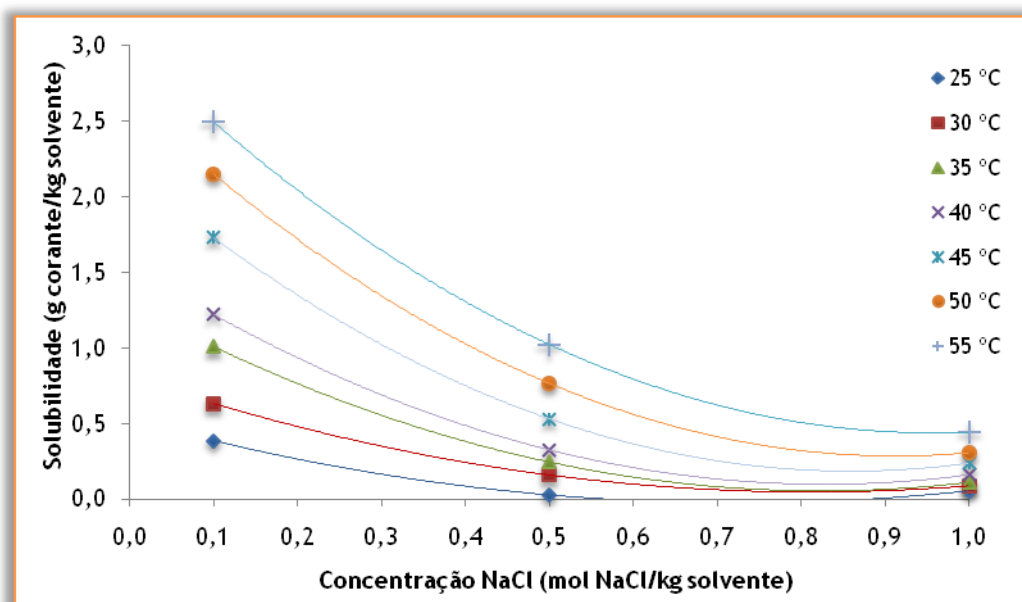


Figura 4.19 - Alaranjado de Metilo: solubilidade em função do teor de NaCl, λ_{\max} = 468 nm e t_{repouso} = 3 dias.

Na Tabela 4.11 apresenta-se os ajustes polinomiais obtidos para a solubilidade do Alaranjado de Metilo em função da concentração de NaCl, 0,097 mol/kg solvente, 0,498 mol/kg solvente e 0,990 mol/kg solvente, aos dois comprimentos de onda (272 e 468 nm), para cada temperatura estudada.

Tabela 4.11 - Alaranjado de Metilo: parâmetros da equação de ajuste da solubilidade em função da concentração de NaCl, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

t/ °C	λ_{max} (nm)	
	468	272
25,0	$s = 1,0572t^2 - 1,5318t + 0,5286$	$s = 1,2744t^2 - 1,8197t + 0,6872$
30,0	$s = 1,1567t^2 - 1,8790t + 0,8093$	$s = 1,5011t^2 - 2,3557t + 0,9866$
35,0	$s = 1,8250t^2 - 3,0075t + 1,2925$	$s = 2,0411t^2 - 3,2897t + 1,4126$
40,0	$s = 2,1228t^2 - 3,5162t + 1,5534$	$s = 2,4067t^2 - 3,9340t + 1,7123$
45,0	$s = 2,6800t^2 - 4,6080t + 2,1650$	$s = 2,9267t^2 - 4,9660t + 2,3133$
50,0	$s = 2,8278t^2 - 5,1617t + 2,6399$	$s = 3,1333t^2 - 5,6000t + 2,8177$
55,0	$s = 2,8083t^2 - 5,3725t + 3,0072$	$s = 3,1072t^2 - 5,7568t + 3,1866$

4.3. Acid Orange 8

Na Figura 4.20 apresenta-se o espectro de absorção no Ultravioleta-Visível do *Acid Orange 8*, onde se observa dois picos bem definidos, um a 310 nm e outro a 488 nm.

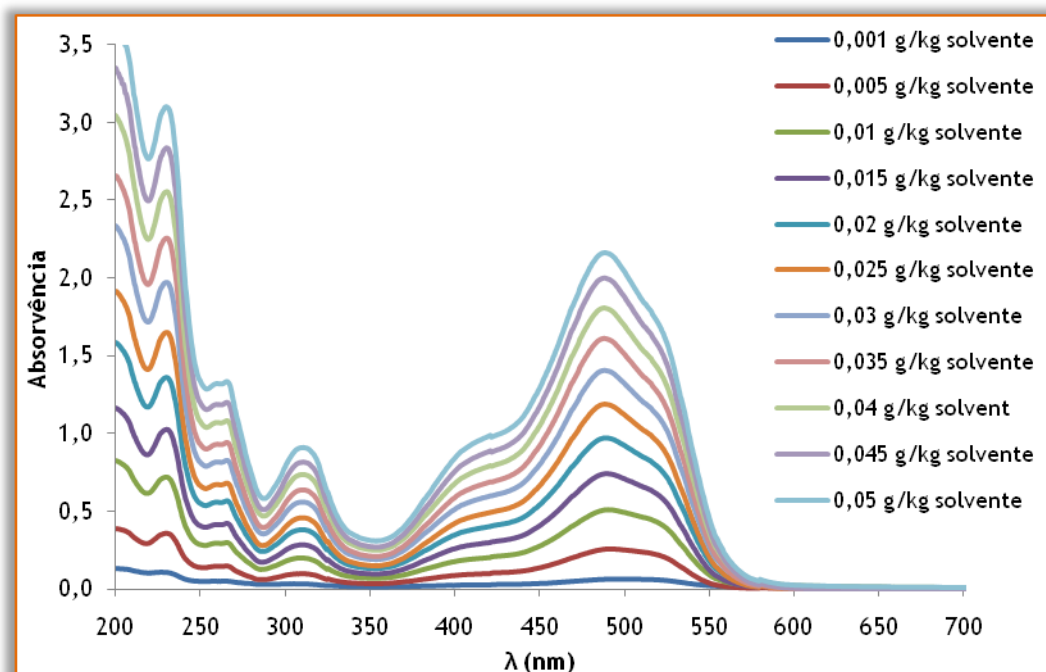


Figura 4.20 - *Acid Orange 8*: Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.

Uma vez definidos os λ_{\max} nas duas regiões do espectro, UV e visível, traçou-se a cada um destes λ_{\max} , 310 e 488 nm, a respectiva curva de calibração. As duas curvas de calibração do AO 8 assim como as tabelas correspondentes onde estão registados os valores de absorvência em função da concentração encontram-se no Anexo B.2. Na Tabela 4.12 estão as equações das curvas de calibração obtidas o *Acid Orange 8*, aos dois comprimentos de onda ($\lambda_{\max} = 310$ nm e $\lambda_{\max} = 488$ nm)

Tabela 4.12 - *Acid Orange 8*: equações das curvas de calibração.

λ_{\max} (nm)	Equação da curva de calibração	Coefficiente de determinação (R^2)	Gama de Concentração (g corante/kg solvente)
310	Abs = 17,960 C (g de corante/kg solvente) + 0,0128	0,9996	0,00 - 0,050
488	Abs = 44,557 C (g de corante/kg solvente) + 0,0440	0,9979	0,00 - 0,045

Na Tabela 4.13 apresentam-se as solubilidades médias experimentais, g AO/kg solvente, correspondentes às temperaturas estudadas, do *Acid Orange 8*, ao fim de 2 dias de repouso. Observa-se um ligeiro aumento da solubilidade à medida que a temperatura aumenta até cerca de 30 °C, a partir daí e até 60 °C a solubilidade parece manter-se constante.

Tabela 4.13 - *Acid Orange 8*: solubilidade média (g de corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
5,1	25,755	0,021	0,082	25,290	0,042	0,168
10,0	26,470	0,071	0,267	26,060	0,085	0,326
15,0	25,560	0,057	0,221	25,380	0,085	0,335
20,0	28,850	0,042	0,147	28,200	0,099	0,351
25,1	32,175	0,092	0,286	30,850	0,071	0,229
29,5	37,060	0,028	0,076	36,275	0,078	0,214
39,4	36,460	0,042	0,116	35,765	0,106	0,297
49,2	35,660	0,014	0,040	35,210	0,106	0,301
58,5	36,485	0,092	0,252	35,460	0,071	0,199

Na Figura 4.21 pode observar-se a variação da solubilidade com a temperatura para o comprimento de onda de 310 nm e 468 nm ao fim de 2 dias de repouso. Verifica-se, como foi dito, um aumento da solubilidade com a temperatura até cerca de 30 °C. Os valores da solubilidade aos dois comprimentos de onda sobrepõem-se quase sempre, havendo uma discrepância maior a 30 e a 60 °C.

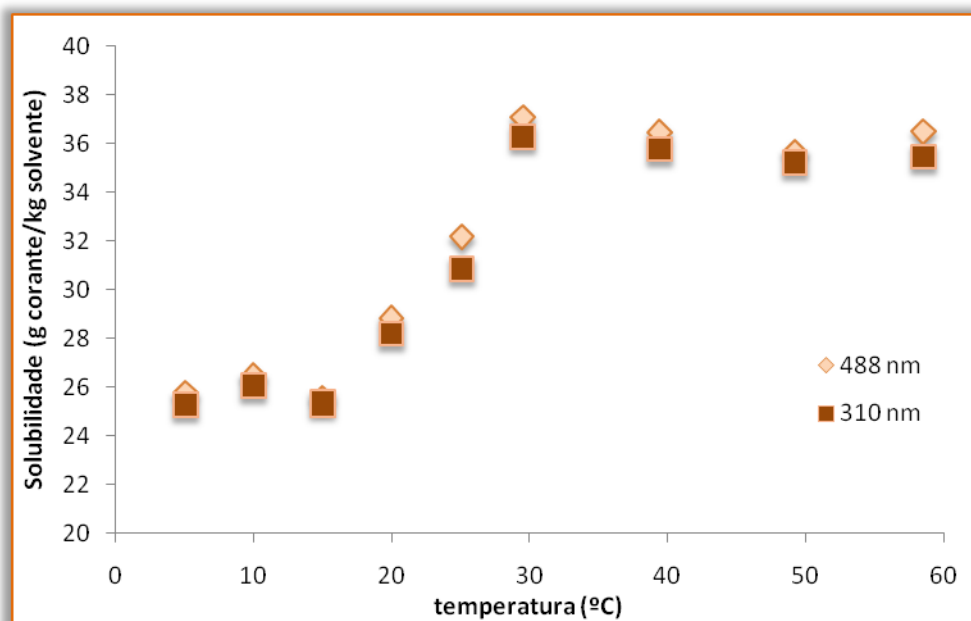


Figura 4.21 - *Acid Orange 8*: solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

Na Tabela 4.14 apresentam-se as solubilidades, obtidas experimentalmente a diferentes temperaturas, do *Acid Orange 8* ao fim de 3 dias de repouso, respectivamente. Observa-se um ligeiro aumento da solubilidade à medida que a temperatura aumenta.

Tabela 4.14 - *Acid Orange 8*: solubilidade média (g de corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$		
	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
5,1	25,755	0,021	0,082	25,290	0,042	0,168
10,0	27,150	0,042	0,156	26,720	0,000	0,000
15,0	27,065	0,149	0,549	26,595	0,021	0,080
20,0	27,900	0,071	0,253	27,285	0,064	0,233
24,7	32,100	0,028	0,087	30,755	0,078	0,253
29,5	36,980	0,028	0,077	36,220	0,085	0,234
39,4	37,020	0,014	0,038	36,580	0,085	0,232
49,2	35,755	0,064	0,178	35,205	0,021	0,060
58,5	36,365	0,050	0,136	35,340	0,071	0,200

Do mesmo modo, na Figura 4.22 pode observar-se a variação da solubilidade com a temperatura para o comprimento de onda de 310 nm e 468 nm ao fim de 3 dias de repouso. Os valores da solubilidade aos dois comprimentos de onda sobrepõem-se quase sempre, havendo alguma discrepância a 30 e a 60 °C. Verifica-se um ligeiro aumento da solubilidade com a temperatura até aos 30 °C. Dos 30 aos 60 °C a variação da solubilidade com a

temperatura é mínima, não se sabe se se pode considerar que não exista alteração do valor da solubilidade com a temperatura, no intervalo de 30-60 °C.

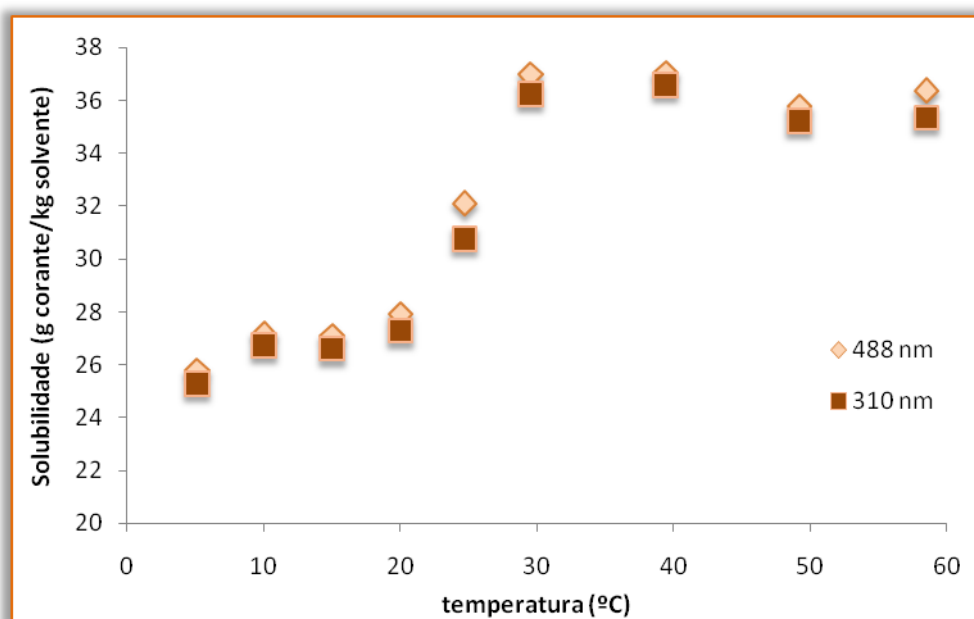


Figura 4.22 - Acid Orange 8: solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Como não é possível um ajuste polinomial com todos os valores de solubilidade, foi feito um ajuste até à temperatura de 30 °C, para ambos os comprimentos de onda. Na Tabela 4.15 estão registados os valores dos parâmetros de ajuste, A, B e C (equação 2.1) para dois e três dias de repouso.

Tabela 4.15 - Acid Orange 8: Parâmetros de ajuste da equação polinomial (equação 2.1).

2 dias de repouso					
λ_{max} (nm)	A	B	C	R^2	Erro Padrão (σ)
310	28,037 (2,05841)	-0,5195 (0,27223)	0,0264 (0,00771)	0,9545	1,11941
488	28,289 (1,87830)	-0,4962 (0,24841)	0,0264 (0,00704)	0,9655	1,02146
3 dias de repouso					
λ_{max} (nm)	A	B	C	R^2	Erro Padrão (σ)
310	27,871 (1,53766)	-0,5574 (0,20372)	0,0281 (0,00576)	0,9774	0,83278
488	28,271 (1,42325)	-0,5681 (0,18856)	0,0292 (0,00533)	0,9827	0,77082

4.4. Direct Red 80

Com este corante (DR 80) procedeu-se do mesmo modo que para o Alaranjado de Metilo e para o *Acid Orange 8*, por isso a apresentação dos resultados é feita de forma idêntica.

Na Figura 4.23 apresenta-se o espectro de Ultravioleta-Visível onde se pode observar uma banda de absorção a 280 nm e outra a 530 nm. A 280 nm não se verifica um pico de absorvência bem definido. Este espectro de absorção foi repetido, tendo-se obtido sempre espectros sobrepostos.

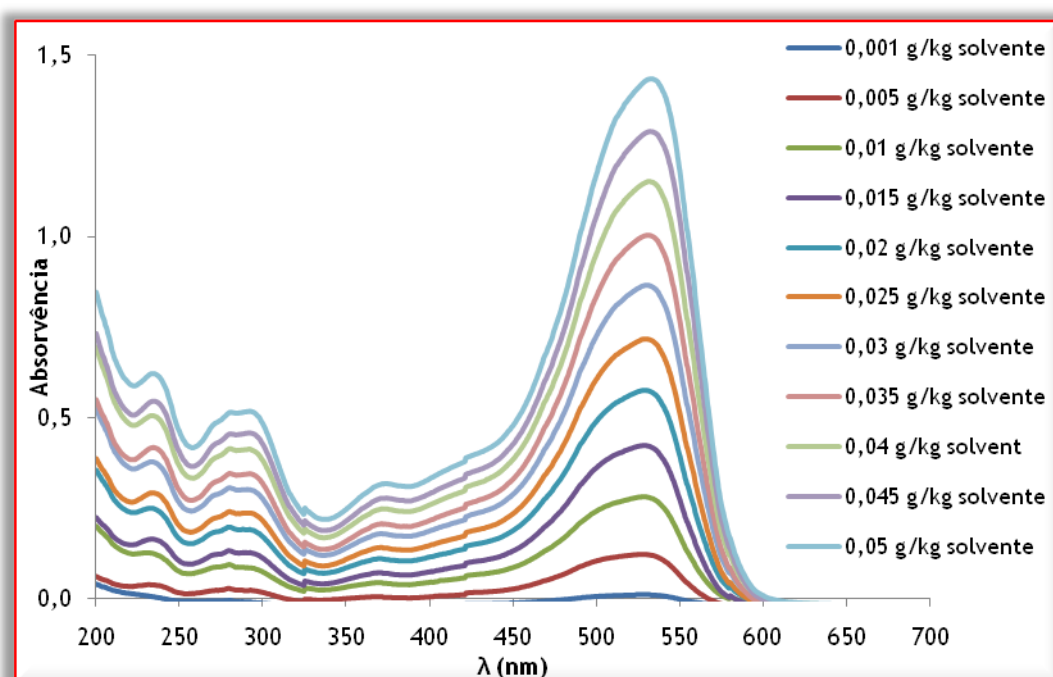


Figura 4.23: *Direct Red 80*: Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.

Na Tabela 4.16 estão registadas as equações das curvas de calibração utilizadas para a determinação da solubilidade do *Direct Red 80*, para os dois comprimentos de onda ($\lambda_{\max} = 280$ nm e $\lambda_{\max} = 530$ nm)

Tabela 4.16 - *Direct Red 80*: Equações das curvas de calibração.

λ_{\max} (nm)	Equação da curva de calibração	Coefficiente de determinação (R^2)	Gama de Concentração (g corante/kg solvente)
280	Abs = 10,488 C (g corante/kg solvente) - 0,0133	0,9983	0,00 - 0,05
530	Abs = 28,888 C (g corante/kg solvente) - 0,0086	0,9999	0,00 - 0,05

Na Tabela 4.17 apresentam-se as concentrações obtidas experimentalmente, a diferentes temperaturas, para o *Direct Red 80* ao fim de 2 dias de repouso.

Tabela 4.17 - Direct Red 80: concentração média (g de corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$		
	Concentração média	Desvio Padrão	% CV	Concentração média	Desvio Padrão	% CV
5,2	21,505	0,106	0,493	22,930	0,057	0,247
10,1	20,905	0,007	0,034	22,595	0,007	0,031
10,4	19,585	0,050	0,253	21,095	0,064	0,301
15,0	19,095	0,078	0,407	20,530	0,042	0,207
20,0	18,380	0,085	0,462	20,155	0,078	0,386
20,2	17,040	0,042	0,249	18,650	0,057	0,303
24,5	16,830	0,071	0,420	18,175	0,035	0,195
25,0	16,615	0,021	0,128	17,140	0,057	0,330
25,1	16,360	0,057	0,346	17,410	0,057	0,325
29,9	16,395	0,007	0,043	17,670	0,014	0,080
30,0	19,325	0,064	0,329	20,990	0,099	0,472
34,8	19,420	0,085	0,438	21,185	0,035	0,165
34,9	19,615	0,078	0,398	21,240	0,071	0,334
39,8	20,260	0,057	0,279	21,920	0,071	0,323
39,9	17,070	0,042	0,248	18,750	0,057	0,302
44,5	21,730	0,014	0,065	23,465	0,035	0,151
45,0	18,660	0,085	0,455	20,625	0,092	0,446
49,0	20,645	0,163	0,788	22,035	0,290	1,316
49,3	19,665	0,078	0,396	21,620	0,085	0,393
49,9	16,125	0,078	0,482	17,590	0,099	0,563
54,5	20,285	0,092	0,453	22,025	0,092	0,417
58,9	20,645	0,064	0,308	22,790	0,028	0,124
59,7	16,195	0,064	0,393	17,455	0,120	0,689

Na Figura 4.24 pode observar-se a irregularidade da variação da concentração com a temperatura para os dois comprimentos de onda, 280 nm e 530 nm, ao fim de 2 dias de repouso. Verifica-se um ligeiro decréscimo da concentração com a temperatura até aos 25 °C. Estes ensaios foram repetidos várias vezes e verificou-se não existir repetibilidade nos valores de solubilidade, mesmo à temperatura de 25 °C. A não repetibilidade dos valores de absorvência verificou-se para os dois comprimentos de onda, 280 e 530 nm, tal como se mostra na Figura 4.24.

A partir dos 25 °C não se consegue chegar a nenhuma conclusão porque os valores não são concordantes. Para uma mesma temperatura obteve-se valores discrepantes, levando a concluir que talvez o método usado não é o mais adequado. Os valores de solubilidade não são concordantes para os dois comprimentos de onda e por esse motivo não podemos ler as absorvências na zona do visível e do ultra violeta porque não se obtém resultados iguais

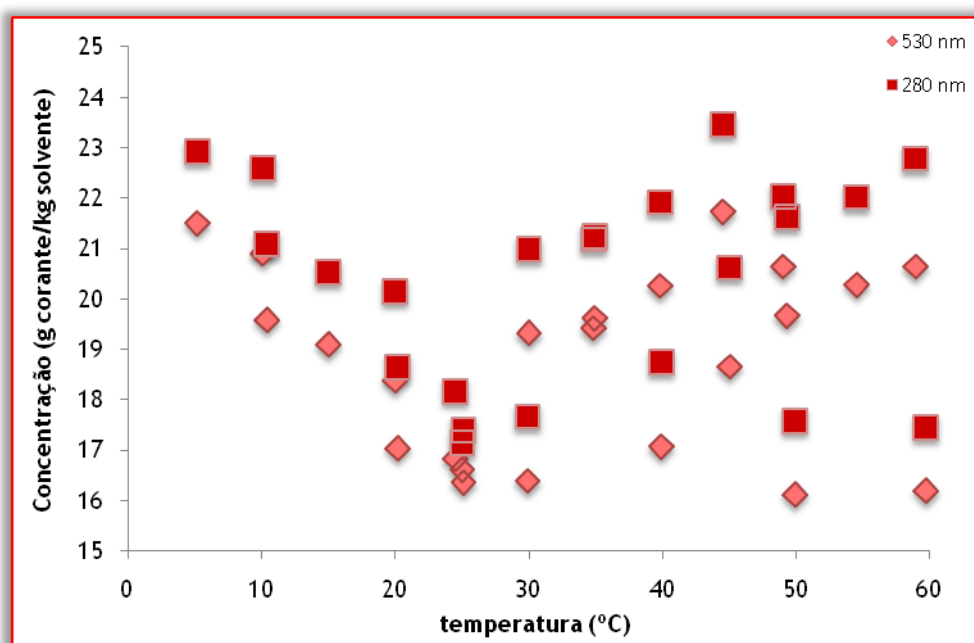


Figura 4.24 - *Direct Red 80*: concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

Na Tabela 4.18 apresentam-se as concentrações obtidas experimentalmente a diferentes temperaturas para o *Direct Red 80* ao fim de 3 dias de repouso.

Tabela 4.18 - *Direct Red 80*: concentração média (g de corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

t/ °C	$\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$		
	Concentração média	Desvio Padrão	% Desvio Padrão	Concentração média	Desvio Padrão	% Desvio Padrão
5,2	21,505	0,106	0,493	22,930	0,057	0,247
10,1	19,660	0,127	0,648	20,925	0,134	0,642
15,0	18,580	0,071	0,381	20,245	0,078	0,384
20,0	18,265	0,035	0,194	19,630	0,014	0,072
20,2	18,300	0,354	1,932	19,605	0,318	1,623
24,5	16,190	0,028	0,175	17,980	0,071	0,393
25,1	16,695	0,177	1,059	17,940	0,113	0,630
29,9	16,500	0,042	0,257	17,530	0,071	0,403
30,0	19,325	0,064	0,329	20,990	0,099	0,472
34,9	19,820	0,014	0,071	21,465	0,021	0,098
39,8	20,910	0,099	0,473	22,715	0,050	0,218
39,9	16,595	0,092	0,554	17,960	0,042	0,236
44,5	21,730	0,014	0,065	23,465	0,035	0,151
45,0	18,965	0,163	0,857	20,720	0,325	1,570
49,0	19,305	0,233	1,208	20,985	0,290	1,381
49,3	19,665	0,078	0,396	21,620	0,085	0,393
49,9	17,143	0,023	0,135	18,470	0,042	0,230
54,5	20,660	0,014	0,068	22,240	0,057	0,254
58,9	19,920	0,042	0,213	21,655	0,064	0,294
59,7	16,650	0,014	0,085	17,675	0,191	1,080

Na Figura 4.25 pode observar-se a variação da concentração com a temperatura para o comprimento de onda de 280 nm e 530 nm ao fim de 3 dias de repouso. Tal como para $t_{\text{repouso}} = 2$ dias, não há repetibilidade dos valores obtidos.

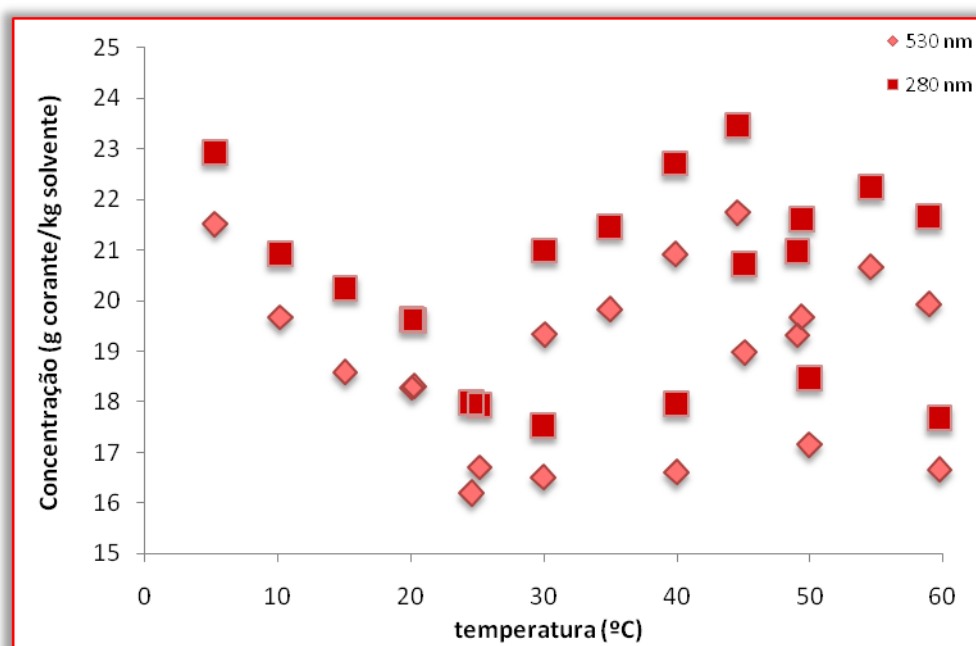


Figura 4.25 - *Direct Red 80*: concentração média (g corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 3$ dias.

Talvez, e independentemente do método analítico utilizado para medir a concentração da solução saturada, o facto de não se conseguir obter valores reproduzíveis ao fim de 3 dias é por não se ter ainda atingido o equilíbrio entre as duas fases, ou seja, entre o corante que precipitou e o corante dissolvido no sobrenadante.

Relativamente a este corante existem bastantes dúvidas e por isso substituiu-se o termo solubilidade por concentração porque se considera que estas soluções, com 12 horas de agitação e 3 dias de repouso, possivelmente ainda não atingiram o equilíbrio entre a fase sólida e aquosa, a uma dada temperatura. Com este corante não se pode afirmar que as solubilidade, para quantificar as determinações experimentais em função da temperatura. Estes valores são aqui apresentados porque servem de ponto de partida para trabalhos posteriores.

4.5. Acid Blue 113

Finalmente, na Figura 4.26 apresenta-se o espectro de Ultravioleta-Visível correspondente ao *Acid Blue 113* obtido com soluções cuja concentração vai de $1,0E-3$ a $5,0E-2$ g DR 80/kg solvente. Aqui, contrariamente aos corantes anteriores (MO, AO 8 e DR 80) verifica-se que a intensidade de absorção, absorvência, é equivalente no UV e no visível.

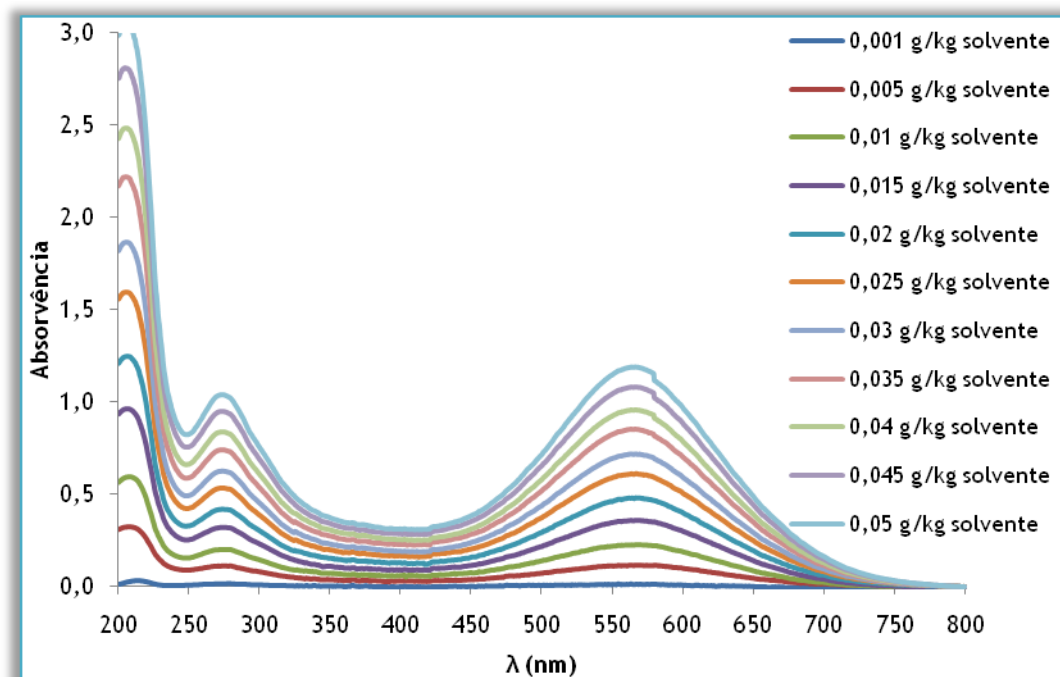


Figura 4.26 - *Acid Blue 113*: Espectro de absorção Ultravioleta-Visível.

Aqui optou-se, devido a falta de tempo, por trabalhar só na zona do visível onde a equação que relaciona a absorvência (Abs) com a concentração de corante (g corante/kg solvente), quando $\lambda_{\max} = 566$ é:

$$\text{Abs}_{566} = 25,57 C(\text{g}_{\text{AB113}}/\text{kg}_{\text{solvente}}) + 0,005 \quad (4.1)$$

Sendo $R^2=0,9990$.

A gama de concentração do corante utilizada para a curva de calibração foi de 0,00-0,05 g/kg.

Na Tabela 4.19 apresentam-se os valores de solubilidade obtidos experimentalmente entre 25 e 60 °C ao fim de 2 dias de repouso.

Tabela 4.19 - *Acid Blue 113*: solubilidade média (g de corante/kg solvente) em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

$\lambda_{\text{max}} = 566 \text{ nm}$			
$t/^\circ\text{C}$	Solubilidade média	Desvio Padrão	% CV
25,0	4,85	0,03	0,62
29,8	14,66	0,27	1,84
34,7	19,54	0,03	0,15
39,6	26,78	0,26	0,97
44,7	26,51	0,20	0,75
50,0	25,58	0,11	0,43
54,5	24,94	0,15	0,60
60,0	27,92	0,25	0,90

Na Figura 4.27 estão representados os valores da Tabela 4.19 obtidos ao fim de 2 dias de repouso ($t_{\text{repouso}} = 2$ dias). Verifica-se um aumento da solubilidade até aos 40 °C e a partir desta temperatura até 60 °C, que foi o valor máximo de temperatura estudada, mais uma vez pode-se considerar que há uma variação linear da solubilidade com a temperatura.

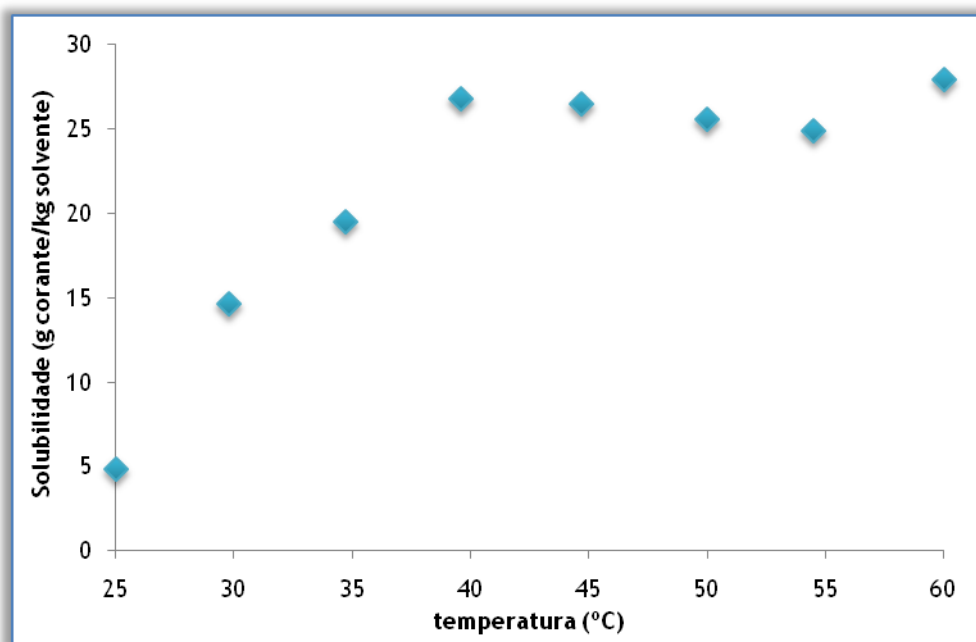


Figura 4.27 - *Acid Blue 113*: solubilidade em função da temperatura, $t_{\text{repouso}} = 2$ dias.

De 25 a 40 °C considerou-se que a solubilidade aumenta linearmente com a temperatura, cujo comportamento pode ser descrito pela seguinte equação:

$$s (\text{g}_{\text{AB113}}/\text{kg}_{\text{água}}) = -59,26(\pm 36,26) + 3,29(\pm 2,29)t - 0,03(\pm 0,04)t^2 \quad (4.2)$$

onde t é a temperatura em °C.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

O trabalho desenvolvido consistiu na determinação de curvas de solubilidade de compostos orgânicos, que são usados como corantes nos processos de tinturaria da indústria têxtil.

Estes corantes têm propriedades muito diversas e devem possuir boa aderência às fibras e serem muito resistentes nas condições em que são usados. Por outro lado, são tóxicos e podem causar prejuízos sérios no meio ambiente. É assim importante o conhecimento do seu comportamento químico onde se inclui a determinação de propriedades termodinâmicas, como a solubilidade.

Os estudos realizados neste trabalho pretenderam determinar as curvas de solubilidade para os quatro corantes: Alaranjado de Metilo, *Acid Orange 8*, *Direct Red 80* e finalmente o *Acid Blue 113* em solução aquosa e no intervalo de temperatura 5-60 °C. A equação geral que representa a solubilidade em função da temperatura, é a equação 2.1:

$$s = A + Bt + Ct^2 \quad (2.1)$$

onde s é a solubilidade, t a temperatura e A , B e C são parâmetros empíricos de ajuste.

Para sistematizar, as principais conclusões, optou-se por considerar em primeiro lugar os sistemas binários (corante + água) e posteriormente o sistema ternário (MO + NaCl + H₂O).

➤ Sistema binário (corante + água)

Na tabela 5.1 estão apresentados, resumidamente para cada um dos corantes, os parâmetros de ajuste da equação de solubilidade e os respectivos erros padrão, bem como os coeficientes de correlação, R^2 , e os erros padrão associados a cada regressão.

Os resultados apresentados correspondem a $t_{\text{repouso}} = 2$ dias e aos valores de absorvência obtidos no visível. Não são apresentados valores para o *Direct Red 80* pois não se conseguiu fazer nenhum ajuste de “curvas de solubilidade”. Existem muitas dúvidas em relação a este corante e em função destes valores propõe-se a repetição por outro método.

Tabela 5.1 - Parâmetros de ajuste das curvas de solubilidade nos sistemas binários (corante + água).

	Parâmetros		Erro padrão	Regressão
MO	A (g corante/kg solvente)	0,725	0,603	$R^2 = 0,9917$
	B (g corante/kg solvente °C)	0,012	0,057	
	C (g corante/kg solvente °C ²)	0,006	0,001	$\sigma = 0,45687$
AO 8	A (g corante/kg solvente)	28,289	1,878	$R^2 = 0,9655$
	B (g corante/kg solvente °C)	-0,496	0,248	
	C (g corante/kg solvente °C ²)	0,026	0,007	$\sigma = 1,02146$
AB 113	A (g corante/kg solvente)	-59,258	36,263	$R^2 = 0,989$
	B (g corante/kg solvente °C)	3,292	2,294	
	C (g corante/kg solvente °C ²)	-0,029	0,035	$\sigma = 1,67448$

Pela análise da Tabela 5.1 verifica-se que foi mais fácil trabalhar com o Alaranjado de Metilo, dado que o erro de regressão é cerca de metade do dos outros dois corantes. No caso do corante AB 113 constatou-se que quando $t = 0$ °C a solubilidade correspondente é negativa, o que fisicamente é impossível.

Na tabela 5.2 verifica-se que, para o Alaranjado de Metilo, a solubilidade obtida não varia com os dias de repouso nem com o comprimento de onda. No caso do corante *Acid Orange 8* quando se varia o comprimento de onda a solubilidade apresenta uma diferença de cerca de duas unidades para o mesmo tempo de repouso. Não foi realizado este estudo com o corante AB 113.

Tabela 5.2 - Tabela resumo da solubilidade a 25 °C dos corantes, MO e AO 8.

	Solubilidade a 25°C			
	$t_{\text{repouso}} = 2$ dias		$t_{\text{repouso}} = 3$ dias	
	272 nm	468 nm	272 nm	468 nm
MO	5,1	5,2	5,0	5,0
AO 8	310 nm	488 nm	310 nm	488 nm
	30,9	32,2	30,8	32,1

➤ Sistema ternário (MO + NaCl + H₂O)

Como já foi referido, no sistema ternário trabalhou-se com o Alaranjado de Metilo e com o NaCl. Nestas soluções mistas foram estudados dois aspectos:

1. Determinação experimental da solubilidade das soluções aquosas de Alaranjado de Metilo com 3 molalidades de NaCl. As equações de ajuste correspondentes a 2 dias de repouso e ao comprimento de onda no visível, estão registadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Equações de ajuste das curvas de solubilidade no sistema ternário (MO + NaCl + água).

mol NaCl/ kg solvente	Equação	Regressão
0,990	$s = 0,0089e^{0,0716t}$	$R^2=0,994$
0,498	$s = 0,0155e^{0,0784t}$	$R^2=0,990$
0,097	$s = 0,0784e^{0,0691t}$	$R^2=0,982$

Os resultados apresentados desta forma resumida, permitem-nos ver que a força iónica é um parâmetro a ter em conta nos estudos de solubilidade. A solubilidade do corante aumenta, com a elevação da temperatura, tal como no sistema binário, apesar do modelo matemático de ajuste ser diferente, esse aumento de solubilidade é tanto maior quanto menor for a concentração de NaCl.

No meio ambiente e mesmo nos fluidos fisiológicos naturais (plantas e animais) não existem soluções puras, daí a importância de medir o teor dos corantes nestas misturas complexas.

2. Estudo da solubilidade do corante Alaranjado de Metilo em função do teor de NaCl, cujas molalidades já foram referidas. Estes valores, entre 25 e 55 °C, estão registados na Figura 4.11 e Tabela 4.8, correspondentes ao comprimento de onda no visível e quando o tempo de repouso é de 2 dias. Nesta situação verifica-se que a solubilidade do corante diminui com o aumento do teor de NaCl, para uma determinada temperatura

Como trabalho futuro, talvez o mais importante, seja quantificar o comportamento destes corantes nas soluções aquosas porque permanecem bastantes dúvidas. Tudo leva a crer que a solubilidade não se altera significativamente com o aumento da temperatura, a partir de aproximadamente 45 °C. Nesta situação surgem questões tais como a agregação de corantes com a possível dimerização dos mesmos quando estão em solução. É necessário, por isso determinar constantes de dissociação destes corantes no mesmo intervalo de temperatura. Outro aspecto importante é a presença de electrólitos fortes, como o NaCl e outros sais, nomeadamente o Na₂SO₄ a outras forças iónicas e num intervalo de temperatura mais alargado. É muito importante trabalhar em soluções mistas porque quer nos diferentes processos de tingimento, quer nos cursos receptores de água ou mesmo nos fluidos fisiológicos dos organismos vivos, essas soluções são electrolíticas, ou seja, contêm iões em solução.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley - VCH, 2^a edição.
- [2] Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, **23** (1), 71-78.
- [3] Moura, J. C. V. P. Síntese de corantes e aplicação a fibras têxteis. *Química*, 75-80.
- [4] Gonçalves, O. C. (2008). *Degradação Electroquímica de Corantes*. Tese de Licenciatura, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [5] Abrahart, E. N. (1968). *Dyes and their intermediates*. Pergaman Press, Londres.
- [6] Luz, P. S. S. (2010). *Solubilidade de um Corante Azo*. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [7] Abbott, L. C.; Batchelor, S. N.; Oakes, J.; Smith, J. R. L.; Moore, J. N. (2004). Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a bis-azo dye, Direct Blue 1, on di- and trimerization in aqueous solution and in cellulose. *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (36), 13726-13735.
- [8] Bruins, A. P.; Weidolf, L. O. G.; Henion, J. D.; Budde, W. L. (1887). Determination of Sulfonated Azo Dyes by Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **59**, 2647-2652.
- [9] Oliveira, H. P.; Oliveira, E.G.L.; Melo C.P. (2006). Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **303**, 444-449.
- [10] http://pt.wikipedia.org/wiki/Alaranjado_de_metila
- [11] Boily, J. F.; Seward, T. M. (2005). On the Dissociation of Methyl Orange: Spectrophotometric Investigation in Aqueous Solutions from 10 to 90 °C and Theoretical Evidence for Intramolecular Dihydrogen Bonding. *Journal of Solution Chemistry*, **34** (12).

- [12] Oliveira, H.P. (2008). Determination of pKa of dyes by electrical impedance spectroscopy. *Microchemical Journal*, **88**, 32-37.
- [13] Ardejani, F. D.; Badii, K.; Limaee, N. Y.; Shafaei, S.Z.; Mirhabibi, A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 730-737.
- [14] Ardejani, F. D.; Badii, K.; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N.M.; Arami, M.; Shafaei, S.Z.; Mirhabibi, A.R. (2007). Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. *Dyes and Pigments*, **73**, 178-185.
- [15] Lopes, A.; Martins, S.; Morão, A.; Magrinho, M.; Gonçalves, I. (2004). Degradation of a textile dye C. I. Direct Red 80 by electrochemical processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22**, 279-294.
- [16] Clausen, D. N.; Takashima, K. (2007). Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. *Química Nova*, **30 (8)**, 1896-1899.
- [17] Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Tabrizi, N. S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, **112**, 191-196.
- [18] Maximova, A.; Koumanova, B. (2008). Equilibrium and kinetics study of adsorption of basic dyes onto perlite from aqueous solutions. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **43 (1)**, 101-108.
- [19] Şahin, S.; Demir, C.; Güçer, S. (2007). Simultaneous UV-vis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression. *Dyes and Pigments*, **73**, 368-376.
- [20] Peters, A. T.; Freeman, H. S. (1996). *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*. Blackie Academic & Professional, volume 4.
- [21] Shoghi, E.; Fuguet, E.; Ràfols, C.; Bosch, E. (2009). Kinetic and thermodynamic solubility values of some bioactive compounds. *Chemistry & Biodiversity*, **6**, 1789-1795.

- [22] Tantishaiyakul, V.; Worakul, N.; Wongpoowarak, W. (2006). Prediction of solubility parameters using partial least square regression. *International Journal of Pharmaceutics*, **325**, 8-14.
- [23] Hefter, G.T.; Tomkins, R.P.T. (2003). *The Experimental Determination of Solubilities*, John Wiley & Sons, Ltd, London.
- [24] Uematsu, M. M. (2007). Estudo experimental e ajuste de modelos para a previsão da solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etanol-água. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [25] Mullin, J.W. (1993). *Crystallization*. Butterworth Heinemann, Terceira edição, Oxford.
- [26] Goulão, R. (2003). Estudo da solubilidade do cloreto de potássio, ftalato e hidrogenoftalato de potássio em sistemas binários e ternários a várias temperaturas. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [27] Figueiredo, A. J. P. (2004). Solubilidade do hidrogenoftalato de potássio nos sistemas (KHfT+H₂O) e (KHfT+HCl+H₂O) no intervalo de temperatura 5-60°C. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [28] Harris, D. C. (2005). *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.. Rio de Janeiro
- [29] Abalada, R. C. (2010). Solubilidade do Sal Hidrogenoftalato de Potássio. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [30] http://www.merck-chemicals.com/portugal/methyl-orange-c-i-13025/MDA_CHEM-101322/p_uuid (acedido em Julho de 2011)
- [31] Panda, N.; Sahoo, H.; Mohapatra, S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 359-365.

Anexo A

Cálculo da Solubilidade

Anexo A

O cálculo da solubilidade das amostras foi feito do seguinte modo:

No 2º dia de repouso, 1ª Amostra (Amaranjado de Metilo com 0M de NaCl), a 272 nm e T= 5,1 °C.

$$m_{(\text{Balão+Rolha+Sol. Total})} - m_{(\text{Balão+Rolha})} = 99,94 \text{ g}$$

$$m_{(\text{Balão+Rolha+amostra})} - m_{(\text{Balão+Rolha})} = 0,1 \text{ g}$$

Através da recta e da absorvância lida para esta amostra, obteve-se a solubilidade.

$$\text{A recta obtida foi a seguinte: } \text{Abs} = 25,670C + 0,0001 \quad R^2 = 0,9997$$

Para esta amostra a absorvância obtida foi de 0,025 e por interpolação da recta de calibração a concentração obtida foi 0,00097 g corante/kg solução

$$\begin{array}{r} 0,00097 \text{ g} \\ \times \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{—————} \\ \text{—————} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} 1000 \text{ g} \\ 99,94 \text{ g} \end{array}$$

$$x = 0,0000969 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 0,0000969 \text{ g} \\ \times \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{—————} \\ \text{—————} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,1 \text{ g} \\ 1000 \text{ g} \end{array}$$

$$x = 0,969 \text{ g de corante / kg de solvente}$$

Para as restantes amostras procedeu-se da mesma maneira.

Anexo B

Anexo B.1

Alaranjado de Metilo

Tabela B1.1 - Alaranjado de Metilo: absorvência das soluções em função da concentração.

Concentração (g/L)	272nm	468nm
0,000	0,000	0,000
0,001	0,026	0,072
0,005	0,125	0,349
0,010	0,252	0,705
0,015	0,383	1,068
0,020	0,514	1,427
0,025	0,644	1,774
0,030	0,775	2,101
0,035	0,896	2,406
0,040	1,029	2,670
0,045	1,162	2,861
0,050	1,291	2,989
0,055	1,416	3,054
0,060	1,546	3,097
0,065	1,632	3,112
0,070	1,812	3,140

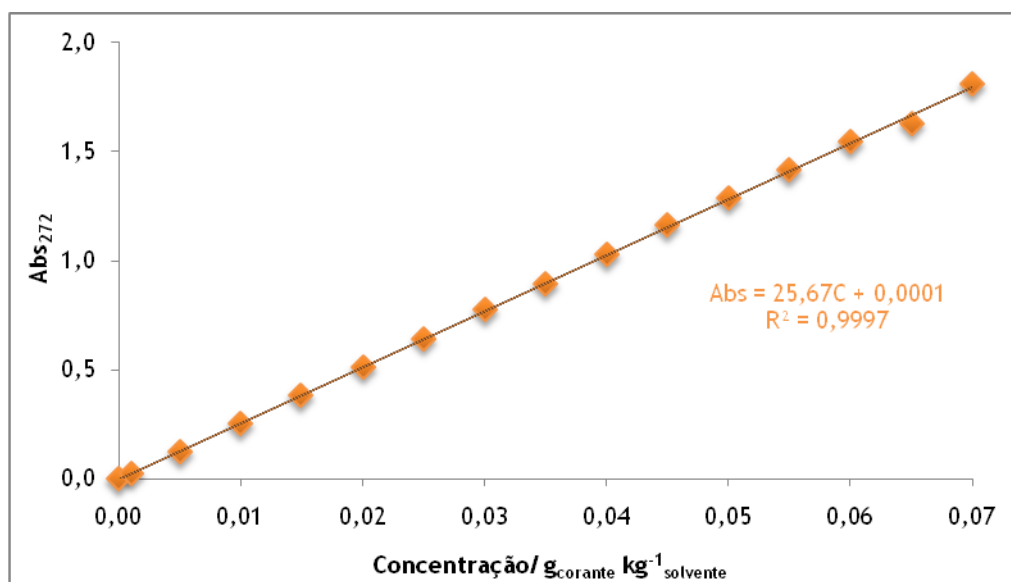


Figura B1.1 - Alaranjado de Metilo: curva de calibração, $\lambda_{max} = 272$ nm.

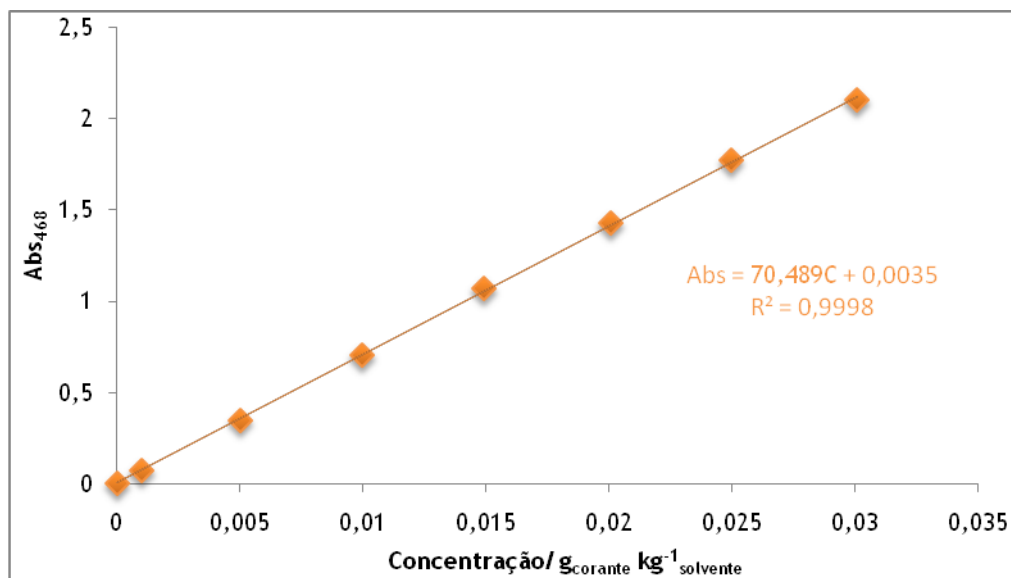


Figura B1.2 - Alaranjado de Metilo: curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$.

Anexo B.2

Acid Orange 8

Tabela B2.1 - Acid Orange 8: absorvência das soluções em função da concentração.

Concentração (g/L)	488nm	310nm
0,000	0,000	0,000
0,001	0,064	0,034
0,005	0,255	0,097
0,010	0,508	0,200
0,015	0,739	0,282
0,020	0,974	0,384
0,025	1,190	0,460
0,030	1,407	0,558
0,035	1,613	0,639
0,040	1,804	0,733
0,045	1,998	0,816
0,050	-	0,907

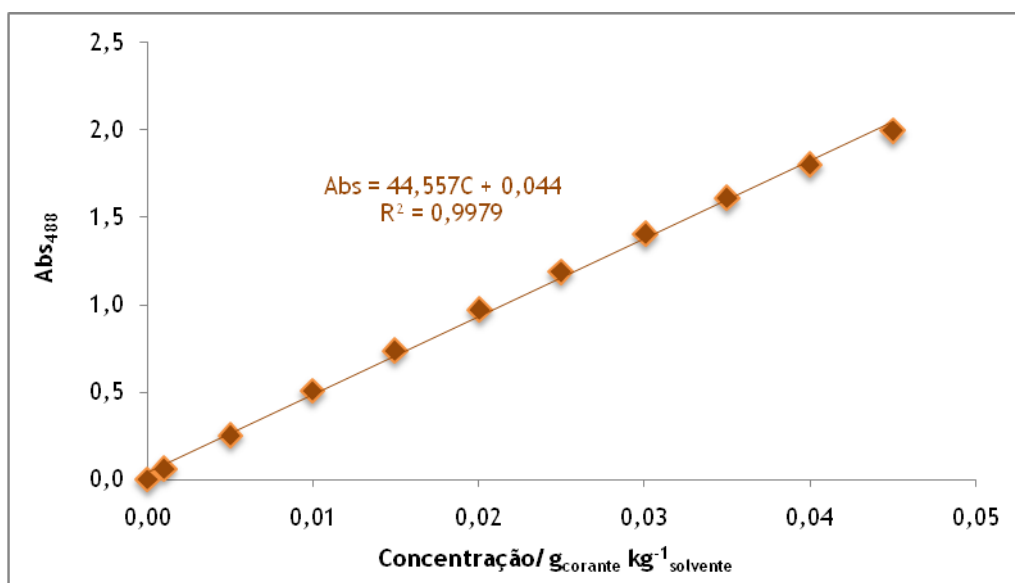


Figura B2.1 - Acid Orange 8: curva de calibração, $\lambda_{max} = 310$ nm.

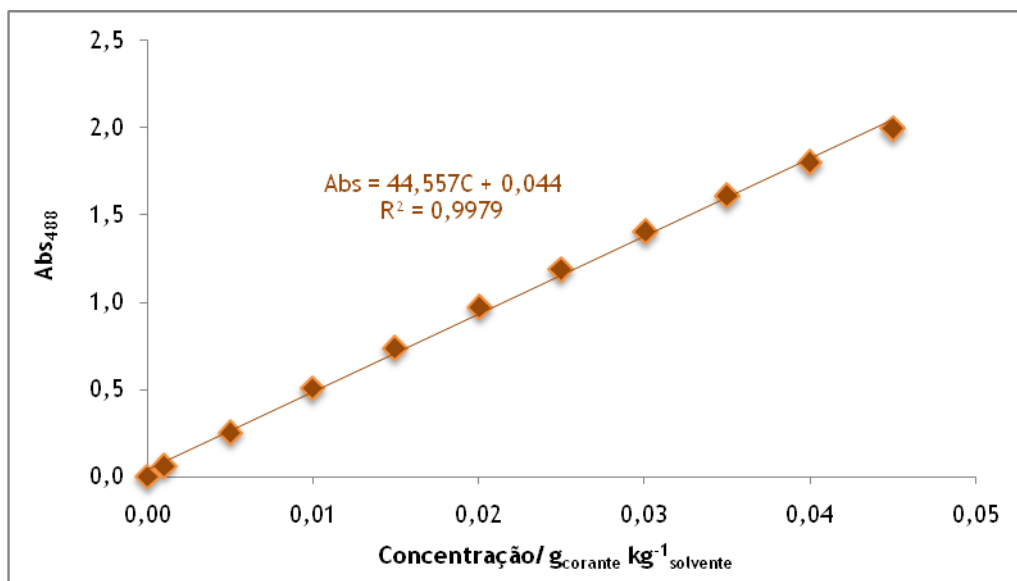


Figura B2.2 - Acid Orange 8: curva de calibração, $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$.

Anexo B.3

Direct Red 80

Tabela B3.1 - Direct Red 80: absorvência das soluções em função da concentração.

Concentração (g/L)	530nm	280nm
0,000	0,000	0,000
0,001	0,013	-0,002
0,005	0,124	0,029
0,010	0,281	0,095
0,015	0,424	0,134
0,020	0,575	0,199
0,025	0,717	0,240
0,030	0,864	0,307
0,035	1,004	0,347
0,040	1,148	0,414
0,045	1,288	0,455
0,050	1,431	0,516

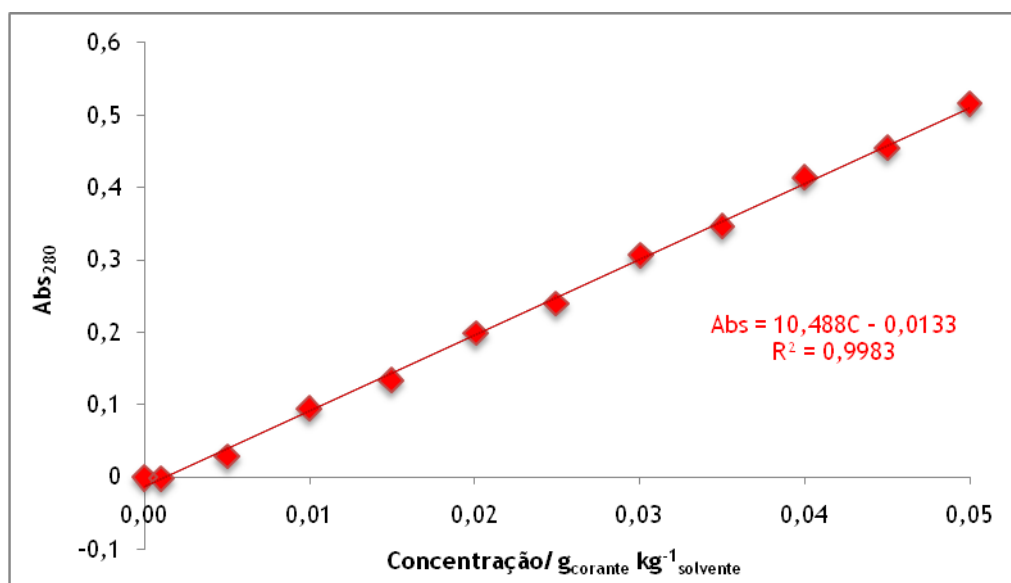


Figura B3.1 - Direct Red 80: curva de calibração, $\lambda_{max} = 280$ nm.

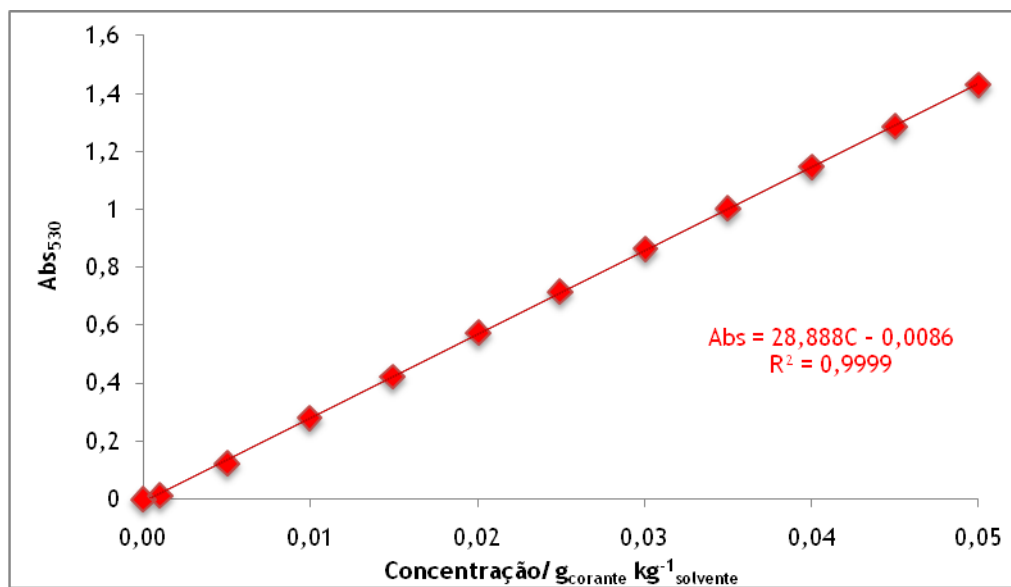


Figura B3.2 - *Direct Red 80*: curva de calibração, $\lambda_{\max} = 530$ nm.

Anexo B.4

Acid Blue 113

Tabela B4.1 - Acid Blue 113: absorvência das soluções em função da concentração.

Concentração (g/L)	566nm
0	0
$5,721 \cdot 10^{-3}$	0,157
$1,138 \cdot 10^{-2}$	0,317
$1,722 \cdot 10^{-2}$	0,485
$2,289 \cdot 10^{-2}$	0,643
$2,719 \cdot 10^{-2}$	0,763
$3,418 \cdot 10^{-2}$	0,951
$4,546 \cdot 10^{-2}$	1,262
$5,704 \cdot 10^{-2}$	1,567

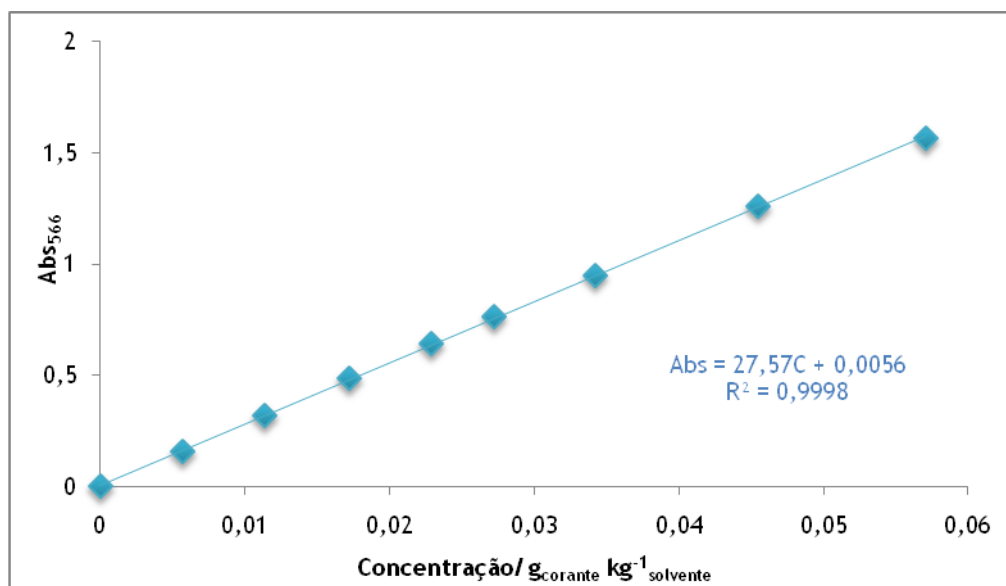


Figura B4.1 - Acid Blue 113: curva de calibração, $\lambda_{\max} = 466$ nm.