



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

**Propriedades de Corantes Azo em Soluções  
Aquosas:  
Influência da temperatura e do meio iónico**

**Maria José Ramos Guedelha Rodrigues Pires**

Tese para obtenção do Grau de Doutor em  
**Química**  
(3º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Isabel Almeida Ferra  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro

**Covilhã, Julho de 2013**



# Dedicatória

**Ao meu pai  
À minha mãe  
Ao meu filho  
Ao meu marido**



# Agradecimentos

À Professora Doutora Isabel Ferra pela orientação deste trabalho, pelo rigor científico, pelos preciosos ensinamentos que desde há muitos anos me tem transmitido, pela paciência, pelo empenho na concretização desta tarefa a que me propus, pela compreensão, enfim, pela pessoa que é.

À Professora Doutora Albertina Marques, co-orientadora deste trabalho, pelo seu interesse, pelas valiosas sugestões que muito me ajudaram a concretizar o trabalho, pelo incentivo quando tudo parecia que iria acabar, pela amizade.

À Direcção da Escola Secundária c/ 3º C. E. B. do Fundão, na pessoa do seu Director, Dr. Estêvão Lopes, o apoio manifestado, nomeadamente aquando da concessão de licença sabática.

À Universidade da Beira Interior, na pessoa do Magnífico Reitor, Professor Doutor João Queiroz, pelas condições que me foram proporcionadas.

À Professora Doutora Ana Carreira, Presidente da Faculdade de Ciências, pelo incentivo e disponibilidade sempre demonstrados.

Ao Departamento de Química pelo acolhimento e por todas as condições e facilidades que me proporcionou para a realização deste trabalho, nomeadamente através da sua Presidente, Professora Doutora Isabel Ismael.

Aos funcionários dos Laboratórios de Química, em particular à Sr<sup>a</sup> D. Ana Maria Brás e Dr. Luís Matias, pela ajuda sempre pronta na organização e funcionamento de material de laboratório.

Ao Rui, ao José Carlos e à Anabela pela ajuda.

Ao meu filho por todo o carinho, apoio e incentivo que sempre me demonstrou, em particular nos momentos em que o excesso de trabalho me levou a pôr a hipótese de desistir.

Ao meu marido pelas muito importantes e também muito discretas manifestações de orgulho no meu trabalho.

À minha sogra por se ter mostrado sempre disponível para ajudar.

Aos meus pais pelos valores que me transmitiram ao longo da vida.



# Resumo

Neste trabalho foi estudada a influência da temperatura e da força iônica na ionização de três corantes azo utilizados em várias indústrias: *acid orange 52* (AO52), vulgarmente conhecido como alaranjado de metilo; *acid orange 7* (AO7); *acid orange 8* (AO8). Também foram realizados ensaios de solubilidade do AO52 e do AO8.

Usou-se o método espectrofotométrico para a determinação das constantes de ionização estequiométricas e da concentração de corante na solução saturada, no caso dos ensaios de solubilidade.

As constantes de ionização estequiométricas foram determinadas em água e em meio de cloreto de sódio nos três corantes e também em meio de sulfato de sódio no caso do AO7. A gama de temperatura de trabalho foi 5 - 60 °C, nos ensaios com alaranjado de metilo (AO52) e AO7, e 5 - 50 °C nos ensaios com AO8. As forças iônicas das soluções de AO52 e AO7 variaram entre, aproximadamente, 0,001 e 2 mol·kg<sup>-1</sup> e as das soluções de AO8 entre 0,002 e 0,25 mol·kg<sup>-1</sup>. Em algumas situações, verificou-se a formação de agregados, em particular quando a força iônica era mais alta e a temperatura mais baixa.

No cálculo das constantes de ionização termodinâmicas em água foi usada a equação de Debye-Hückel com a convenção de Bates-Guggenheim para os três corantes estudados. Para a determinação dos coeficientes de actividade, no caso do AO52 em meio de cloreto de sódio, foi aplicado o modelo de Pitzer, tendo-se obtido, por regressão linear múltipla, as constantes de ionização estequiométricas para força iônica zero (constantes de ionização termodinâmicas) e os parâmetros de interacção de Pitzer para o corante, bem como a sua variação com a temperatura. Nos casos do AO7 e do AO8, foi usada a equação de Debye-Hückel expandida (equação Hückel) para a determinação dos coeficientes de actividade e, por regressão linear simples, foram obtidas as respectivas constantes de ionização termodinâmicas e os parâmetros empíricos relacionados com as forças de curto alcance, coeficiente do termo adicionado à equação de Debye-Hückel.

Foram realizados ensaios de solubilidade do AO52 e do AO8 e estudada a influência da força iônica, usando soluções de cloreto de sódio como meio, no caso do AO52. Foi verificada a influência de fenómenos relacionados com a agregação do corante no valor da solubilidade.

# Palavras-chave

Constante de ionização; solubilidade; espectrofotometria; corantes azo; coeficiente de actividade; teoria de Pitzer; teoria de Debye-Hückel

# Abstract

In this work it was studied the influence of temperature and ionic strength on the ionization of three azo dyes used in various industries: acid orange 52 (AO52), commonly known as methyl orange; acid orange 7 (AO7); acid orange 8 (AO8). Tests of solubility of AO52 and AO8 were also carried out.

The spectrophotometric method was used for the determination of stoichiometric ionization constants and dye concentration in the saturated solutions, in the case of the solubility essays.

The stoichiometric ionization constants were determined in water and in sodium chloride ionic medium for three dyes and also in sodium sulphate medium in the case of AO7. The working temperature range was 5-60° C, in the tests with methyl orange (AO52) and AO7, and 5-50° C in the tests with AO8. The ionic strength of AO52 and AO7 solutions ranged from approximately 0.001 and 2 mol·kg<sup>-1</sup> and that of the AO8 solutions ranged from 0.002 to 0.25 mol·kg<sup>-1</sup>. In some situations, the formation of aggregates was observed, in particular, when the ionic strength was higher and the temperature was lower.

In the calculation of thermodynamic ionization constants in water the Debye-Hückel equation was used, with the Bates-Guggenheim convention, for the three studied dyes. For the determination of the activity coefficients, in the case of AO52 in sodium chloride medium, the Pitzer model was applied and, by multiple linear regression, the stoichiometric ionization constants to zero ionic strength were obtained (thermodynamic ionization constants) as well as the interaction Pitzer parameters for the dye, and also its temperature dependence. In the cases of AO7 AO8, the Debye-Hückel expanded equation (Hückel equation) was used for the determination of the activity coefficients and, by simple linear regression, the respective thermodynamic ionization constants and the empirical parameters related to short range forces, the term added to the Debye-Hückel equation, were determined.

Solubility tests were carried out for AO52 and AO8 and the influence of the ionic strength was studied, using sodium chloride solutions, in the case of AO52. The influence of phenomena related to dye aggregation on the solubility value was observed.

## Keywords

ionization constant; solubility; spectrophotometry; azo dyes; activity coefficient; Pitzer theory; Debye-Hückel theory.

# Índice

<b>1. Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2. Aspectos teóricos</b>	<b>9</b>
2.1 Corantes azo	9
2.2 Propriedades termodinâmicas de soluções electrolíticas	12
2.2.1 Aspectos gerais	12
2.2.2 Potencial químico e coeficiente de actividade	14
2.2.3 Teoria de Debye-Hückel	17
2.2.4 Correções empíricas ao modelo de Debye-Hückel	25
2.2.5 Modelo de Pitzer	27
2.2.5.1 Fundamento	27
2.2.5.2 Electrólitos puros	29
2.2.5.3 Electrólitos mistos	35
2.3 Constantes de ionização	38
2.4 Solubilidade	43
<b>3. Parte experimental</b>	<b>49</b>
3.1 Reagentes	49
3.2 Constantes de ionização	50
3.3 Solubilidade	52
<b>4. Corante C.I. Acid Orange 52 (AO52)</b>	<b>59</b>
4.1 Introdução	59
4.2 Comportamento ácido-base	61
4.3 Tautomerismo ião ammonium / ião azonium	63
4.4 Ionização em água	64
4.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio	67
4.5.1 Modelo empírico	68
4.5.2 Aplicação do modelo de Pitzer	73
4.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados com valores publicados	84
4.7 Solubilidade	85
4.7.1 Curva de calibração	85
4.7.2 Solubilidade em água	86
4.7.3 Solubilidade em soluções de cloreto de sódio	89
4.7.4 Aplicação do modelo de Pitzer	91

<b>5. Corante C.I. Acid Orange 7 (AO7)</b>	101
5.1 Introdução	101
5.2 Comportamento ácido-base	102
5.3 Tautomerismo azo/hidrazona	104
5.4 Ionização em água	105
5.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio	108
5.5.1 Modelo empírico	108
5.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida	115
5.6 Ionização em soluções aquosas de sulfato de sódio	117
5.6.1 Modelo empírico	117
5.6.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida	124
5.7 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados	126
<b>6. Corante C.I. Acid Orange 8 (AO8)</b>	131
6.1 Introdução	131
6.2 Comportamento ácido-base	132
6.3 Tautomerismo azo/hidrazona	134
6.4 Ionização em água	135
6.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio	138
6.5.1 Modelo empírico	138
6.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida	143
6.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados	145
6.7 Solubilidade	147
6.7.1 Curva de calibração	147
6.7.2 Solubilidade em água	148
<b>7. Conclusões</b>	153
<b>Referências</b>	157

## Lista de Figuras

- Figura 2.1** Distância de aproximação máxima,  $a$ , para o ião  $i$  e a atmosfera iónica  $j$ , e o comprimento de Debye,  $1/k$ . 22
- Figura 2.2** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo  $2 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup> com diferentes valores de pH: pH 0,89 (—) [espectro da espécie protonada]; pH 3,20 (---) [espectro das espécies protonada e não protonada em equilíbrio]; pH 6,44 (···) [espectro da espécie não protonada]. 42
- Figura 3.1** Montagem experimental usada para determinação da solubilidade. 54
- Figura 4.1** Espécies presentes numa solução aquosa de alaranjado de metilo. 60
- Figura 4.2** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo  $2 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>: pH 0,89 (—); pH 3,20 (···); pH 3,44 (---); pH 3,98 (----); pH 6,44 (---); pH 12,02 (---). 62
- Figura 4.3** (a) Ponto isobéptico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada (ião *azonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada. (b) Ponto isobéptico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada (ião *ammonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada. 62
- Figura 4.4** Espectro de absorção de uma solução de alaranjado de metilo (pH = 3,12): 5 °C (—); 25 °C (····); 45 °C (---); 60 °C (---). 63
- Figura 4.5** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo,  $2 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>, pH = 0,5 e I = 0,05 M (NaCl): 5 °C (—); 25 °C (···); 40 °C (---); 60 °C (---). 64
- Figura 4.6** Espectros de absorção de duas soluções de alaranjado de metilo com pH = 0,5 [(a) I = 0,1 M (NaCl); (b) I = 0,05 M (NaCl)] às temperaturas de 5 °C (---) e 60 °C (—). 64
- Figura 4.7** Variação do valor de  $pK_{\text{médio}}$  do A052 com a temperatura, de acordo com a equação (4.4) (linha) e pontos experimentais. 67
- Figura 4.8** Variação de  $pK_m$  com  $I^{1/2}$  de acordo com a equação (4.6), (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 72

**Figura 4.9** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do alaranjado de metilo e o valor obtido pela equação (4.6), em função de  $I$ : 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (-); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ). 73

**Figura 4.10** Variação de  $pK_m$  com  $I^{1/2}$  de acordo com as equações de Pitzer, (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (-); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ). 83

**Figura 4.11** Diferença entre os valores de  $pK_m$  experimental e calculado pelas equações de Pitzer, em função de  $I$ : 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (-); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ). 84

**Figura 4.12** Variação do valor de  $pK$  do A052 com a temperatura: ( $\Delta$ )  $H_2O$ ; ( $\circ$ ) NaCl; ( $\square$ ) [103]; ( $\diamond$ ) [111]. 85

**Figura 4.13** Absorvência da solução de alaranjado de metilo em função da concentração de corante. 86

**Figura 4.14** Solubilidade do alaranjado de metilo determinada ao fim de três dias de repouso. 87

**Figura 4.15** Diferença entre os valores de solubilidade experimental e calculado pela equação (4.31) 88

**Figura 4.16** Variação da solubilidade do alaranjado de metilo com a temperatura, em soluções de NaCl: ( $\blacklozenge$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 89

**Figura 4.17** Diferença entre os valores de solubilidade experimental e calculado pelas equações : ( $\blacklozenge$ ) (4.32); ( $\blacksquare$ ) (4.33); ( $\blacktriangle$ ) (4.34). 90

**Figura 4.18** Solubilidade,  $S'$ , do alaranjado de metilo determinada experimentalmente em soluções de NaCl: ( $\blacklozenge$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , e calculada pela equação (4.35): ( $\diamond$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\square$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\Delta$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 95

**Figura 4.19** Diferenças entre valores da solubilidade do alaranjado de metilo calculados pela equação (4.35) (Cal) e os determinados experimentalmente (Exp) em soluções de NaCl: ( $\blacklozenge$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 96

<b>Figura 4.20</b> Diferenças percentuais entre valores da solubilidade do alaranjado de metilo calculados pela equação (4.35) ( $S_{te}'$ ) e os determinados experimentalmente ( $S_{ex}'$ ) em soluções de NaCl: ( $\blacklozenge$ ) $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ ) $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ ) $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .	97
<b>Figura 5.1</b> Espécies do corante AO7 presentes em solução aquosa.	101
<b>Figura 5.2</b> Espectro de absorção do AO7 a diferentes valores de pH: 6,48 (—); 10,66 (····); 12,12(----).	103
<b>Figura 5.3</b> (a) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada $\rightleftharpoons$ espécie não protonada (forma azo). (b) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada $\rightleftharpoons$ espécie não protonada (forma hidrazona).	103
<b>Figura 5.4</b> Espectro de absorção de uma solução de <i>acid orange 7</i> (pH = 11) a várias temperaturas: 10 °C (---); 25 °C (····); 60 °C (—).	104
<b>Figura 5.5</b> Espectro de absorção de uma solução de <i>acid orange 7</i> (pH = 6) a várias temperaturas: 10 °C (—); 25 °C (····); 60 °C (---).	105
<b>Figura 5.6</b> Variação de pK do corante AO7 com a temperatura, de acordo com a equação (5.3) (linha) e pontos experimentais.	107
<b>Figura 5.7</b> Diferença entre o valor de pK experimental e o calculado pela equação (5.3).	108
<b>Figura 5.8</b> Variação de $pK_m$ do AO7 com a raiz quadrada da força iónica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (5.4) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\blacklozenge$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).	114
<b>Figura 5.9</b> Diferença entre o valor experimental de $pK_m$ e o valor calculado pela equação (5.4), em função da força iónica, para soluções de NaCl: 5 °C ( $\blacklozenge$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).	114
<b>Figura 5.10</b> Variação de $pK_m$ do AO7 com a raiz quadrada da força iónica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (5.6) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\blacklozenge$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).	116

**Figura 5.11** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.6), em função da força iônica, para soluções de NaCl: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 117

**Figura 5.12** Variação de  $pK_m$  do AO7 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de  $Na_2SO_4$ , de acordo com a equação (5.13) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 123

**Figura 5.13** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.13), em função da força iônica, para soluções de  $Na_2SO_4$ : 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 124

**Figura 5.14** Variação de  $pK_m$  do AO7 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de  $Na_2SO_4$ , de acordo com a equação (5.6) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 125

**Figura 5.15** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.6), em função da força iônica, para soluções de  $Na_2SO_4$ : 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲). 126

**Figura 5.16** Variação de  $pK_m$  do AO7 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de NaCl (■) e de  $Na_2SO_4$  (▲), a 25 °C. 126

**Figura 5.17** Variação de  $pK$  do AO7 com a temperatura em: (◇) solução aquosa; (□) solução de NaCl; (Δ) solução de  $Na_2SO_4$ . 128

**Figura 6.1** Espectro de absorção de soluções aquosas de AO7 (---) e de AO8 (—),  $4 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>, a 25 °C. 131

**Figura 6.2** Espécies do corante AO8 presentes em solução aquosa. 132

**Figura 6.3** Espectro de absorção do AO8 a diferentes valores de pH: 6,17 (—); 11,30 (···); 12,88 (---). 133

- Figura 6.4** (a) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma azo). (b) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma hidrazona). 133
- Figura 6.5** Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 8* (pH = 11,30): 10 °C (---); 25 °C (—). 134
- Figura 6.6** Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 8* (pH = 6,17): 10 °C (---); 50 °C (—). 135
- Figura 6.7** Variação de  $pK$  do corante AO8 com a temperatura, de acordo com a equação (6.3) (linha) e pontos experimentais. 137
- Figura 6.8** Diferença entre o valor de  $pK$  experimental do AO8 e o calculado pela equação (6.3). 138
- Figura 6.9** Variação de  $pK_m$  do AO8 com a raiz quadrada da força iónica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (6.4) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ). 142
- Figura 6.10** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do AO8 e o valor calculado pela equação (6.4), em função da força iónica, para soluções de NaCl: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ). 143
- Figura 6.11** Variação de  $pK_m$  do AO8 com a raiz quadrada da força iónica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (6.5) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ). 144
- Figura 6.12** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do AO8 e o valor calculado pela equação (6.5), em função da força iónica: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C ( $\blacklozenge$ ). 145
- Figura 6.13** Variação de  $pK$  do AO8 com a temperatura em: ( $\diamond$ ) solução aquosa; ( $\square$ ) solução de NaCl. 146
- Figura 6.14** Variação de  $pK$  com a temperatura para o AO7 ( $\bullet$ ) e para o AO8 ( $\blacklozenge$ ). 146
- Figura 6.15** Variação do  $pK_m$ , com a raiz quadrada da força iónica, em meio de NaCl, a

25 °C, para: (a) A07; (b) A08.	147
<b>Figura 6.16</b> Absorvência da solução de A08 em função da concentração de corante.	148
<b>Figura 6.17</b> Solubilidade do A08 determinada ao fim de três dias de repouso.	149
<b>Figura 6.18</b> Diferença entre o valor de solubilidade (exp.) e calculado pela equação (6.7).	150

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> Características dos reagentes usados.	49
<b>Tabela 4.1</b> Valores de $pK_a$ obtidos pela equação (2.123).	66
<b>Tabela 4.2</b> Valores de $pK$ do alaranjado de metilo obtidos nos três ensaios realizados.	66
<b>Tabela 4.3</b> Valores de $pK_m$ do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5).	68
<b>Tabela 4.4</b> Valores de $pK_m$ do alaranjado de metilo, obtidos pela equação (4.5), e os valores das forças iônicas das respectivas soluções.	71
<b>Tabela 4.5</b> Parâmetros de ajuste da equação (4.6).	72
<b>Tabela 4.6</b> Valores de $A^\phi$ calculados pela equação (4.7).	74
<b>Tabela 4.7</b> Coeficientes a aplicar nas equações (4.8) a (4.10) [136].	75
<b>Tabela 4.8</b> Parâmetros de Pitzer para o NaCl calculados pelas equações (4.8) a (4.10).	76
<b>Tabela 4.9</b> Derivadas, em ordem a $T$ , de $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ e $C^\phi$ , para o NaCl [42].	76
<b>Tabela 4.10</b> Parâmetros de Pitzer para o NaCl obtidos a partir das derivadas em ordem à temperatura.	77
<b>Tabela 4.11</b> Coeficientes a utilizar na equação (4.11) [137].	77
<b>Tabela 4.12</b> Massa volúmica da água [35].	78
<b>Tabela 4.13</b> Parâmetros de Pitzer para o HCl calculados pela equação (4.11).	78
<b>Tabela 4.14</b> Derivadas, em ordem a $T$ , de $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ e $C^\phi$ , para o HCl [42].	79
<b>Tabela 4.15</b> Parâmetros de Pitzer para o HCl calculados pelas derivadas em ordem à temperatura.	79

<b>Tabela 4.16</b> Parâmetros para calcular $pK_m$ do alaranjado de metilo (sal de sódio), aplicando o formalismo de Pitzer.	82
<b>Tabela 4.17</b> Coeficientes a utilizar na equação (4.29).	83
<b>Tabela 4.18</b> Solubilidade média do alaranjado de metilo em água.	87
<b>Tabela 4.19</b> Solubilidade média/( $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ ), $S$ , do alaranjado de metilo em solução de NaCl.	89
<b>Tabela 4.20</b> Solubilidade/( $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ ), $S$ , do alaranjado de metilo em água, calculada pela equação (4.31), produto dos coeficientes de actividade, $\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{Na^+}$ , dados pela equação (2.44) e produto de solubilidade termodinâmico, $K_S$ , dado pela equação (2.128).	91
<b>Tabela 4.21</b> Parâmetros para calcular $K_S$ do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer, $m_{NaCl}=0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .	92
<b>Tabela 4.22</b> Parâmetros para calcular $K_S$ do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer, $m_{NaCl}=0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .	92
<b>Tabela 4.23</b> Parâmetros para calcular $K_S$ do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer, $m_{NaCl}=0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .	93
<b>Tabela 4.24</b> Solubilidade/( $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ ), $S$ , do alaranjado de metilo em água, calculada pela equação (4.31) e coeficientes de actividade, $\gamma_{Na^-}$ e $\gamma_{A^+}$ , dados pelas equações (4.36) e (4.37), respectivamente.	94
<b>Tabela 4.25</b> Solubilidade/( $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ ) do alaranjado de metilo nas soluções de cloreto de sódio, calculada pela equação (4.35), $S_{te}'$ , e $S_{ex}'$ , valor experimental.	94
<b>Tabela 5.1</b> Valores de $pK_m$ calculados pela equação (2.124).	106
<b>Tabela 5.2</b> Valores de $pK$ para o corante A07.	107
<b>Tabela 5.3</b> Valores de $\gamma_{OH^-}\gamma_{H^+}/a_{H_2O}$ , $m_H$ e $p(m_H/m^0)$ nas soluções de corante em meio de cloreto de sódio.	109
<b>Tabela 5.4</b> Valores de $pK_m$ do <i>acid orange 7</i> em soluções aquosas de NaCl, dados pela equação (5.10).	110

<b>Tabela 5.5</b> Valores de $pK_m$ para o A07 em soluções aquosas de NaCl.	112
<b>Tabela 5.6</b> Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do A07 em meio de NaCl (Eq. (5.4)).	113
<b>Tabela 5.7</b> Parâmetros de ajuste da equação (5.6) para as soluções de corante em meio de NaCl.	116
<b>Tabela 5.8</b> Derivadas, em ordem a $T$ , de $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ e $C^\phi$ , para o NaOH e $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [42].	118
<b>Tabela 5.9</b> Coeficientes de Pitzer para o NaOH e $\text{Na}_2\text{SO}_4$ calculados através das derivadas em ordem a $T$ .	119
<b>Tabela 5.10</b> Valores de $\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}$ , $m_{\text{H}}$ e $p(m_{\text{H}}/m^0)$ nas soluções aquosas de sulfato de sódio.	119
<b>Tabela 5.11</b> Valores de $pK_m$ calculados pela equação (2.124).	120
<b>Tabela 5.12</b> Valores de $pK_m$ para A07 em soluções aquosas de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	122
<b>Tabela 5.13</b> Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do A07 em soluções aquosas de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Eq.(5.13)).	123
<b>Tabela 5.14</b> Parâmetros de ajuste da equação (5.6) para as soluções de corante em meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	125
<b>Tabela 5.15</b> Valores de $pK$ do corante A07 nos três meios estudados.	127
<b>Tabela 6.1</b> Valores de $\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}$ , $m_{\text{H}}$ e $p(m_{\text{H}}/m^0)$ da solução aquosa do corante.	136
<b>Tabela 6.2</b> Valores de $pK_m$ do A08 calculados pela equação (2.124).	136
<b>Tabela 6.3</b> Valores de $pK$ para o corante A08 em solução aquosa.	137
<b>Tabela 6.4</b> Valores de $\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ , $m_{\text{H}}$ e $p(m_{\text{H}}/m^0)$ do corante em meio de cloreto de sódio.	139
<b>Tabela 6.5</b> Valores de $pK_m$ do A08 calculados pela equação (2.124).	140

<b>Tabela 6.6</b> Valores de $pK_m$ do AO8 em soluções aquosas de NaCl.	141
<b>Tabela 6.7</b> Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do AO8 em soluções aquosas de NaCl (Eq. (6.4)).	142
<b>Tabela 6.8</b> Parâmetros de ajuste da equação (6.5) para as soluções de corante em meio de NaCl.	144
<b>Tabela 6.9</b> Valores de $pK$ do AO8 calculados em água e em soluções de cloreto de sódio.	145
<b>Tabela 6.10</b> Solubilidade média do <i>acid orange 8</i> em água.	148

## Capítulo 1

---



# 1. Introdução

Os corantes são substâncias usadas pelo Homem desde a antiguidade. Mudar a cor dos materiais é uma prática milenar, que começou por ser possível graças aos corantes e pigmentos extraídos de produtos naturais. A utilização destes produtos tem aumentado constantemente ao longo dos tempos, mas, nas últimas décadas, esse aumento foi muito mais acentuado devido ao crescimento da população mundial e da actividade industrial. No final do século XIX, com o desenvolvimento da química orgânica, a produção em massa de corantes sintéticos começou a ser uma realidade, nomeadamente a de corantes azo, muito usados em várias indústrias.

A cor é uma característica dos materiais que desde sempre motivou no Homem algum fascínio. Sabe-se também como algumas cores são sinais naturais de atracção ou de perigo para alguns animais. Na maior parte das situações em que se pretende escolher um determinado produto, a cor constitui, frequentemente, o primeiro critério de escolha. Desta forma, compreende-se a necessidade cada vez maior de se criarem corantes que possam conferir aos materiais cores atractivas e muito diversificadas.

Nos últimos anos, tem sido enorme a produção de corantes sintéticos. Entre os mais produzidos, salientam-se os corantes azo, cujo fabrico se baseia numa diazotação, em que uma amina aromática primária é convertida num ião diazónio através da reacção com ácido nítrico.

Apesar das inúmeras investigações envolvendo corantes, ainda é pouca a informação sobre as suas propriedades físicas e químicas. O conhecimento destas propriedades poderá ser muito importante, quer nos processos em que os corantes são utilizados, tornando-os mais eficazes e mais rentáveis, quer nos processos conducentes à sua degradação. É unânime considerar-se que devem ser desenvolvidos trabalhos na área da química fundamental que contribuam para aumentar a incipiente base de dados relativos a corantes, tendo em conta o seu elevado número.

A utilização sistemática destes compostos contribuiu também para um aumento significativo da poluição da água, ar e solos. Neste contexto, a indústria têxtil tem um papel de destaque devido ao facto de gerar grandes quantidades de efluentes que, não sendo correctamente tratados, podem causar sérios danos ambientais. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem coloridos devido ao excesso de corantes que não se fixam às fibras durante o processo de tingimento. As preocupações com as questões ambientais têm levado ao desenvolvimento de inúmeras técnicas de degradação de corantes presentes nos efluentes. No entanto, a maior preocupação deverá centrar-se no aumento do rendimento do processo de fixação do corante

à fibra. Para tal, é importante seleccionar-se o corante mais adequado a cada situação, nomeadamente quanto à cor e à forma como o corante se liga às fibras.

O estudo das propriedades físico-químicas dos corantes é fundamental no controlo das condições em que são aplicados, de tal forma que aumente a percentagem do composto que se fixa às fibras, diminuindo, desta forma, a quantidade utilizada, e conseqüentemente, a sua concentração nos efluentes. O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio pode contribuir para a compreensão das reacções químicas em que o composto está envolvido, podendo-se, desta forma, usar o corante mais eficaz em cada situação.

Tendo esta região do país uma grande tradição na indústria de lanifícios, a Universidade da Beira Interior tem estado, desde o início da sua criação, como Instituto Politécnico da Covilhã, empenhada no estudo e desenvolvimento de alguns aspectos da indústria têxtil, quer na investigação de novos materiais, quer na investigação referente ao tratamento de efluentes. O alaranjado de metilo (C.I. *acid orange* 52, AO52), o C.I. *acid orange* 7 (AO7) e o C.I. *acid orange* 8 (AO8) são alguns dos corantes, na forma de sais de sódio, muito usados em várias indústrias, entre elas a indústria têxtil, tendo sido, por essa razão, seleccionados para esta investigação. De um modo geral, é escassa a informação sobre as suas propriedades físico-químicas, em particular, dados referentes a constantes de ionização e solubilidade. Estão publicados valores de constantes de ionização do alaranjado de metilo em solução aquosa a várias temperaturas, mas não é conhecida, simultaneamente, a influência da força iónica e da temperatura na sua ionização. Relativamente ao AO7, apenas aparece referido na literatura um valor para a sua constante de ionização, e para o AO8 não foram encontrados quaisquer valores. No que respeita à solubilidade, apenas se conhece um valor para o alaranjado de metilo, a 25 °C.

Pretendeu-se então, com este trabalho, obter dados relativos a estas propriedades, usando os corantes tal como foram adquiridos no fornecedor (impuros) e os meios iónicos mais comuns no tingimento de fibras têxteis. O método analítico utilizado, tanto na determinação de constantes de ionização como na determinação de solubilidades, foi a espectrofotometria UV-Visível, uma vez que estes compostos absorvem fortemente radiação na região do visível e apresentam sensibilidade cromática ao pH do meio em que se encontram, também na região do visível.

Foram determinadas constantes de ionização estequiométricas em água, no intervalo de temperatura 5 - 60 °C, nos casos do alaranjado de metilo e *acid orange* 7, e no intervalo de 5 - 50 °C, no caso do *acid orange* 8. Usando a equação de Debye-Hückel para determinação dos coeficientes de actividade, e tendo em consideração a convenção de Bates-Guggenheim, foram calculadas as constantes de ionização termodinâmicas dos três corantes e estabelecida a sua dependência com a temperatura.

Foi também estudado o efeito da força iónica na ionização destes compostos, através do cálculo das constantes de ionização estequiométricas em meio de cloreto de sódio, para os três compostos, e também em meio de sulfato de sódio no caso do A07.

No estudo com A052, foi usado o modelo de Pitzer para a determinação de coeficientes de actividade, sendo os parâmetros de interacção iónica para o corante e a constante de ionização termodinâmica obtidos por regressão linear múltipla, às temperaturas de trabalho. Com base nos dados disponíveis na literatura, foi feita uma análise qualitativa da influência do pH e da temperatura no equilíbrio ácido-base e da influência da temperatura no equilíbrio tautomérico entre as duas espécies protonadas existentes na solução com pH inferior a 2.

No que respeita aos corantes A07 e A08, foi usada a equação de Debye-Hückel com a adição de um termo linearmente dependente da força iónica, cujo coeficiente é um parâmetro empírico relacionado com as interacções de curto alcance, para a determinação dos coeficientes de actividade. Por regressão linear simples, obteve-se os parâmetros empíricos de interacção e as constantes de ionização termodinâmicas dos dois corantes.

Os estudos de solubilidade foram realizados usando o método do equilíbrio nos dois casos em análise. Para o alaranjado de metilo, foi determinada a solubilidade em água, no intervalo de temperatura 5 - 60 °C, e em soluções de cloreto sódio, no intervalo de temperatura 25 - 60 °C. Foram calculados os valores teóricos de solubilidade em meio de cloreto de sódio, sabendo que o produto de solubilidade termodinâmico apenas varia com a temperatura. Para tal, aplicou-se o modelo de Pitzer à determinação dos coeficientes de actividade, usando os parâmetros de interacção de Pitzer previamente determinados. Comparando os valores de solubilidade teóricos com os determinados experimentalmente, verificou-se que a influência da presença de cloreto de sódio não se manifesta apenas pelo efeito do ião comum. Prevê-se, com base em dados disponíveis na literatura, que os resultados experimentais possam ser influenciados pela ocorrência de fenómenos relacionados com a formação de agregados.

Para o corante A08, foi estudada a solubilidade em água, não se tendo conseguido reproduzir os resultados em meio iónico de cloreto de sódio. Esta dificuldade poderá estar relacionada com o facto de o A08 ser muito solúvel, o que leva a que a sua concentração seja relativamente elevada e, por isso, exista uma maior tendência para agregação, acentuada pelo aumento da força iónica, e com a circunstância de o corante usado ter 35 % de impurezas, aspecto que poderá contribuir para a dispersão dos resultados.



## Capítulo 2

---



## 2. Aspectos teóricos

### 2.1 Corantes azo

### 2.2 Propriedades termodinâmicas de soluções electrolíticas

#### 2.2.1 Aspectos gerais

#### 2.2.2 Potencial químico e coeficiente de actividade

#### 2.2.3 Teoria de Debye-Hückel

#### 2.2.4 Correções empíricas ao modelo de Debye-Hückel

#### 2.2.5 Modelo de Pitzer

##### 2.2.5.1 Fundamento

##### 2.2.5.2 Electrólitos puros

##### 2.2.5.3 Electrólitos mistos

### 2.3 Constantes de ionização

### 2.4 Solubilidade

## 2.1 Corantes azo

A utilização de corantes extraídos de recursos naturais tem uma história milenar, que remonta ao século XIII a.c. [1], mas o desenvolvimento dos corantes sintéticos só aconteceu no século XIX, paralelamente ao desenvolvimento da química orgânica. Actualmente, todos os anos são produzidos milhares de toneladas de corantes sintéticos que são usados nas mais diversas indústrias. Os corantes sintéticos são amplamente usados em processos de tingimento têxtil, sendo os mais aplicados os aromáticos azo, que representam a classe dominante de corantes sintéticos usados nas indústrias têxtil, papelreira, cosmética, farmacêutica e alimentar, representando, aproximadamente, 65 % da produção mundial [2]. Estes compostos têm na sua composição o grupo cromóforo azo ( $-N=N-$ ), facto que lhes confere alguma resistência a processos químicos e fotoquímicos de degradação e alguma fotoestabilidade.

O processo de diazotação, base da produção de corantes azo, foi descoberto por Peter Griess em 1858 [3] e, desde então, as moléculas contendo as ligações azo,  $-N=N-$ , têm sido produzidas em grande escala, sendo hoje responsáveis pela maior parte dos tingimentos têxteis [2]. Estima-se que, anualmente, sejam usadas na indústria mais de 700000 toneladas destes compostos [4]. Este tipo de corantes tem grande aplicação também em produtos de cosmética, em tintas e em alimentos. Existem vários estudos que relacionam a ingestão de corantes azo presentes em alimentos com alterações relacionadas com a atenção e a concentração de crianças que manifestam, ou não, sintomas de hiperactividade [5-7].

Com base nas conclusões de trabalhos sobre este tema, a União Europeia produziu um documento que regulamenta a utilização deste tipo de corantes em alimentos [8]. Também se sabe que, quer no ambiente [9], quer *in vivo* [10] os corantes azo, através de degradação reductiva, produzem amins aromáticas, que se sabe serem carcinogénicas [11-13].

Durante a produção e uso de corantes, uma grande quantidade de resíduos é lançada para o ambiente, sendo potencialmente perigosos. Durante muitos anos foi constante a preocupação, quer com a produção de novos corantes, quer com a procura de processos cada vez mais eficazes de fixação e estabilidade do corante depois de aplicado. No entanto, a preocupação ambiental com os resíduos resultantes da sua utilização só nas últimas décadas tem sido, verdadeiramente, equacionada. O crescimento populacional e o aumento da actividade industrial têm contribuído para um aumento, quer na sua produção, quer na sua utilização. Inevitavelmente, estes factores têm contribuído de uma forma quase descontrolada para o aumento da poluição, nomeadamente dos recursos hídricos. A poluição da água com estes compostos provoca, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos afectando, principalmente, processos relacionados com a fotossíntese. Além disso, há estudos que têm mostrado que alguns corantes também podem ser carcinogénicos ou mutagénicos [14-18].

Estima-se que 15 % da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação [2], sendo a principal fonte desta perda a sua incompleta fixação (10 - 20 %), durante o tingimento das fibras têxteis [19]. O grupo que tem merecido mais atenção por parte dos investigadores tem sido o dos corantes que contêm o grupo azo-aromático como cromóforo. A biotransformação destes compostos pode ser responsável pela formação de amins, benzidinas e outros intermediários com potencial carcinogénico [20]. Gregory [21] e Longstaff [22] verificaram que os 4-aminoazobenzenos são carcinogénicos, enquanto que os 2-aminoazonaftalenos não o são. Também os arilazofenóis são não-carcinogénicos, existindo predominantemente na forma azo, mas os arilazonaftóis são carcinogénicos, existindo preferencialmente na forma hidrazona.

Os corantes azo, solúveis em água, são metabolizados com base em processos de redução, levando à formação de amins aromáticas como principal produto da quebra da ligação N=N [23]. Os corantes que contêm grupos cromóforos diazo e são portadores de grupos sulfonados são muito solúveis em água, facto que poderia facilitar a sua eliminação no organismo, mas, sendo também muito reactivos com os grupos amino e hidroxilo presentes nas proteínas e enzimas de que todos os seres vivos são constituídos [24,25], essa eliminação torna-se muito difícil.

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual são fixados à fibra têxtil [20,26]. Em relação à sua estrutura, podem ser

classificados de acordo com o grupo cromóforo ou de acordo com os grupos funcionais. Em relação ao cromóforo, referem-se, como exemplos, os corantes nitro, nitroso e azo, que apresentam como grupo cromóforo  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$  e  $-\text{N}=\text{N}-$ , respectivamente. Quanto à forma como o corante se fixa à fibra, salientam-se apenas alguns tipos: ácidos; reactivos; básicos; directos; azóicos. Os corantes usados neste trabalho são do tipo azo, pois têm na sua estrutura o grupo azo e são corantes ácidos, uma vez que a sua fixação às fibras é feita através de uma troca de electrões, em meio ácido [27]. Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniónicos portadores de um a três grupos sulfónio [20]. Estes grupos substituintes, por o tornarem solúvel em água, têm uma importância fundamental no método de fixação do corante à fibra.

O tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis com o objectivo de lhes modificar a sua cor original. Embora existam vários tipos de corantes e vários tipos de fibras, não existe um corante que tinga todas as fibras, nem existe nenhuma fibra que possa ser tingida com todos os corantes, pois cada fibra exige um corante específico.

Geralmente, a fixação da molécula do corante à fibra é feita em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interacções [27]: ligações iónicas; ligações por pontes de hidrogénio, ligações de Van der Waals; ligações covalentes. O tingimento é feito em banho aquoso, contendo o corante, um ácido e um sal, embora alguns corantes possam tingir sem adição de ácidos, e compreende três fases: a montagem, a fixação e o tratamento final. A montagem é a fase na qual o corante é transferido para a superfície da fibra, a fixação acontece quando da reacção do corante com a fibra e o tratamento final consiste numa lavagem na qual é retirado todo o corante que não foi fixado [27].

Muitos corantes apresentam tendência para a auto-associação, que conduz à formação de agregados [26]. A tendência para a agregação depende de vários factores. Para muitos autores, a agregação é um fenómeno que resulta, em grande parte, do efeito hidrofóbico, justificado pelo facto de os corantes se comportarem como anfífilicos, sendo o processo de agregação semelhante ao processo de micelização em sistemas tensioactivos. Também a possibilidade de formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas do corante ou entre as moléculas do corante e as moléculas de água tem sido apontada como responsável pela formação de agregados [2]. As forças de Van der Waals, em particular as forças de dispersão de London, têm também sido consideradas como fortemente responsáveis pela agregação, embora conjuntamente com os outros factores [26]. Os corantes azo aniónicos possuem grupos solubilizantes, geralmente o grupo sulfónio presente nos seus sais de sódio, responsável pelas forças electrostáticas repulsivas, que constituem um factor muito importante no fenómeno da agregação. Alguns autores concluíram que não só o número de grupos sulfónio é importante como também a sua posição na molécula; geralmente, à medida que aumenta o número de grupos sulfónio, a tendência para a agregação diminui [26,28].

Estes compostos apresentam propriedades ácido-base, manifestadas pela alteração da cor das soluções em função do pH. Este facto significa que podem existir na forma protonada e não protonada em solução aquosa, estabelecendo-se entre elas um equilíbrio ácido-base. Além deste equilíbrio, podem, ainda, exibir equilíbrio tautomérico, normalmente devido à transferência intramolecular de um protão. A presença de isomerismo cis-trans também tem sido observada em algumas situações.

## 2.2 Propriedades termodinâmicas de soluções electrolíticas

### 2.2.1 Aspectos gerais

Quando um soluto se dissolve num solvente, as propriedades da solução obtida dependem, entre outros factores, das características do soluto, nomeadamente, da forma em que ele existe na solução, molecular ou iónica. Quando se coloca um electrólito em solução, formam-se iões, numa maior ou menor extensão [29], ficando a solução constituída por iões e por moléculas. Os iões não são livres de se movimentarem independentemente uns dos outros na solução, excepto para soluções a diluição infinita, pois existem interacções coulombianas, uma vez que existem partículas electricamente carregadas num meio com determinada constante dieléctrica [30]. Como resultado destas interacções, Debye e Hückel consideraram que cada ião está rodeado por um determinado número de iões de carga de sinal contrário, que constitui aquilo a que chamaram “atmosfera iónica” [31-33]. A extensão destas interacções depende da concentração e das características das partículas presentes em solução e determina o afastamento do seu comportamento relativamente ao ideal. Apenas na condição limite de diluição infinita, todas as interacções iónicas são eliminadas, os iões movem-se sem restrições, independentemente uns dos outros, tendo as soluções um comportamento ideal. Na condição extrema oposta, quando a concentração é muito elevada, a interacção iónica pode tornar-se tão forte que pode ocorrer a formação de pares iónicos [34], situação favorecida por altas concentrações e cargas de iões elevadas (Lei de Coulomb).

Uma grande dificuldade, quando se trabalha com electrólitos, é descrever propriedades para iões individuais, uma vez que as propriedades termodinâmicas individuais não podem ser medidas. As interacções iónicas e ião-solvente são tão numerosas e importantes na solução que, excepto em casos de soluções muito diluídas, nenhum ião pode ser observado sem a influência da presença dos outros.

Segundo as teorias clássicas, as propriedades das soluções electrolíticas apenas dependiam das características do soluto; o solvente era apenas considerado o meio que as partículas do

soluto se movimentavam, definindo, desta forma o volume de solução. Hoje crê-se, de acordo com as teorias modernas, que o solvente tem um papel determinante nas propriedades manifestadas pelo soluto quando se encontra em solução [35].

A teoria das soluções electrolíticas começou quando, em 1887, Svanté Arrhenius [36] apresentou a sua teoria sobre a dissociação de um soluto em solução, formando-se iões positivos e negativos. Segundo esta teoria, os iões teriam um comportamento caótico em solução, semelhante ao de um gás ideal, não sendo afectados pelas interacções iónicas. Este facto era válido para soluções de electrólitos fracos, mas os resultados experimentais obtidos com soluções de electrólitos fortes contradiziam estes pressupostos. Houve, então, necessidade de serem consideradas as forças electrostáticas entre os iões presentes em solução. O maior avanço, para o qual vários investigadores contribuíram [30], durante as primeiras duas décadas do século vinte, foi a tomada de consciência que os desvios ao comportamento ideal das soluções de electrólitos fortes eram muito diferentes dos desvios verificados em soluções não electrolíticas. Nos electrólitos, as forças electrostáticas de longo alcance conduziam a efeitos que não se verificavam nas soluções moleculares. Milner [37,38] foi o primeiro investigador a tentar, teoricamente, chegar a expressões que traduziam estes comportamentos. No entanto, dada a sua complexidade, acabaram por ser abandonadas. Os progressos no desenvolvimento das teorias sobre o comportamento de soluções iónicas levaram à conclusão que este depende de um factor determinante: as forças de interacção entre os iões presentes na solução.

As propriedades das soluções electrolíticas diluídas, à temperatura ambiente, encontram-se bem definidas desde o aparecimento da teoria de Debye-Hückel, em 1923 [31,32]. Estes autores consideraram as interacções iónicas, uma vez que nas soluções de electrólitos fortes existem muito mais iões em solução do que nas soluções de electrólitos fracos, facto que torna menor a distância entre eles, fazendo aumentar as forças de interacção iónica. Explicaram o comportamento das soluções de electrólitos fortes, a baixas concentrações, com base nas teorias electrostática e estatística.

Depois destes investigadores, vários outros tentaram ampliar o âmbito de validade da equação de Debye-Hückel, introduzindo-lhe algumas alterações, uma vez que este modelo só se applicava a soluções com forças iónicas até  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  e a electrólitos simples. Pitzer, baseado em trabalhos de McMillan e Mayer, sugeriu um conjunto de equações para determinação de coeficientes de actividade que se applica a soluções com força iónica elevada e a electrólitos mistos.

Actualmente, as teorias sobre as soluções electrolíticas baseiam-se no conceito de interacções devidas aos movimentos térmicos dos iões e às suas atracções e repulsões

eléctricas. Em alguns casos, também são consideradas as interacções com as moléculas do solvente.

### 2.2.2 Potencial químico e coeficiente de actividade

Uma solução é um sistema termodinâmico caracterizado pelas variáveis  $T$ ,  $p$  e  $n_i$ , sendo  $n_i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) o número de moles de  $n$  componentes do sistema,  $T$  a temperatura absoluta e  $p$  a pressão. Gibbs definiu, em 1875, [39] uma grandeza, a energia livre de Gibbs,  $G$ , como função dessas variáveis, equação (2.1),

$$G = G(T, p, n_1 \dots n_n) \quad (2.1)$$

Para um sistema fechado, a variação da energia livre de Gibbs com a temperatura,  $T$ , e com a pressão,  $p$ , é dada pela equação (2.2)

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.2)$$

onde  $S$  é a entropia do sistema e  $V$  o volume.

Se for adicionada matéria a um sistema, as variáveis de que depende  $G$  sofrem uma variação infinitesimal  $dT$ ,  $dp$  e  $dn_1 \dots dn_n$ , resultando uma variação da energia de Gibbs dada pela equação (2.3)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.3)$$

onde o índice  $j$  representa todas as espécies diferentes de  $i$ .

Define-se, então, potencial químico,  $\mu_i$ , pela energia de Gibbs parcial molar, dada pela equação (2.4),

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2.4)$$

que traduz a “força” que conduz os sistemas ao equilíbrio químico.

Esta expressão permite relacionar o potencial químico da espécie  $i$  com a variação de energia de Gibbs e com a variação do número de moles do componente  $i$ , sendo mantidos constantes a pressão, a temperatura e o número de moles dos restantes componentes [40].

A equação (2.3) pode, então, escrever-se da seguinte forma, equação (2.5):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

Para um sistema fechado em equilíbrio, a pressão e temperatura constantes ( $dT=0$  e  $dp=0$ ), a variação da energia livre de Gibbs é dada pela equação (2.6)

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

em que o potencial químico,  $\mu_i$ , representa a variação de energia livre de um sistema quando uma mole de uma espécie não carregada,  $i$ , lhe é adicionada (considera-se que não há variação do volume do sistema). Quando a espécie adicionada tem carga eléctrica, o comportamento de uma solução electrolítica sofre um desvio, que se deve à presença de partículas carregadas (iões) em solução. Numa solução ideal, na qual os iões não interagem uns com os outros, estes podem ser considerados como partículas sem carga eléctrica, sendo o potencial químico,  $\mu_i$ , dado pela equação (2.7)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{m_i}{m^0} \right) \quad (2.7)$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico padrão de  $i$ ,  $m_i$  é a molalidade da espécie  $i$ ,  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  e  $R$  a constante dos gases perfeitos. Se se considerar uma solução electrolítica real em que os iões têm, efectivamente, carga eléctrica  $e$ , por isso, interagem entre si, o potencial químico será dado pelas equações (2.8a), (2.8b) ou (2.8c)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{a_i}{m^0} \right) \quad (2.8a)$$

ou

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{\gamma_i m_i}{m^0} \right) \quad (2.8b)$$

ou

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{m_i}{m^0} \right) + RT \ln \gamma_i \quad (2.8c)$$

onde  $a_i$  e  $\gamma_i$  representam a actividade e o coeficiente de actividade molal da espécie  $i$ , respectivamente ( $a_i = m_i \gamma_i$ ). A relação entre o potencial químico e a actividade foi descrita pela primeira vez por Lewis [41]. O valor da actividade determina a diferença entre o valor do potencial químico do componente na situação em estudo e no estado de referência ou padrão. No estado de referência,  $\mu_i - \mu_i^0 = 0$ , o que implica  $a_i = 1$ . Para soluções

electrolíticas, o estado de referência é escolhido de modo que o respectivo coeficiente de actividade iónico se aproxime da unidade quando a molalidade tende para zero, isto é,  $a_i/m_i$  tende para 1 [42]. Isto é válido para todos os valores de temperatura e pressão [35,40]. Considera-se que o estado de referência corresponde a soluções ideais de actividade unitária, à temperatura e pressão da solução. No entanto, as soluções reais nas quais o soluto tem actividade unitária não podem ser consideradas no estado de referência, já que o valor da actividade não permanece igual à unidade quando se faz variar a temperatura e a pressão [35].

A parcela  $RT \ln \gamma_i$  da equação (2.8c) representa todos os desvios devidos ao facto de a solução não ter um comportamento ideal, ou seja, representa a variação de energia livre que ocorre quando uma mole da espécie  $i$  é transferida de uma solução ideal para uma solução electrolítica. Assim, o potencial eléctrico,  $\mu_i^{ele}$ , é representado pela equação (2.9):

$$\mu_i^{ele} = \left( \frac{\partial G_{ele}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.9)$$

Quando se trata de um ião, o potencial eléctrico é representado pela equação (2.10) [40]

$$\frac{\mu_i^{ele}}{N_A} = kT \ln \gamma_i \quad (2.10)$$

onde  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $k$  a constante de Boltzmann, definida por  $k = R/N_A$ .

Pode considerar-se, teoricamente, que o passar de uma solução ideal para uma solução real é equivalente ao processo que corresponde à transferência de uma carga para o ião “descarregado” (solução ideal) igual à carga do próprio ião. De acordo com as leis da electrostática, a variação de energia associada à transferência de carga ( $z_i e$ ) para o ião pode ser calculada através da equação (2.11)

$$\frac{\mu_i^{ele}}{N_A} = \int_0^{z_i e} \varphi_{ele} dq = kT \ln \gamma_i \quad (2.11)$$

onde  $\varphi_{ele}$  representa o potencial eléctrico devido a uma carga pontual [43].

Assim, pode-se relacionar o coeficiente de actividade com a variação da variação de energia potencial eléctrica através da equação (2.12)

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{kT} \int_0^{z_i e} \varphi_{ele} dq \quad (2.12)$$

### 2.2.3 Teoria de Debye-Hückel

A teoria de Debye-Hückel [31] tem por objectivo calcular, modelisticamente o valor de  $\frac{\mu_i^{ele}}{N_A}$ , fundamentando-se nos seguintes postulados:

- para o intervalo de concentrações em que a teoria é válida, os electrólitos fortes estão completamente dissociados e ionizados, não existindo formação de pares iónicos;
- no interior da solução, pode-se tomar como referência um determinado ião, em relação ao qual se podem considerar os potenciais e as distâncias de todos os outros iões;
- cada ião está rodeado de um conjunto de outros iões, sendo maior a probabilidade de encontrar, nas suas vizinhanças, iões com carga de sinal oposto do que iões com carga do mesmo sinal, o que permite que todos os iões possam estar associados a uma “atmosfera iónica” de sinal oposto ao do ião central;
- os iões são cargas pontuais, não polarizáveis, possuindo um campo eléctrico esféricamente simétrico, em relação ao ião central, do tipo coulombiano;
- só existem forças interiónicas de natureza coulombiana;
- a energia potencial eléctrica de um ião é muito menor que a sua energia térmica;
- a permitividade eléctrica do solvente não é afectada pelo soluto.

Tendo em conta a equação (2.11), o primeiro passo é calcular a expressão de  $\varphi_{ele}$  a partir de  $\rho_i$  (densidade de carga de todos os iões  $i$ ) e  $\varphi_j$  (potencial eléctrico gerado pelo ião  $j$ , que se considera como referência). Assim, a teoria de Debye-Hückel propõe o cálculo do potencial eléctrico total,  $\varphi$ , num determinado ponto da solução em função da concentração, carga dos iões e propriedades do solvente, baseando-se na combinação da equação de Poisson da teoria electrostática com a equação de distribuição de Boltzmann, da mecânica estatística [31].

A equação de Poisson é uma expressão genérica da Lei de Coulomb [43], que traduz a relação entre o potencial eléctrico num ponto e a distribuição de carga, representada pela equação (2.13),

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \quad (2.13)$$

onde  $\varphi$  é o potencial eléctrico total,  $\rho$  é a densidade de carga e  $\varepsilon$  é a permitividade relativa do solvente. O operador  $\nabla^2$ , em coordenadas cartesianas, é representado pela equação (2.14)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.14)$$

Uma vez que se considera o campo eléctrico à volta de um ião central,  $j$ , e que, por essa razão, o campo tem simetria esférica e depende apenas da distância,  $r$ , do ponto considerado ao ião central, deve-se considerar o operador  $\nabla^2$  expresso em coordenadas esféricas pela equação (2.15)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \quad (2.15)$$

Assim, substituindo a equação (2.15) na equação (2.13), obtem-se a equação (2.16)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi_j}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \quad (2.16)$$

De acordo com a lei de Boltzmann, o número de iões,  $n'_i$ , por unidade de volume de solução, à volta do ião central  $j$  é dado pela equação (2.17)

$$n'_i = n_i \exp\left(-\frac{z_i e}{kT} \varphi_j\right) \quad (2.17)$$

onde  $n_i$  é o número de iões, por unidade de volume de solução, na situação em que  $\varphi_j = 0$ ,  $z_i$  é a carga do ião,  $e$  a quantidade de carga elementar,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.  $-z_i e \varphi_j$  é a energia potencial eléctrica do ião  $i$  e  $kT$  a sua energia térmica. O índice  $j$  significa que o potencial é determinado considerando o ião  $j$  como origem das coordenadas.

Tendo em conta a carga de cada partícula,  $z_i e$ , e que a densidade de carga num determinado ponto tem o contributo de todas as partículas carregadas, pode-se considerar que a densidade de carga  $\rho$  é dada pela equação (2.18)

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e}{kT} \varphi_j\right) \quad (2.18)$$

Esta expressão traduz uma relação exponencial entre a densidade de carga e o potencial do ião  $i$ , facto que contradiz o princípio da sobreposição linear de campos, que considera que o potencial num ponto é igual à soma algébrica dos valores dos potenciais devidos a cada uma das cargas separadamente (individuais) [43]. Esta contradição surgiu como um problema a resolver no contexto da teoria de electrólitos. Considerou-se, então, expandir a equação (2.18) numa série de Taylor, obtendo-se

$$\rho = \sum_i n_i z_i e - \sum_i n_i z_i e \left( \frac{z_i e}{kT} \varphi_j \right) + \sum_i \frac{n_i z_i e}{2!} \left( \frac{z_i e}{kT} \varphi_j \right)^2 - \dots \quad (2.19)$$

O primeiro termo do membro da direita anula-se, tendo em conta o princípio da eletroneutralidade e, por outro lado, considerando que a energia eléctrica é muito menor do que a energia térmica,  $z_i e \varphi_j \ll kT$ , somente o segundo termo tem valor significativo, podendo a equação (2.19) reescrever-se, como indicado pela equação (2.20)

$$\rho = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{n_i z_i^2 e^2}{kT} \varphi_j \right) \quad (2.20)$$

Esta expressão é consistente com o princípio da sobreposição, uma vez que se verifica que o potencial eléctrico é directamente proporcional à densidade de carga. No entanto, este princípio só é válido para soluções diluídas, nas quais os iões estão relativamente afastados uns dos outros. Para soluções pouco diluídas, verificam-se desvios significativos relativamente ao comportamento ideal, o que significa que a energia devida às interacções electrostáticas de curto alcance não deve ser desprezada.

Combinando-se as equações (2.16) e (2.20), obtém-se a equação (2.21), que corresponde à equação de Poisson-Boltzmann

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi_j}{dr} \right) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_{i=1}^n n_i z_i^2 \varphi_j \quad (2.21)$$

Considerando

$$\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_{i=1}^n n_i z_i^2 = k^2 \quad (2.22)$$

pode relacionar-se o termo  $\sum_{i=1}^n n_i z_i^2$ , da equação (2.22) com a força iónica da solução,  $I$ , equação (2.23) [44]. Tendo em conta que  $n_i$  representa o nº de iões  $i$  por  $\text{cm}^3$  de solução,  $\frac{n_i}{N_A}$  o nº de moles de iões  $i$  por  $\text{cm}^3$  de solução,  $\frac{n_i 1000}{N_A d}$  a molalidade,  $m_i$ , do ião  $i$ , expressa em  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , onde  $d$  é a densidade do solvente, expressa em  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , e

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.23)$$

a força iónica pode ser calculada através da equação (2.24), que resulta directamente da substituição de  $m_i$  na equação (2.23) pela grandeza que lhe corresponde.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{n_i 1000}{N_A d} z_i^2 \quad (2.24)$$

Por combinação das equações (2.22) e (2.24), obtém-se

$$k^2 = \left( \frac{8\pi e^2 N_A d}{1000 \epsilon k T} \right) I \quad (2.25)$$

A equação (2.21) pode, então, reescrever-se na forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi_j}{dr} \right) = k^2 \varphi_j \quad (2.26)$$

onde  $k$  é função da concentração, da carga do ião, da temperatura e da permitividade relativa do solvente, tendo as dimensões do recíproco (ou inverso) do comprimento.

A equação (2.26) é uma equação diferencial de segunda ordem, que tem como solução geral

$$\varphi_j = A \frac{e^{kr}}{r} + B \frac{e^{-kr}}{r} \quad (2.27)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes determinadas pelas condições físicas do problema. Uma vez que o potencial tende para zero à medida que a distância tende para infinito, e o termo  $\frac{e^{kr}}{r}$  se torna infinitamente grande, a constante  $A$  deve ser igual a zero. A constante  $B$  é calculada considerando que em soluções muito diluídas as distâncias entre os iões são tão grandes, comparadas com os respectivos raios iónicos, que podem ser considerados pontuais.

Para calcular  $B$ , substitui-se  $\varphi_j$  por  $B \frac{e^{-kr}}{r}$  na equação (2.20), obtendo-se a equação (2.28),

$$\rho_j = -B \frac{k^2 \epsilon}{4\pi} \cdot \frac{e^{-kr}}{r} \quad (2.28)$$

que permite calcular a carga total da atmosfera iónica através da equação (2.29)

$$\int_a^\infty \rho_j dv = \int_a^\infty 4\pi r^2 \rho_j dr = -B k^2 \epsilon \int_a^\infty r e^{-kr} dr = -z_j e \quad (2.29)$$

onde a quantidade  $a$  representa a distância de aproximação máxima dos iões da atmosfera iónica ao ião central, sendo, aproximadamente, igual à soma dos respectivos raios iónicos na solução.

Resolvendo a equação (2.29), obtém-se a equação (2.30)

$$B = \frac{z_j e}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{ka}}{1 + ka} \quad (2.30)$$

sendo o potencial eléctrico dado pela equação (2.31)

$$\varphi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{ka}}{1 + ka} \cdot \frac{e^{-kr}}{r} \quad (2.31)$$

que por rearranjo dá origem à equação (2.32)

$$\varphi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon r} \cdot \frac{e^{k(a-r)}}{1 + ka} \quad (2.32)$$

Esta equação representa a expressão fundamental de Debye e Hückel, que permite calcular o potencial eléctrico num ponto, à distância  $r$  de um ião de carga  $z_j$  e na ausência de forças exteriores. Pelo princípio da sobreposição linear de campos, o potencial à distância  $r$  será dado pela soma do potencial devido ao ião central,  $\varphi_j'' = z_j e / \varepsilon r$ , como se ele estivesse isolado, com o potencial devido aos restantes iões,  $\varphi_j'$ . Portanto,

$$\varphi_j = \varphi_j'' + \varphi_j' \quad (2.33)$$

e

$$\frac{z_j e}{\varepsilon r} \cdot \frac{e^{k(a-r)}}{1 + ka} = \frac{z_j e}{\varepsilon r} + \varphi_j' \quad (2.34)$$

ou

$$\varphi_j' = \frac{z_j e}{\varepsilon r} \left( \frac{e^{k(a-r)}}{1 + ka} - 1 \right) = \varphi_a \quad (2.35)$$

Através da equação (2.35), obtém-se o valor do potencial eléctrico da atmosfera iónica para distâncias maiores do que  $a$ , isto é, para  $r > a$ . Para valores inferiores a  $a$ , uma vez que não existem outros iões, o valor do potencial é igual ao obtido para  $r = a$ .

Assim, para  $r = a$ , tem-se o potencial,  $\varphi_a$ , dado pela equação (2.36)

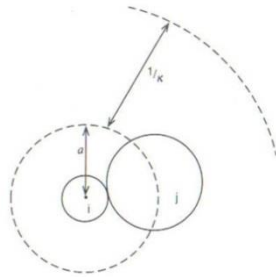
$$\varphi_a = -\frac{z_j e}{\epsilon} \left( \frac{1}{\frac{1}{k} + a} \right) \quad (2.36)$$

Esta equação mostra que o efeito da atmosfera iónica na superfície do ião central é equivalente ao efeito de uma carga  $-z_j e$  distribuída sobre a superfície de uma esfera de raio  $\left(\frac{1}{k} + a\right)$  em torno do ião central. Através desta expressão, (2.36), pode-se calcular o valor do potencial eléctrico a substituir na expressão (2.12), obtendo-se a equação (2.37)

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{kT} \int_0^{z_i e} \frac{z_i e}{\epsilon} \left( \frac{1}{\frac{1}{k} + a} \right) dq \quad (2.37)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de actividade da espécie  $i$ .

A grandeza  $1/k$  denomina-se raio efectivo da atmosfera iónica ou comprimento de Debye, e corresponde à espessura da atmosfera iónica [33] (Fig 2.1).



**Figura 2.1** Distância de aproximação máxima,  $a$ , para o ião  $i$  e a atmosfera iónica  $j$ , e o comprimento de Debye,  $1/k$  [29].

Em soluções muito diluídas  $1/k$  apresenta valores muito elevados, podendo-se, neste caso, desprezar o parâmetro  $a$ , considerando-se, desta forma, o ião central como uma carga pontual. Neste caso, os iões são considerados como cargas pontuais o que implica  $a = 0$ . Assim, com base nestes pressupostos, a resolução da equação (2.37) terá a forma mais simplificada, correspondente à equação (2.38)

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{2\epsilon kT} z_i^2 e^2 \frac{1}{1/k} \quad (2.38)$$

Substituindo na equação (2.38) o valor de  $k$ , obtido da equação (2.25), e transformando o logaritmo neperiano,  $\ln$ , em logaritmo decimal,  $\log$ , obtém-se a equação (2.39)

$$\log \gamma_i = -\frac{e^3}{2,303} \left(\frac{2\pi N_A d}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon kT}\right)^{3/2} z_i^2 I^{1/2} \quad (2.39)$$

Definindo a constante  $A$  (coeficiente de Debye-Hückel) por

$$A = \frac{e^3}{2,303} \left(\frac{2\pi N_A d}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon kT}\right)^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2} \quad (2.40)$$

obtém-se a Lei Limite de Debye-Hückel, traduzida pela equação (2.41)

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} \quad (2.41)$$

Esta equação apenas é válida para soluções com forças iônicas inferiores a  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  e para electrólitos 1-1 [45].

Para soluções mais concentradas, ter-se-á de considerar o valor de  $a$ . Neste caso, para  $r = a$ , o valor do potencial será dado pela equação (2.42)

$$\varphi_{(r=a)} = \frac{z_i e}{\epsilon a} - \frac{z_i e k}{\epsilon(1+ka)} \quad (2.42)$$

sendo  $\frac{z_i e}{\epsilon a}$  a parcela correspondente à contribuição do próprio íon,  $i$ , e  $-\frac{z_i e k}{\epsilon(1+ka)}$  a contribuição de toda a atmosfera iônica. Como para  $r < a$  não há outros íões, o potencial dentro dessa distância é igual ao potencial quando  $r = a$ .

Substituindo na equação (2.12)  $\varphi_{ele}$  por  $-\frac{z_i e k}{\epsilon(1+ka)}$ , tem-se a equação (2.43)

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{2kT} \frac{z_i^2 e^2 k}{\epsilon(1+ka)} \quad (2.43)$$

Combinando esta equação com a equação (2.25), obter-se-á a equação (2.44), que representa a equação de Debye-Hückel, quando ainda se trata de soluções diluídas.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (2.44)$$

onde o valor de  $A$  é obtido pela equação (2.40) e  $B$  pela equação (2.45)

$$B = \left(\frac{8\pi e^2 N_A d}{1000 \epsilon k T}\right)^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2.45)$$

A expressão (2.44) representa, com boa aproximação, os valores dos coeficientes de actividade observados, para soluções com forças iónicas até  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  [35], o que significa que a linearização da equação de Poisson-Boltzmann, usada no tratamento matemático por Debye-Hückel, foi adequada.

Quando se estudam soluções electrolíticas, pode-se considerar o coeficiente de actividade de um ião individual,  $\gamma_i$ , e o coeficiente de actividade médio para um determinado composto,  $\gamma_{\pm}$ . Considere-se uma mole do sal  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ , que liberta para uma solução aquosa  $\nu_+$  moles de catiões e  $\nu_-$  moles de aniões, num total de  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  moles. O coeficiente de actividade médio do sal relaciona-se com os coeficientes de actividade iónicos através da equação (2.46) [35].

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad (2.46)$$

Aplicando logaritmos à equação (2.46), obtém-se a equação (2.47).

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-) \quad (2.47)$$

Se se substituir na equação (2.47) a equação (2.44) e se se considerar  $\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$  (princípio da electroneutralidade), obtém-se a lei de Debye-Hückel para o coeficiente de actividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , representada pela equação (2.48).

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + Ba I^{1/2}} \quad (2.48)$$

De igual modo, se se substituir na equação (2.47) a equação (2.41), obtém-se a equação (2.49), que representa a Lei limite de Debye-Hückel em termos de coeficiente de actividade médio.

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2} \quad (2.49)$$

onde  $z_+$  e  $z_-$  são as cargas do catião e do anião, respectivamente.

## 2.2.4 Correções empíricas ao modelo de Debye-Hückel

Embora a equação (2.44) traduza o efeito das forças coulombianas de longo alcance, todas as interações de curto alcance, bem como as interações íão-solvente, não são convenientemente representadas. No entanto, escolhendo um valor adequado para o parâmetro  $a$ , esta equação permite determinar o coeficiente de actividade com bastante rigor [35].

Considerando que o efeito das interações de curto alcance e íão-solvente pode ser traduzido por uma função linear com a concentração, Hückel [32] propôs a adição de um termo linear com a força iónica à equação (2.44), dando origem à equação (2.50)

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (2.50)$$

Nesta forma, esta equação pode ser usada para cálculo dos coeficientes de actividade dos íões em soluções com molalidades até (pelo menos) um molal [35], em particular para electrólitos não associados 1-1.

Stokes e Robinson [46], tendo em conta a interacção íão-solvente em termos do modelo de hidratação, introduziram na equação de Debye-Hückel para determinação de coeficientes de actividade dois termos: um relacionado com o solvente outro que traduz a extensão da hidratação. As correções introduzidas por Stokes e Robinson estão traduzidas na equação (2.51), válida para a temperatura de 25 °C,

$$\log \gamma = -\frac{0,5092 z_1 z_2 \sqrt{I}}{1 + 0,3286 \hat{a} \sqrt{I}} - \frac{n}{\nu} \log a_w - \log[1 - 0,018(n - \nu)m] \quad (2.51)$$

onde  $\hat{a}$  representa a distância de aproximação máxima dos íões hidratados,  $n$  é o número de moléculas de água em cada célula de hidratação,  $\nu$  o número de íões por molécula de soluto e  $I$  a força iónica em molaridade. O segundo termo do membro direito da equação (2.51), relacionado com as propriedades do solvente é sempre positivo ( $a_w < 1$ ) e o terceiro termo pode ser negativo, zero ou positivo, conforme  $n < \nu$ ,  $n = \nu$  ou  $n > \nu$ , respectivamente. Com estas correções, a equação (2.51) pode, em muitos casos, ser usada até força iónica igual a 5 M [46].

Güntelberg [47] propôs uma simplificação da equação (2.44), considerando o valor de  $a = 3,04 \text{ \AA}$  para todos os electrólitos, a 25 °C, tornando  $Ba = 1$  e retirando, desta forma, o único parâmetro ajustável:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.52)$$

Apesar desta equação representar os coeficientes de actividade de uma forma mais adequada do que a Lei Limite de Debye-Hückel para muitas soluções com forças iónicas até  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , reconheceu-se a necessidade de ser melhorada através da introdução de um termo linear com a força iónica [48], no qual está envolvido um parâmetro ajustável  $b$ , tal como indicado pela equação (2.53), válida para força iónica até  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (2.53)$$

Na tentativa de aplicação da equação de Debye-Hückel a soluções mais concentradas, Robinson, Stokes, Guggenheim e Bates consideraram importante a interacção ião-solvente, uma vez que, muitas vezes, as moléculas do solvente são moléculas polares ou polarizáveis, e introduziram o efeito dessa interacção considerando que os iões não existem isolados na solução, mas rodeados por um determinado número de moléculas do solvente, formando “células de hidratação”. Desta forma, os valores do parâmetro “distância de aproximação máxima” da equação de Debye-Hückel, equação (2.44), tornavam-se substancialmente maiores do que a soma dos raios cristalográficos dos iões. Este aumento tem grande significado no estudo de coeficientes de actividade, nomeadamente no caso de soluções muito concentradas em que as células de hidratação dos iões se sobrepõem à medida que os iões se aproximam [42].

Guggenheim [48], baseado nos trabalhos de Brønsted [49,50], em particular na sua teoria da interacção específica, e nos trabalhos de Debye-Hückel [31,32] construiu uma teoria para electrólitos mistos, introduzindo “parâmetros de interacção” específica no cálculo de coeficientes de actividade. Estes parâmetros traduzem as interacções electrostáticas de curto alcance entre iões com carga de sinal oposto. Para um electrólito  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ , onde  $M$  é o catião e  $X$  o anião, Guggenheim definiu o coeficiente de actividade médio,  $\gamma_{MX}$ , através da equação (2.54)

$$\ln \gamma_{MX} = -\frac{\alpha |z_M z_X| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{X'} \beta_{M,X'} m_{X'} + \frac{2\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{M'} \beta_{M',X} m_{M'} \quad (2.54)$$

onde  $\alpha = A \times 2,303$  com  $A$  dado pela equação (2.40),  $\nu_+$  e  $\nu_-$  são o número de catiões e aniões, respectivamente, por molécula de electrólito.  $\beta_{M,X'}$  e  $\beta_{M',X}$  são os coeficientes de interacção para uma determinada temperatura e solvente e representam as interacções específicas para o soluto considerado.  $M'$  e  $X'$  representam, respectivamente, os catiões e os aniões presentes em solução. Guggenheim excluiu termos relacionados com as forças de curto

alcance entre iões com cargas do mesmo sinal, considerando apenas interacções electrostáticas. [51]. Para um electrólito simples, a equação (2.54) simplifica-se, ficando, em logaritmo decimal, a equação (2.55)

$$\log \gamma = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + (2/\ln 10) \bar{v}\beta m \quad (2.55)$$

ou

$$\log \gamma = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + Bm \quad (2.56)$$

onde  $A$  é dado pela equação (2.40) e  $B = (2/\ln 10) \bar{v}\beta$ , com  $\bar{v} = \frac{2\nu_+\nu_-}{\nu_+\nu_-}$ , é o parâmetro de interacção [45].

Em 1938, Davies [52] sugeriu o valor de  $B = 0,1|z_+z_-|$  e, mais tarde [53], corrigiu para  $B = 0,15|z_+z_-|$ . Este método aplica-se a soluções com forças iónicas até  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , nas quais não existam iões associados [45].

Guggenheim e Turgeon [54] verificaram que as equações (2.50) e (2.51) se ajustavam aos resultados experimentais obtidos para soluções aquosas de electrólitos 1-1, 1-2 e 2-1, a  $0^\circ\text{C}$  e à temperatura ambiente, até concentrações  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  [42]. No entanto, para concentrações superiores a este valor, verificavam-se discrepâncias.

## 2.2.5 Modelo de Pitzer

### 2.2.5.1 Fundamento

As equações de Pitzer são muito importantes para a compreensão do comportamento de soluções electrolíticas. A aplicação destas equações tem-se mostrado de grande interesse no estudo de soluções concentradas [55-58], nomeadamente em soluções salinas com grandes quantidades de sais minerais [59,60].

Os parâmetros das equações de Pitzer são combinações lineares de coeficientes de uma expansão de virial da energia livre de Gibbs de excesso,  $G^{Ex}$ , que caracterizam as interacções entre iões e entre iões e o solvente. Os parâmetros da expansão de virial podem ser determinados medindo o coeficiente osmótico e podem ser usados para calcular os coeficientes de actividade de electrólitos simples e mistos em soluções onde a teoria de

Debye-Hückel não é válida. Um outro aspecto importante da teoria de Pitzer é a possibilidade de se determinarem coeficientes de electrólitos mistos a partir dos parâmetros conhecidos de electrólitos puros.

O ponto de partida para a teoria de Pitzer foram os trabalhos de McMillan e Mayer [61] que, em 1945, mostraram que a relação entre a pressão osmótica de uma solução e os potenciais de força média do soluto no solvente era a mesma que a relação entre a pressão de um gás e os potenciais entre as partículas.

No caso de um gás real, a equação dos gases perfeitos,  $PV = nRT$ , é expandida numa série de virial, na qual o primeiro termo da direita e os coeficientes dos termos em  $1/V$ , equação (2.57), ou  $P$ , equação (2.58), são coeficientes de virial. Assim, para uma mole de gás, ter-se-á:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (2.57)$$

ou

$$PV = RT + BP + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.58)$$

Nas equações (2.57) e (2.58), o primeiro termo da direita correspondente a um gás ideal e é o primeiro coeficiente de virial. O segundo coeficiente de virial,  $B$ , também é o mesmo nas duas equações. Os coeficientes de ordem superior são diferentes mas relacionados entre si. O segundo coeficiente de virial resulta das forças intermoleculares entre pares de moléculas e o terceiro coeficiente de interações entre três moléculas.

No estudo das propriedades das soluções líquidas considera-se, numa aproximação simplista, que os coeficientes de actividade das moléculas neutras e do solvente são unitários. No entanto, esta aproximação não tem em consideração o carácter polar das moléculas de alguns solventes e o facto de, mesmo as moléculas apolares, poderem formar dipolos induzidos pelos campos eléctricos criados pelas partículas carregadas existentes na solução. Apesar disso, mesmo nas soluções concentradas, os coeficientes de actividade das moléculas neutras e do solvente são frequentemente considerados iguais à unidade.

Em 1973, Pitzer iniciou a publicação de artigos relacionados com o desenvolvimento de um conjunto de equações para explicar as propriedades termodinâmicas de soluções electrolíticas.

### 2.2.5.2 Electrólitos puros

Considere-se um sistema binário constituído por água e um soluto  $i$ . Se se combinar a equação de Gibbs-Duhem, equação (2.59) [62],

$$n_w d\mu_w(aq) + n_i d\mu_i(aq) = 0 \quad (2.59)$$

onde  $n_w$  e  $n_i$  representam o número de moles de água e da espécie  $i$ , respectivamente, com o potencial químico da espécie  $i$  dado pela equação (2.10), obtém-se a equação (2.60)

$$d\ln \gamma_i = -\frac{n_w}{n_i} d\ln \gamma_w \quad (2.60)$$

que mostra que, numa solução binária, a variação do logaritmo do coeficiente de actividade da espécie  $i$  é  $n_w/n_i$  vezes maior do que a variação do logaritmo do coeficiente de actividade da água. Uma vez que, normalmente,  $n_w \gg n_i$ , então a variação de  $\ln \gamma_w$  é pequena quando comparada com a variação de  $\ln \gamma_i$ .  $\ln a_w$  relaciona-se com a molalidade do soluto  $i$  através da equação (2.61) [35], introduzida por Bjerrum para quantificar o afastamento do comportamento ideal do solvente [63],

$$\ln a_w = -\phi_w \frac{M_w}{1000} \sum_i m_i \quad (2.61)$$

onde  $\phi_w$  é o coeficiente osmótico do solvente,  $M_w$  é a massa molar da água, expressa em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e  $m_i$  a molalidade da espécie  $i$ . Numa solução ideal, o coeficiente osmótico é unitário e  $\ln a_w$  varia linearmente com a molalidade do soluto.

Assim, pode obter-se a relação entre o potencial químico da água,  $\mu_w$ , e o respectivo coeficiente osmótico,  $\phi_w$ , através da equação (2.62)

$$\mu_w = \mu_w^0 - \phi_w \frac{M_w}{1000} \sum_i m_i \quad (2.62)$$

Usando a equação (2.61) na equação de Gibbs-Duhem, equação (2.59), a temperatura e pressão constantes, obtém-se, na escala de concentrações molal a equação (2.63)

$$\frac{1000}{M_w} d\left(\mu_w^0 - \phi_w \frac{M_w}{1000} \sum_i m_i\right) + n_i d[\mu_i^0 + RT\ln(m_i \gamma_i / m_0)] = 0 \quad (2.63)$$

que, depois de simplificada, é representada pela equação (2.64)

$$(\phi_w - 1) \frac{dm_i}{m_i} + d\phi_w = d \ln \gamma_i \quad (2.64)$$

Outros autores [64,65] propuseram outras equações para calcular o coeficiente de pressão osmótica e a actividade da água em soluções electrolíticas.

Numa mistura ideal, para além de se considerarem unitários os coeficientes de actividade dos solutos e o coeficiente osmótico do solvente, também a energia de Gibbs de excesso,  $G^{Ex}$ , e o potencial químico de excesso,  $\mu_i^{Ex}$ , são nulos.

Para uma mistura contendo  $i$  componentes, a energia livre de Gibbs total da mistura,  $\Delta G_{mist}$ , pode ser calculada pela equação (2.65) [62]

$$\Delta G_{mist} = RT \left( n_w \ln a_w + \sum_i n_i \ln a_i \right) \quad (2.65)$$

Por definição, a energia de Gibbs de excesso,  $G^{Ex}$ , é dada pela equação (2.66)

$$G^{Ex} = \Delta G_{mist} - \Delta G_{mist}^{id} \quad (2.66)$$

onde  $\Delta G_{mist}^{id}$  é a energia livre de Gibbs total de uma mistura ideal.

Substituindo as equações (2.61) e (2.65) na equação (2.66) e atendendo a que numa mistura ideal  $\phi_w = 1$ ,  $\gamma_i = 1$  e  $W_w = n_w M_w$ , obtém-se a equação (2.67) para a energia de Gibbs de excesso

$$G^{Ex} = RTW_w \sum_i m_i (1 - \phi_w + \ln \gamma_i) \quad (2.67)$$

Pitzer [51] propôs um conjunto de equações semi-empíricas para descrever os coeficientes de actividade de espécies em soluções electrolíticas baseadas na expansão de virial da energia de Gibbs de excesso, dada pela equação (2.68)

$$\frac{G^{Ex}}{W_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{i,j} + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{i,j,k} + \dots \quad (2.68)$$

onde  $f(I)$  depende da força iónica, da temperatura e das propriedades do solvente e representa, essencialmente, as forças de Coulomb, uma vez que corresponde ao termo

electrostático da equação de Debye-Hückel (Lei Limite de Debye-Hückel) e é definido pela equação (2.69)

$$f(I) = -\frac{4IA^\phi}{b} \ln\left(1 + bI^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.69)$$

onde  $b$  é uma constante, cujo valor é  $1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  [51], independente da temperatura, pressão ou do tipo de soluto.  $A^\phi$  é o parâmetro de Debye - Hückel para o coeficiente osmótico, dado pela equação (2.70)

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.70)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade relativa do solvente e  $d$  a densidade do solvente.

$\lambda_{i,j}$  e  $\mu_{i,j,k}$  são os segundo e terceiro coeficientes de virial, respectivamente, e representam as interações entre dois iões,  $i$  e  $j$ , com cargas de sinais diferentes e as interações entre três iões, dois com cargas do mesmo sinal e outro com carga de sinal diferente, respectivamente.  $W_w$  é a massa de solvente, em quilogramas, e  $I$  é a força iónica.

A série virial pode continuar para termos de ordem superior, mas serão cada vez menos significativos e, portanto, cada vez menos usados. O coeficiente  $\mu_{i,j,k}$  também pode ser desprezado quando as três partículas que interagem têm carga do mesmo sinal. Isto é razoável uma vez que os coeficientes de virial derivam de forças interpartículas de curto alcance e a repulsão eléctrica faz com que as partículas do mesmo sinal permaneçam relativamente afastadas umas das outras.  $\lambda$  e  $\mu$  dependem da temperatura e da pressão, mas, em relação à composição da solução, só  $\lambda$  depende da força iónica. Por outro lado, foi Mayer [66] que provou que  $\mu$  também pode depender da força iónica.

A equação de Pitzer para o coeficiente osmótico da água [51] obtém-se derivando a equação fundamental do modelo de Pitzer, equação (2.68), em ordem a  $W_w$ , obtendo-se a equação (2.71),

$$\phi_w - 1 = \frac{1}{\sum_i m_i} \left\{ I f'(I) - f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j [\lambda_{i,j}(I) + I \lambda'_{i,j}(I)] \right. \\ \left. + 2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{i,j,k} + \dots \right\} \quad (2.71)$$

Derivando a equação (2.68) em ordem a  $m_i$  obtém-se a equação de Pitzer para o coeficiente de actividade da espécie  $i$ ,  $\gamma_i$ , equação (2.72)

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2}{2} f'(I) + 2 \sum_j m_j \lambda_{i,j}(I) + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k m_j m_k \lambda'_{j,k} + 3 \sum_j \sum_k m_j m_k \mu_{i,j,k} + \dots \quad (2.72)$$

onde  $f'(I)$  e  $\lambda'_{i,j}(I)$  são as derivadas de  $f$  e  $\lambda_{i,j}$ , respectivamente, em ordem à força iónica,  $I$ .

Considere-se um electrólito puro do tipo MX com  $\nu_M$  iões de carga positiva  $z_M$  e  $\nu_X$  iões de carga negativa  $z_X$  de forma que  $\nu_M z_M = \nu_X |z_X|$  (princípio da electroneutralidade) e  $\nu = \nu_M + \nu_X$ . Se a molalidade do sal for  $m$ ,  $m_M = \nu_M m$  e  $m_X = \nu_X m$ , tendo em conta a equação (2.71), o coeficiente osmótico molal da água é dado pela equação (2.73)

$$\phi_w - 1 = \frac{1}{\nu m} \{ (I f'(I) - f(I)) + m^2 [2\nu_M \nu_X (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + \nu_M^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + \nu_X^2 (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX})] + m^3 (6\nu_M^2 \nu_X \mu_{MMX} + 6\nu_X^2 \nu_M \mu_{MXX} + 2\nu_M^3 \mu_{MMM} + 2\nu_X^3 \mu_{XXX} + \dots) \} \quad (2.73)$$

e o coeficiente de actividade médio do electrólito, definido por  $\ln \gamma_{\pm} = (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X) / \nu$ , será dado, atendendo à equação (2.72), por

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{|z_M z_X|}{2} f'(I) + \frac{m}{\nu} [2\nu_M \nu_X (2\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + \nu_M^2 (2\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + \nu_X^2 (2\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX})] + \frac{9\nu_M \nu_X m^2}{\nu} (\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MXX}) \quad (2.74)$$

Em virtude das combinações de  $\lambda$  e  $\mu$ , podem deduzir-se as equações (2.75) e (2.76) para o segundo coeficiente de virial, para o coeficiente osmótico e para o coeficiente de actividade, respectivamente [56]:

$$B_{MX}^{\phi} = \lambda_{MX} + I \lambda'_{MX} + (\nu_M / 2\nu_X) (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + (\nu_X / 2\nu_M) (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) \quad (2.75)$$

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX} + (\nu_M / 2\nu_X) (2\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + (\nu_X / 2\nu_M) (2\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) \quad (2.76)$$

O terceiro coeficiente de virial também pode ser expresso pelas equações (2.77) e (2.78) para o coeficiente osmótico e para o coeficiente de actividade, respectivamente [51]:

$$C_{MX}^{\phi} = [3 / (\nu_M \nu_X)^{\frac{1}{2}}] (\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MXX}) \quad (2.77)$$

$$C_{MX}^{\gamma} = [9 / 2 (\nu_M \nu_X)^{\frac{1}{2}}] (\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MXX}) \quad (2.78)$$

Nas equações (2.77) e (2.78) não estão incluídos os termos em  $\mu_{MMM}$  e  $\mu_{XXX}$  porque dizem respeito a interacções triplas entre iões com cargas do mesmo sinal, que, devido às repulsões electrostáticas se encontram muito afastados, tornando estes termos muito pequenos.

As formas dos segundo e terceiro coeficientes de virial,  $B_{MX}^\phi$  e  $C_{MX}^\phi$ , para a energia de Gibbs de excesso são representadas pelas equações (2.79) e (2.80), respectivamente:

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)\lambda_{MM} + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)\lambda_{XX} \quad (2.79)$$

$$C_{MX} = \frac{3}{2} \left( \frac{\mu_{MMX}}{z_M} + \frac{\mu_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.80)$$

Assim, tendo em conta as equações (2.68), (2.79) e (2.80), a energia de Gibbs de excesso para um electrólito puro é dada pela equação (2.81)

$$\frac{G^{Ex}}{W_w RT} = f(I) + m^2(2v_M v_X)[B_{MX} + m(v_M z_M)C_{MX}] \quad (2.81)$$

onde  $B_{MX}$  é representado pela equação (2.82),

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)}g\left(\alpha_1 I^{\frac{1}{2}}\right) + \beta_{MX}^{(2)}g\left(\alpha_2 I^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.82)$$

onde  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são parâmetros empíricos. Para electrólitos com pelo menos um ião com carga de módulo 1, não se considera o termo em  $\alpha_2$  e  $\alpha_1$  toma o valor de  $2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ . Segundo Pitzer e Mayorga [55], para electrólitos de valências superiores deve considerar-se o termo em  $\alpha_2$  e, nestes casos,  $\alpha_1$  terá um valor igual a  $1,4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  e  $\alpha_2$  igual a  $12 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ , valores que se ajustam aos resultados experimentais obtidos com soluções de sulfatos [67].

Considere-se a função  $g(x)$  definida pela equação (2.83)

$$g(x) = 2 \left( \frac{1 - (1+x)e^{-x}}{x^2} \right) \quad (2.83)$$

e a sua derivada em ordem a  $I$ ,  $g'(x)$ , pela equação (2.84)

$$g'(x) = -2 \left( \frac{1 - (1+x + 0,5x^2)e^{-x}}{x^2} \right) \quad (2.84)$$

Derivando a equação (2.82), em ordem a  $I$ , obtém-se a equação (2.85)

$$B'_{MX} = \left[ \beta_{MX}^{(1)} g' \left( \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} \right) + \beta_{MX}^{(2)} g' \left( \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] / I \quad (2.85)$$

Combinando as equações (2.82) e (2.83) com  $x = 2I^{1/2}$ , para sais 1:1, 1:2 e 2:1, a 25 °C, pode escrever-se a equação (2.86) para  $B_{MX}$  em função da força iónica

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \left[ \frac{1 - (1 + 2I^{\frac{1}{2}}) e^{-2I^{1/2}}}{2I} \right] = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} F_2 \quad (2.86)$$

com

$$F_2 = \frac{1 - (1 + 2I^{\frac{1}{2}}) e^{-2I^{1/2}}}{2I} \quad (2.87)$$

Combinando as equações (2.84) e (2.85) com  $x = 2I^{1/2}$ , para sais 1:1, 1:2 e 2:1, a 25 °C, pode escrever-se a equação (2.88) para  $B'_{MX}$  em função da força iónica:

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} F_3 \quad (2.88)$$

com

$$F_3 = - \frac{1 - (1 + 2I^{\frac{1}{2}} + 2I) e^{-2I^{1/2}}}{2I^2} \quad (2.89)$$

Se se considerar

$$f^\phi = \frac{1}{2} \left( f'(I) - \frac{f(I)}{I} \right) \quad (2.90)$$

e

$$B_{MX}^\phi = B_{MX} + I B'_{MX} \quad (2.91)$$

e

$$C_{MX}^\phi = 2 |z_M z_X|^{1/2} C_{MX} \quad (2.92)$$

para o modelo de Pitzer, o coeficiente osmótico pode ser dado pela equação (2.93) [51]

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + m \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^\phi + m^2 \left[ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{\frac{3}{2}}}{\nu} \right] C_{MX}^\phi \quad (2.93)$$

À semelhança do que foi feito para o coeficiente osmótico, Pitzer definiu o coeficiente de actividade médio de um electrólito simples [51] pela equação (2.94)

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^\gamma + m \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^\gamma + m^2 \left[ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{\frac{3}{2}}}{\nu} \right] C_{MX}^\gamma \quad (2.94)$$

onde  $f^\gamma$  é dado pela equação (2.95)

$$f^\gamma = (1/2)f' = -A^\phi F_1 \quad (2.95)$$

com  $F_1$  dado pela equação (2.96)

$$F_1 = \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.96)$$

$B_{MX}^\gamma$  e  $C_{MX}^\gamma$  são dados pelas equações (2.97) e (2.98), respectivamente

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\phi \quad (2.97)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi = 3|z_M z_X|^{1/2} C_{MX} \quad (2.98)$$

### 2.2.5.3 Electrólitos mistos

Quando se trata de electrólitos mistos, Pitzer e Kim [68] verificaram a necessidade de se introduzir na equação (2.68) parâmetros que representassem as interacções entre iões com carga do mesmo sinal ( $\theta_{M,c}$  e  $\theta_{X,a}$ ) e entre dois iões com carga do mesmo sinal e um com carga de sinal contrário ( $\psi_{M,c,a}$  e  $\psi_{c,X,a}$ ). Estes parâmetros, segundo e terceiro coeficientes de virial da mistura, são definidos pelas equações (2.99) a (2.102), onde  $c$  e  $a$  representam catiões e aniões, respectivamente:

$$\theta_{M,c} = \lambda_{M,c} - \frac{z_c}{2z_M} \lambda_{M,M} - \frac{z_M}{2z_c} \lambda_{c,c} \quad (2.99)$$

$$\theta_{X,a} = \lambda_{X,a} - \frac{z_a}{2z_X} \lambda_{X,X} - \frac{z_X}{2z_a} \lambda_{a,a}, \quad (2.100)$$

$$\psi_{M,c,a} = 6\mu_{M,c,a} - \frac{3z_c}{z_M} \mu_{M,c,a} - \frac{3z_M}{z_c} \mu_{c,c,a} \quad (2.101)$$

$$\psi_{c,x,a} = 6\mu_{c,x,a} - \frac{3z_a}{z_x}\mu_{x,a,c} - \frac{3z_x}{z_a}\mu_{a,a,c} \quad (2.102)$$

Os valores destes coeficientes podem ser obtidos a partir de misturas com um ião comum [42]. Os termos correspondentes a interações entre três iões com cargas do mesmo sinal, por serem quantidades muito pequenas, são, normalmente, omitidos, como já foi referido.

Assim, a equação (2.68) deverá ser reescrita de acordo com a equação (2.103):

$$\begin{aligned} \frac{G^{Ex}}{W_w RT} = f(I) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ B_{c,a} + \left( \sum_c m_c z_c \right) C_{c,a} \right] + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( 2\theta_{c,c'} + \sum_a m_a \psi_{c,c',a} \right) \\ + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( 2\theta_{a,a'} + \sum_c m_c \psi_{c,a,a'} \right) \\ + 2 \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{n,c} + 2 \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{n,a} + 2 \sum_{n < n'} \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{n,n'} \\ + \sum_n m_n^2 \lambda_{n,n} \quad (2.103) \end{aligned}$$

onde os somatórios envolvem os catiões  $c$  e  $c'$  e os aniões  $a$  e  $a'$  presentes em solução.

O coeficiente osmótico e os coeficientes de actividade para o catião  $M$  e o anião  $X$  são dados pelas equações (2.104), (2.105) e (2.106), respectivamente:

$$\begin{aligned} (\phi - 1) = \left( \frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[ -\frac{A\phi I^{\frac{3}{2}}}{(1 + bI^{\frac{1}{2}})} + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{c,a}^\phi + ZC_{c,a}] \right. \\ + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( \theta_{c,c'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{c,c',a} \right) + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( \theta_{a,a'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{c,a,a'} \right) \\ + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{n,c} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{n,a} + \sum_{n < n'} \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{n,n'} \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{n,n} \dots \right] \quad (2.104) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{M,a} + ZC_{M,a}) + \sum_c m_c \left( 2\theta_{M,c} + \sum_a m_a \psi_{M,c,a} \right) + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{M,a,a'} \\ + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{c,a} + 2 \sum_n m_n \lambda_{n,M} + \dots \quad (2.105) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{c,X} + ZC_{c,X}) + \sum_a m_a \left( 2\theta_{X,a} + \sum_c m_c \psi_{c,X,a} \right) + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} \psi_{c,c',X} \\ + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{c,a} + 2 \sum_n m_n \lambda_{n,X} + \dots \quad (2.106)$$

onde  $F$  e  $Z$  são representados, respectivamente, pelas equações (2.107) e (2.108)

$$F = f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{c,a} + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} \theta'_{c,c'} + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} \theta'_{a,a'} \quad (2.107)$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (2.108)$$

$B'_{c,a}$  é dado pela equação (2.88) e  $f^\gamma$  é pela equação (2.95) .

O coeficiente de actividade de uma espécie neutra é dado pela equação (2.109) [42]

$$\ln \gamma_n = 2 \left( \sum_c m_c \lambda_{n,c} + \sum_a m_a \lambda_{n,a} + \sum_n m_n \lambda_{n,n'} \right) \quad (2.109)$$

Os coeficientes  $\lambda_{n,c}$  e  $\lambda_{n,a}$  referem-se a interacções entre iões ( $c$  e  $a$ ) e moléculas neutras ( $n$ ) e  $\lambda_{n,n'}$  referem-se a interacções entre moléculas neutras ( $n$  e  $n'$ ).

A partir das equações (2.94), (2.105) e (2.106), pode calcular-se o coeficiente de actividade médio de um electrólito  $MX$ , numa mistura, através da equação (2.110)

$$\ln \gamma_{MX} = |z_M z_X| F + \left( \frac{v_M}{v} \right) \sum_a m_a \left[ 2B_{M,a} + ZC_{M,a} + 2 \left( \frac{v_X}{v_M} \right) \theta_{X,a} \right] \\ + \left( \frac{v_X}{v} \right) \sum_c m_c \left[ 2B_{c,X} + ZC_{c,X} + 2 \left( \frac{v_M}{v_X} \right) \theta_{M,c} \right] \\ + \sum_c \sum_a m_c m_a v^{-1} [2v_M z_M C_{c,a} + v_M \psi_{M,c,a} + v_X \psi_{c,X,a}] + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} \left( \frac{v_X}{v} \right) \psi_{c,c',X} \\ + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} \left( \frac{v_M}{v} \right) \psi_{M,a,a'} + 2 \sum_n m_n (v_M \lambda_{n,M} + v_X \lambda_{n,X}) / v \quad (2.110)$$

## 2.3 Constantes de ionização

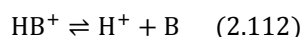
As constantes de ionização permitem-nos conhecer as proporções das diferentes espécies em equilíbrio ácido-base presentes numa solução a um determinado pH e a uma determinada temperatura. Além disso, podem ser importantes na definição da estrutura de novas substâncias. Existem vários trabalhos publicados sobre determinação de constantes de ionização de corantes e factores que a influenciam [69-75]. No entanto, pode considerar-se um número muito reduzido, tendo em conta o elevado número de corantes disponíveis.

Neste trabalho, a expressão “constante de ionização” refere-se à constante que é usada para medir a força relativa de ácidos e bases. Por vezes, utiliza-se esta designação em vez de “constante de dissociação”, expressão que diz respeito a um conjunto muito mais vasto de processos químicos em que ocorre o fenómeno da dissociação [76]. A maior parte das dissociações não são ionizações. Por outro lado, os zwitteriões são ionizados e não são dissociados. Assim, considerar-se-á a designação “constante de ionização” apenas quando há envolvimento de iões hidrogénio e iões hidroxilo.

Brønsted [50] foi o primeiro investigador a mostrar a vantagem de ter a ionização de ácidos e de bases expressos na mesma escala, tal como o pH, que é usado tanto para ácidos como para bases.

A teoria de Brønsted [77] define um ácido como uma substância que pode ionizar-se em solução, dando um ião hidrogénio solvatado, isto é, um protão estabilizado pela interacção com moléculas do solvente. Por outro lado, uma base é uma substância que pode aceitar um ião hidrogénio. Assim, um ácido é um “dador de protões” e uma base um “aceitador de protões”. O processo de ionização implica sempre as duas espécies, dador e aceitador de protões, sendo designados por “par ácido-base conjugados”.

A ionização de um ácido (HA) pode ser representada pela equação (2.111) e a ionização de uma base (B) pela equação (2.112)



e as constantes de ionização estequiométricas,  $K_{ma}$  e  $K_{mb}$ , dadas pelas equações (2.113) e (2.114), respectivamente.

$$K_{ma} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}} \cdot m^0} \quad (2.113)$$

$$K_{mb} = \frac{m_{H^+} \cdot m_B}{m_{HB^+} \cdot m^0} \quad (2.114)$$

onde  $m$  é a molalidade das espécies indicadas em índice e  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Nos estudos sobre constantes de ionização, deve ser usada a molalidade em vez da molaridade, porque, desta forma, se elimina o efeito da variação da temperatura sobre a concentração.

A uma dada temperatura, a constante de ionização termodinâmica está relacionada com a variação de energia livre padrão na reacção e é independente da concentração, mas, na realidade, a aplicação da equação (2.115), conduz a valores de  $pK_m$  ( $pK_m = -\log K_m$ ) que variam com a concentração.

$$pK_m = p(m_{H^+}/m^0) + \log \frac{m_{HA}}{m_{A^-}} \quad (2.115)$$

Estas variações verificam-se para todos os ácidos e bases e são devidas, principalmente, às interacções electrostáticas dos iões presentes na solução. Estas interacções tornam-se mais importantes para forças iónicas mais elevadas, fazendo com que algumas das espécies presentes em solução não tenham um comportamento completamente livre. As “concentrações” destes iões são, portanto, diferentes das concentrações em soluções em que os iões são livres.

As constantes de ionização calculadas com base nas concentrações são constantes estequiométricas ( $K_m$ ). A constante de ionização termodinâmica ( $K$ ), deve ser expressa em função da actividade das espécies envolvidas. Assim, as constantes de ionização de um ácido e de uma base serão expressas pelas equações (2.116) e (2.117), respectivamente.

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot m^0} \quad (2.116)$$

$$K_b = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{HB^+} \cdot m^0} \quad (2.117)$$

onde  $a_i$  ( $a_i = m_i \cdot \gamma_i$ ) é a actividade da espécie indicada em índice. A diluição infinita, a constante de ionização estequiométrica ( $K_m$ ) é numericamente igual à constante de ionização termodinâmica ( $K$ ). O valor de  $pK$ , ( $pK = -\log K$ ), pode ser obtido por extrapolação para molalidade igual a zero.

Tendo em conta a definição de actividade da espécie  $i$ , as constantes de ionização termodinâmicas podem ser obtidas multiplicando a equação (2.113) por  $\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-} / \gamma_{HA}$  e a

equação (2.114) por  $\gamma_{H^+} \cdot \gamma_B / \gamma_{HB^+}$ , onde  $\gamma$  representa o coeficiente de actividade molal da espécie química indicada em índice, obtendo-se as equações (2.118) e (2.119), para a espécie ácida e básica, respectivamente.

$$K_a = \frac{m_{A^-} \cdot m_{H^+} \gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{m_{HA} \cdot m^0 \gamma_{HA}} \quad (2.118)$$

$$K_b = \frac{m_B \cdot m_{H^+} \gamma_B \gamma_{H^+}}{m_{HB^+} \cdot m^0 \gamma_{HB^+}} \quad (2.119)$$

Com base nas equações (2.118) e (2.119), pode escrever-se a equação geral de Henderson-Hasselbalch [78] equação (2.120)

$$\text{pH} = \text{p}K + \log \frac{m_b \gamma_b}{m_a \gamma_a} \quad (2.120)$$

onde  $\text{pH} = -\log (m_{H^+} \gamma_{H^+} / m^0)$ , e  $m_b$ ,  $\gamma_b$ ,  $m_a$ ,  $\gamma_a$  são as molalidades e coeficientes de actividade na escala molal da base e do ácido conjugados, respectivamente. As constantes de ionização podem ser determinadas usando vários métodos, sendo o mais usado o método potenciométrico. No entanto, existem situações em que a aplicação deste método não é possível, nomeadamente quando é necessário trabalhar com soluções com valores de pH muito baixos ou muito altos. Nestes casos, geralmente, escolhe-se a espectrofotometria [71,79]. Para se poder aplicar este método, é importante que as duas espécies, protonada e não protonada, possam ser isoladas e observadas independentemente uma da outra. O valor de  $\text{p}K_m$  é calculado com base nas proporções destas duas espécies, numa determinada gama de pH. Este método é particularmente recomendado para compostos muito pouco solúveis, pois pode-se trabalhar com concentrações muito baixas, e para compostos cuja constante de ionização é muito alta ou muito baixa [76]. É importante que as duas espécies, protonada e não protonada, sejam diferentes no que respeita ao comprimento de onda de absorção máxima ou quanto ao valor máximo de absorção. A situação ideal será aquela em que se verificam as duas condições.

Conjugando a equação (2.120) com a Lei de Lambert-Beer, equação (2.121)

$$A_i = \varepsilon_i l m_i \gamma_i \quad (2.121)$$

na qual  $A_i$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $m_i$  e  $\gamma_i$  correspondem, respectivamente, à absorvência, à absorvidade molal, à molalidade e ao coeficiente de actividade da espécie  $i$  e  $l$  ao percurso óptico, e a Lei da Aditividade de Lambert-Beer, equação (2.122)

$$A = A_b + A_a = \varepsilon_b l m_b \gamma_b + \varepsilon_a l m_a \gamma_a \quad (2.122)$$

onde os índices  $a$  e  $b$  se referem ao ácido e base conjugados, respectivamente, obtém-se a equação (2.123)

$$pK_a = \text{pH} - \log \frac{A_a - A}{A - A_b} \quad (2.123)$$

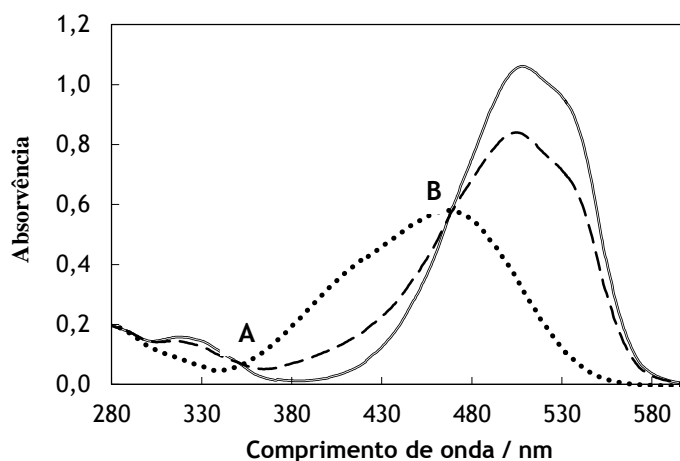
Através da equação (2.123) obtêm-se valores de  $pK_a$  mistos, uma vez que são determinados usando o valor de  $\text{pH}$ , grandeza termodinâmica, e a razão  $(A_a - A)/(A - A_b)$ , que só depende da molalidade. Pode-se transformar esta constante mista numa constante estequiométrica se se usar a grandeza  $p(m_{\text{H}^+}/m^0)$  em vez de  $\text{pH}$ , obtendo-se a equação (2.124)

$$pK_m = p(m_{\text{H}^+}/m^0) - \log \frac{A_a - A}{A - A_b} \quad (2.124)$$

Para os compostos estudados, as soluções *stock* devem ter uma molalidade com uma ordem de grandeza  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  e as soluções mais diluídas uma molalidade com uma ordem de grandeza de  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Desta forma, é garantido que todo o composto se dissolve e, ao mesmo tempo, se evita a formação de agregados [2] e desvios à Lei de Lambert-Beer [80].

A concentrações elevadas, normalmente maiores do que 0,01 M, as pequenas distâncias entre os iões ou as moléculas da espécie absorvente fazem com que cada partícula afecte a distribuição de carga das partículas suas vizinhas. Esta interacção pode alterar a sua capacidade para absorver radiação de um determinado comprimento de onda. Uma vez que a extensão da interacção depende da concentração, a ocorrência deste fenómeno causa desvios na relação linear entre a absorvência e a concentração. Nas soluções com baixas concentrações de analito mas elevadas concentrações de electrólito pode ocorrer o mesmo fenómeno. Nos casos em que a espécie absorvente pode participar em fenómenos de associação, dissociação ou reacção com o solvente os desvios também se verificam [81].

A pesquisa dos espectros puros das espécies protonada e não protonada é feita usando soluções do composto, com a mesma concentração, em ácido clorídrico, hidróxido de sódio e água. Quando os espectros de, pelo menos, duas soluções com diferentes valores de  $\text{pH}$  coincidem, pode considerar-se que, naquelas soluções, só está presente uma espécie. Assim, poder-se-á usar qualquer uma das soluções como referência para aquela espécie. Os valores de  $\text{pH}$  que garantem a presença das duas espécies em equilíbrio também são determinados por tentativa, comparando os espectros puros das espécies protonada e não protonada com os da solução em que, supostamente, o equilíbrio está presente. Quando se comparam estes três espectros, verifica-se a existência de um ou mais pontos isobésticos, denotando a presença de equilíbrios entre as espécies presentes em solução, como se mostra na Figura 2.2.



**Figura 2.2** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo  $2 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup> com diferentes valores de pH: pH 0,89 (-) [espectro da espécie protonada]; pH 3,20 (---) [espectro das espécies protonada e não protonada em equilíbrio]; pH 6,44 (···) [espectro da espécie não protonada].

Nesta figura observam-se dois pontos isobstéticos, A e B, denotando a presença de dois equilíbrios entre as espécies protonada e não protonada (ácido - base) e dois tautómeros correspondentes à espécie protonada. O ponto isobstético, ponto em que os espectros de absorção das duas espécies puras se cruzam, será também o ponto onde todos os espectros de absorção de soluções do mesmo composto, a diferentes valores de pH se cruzarão. Um ponto isobstético surge quando, a um determinado comprimento de onda, a absorvência molar de uma espécie pura é igual à da outra espécie também pura [81]. Se a absorvência, a um dado comprimento de onda, é a mesma, sendo a concentração também igual, significa que as absorvências das duas espécies também o são. Assim, num ponto isobstético pode considerar-se a relação traduzida pela equação (2.125)

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l (m_a + m_b) \quad (2.125)$$

Um ponto isobstético aparece quando  $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_{\lambda}$  e  $(m_a + m_b)$  é constante [81]. A existência de um ponto isobstético é uma condição necessária (embora não suficiente) para provar que existem na solução apenas duas espécies absorventes em equilíbrio com bandas de absorção sobrepostas. Se todas as espécies seguirem a lei de Lambert-Beer, os espectros cruzam-se [82]. A determinação das absorvências das soluções utilizadas é efectuada a um determinado comprimento de onda, chamado comprimento de onda analítico. O comprimento de onda analítico ideal é aquele em que uma espécie absorve fortemente e a outra não absorve. Não se verificando estas condições, deve optar-se por escolher o comprimento de onda em que a diferença entre a absorvência da espécie protonada e a absorvência da espécie não protonada é maior [76].

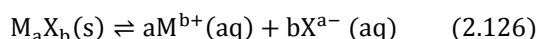
## 2.4 Solubilidade

O estudo de equilíbrio de fases é muito importante em muitas aplicações industriais [83], em particular, o conhecimento das solubilidades é indispensável para a definição de processos de separação, cristalização e purificação [84]. Também pode ser importante para estudos que relacionem a solubilidade com o raio iónico [85] e para calcular produtos de solubilidade ou constantes de associação de pares iónicos [86,87].

A solubilidade é uma propriedade física que tem sido amplamente estudada. Têm sido desenvolvidos e aplicados vários métodos para a determinação de solubilidade em solução aquosa que se têm demonstrado adequados [88-92].

À semelhança de outras propriedades, os dados relativos à solubilidade de corantes são bastante escassos, em particular a solubilidade em solução aquosa [26]. É muito difícil medir a solubilidade de alguns corantes, especialmente em água, uma vez que em concentrações elevadas muitos deles formam vários tipos de agregados. Além disso, a dificuldade da sua purificação leva a que se utilize o corante impuro nos ensaios de solubilidade. A presença destas substâncias na solução saturada pode afectar significativamente as determinações efectuadas, facto verificado por Kubota *et al.* [93], em particular se as impurezas são mais solúveis do que o corante. Desta forma, a solubilidade do corante pode ser função da quantidade de corante usado em excesso, tal como verificado para a benzopurpurina por Ostwald e Walter, em 1936 [94]. A presença de grupos sulfónicos hidrofílicos nas moléculas de corante faz com que eles apresentem grande tendência para se hidratarem, contribuindo as moléculas de água de hidratação para falsear os valores reais da solubilidade, uma vez que influenciam a massa real de corante determinada [26].

A solubilidade é a concentração máxima de soluto em equilíbrio com a fase sólida, a uma dada temperatura. Para um sal do tipo  $M_aX_b$ , onde M é o catião, X o anião e a e b o número de catiões e aniões por molécula, respectivamente, o equilíbrio entre a fase sólida e os iões em solução é representado pela equação (2.126)



Com base nesta equação, define-se produto de solubilidade termodinâmico,  $K_S$ , pela equação (2.127).

$$K_S = (m_{M^{b+}})^a \cdot (m_{X^{a-}})^b \cdot (\gamma_{M^{b+}})^a \cdot (\gamma_{X^{a-}})^b \quad (2.127)$$

onde  $m_{M^{b+}}$ ,  $\gamma_{M^{b+}}$ ,  $m_{X^{a-}}$  e  $\gamma_{X^{a-}}$  são as molalidades e os coeficientes de actividade na escala molal das espécies  $M^{b+}$  e  $X^{a-}$ , respectivamente. No caso em que  $a = b = 1$ , as molalidades dos iões presentes são iguais a  $s/M$ , onde  $s$  é a solubilidade do sal, expressa em  $g_{\text{corante(puro)}}/kg_{\text{solvente}}$  e  $M$  a massa molar do corante expressa em  $g \cdot mol^{-1}$ . Assim,  $K_S$  pode ser representado pela equação (2.128).

$$K_S = (s/M)^2 \cdot (\gamma_{M^{a+}}) \cdot (\gamma_{X^{a-}}) \quad (2.128)$$

Na situação em que existem iões comuns, o produto de solubilidade termodinâmico,  $K_S$ , é dado pela equação (2.129).

$$K_S = (s'/M + m'_{M^{b+}})^a \cdot (s'/M + m'_{X^{a-}})^b \cdot (\gamma'_{M^{b+}})^a \cdot (\gamma'_{X^{a-}})^b \quad (2.129)$$

Neste caso,  $s'$  é a solubilidade do sal, expressa em  $g_{\text{corante(puro)}}/kg_{\text{solvente}}$ ,  $m'_{M^{b+}}$  e  $m'_{X^{a-}}$  são as molalidades dos iões comuns e  $\gamma'_{M^{b+}}$  e  $\gamma'_{X^{a-}}$  os coeficientes de actividade na escala molal.

Existem vários métodos para a determinação de solubilidade. No entanto, todos incluem três etapas: equilíbrio; separação; quantificação. A primeira fase consiste em dissolver o corante no solvente até se obter uma solução saturada (com concentração constante), a uma determinada temperatura. Na segunda fase, separa-se uma porção da solução saturada do sólido presente no equilíbrio. Este processo deve ser efectuado sem que o equilíbrio seja perturbado. A técnica mais usada para a separação é a filtração [26]. A escolha dos filtros a usar deve ter em conta vários aspectos, tais como o tamanho das partículas do corante, a temperatura, a quantidade de filtrado que se pretende, etc. O filtro deve ser inerte e não deve adsorver uma quantidade de corante que possa ser significativa [26]. Para evitar situações em que o fenómeno da adsorção do soluto possa influenciar o valor da solubilidade, deve fazer-se passar várias porções da solução saturada pelo filtro antes de ser recolhida a porção para a amostra [95].

Apesar de a água ser o solvente mais amplamente utilizado, ela não é um bom solvente para todas as substâncias. Tendo em conta o tipo de interacções moleculares, os solventes podem ser classificados em três classes fundamentais [96]: prótico polar (ex. água, etanol, ácido acético); aprótico dipolar (ex. nitrobenzeno, acetoneitrilo); aprótico apolar (ex. hexano, benzeno).

Nos solventes próticos polares as moléculas interagem formando fortes ligações por pontes de hidrogénio. Para dissolver o soluto, devem ser quebradas essas ligações e serem substituídas por ligações com força semelhante. Assim, o soluto deve ser capaz de formar ligações por pontes de hidrogénio com o solvente ou ser suficientemente básico para receber um ião

hidrogénio para formar a ligação. Se o soluto é aprótico e não básico não pode formar ligações fortes com este tipo de solventes e, então, a sua solubilidade será muito baixa.

Nos solventes apróticos dipolares, as moléculas interagem por interações do tipo dipolo-dipolo. Se o soluto for também aprótico e dipolar, pode facilmente interagir com as moléculas do solvente, estabelecendo interações semelhantes às dipolo-dipolo. Se o soluto for apolar, não se dissolverá nestes solventes. Os solutos próticos também se dissolvem em solventes apróticos dipolares básicos porque se estabelecem fortes ligações por pontes de hidrogénio.

Nos solventes apróticos apolares, as moléculas interagem através de forças fracas de Van der Waals. Os solutos apolares dissolvem-se facilmente nestes solventes porque entre as moléculas do soluto e do solvente podem facilmente estabelecer-se interações do mesmo tipo. Os solutos dipolares próticos têm fraca solubilidade nestes solventes, excepto nos casos em que se formam complexos apolares.

Uma grande parte dos corantes é pouco solúvel em água. No caso do alaranjado de metilo, a solubilidade em água é fortemente influenciada pela presença do grupo  $\text{SO}_3^-$  [97], que, mesmo em meio ácido não se encontra ligado ao ião hidrogénio [98].

De um modo geral, a solubilidade de um soluto num determinado solvente aumenta com a temperatura. Muitas equações têm sido propostas para traduzirem a relação entre a solubilidade e a temperatura, mas não foi encontrada uma que se possa aplicar em todas as situações. Uma das expressões mais usadas para traduzir a influência da temperatura na solubilidade é do tipo da equação (2.130) [96].

$$S = A + Bt + Ct^2 + \dots \quad (2.130)$$

onde  $t$  é a temperatura, em °C, e  $S$  a solubilidade, expressa em qualquer unidade conveniente.  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ... são constantes que dependem das unidades usadas.



## Capítulo 3

---



## 3. Parte experimental

### 3.1 Reagentes

### 3.2 Constantes de ionização

### 3.3 Solubilidade

## 3.1 Reagentes

Neste trabalho, estudaram-se algumas propriedades dos corantes Alaranjado de Metilo (*Acid Orange 52*, AO52), *Acid Orange 7* (AO7) e *Acid Orange 8* (AO8), cujas características se apresentam na Tabela 3.1 [99,100]. Na mesma tabela, apresentam-se também as características dos restantes reagentes utilizados.

Tabela 3.1 Características dos reagentes usados.

	<i>Acid Orange 52</i>	<i>Acid Orange 7</i>	<i>Acid Orange 8</i>	
Fórmula química	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	
Massa molar/(g·mol <sup>-1</sup> )	327,33	350,32	364,35	
CAS number	547-58-0	633-96-5	5850-86-2	
Colour index number	13025	15510	15575	
Impurezas /(m/m)	15	15	35	
λ <sub>max</sub> /nm	505	483	490	

	Ácido Clorídrico	Hidróxido de Sódio	Cloreto de Sódio	Sulfato de Sódio
Fórmula química	HCl	NaOH	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Massa molar/(g·mol <sup>-1</sup> )	36,46	40,00	58,44	142,04
CAS number	7647-01-0	1310-73-2	7647-14-5	7757-82-6
Forma	Solução padrão (ampola)	Solução padrão (ampola)	Sólido	Sólido
Pureza	--	--	p.a.	p.a.
Marca	Fixanal, Fluka	Titrisol, Merck	Merck	Merck

## 3.2 Constantes de ionização

A determinação das constantes de ionização foi feita por espectrofotometria, uma vez que este é o método ideal quando a substância é pouco solúvel ou quando os valores de  $pK_a$  são particularmente baixos ou altos [76]. O método depende directamente da razão entre as molalidades da espécie protonada e da espécie não protonada, determinada em soluções tampão [101] e baseia-se nas seguintes operações:

- preparação de uma solução *stock* e subseqüentes diluições em tampões apropriados;
- procura do espectro das duas espécies puras (protonada e não protonada);
- escolha do comprimento de onda analítico;
- definição de um intervalo de valores de pH das soluções que garanta a presença das espécies protonada e não protonada em equilíbrio;
- realização das leituras de absorvência ( $\lambda = \lambda_{\text{analítico}}$ ) e determinação do valor de  $pK_a$ .

Quando se utiliza este método, as fontes de erro mais frequentes relacionam-se com os seguintes aspectos [76]:

- controlo de temperatura;
- controlo da concentração das soluções;
- controlo da qualidade das células utilizadas.

A concentração do corante tem de ser igual em todas as soluções usadas na mesma série de determinações. Optou-se por usar a molalidade para a concentração das soluções, porque, não dependendo da temperatura, esta grandeza tem vantagens relativamente à molaridade [76].

Através da realização dos espectros de absorção de várias soluções de corante com diferentes valores de pH, definiu-se um intervalo de valores de pH que garante que na solução estão presentes, em equilíbrio, as espécies protonada e não protonada. Os intervalos de pH encontrados foram  $3 < \text{pH} < 4$ , para o *acid orange 52*,  $10,5 < \text{pH} < 11,5$ , para o *acid orange 7*, e  $11 < \text{pH} < 12$  para o *acid Orange 8*. Assim, considerou-se, para cada corante, um valor de pH acima do qual apenas existem em solução as espécies não protonadas ( $\text{pH} > 6$ , para o AO52,  $\text{pH} > 12$ , para o AO7, e  $\text{pH} > 13$ , para o AO8) e outro valor de pH abaixo do qual só existem as espécies protonadas ( $\text{pH} < 2$ , para o AO52,  $\text{pH} < 7$ , para o AO7 e para o AO8). Comparando os espectros das soluções em que só existem as espécies protonadas com os espectros em que só existem as espécies não protonadas, foram definidos os comprimentos de onda aos quais se fizeram as leituras de absorvência (comprimento de onda analítico). Para os três corantes foi

escolhido o comprimento de onda em que se verificou uma maior diferença entre as absorvências das espécies protonada e não protonada [76]. Assim, as leituras foram efectuadas a  $\lambda = 530$  nm, para o AO52, a  $\lambda = 485$  nm, para o AO7, e  $\lambda = 490$  nm, para o AO8.

O pH das soluções foi controlado através da utilização de soluções tampão [101]. O pH das soluções em que existem as espécies protonada e não protonada em equilíbrio foi controlado com soluções de HCl preparadas com Fixanal, Fluka (ampolas), no caso do AO52, e soluções de NaOH preparadas com solução padrão Titrisol, Merck (ampolas), para os outros dois corantes.

Todas as soluções de AO52 usadas nas determinações espectrofotométricas foram obtidas, por diluição, a partir de uma solução *stock* de alaranjado de metilo com a concentração  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·kg<sup>-1</sup>, preparada com alaranjado de metilo (AO52, *Orange III*, NaC<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 4'-dimetilaminoazobenzeno-4-sulfonato de sódio), com grau de pureza 85 %, da marca Sigma-Aldrich. A concentração das soluções analisadas foi de, aproximadamente,  $2 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup> para evitar a formação de agregados [102-104] e verificar-se a Lei de Lambert-Beer. Neste caso, como se trabalhou com soluções com forças iónicas até 2,1 mol·kg<sup>-1</sup>, e como a possibilidade de agregação aumenta com o aumento da força iónica [105] confirmou-se que na gama de valores usados, 0,001-2,1 mol·kg<sup>-1</sup>, a absorvência e a concentração variavam linearmente.

As soluções de AO7 usadas nas determinações espectrofotométricas foram obtidas a partir de uma solução *stock* de AO7 com a concentração  $2 \cdot 10^{-4}$  mol·kg<sup>-1</sup>, preparada com *acid orange 7* (AO7, *Orange II*, 4-(2-hidroxi-1-naftilazo)benzenosulfonato de sódio, NaC<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S), com grau de pureza 85 %, da marca Sigma-Aldrich. A concentração das soluções analisadas foi de, aproximadamente,  $4 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup> para evitar que fenómenos relacionados com a agregação do corante pudessem afectar os resultados. Neste caso, como se trabalhou com soluções com forças iónicas até 2 mol·kg<sup>-1</sup>, também se confirmou a linearidade entre absorvência e a concentração, na gama de forças iónicas usadas, 0,001-2 mol·kg<sup>-1</sup>.

No caso do AO8, as soluções foram preparadas com *acid orange 8* (AO8, 4-(2-hidroxi-1-naftilazo)-3-metilbenzenosulfonato de sódio, NaC<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) com grau de pureza 65 %, da marca Sigma-Aldrich. As concentrações, quer da solução *stock*, quer das soluções diluídas foram iguais às do AO7. Com AO8, a gama de forças iónicas usadas foi 0,002-0,25 mol·kg<sup>-1</sup>.

Todas as soluções foram preparadas com água pura, de resistividade 18 MΩ·cm, obtida num aparelho Milli-Q<sub>185</sub> Plus, Millipore. Nos casos em que se trabalhou com soluções alcalinas, a água foi previamente fervida e arrefecida ao abrigo do ar. A medição das massas foi efectuada numa balança analítica Mettler AE 260 DeltaRange.

O cloreto de sódio p.a. e sulfato de sódio p.a., da marca Merck, usados no controlo da força iónica, foram previamente secos durante uma noite, a 110 °C, e depois arrefecidos e guardados num excicador.

Os valores de pH foram medidos, usando um medidor de pH, Metrohm 605, com eléctrodo de vidro combinado Metrohm 6.0262.100, calibrado com as soluções tampão hidrogenofalato de potássio, 0,05 mol·kg<sup>-1</sup> e hidrogenofosfato de sódio, 0,025 mol·kg<sup>-1</sup> + dihidrogenofostado de potássio 0,025 mol·kg<sup>-1</sup>, a todas as temperaturas de trabalho [106].

As medições da absorvência foram feitas através de um espectrofotómetro UV-Visível Helios  $\gamma$  equipado com tambor termostatizado. Usaram-se células de quartzo com percurso óptico de 10 mm. A temperatura foi controlada, com uma variação inferior a  $\pm 0,05$  °C, por meio de um termóstato, Grant LTD 20 (-30 °C - 100 °C), e um termómetro digital Hart Scientific 1502. Os dados foram automaticamente transferidos para um computador no qual se instalou o *software* Thermo VISIONpro, versão 4.1, que permite a recolha e tratamento de dados espectrofotométricos.

### 3.3 Solubilidade

O método usado para determinação da solubilidade foi o 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 [96].

Numa célula de vidro de paredes duplas, colocou-se o solvente e o soluto em excesso de modo a obter-se uma suspensão. A célula, munida de um termómetro e de um agitador, foi ligada a num banho termostatizado, onde permaneceu até se atingir o equilíbrio entre a fase sólida e a solução. O tempo necessário para se atingir o equilíbrio é específico para cada sistema e é determinado empiricamente. A temperatura da célula foi controlada por intermédio do banho termostatizado, fazendo circular água na camisa da célula. Após atingido o equilíbrio, desligou-se a agitação, mantendo a temperatura do sistema, o que permitiu que os cristais ainda existentes se depositassem. Passado o tempo de repouso, também específico para cada sistema, retirou-se 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. Ao mesmo tempo que se retirou a amostra, esta foi filtrada para que fossem removidas pequenas partículas que eventualmente existissem em suspensão na solução saturada. O facto de a temperatura não ser muito superior à temperatura de equilíbrio está relacionado com a

possibilidade de estas partículas se poderem dissolver aquando da recolha. A amostra foi pesada e imediatamente diluída com uma massa previamente determinada de solvente, de modo a evitar a precipitação de sólido, por arrefecimento. A concentração do soluto foi posteriormente determinada através de uma análise quantitativa adequada, neste caso, análise espectrofotométrica.

A recolha da amostra da solução saturada, para a realização da análise quantitativa, pode constituir 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 e se, pelo contrário, alguns microcristais dispersos na solução forem aspirados obtém-se uma solução, cuja concentração será superior à concentração de equilíbrio.

Foram realizados ensaios, usando a água como solvente (sistema binário) e com sistemas aquosos ternários onde se fez variar a força iónica através da utilização de cloreto de sódio (NaCl) ( $m_{\text{NaCl}}=0,097$  mol/kg,  $m_{\text{NaCl}}=0,498$  mol/kg e  $m_{\text{NaCl}}=0,990$  mol/kg), no caso do alaranjado de metilo. Com o AO8, apenas foram realizados ensaios em sistema binário, com a água como solvente. As leituras de absorvência foram efectuadas no comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda = 468$  nm, no caso do AO52 e  $\lambda = 488$  nm, no caso do AO8).

Relativamente ao tempo de agitação, inicialmente, as soluções ficaram em agitação durante 4 horas mas, tendo-se verificado que o equilíbrio ainda não tinha sido totalmente atingido, decidiu manter-se a agitação durante 12 horas.

A recolha das amostras começou por ser feita após as 12 horas de agitação e 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-se a analisar as amostras no 2º e 3º dias de repouso,  $t_{\text{repouso}}=2$  dias e  $t_{\text{repouso}}=3$  dias, respectivamente. Também foram recolhidas amostras com 4 e 5 dias de repouso, mas não se verificou variação da concentração, podendo-se concluir que a solução já se encontrava saturada e em equilíbrio no 3º dia de repouso.

Nos ensaios correspondentes ao sistema ternário (AO52+NaCl+H<sub>2</sub>O), onde  $m_{\text{NaCl}}=0,498$  mol/kg e  $m_{\text{NaCl}}=0,990$  mol/kg, a gama de temperatura estudada foi de 25 a 60 °C. Para temperaturas inferiores a 25 °C, foi difícil a reprodutibilidade dos resultados.

Para cada temperatura, foram retiradas 3 amostras diferentes, diluídas aproximadamente 1000 vezes. Lidas as absorvências destas soluções, foram determinadas as concentrações de corante, usando uma curva de calibração previamente definida. A concentração da solução saturada foi calculada, tendo em conta a diluição efectuada.

As soluções de alaranjado de metilo, usadas na realização dos espectros de absorção e elaboração de curvas de calibração, foram preparadas a partir de uma solução *stock* de concentração 100 mg/kg, por diluição com água pura, de resistividade 18 M $\Omega$ -cm, obtida num aparelho Milli-Q<sub>185</sub> Plus, Millipore. Utilizou-se cloreto de sódio p.a., Merck, para variar a força iónica. A partir dos espectros de absorção, numa banda de comprimentos de onda de 200 a 600 nm, de soluções com concentrações entre 0,001 g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub> e 0,05 g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>, definiu-se o comprimento de onda ao qual se mediram as absorvências ( $\lambda = 468$  nm). Pelas curvas de calibração, verificou-se que para concentrações superiores a 0,03 g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub> não se verificava a Lei de Lambert-Beer. Nos ensaios com AO8, os desvios à Lei de Lambert-Beer começaram a verificar-se para concentrações superiores a 0,040 g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>.

Na Figura 3.1, apresenta-se o esquema da montagem utilizada para aplicação do método escolhido.

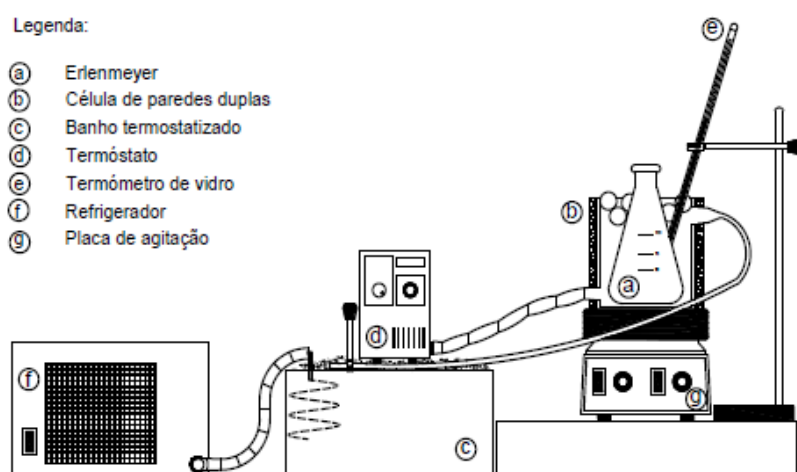


Figura 3.1 Montagem experimental usada para determinação da solubilidade.

Prepararam-se suspensões 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, verificada no termómetro (e), e mantida constante ( $\pm 0,1$  °C) através da circulação de água proveniente do banho termostaticado (c), controlado por um termóstato Grant (d). Para se estabelecer o equilíbrio a temperaturas inferiores à temperatura ambiente, usou-se um refrigerador Grant, C2G (f). Colocaram-se esferas de PVC no banho termostaticado para evitar perdas energéticas e de água por evaporação. O sistema foi mantido em agitação, através de um agitador magnético com auxílio de uma placa de agitação Velp Científica (g), para garantir o contacto entre as partículas do sólido e a solução, durante o tempo suficiente para se atingir o equilíbrio à temperatura considerada, aproximadamente 12 horas. Após o período

de agitação, deixou-se em repouso durante três dias, à mesma temperatura, para que o soluto em excesso se depositasse. Após este tempo ( $t_{\text{repouso}}$ ), foram retiradas três amostras da solução saturada para três balões de 100 mL, cujas massas foram previamente determinadas, usando uma balança analítica Mettler PM2000. Esta operação foi efectuada usando uma seringa e um filtro SPARTAN 30 / 0,45 RC Whatman. O filtro e a seringa foram mantidos, numa estufa, a uma temperatura superior à de trabalho para evitar que, por arrefecimento, o corante precipitasse. A amostra foi colocada em balões, sendo a massa do conjunto (balão+corante+água) também determinada. O teor de corante presente nas amostras recolhidas foi obtido através das absorvências das soluções diluídas lidas num espectrofotómetro de ultravioleta-visível UNiCAM He $\lambda$ ios- $\alpha$  UV/VIS, ao comprimento de onda previamente estabelecido. Tendo em conta as diluições efectuadas, determinou-se a concentração de corante, expressa em  $g_{\text{corante}} / kg_{\text{solvente}}$ . Estando as soluções de corante, nas células termostalizadas, a uma dada temperatura, esta concentração de corante corresponde ao valor da solubilidade a essa mesma temperatura.



## Capítulo 4

---



## 4. Corante C.I. Acid Orange 52

- 4.1 Introdução
- 4.2 Comportamento ácido-base
- 4.3 Tautomerismo ião ammonium / ião azonium
- 4.4 Ionização em água
- 4.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio
  - 4.5.1 Modelo empírico
  - 4.5.2 Aplicação do modelo de Pitzer
- 4.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados com valores publicados
- 4.7 Solubilidade
  - 4.7.1 Curva de calibração
  - 4.7.2 Solubilidade em água
  - 4.7.3 Solubilidade em soluções de cloreto de sódio
  - 4.7.4 Aplicação do modelo de Pitzer

### 4.1 Introdução

O alaranjado de metilo é um composto azo amplamente usado como indicador em titulações ácido forte - base fraca [107] e também como corante em várias indústrias. As suas cores fazem dele um corante muito usado nas indústrias têxtil e fotográfica [102]. As suas propriedades têm sido estudadas desde há vários anos, quer em soluções aquosas, quer em misturas de solventes orgânicos [108]. Em solução aquosa, a molécula de alaranjado de metilo pode adoptar várias estruturas, dependendo do pH da solução [108]. Os rearranjos estruturais, e conseqüente mudança de cor, resultam da forma como os electrões se distribuem na molécula quando a esta se ligam ou desligam iões hidrogénio [109]. Quando se introduzem iões hidrogénio na solução, e eles se ligam ao átomo de azoto do grupo azo, a carga positiva distribui-se pelo átomo de azoto do extremo da molécula [109]. Vários trabalhos têm sido levados a cabo no sentido de se perceber qual a posição em que o protão se liga quando ocorre a protonação. Estes estudos mostram que o protão pode ligar-se a um dos átomos de azoto do grupo azo e também ao átomo de azoto do grupo dimetilamino. Segundo Oakes e Gratton [110], o grupo dimetilamino tem fraca afinidade para protões, apresentando um valor de  $pK_a$  próximo de 2. Verifica-se esta situação quando o valor de pH da solução é muito baixo [2,110], existindo trabalhos que concluem que se liga preferencialmente ao azoto da posição *beta* na ligação azo [111,112].

A existência de um equilíbrio tautomérico entre a espécie formada pela ligação do protão no átomo de azoto da ligação azo, ião *azonium*, e a espécie formada pela ligação do protão no átomo de azoto do grupo diamino, ião *ammonium*, tem sido objecto de estudo de vários investigadores [113-117], havendo valores determinados para a respectiva constante de equilíbrio. No entanto, segundo Boily and Seward [111], a importância do ião *ammonium* é muito pequena quando comparada com a dos iões *azonium*, que existem numa maior percentagem na solução. Existem vários factores que influenciam o equilíbrio tautomérico, tais como o pH [117] e a temperatura [113].

A Figura 4.1 mostra os vários equilíbrios que se estabelecem entre as espécies do alaranjado de metilo, em solução aquosa. Os equilíbrios 1 e 2 são equilíbrios ácido-base e o equilíbrio 3 é um equilíbrio tautomérico.

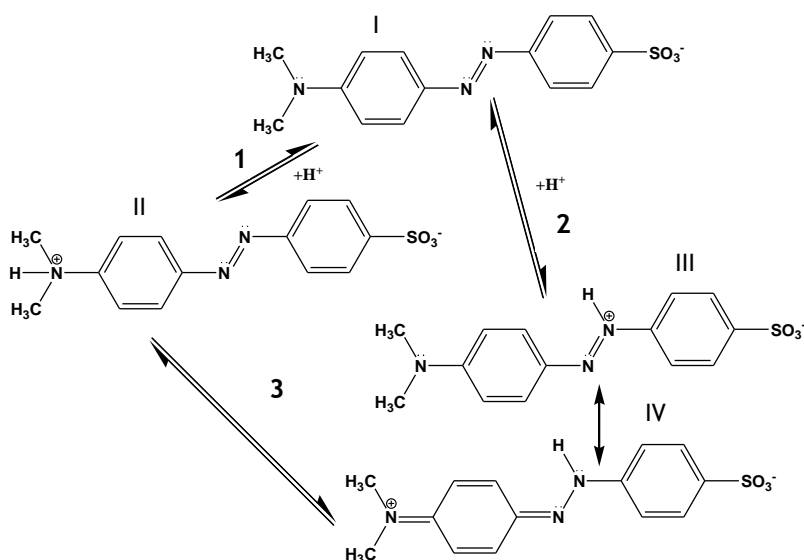


Figura 4.1 Espécies presentes numa solução aquosa de alaranjado de metilo

A presença de isomerismo *cis-trans*, sob determinadas condições, também é uma possibilidade a ter em conta. O alaranjado de metilo pode sofrer fotoisomerização entre as formas *cis* e *trans*, [107,118], sendo que na forma não protonada, este tipo de isomerização é dificultado pela ligação dupla do grupo azo que actua como uma barreira. À medida que o pH baixa, a sua forma protonada existe como um híbrido de ressonância entre as estruturas *azonium*, Figura 4.1-III, e quinina diimina, Figura 4.1-IV, podendo esta exibir isomerismo *cis-trans*, já que a barreira à isomerização se torna muito menor devido ao facto de o carácter de ligação dupla do grupo azo diminuir significativamente e, assim, ser favorecido o mecanismo de rotação em torno da ligação N-N do grupo azo [119]. Azuki *et al* [118] justificam este facto admitindo a existência de um estado de transição em que o átomo de azoto protonado muda de estado de hidridização,  $sp^2$ - $sp^3$ - $sp^2$ , durante a isomerização *cis-trans*. A forma *trans* é

consideravelmente mais estável do que a forma *cis*, o que conduz a uma percentagem do isómero *cis* muito menor do que a do isómero *trans*. Por esta razão, muitas vezes só se considera este último [113].

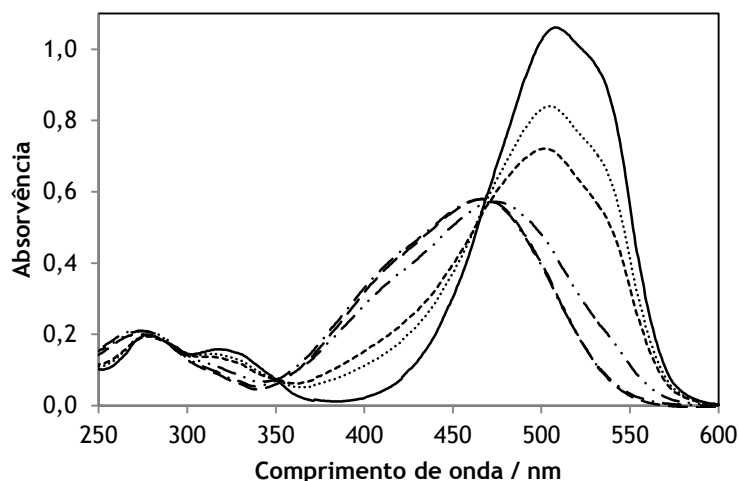
As interações entre as moléculas de corante e entre o corante e outras espécies presentes em solução têm uma grande importância em todos os processos em que este composto intervém. As forças responsáveis por tais interações podem conduzir à formação de agregados contendo centenas de moléculas [79,120]. A agregação dos corantes em solução depende de vários factores, tais como a sua estrutura, a concentração, o valor de pH, a natureza do meio e a presença de iões estranhos. Iyer e Singh [121] verificaram que nos corantes com grupos sulfónicos, as interações hidrofóbicas têm um papel muito importante na agregação do corante, tal como a presença de iões positivos em solução. Kendrick e Gilkerson [102] verificaram que a formação de dímeros em soluções aquosas de alaranjado de metilo provoca um desvio no máximo de absorção para  $\sim 450$  nm.

Nas soluções de alaranjado de metilo, a formação de agregados moleculares é favorecida em meio ácido [107,122], embora, segundo De Vijlder, não haja agregação em meio ácido para concentrações inferiores a 0,1 mM [123].

A agregação, em geral, aumenta com a concentração do corante e com a força iónica, mas diminui com a temperatura e com a adição de solventes orgânicos [105]. A adição de grupos solubilizantes também diminui a possibilidade de agregação. No entanto, a adição de grupos alquila de cadeia longa aumenta essa possibilidade, uma vez que tornam mais fortes as interações hidrofóbicas na solução [79].

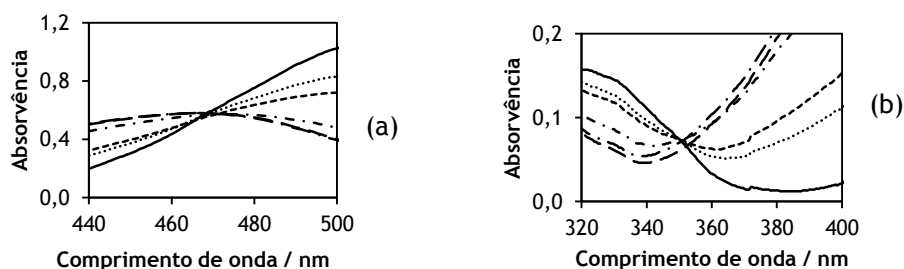
## 4.2 Comportamento ácido-base

A influência do pH no equilíbrio ácido-base pode ser verificada através do espectro de absorção obtido com soluções de alaranjado de metilo,  $2,0 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>, preparadas com soluções tampão [101] de vários valores de pH, entre 250 e 600 nm. Os espectros de absorção do corante nos diferentes meios apresentam-se na Figura 4.2.



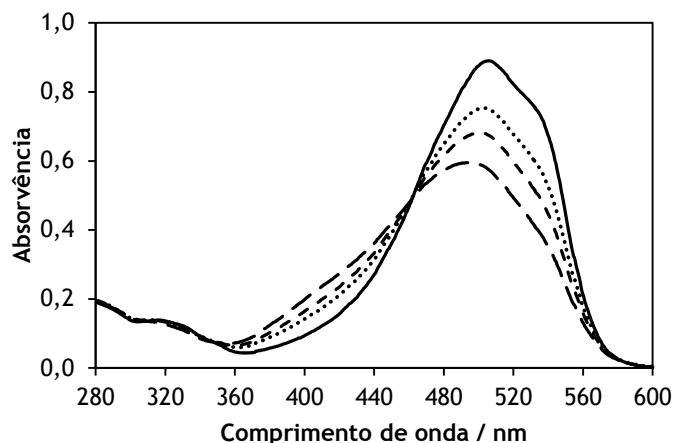
**Figura 4.2** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo  $2 \cdot 10^{-5}$  mol $\cdot$ kg $^{-1}$ : pH 0,89 (—); pH 3,20 (···); pH 3,44 (---); pH 3,98 (-·-·-); pH 6,44 (- - -); pH 12,02 (- - -).

Com base nesta figura, conclui-se que o pH do meio influencia o tipo de partículas presentes em solução. Nas soluções com valores de pH superiores a 5,5 [124], apenas a espécie não protonada existe em solução, apresentando um máximo de absorção a 463 nm [126]. Quando o pH é muito baixo, só existem as espécies protonadas do alaranjado de metilo, o ião *azonium*, que tem o máximo de absorvência a 510 nm, e o ião *ammonium* que apresenta um máximo de absorvência a 320 nm [110,115]. Para Lewis [114], a banda de comprimentos de onda entre 500 e 540 nm é atribuída aos iões *azonium*. Os máximos de absorvência dependem do solvente, nomeadamente da polaridade das suas moléculas [107]. Em soluções com valores de pH entre 3 e 4, existem três espécies em solução entre as quais se estabelecem dois equilíbrios ácido-base: entre as espécies protonada (ião *azonium*) e não protonada via ponto isobéstico a 465 nm, como mostra a figura 4.3 (a), e entre as espécies protonada (ião *ammonium*) e não protonada via ponto isobéstico a 350 nm, como mostra a figura 4.3 (b).



**Figura 4.3** (a) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada (ião *azonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada. (b) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada (ião *ammonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada.

A influência da temperatura no equilíbrio ácido-base, espécie protonada (ião *azonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada, está ilustrada na Figura 4.4.

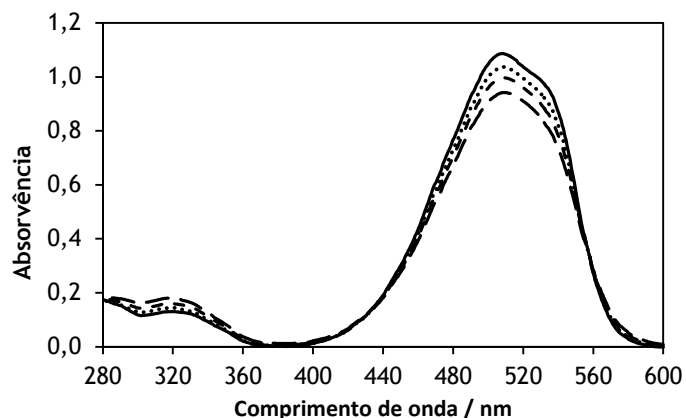


**Figura 4.4** Espectro de absorção de uma solução de alaranjado de metilo (pH = 3,12): 5 °C (—); 25 °C (·····); 45 °C (---); 60 °C (--).

Tendo-se verificado (Tabela 4.1) que a absorvência da espécie não protonada varia muito pouco com a temperatura, pode-se considerar que o aumento da absorvência da espécie não protonada se deve, fundamentalmente, ao aumento de concentração desta espécie. Aumentando esta concentração, terá de diminuir a concentração da espécie protonada. Portanto, a diminuição da absorvência da solução em que existem as duas espécies, protonada e não protonada, em equilíbrio, a  $\lambda = 508$  nm, deve-se, fundamentalmente, à diminuição da concentração da espécie protonada. Assim, verifica-se que o aumento de temperatura desfavorece a protonação do alaranjado de metilo (ião *azonium*), o que está relacionado com o aumento do valor da constante de ionização e conseqüente diminuição do valor de  $pK_a$ . Também é de salientar o facto de o equilíbrio espécie protonada (ião *ammonium*)  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada não ser significativamente afectado pela variação de temperatura, já que a intensidade do pico a 320 nm não varia significativamente.

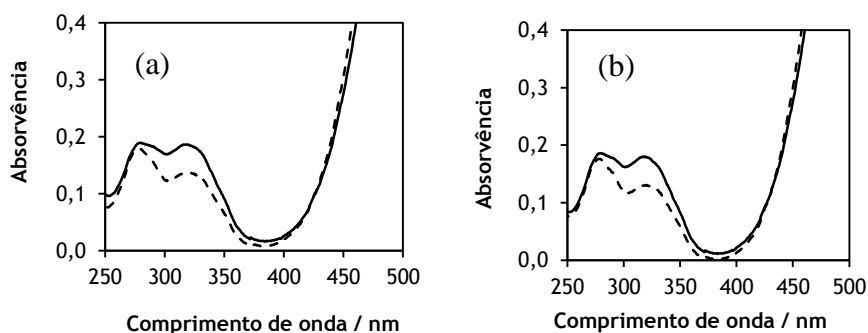
### 4.3 Tautomerismo ião *ammonium* / ião *azonium*

Segundo Sawicki [116], entre o ião *azonium*, cujo máximo de absorção, na região do visível, é 510 nm e o ião *ammonium*, com o máximo de absorção na região do ultravioleta, a 320 nm [110,115], existe um equilíbrio tautomérico, que pode ser influenciado pelo pH [117] e temperatura [113]. A Figura 4.5 mostra a influência da temperatura no equilíbrio tautomérico ião *ammonium*  $\rightleftharpoons$  ião *azonium*.



**Figura 4.5** Espectros de absorção de uma solução de alaranjado de metilo,  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 0,5$  e  $I = 0,05 \text{ M}$  (NaCl):  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  (—);  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (⋯);  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (---);  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (—).

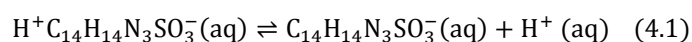
Verifica-se que o aumento de temperatura desloca o equilíbrio tautomérico no sentido do ião *ammonium* ( $\lambda = 320 \text{ nm}$ ), facto também verificado por Tawarah [113]. A existência de um ponto isobéptico a  $425 \text{ nm}$ , Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b), é a confirmação da existência do referido equilíbrio e, neste caso, do efeito da variação da temperatura nesse equilíbrio.



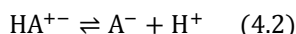
**Figura 4.6** Espectros de absorção de duas soluções de alaranjado de metilo com  $\text{pH} = 0,5$  [(a)  $I = 0,1 \text{ M}$  (NaCl); (b)  $I = 0,05 \text{ M}$  (NaCl)] às temperaturas de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  (---) e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (—).

## 4.4 Ionização em água

A ionização do alaranjado de metilo corresponde à perda de um ião hidrogénio do zwitterião  $\text{H}^+\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3^-$ , de acordo com a equação (4.1)



Para simplificar, usar-se-á a simbologia utilizada na equação (4.2), que corresponde à equação geral de ionização de um ácido fraco.



Assim, a constante de ionização termodinâmica será dada pela equação (4.3).

$$K = \frac{m_{\text{A}^-} \cdot m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{HA}^{+-}} \cdot m^0 \gamma_{\text{HA}^{+-}}} \quad (4.3)$$

Para a determinação da constante de equilíbrio ácido-base, foram realizados três ensaios, usando soluções com valores de pH próximos de 3, nas quais existiam as espécies protonadas e não protonadas. Utilizando a equação (2.123), obtiveram-se os valores de  $\text{p}K_a$  registados na Tabela 4.1. Os valores de  $A_a$  e de  $A_b$  são iguais nos três ensaios, uma vez que correspondem às soluções em que só existem as espécies protonada e não protonada, respectivamente. Os valores das absorvências foram obtidos a 530 nm, comprimento de onda ao qual corresponde uma maior diferença entre as absorvências das espécies protonada e não protonada (comprimento de onda analítico) [76].

Foram usadas algumas gotas de uma solução de NaOH para fazer variar o valor de pH das soluções.

Determinaram-se os coeficientes de actividade da espécie  $\text{A}^-$ , a todas as temperaturas de trabalho, utilizando a equação de Debye-Hückel, equação (2.44) [31,40], e tendo em consideração a convenção de Bates-Guggenheim [126]. Considerou-se o mesmo valor de força iónica nas três soluções, uma vez que a variação do número de iões na solução, devido à adição de hidróxido, não é significativa. O coeficiente de actividade do zwitterião,  $\text{HA}^{+-}$ , considerou-se igual a um.

Na Tabela 4.2, estão indicados os valores dos coeficientes de actividade da espécie  $\text{A}^-$  ( $\gamma_{\text{A}^-}$ ), os valores do simétrico do logaritmo decimal da constante de acidez termodinâmica,  $\text{p}K$ , calculados para cada ensaio, o valor médio,  $\text{p}K_{\text{médio}}$ , e o respectivo desvio padrão,  $s$ .

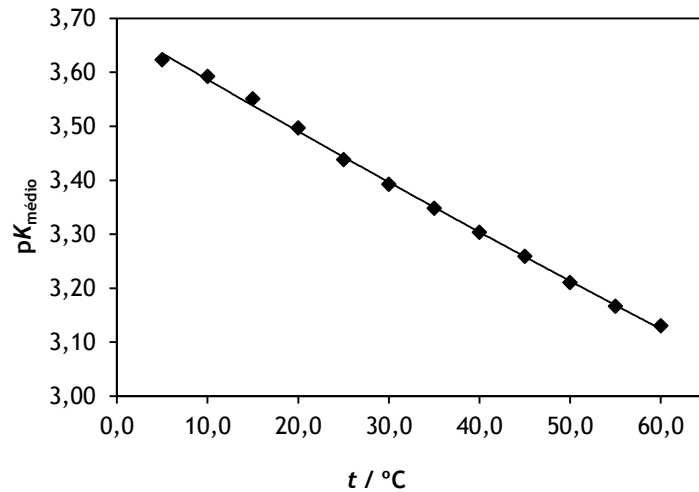
**Tabela 4.1** Valores de  $pK_a$  obtidos pela equação (2.123).

$t / ^\circ\text{C}$	$A_a$	$A_b$	Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
			A	pH	$pK_a$	A	pH	$pK_a$	A	pH	$pK_a$
5	0,972	0,121	0,819	2,987	3,646	0,789	3,020	3,582	0,739	3,172	3,596
10	0,958	0,119	0,795	2,986	3,604	0,764	3,025	3,547	0,712	3,198	3,580
15	0,944	0,120	0,772	2,984	3,563	0,741	3,023	3,509	0,685	3,199	3,538
20	0,930	0,120	0,744	2,972	3,498	0,725	3,019	3,489	0,655	3,171	3,460
25	0,917	0,120	0,717	2,963	3,438	0,688	3,020	3,415	0,630	3,165	3,415
30	0,903	0,119	0,688	2,967	3,390	0,652	3,036	3,363	0,600	3,176	3,377
35	0,889	0,118	0,661	2,976	3,353	0,627	3,023	3,311	0,574	3,171	3,332
40	0,876	0,119	0,635	2,973	3,304	0,600	3,026	3,267	0,548	3,174	3,291
45	0,863	0,117	0,609	2,967	3,254	0,574	3,030	3,229	0,521	3,175	3,247
50	0,851	0,118	0,586	2,960	3,207	0,549	3,022	3,176	0,497	3,168	3,198
55	0,839	0,116	0,561	2,968	3,172	0,524	3,020	3,132	0,469	3,164	3,144
60	0,827	0,115	0,540	2,973	3,144	0,497	3,033	3,097	0,443	3,169	3,101

**Tabela 4.2** Valores de  $pK$  do alaranjado de metilo obtidos nos três ensaios realizados.

$t / ^\circ\text{C}$	$\gamma_A$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_{\text{médio}}$	$s$
5	0,96635	3,661	3,597	3,610	3,623	0,034
10	0,96611	3,619	3,562	3,595	3,592	0,029
15	0,96586	3,578	3,524	3,553	3,552	0,027
20	0,96559	3,513	3,504	3,475	3,497	0,020
25	0,96531	3,453	3,430	3,430	3,438	0,013
30	0,96503	3,405	3,379	3,392	3,392	0,013
35	0,96472	3,368	3,327	3,347	3,347	0,021
40	0,96442	3,319	3,283	3,306	3,303	0,018
45	0,96409	3,270	3,245	3,263	3,259	0,013
50	0,96376	3,223	3,193	3,214	3,210	0,015
55	0,96341	3,189	3,149	3,160	3,166	0,021
60	0,96305	3,160	3,113	3,117	3,130	0,026

O gráfico da Figura 4.7 representa a variação de  $pK_{\text{médio}}$  com a temperatura. A linha corresponde à equação (4.4) e os pontos aos valores experimentais.



**Figura 4.7** Variação do valor de  $pK_{\text{médio}}$  do AO52 com a temperatura, de acordo com a equação (4.4) (linha) e pontos experimentais.

A variação de  $pK$  com a temperatura,  $t$ , apresentada na Figura 4.7, pode ser traduzida pela equação (4.4), com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9993$  e erro padrão da regressão  $\sigma = 0,005$ . Não foi considerado o valor de  $pK$  a 5 °C, já que se verificaram algumas dificuldades na obtenção de valores coerentes a esta temperatura. 25 é o valor da temperatura de referência, expressa em graus Celsius.

$$pK(t) = (3,443 \pm 0,002) - (0,00987 \pm 0,00015)[(t/^{\circ}C) - 25] + (2,44 \cdot 10^{-5} \pm \pm 6,2 \cdot 10^{-6})[(t/^{\circ}C) - 25]^2 \quad (4.4)$$

## 4.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio

As constantes de ionização estequiométricas do alaranjado de metilo,  $pK_m$ , foram determinadas em soluções de cloreto de sódio com força iônica,  $I$ , até  $2,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , com o objectivo de se estudar a influência deste sal na ionização do corante. Nesta situação, determinou-se o simétrico do logaritmo decimal da molalidade do ião hidrogénio,  $p(m_{H^+}/m^0)$ , sendo este valor calculado com base na molalidade em HCl das soluções usadas, desprezando, assim, os iões hidrogénio envolvidos na ionização do alaranjado de metilo. Desta forma, as constantes de ionização calculadas pela equação (4.5), ou pela equação (2.124), são constantes estequiométricas.

$$pK_m = p(m_{H^+}/m^0) - \log \frac{A_a - A}{A - A_b} \quad (4.5)$$

### 4.5.1 Modelo empírico

A força iónica, calculada pela equação (2.23), só teve em conta as molalidades de cloreto de sódio e de ácido clorídrico. A molalidade de corante não foi tida em consideração por ser um valor muito pequeno ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Na Tabela 4.3, apresentam-se os valores de  $pK_m$  ( $pK_m = -\log K_m$ ) do alaranjado de metilo, no intervalo de temperaturas 5-60 °C, bem como os valores da força iónica das respectivas soluções.

**Tabela 4.3** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5).

t / °C	I / mol·kg <sup>-1</sup>									
	0,01096					0,05107				
	$A_a$	$A_b$	A	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	A	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,978	0,124	0,779	3,014	3,531	0,988	0,117	0,769	3,013	3,487
10	0,972	0,123	0,749	3,014	3,462	0,978	0,117	0,743	3,013	3,439
15	0,958	0,122	0,722	3,014	3,419	0,966	0,117	0,715	3,013	3,390
20	0,947	0,122	0,697	3,014	3,376	0,955	0,118	0,684	3,013	3,333
25	0,933	0,122	0,674	3,014	3,343	0,939	0,121	0,660	3,013	3,299
30	0,924	0,121	0,645	3,014	3,288	0,928	0,117	0,640	3,013	3,272
35	0,909	0,120	0,618	3,014	3,247	0,914	0,115	0,618	3,013	3,243
40	0,897	0,119	0,593	3,014	3,207	0,901	0,115	0,586	3,013	3,188
45	0,884	0,118	0,567	3,014	3,165	0,889	0,115	0,561	3,013	3,146
50	0,874	0,117	0,541	3,014	3,119	0,877	0,115	0,533	3,013	3,098
55	0,859	0,116	0,515	3,014	3,078	0,859	0,115	0,500	3,013	3,043
60	0,842	0,115	0,485	3,014	3,030	0,842	0,114	0,474	3,013	3,003

**Tabela 4.3** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5) (continuação).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,1009					0,1652				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,989	0,133	0,762	3,014	3,457	1,060	0,131	0,823	3,002	3,467
10	0,981	0,132	0,738	3,014	3,411	1,045	0,130	0,795	3,002	3,427
15	0,970	0,131	0,714	3,014	3,371	1,031	0,130	0,760	3,002	3,368
20	0,956	0,130	0,686	3,014	3,328	1,016	0,130	0,738	3,002	3,342
25	0,943	0,128	0,657	3,014	3,281	1,004	0,130	0,711	3,002	3,299
30	0,922	0,126	0,630	3,014	3,251	0,992	0,130	0,686	3,002	3,261
35	0,905	0,128	0,600	3,014	3,204	0,978	0,129	0,646	3,002	3,194
40	0,890	0,131	0,572	3,014	3,156	0,960	0,129	0,619	3,002	3,159
45	0,879	0,128	0,541	3,014	3,101	0,945	0,127	0,593	3,002	3,124
50	0,868	0,127	0,520	3,014	3,067	0,929	0,125	0,563	3,002	3,080
55	0,850	0,125	0,490	3,014	3,020	0,917	0,122	0,533	3,002	3,032
60	0,834	0,124	0,462	3,014	2,972	0,905	0,120	0,505	3,002	2,985

**Tabela 4.3** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5) (continuação).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,2525					0,5064				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	1,010	0,119	0,768	3,015	3,443	1,002	0,129	0,792	3,013	3,512
10	0,990	0,125	0,741	3,015	3,408	0,990	0,130	0,774	3,013	3,487
15	0,976	0,125	0,712	3,015	3,362	0,975	0,130	0,745	3,013	3,440
20	0,970	0,121	0,686	3,015	3,314	0,954	0,130	0,713	3,013	3,397
25	0,951	0,125	0,659	3,015	3,277	0,945	0,131	0,690	3,013	3,354
30	0,938	0,126	0,633	3,015	3,236	0,930	0,126	0,661	3,013	3,312
35	0,929	0,130	0,605	3,015	3,181	0,915	0,123	0,633	3,013	3,270
40	0,911	0,131	0,575	3,015	3,136	0,898	0,124	0,605	3,013	3,228
45	0,895	0,127	0,545	3,015	3,092	0,880	0,126	0,580	3,013	3,193
50	0,880	0,127	0,518	3,015	3,048	0,871	0,124	0,549	3,013	3,134
55	0,867	0,126	0,493	3,015	3,007	0,850	0,124	0,527	3,013	3,109
60	0,850	0,125	0,472	3,015	2,978	0,830	0,123	0,493	3,013	3,054

**Tabela 4.3** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5) (continuação).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,8112					1,0203				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$pK_m$
5	0,979	0,133	0,813	3,014	3,626	1,007	0,134	0,860	3,005	3,699
10	0,968	0,132	0,788	3,014	3,576	0,981	0,140	0,832	3,005	3,672
15	0,952	0,131	0,766	3,014	3,547	0,969	0,135	0,806	3,005	3,620
20	0,936	0,130	0,740	3,014	3,507	0,964	0,134	0,780	3,005	3,550
25	0,926	0,130	0,714	3,014	3,454	0,945	0,136	0,756	3,005	3,521
30	0,917	0,130	0,685	3,014	3,393	0,925	0,137	0,724	3,005	3,470
35	0,903	0,129	0,657	3,014	3,346	0,919	0,131	0,705	3,005	3,433
40	0,890	0,129	0,628	3,014	3,294	0,904	0,129	0,669	3,005	3,366
45	0,876	0,127	0,600	3,014	3,248	0,885	0,129	0,642	3,005	3,330
50	0,861	0,126	0,571	3,014	3,200	0,868	0,128	0,615	3,005	3,289
55	0,850	0,124	0,540	3,014	3,142	0,860	0,124	0,592	3,005	3,247
60	0,837	0,123	0,513	3,014	3,095	0,847	0,126	0,550	3,005	3,160

**Tabela 4.3** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo em soluções aquosas de NaCl, obtidos pela equação (4.5) (continuação).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	1,564					2,1015				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$pK_m$
5	1,015	0,145	0,915	2,996	3,882	1,018	0,157	0,937	2,994	3,978
10	1,000	0,144	0,889	2,996	3,823	1,005	0,155	0,919	2,994	3,943
15	0,984	0,143	0,867	2,996	3,788	0,989	0,153	0,897	2,994	3,902
20	0,969	0,143	0,845	2,996	3,749	0,974	0,151	0,875	2,994	3,858
25	0,956	0,142	0,815	2,996	3,675	0,961	0,150	0,853	2,994	3,808
30	0,942	0,142	0,786	2,996	3,612	0,947	0,150	0,831	2,994	3,763
35	0,928	0,141	0,763	2,996	3,572	0,934	0,148	0,803	2,994	3,693
40	0,914	0,140	0,740	2,996	3,534	0,920	0,145	0,776	2,994	3,636
45	0,904	0,139	0,715	2,996	3,480	0,909	0,143	0,752	2,994	3,583
50	0,893	0,138	0,690	2,996	3,430	0,898	0,141	0,727	2,994	3,529
55	0,878	0,137	0,663	2,996	3,385	0,884	0,140	0,706	2,994	3,496
60	0,863	0,136	0,636	2,996	3,339	0,870	0,140	0,684	2,994	3,460

Na Tabela 4.4, estão sistematizados os valores de  $pK_m$  para as várias soluções de alaranjado de metilo, bem como a molalidade em NaCl,  $m_{\text{NaCl}}$ , e a respectiva força iónica,  $I$ .

**Tabela 4.4** Valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo, obtidos pela equação (4.5), e os valores das forças iónicas das respectivas soluções.

$m_{\text{NaCl}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$t / ^\circ\text{C}$											
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0	0,000988	3,628	3,589	3,521	3,467	3,423	3,373	3,335	3,286	3,238	3,191	3,156	3,132
0,00999	0,01096	3,531	3,462	3,419	3,376	3,343	3,288	3,247	3,207	3,165	3,119	3,078	3,030
0,0501	0,05107	3,487	3,439	3,390	3,333	3,299	3,272	3,243	3,188	3,146	3,098	3,043	3,003
0,09995	0,1009	3,457	3,411	3,371	3,328	3,281	3,251	3,204	3,156	3,101	3,067	3,020	2,972
0,1642	0,1652	3,467	3,427	3,368	3,342	3,299	3,261	3,194	3,159	3,124	3,080	3,032	2,985
0,2515	0,2525	3,443	3,408	3,362	3,314	3,277	3,236	3,181	3,136	3,099	3,048	3,007	2,978
0,5054	0,5064	3,512	3,487	3,440	3,397	3,354	3,312	3,270	3,228	3,193	3,134	3,109	3,054
0,8102	0,8112	3,626	3,576	3,547	3,507	3,454	3,393	3,346	3,294	3,248	3,200	3,142	3,095
1,0193	1,0203	3,699	3,672	3,620	3,550	3,521	3,470	3,433	3,366	3,330	3,289	3,247	3,160
1,5630	1,5640	3,882	3,823	3,788	3,749	3,675	3,612	3,572	3,534	3,480	3,430	3,385	3,339
2,1005	2,1015	3,978	3,943	3,902	3,858	3,808	3,763	3,693	3,636	3,583	3,529	3,496	3,460

Foram testadas várias equações de ajuste para relacionar a variação do valor de  $pK_m$  com a força iónica da solução, tendo-se obtido os melhores parâmetros de ajuste através da equação (4.6). Os valores dos parâmetros de ajuste,  $p_{0...3}$ , assim obtidos, tal como os respectivos desvios padrão encontram-se registados na Tabela 4.5. O erro padrão da regressão correspondente a cada temperatura também se encontra na mesma Tabela.

$$pK_m(I) = p_0 + p_1 I^{1/2} + p_2 I + p_3 I^{3/2} \quad (4.6)$$

Na Figura 4.8 mostra-se a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iónica, para todas as temperaturas de trabalho. As linhas correspondem a valores calculados pela equação (4.6) e os pontos a valores experimentais.

Tabela 4.5 Parâmetros de ajuste da equação (4.6).

$t / ^\circ\text{C}$	$p_0$	$p_1 / \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$	$p_2 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$p_3 / \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{kg}^{3/2}$	$\sigma^{(a)}$
5	3,645 (0,014)	-1,08 (0,09)	1,61 (0,15)	-0,489 (0,066)	0,015
10	3,601 (0,012)	-1,04 (0,10)	1,57 (0,16)	-0,477 (0,072)	0,016
15	3,533 (0,013)	-0,97 (0,08)	1,50 (0,12)	-0,454 (0,061)	0,014
20	3,478 (0,018)	-0,88 (0,11)	1,36 (0,18)	-0,391 (0,081)	0,019
25	3,435 (0,012)	-0,86 (0,07)	1,31 (0,12)	-0,374 (0,054)	0,012
30	3,378 (0,015)	-0,71 (0,09)	1,05 (0,15)	-0,258 (0,069)	0,016
35	3,350 (0,017)	-0,85 (0,11)	1,28 (0,17)	-0,369 (0,077)	0,018
40	3,302 (0,015)	-0,82 (0,10)	1,23 (0,16)	-0,346 (0,070)	0,016
45	3,253 (0,016)	-0,79 (0,10)	1,21 (0,16)	-0,348 (0,073)	0,017
50	3,209 (0,016)	-0,80 (0,10)	1,21 (0,16)	-0,351 (0,072)	0,016
55	3,168 (0,019)	-0,81 (0,12)	1,23 (0,20)	-0,350 (0,087)	0,020
60	3,131 (0,020)	-0,79 (0,13)	1,11 (0,20)	-0,278 (0,092)	0,021

( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

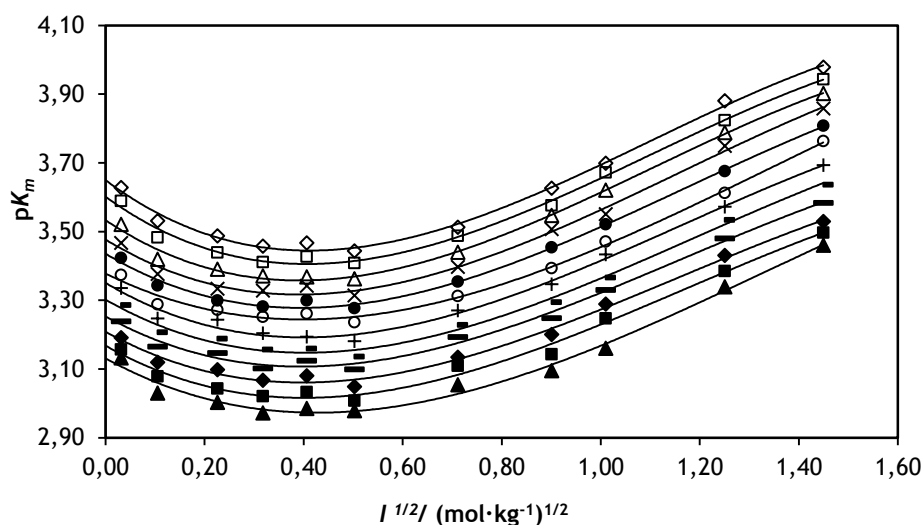
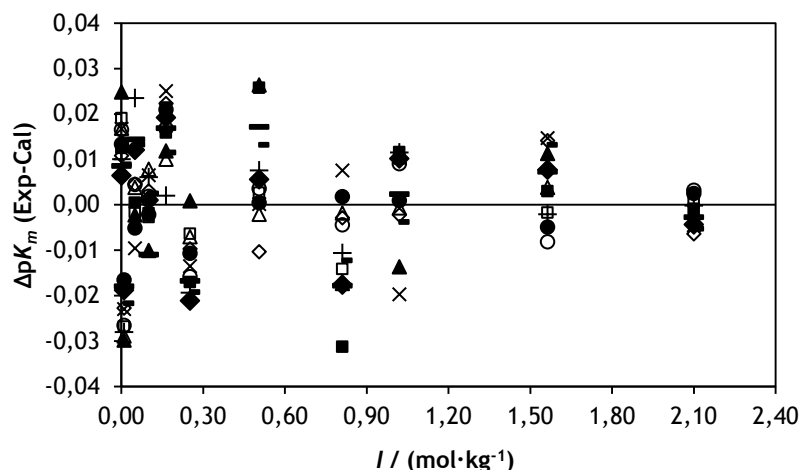


Figura 4.8 Variação de  $pK_m$  com  $I^{1/2}$  de acordo com a equação (4.6), (linhas) e pontos experimentais: 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C ( $+$ ); 40 °C ( $-$ ); 45 °C ( $-$ ); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).

As diferenças entre os valores de  $pK_m$  obtidos experimentalmente e os valores calculados através da equação (4.6), em função da força iônica, para as temperaturas de trabalho, apresentam-se no gráfico da Figura 4.9.



**Figura 4.9** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do alaranjado de metilo e o valor obtido pela equação (4.6), em função de  $I$ : 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C ( $+$ ); 40 °C ( $-$ ); 45 °C ( $-$ ); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).

Conclui-se que a influência da força iónica na ionização do alaranjado de metilo, isto é, no valor de  $pK_m$ , pode ser traduzida pela equação (4.6) com os parâmetros de ajuste determinados, tendo em conta a distribuição dos valores dos resíduos apresentados no gráfico da Figura 4.9 e o erro padrão da regressão. Verifica-se que o valor dos resíduos diminui com o aumento da força iónica, indicando que a equação (4.6) se ajusta melhor em soluções com força iónica mais elevada.

#### 4.5.2 Aplicação do modelo de Pitzer

A determinação de coeficientes de actividade de electrólitos em soluções mistas é fundamental para o estudo de sistemas multicomponentes e para a interpretação correcta das suas propriedades. Os sistemas naturais são, em geral, misturas complexas com forças iónicas relativamente elevadas. Os estudos de soluções electrolíticas começaram por ser limitados a soluções diluídas e a temperaturas moderadas, sendo poucos os valores publicados a temperaturas diferentes de 25 °C.

Apesar das equações de Pitzer terem sido aplicadas ao estudo do comportamento de muitas soluções [127-134], não existem dados publicados relativos a soluções de corantes, nomeadamente de corantes azo.

### i) Parâmetros disponíveis na literatura

#### PARÂMETRO DE DEBYE-HÜCKEL, $A\phi$

O parâmetro de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico,  $A\phi$ , necessário para a determinação de  $f^y$  ( $f^y = -A\phi F_1$ ), segundo a teoria de Pitzer, depende da densidade e da constante dielétrica da água de acordo com a expressão (2.70) [51].

Para fins práticos, pode considerar-se a equação polinomial (4.7) para o cálculo de  $A\phi$ , no intervalo de temperatura  $0 \leq t \leq 100$  °C: [135].

$$A\phi = 0,13422 \left( 4,1725332 - 0,1481217T^{0,5} + 1,5188505 \times 10^{-5}T^2 - 1,8016317 \times 10^{-8}T^3 + 9,3816144 \times 10^{-10}T^{3,5} \right) \quad (4.7)$$

onde  $T$  representa a temperatura, expressa em kelvin. Os valores de  $A\phi$ , de 5 a 60 °C com intervalos de 5 °C, foram calculados através da expressão (4.7) e são indicados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores de  $A\phi$  calculados pela equação (4.7).

t / °C	$A\phi / (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}$	t / °C	$A\phi / (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}$
5	0,3793	35	0,3985
10	0,3821	40	0,4023
15	0,3851	45	0,4062
20	0,3882	50	0,4103
25	0,3915	55	0,4146
30	0,3949	60	0,4190

#### PARÂMETROS DE PITZER, $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ e $C\phi$ , PARA NaCl

Silvester e Pitzer [136] obtiveram, por regressão, valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C\phi$ , parâmetros definidos no Capítulo 2, para o NaCl a partir de resultados disponíveis referentes à pressão de uma atmosfera ou à pressão de saturação. Estes parâmetros dependem da pressão e temperatura e podem ser descritos através de equações empíricas. Segundo estes autores, a dependência da temperatura pode ser descrita pelas equações (4.8) a (4.10):

$$\beta^{(0)} = q_1 + q_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + q_3 \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) + q_4 (T - T_r) + q_5 (T^2 - T_r^2) \quad (4.8)$$

$$\beta^{(1)} = q_6 + q_9 (T - T_r) + q_{10} (T^2 - T_r^2) \quad (4.9)$$

$$C^\phi = q_{11} + q_{12} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + q_{13} \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) + q_{14} (T - T_r) \quad (4.10)$$

onde  $T_r$  corresponde à temperatura de referência ( $T_r = 298,15$  K) e  $T$  à temperatura de trabalho. Os coeficientes  $q_{1...14}$ , a utilizar nas equações (4.8) a (4.10), são dados na Tabela 4.7. Os coeficientes  $q_1$ ,  $q_6$  e  $q_{11}$ , valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , a 25 °C, são dados por Pitzer e Mayorga [56].

**Tabela 4.7** Coeficientes a aplicar nas equações (4.8) a (4.10) [136].

Coeficiente (q)	Valor	Coeficiente (q)	Valor
$q_1$	0,0765	$q_9$	$6,1608 \cdot 10^{-5}$
$q_2$	-777,03	$q_{10}$	$1,0715 \cdot 10^{-6}$
$q_3$	-4,4706	$q_{11}$	0,00127
$q_4$	0,008946	$q_{12}$	33,317
$q_5$	$-3,3158 \cdot 10^{-6}$	$q_{13}$	0,09421
$q_6$	0,2664	$q_{14}$	$-4,655 \cdot 10^{-5}$

Na Tabela 4.8 estão indicados os valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C^\phi$  e  $C$  para o NaCl às temperaturas de trabalho, obtidos através das equações (4.8) a (4.10).

Os valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$  podem também ser estimados, embora com algum erro, para temperaturas próximas de 25 °C, usando valores existentes na literatura das suas derivadas em ordem à temperatura. Silvester e Pitzer [58] verificaram que para electrólitos 1-1, para os quais os parâmetros  $\beta^{(0)}$  e  $\beta^{(1)}$  são muito pequenos, as respectivas derivadas apresentam uma ordem de grandeza de  $10^{-3}$ , pelo que uma variação de temperatura de 10 a 20 °C pouca variação produz nos valores iniciais.

**Tabela 4.8** Parâmetros de Pitzer para o NaCl calculados pelas equações (4.8) a (4.10).

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta^{(0)}/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\beta^{(1)}/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C^\phi/(\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$	$C^{(a)}$
5	0,058826	0,252818	0,003694	0,001847
10	0,063931	0,256133	0,003025	0,001512
15	0,068553	0,259502	0,0024	0,0012
20	0,07273	0,262924	0,001815	0,000908
25	0,0765	0,2664	0,00127	0,000635
30	0,079895	0,26993	0,000761	0,00038
35	0,082946	0,273513	0,000286	0,000143
40	0,08568	0,277149	-0,00016	-7,8E-05
45	0,088123	0,280839	-0,00057	-0,00028
50	0,090298	0,284583	-0,00095	-0,00048
55	0,092225	0,288381	-0,00131	-0,00066
60	0,093925	0,292232	-0,00164	-0,00082

(a)  $C = C^\phi/2$

Usando os valores das derivadas de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , em ordem a  $T$ , apresentados na Tabela 4.9,

**Tabela 4.9** Derivadas, em ordem a  $T$ , de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , para o NaCl [42].

$\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T}$	$\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T}$	$\frac{\partial C^\phi}{\partial T}$
$7,159 \cdot 10^{-4}$	$7,005 \cdot 10^{-4}$	$-10,54 \cdot 10^{-5}$

e a partir de valores publicados a 25 °C [42], obtiveram-se os valores dos coeficientes de Pitzer para o NaCl, que se apresentam na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** Parâmetros de Pitzer para o NaCl obtidos a partir das derivadas em ordem à temperatura.

t / °C	$\beta^{(0)}/(kg \cdot mol^{-1})$	$\beta^{(1)}/(kg \cdot mol^{-1})$	$C^\phi/(kg^2 \cdot mol^{-2})$	$C^{(a)}$
5	0,06218	0,25239	0,003378	0,001689
10	0,06576	0,25589	0,002851	0,001426
15	0,06934	0,25940	0,002324	0,001162
20	0,07292	0,26290	0,001797	0,000899
25	0,07650	0,26640	0,001270	0,000635
30	0,08008	0,26990	0,000743	0,000372
35	0,08366	0,27341	0,000216	0,000108
40	0,08724	0,27691	-0,000311	-0,000156
45	0,09082	0,28041	-0,000838	-0,000419
50	0,09440	0,28391	-0,001365	-0,000683
55	0,09798	0,28742	-0,001892	-0,000946
60	0,10156	0,29092	-0,002419	-0,001210

(a)  $C = C^\phi/2$

#### PARÂMETROS DE PITZER, $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ e $C^\phi$ , PARA HCl

Segundo Holmes *et al.* [137], a variação dos parâmetros de interacção iónica para o HCl com a temperatura pode ser traduzida através da expressão (4.11), onde  $\rho$  é a massa volúmica da água pura, expressa em  $kg \cdot m^{-3}$ , a uma determinada pressão e temperatura [35],  $T$  é a temperatura absoluta e  $P$  a pressão, expressa em bar.

$$f(T) = Q_1 + Q_2 \ln\left(\frac{\rho}{997,07}\right) + Q_3(\rho - 997,07) + Q_4(T - T_r) + Q_5(P - 1) \quad (4.11)$$

Os coeficientes  $Q_{1...5}$  são dados na Tabela 4.11

**Tabela 4.11** Coeficientes a utilizar na equação (4.11) [137].

Coeficiente (Q)	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C = C^\phi/2$
$Q_1$	0,17690	0,2973	$0,362 \cdot 10^{-3}$
$Q_2$	$-9,140 \cdot 10^{-2}$	16,147	0
$Q_3$	0	$-1,7631 \cdot 10^{-2}$	0
$Q_4$	$-4,034 \cdot 10^{-4}$	0	$-3,036 \cdot 10^{-5}$
$Q_5$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$	0

e os valores massa volúmica da água ( $\rho$ ) na Tabela 4.12 [35]

**Tabela 4.12** Massa volúmica da água [35].

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
5	0,99999	35	0,99406
10	0,99973	40	0,99224
15	0,99913	45	0,99024
20	0,99823	50	0,98807
25	0,99707	55	0,98573
30	0,99568	60	0,98324

Na Tabela 4.13 estão apresentados os valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C^\phi$  e  $C$  para o HCl, obtidos através da equação (4.11)

**Tabela 4.13** Parâmetros de Pitzer para o HCl obtidos pela equação (4.11)

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta^{(0)}/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\beta^{(1)}/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C^\phi/(\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	$C^{(a)}$
5	0,184694	0,292936	0,001938	0,000969
10	0,182701	0,293321	0,001635	0,000817
15	0,180739	0,294206	0,001331	0,000666
20	0,178804	0,295522	0,001028	0,000514
25	0,176894	0,297199	0,000724	0,000362
30	0,175004	0,299181	0,000420	0,000210
35	0,173136	0,301450	0,000117	0,000058
40	0,171286	0,303948	-0,000187	-0,000093
45	0,169454	0,306631	-0,000490	-0,000245
50	0,167637	0,309467	-0,000794	-0,000397
55	0,165837	0,312438	-0,001098	-0,000549
60	0,164051	0,315499	-0,001401	-0,000701

(a)  $C = C^\phi/2$

Também para o HCl, podem ser estimados os valores de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , para temperaturas próximas de 25 °C, usando valores existentes na literatura das suas derivadas em ordem à temperatura. Usando os valores das derivadas de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , em ordem a  $T$  [42], dadas na Tabela 4.14,

**Tabela 4.14** Derivadas, em ordem a  $T$ , de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , para o HCl [42].

$\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T}$	$\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T}$	$\frac{\partial C^\phi}{\partial T}$
$-3,081 \cdot 10^{-4}$	$1,419 \cdot 10^{-4}$	$-6,213 \cdot 10^{-5}$

e a partir de valores publicados a 25 °C [42], obtiveram -se os valores que se apresentam na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15** Parâmetros de Pitzer para o HCl calculados pelas derivadas em ordem à temperatura.

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta^{(0)}/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\beta^{(1)}/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C^\phi/(\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$	$C^{(a)}$
5	0,183662	0,291662	0,002043	0,001021
10	0,182122	0,292372	0,001732	0,000866
15	0,180581	0,293081	0,001421	0,000711
20	0,179041	0,293791	0,001111	0,000555
25	0,177500	0,294500	0,000800	0,000400
30	0,175960	0,295210	0,000489	0,000245
35	0,174419	0,295919	0,000179	0,000089
40	0,172879	0,296629	-0,000132	-0,000066
45	0,171338	0,297338	-0,000443	-0,000221
50	0,169798	0,298048	-0,000753	-0,000377
55	0,168257	0,298757	-0,001064	-0,000532
60	0,166717	0,299467	-0,001375	-0,000687

(a)  $C = C\phi/2$

### ii) Equações de Pitzer

Neste trabalho, as equações de Pitzer são aplicadas ao sistema NaCl-HCl-HA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O com o objectivo de se determinarem os parâmetros de interacção iónica,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , do alaranjado de metilo, sal de sódio, bem como a influência da temperatura nos seus valores. De acordo com o formalismo de Pitzer, os coeficientes de actividade indicados na equação (4.3) podem ser determinados usando as equações (4.12) a (4.14)

$$\ln \gamma_{\text{H}} = F + m_{\text{Cl}}(2B_{\text{HCl}} + Z_{\text{HCl}}) + m_{\text{Na}}(2\theta_{\text{H,Na}} + m_{\text{Cl}}\psi_{\text{H,Na,Cl}} + m_{\text{A}}\psi_{\text{H,Na,A}}) + m_{\text{Cl}}m_{\text{A}}\psi_{\text{H,Cl,A}} + m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}C_{\text{HCl}} + m_{\text{Na}}(m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} + m_{\text{A}}C_{\text{NaA}}) + 2m_{\text{HA}}\lambda_{\text{H,HA}} + \dots \quad (4.12)$$

$$\ln\gamma_A = F + m_{\text{Na}}(2B_{\text{NaA}} + ZC_{\text{NaA}}) + m_{\text{Cl}}(2\theta_{\text{Cl,A}} + m_{\text{Na}}\psi_{\text{Na,Cl,A}} + m_{\text{H}}\psi_{\text{H,Cl,A}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{H}}\psi_{\text{Na,H,A}} \\ + m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}C_{\text{HCl}} + m_{\text{Na}}(m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} + m_{\text{A}}C_{\text{NaA}}) + 2m_{\text{HA}}\lambda_{\text{A,HA}} + \dots \quad (4.13)$$

$$\ln\gamma_{\text{HA}} = 2(m_{\text{H}}\lambda_{\text{H,HA}} + m_{\text{Na}}\lambda_{\text{Na,HA}} + m_{\text{Cl}}\lambda_{\text{Cl,HA}} + m_{\text{A}}\lambda_{\text{A,HA}} + m_{\text{HA}}\lambda_{\text{HA,HA}}) \quad (4.14)$$

onde

$$F = -A^\phi F_1 + m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}B'_{\text{HCl}} + m_{\text{Na}}(m_{\text{Cl}}B'_{\text{NaCl}} + m_{\text{A}}B'_{\text{NaA}}) \quad (4.15)$$

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)}F_2 \quad (4.16)$$

$$B' = \beta^{(1)}F_3 \quad (4.17)$$

$$Z = m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}} \quad (4.18)$$

$F_1$ ,  $F_2$  e  $F_3$  são funções da força iónica,  $I$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),

$$F_1 = \frac{1}{I^{\frac{1}{2}}}[1 + 1,2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}}] + \{(2/1,2)\ln[1 + 1,2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}}]\} (m^0)^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

$$F_2 = [1/\left(\frac{2I}{m^0}\right)]\{1 - [1 + 2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}}]\exp[-2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}}]\} \quad (4.20)$$

$$F_3 = \left[\frac{1}{(2I^2)}\right]\{-1 + [1 + 2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}} + 2\left(\frac{I}{m^0}\right)]\exp[-2\left(\frac{I}{m^0}\right)^{\frac{1}{2}}]\}m^0 \quad (4.21)$$

$A^\phi$  é o parâmetro de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico [138], dado na Tabela 4.6,  $B$  e  $C$  são os segundo e terceiro coeficientes de virial, respectivamente, para electrólitos simples,  $\beta^{(0)}$  e  $\beta^{(1)}$  são os parâmetros de interacção binária específicos para cada electrólito e  $\theta$  e  $\psi$  são os parâmetros de mistura de segunda e terceira ordem, respectivamente, para electrólitos mistos. Estes parâmetros podem ser obtidos a partir de misturas com um ião comum [68].  $\lambda$  resulta das interacções entre iões e espécies neutras ou entre moléculas. Para um ácido fraco, HA,  $B_{\text{HA}}$  é igual a zero e  $B'_{\text{HA}}$  também é igual a zero [139]. Uma vez que iões com carga do mesmo sinal se repelem, as suas interacções de curto alcance são muito pouco intensas, sendo por isso muito pequenos os parâmetros de mistura de segunda e terceira ordem [42], razão pela qual não foram considerados.

Como nestas soluções, as molalidades dos iões sódio e cloreto são idênticas e a molalidade dos iões  $H^+$  é pequena, cerca de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a equação (4.14), pode ser simplificada, dando origem à equação (4.22).

$$\ln \gamma_{HA} = 2m_{Na}(\lambda_{Na,HA} + \lambda_{Cl,HA}) \quad (4.22)$$

Para além da molalidade do ião hidróxido,  $m_{OH}$ , também as molalidades das espécies  $A^-$ ,  $m_A$ , e  $HA$ ,  $m_{HA}$ , são muito pequenas pelo que não foram considerados todos os termos envolvendo estas grandezas.

Combinando as equações (4.3), (4.12), (4.13) e (4.22), o  $pK$  do alaranjado de metilo pode ser expresso pela equação (4.23).

$$pK = pK_m - \left( \frac{2}{\ln 10} \right) (F + m_{Cl}B_{HCl} + 0,5m_{Cl}ZC_{HCl} + m_{Na}B_{NaA} + 0,5m_{Na}ZC_{NaA} + m_{Na}\theta_{H,Na} + 0,5m_{Na}m_{Cl}\psi_{H,Na,Cl} + m_{Na}m_{Cl}C_{NaCl} + m_Hm_{Cl}C_{HCl} - m_{Na}\lambda_{Na,HA} - m_{Na}\lambda_{Cl,HA}) \quad (4.23)$$

A partir desta equação, definiu-se uma função  $Y$ , dada pela equação (4.24), na qual estão incluídos os valores de  $pK_m$  obtidos experimentalmente, dados na Tabela 4.4, os coeficientes de Pitzer indicados nas Tabelas 4.10 e 4.15 para soluções aquosas de  $NaCl$  e  $HCl$ , respectivamente, e os coeficientes de mistura  $\theta_{H,Na} = 0,036 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\psi_{H,Na,Cl} = -0,004 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  [68].

$$Y = pK_m - \left( \frac{2}{\ln 10} \right) (F + m_{Cl}B_{HCl} + 0,5m_{Cl}ZC_{HCl} + 0,5m_{Na}m_{Cl}\psi_{H,Na,Cl} + m_{Na}m_{Cl}C_{NaCl} + m_{Na}\theta_{H,Na} + m_Hm_{Cl}C_{HCl}) \quad (4.24)$$

Combinando as equações (4.23) e (4.24), obtém-se a equação (4.25),

$$Y = P_0 + P_1X_1 + P_2X_2 + P_3X_3 \quad (4.25)$$

onde  $X_1 = (2/\ln 10)m_{Na}$ ,  $X_2 = (2/\ln 10)m_{Na}F_2$  e  $X_3 = (1/\ln 10)m_{Na}Z$  são as variáveis independentes,  $Y$  a variável dependente e  $P_{0...3}$  são parâmetros ajustáveis que podem ser determinados por regressão linear múltipla [140,141]. Os valores dos coeficientes  $p_0$  e  $P_0$ , obtidos, respectivamente, pelo modelo empírico (equação (4.6) e pelo modelo de Pitzer (equação (4.25) representam os valores de  $pK_m$  do alaranjado de metilo para força iónica igual a zero. Nos dois casos, os valores são próximos dos valores médios de  $pK$  obtidos em solução aquosa, apresentados na Tabela 4.2.

Das equações (4.23), (4.24) e (4.25), pode-se verificar que a relação entre os parâmetros  $P_{1...3}$  e os coeficientes de interacção de Pitzer para o alaranjado de metilo (sal de sódio) pode ser dada pelas equações (4.26) a (4.28),

$$P_1 = \beta_{\text{NaA}}^{(0)} - (\lambda_{\text{Na,HA}} + \lambda_{\text{Cl,HA}}) \quad (4.26)$$

$$P_2 = \beta_{\text{NaA}}^{(1)} \quad (4.27)$$

$$P_3 = C_{\text{NaA}} \quad (4.28)$$

Neste trabalho, admitiu-se que o valor de  $P_1$  seria igual ao valor de  $\beta_{\text{NaA}}^{(0)}$ , uma vez que em muitas situações o coeficiente de actividade de espécies neutras é considerado igual à unidade, o que significa que os parâmetros de interacção em que estão envolvidas moléculas não são tomados em consideração. Na Tabela 4.16 são apresentados os valores dos parâmetros de Pitzer para o alaranjado de metilo, obtidos com base na equação (4.25).

**Tabela 4.16** Parâmetros para calcular  $pK_m$  do alaranjado de metilo ( sal de sódio), aplicando o formalismo de Pitzer.

$t / ^\circ\text{C}$	$P_0$	$\beta_{\text{NaA}}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{\text{NaA}}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{\text{NaA}} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$\sigma^{(a)}$
5	3,644 (0,009)	0,84 (0,13)	-0,68 (0,34)	-0,180 (0,037)	0,014
10	3,595 (0,011)	0,71 (0,16)	-0,30 (0,40)	-0,145 (0,044)	0,017
15	3,534 (0,009)	0,65 (0,13)	-0,02 (0,33)	-0,130 (0,036)	0,014
20	3,484 (0,012)	0,51 (0,17)	0,32 (0,43)	-0,091 (0,048)	0,018
25	3,444 (0,007)	0,44 (0,11)	0,51 (0,27)	-0,072 (0,030)	0,011
30	3,398 (0,010)	0,21 (0,15)	1,02 (0,37)	-0,008 (0,041)	0,015
35	3,363 (0,012)	0,46 (0,17)	0,44 (0,44)	-0,082 (0,048)	0,018
40	3,318 (0,011)	0,44 (0,16)	0,56 (0,40)	-0,070 (0,044)	0,017
45	3,271 (0,011)	0,34 (0,17)	0,80 (0,42)	-0,057 (0,046)	0,017
50	3,228 (0,012)	0,40 (0,17)	0,72 (0,43)	-0,067 (0,048)	0,018
55	3,184 (0,013)	0,35 (0,19)	0,87 (0,47)	-0,048 (0,052)	0,020
60	3,147 (0,012)	0,23 (0,18)	1,05 (0,45)	-0,004 (0,049)	0,019

( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

No intervalo de temperatura considerado neste trabalho, testaram-se várias equações para estudar a dependência dos parâmetros  $\beta_{\text{NaA}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaA}}^{(1)}$  e  $C_{\text{NaA}}$  com a temperatura, tendo-se obtido para melhor ajuste a equação geral (4.29):

$$P_P(t) = a_1 + a_2[(t/^\circ\text{C}) - 25] + a_3[(t/^\circ\text{C}) - 25]^2 \quad (4.29)$$

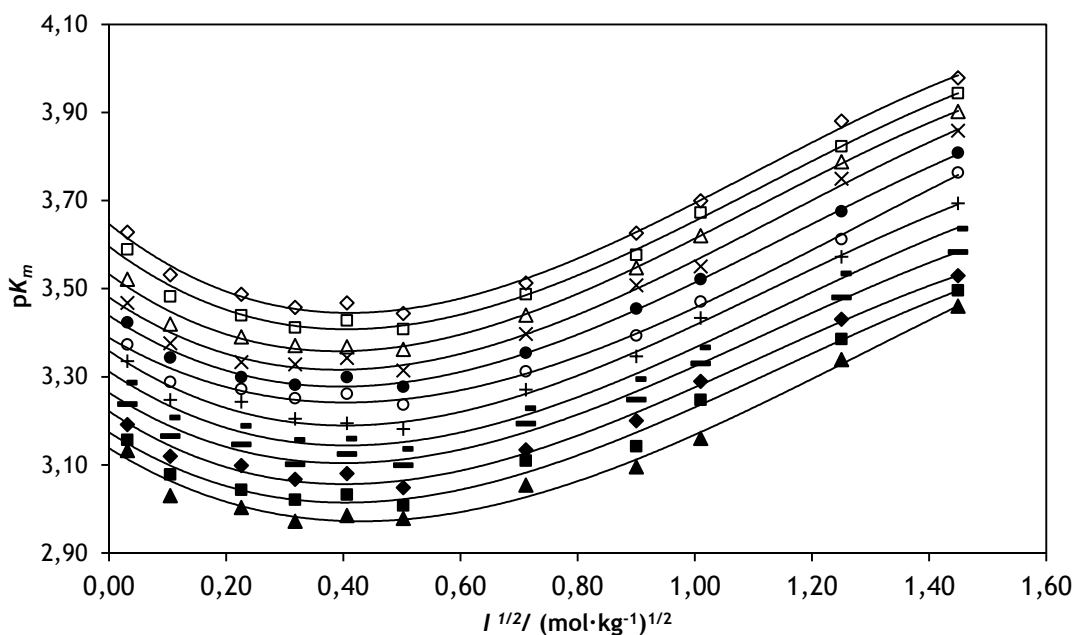
onde  $P_p$  é o parâmetro  $\beta_{\text{NaA}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaA}}^{(1)}$  ou  $C_{\text{NaA}}$ , 25 é o valor da temperatura de referência, em °C, e  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  são os coeficientes de ajuste, dados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17** Coeficientes a utilizar na equação (4.29).

Coeficiente (a)	$\beta_{\text{NaA}}^{(0)}$	$\beta_{\text{NaA}}^{(1)}$	$C_{\text{NaA}}$
$a_1$	0,519	0,311	-0,097
$a_2$	-0,0109	0,0330	-0,0028
$a_3$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$-4,6 \cdot 10^{-4}$	$-2,7 \cdot 10^{-5}$

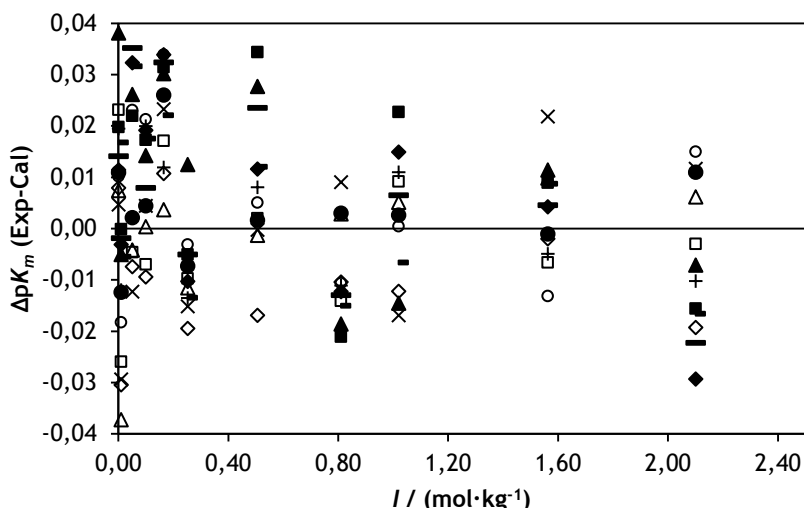
Não foram considerados, para o ajuste, os valores dos parâmetros a 30 °C, por se considerarem discrepantes.

O gráfico da Figura 4.10 representa a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iônica, de acordo com o formalismo de Pitzer.



**Figura 4.10** Variação de  $pK_m$  com  $I^{1/2}$  de acordo com as equações de Pitzer (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (-); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

Na Figura 5.11 estão indicadas as diferenças entre os valores de  $pK_m$  experimental (Exp.) e calculado (Cal.), em função da força iônica,  $I$ .

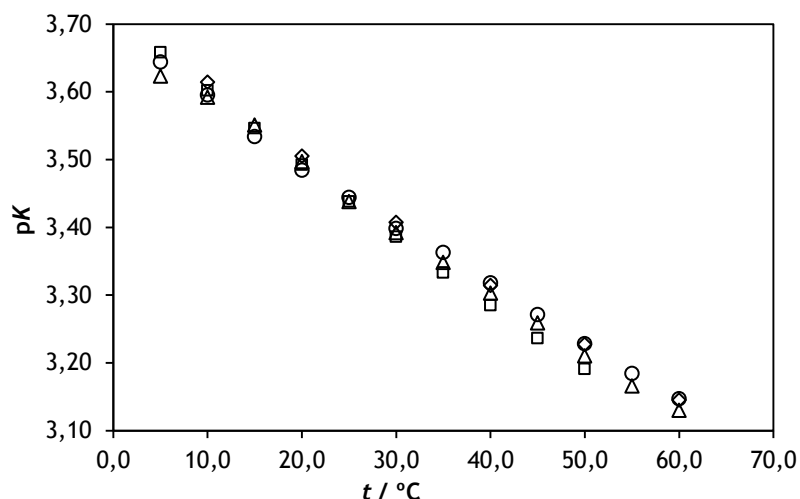


**Figura 4.11** Diferença entre os valores de  $pK_m$  experimental e calculado pelas equações de Pitzer, em função de  $I$ : 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

Da análise das Figuras 4.10 e 4.11, verifica-se que o modelo de Pitzer para eletrólitos mistos se aplica neste caso, uma vez que o erro da regressão é cerca de 0,02. Constata-se que o valor dos resíduos diminui com o aumento da força iónica. No entanto, para a solução com força iónica próxima de  $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , o valor dos resíduos aumenta, facto que se prevê que seja atribuído à possibilidade de ocorrerem fenómenos relacionados com a formação de agregados, o que faz com que o modelo não se ajuste tão bem aos valores experimentais obtidos para aquela força iónica.

## 4.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados e com valores publicados

Os valores de  $pK$  determinados neste trabalho são comparados com valores publicados [103, 111] através da representação gráfica apresentada na Figura 4.12.



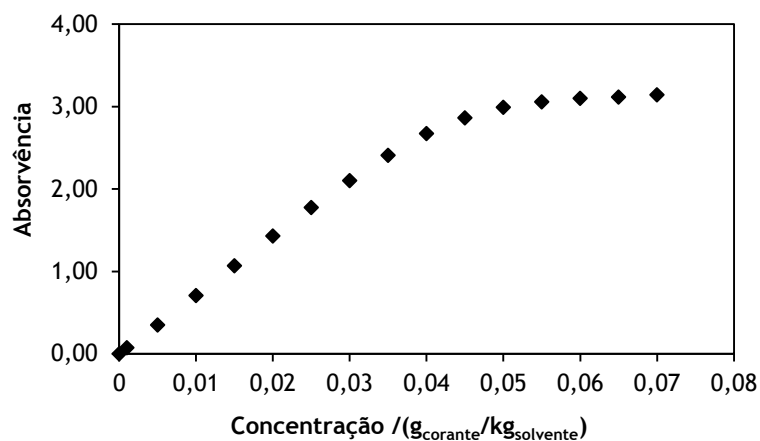
**Figura 4.12** Variação do valor de pK do AO52 com a temperatura: (Δ) H<sub>2</sub>O; (○) NaCl; (□) [103]; (◇) [111].

Neste gráfico, mostra-se que os valores de pK determinados não se afastam muito dos valores publicados, não obstante o facto de estes terem sido determinados usando métodos de cálculo diferentes.

## 4.7 Solubilidade

### 4.7.1 Curva de calibração

Para a curva de calibração, foram usadas soluções com várias concentrações de corante. Para a elaboração da curva de calibração só se consideraram valores de concentração até  $0,030 \text{ g}_{\text{corante}}/\text{kg}_{\text{solvente}}$ , uma vez que, para valores superiores se verificavam desvios significativos à Lei de Lambert-Beer, como se pode ver no gráfico da Figura 4.13. Uma vez que o valor máximo da molalidade das soluções é da ordem de grandeza de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , é provável que os desvios observados sejam devidos às interações de curto alcance entre as partículas em solução e correspondente diminuição do índice de refração, que fazem com que a absorvidade molal varie com a concentração [142], e não devido à agregação do corante. Nas soluções com estes valores de molalidade, a possibilidade de agregação conduz unicamente à formação de dímeros [79], que não afectam significativamente os valores da absorvência na região do UV-visível [102,143,144]. As absorvências das soluções foram medidas a  $\lambda = 468 \text{ nm}$ , comprimento de onda de máxima absorção.



**Figura 4.13** Absorvência da solução de alaranjado de metilo em função da concentração de corante.

Assim, usaram-se para definição da curva de calibração os dados relativos às soluções com concentração até 0,030 g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>, tendo-se obtido a equação (4.30) para a recta de calibração,  $R^2 = 0,9998$ .

$$\text{Abs} = (0,002 \pm 0,006) + (70,55 \pm 0,36)[C/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}})] \quad (4.30)$$

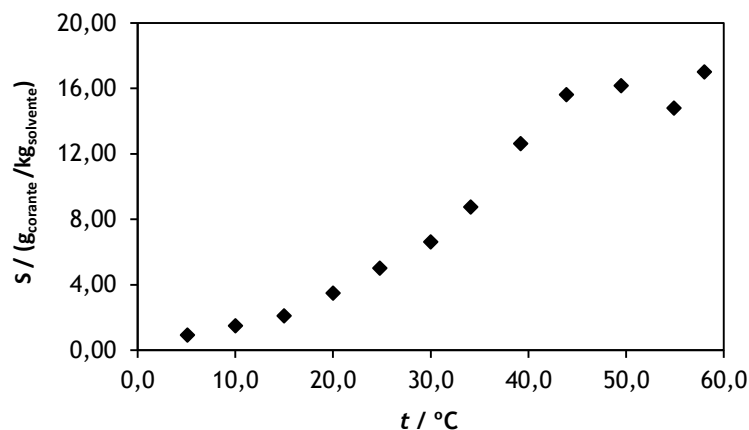
#### 4.7.2 Solubilidade em água

Utilizando a equação (4.30), determinou-se a concentração da solução diluída, a partir da qual se calculou a concentração da solução saturada, tal como descrito no subcapítulo 3.3, cujo valor médio (três amostras), para cada temperatura, é apresentado na Tabela 4.18, bem como o respectivo desvio padrão, s.

**Tabela 4.18** Solubilidade média do alaranjado de metilo em água.

$t / ^\circ\text{C}$	Solubilidade/ $\frac{\text{g}_{\text{corante}}}{\text{kg}_{\text{solvente}}}$	$s$
5,1	0,910	0,000
10,0	1,485	0,007
15,0	2,090	0,014
20,0	3,470	0,057
24,8	5,000	0,028
30,0	6,605	0,092
34,1	8,735	0,078
39,2	12,610	0,000
43,9	15,600	0,071
49,5	16,155	0,007
54,9	14,790	0,014
58,0	17,005	0,092

Na Figura 4.14 pode-se ver a variação da solubilidade do alaranjado de metilo em função da temperatura.



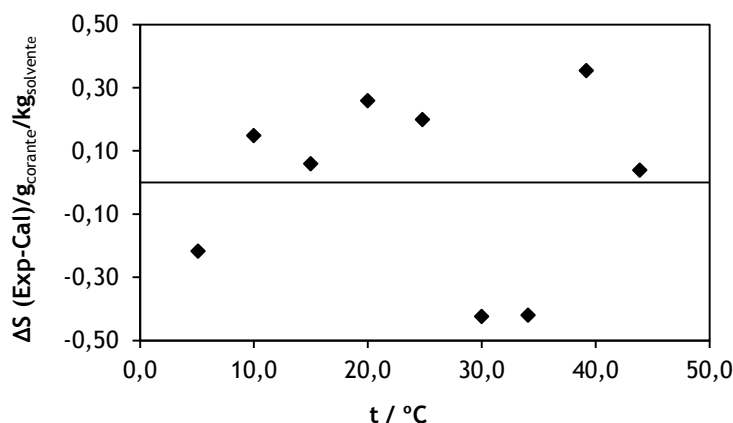
**Figura 4.14** Solubilidade do alaranjado de metilo determinada ao fim de três dias de repouso.

Verifica-se que, até 45 °C, a variação da solubilidade com a temperatura obedece a uma variação polinomial de 2º grau, como frequentemente acontece. Em soluções com concentrações superiores a  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (aproximadamente  $0,03 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), segundo Oliveira *et al.* [104] formam-se dímeros, agregados com duas unidades estruturais. À medida que a concentração aumenta para valores superiores a  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (aproximadamente  $0,3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), segundo Kendrick *et al.* [102], formam-se agregados com maior número de unidades

estruturais, que aumenta à medida que aumenta a concentração do corante [145]. Assim, apesar de poderem existir agregados com pequeno número de unidades estruturais, estes não contribuirão para a diminuição da absorvência da solução, até à temperatura de 45 °C porque, sendo muito pequenos, encontrar-se-ão distribuídos de uma forma homogénea na solução e poderão ser recolhidos quando as amostras são retiradas. Estes agregados, por diluição, desfazer-se-ão [122] e, desta forma, não terão influência na absorvência da solução diluída. Para temperaturas superiores a 45 °C, a solubilidade atinge valores que podem permitir a formação de agregados com um número de unidades estruturais tão elevado que, provavelmente, se depositarão sobre o sólido presente no equilíbrio e, assim, não serão aspirados quando é retirada a solução saturada para análise. A partir desta temperatura, não se observa variação significativa da solubilidade, facto que poderá ser atribuído à formação deste tipo de agregados. Até à temperatura de 45 °C, a solubilidade,  $S$ , pode ser traduzida pela equação (4.31), com  $R^2 = 0,9969$  e erro padrão da regressão  $\sigma = 0,332$ .

$$S/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}) = (4,88 \pm 0,17) + (0,3817 \pm 0,0089)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25] + (0,0097 \pm 0,0008)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25]^2 \quad (4.31)$$

As diferenças entre os valores da solubilidade experimental e calculada pela equação (4.31) podem ser observados no gráfico da Figura 4.15.



**Figura 4.15** Diferença entre os valores de solubilidade experimental e calculado pela equação (4.31).

### 4.7.3 Solubilidade em soluções de cloreto de sódio

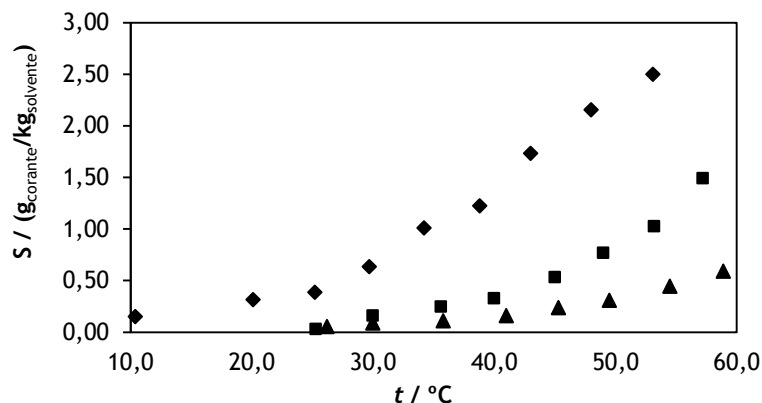
Para estudar a influência do sal NaCl, um electrólito forte, na solubilidade do alaranjado de metilo, prepararam-se soluções deste sal com molalidade rigorosamente conhecida. Em relação à técnica, usou-se a mesma que foi usada no sistema binário. Prevê-se que, pelo efeito do ião comum (o corante é um sal de sódio), a solubilidade seja menor.

Na Tabela 4.19 apresentam-se os valores da solubilidade média,  $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ , obtidos experimentalmente para cada temperatura, ao fim de três dias de repouso, assim como o respectivo desvio padrão,  $s$ .

**Tabela 4.19** Solubilidade média/( $g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}$ ),  $S$ , do alaranjado de metilo em solução de NaCl.

$m_{\text{NaCl}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$								
0,097			0,498			0,990		
$t / ^\circ\text{C}$	$S$	$s$	$t / ^\circ\text{C}$	$S$	$s$	$t / ^\circ\text{C}$	$S$	$s$
10,4	0,149	0,001	25,3	0,027	0,000	26,2	0,054	0,000
20,1	0,313	0,001	30,0	0,159	0,001	30,0	0,087	0,001
25,2	0,386	0,002	35,6	0,245	0,001	35,8	0,110	0,001
29,7	0,633	0,002	40,0	0,326	0,004	41,0	0,160	0,002
34,2	1,010	0,001	45,0	0,531	0,009	45,3	0,237	0,004
38,8	1,223	0,018	49,0	0,766	0,012	49,5	0,306	0,003
43,0	1,731	0,011	53,2	1,023	0,024	54,5	0,443	0,004
48,0	2,152	0,001	57,2	1,490	0,059	58,9	0,589	0,006
53,1	2,498	0,042	-	-	-	-	-	-

O gráfico da Figura 4.16 mostra a variação da solubilidade com a temperatura, nas três soluções de NaCl.



**Figura 4.16** Variação da solubilidade do alaranjado de metilo com a temperatura, em soluções de NaCl: (♦)  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (■)  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (▲)  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

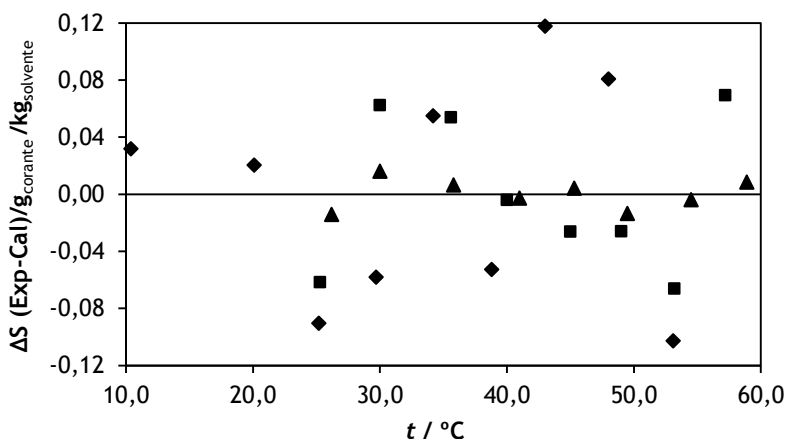
Verifica-se que a solubilidade diminui com o aumento da molalidade de NaCl, facto que se atribui ao efeito do ião comum. Para as três situações estudadas, as curvas de solubilidade podem ser traduzidas pelas equações (4.32), (4.33) e (4.34) para as molalidades de NaCl, 0,097, 0,498 e 0,990 mol·kg<sup>-1</sup>, com coeficientes de determinação, R<sup>2</sup>, 0,9913, 0,9877 e 0,9968, respectivamente, e erros padrão da regressão, σ, 0,091, 0,065 e 0,013, respectivamente.

$$S/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}) = (0,468 \pm 0,042) + (0,0418 \pm 0,0035)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25] + (0,00121 \pm 0,00018)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25]^2 \quad (4.32)$$

$$S/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}) = (0,091 \pm 0,057) + (0,0061 \pm 0,0082)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25] + (0,00147 \pm 0,00024)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25]^2 \quad (4.33)$$

$$S/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}) = (0,071 \pm 0,012) + (0,0025 \pm 0,0016)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25] + (0,00052 \pm 0,00004)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25]^2 \quad (4.34)$$

As diferenças entre os valores da solubilidade experimental e calculado pelas equações (4.32), (4.33) e (4.34) encontram-se no gráfico da Figura 4.17.



**Figura 4.17** Diferença entre os valores de solubilidade experimental e calculado pelas equações : (♦) (4.32); (■) (4.33); (▲) (4.34).

Com base na análise do gráfico da Figura 4.17, pode-se concluir que o ajuste da variação da solubilidade com a temperatura pode ser traduzido, nas três situações, por uma equação polinomial de 2º grau, com parâmetros de ajuste específicos para cada molalidade de cloreto de sódio.

#### 4.7.4 Aplicação do modelo de Pitzer

Muitos estudos têm sido levados a cabo com o objectivo de se esclarecerem os fenómenos relacionados com a agregação de corantes e identificarem os factores que a influenciam. Sabe-se que a agregação de corantes depende de vários factores, tais como a sua estrutura, concentração, pH, natureza do meio e a presença de iões estranhos [145]. Sabe-se que, à medida que a concentração do corante aumenta, a tendência para a formação de agregados com elevado número de unidades estruturais também aumenta [145]. Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta, a tendência para a agregação diminui [79].

Neste trabalho, pretendeu-se prever teoricamente a solubilidade do alaranjado de metilo, tendo em conta o efeito do ião comum, e compará-la com os valores determinados experimentalmente. Começou-se por calcular a solubilidade em água, usando a equação (4.31), às temperaturas em que esta equação é válida. Os resultados estão registados na Tabela 4.20. Na mesma tabela, estão também indicados os valores do produto dos coeficientes de actividade das espécies  $A^-$ ,  $\gamma_{A^-}$ , e  $Na^+$ ,  $\gamma_{Na^+}$ , calculados pela equação (2.44), e o produto de solubilidade termodinâmico,  $K_S$ , calculado pela equação (2.128), aplicada ao equilíbrio de solubilidade do alaranjado de metilo. Neste cálculo, foi tido em conta o facto de o corante ter 15 % de impurezas e admitiu-se que estas não influenciam os valores da absorvência.

**Tabela 4.20** Solubilidade/(g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>),  $S$ , do alaranjado de metilo em água, calculada pela equação (4.31), produto dos coeficientes de actividade,  $\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{Na^+}$ , dados pela equação (2.44) e produto de solubilidade termodinâmico,  $K_S$ , dado pela equação (2.128).

$m_{NaCl}/mol \cdot kg^{-1}$											
0,097				0,498				0,990			
$t / ^\circ C$	$S$	$\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{Na^+}$	$K_S$	$t / ^\circ C$	$S$	$\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{Na^+}$	$K_S$	$t / ^\circ C$	$S$	$\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{Na^+}$	$K_S$
10,4	1,372	0,8817	1,12E-05	25,3	4,992	0,7954	1,33E-04	26,2	5,349	0,7897	1,52E-04
20,1	3,240	0,8285	5,84E-05	30,0	7,028	0,7661	2,54E-04	30,0	7,028	0,7661	2,54E-04
25,2	4,954	0,7961	1,31E-04	35,6	10,013	0,7327	4,94E-04	35,8	10,131	0,7315	5,05E-04
29,7	6,885	0,7680	2,45E-04	40,0	12,785	0,7079	7,78E-04	41,0	13,467	0,7024	8,57E-04
34,2	9,210	0,7409	4,22E-04	45,0	16,391	0,6812	1,23E-03	45,3	16,623	0,6797	1,26E-03
38,8	11,992	0,7147	6,91E-04	-	-	-	-	-	-	-	-
43,0	14,890	0,6917	1,03E-03	-	-	-	-	-	-	-	-

Atendendo a que o produto de solubilidade só varia com a temperatura, poder-se-á prever a solubilidade do corante,  $S'$ , em soluções de cloreto de sódio, usando a equação (4.35), onde  $M$  é a massa molar do alaranjado de metilo, expressa em  $g \cdot mol^{-1}$ .

$$\frac{K_S \cdot M^2}{\gamma_{Na} \cdot \gamma_A \cdot 0,85^2} = S'^2 + S' m_{NaCl} \cdot M/0,85 \quad (4.35)$$

No caso das soluções com cloreto de sódio, foi aplicado o modelo de Pitzer para a determinação dos coeficientes de actividade dos iões intervenientes no equilíbrio de solubilidade,  $C_{14}H_{14}N_3SO_3^-$  e  $Na^+$ . O anião será representado por  $A^-$ , por simplificação. Nas Tabelas 4.21, 4.22 e 4.23, apresentam-se os parâmetros de Pitzer para o alaranjado de metilo,  $\beta_{NaA}^{(0)}$ ,  $\beta_{NaA}^{(1)}$  e  $C_{NaA}$ , calculados pela equação (4.29) e para o NaCl,  $\beta_{NaCl}^{(0)}$ ,  $\beta_{NaCl}^{(1)}$  e  $C_{NaCl}$ , calculados pelas derivadas, em ordem à temperatura, indicadas na Tabela (4.9). Nas mesmas tabelas estão referidos os valores de  $A^\phi$  dados pela equação (4.7).

**Tabela 4.21** Parâmetros para calcular  $K_S$  do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer,  $m_{NaCl}=0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta_{NaA}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{NaA}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{NaA} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$\beta_{NaCl}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{NaCl}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{NaCl} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$A^\phi / \text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$
10,4	0,7078	-0,2689	-0,0619	0,0660	0,2562	0,00140	0,3823
20,1	0,5757	0,1383	-0,0839	0,0730	0,2630	0,00089	0,3883
25,2	0,5168	0,3176	-0,0976	0,0766	0,2665	0,00062	0,3916
29,7	0,4708	0,4559	-0,1108	0,0799	0,2697	0,00039	0,3947
34,2	0,4305	0,5757	-0,1250	0,0831	0,2728	0,00015	0,3979
38,8	0,3951	0,6788	-0,1408	0,0864	0,2761	0,00009	0,4014
43,0	0,3678	0,7560	-0,1561	0,0894	0,2790	0,00031	0,4046

**Tabela 4.22** Parâmetros para calcular  $K_S$  do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer,  $m_{NaCl}=0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta_{NaA}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{NaA}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{NaA} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$\beta_{NaCl}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{NaCl}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{NaCl} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$A^\phi / \text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$
25,3	0,5157	0,3209	-0,0978	0,0767	0,2666	0,00062	0,3917
30,0	0,4680	0,4645	-0,1117	0,0801	0,2699	0,00037	0,3949
35,6	0,4191	0,6091	-0,1297	0,0841	0,2738	0,00008	0,3990
40,0	0,3868	0,7025	-0,1451	0,0872	0,2769	-0,00016	0,4023
45,0	0,3566	0,7870	-0,1638	0,0908	0,2804	-0,00042	0,4062

**Tabela 4.23** Parâmetros para calcular  $K_5$  do alaranjado de metilo, aplicando o formalismo de Pitzer,  $m_{\text{NaCl}}=0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{NaA}}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{\text{NaA}}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{\text{NaA}} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$\beta_{\text{NaCl}}^{(0)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$\beta_{\text{NaCl}}^{(1)} / \text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$	$C_{\text{NaCl}} / \text{mol}^{-2}\cdot\text{kg}^2$	$A^\phi / \text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$
26,2	0,8784	-0,8015	-0,0439	0,0774	0,2672	0,00057	0,3923
30,0	0,8784	-0,8015	-0,0439	0,0801	0,2699	0,00037	0,3949
35,8	0,8784	-0,8015	-0,0439	0,0842	0,2740	0,00007	0,3991
41,0	0,8784	-0,8015	-0,0439	0,0880	0,2776	-0,00021	0,4031
45,3	0,8784	-0,8015	-0,0439	0,0910	0,2806	-0,00043	0,4064

Foram usadas as equações (4.36) e (4.37) para o cálculo dos coeficientes de actividade.

$$\ln\gamma_{\text{Na}^+} = F + m_{\text{Cl}}m_{\text{Na}}B'_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}}m_{\text{A}}B'_{\text{NaA}} + m_{\text{Cl}}(2B_{\text{NaCl}} + ZC_{\text{NaCl}}) + m_{\text{A}}(2B_{\text{NaA}} + ZC_{\text{NaA}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}}m_{\text{A}}C_{\text{NaA}} \quad (4.36)$$

$$\ln\gamma_{\text{A}^-} = F + m_{\text{Cl}}m_{\text{Na}}B'_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}}m_{\text{A}}B'_{\text{NaA}} + m_{\text{Na}}(2B_{\text{NaA}} + ZC_{\text{NaA}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}}m_{\text{A}}C_{\text{NaA}} \quad (4.37)$$

onde  $B$  e  $B'$  são dados pelas equações (4.16) e (4.17), respectivamente, e

$$F = -A^\phi F_1 \quad (4.38)$$

e

$$Z = m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}} + m_{\text{A}} \quad (4.39)$$

$F_1$  é função da força iónica,  $I$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), de acordo com a equação (4.19) e  $A^\phi$  é dado nas Tabelas 4.21 a 4.23. Não foram considerados parâmetros de mistura de segunda e terceira ordem. Na Tabela 4.24, são apresentados os coeficientes de actividade dos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{A}^-$ , calculados pelas equações (4.36) e (4.37), respectivamente. Para efeito de cálculo, considerou-se desprezável  $m_{\text{A}}$ , por ser muito menor do que  $m_{\text{NaCl}}$ .

**Tabela 4.24** Solubilidade/(g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>), S, do alaranjado de metilo em água, calculada pela equação (4.31) e coeficientes de actividade,  $\gamma_{Na^-}$  e  $\gamma_{A^+}$ , dados pelas equações (4.36) e (4.37), respectivamente.

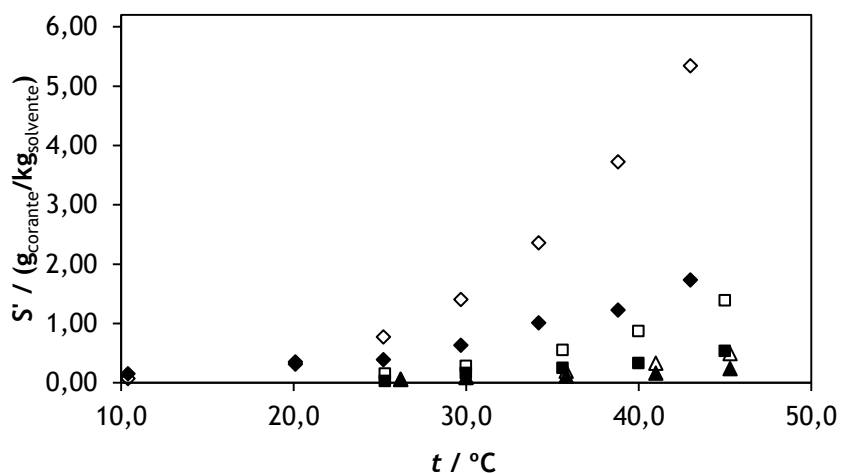
$m_{NaCl}/mol \cdot kg^{-1}$											
0,097				0,498				0,990			
t / °C	S	$\gamma_{Na^+}$	$\gamma_{A^-}$	t / °C	S	$\gamma_{Na^+}$	$\gamma_{A^-}$	t / °C	S	$\gamma_{Na^+}$	$\gamma_{A^-}$
10,4	1,372	0,7813	0,8261	25,3	4,982	0,6797	1,0251	26,2	5,338	0,6559	1,5613
20,1	3,233	0,7791	0,8447	30,0	7,015	0,6795	1,0253	30,0	7,015	0,6568	1,5534
25,2	4,944	0,7777	0,8523	35,6	9,996	0,6790	1,0211	35,8	10,113	0,6579	1,5405
29,7	6,872	0,7760	0,8579	40,0	12,765	0,6784	1,0148	41,0	13,446	0,6586	1,5287
34,2	9,193	0,7739	0,8623	45,0	16,367	0,6776	1,0045	45,3	16,599	0,6591	1,5189
38,8	11,972	0,7720	0,8655	-	-	-	-	-	-	-	-
43,0	14,868	0,7695	0,8675	-	-	-	-	-	-	-	-

Usando a equação (4.35), calcularam-se os valores teóricos da solubilidade do alaranjado de metilo nas soluções de cloreto de sódio,  $S_{te}'$ , apresentados na Tabela 4.25. Na mesma tabela estão também indicados os valores experimentais,  $S_{ex}'$ .

**Tabela 4.25** Solubilidade/(g<sub>corante</sub>/kg<sub>solvente</sub>) do alaranjado de metilo nas soluções de cloreto de sódio, calculada pela equação (4.35),  $S_{te}'$ , e determinada experimentalmente,  $S_{ex}'$ .

$m_{NaCl}/mol \cdot kg^{-1}$								
0,097			0,498			0,990		
t / °C	$S_{te}'$	$S_{ex}'$	t / °C	$S_{te}'$	$S_{ex}'$	t / °C	$S_{te}'$	$S_{ex}'$
10,4	0,081	0,149	25,3	0,174	0,027	26,2	0,068	0,054
20,1	0,409	0,313	30,0	0,331	0,159	30,0	0,114	0,087
25,2	0,899	0,386	35,6	0,645	0,245	35,8	0,228	0,110
29,7	1,632	0,633	40,0	1,022	0,326	41,0	0,389	0,160
34,2	2,722	1,01	45,0	1,629	0,531	45,3	0,576	0,237
38,8	4,258	1,223	-	-	-	-	-	-
43,0	6,059	1,731	-	-	-	-	-	-

No gráfico da Figura 4.18 faz-se a comparação entre os valores da solubilidade determinados experimentalmente,  $S_{ex}'$ , e calculados pela equação (4.35),  $S_{te}'$ .

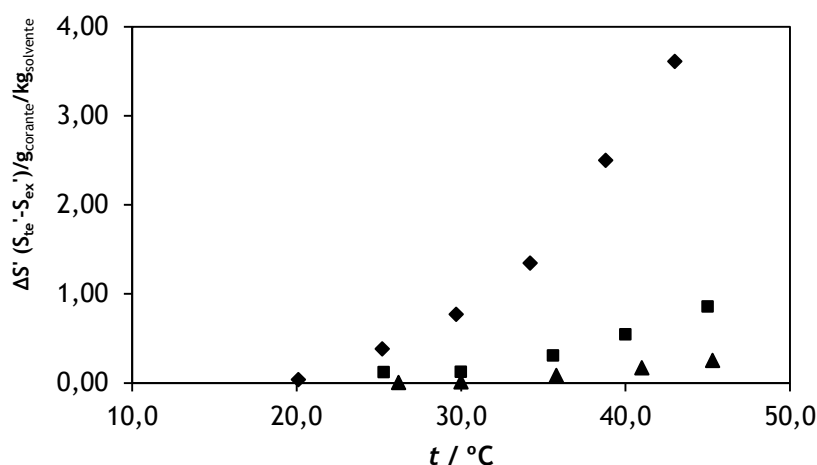


**Figura 4.18** Solubilidade,  $S_{ex}'$ , do alaranjado de metilo determinada experimentalmente em soluções de NaCl: ( $\blacklozenge$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , e calculada pela equação (4.35),  $S_{te}'$ : ( $\diamond$ )  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\square$ )  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ( $\triangle$ )  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Por análise do gráfico da Figura 4.18, verifica-se que os valores de solubilidade do alaranjado de metilo em soluções de cloreto de sódio diminuem à medida que aumenta a molalidade de NaCl, como seria de esperar. Apesar de, por uma questão de escala, os valores de solubilidade em água não estarem representados no gráfico da Figura 4.18, pode-se constatar que a variação dos valores de solubilidade quando determinados em água e na solução de NaCl com menor molalidade é muito maior do que entre quaisquer outras soluções com cloreto de sódio, facto também expectável. Sabe-se que o efeito do ião comum é um factor que influencia muito a solubilidade de um composto e que, à medida que aumenta a concentração do ião comum, a diminuição do valor de solubilidade é cada vez menor. No entanto, os valores de solubilidade calculados pela equação (4.35), valores que teoricamente deveriam ser próximos dos determinados experimentalmente, são superiores.

Como já foi referido, vários são os factores que contribuem favoravelmente para a agregação de corantes, nomeadamente a concentração de corante e a força iónica [105]. Neste caso, e para cada solução com NaCl, tem-se por um lado o aumento da concentração de corante e por outro o aumento de temperatura, factor que dificulta a agregação [79]. À medida que aumenta a temperatura, constata-se que a discrepância entre os valores de solubilidade teórico e experimental é cada vez maior, podendo indiciar que a tendência para a agregação aumenta, sendo, assim, o factor concentração de corante determinante. Com o aumento da concentração de NaCl, a diferença entre os valores teórico e experimental diminui significativamente, provavelmente devido ao facto de a concentração de corante ser muito menor e, por isso, ser também menor a extensão da agregação. As diferenças entre os valores

calculados pela equação (4.35) e os valores experimentais variam com a temperatura, em cada caso, de acordo com o gráfico da Figura 4.19.



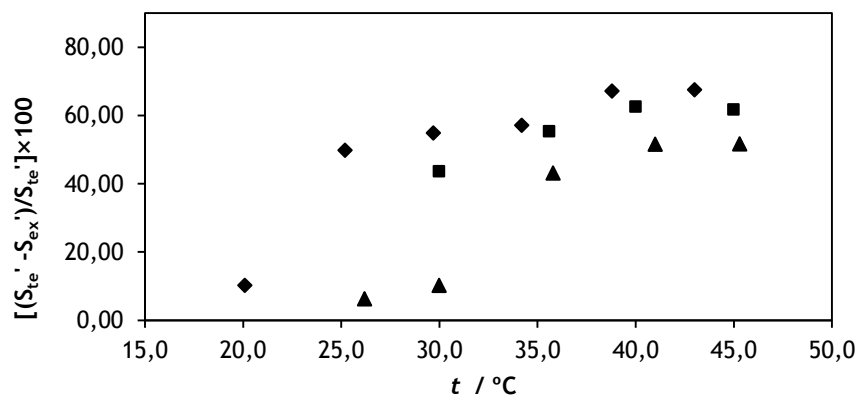
**Figura 4.19** Diferenças entre valores da solubilidade do alaranjado de metilo calculados pela equação (4.35) ( $S_{te}'$ ) e os determinados experimentalmente ( $S_{ex}'$ ) em soluções de NaCl: (♦)  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (■)  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (▲)  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Por análise do gráfico da Figura 4.19, pode verificar-se que a diferença entre os valores teórico e experimental da solubilidade do alaranjado de metilo em soluções de cloreto de sódio aumenta à medida que aumenta a temperatura, e que as diferenças se tornam mais significativas para a solução de NaCl de molalidade  $0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a partir de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , para a solução de molalidade  $0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a partir de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  e para a solução de molalidade  $0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a partir de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este facto poderá ser explicado pelo aumento de solubilidade com a temperatura e com base no trabalho de Reeves e Harkaway [146], segundo o qual, para valores de concentração do alaranjado de metilo em água superiores a  $0,003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , existe formação de dispersões coloidais e finos precipitados, resultantes de fenómenos de agregação.

Na solução com valor de força iónica mais baixo, o valor teórico da solubilidade do alaranjado de metilo, a partir de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , permite prever a formação precipitados que, depositando-se, irão contribuir para uma diminuição dos valores da solubilidade. As diferenças aumentam muito com a temperatura, mas, a partir de determinado valor, os valores percentuais das diferenças,  $[(S_{te}' - S_{ex}') / S_{te}'] \times 100$ , variam pouco, manifestando uma tendência para se manterem constantes, como se pode verificar pelo gráfico da Figura 4.20. Sabe-se que a agregação é um processo gradual [26] no qual o número de unidades estruturais que constituem o agregado aumenta à medida que aumenta a concentração do corante. Este facto poderá justificar o aumento acentuado das diferenças percentuais com a temperatura, numa primeira fase. A tendência para essas diferenças se manterem constantes para temperaturas

mais elevadas, quando a solubilidade é maior, poderá indicar que, a partir de determinada temperatura, o número de unidades estruturais que formam os agregados não aumenta.

Apesar de se poder fazer o mesmo tipo de análise que foi feito para a solução com menor força iónica, é de referir que, embora se verifique que as diferenças entre os valores teóricos e experimentais diminuem muito com o aumento da força iónica, os valores percentuais dessas variações não se revelam muito diferentes dos calculados para a solução menos concentrada em NaCl. No entanto, verifica-se que, mesmo os valores percentuais das diferenças, diminuem ligeiramente com o aumento da força iónica.



**Figura 4.20** Diferenças percentuais entre valores da solubilidade do alaranjado de metilo calculados pela equação (4.35) ( $S_{te}'$ ) e os determinados experimentalmente ( $S_{ex}'$ ) em soluções de NaCl: (♦)  $m = 0,097 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (■)  $m = 0,498 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; (▲)  $m = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Estando presente, inequivocamente, a influência de dois factores na agregação do corante, a concentração e a força iónica, favorecendo ambos os fenómenos de agregação quando os seus valores aumentam, pode-se concluir que a concentração de corante, neste caso, constituiu-se como factor determinante. Além dos factores mencionados, existirão, eventualmente, outros relacionados com as impurezas que também poderão interferir nestes fenómenos.



## Capítulo 5

---



## 5. Corante C.I. *Acid Orange 7*

- 5.1 Introdução
- 5.2 Comportamento ácido-base
- 5.3 Tautomerismo azo/hidrazona
- 5.4 Ionização em água
- 5.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio
  - 5.5.1 Modelo empírico
  - 5.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida
- 5.6 Ionização em soluções aquosas de sulfato de sódio
  - 5.6.1 Modelo empírico
  - 5.6.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida
- 5.7 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados

### 5.1 Introdução

O *acid orange 7* é um composto azo amplamente usado como corante em várias indústrias, nomeadamente na têxtil e cosmética. No entanto, as suas propriedades relacionadas com o equilíbrio ácido-base têm sido pouco estudadas, conhecendo-se apenas um valor de  $pK_a$  (11,4) [2,147], provavelmente devido ao facto de ser aplicado normalmente em meio ácido, ou seja, na forma protonada. Em solução aquosa, a molécula de A07 pode adoptar várias estruturas, dependendo do pH da solução [147,148], como mostra a Figura 5.1.

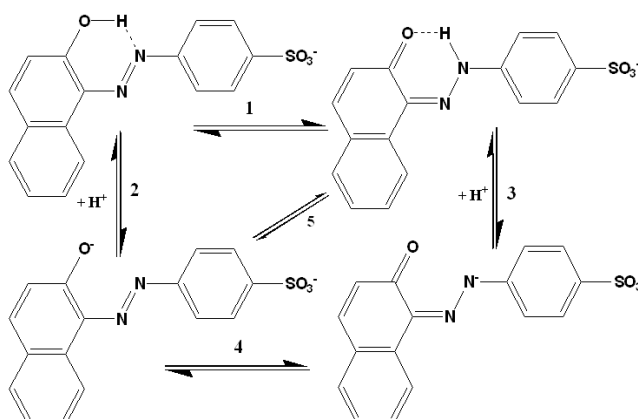


Figura 5.1 Espécies do corante A07 presentes em solução aquosa

Entre as espécies presentes em solução aquosa estabelecem-se vários equilíbrios, sendo dois ácido-base (2 e 3) e dois tautoméricos (1 e 4).

A possibilidade de existência de tautomerismo azo/hidrazona nos corantes hidroxiazos foi discutida pela primeira vez em 1884 [149]. Desde então, vários foram os investigadores que estudaram e confirmaram esta possibilidade [150-154]. Estes corantes podem existir na forma azo e/ou na forma hidrazona dependendo da sua constituição e do solvente [155], participando qualquer um dos tautómeros em equilíbrios ácido-base [156].

Quando o tautómero hidrazona do AO7 se dissocia, perdendo um protão do grupo  $-NH-N=$ , origina o tautómero hidrazona não protonado (equilíbrio 3 - Fig. 5.1) e ao mesmo tempo a espécie não protonada do tautómero azo, via equilíbrio tautomérico azo/hidrazona das espécies não protonadas (equilíbrio 4 - Fig. 5.1) [156]. Assim, os valores de  $pK_a$  dos corantes hidroxiazos são atribuídos aos dos grupos hidroxilo (equilíbrio 5 - Fig. 5.1), mesmo quando se sabe que o composto existe na forma hidrazona [156].

Em solução aquosa de AO7, a percentagem do tautómero azo não dissociado é menor do que a do tautómero hidrazona não dissociado, sendo este muito mais estável [147]. Nos casos em que só existe o tautómero hidrazona, não existindo, portanto, grupos hidroxilo, o corante exibe o comportamento ácido-base do grupo hidroxilo. Este facto foi explicado considerando que as espécies dissociadas dos tautómeros azo e hidrazona são indistinguíveis, chamando-se, por isso, “ião comum” [144,156-158]. No caso do *acid orange 7*, a razão entre o nº de tautómeros azo e tautómeros hidrazona para as espécies não dissociadas é  $10^{-4}$ , enquanto que para as espécies dissociadas é 10,3, sendo o tautómero azo predominante [156].

## 5.2 Comportamento ácido-base

A influência do pH no equilíbrio ácido-base pode ser verificada através da realização do espectro de absorção de soluções de AO7, com molalidade  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , preparadas com soluções tampão [101] de vários valores de pH, na gama de comprimentos de onda 280 - 600 nm. Os espectros de absorção do corante nos diferentes meios apresentam-se na Figura 5.2.

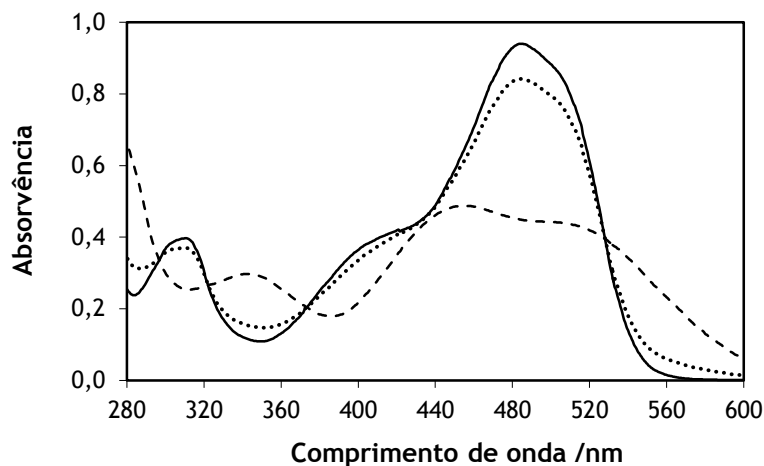


Figura 5.2 Espectro de absorção do AO7 a diferentes valores de pH: 6,48 (—); 10,66 (····); 12,12(-----).

A pH = 6,48, observam-se dois picos, um a 310 nm e outro a 484 nm, e um “ombro” a 430 nm. O pico a 484 nm sugere a presença da forma hidrazona, enquanto que o “ombro” a 430 nm indica a presença da forma azo [159]. O pico a 310 nm é consequência da presença do grupo naftol [160]. Para valores de pH superiores a 11, verifica-se uma diminuição da concentração das formas hidrazona e azo protonadas e o aumento da concentração das formas hidrazona e azo não protonadas.

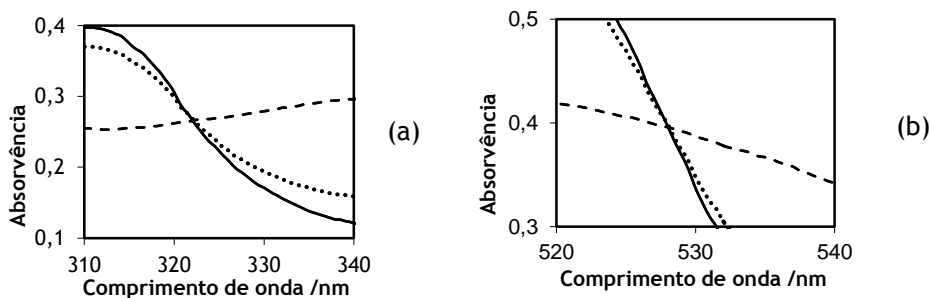


Figura 5.3 (a) Ponto isobéptico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma azo). (b) Ponto isobéptico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma hidrazona).

A existência dos pontos isobépticos a 320 nm (Fig. 5.3 (a)) e a 528 nm (Fig. 5.3 (b)) denotam a existência de equilíbrios ácido-base entre as duas espécies azo, protonada e não protonada, (equilíbrio 2 da Fig. 5.1) e entre as duas espécies hidrazona, protonada e não protonada, (equilíbrio 3 da Fig. 5.1).

A influência da temperatura no equilíbrio ácido-base, espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada, está ilustrada na Figura 5.4.

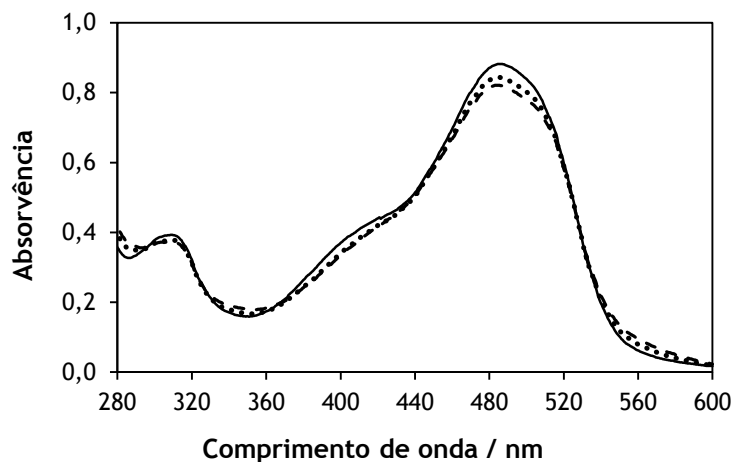


Figura 5.4 Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 7* (pH = 11) a várias temperaturas: 10 °C (---); 25 °C (.....); 60 °C (—).

Aparentemente, o aumento de temperatura favorece a formação das espécies protonadas na forma hidrazona e na forma azo. Uma vez que a absorvência da solução é a soma das absorvências das espécies presentes, protonadas e não protonadas, e como as respectivas absorvências não variam da mesma forma com a temperatura, a absorvência da solução em que existem só as espécies protonadas diminui com a temperatura e a absorvência da solução em que só existem as espécies não protonadas aumenta com a temperatura, é difícil determinar em que sentido o equilíbrio se desloca por aumento da temperatura. Sabe-se que à medida que aumenta a temperatura, aumenta também a molalidade dos iões  $H^+$  e consequentemente o valor de pH diminui. O que se verifica está de acordo com este facto, já que a absorvência da solução nos dois picos diminui com o aumento de pH. Além disso, o número de espécies e de equilíbrios presentes, equilíbrios ácido-base e tautoméricos, dificulta a análise dos resultados e consequente sistematização das conclusões, dificuldade também verificada por Ott *et al.* [161].

### 5.3 Tautomerismo azo/hidrazona

A Figura 5.5 (a) mostra a influência da temperatura no equilíbrio azo/hidrazona (equilíbrio 1, Fig. 5.1), verificando-se que um aumento de temperatura favorece a formação do tautómero azo. Apesar de pouco evidente, pode-se verificar um ponto isobéstico a, aproximadamente, 430 nm, Fig. 5.5 (b), que indicia a existência de um equilíbrio.

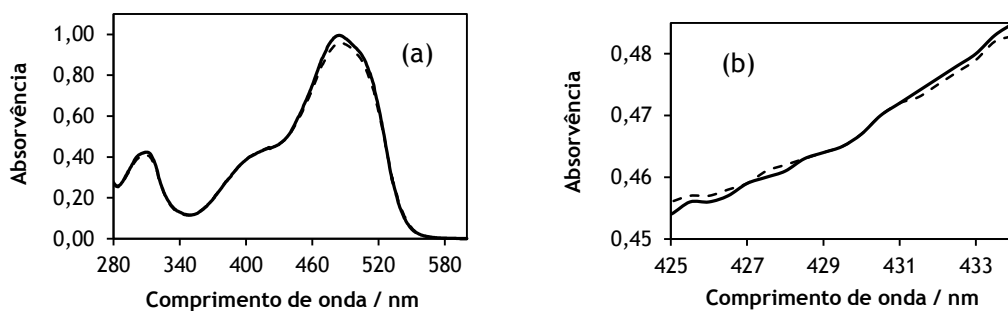


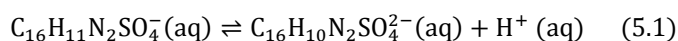
Figura 5.5 Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 7* (pH = 6): 10 °C (—); 60 °C (---).

O tautomerismo azo-hidrazona aqui analisado diz respeito ao equilíbrio tautomérico entre as espécies azo e hidrazona protonadas (equilíbrio 1 da Fig. 5.1). Por análise da Figura 5.5 (a), verifica-se que a absorvência da solução nos picos correspondentes às espécies protonadas, azo e hidrazona, diminui à medida que a temperatura aumenta, como seria de esperar. Embora pouco evidente, na Figura 5.5 (b), pode-se constatar um ponto isobéptico próximo de 430 nm denotando a existência de um equilíbrio entre as espécies protonadas azo e hidrazona. Também se verifica que uma diminuição da temperatura favorece a forma hidrazona, tal como verificado por Joshi *et al.* [162].

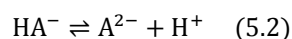
No caso das soluções em que só existem as espécies não protonadas, não foi possível identificar qualquer ponto isobéptico, o que está de acordo com o facto de as duas espécies, azo e hidrazona, serem “indistinguíveis” [144,156-158]. Segundo Hihara [147], a posição dos grupos sulfónio também constitui um factor que influencia o equilíbrio tautomérico.

## 5.4 Ionização em água

A ionização do *acid orange 7* corresponde à perda de um ião hidrogénio do ião  $C_{16}H_{11}N_2SO_4^-$  de acordo com a equação (5.1)



Para simplificar, usar-se-á a simbologia utilizada na equação (5.2), que corresponde à equação geral de ionização de um ácido fraco,



O valor de  $pK_m$  foi determinado numa solução com molalidade, em NaOH, igual a 0,00102 mol·kg<sup>-1</sup>. O valor da molalidade dos iões H<sup>+</sup> foi determinado a partir da molalidade de NaOH conhecida com base na preparação das soluções, usando os valores de  $K_w$  ( $K_w = (m_H m_{OH} / m^0)(\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O})$ ) para cada temperatura [163]. Para determinar o valor de  $m_H$ , calculou-se o coeficiente de actividade dos iões H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>,  $\gamma_H$  e  $\gamma_{OH}$ , respectivamente, usando a equação de Debye-Hückel (2.44) [31,40], tendo em conta a convenção de Bates-Guggenheim [126]. A actividade da água ( $\ln a_w = -(\nu m / 55,51)\phi$ ;  $\nu$  - nº de moles de iões por mole de soluto;  $m$  - molalidade do soluto; 55,51 - molalidade da água;  $\phi$  - coeficiente osmótico) [35,163] não foi considerada, uma vez que a sua contribuição para o valor de  $pK_w$  ( $pK_w = -\log K_w$ ) ou  $pK_m$  ( $pK_m = -\log K_m$ ) é inferior a 0,01 a todas as temperaturas. Na Tabela 5.1, são dados os valores das grandezas referidas e os valores de  $pK_m$ , às temperaturas em estudo, calculados a partir da equação (2.124).

**Tabela 5.1** Valores de  $pK_m$  do AO7 calculados pela equação (2.124).

$t / ^\circ\text{C}$	$K_w \times 10^{14}$	$\gamma_H \cdot \gamma_{OH}$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H / m^0)$	$A_a$	$A_b$	$A$	$pK_m$
5	0,1820	0,9329	1,9E-12	11,717	0,997	0,478	0,812	11,974
10	0,2877	0,9325	3,0E-12	11,518	0,995	0,480	0,821	11,811
15	0,4446	0,9320	4,7E-12	11,329	0,993	0,482	0,830	11,658
20	0,6714	0,9314	7,1E-12	11,150	0,992	0,483	0,840	11,521
25	0,9908	0,9309	1,0E-11	10,981	0,990	0,485	0,844	11,371
30	1,439	0,9303	1,5E-11	10,818	0,987	0,487	0,852	11,250
35	2,042	0,9297	2,2E-11	10,666	0,982	0,494	0,859	11,138
40	2,851	0,9291	3,0E-11	10,521	0,975	0,501	0,866	11,046
45	3,917	0,9285	4,1E-11	10,382	0,971	0,504	0,868	10,931
50	5,297	0,9278	5,6E-11	10,251	0,967	0,507	0,870	10,824
55	7,079	0,9272	7,5E-11	10,125	0,963	0,510	0,876	10,749
60	9,311	0,9265	9,9E-11	10,005	0,958	0,512	0,880	10,679

Os valores de  $pK$  foram calculados tendo em conta a equação (2.118) e a equação de Debye-Hückel para a determinação do coeficiente de actividade da espécie  $A^{2-}$ . Foi também usada a convenção de Bates-Guggenheim e considerou-se o valor de  $\gamma_H$  igual ao valor de  $\gamma_{HA}$ . Na Tabela 5.2, são dados os valores do logaritmo decimal do coeficiente de actividade da espécie  $A^{2-}$  e os respectivos valores de  $pK$ , às temperaturas em estudo.

Tabela 5.2 Valores de pK para o corante AO7.

$t / ^\circ\text{C}$	$\log \gamma_{\text{A}2-}$	$\text{p}K_m$	$\text{p}K$
5	-0,06031	11,974	12,034
10	-0,06075	11,811	11,871
15	-0,06121	11,658	11,720
20	-0,0617	11,521	11,582
25	-0,06221	11,371	11,434
30	-0,06272	11,250	11,313
35	-0,06328	11,138	11,202
40	-0,06384	11,046	11,109
45	-0,06444	10,931	10,995
50	-0,06504	10,824	10,889
55	-0,06568	10,749	10,814
60	-0,06635	10,679	10,746

A variação de pK com a temperatura pode ser traduzida pela equação (5.3), com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9997$  e erro padrão da regressão  $\sigma = 0,008$ ,

$$\text{p}K(t) = (11,444 \pm 0,003) - (0,0260 \pm 0,0002)[(t/^\circ\text{C}) - 25] + (1,71 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-6})[(t/^\circ\text{C}) - 25]^2 \quad (5.3)$$

e é representada graficamente na Figura 5.6. A linha corresponde à equação (5.3) e os pontos aos valores experimentais.

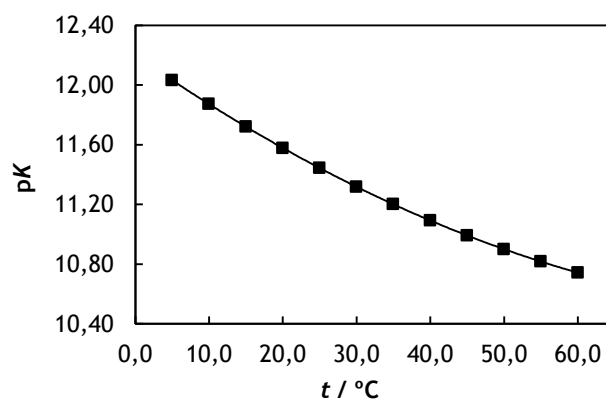


Figura 5.6 Variação de pK do corante AO7 com a temperatura, de acordo com a equação (5.3) (linha) e pontos experimentais.

Verifica-se que  $pK$  diminui com o aumento de temperatura, sendo a sua variação cada vez menor à medida que aumenta a temperatura.

Na Figura 5.7 estão representadas as diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados. A distribuição dos resíduos e o erro padrão da regressão indicam que o ajuste da equação (5.3) aos valores experimentais é bom.

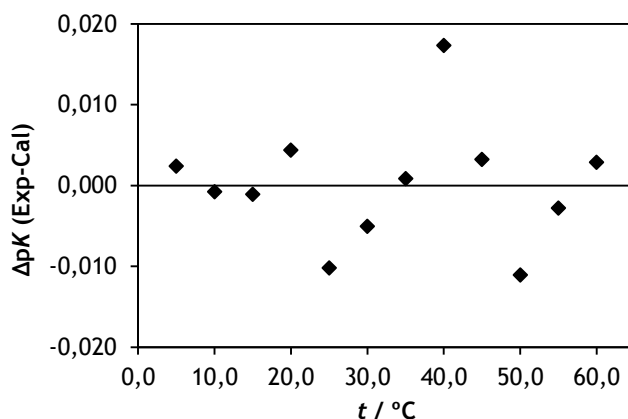


Figura 5.7 Diferença entre o valor de  $pK$  experimental e o calculado pela equação (5.3).

## 5.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio

### 5.5.1 Modelo empírico

As constantes de ionização estequiométricas do AO7,  $K_m$  ( $K_m = m_A m_H / m_{HA} m^0$ ), foram determinadas em soluções de cloreto de sódio com molalidades até  $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Os valores de  $m_H^+$  foram calculados a partir dos valores de  $K_w$  ( $K_w = (m_H m_{OH} / m^0)(\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O})$ ), às temperaturas em estudo [163] e dos valores da razão  $\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O}$ , em soluções de cloreto de sódio, retirados da literatura [33]. A molalidade dos iões  $\text{OH}^-$  foi obtida a partir da preparação das soluções. Os valores da razão  $\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O}$  encontram-se registados na Tabela 5.3, assim como os valores de  $m_H$  e  $p(m_H / m^0)$ .

**Tabela 5.3** Valores de  $\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  nas soluções de corante em meio de cloreto de sódio.

$I / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}); m_{OH} / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,0010; 0,00102			0,1009; 0,00103			0,2508; 0,00102		
	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$
5	0,933	1,92E-12	11,717	0,622	2,85E-12	11,545	0,556	3,21E-12	11,494
10	0,932	3,03E-12	11,518	0,623	4,50E-12	11,346	0,554	5,09E-12	11,293
15	0,932	4,69E-12	11,329	0,621	6,98E-12	11,156	0,553	7,88E-12	11,103
20	0,931	7,08E-12	11,150	0,618	1,06E-11	10,975	0,551	1,19E-11	10,923
25	0,931	1,05E-11	10,981	0,617	1,57E-11	10,805	0,550	1,77E-11	10,753
30	0,930	1,52E-11	10,818	0,615	2,28E-11	10,642	0,548	2,57E-11	10,589
35	0,930	2,16E-11	10,666	0,610	3,26E-11	10,486	0,543	3,69E-11	10,433
40	0,929	3,01E-11	10,521	0,605	4,60E-11	10,338	0,538	5,19E-11	10,285
45	0,929	4,14E-11	10,382	0,602	6,34E-11	10,198	0,534	7,19E-11	10,143
50	0,928	5,61E-11	10,251	0,600	8,61E-11	10,065	0,532	9,76E-11	10,011
55	0,927	7,50E-11	10,125	0,593	1,16E-10	9,934	0,529	1,31E-10	9,882
60	0,926	9,87E-11	10,005	0,587	1,55E-10	9,811	0,524	1,74E-10	9,759

**Tabela 5.3** Valores de  $\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  nas soluções de corante em meio de cloreto de sódio (continuação).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}; m_{OH} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,5054; 0,00103			0,6517; 0,00104			1,0297; 0,00105		
	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$	$m_H/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$
5	0,520	3,39E-12	11,470	0,526	3,32E-12	11,479	0,546	3,17E-12	11,500
10	0,521	5,34E-12	11,272	0,526	5,25E-12	11,280	0,545	5,01E-12	11,300
15	0,519	8,29E-12	11,082	0,525	8,13E-12	11,090	0,544	7,76E-12	11,110
20	0,517	1,26E-11	10,901	0,522	1,23E-11	10,909	0,54	1,18E-11	10,928
25	0,515	1,86E-11	10,730	0,520	1,83E-11	10,738	0,538	1,75E-11	10,757
30	0,514	2,71E-11	10,567	0,518	2,67E-11	10,574	0,534	2,56E-11	10,592
35	0,509	3,88E-11	10,411	0,513	3,82E-11	10,418	0,527	3,68E-11	10,434
40	0,503	5,48E-11	10,261	0,506	5,41E-11	10,267	0,52	5,21E-11	10,283
45	0,499	7,59E-11	10,120	0,502	7,49E-11	10,126	0,514	7,24E-11	10,140
50	0,498	1,03E-10	9,988	0,500	1,02E-10	9,993	0,509	9,88E-11	10,005
55	0,492	1,39E-10	9,856	0,495	1,37E-10	9,863	0,502	1,34E-10	9,873
60	0,488	1,85E-10	9,734	0,490	1,82E-10	9,739	0,495	1,79E-10	9,748

**Tabela 5.3** Valores de  $\gamma_{OH}\cdot\gamma_H/a_{H_2O}$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  nas soluções de corante em meio de cloreto de sódio (continuação).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}; m_{OH} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$						
$t / ^\circ\text{C}$	1,5614; 0,00106			2,0904; 0,00107		
	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H / a_{H_2O}$	$m_H / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H / a_{H_2O}$	$m_H / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$
5	0,622	2,76E-12	11,560	0,721	2,36E-12	11,627
10	0,622	4,36E-12	11,361	0,721	3,73E-12	11,428
15	0,620	6,76E-12	11,170	0,721	5,77E-12	11,239
20	0,616	1,03E-11	10,988	0,720	8,72E-12	11,059
25	0,617	1,51E-11	10,820	0,719	1,29E-11	10,890
30	0,608	2,23E-11	10,651	0,723	1,86E-11	10,730
35	0,597	3,22E-11	10,492	0,719	2,66E-11	10,576
40	0,587	4,58E-11	10,339	0,718	3,71E-11	10,430
45	0,577	6,40E-11	10,194	0,717	5,11E-11	10,292
50	0,569	8,77E-11	10,057	0,716	6,92E-11	10,160
55	0,558	1,19E-10	9,923	0,715	9,26E-11	10,033
60	0,547	1,60E-10	9,795	0,714	1,22E-10	9,914

Os valores de  $pK_m$ , calculados pela equação (2.124), encontram-se registados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4:** Valores de  $pK_m$  do *acid orange 7* em soluções aquosas de NaCl, dados pela equação (2.124).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,001					0,1009				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,997	0,478	0,812	11,717	11,974	0,987	0,479	0,764	11,545	11,651
10	0,995	0,480	0,821	11,518	11,811	0,985	0,480	0,778	11,346	11,505
15	0,993	0,482	0,830	11,329	11,658	0,983	0,480	0,785	11,156	11,344
20	0,992	0,483	0,840	11,150	11,521	0,980	0,481	0,794	10,975	11,201
25	0,990	0,485	0,844	10,981	11,371	0,979	0,482	0,806	10,805	11,078
30	0,987	0,487	0,852	10,818	11,250	0,978	0,483	0,815	10,642	10,951
35	0,982	0,494	0,859	10,666	11,138	0,975	0,484	0,822	10,486	10,830
40	0,975	0,501	0,866	10,521	11,046	0,972	0,486	0,830	10,338	10,722
45	0,971	0,504	0,868	10,382	10,931	0,969	0,485	0,835	10,198	10,615
50	0,967	0,507	0,870	10,251	10,824	0,966	0,484	0,840	10,065	10,516
55	0,963	0,510	0,876	10,125	10,749	0,963	0,486	0,848	9,934	10,432
60	0,958	0,512	0,880	10,005	10,679	0,961	0,487	0,856	9,811	10,356

**Tabela 5.4:** Valores de  $pK_m$  do *acid orange 7* em soluções aquosas de NaCl, dados pela equação (2.124) (continuação).

		$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$									
		0,2508					0,5054				
$t / ^\circ\text{C}$		$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5		0,969	0,472	0,756	11,494	11,619	0,974	0,479	0,758	11,470	11,581
10		0,970	0,476	0,769	11,293	11,457	0,973	0,481	0,770	11,272	11,426
15		0,970	0,479	0,779	11,103	11,300	0,972	0,482	0,780	11,082	11,272
20		0,971	0,485	0,789	10,923	11,146	0,973	0,484	0,789	10,901	11,120
25		0,971	0,484	0,797	10,753	11,008	0,973	0,483	0,796	10,730	10,978
30		0,968	0,483	0,805	10,589	10,885	0,974	0,484	0,801	10,567	10,830
35		0,966	0,485	0,811	10,433	10,756	0,970	0,486	0,805	10,411	10,697
40		0,963	0,487	0,818	10,285	10,643	0,969	0,487	0,809	10,261	10,565
45		0,959	0,486	0,824	10,143	10,542	0,967	0,488	0,816	10,119	10,456
50		0,955	0,486	0,830	10,011	10,450	0,964	0,489	0,824	9,988	10,366
55		0,951	0,485	0,837	9,882	10,372	0,960	0,488	0,831	9,856	10,281
60		0,947	0,483	0,845	9,759	10,309	0,956	0,489	0,841	9,734	10,220

**Tabela 5.4:** Valores de  $pK_m$  do *acid orange 7* em soluções aquosas de NaCl, dados pela equação (2.124) (continuação).

		$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$									
		0,6517					1,0297				
$t / ^\circ\text{C}$		$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5		0,977	0,485	0,771	11,479	11,621	0,976	0,489	0,761	11,500	11,602
10		0,975	0,486	0,775	11,280	11,440	0,975	0,490	0,775	11,300	11,454
15		0,976	0,487	0,783	11,090	11,276	0,976	0,492	0,785	11,110	11,296
20		0,978	0,489	0,792	10,909	11,120	0,976	0,493	0,794	10,928	11,146
25		0,977	0,488	0,800	10,738	10,984	0,976	0,494	0,804	10,757	11,013
30		0,977	0,488	0,808	10,574	10,851	0,976	0,496	0,814	10,592	10,885
35		0,974	0,490	0,812	10,418	10,716	0,975	0,497	0,817	10,434	10,741
40		0,971	0,492	0,816	10,267	10,587	0,973	0,498	0,820	10,283	10,607
45		0,969	0,493	0,825	10,126	10,488	0,969	0,498	0,826	10,140	10,501
50		0,967	0,494	0,836	9,993	10,410	0,966	0,498	0,831	10,005	10,397
55		0,962	0,493	0,841	9,863	10,321	0,965	0,497	0,836	9,873	10,293
60		0,959	0,495	0,846	9,739	10,231	0,962	0,495	0,845	9,748	10,224

**Tabela 5.4:** Valores de  $pK_m$  do *acid orange 7* em soluções aquosas de NaCl, dados pela equação (2.124) (continuação).

		I / mol·kg <sup>-1</sup>									
		1,5614					2,0904				
t / °C		A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	p(m <sub>H</sub> /m <sup>0</sup> )	pK <sub>m</sub>	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	p(m <sub>H</sub> /m <sup>0</sup> )	pK <sub>m</sub>
5		0,946	0,500	0,772	11,560	11,754	pp			11,627	
10		0,953	0,500	0,782	11,361	11,578	pp			11,428	
15		0,954	0,501	0,788	11,170	11,408	pp			11,239	
20		0,955	0,502	0,795	10,988	11,251	pp			11,059	
25		0,953	0,503	0,801	10,820	11,113	0,973	0,495	0,829	10,890	11,255
30		0,951	0,504	0,806	10,651	10,970	0,943	0,492	0,805	10,730	11,086
35		0,949	0,503	0,812	10,492	10,845	0,953	0,494	0,813	10,576	10,933
40		0,948	0,502	0,817	10,339	10,720	0,962	0,496	0,825	10,430	10,811
45		0,945	0,504	0,823	10,194	10,611	0,967	0,492	0,830	10,292	10,684
50		0,943	0,506	0,828	10,057	10,504	0,972	0,488	0,835	10,160	10,564
55		0,938	0,504	0,837	9,923	10,441	0,963	0,496	0,839	10,033	10,475
60		0,933	0,503	0,840	9,795	10,354	0,954	0,504	0,846	9,914	10,414

pp - verificou-se a formação de um precipitado

A força iónica foi calculada tendo em conta a molalidade do sal (cloreto de sódio) e do hidróxido de sódio. A molalidade do corante não foi tida em consideração por ser um valor muito pequeno ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>). Na Tabela 5.5, apresentam-se os valores de  $pK_m$  do AO7, em meio de cloreto de sódio no intervalo de temperaturas 5-60 °C, bem como os valores das forças iónicas das respectivas soluções.

**Tabela 5.5** Valores de  $pK_m$  para o AO7 em soluções aquosas de NaCl.

I / mol·kg <sup>-1</sup>	t / °C											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0,0010	11,974	11,811	11,658	11,521	11,371	11,250	11,138	11,046	10,931	10,824	10,749	10,679
0,1009	11,651	11,505	11,344	11,201	11,078	10,951	10,830	10,722	10,615	10,516	10,432	10,356
0,2508	11,619	11,457	11,300	11,146	11,008	10,885	10,756	10,643	10,542	10,450	10,372	10,309
0,5054	11,581	11,426	11,272	11,120	10,978	10,830	10,697	10,565	10,456	10,366	10,281	10,220
0,6517	11,621	11,440	11,276	11,120	10,984	10,851	10,716	10,587	10,488	10,410	10,321	10,231
1,0297	11,602	11,454	11,296	11,146	11,013	10,885	10,741	10,607	10,501	10,397	10,293	10,224
1,5614	11,754	11,578	11,408	11,251	11,113	10,970	10,845	10,720	10,611	10,504	10,441	10,354
2,0904	-	-	-	-	11,255	11,086	10,933	10,811	10,684	10,564	10,475	10,414

Testadas várias equações de ajuste para a variação de  $pK_m$  com a força iônica, obteve-se para a equação (5.4) os melhores parâmetros de ajuste,  $p_{0...3}$ , dados na Tabela 5.6, para o meio iônico de NaCl,

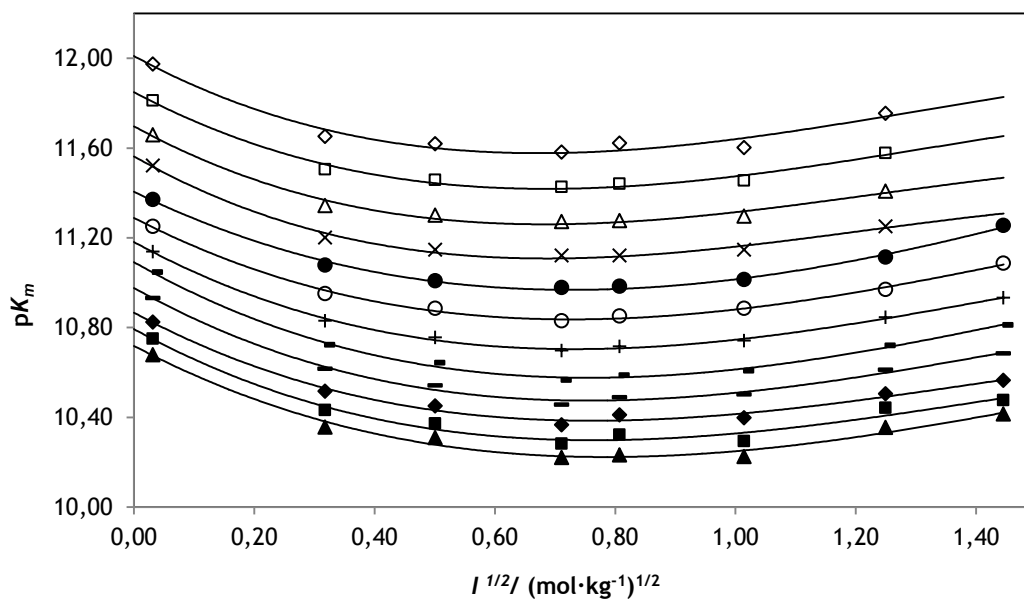
$$pK_m(I) = p_0 + p_1 I^{1/2} + p_2 I + p_3 I^{3/2} \quad (5.4)$$

**Tabela 5.6** Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do A07 em meio de NaCl (Eq. (5.4)).

$t / ^\circ\text{C}$	$p_0$	$p_1 / \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$	$p_2 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$p_3 / \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{kg}^{3/2}$	$\sigma^{(a)}$
5	12,010 (0,045)	-1,45 (0,32)	1,46 (0,61)	-0,37 (0,31)	0,039
10	11,849 (0,027)	-1,42 (0,19)	1,40 (0,37)	-0,35 (0,19)	0,023
15	11,697 (0,027)	-1,47 (0,19)	1,48 (0,37)	-0,40 (0,19)	0,023
20	11,563 (0,022)	-1,52 (0,16)	1,54 (0,31)	-0,42 (0,16)	0,019
25	11,405 (0,017)	-1,31 (0,70)	1,12 (0,17)	-0,20 (0,08)	0,015
30	11,289 (0,014)	-1,38 (0,09)	1,24 (0,14)	-0,26 (0,06)	0,013
35	11,181 (0,013)	-1,46 (0,08)	1,33 (0,13)	-0,30 (0,06)	0,011
40	11,091 (0,016)	-1,52 (0,10)	1,32 (0,16)	-0,28 (0,07)	0,015
45	10,976 (0,021)	-1,50 (0,13)	1,33 (0,21)	-0,30 (0,09)	0,019
50	10,866 (0,026)	-1,44 (0,16)	1,29 (0,26)	-0,30 (0,12)	0,023
55	10,793 (0,038)	-1,47 (0,23)	1,31 (0,38)	-0,30 (0,17)	0,034
60	10,718 (0,031)	-1,41 (0,19)	1,19 (0,32)	-0,24 (0,14)	0,028

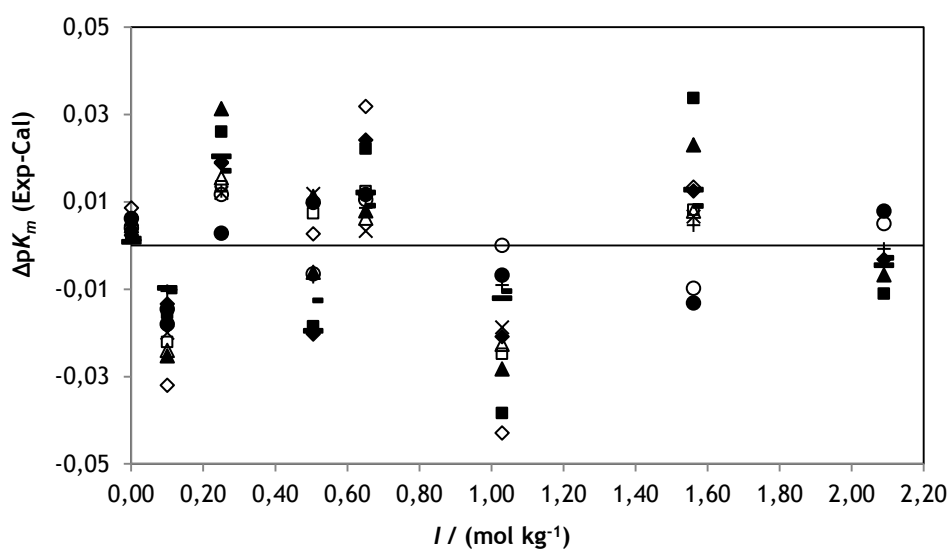
( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

Na Figura 5.8 mostra-se a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iônica, para as soluções de A07 em NaCl, a todas as temperaturas de trabalho. As linhas correspondem a valores calculados pela equação (5.4) e os pontos a valores experimentais. Os valores de  $p_0$  correspondem aos valores de  $pK_m$  para força iônica igual a zero.



**Figura 5.8** Variação de  $pK_m$  do AO7 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (5.4) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

As diferenças entre os valores experimentais de  $pK_m$  e os valores calculados pela equação (5.4), em função da força iônica,  $I$ , estão indicados no gráfico da Figura 5.9, para as soluções de NaCl.



**Figura 5.9** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.4), em função da força iônica, para soluções de NaCl: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

Pode considerar-se que, de um modo geral o ajuste é bom, tendo em conta o erro padrão da regressão.

### 5.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida

Os coeficientes de actividade dos iões envolvidos no equilíbrio ácido-base, traduzido pela equação (5.2),  $\gamma_i$ , foram definidos através da equação de Debye-Hückel com adição de um termo dependente linearmente da força iónica [35], tal como se expressa na equação (5.5),

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + b_i I \quad (5.5)$$

onde  $b_i$  é um parâmetro empírico relacionado com as interacções de curto alcance entre as partículas da solução.

Das equações (2.118) e (5.5), pode-se obter a equação (5.6),

$$pK_m + \frac{4AI^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} = pK + bI \quad (5.6)$$

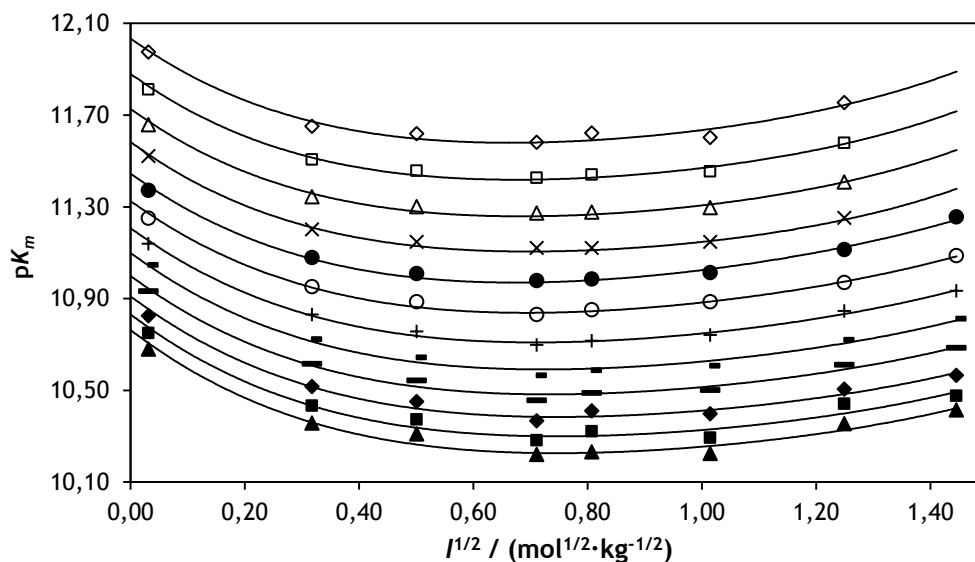
com  $b = b_H + b_A - b_{HA}$ . Considerando  $Ba = 1,9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$  a todas as temperaturas em estudo, conseguiu-se encontrar uma dependência linear do membro esquerdo da equação (5.6) em relação à força iónica. Os valores do declive,  $b$ , e da ordenada na origem,  $pK$ , encontram-se na Tabela 5.7. Na mesma tabela também é dado o valor do coeficiente de Debye-Hückel,  $A$  [40].

Na Figura 5.10 está ilustrada a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iónica para o meio de cloreto de sódio. As linhas correspondem à equação (5.6) e os pontos aos valores experimentais.

**Tabela 5.7** Parâmetros de ajuste da equação (5.6) para as soluções de corante em meio de NaCl.

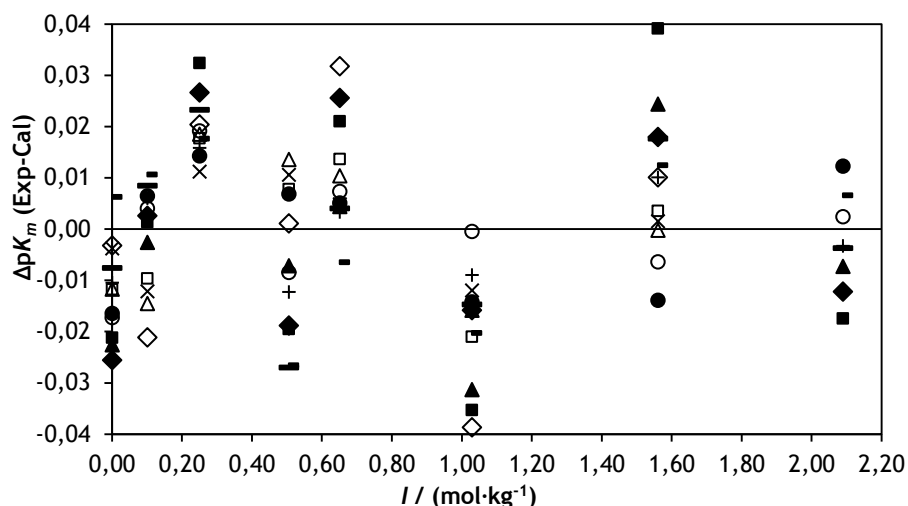
$t / ^\circ\text{C}$	$A / \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$	NaCl ( $Ba = 1,9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ )		
		$pK$	$b / \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$\sigma^{(a)}$
5	0,4952	12,036 (0,015)	0,283 (0,019)	0,026
10	0,4988	11,882 (0,009)	0,276 (0,012)	0,016
15	0,5026	11,729 (0,009)	0,271 (0,012)	0,016
20	0,5066	11,585 (0,006)	0,262 (0,008)	0,011
25	0,5108	11,448 (0,007)	0,279 (0,007)	0,014
30	0,5150	11,328 (0,006)	0,263 (0,006)	0,012
35	0,5196	11,210 (0,006)	0,253 (0,006)	0,011
40	0,5242	11,102 (0,009)	0,245 (0,009)	0,017
45	0,5291	11,002 (0,010)	0,240 (0,009)	0,018
50	0,5341	10,913 (0,012)	0,233 (0,012)	0,023
55	0,5393	10,834 (0,016)	0,235 (0,015)	0,030
60	0,5448	10,766 (0,014)	0,237 (0,013)	0,026

( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão



**Figura 5.10** Variação de  $pK_m$  do AO7 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (5.6) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

O gráfico da Figura 5.11 traduz a diferença entre os valores de  $pK_m$  determinados experimentalmente e os valores calculados pela equação (5.6), para o meio de cloreto de sódio.



**Figura 5.11** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.6), em função da força iônica, para soluções de NaCl: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

Os valores dos resíduos apresentados na Figura 5.11 mostram que o modelo adoptado, equação de Debye-Hückel expandida, para a determinação de coeficientes de actividade revela um bom ajuste aos dados experimentais. Permite a determinação de valores de  $pK_m$  do corante A07, aplicando os parâmetros de ajuste,  $pK$  e  $b$ , e o parâmetro empírico,  $Ba$ , às temperaturas de estudo.

## 5.6 Ionização em soluções aquosas de sulfato de sódio

### 5.6.1 Modelo empírico

No caso das soluções de sulfato de sódio, os valores de  $\gamma_{OH}$  e  $\gamma_H$ , necessários para o cálculo da molalidade dos iões  $H^+$  a partir dos valores de  $K_w$  [163], foram calculados aplicando o formalismo de Pitzer [42,51]. Foram usadas as equações (5.7) e (5.8) e os coeficientes de Pitzer [42], dados na Tabela 5.9, para esse cálculo. Neste caso, também não foi considerada a actividade da água pela mesma razão que não foi considerada nas soluções de corante em água, subcapítulo 5.4.

$$\ln\gamma_H = F + m_{OH}m_{Na}B'_{NaOH} + m_{Na}m_{SO_4}B'_{Na_2SO_4} + m_{Na}2\theta_{H,Na} + m_{Na}m_{OH}C_{NaOH} + m_{Na}m_{SO_4}C_{Na_2SO_4} \quad (5.7)$$

$$\ln\gamma_{OH} = F + m_{OH}m_{Na}B'_{NaOH} + m_{Na}m_{SO_4}B'_{Na_2SO_4} + m_{Na}(2B_{NaOH} + ZC_{NaOH}) + m_{Na}m_{OH}C_{NaOH} + m_{Na}m_{SO_4}C_{Na_2SO_4} \quad (5.8)$$

onde  $B$ ,  $B'$ ,  $F$  e  $Z$  são dados pelas equações (5.9), (5.10), (5.11) e (5.12), respectivamente.

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)}F_2 \quad (5.9)$$

$$B' = \beta^{(1)}F_3 \quad (5.10)$$

$$F = -A^\phi F_1 \quad (5.11)$$

$$Z = m_{Na} + m_{OH} + 2m_{SO_4} \quad (5.12)$$

$F_1$ ,  $F_2$  e  $F_3$  são funções da força iónica,  $I$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), de acordo com as equações (4.19), (4.20) e (4.21), respectivamente.

$A^\phi$  é o coeficiente de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico [42], dado na Tabela 4.6;  $B$  e  $C$  são o segundo e terceiro coeficientes de virial, respectivamente, para electrólitos puros;  $\beta^{(0)}$  e  $\beta^{(1)}$  são coeficientes específicos para cada electrólito;  $\theta$  é o coeficiente de mistura de segunda ordem para electrólitos mistos.

Usando os valores das derivadas de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C$ , em ordem a  $T$ , para o NaOH e para o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [42], indicados na Tabela 5.8,

**Tabela 5.8** Derivadas, em ordem a  $T$ , de  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C$ , para o NaOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [42].

	$\frac{\partial\beta^{(0)}}{\partial T}$	$\frac{\partial\beta^{(1)}}{\partial T}$	$\frac{\partial C}{\partial T}$
NaOH	$7,00\cdot 10^{-4}$	$1,34\cdot 10^{-4}$	$-9,45\cdot 10^{-5}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$2,367\cdot 10^{-3}$	$5,63\cdot 10^{-3}$	$-1,725\cdot 10^{-4}$

e a partir de valores publicados a 25 °C [42], obtiveram-se os valores que se apresentam na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9** Coeficientes de Pitzer para o NaOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calculados através das derivadas em ordem a *T*.

<i>t</i> / °C	NaOH			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	$\beta^{(0)}$ / mol <sup>-1</sup> ·kg	$\beta^{(1)}$ / mol <sup>-1</sup> ·kg	<i>C</i> / mol <sup>-2</sup> ·kg <sup>2</sup>	$\beta^{(0)}$ / mol <sup>-1</sup> ·kg	$\beta^{(1)}$ / mol <sup>-1</sup> ·kg	<i>C</i> / mol <sup>-2</sup> ·kg <sup>2</sup>
5	0,0724	0,250	0,0041	-0,02777	1,000	0,005209
10	0,0759	0,251	0,0036	-0,01593	1,029	0,004347
15	0,0794	0,252	0,0031	-0,00410	1,057	0,003484
20	0,0829	0,252	0,0027	0,00774	1,085	0,002622
25	0,0864	0,253	0,0022	0,01958	1,113	0,001759
30	0,0899	0,254	0,0017	0,03141	1,141	0,000897
35	0,0934	0,254	0,0013	0,04325	1,169	0,000034
40	0,0969	0,255	0,0008	0,05508	1,197	-0,000829
45	0,1004	0,256	0,0003	0,06692	1,226	-0,001691
50	0,1039	0,256	-0,0002	0,07875	1,254	-0,002554
55	0,1074	0,257	-0,0006	0,09059	1,282	-0,003416
60	0,1109	0,258	-0,0011	0,10242	1,310	-0,004279

Os coeficientes de segunda e terceira ordem, relativos a mistura de electrólitos, não foram tomados em conta nestes cálculos, excepto  $\theta_{H,Na} = 0,036 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  [68], que foi usado com o mesmo valor a todas as temperaturas. Na Tabela 5.10, apresentam-se os valores de  $\gamma_{OH}\cdot\gamma_H$ ,  $m_H$  e respectivos  $p(m_H/m^0)$ .

**Tabela 5.10** Valores de  $\gamma_{OH}\cdot\gamma_H$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  nas soluções aquosas de sulfato de sódio.

<i>t</i> / °C	<i>I</i> / mol·kg <sup>-1</sup> ; <i>m</i> <sub>OH</sub> / mol·kg <sup>-1</sup>								
	0,0312; 0,001004			0,2978; 0,000997			0,5988; 0,000988		
	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H$	$m_H$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H$	$m_H$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH}\cdot\gamma_H$	$m_H$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$p(m_H/m^0)$
5	0,7103	2,55E-12	11,593	0,4423	4,13E-12	11,384	0,3623	5,08E-12	11,294
10	0,7085	4,05E-12	11,393	0,4398	6,56E-12	11,183	0,3598	8,09E-12	11,092
15	0,7067	6,27E-12	11,203	0,4371	1,02E-11	10,991	0,3571	1,26E-11	10,900
20	0,7047	9,49E-12	11,023	0,4343	1,55E-11	10,810	0,3544	1,92E-11	10,717
25	0,7026	1,4E-11	10,852	0,4313	2,3E-11	10,638	0,3514	2,85E-11	10,545
30	0,7005	2,05E-11	10,689	0,4283	3,37E-11	10,472	0,3484	4,18E-11	10,379
35	0,6983	2,91E-11	10,536	0,4250	4,82E-11	10,317	0,3451	5,99E-11	10,223
40	0,6959	4,08E-11	10,389	0,4216	6,78E-11	10,169	0,3417	8,44E-11	10,073
45	0,6934	5,63E-11	10,250	0,4182	9,4E-11	10,027	0,3383	1,17E-10	9,931
50	0,6909	7,64E-11	10,117	0,4145	1,28E-10	9,892	0,3346	1,60E-10	9,795
55	0,6882	1,02E-10	9,989	0,4107	1,73E-10	9,762	0,3308	2,17E-10	9,664
60	0,6855	1,35E-10	9,869	0,4069	2,3E-10	9,639	0,3270	2,88E-10	9,540

Tabela 5.10 Valores de  $\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  nas soluções aquosas de sulfato de sódio (continuação).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}; m_{OH} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,9234; 0,001016			1,5337; 0,001018			2,1538; 0,001019		
	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$
5	0,3194	5,61E-12	11,251	0,2793	6,40E-12	11,194	0,2615	6,83E-12	11,166
10	0,3170	8,93E-12	11,049	0,2769	1,02E-11	10,991	0,2591	1,09E-11	10,963
15	0,3144	1,39E-11	10,856	0,2743	1,59E-11	10,798	0,2565	1,70E-11	10,769
20	0,3116	2,12E-11	10,674	0,270	2,44E-11	10,613	0,2538	2,60E-11	10,586
25	0,3087	3,16E-11	10,500	0,2688	3,62E-11	10,441	0,2508	3,88E-11	10,412
30	0,3057	4,63E-11	10,334	0,2659	5,32E-11	10,274	0,2479	5,70E-11	10,244
35	0,3026	6,64E-11	10,178	0,2628	7,63E-11	10,117	0,2447	8,19E-11	10,087
40	0,2992	9,38E-11	10,028	0,2595	1,08E-10	9,967	0,2414	1,16E-10	9,936
45	0,2958	1,30E-10	9,885	0,2562	1,50E-10	9,823	0,2380	1,62E-10	9,792
50	0,2922	1,78E-10	9,749	0,2527	2,06E-10	9,686	0,2344	2,22E-10	9,654
55	0,2885	2,42E-10	9,617	0,2490	2,79E-10	9,554	0,2307	3,01E-10	9,521
60	0,2847	3,22E-10	9,492	0,2453	3,73E-10	9,429	0,2269	4,03E-10	9,395

Os valores de  $pK_m$  calculados com base na equação (2.124) apresentam-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 Valores de  $pK_m$  calculados pela equação (2.124).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,0312					0,2978				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,980	0,482	0,781	11,593	11,770	0,898	0,446	0,709	11,384	11,528
10	0,991	0,484	0,795	11,393	11,594	0,900	0,448	0,720	11,183	11,362
15	0,989	0,482	0,806	11,203	11,451	0,901	0,450	0,730	10,991	11,205
20	0,988	0,481	0,817	11,023	11,316	0,901	0,450	0,743	10,810	11,078
25	0,990	0,483	0,825	10,852	11,169	0,902	0,451	0,752	10,638	10,940
30	0,993	0,486	0,838	10,689	11,045	0,902	0,452	0,763	10,472	10,822
35	0,985	0,487	0,845	10,536	10,943	0,902	0,453	0,772	10,317	10,707
40	0,974	0,489	0,848	10,389	10,844	0,900	0,456	0,779	10,169	10,595
45	0,975	0,492	0,855	10,250	10,730	0,901	0,458	0,786	10,027	10,482
50	0,968	0,495	0,856	10,117	10,625	0,905	0,459	0,793	9,892	10,367
55	0,962	0,493	0,856	9,989	10,524	0,906	0,459	0,800	9,762	10,270
60	0,956	0,492	0,861	9,869	10,458	0,898	0,459	0,805	9,639	10,210

Tabela 5.11 Valores de  $pK_m$  calculados pela equação (2.124) (continuação).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	0,5988					0,9234				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,905	0,452	0,720	11,294	11,455	0,928	0,464	0,723	11,251	11,353
10	0,915	0,448	0,725	11,092	11,256	0,930	0,468	0,732	11,049	11,174
15	0,916	0,445	0,731	10,900	11,089	0,929	0,472	0,737	10,856	10,996
20	0,921	0,444	0,745	10,717	10,950	0,928	0,470	0,747	10,674	10,858
25	0,920	0,443	0,755	10,545	10,821	0,927	0,469	0,754	10,500	10,717
30	0,903	0,448	0,758	10,379	10,709	0,924	0,469	0,762	10,334	10,591
35	0,902	0,447	0,763	10,223	10,579	0,923	0,469	0,766	10,178	10,455
40	0,901	0,447	0,776	10,073	10,494	0,921	0,467	0,771	10,028	10,335
45	0,900	0,448	0,781	9,931	10,378	0,920	0,466	0,780	9,885	10,235
50	0,901	0,450	0,786	9,795	10,261	0,918	0,464	0,787	9,749	10,140
55	0,895	0,452	0,791	9,664	10,178	0,918	0,463	0,800	9,617	10,073
60	0,885	0,454	0,795	9,540	10,119	0,917	0,462	0,810	9,492	10,005

Tabela 5.11 Valores de  $pK_m$  calculados pela equação (2.124) (continuação).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
$t / ^\circ\text{C}$	1,5337					2,1538				
	$A_a$	$A_b$	$A$	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$	$A_a$	$A_b$	$A$	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,902	0,462	0,694	11,194	11,241	0,883	0,460	0,627	11,166	-
10	0,906	0,463	0,705	10,991	11,072	0,980	0,485	0,767	10,963	11,085
15	0,914	0,463	0,713	10,798	10,893	0,986	0,482	0,781	10,769	10,933
20	0,918	0,467	0,721	10,613	10,723	0,903	0,454	0,744	10,586	10,847
25	0,917	0,466	0,731	10,441	10,594	0,980	0,487	0,796	10,423	10,648
30	0,915	0,465	0,743	10,274	10,483	0,905	0,462	0,741	10,244	10,475
35	0,914	0,464	0,748	10,117	10,350	0,974	0,488	0,812	10,087	10,388
40	0,912	0,465	0,754	9,967	10,229	0,972	0,488	0,818	9,936	10,267
45	0,910	0,467	0,763	9,823	10,128	0,970	0,489	0,824	9,792	10,156
50	0,906	0,467	0,770	9,686	10,034	0,966	0,490	0,830	9,654	10,052
55	0,905	0,463	0,777	9,554	9,944	0,960	0,487	0,838	9,521	9,980
60	0,906	0,462	0,787	9,429	9,865	0,953	0,484	0,846	9,395	9,924

A força iônica foi calculada tendo em conta a molalidade do sal (sulfato de sódio) e do hidróxido de sódio. A molalidade do corante não foi tida em consideração por ser um valor muito pequeno ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Na Tabela 5.12, apresentam-se os valores de  $pK_m$  ( $pK_m = -\log K_m$ ) do AO7, em meio de sulfato de sódio no intervalo de temperaturas 5-60 °C, bem como os valores das forças iônicas das respectivas soluções.

$$pK_m(I) = p_0 + p_1 I^{1/2} + p_2 I + p_3 I^{3/2} \quad (5.13)$$

**Tabela 5.12** Valores de  $pK_m$  para o AO7 em soluções aquosas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$t / ^\circ\text{C}$											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0,0010	11,974	11,811	11,658	11,521	11,371	11,250	11,138	11,046	10,931	10,824	10,749	10,679
0,0312	11,770	11,594	11,451	11,316	11,169	11,045	10,943	10,844	10,730	10,625	10,524	10,458
0,2978	11,528	11,362	11,205	11,078	10,940	10,822	10,707	10,595	10,482	10,367	10,270	10,210
0,5988	11,455	11,256	11,089	10,950	10,821	10,709	10,579	10,494	10,378	10,261	10,178	10,119
0,9234	11,353	11,174	10,996	10,858	10,717	10,591	10,455	10,335	10,235	10,140	10,073	10,005
1,5338	11,241	11,072	10,893	10,723	10,594	10,483	10,350	10,229	10,129	10,034	9,944	9,865
2,1538	-	11,085	10,933	10,847	10,648	10,745	10,388	10,267	10,156	10,502	9,980	9,924

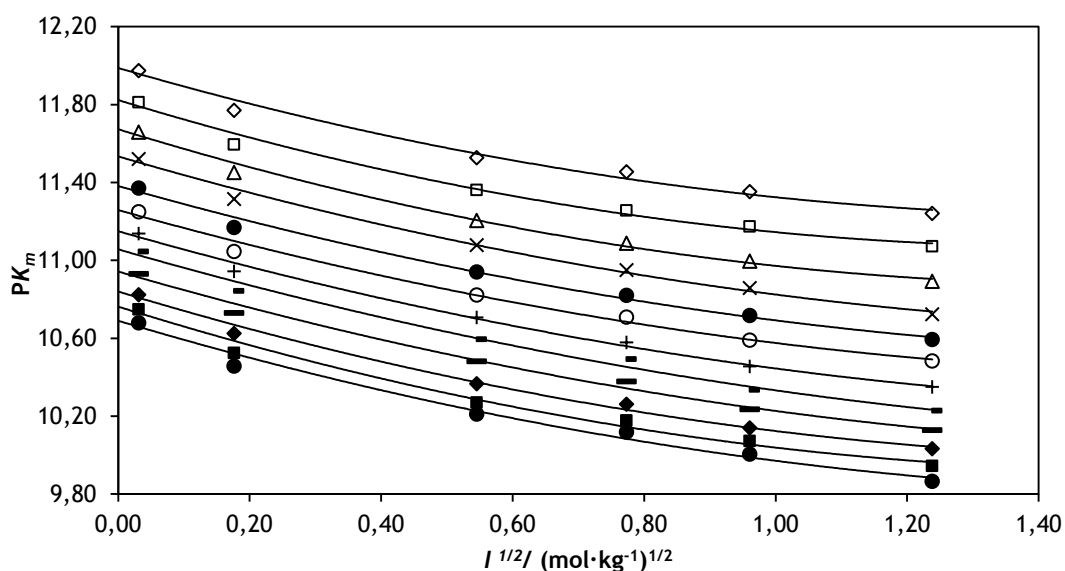
Testadas várias equações de ajuste para a variação de  $pK_m$  com a força iônica, optou-se pela equação (5.13) com os parâmetros,  $p_{0...3}$ , dados na Tabela 5.13, para o meio em estudo. No ajuste não entraram os resultados para a solução com a molalidade  $0,7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , uma vez que se verificou que com estes dados o ajuste era dificultado. Como se constatou a formação de um precipitado para a temperatura de 5 °C, é possível que, mesmo a temperaturas mais elevadas, o fenómeno da agregação também tivesse lugar e, assim, influenciasse os resultados.

**Tabela 5.13** Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do AOT em soluções aquosas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Eq. (5.13)).

t / °C	$p_0$	$p_1 / \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$	$p_2 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$p_3 / \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{kg}^{3/2}$	$\sigma^{(a)}$
5	12,012 (0,027)	-1,52 (0,25)	1,49 (0,46)	-0,61 (0,23)	0,024
10	11,844 (0,030)	-1,51 (0,27)	1,37 (0,51)	-0,54 (0,26)	0,026
15	11,690 (0,028)	-1,42 (0,25)	1,15 (0,47)	-0,43 (0,24)	0,024
20	11,552 (0,028)	-1,40 (0,25)	1,17 (0,47)	-0,47 (0,24)	0,024
25	11,399 (0,031)	-1,34 (0,28)	1,10 (0,53)	-0,44 (0,27)	0,027
30	11,274 (0,039)	-1,30 (0,35)	1,03 (0,66)	-0,40 (0,33)	0,033
35	11,160 (0,037)	-1,20 (0,33)	0,77 (0,62)	-0,27 (0,31)	0,032
40	11,070 (0,048)	-1,28 (0,43)	0,90 (0,81)	-0,34 (0,41)	0,041
45	10,957 (0,041)	-1,30 (0,37)	0,96 (0,70)	-0,36 (0,35)	0,036
50	10,855 (0,031)	-1,36 (0,28)	1,04 (0,52)	-0,39 (0,26)	0,027
55	10,789 (0,029)	-1,64 (0,26)	1,59 (0,49)	-0,66 (0,25)	0,025
60	10,716 (0,031)	-1,60 (0,19)	1,56 (0,53)	-0,67 (0,27)	0,027

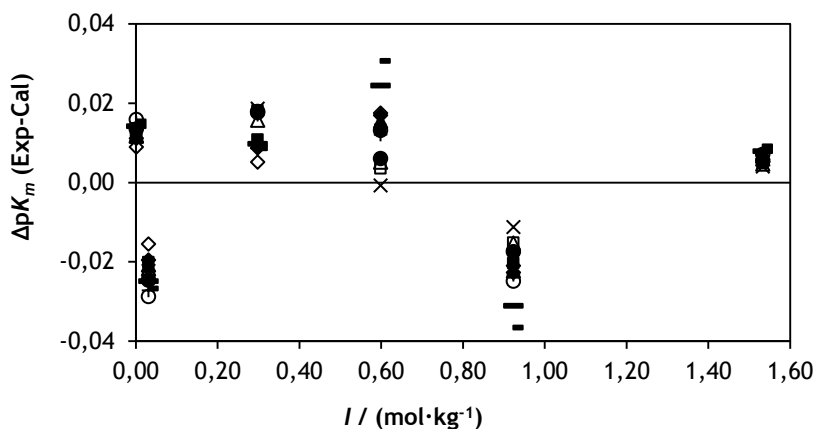
( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

Na Figura 5.12 mostra-se a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iônica, para as soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a todas as temperaturas de trabalho. As linhas correspondem a valores calculados pela equação (5.13) e os pontos a valores experimentais. Os valores de  $p_0$  correspondem aos valores de  $pK_m$  para força iônica igual a zero.



**Figura 5.12** Variação de  $pK_m$  do AOT com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acordo com a equação (5.13) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

As diferenças entre os valores experimentais de  $pK_m$  e os valores calculados pela equação (5.13), em função da força iônica,  $I$ , estão indicados no gráfico da Figura 5.13, para as soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 5.13** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.13), em função da força iônica, para soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C ( $+$ ); 40 °C ( $-$ ); 45 °C ( $-$ ); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).

### 5.6.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida

No caso do estudo realizado em meio iônico de sulfato de sódio, utilizou-se o mesmo tipo de abordagem que foi utilizada para o meio iônico de cloreto de sódio. Assim, usou-se a equação (5.5) para definição dos coeficientes de actividade e aplicou-se a equação (5.6) para determinação das constantes de ionização termodinâmicas. Não foram considerados os valores de  $pK_m$  obtidos na solução com molalidade  $0,7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por dificultarem o ajuste, possivelmente devido à ocorrência de agregação do corante.

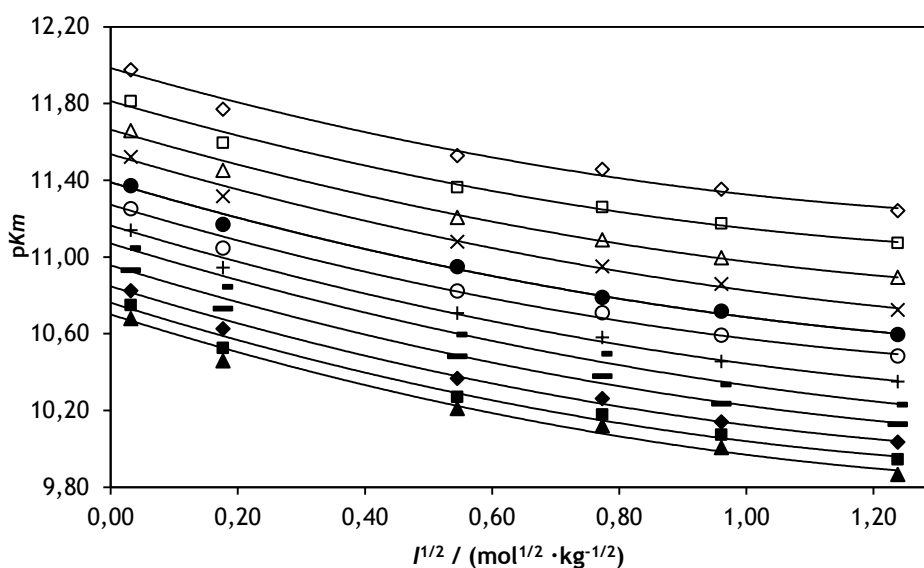
Considerando, na equação (5.6),  $Ba = 2,8 \text{ mol}^{-1/2}\cdot\text{kg}^{1/2}$  a todas as temperaturas, conseguiu-se encontrar uma dependência linear do membro esquerdo da mesma equação em relação à força iônica. Os valores do declive,  $b$ , e da ordenada na origem,  $pK$ , a todas as temperaturas em estudo, encontram-se na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14** Parâmetros de ajuste da equação (5.6) para as soluções de corante em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

t / °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $Ba = 2,8 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ )		
	pK	b / mol <sup>-1</sup> ·kg	σ <sup>(a)</sup>
5	12,016 (0,008)	-0,150 (0,011)	0,014
10	11,844 (0,010)	-0,151 (0,012)	0,016
15	11,696 (0,010)	-0,171 (0,014)	0,018
20	11,568 (0,006)	-0,190 (0,008)	0,010
25	11,422 (0,011)	-0,178 (0,015)	0,019
30	11,305 (0,009)	-0,169 (0,011)	0,015
35	11,197 (0,010)	-0,186 (0,013)	0,018
40	11,104 (0,014)	-0,200 (0,018)	0,023
45	10,990 (0,011)	-0,187 (0,014)	0,019
50	10,881 (0,008)	-0,174 (0,011)	0,014
55	10,796 (0,008)	-0,167 (0,010)	0,013
60	10,735 (0,008)	-0,171 (0,010)	0,013

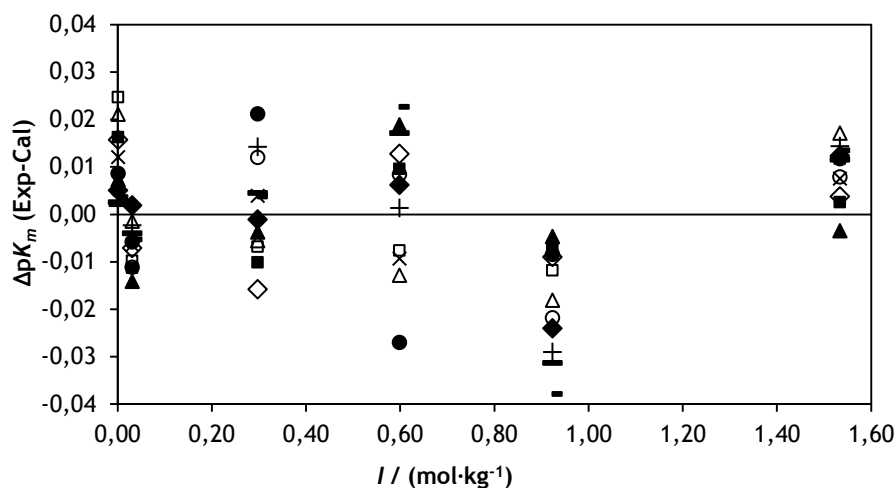
( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

Na Figura 5.14, está ilustrada a variação de pK<sub>m</sub> com a raiz quadrada da força iônica para o meio de sulfato de sódio. As linhas correspondem à equação (5.6) e os pontos aos valores experimentais.



**Figura 5.14** Variação de pK<sub>m</sub> do A07 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acordo com a equação (5.6) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆); 55 °C (■); 60 °C (▲).

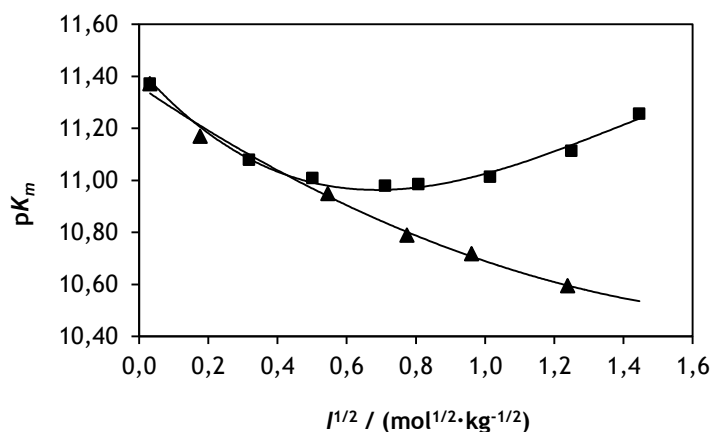
O gráfico da Figura 5.15 traduz a diferença entre os valores de  $pK_m$  determinados experimentalmente e os valores calculados pela equação (5.6), para o meio de cloreto de sódio, que denota um bom ajuste do modelo, considerando os parâmetros empíricos definidos.



**Figura 5.15** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  e o valor calculado pela equação (5.6), em função da força iônica, para soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 5 °C ( $\diamond$ ); 10 °C ( $\square$ ); 15 °C ( $\Delta$ ); 20 °C ( $\times$ ); 25 °C ( $\bullet$ ); 30 °C ( $\circ$ ); 35 °C ( $+$ ); 40 °C ( $-$ ); 45 °C ( $-$ ); 50 °C ( $\blacklozenge$ ); 55 °C ( $\blacksquare$ ); 60 °C ( $\blacktriangle$ ).

## 5.7 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados

O gráfico da Figura 5.16 representa a variação de  $pK_m$  do A07 em soluções de cloreto de sódio e de sulfato de sódio. Através da análise deste gráfico, pode-se comparar a influência da presença de cloreto de sódio e de sulfato de sódio na ionização do A07, em particular, no valor da constante de ionização estequiométrica ( $k_m$ ).



**Figura 5.16** Variação de  $pK_m$  do A07 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de  $\text{NaCl}$  ( $\blacksquare$ ) e de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\blacktriangle$ ), a 25 °C.

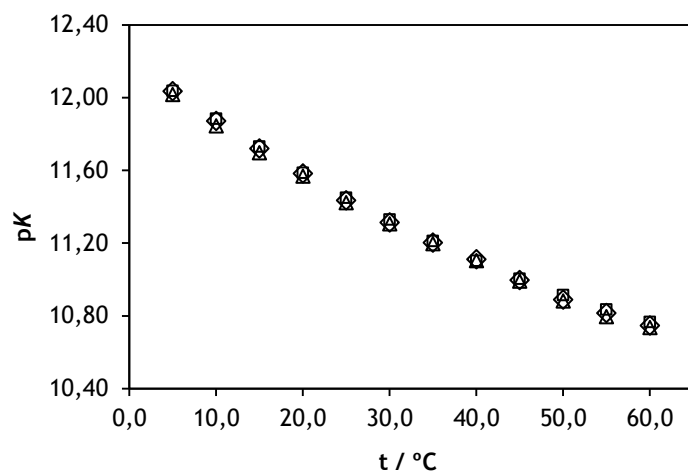
Verifica-se que os dois sais influenciam de forma diferente a ionização do AO7, sendo que o sulfato de sódio, a partir de valores de força iônica superiores a  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aproximadamente, favorece mais a ionização do corante do que o cloreto de sódio para a mesma força iônica. Nas soluções contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , constata-se que, nos intervalos de força iônica e de temperatura estudados, o valor de  $pK_m$  diminui com o aumento da força iônica, o que significa que a constante de ionização aumenta. No caso das soluções de NaCl, observa-se uma mudança na influência da presença do sal sobre a ionização do corante para um valor de força iônica próximo de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Até este valor, o aumento da força iônica favorece a ionização do AO7, ao contrário do que acontece para forças iônicas mais elevadas.

Na Tabela 5.15, encontram-se registados os valores de  $pK$  (valor de  $pK_m$  para força iônica igual a zero) obtidos em solução aquosa e em soluções de NaCl e de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tabela 5.15** Valores de  $pK$  do corante AO7 nos três meios estudados.

$t / ^\circ\text{C}$	$pK$		
	$\text{H}_2\text{O}$	NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
5	12,034	12,036	12,016
10	11,871	11,882	11,844
15	11,720	11,729	11,696
20	11,582	11,585	11,568
25	11,434	11,448	11,422
30	11,313	11,328	11,305
35	11,202	11,210	11,197
40	11,109	11,102	11,104
45	10,995	11,002	10,990
50	10,889	10,913	10,881
55	10,814	10,834	10,796
60	10,746	10,766	10,735

O gráfico da Figura 5.17 representa a variação de  $pK$  com a temperatura, nas três situações estudadas.



**Figura 5.17** Variação de pK do AO7 com a temperatura em: (◇) água; (□) solução de NaCl; (Δ) solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Verifica-se que os valores de pK calculados nas três situações estudadas são próximos uns dos outros, considerando-se as diferenças entre eles dentro do erro experimental. Desta forma, poder-se-ão considerar válidos os modelos adoptados, nestas situações.

## Capítulo 6

---



## 6. Corante C.I. Acid Orange 8

- 6.1 Introdução
- 6.2 Comportamento ácido-base
- 6.3 Tautomerismo azo/hidrazona
- 6.4 Ionização em água
- 6.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio
  - 6.5.1 Modelo empírico
  - 6.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida
- 6.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados
- 6.7 Solubilidade em água
  - 6.7.1 Curva de calibração
  - 6.7.2 Solubilidade em água

### 6.1 Introdução

O *acid orange 8* é um corante bastante solúvel muito usado na indústria têxtil pelo brilho da sua cor e grande resistência à degradação [160]. Este corante difere do *acid orange 7* por possuir um grupo metil na posição *orto*-, em relação ao grupo azo, no grupo fenil, facto que se traduz numa diferença entre os seus espectros de absorção evidenciada na Figura 6.1.

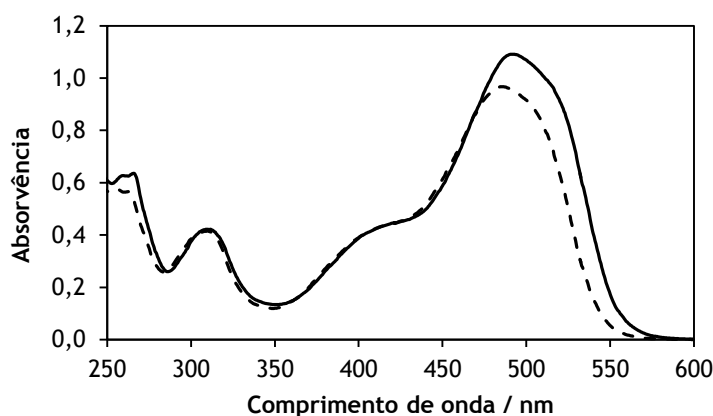


Figura 6.1 Espectro de absorção de soluções aquosas de AO7 (---) e de AO8 (—),  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a 25 °C.

À semelhança do AO7, o AO8 apresenta três máximos de absorção no espectro UV-visível: dois na região do ultravioleta e um na região do visível. Os picos a 254 nm e 310 nm traduzem a absorção dos grupos aril e naftol, respectivamente, enquanto que o pico a 490 nm é devido à

absorção do grupo cromóforo, que contém o grupo azo [160]. Tal como o A07, em solução aquosa, prevê-se que a molécula de A08 possa adoptar várias estruturas, dependendo do pH da solução, como se mostra a Figura 6.2.

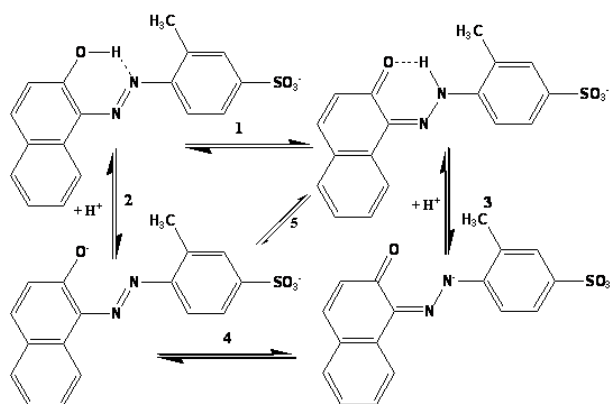
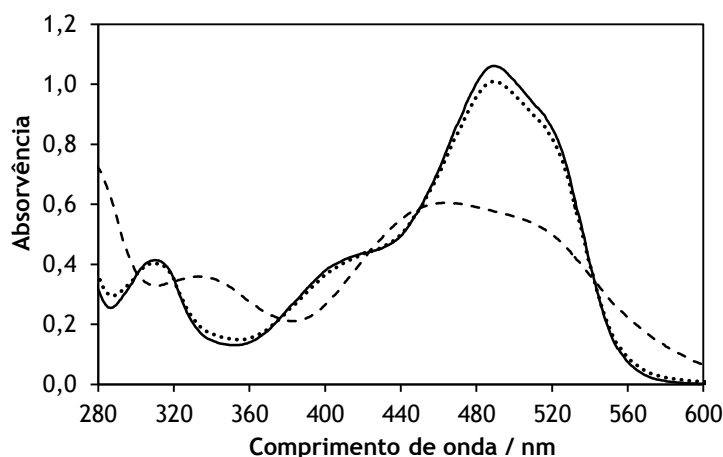


Figura 6.2 Espécies do corante A08 presentes em solução aquosa.

Entre as espécies presentes em solução aquosa, prevê-se que se estabeleçam equilíbrios semelhantes aos que se estabelecem entre as espécies do A07, sendo dois ácido-base (2 e 3) e dois tautoméricos (1 e 4). Tal como no A07, também neste caso o equilíbrio ácido-base considerado na determinação de  $pK$  é o indicado pelo número 5, na Figura 6.2.

## 6.2 Comportamento ácido-base

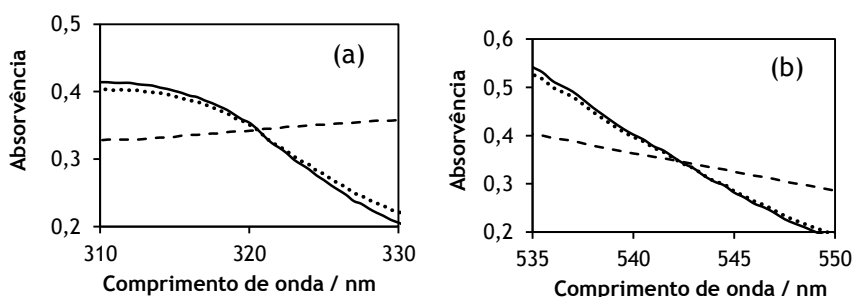
A influência do pH no equilíbrio ácido-base pode ser verificada através da realização do espectro de absorção de soluções de A08, com molalidade  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , preparadas com soluções tampão [101] de vários valores de pH, na gama de comprimentos de onda 280 - 600 nm. Os espectros de absorção do corante nos diferentes meios apresentam-se na Figura 6.3.



**Figura 6.3** Espectro de absorção do AO8 a diferentes valores de pH: 6,17 (—); 11,30 (···); 12,88 (---).

A pH = 6,17, observam-se dois picos, um a 310 nm e outro a 490 nm, e um “ombro” a 430 nm. O pico a 490 nm sugere a presença da forma hidrazona, enquanto que o “ombro” a 430 nm indica a presença da forma azo [159]. O pico a 310 nm é consequência da presença do grupo naftol [160]. Para valores de pH superiores a 11, verifica-se uma diminuição da concentração das formas hidrazona protonada e azo protonada, enquanto que as concentrações das formas hidrazona e azo não protonadas aumentam. Para valores de pH superiores a 13, existem apenas as espécies não protonadas. A diminuição da absorvência a 310 nm indicia a perda do átomo de hidrogénio do grupo naftol, deixando de haver o máximo de absorvência a este comprimento de onda e o aparecimento de outro a 335 nm.

Os equilíbrios ácido-base são evidenciados pela existência de dois pontos isobésticos a 320 nm, Figura 6.4 - (a), e a 542 nm, Figura 6.4 - (b), o primeiro entre as espécie azo protonada e não protonada (equilíbrio 2 da Figura 6.2) e o segundo entre as espécies hidrazona protonada e não protonada (equilíbrio 3 da Figura 6.2).



**Figura 6.4** (a) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma azo). (b) Ponto isobéstico correspondente ao equilíbrio: espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada (forma hidrazona).

Tal como no caso do A07, o equilíbrio ácido-base, espécie protonada  $\rightleftharpoons$  espécie não protonada, é influenciado pela temperatura, como ilustra a Figura 6.5.

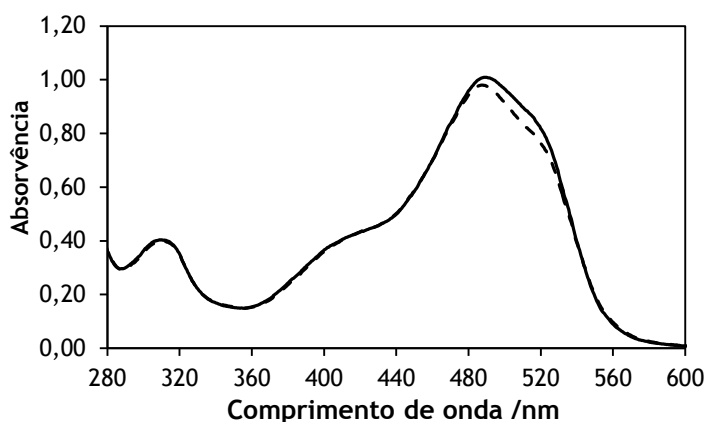


Figura 6.5 Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 8* (pH = 11,30): 10 °C (---); 25 °C (—).

No caso do A08, a absorvência das soluções em que existem só as espécies protonadas ou só as espécies não protonadas aumenta com a temperatura. Do que é possível observar no gráfico da Figura 6.5, genericamente, verifica-se que a absorvência desta solução varia com a temperatura de uma forma semelhante à correspondente solução de A07.

### 6.3 Tautomerismo azo/hidrazona

A Figura 6.6 mostra a influência da temperatura no equilíbrio azo/hidrazona (equilíbrio 1, Fig. 6.2), verificando-se que um aumento de temperatura faz aumentar a absorvência da solução, sendo maior a influência na região do espectro de absorção onde se verifica o máximo de absorção. Neste caso, não é possível a identificação de pontos isobésticos.

No caso das soluções em que só existem as espécies não protonadas não foi possível identificar qualquer ponto isobéstico, tal como no caso do A07.

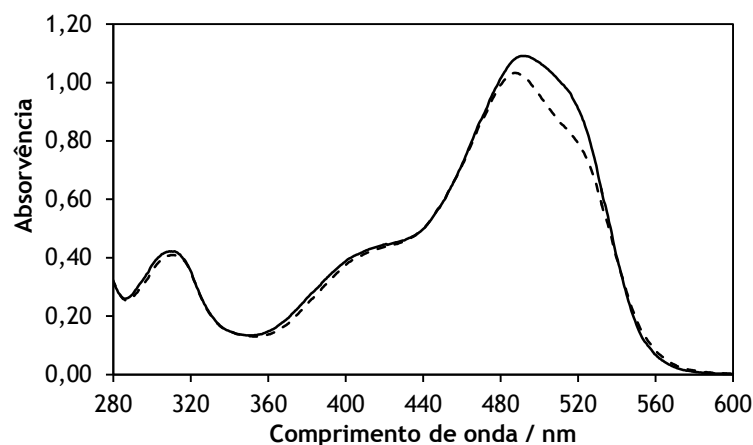
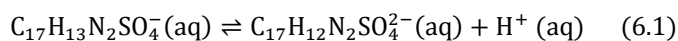


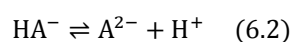
Figura 6.6 Espectro de absorção de uma solução de *acid orange 8* (pH = 6,17): 10 °C (---); 50 °C (—).

## 6.4 Ionização em água

A ionização do *acid orange 8* corresponde à perda de um ião hidrogénio do ião  $C_{17}H_{13}N_2SO_4^-$  de acordo com a equação (6.1)



Para simplificar, usar-se-á a simbologia utilizada na equação (6.2) que corresponde à equação geral de ionização de um ácido fraco,



O valor de  $pK_m$  foi determinado em três soluções com molalidades, em NaOH, iguais a 0,0020, 0,0026 e 0,0040 mol·kg<sup>-1</sup>. A molalidade dos iões H<sup>+</sup> foi determinada a partir da molalidade de NaOH, conhecida com base na preparação das soluções, usando os valores de  $K_w$  ( $K_w = (m_H m_{OH}/m^0)(\gamma_H \gamma_{OH}/a_{H_2O})$ ) para cada temperatura [163]. Calculou-se o coeficiente de actividade dos iões H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>,  $\gamma_H$  e  $\gamma_{OH}$ , respectivamente, usando a equação de Debye-Hückel (2.44) [31,40], tendo em conta a convenção de Bates-Guggenheim [126]. Não foi tida em consideração a actividade da água pela mesma razão apresentada no Capítulo 5 - subcapítulo 5.4.

Na Tabela 6.1, são dados os valores de  $\gamma_H \gamma_{OH}$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$ , às temperaturas em estudo.

**Tabela 6.1** Valores de  $\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$ ,  $m_H$  e  $p(m_H/m^0)$  da solução aquosa do corante.

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = m_{OH} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,0020			0,0026			0,0040		
	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$	$\gamma_{OH} \cdot \gamma_H$	$m_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(m_H/m^0)$
5	0,909	1,00E-12	11,999	0,898	7,80E-13	12,108	0,876	5,18E-13	12,286
10	0,908	1,58E-12	11,800	0,897	1,23E-12	11,909	0,876	8,19E-13	12,087
15	0,908	2,45E-12	11,611	0,896	1,91E-12	11,719	0,875	1,27E-12	11,897
20	0,907	3,70E-12	11,432	0,895	2,88E-12	11,540	0,874	1,92E-12	11,718
25	0,906	5,47E-12	11,262	0,895	4,26E-12	11,371	0,873	2,83E-12	11,548
30	0,905	7,95E-12	11,100	0,894	6,19E-12	11,208	0,872	4,12E-12	11,386
35	0,905	1,13E-11	10,947	0,893	8,80E-12	11,056	0,871	5,85E-12	11,233
40	0,904	1,58E-11	10,802	0,892	1,23E-11	10,910	0,870	8,17E-12	11,088
45	0,903	2,17E-11	10,664	0,891	1,69E-11	10,772	0,869	1,12E-11	10,949
50	0,902	2,94E-11	10,532	0,890	2,29E-11	10,640	0,867	1,52E-11	10,817

Na Tabela 6.2, registam-se os valores de  $pK_m$  do AO8 calculados pela equação (2.124).

**Tabela 6.2** Valores de  $pK_m$  do AO8 calculados pela equação (2.124).

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = m_{OH} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$											
$t / ^\circ\text{C}$	$A_a$	$A_b$	0,0020			0,0026			0,0040		
			A	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	A	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$	A	$p(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,958	0,521	0,898	11,999	12,798	0,885	12,108	12,806	0,843	12,286	12,733
10	0,968	0,522	0,909	11,800	12,617	0,894	11,909	12,610	0,854	12,087	12,551
15	0,977	0,524	0,920	11,611	12,453	0,903	11,719	12,429	0,865	11,897	12,381
20	0,986	0,526	0,927	11,432	12,264	0,909	11,540	12,237	0,872	11,718	12,200
25	0,991	0,528	0,937	11,262	12,142	0,920	11,371	12,113	0,883	11,548	12,065
30	0,996	0,530	0,945	11,100	12,010	0,928	11,208	11,975	0,893	11,386	11,933
35	0,999	0,531	0,950	10,947	11,879	0,930	11,056	11,818	0,901	11,233	11,810
40	1,002	0,532	0,955	10,802	11,756	0,933	10,910	11,675	0,909	11,088	11,695
45	1,004	0,533	0,957	10,664	11,619	0,936	10,772	11,545	0,910	10,949	11,552
50	1,005	0,535	0,959	10,532	11,497	0,940	10,640	11,435	0,912	10,817	11,425

Os valores de  $pK$  foram calculados tendo em conta a equação (2.124) e a equação de Debye-Hückel (2.44) [31,40] para a determinação do coeficiente de actividade da espécie  $A^{2-}$ . Foi usada a convenção de Bates-Guggenheim [126] e considerou-se o valor de  $\gamma_H$  igual ao valor de  $\gamma_{HA}$ . Na Tabela 6.3, estão indicados os valores dos coeficientes de actividade da espécie  $A^{2-}$

( $\gamma_{A2-}$ ), os valores de  $pK$ , calculados para cada ensaio, o valor médio de  $pK$ ,  $pK_{\text{médio}}$ , e o respectivo desvio padrão,  $s$ .

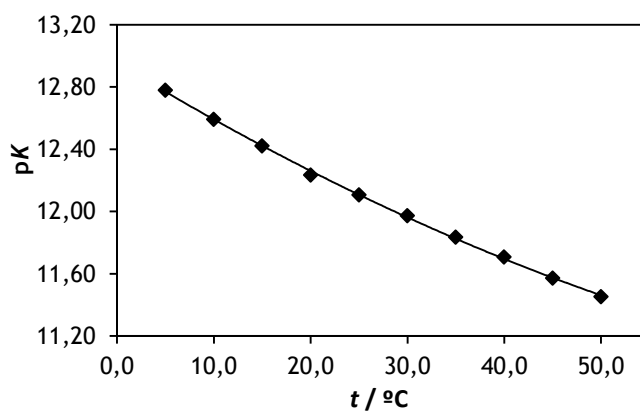
**Tabela 6.3** Valores de  $pK$  para o corante AO8 em solução aquosa.

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = m_{\text{OH}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$											
$t / ^\circ\text{C}$	0,0020			0,0026			0,0040			$pK_{\text{médio}}$	$s$
	$\log \gamma_{A2-}$	$pK_m$	$pK$	$\log \gamma_{A2-}$	$pK_m$	$pK$	$\log \gamma_{A2-}$	$pK_m$	$pK$		
5	-0,0830	12,798	12,881	-0,0938	12,806	12,900	-0,1146	12,733	12,848	12,876	0,026
10	-0,0836	12,617	12,701	-0,0945	12,610	12,705	-0,1154	12,551	12,666	12,690	0,021
15	-0,0843	12,453	12,537	-0,0952	12,429	12,524	-0,1163	12,381	12,497	12,519	0,020
20	-0,0849	12,264	12,349	-0,0960	12,237	12,333	-0,1172	12,200	12,317	12,333	0,016
25	-0,0856	12,142	12,227	-0,0968	12,113	12,209	-0,1182	12,065	12,183	12,207	0,022
30	-0,0863	12,010	12,097	-0,0976	11,975	12,073	-0,1191	11,933	12,052	12,074	0,022
35	-0,0871	11,879	11,967	-0,0984	11,818	11,916	-0,1202	11,810	11,930	11,938	0,026
40	-0,0879	11,756	11,844	-0,0993	11,675	11,774	-0,1213	11,695	11,817	11,812	0,035
45	-0,0887	11,619	11,708	-0,1002	11,545	11,645	-0,1224	11,552	11,675	11,676	0,031
50	-0,0895	11,497	11,586	-0,1012	11,435	11,536	-0,1236	11,425	11,549	11,557	0,026

A variação de  $pK$  com a temperatura pode ser traduzida pela equação (6.3), com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9992$  e erro padrão da regressão  $\sigma = 0,014$ ,

$$pK(t) = (12,2082 \pm 0,0066) - (0,0297 \pm 0,0003)[(t/^\circ\text{C}) - 25] + (1,61 \cdot 10^{-4} \pm \pm 2,4 \cdot 10^{-5})[(t/^\circ\text{C}) - 25]^2 \quad (6.3)$$

e está representada na Figura 6.7.



**Figura 6.7** Variação de  $pK$  do corante AO8 com a temperatura, de acordo com a equação (6.3) (linha) e pontos experimentais.

Verifica-se que  $pK$  diminui com o aumento de temperatura, sendo a sua variação cada vez menor à medida que aumenta a temperatura, à semelhança do que acontece com o A07.

Na Figura 6.8, estão representadas as diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados pela equação (6.3).

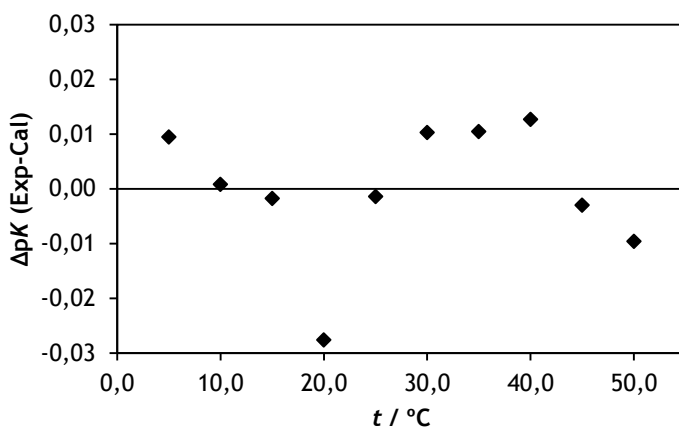


Figura 6.8 Diferença entre o valor de  $pK$  experimental do A08 e o calculado pela equação (6.3).

## 6.5 Ionização em soluções aquosas de cloreto de sódio

### 6.5.1 Modelo empírico

As constantes de ionização estequiométricas do A08,  $K_m$  ( $K_m = m_A m_H / m_{HA} m^0$ ), foram determinadas em soluções de cloreto de sódio com molalidades até  $0,252 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Os valores de  $m_{H^+}$  foram calculados a partir dos valores de  $K_w$  ( $K_w = (m_H m_{OH} / m^0) (\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O})$ ), às temperaturas em estudo [163] e dos valores da razão  $\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O}$ , em soluções de cloreto de sódio, retirados da literatura [33]. A molalidade dos iões  $OH^-$  foi obtida a partir da preparação das soluções. Os valores da razão  $\gamma_H \gamma_{OH} / a_{H_2O}$  encontram-se registados na Tabela 6.4, assim como os valores de  $m_H$  e  $p(m_H / m^0)$ .

**Tabela 6.4** Valores de  $\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_{\text{H}}$  e  $p(m_{\text{H}}/m^0)$  em soluções de cloreto de sódio.

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}; m_{\text{OH}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,012; 0,002			0,042; 0,002			0,102; 0,002		
	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$
5	0,807	1,13E-12	11,948	0,690	1,32E-12	11,880	0,621	1,46E-12	11,834
10	0,806	1,79E-12	11,748	0,751	1,92E-12	11,718	0,621	2,31E-12	11,636
15	0,804	2,76E-12	11,558	0,745	2,98E-12	11,525	0,620	3,59E-12	11,445
20	0,803	4,18E-12	11,379	0,744	4,51E-12	11,346	0,617	5,44E-12	11,264
25	0,801	6,18E-12	11,209	0,743	6,67E-12	11,176	0,616	8,04E-12	11,095
30	0,800	8,99E-12	11,046	0,743	9,68E-12	11,014	0,614	1,17E-11	10,931
35	0,798	1,28E-11	10,893	0,738	1,38E-11	10,859	0,609	1,68E-11	10,776
40	0,797	1,79E-11	10,747	0,736	1,94E-11	10,713	0,604	2,36E-11	10,627
45	0,795	2,46E-11	10,609	0,733	2,67E-11	10,573	0,600	3,26E-11	10,487
50	0,793	3,34E-11	10,476	0,733	3,61E-11	10,442	0,599	4,42E-11	10,354

**Tabela 6.4** Valores de  $\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_{\text{H}}$  e  $p(m_{\text{H}}/m^0)$  em soluções de cloreto de sódio (continuação).

$I / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}; m_{\text{OH}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$									
$t / ^\circ\text{C}$	0,162; 0,002			0,202; 0,002			0,252; 0,002		
	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$	$\gamma_{\text{OH}}\cdot\gamma_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$p(m_{\text{H}}/m^0)$
5	0,588	1,55E-12	11,810	0,558	1,63E-12	11,788	0,556	1,64E-12	11,786
10	0,586	2,45E-12	11,610	0,567	2,53E-12	11,596	0,553	2,60E-12	11,585
15	0,585	3,80E-12	11,420	0,567	3,92E-12	11,406	0,553	4,02E-12	11,396
20	0,583	5,76E-12	11,240	0,565	5,94E-12	11,226	0,551	6,09E-12	11,215
25	0,582	8,51E-12	11,070	0,564	8,78E-12	11,056	0,550	9,01E-12	11,045
30	0,579	1,24E-11	10,906	0,561	1,28E-11	10,892	0,547	1,32E-11	10,881
35	0,575	1,78E-11	10,751	0,557	1,83E-11	10,737	0,543	1,88E-11	10,726
40	0,570	2,50E-11	10,602	0,552	2,58E-11	10,588	0,538	2,65E-11	10,577
45	0,566	3,46E-11	10,461	0,548	3,57E-11	10,447	0,534	3,67E-11	10,436
50	0,564	4,70E-11	10,328	0,546	4,85E-11	10,314	0,532	4,98E-11	10,303

Os valores de  $pK_m$ , calculados pela equação (2.124), encontram-se registados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Valores de  $pK_m$  do AO8 calculados pela equação (2.124).

I / mol·kg <sup>-1</sup>										
t / °C	0,012					0,042				
	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,599	0,316	0,558	11,948	12,719	0,587	0,319	0,548	11,880	12,649
10	0,602	0,317	0,561	11,748	12,523	0,594	0,320	0,550	11,718	12,436
15	0,604	0,318	0,564	11,558	12,347	0,601	0,321	0,559	11,525	12,279
20	0,607	0,319	0,568	11,379	12,184	0,605	0,321	0,562	11,346	12,094
25	0,610	0,320	0,573	11,209	12,044	0,608	0,322	0,567	11,176	11,952
30	0,612	0,320	0,578	11,046	11,926	0,611	0,325	0,571	11,014	11,803
35	0,614	0,321	0,581	10,893	11,790	0,614	0,326	0,575	10,859	11,664
40	0,616	0,322	0,584	10,747	11,661	0,616	0,327	0,578	10,713	11,533
45	0,617	0,324	0,585	10,609	11,520	0,616	0,328	0,579	10,573	11,405
50	0,617	0,325	0,586	10,476	11,402	0,617	0,331	0,581	10,442	11,284

Tabela 6.5 Valores de  $pK_m$  do AO8 calculados pela equação (2.124) (continuação).

I / mol·kg <sup>-1</sup>										
t / °C	0,102					0,162				
	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,577	0,315	0,536	11,834	12,566	0,572	0,322	0,536	11,810	12,584
10	0,584	0,316	0,543	11,636	12,379	0,580	0,323	0,544	11,610	12,398
15	0,591	0,317	0,551	11,445	12,212	0,587	0,324	0,550	11,420	12,206
20	0,596	0,318	0,555	11,264	12,026	0,592	0,325	0,553	11,240	12,007
25	0,600	0,319	0,561	11,095	11,887	0,594	0,324	0,559	11,070	11,897
30	0,603	0,319	0,565	10,931	11,742	0,600	0,327	0,564	10,906	11,724
35	0,606	0,320	0,568	10,776	11,590	0,603	0,327	0,567	10,751	11,575
40	0,608	0,321	0,572	10,627	11,471	0,605	0,328	0,569	10,602	11,428
45	0,609	0,322	0,572	10,487	11,316	0,606	0,329	0,570	10,461	11,287
50	0,610	0,323	0,574	10,354	11,198	0,608	0,329	0,572	10,328	11,158

**Tabela 6.5** Valores de  $pK_m$  do AO8 calculados pela equação (2.124) (continuação).

t/ °C	I / mol·kg <sup>-1</sup>									
	0,202					0,252				
	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$	A <sub>a</sub>	A <sub>b</sub>	A	$\rho(m_H/m^0)$	$pK_m$
5	0,994	0,572	0,936	11,788	12,585	0,880	0,530	0,839	11,786	12,662
10	1,002	0,572	0,946	11,596	12,421	0,902	0,531	0,860	11,585	12,479
15	1,016	0,574	0,959	11,406	12,236	0,918	0,532	0,876	11,396	12,308
20	1,03	0,575	0,971	11,226	12,053	0,930	0,533	0,885	11,215	12,108
25	1,038	0,576	0,98	11,056	11,899	0,941	0,534	0,894	11,045	11,929
30	1,047	0,576	0,988	10,892	11,736	0,951	0,536	0,904	10,881	11,774
35	1,058	0,577	0,997	10,737	11,575	0,957	0,537	0,907	10,726	11,594
40	1,068	0,578	1,005	10,588	11,419	0,962	0,538	0,910	10,577	11,431
45	1,073	0,578	1,009	10,447	11,275	0,968	0,539	0,914	10,436	11,276
50	1,077	0,578	1,013	10,314	11,147	0,973	0,539	0,918	10,303	11,140

A força iónica foi calculada tendo em conta a molalidade do sal (cloreto de sódio) e do hidróxido de sódio. A molalidade do corante não foi tida em consideração por ser um valor muito pequeno ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup>). Na Tabela 6.6, apresentam-se os valores de  $pK_m$  ( $pK_m = -\log K_m$ ) do AO8, em meio de cloreto de sódio no intervalo de temperaturas 5-50 °C, bem como os valores das forças iónicas das respectivas soluções.

**Tabela 6.6** Valores de  $pK_m$  do AO8 em soluções aquosas de NaCl.

I / mol·kg <sup>-1</sup>	t / °C									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
0,002	12,798	12,617	12,453	12,264	12,142	12,010	11,879	11,756	11,619	11,497
0,012	12,719	12,523	12,347	12,184	12,044	11,926	11,790	11,661	11,520	11,402
0,042	12,649	12,436	12,279	12,094	11,952	11,803	11,664	11,560	11,405	11,284
0,102	12,566	12,379	12,212	12,026	11,887	11,742	11,590	11,471	11,316	11,198
0,162	12,584	12,398	12,220	12,033	11,897	11,724	11,575	11,428	11,287	11,158
0,202	12,585	12,421	12,236	12,053	11,899	11,736	11,575	11,419	11,275	11,147
0,252	12,662	12,479	12,308	12,108	11,929	11,774	11,594	11,431	11,276	11,140

Testadas várias equações de ajuste para a variação de  $pK_m$  com a força iónica, obteve-se para a equação (6.4) os melhores parâmetros de ajuste,  $p_{0...3}$ , dados na Tabela 6.7, para o meio iónico de NaCl,

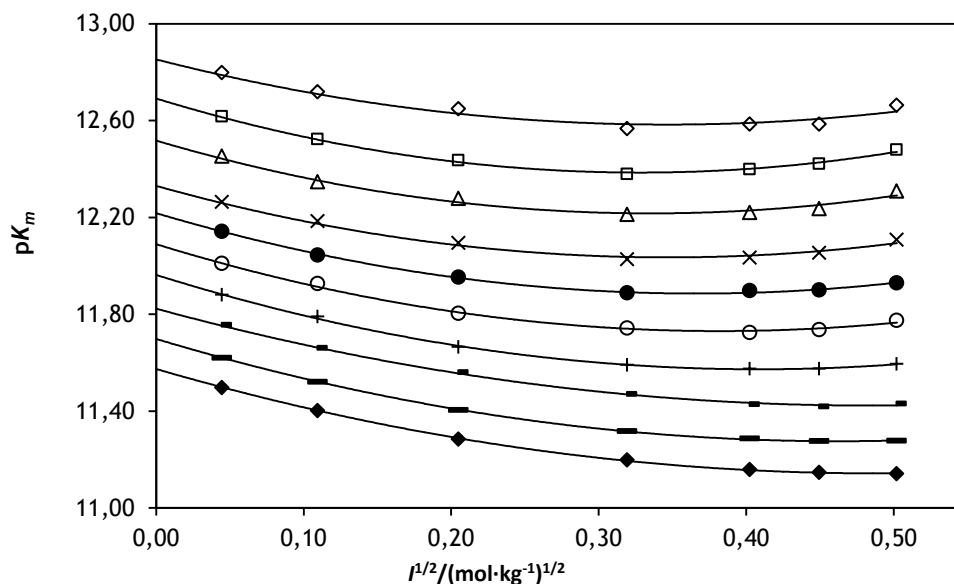
$$pK_m(I) = p_0 + p_1 I^{1/2} + p_2 I + p_3 I^{3/2} \quad (6.4)$$

**Tabela 6.7** Parâmetros para o cálculo das constantes de ionização estequiométricas do AO8 em soluções aquosas de NaCl (Eq. (6.4)).

t / °C	$p_0$	$p_1 / \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$	$p_2 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$p_3 / \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{kg}^{3/2}$	$\sigma^{(a)}$
5	12,834 (0,028)	-0,86 (0,45)	-1,46 (0,46)	4,92 (2,26)	0,014
10	12,685 (0,009)	-1,64 (0,15)	1,64 (0,64)	1,59 (0,77)	0,005
15	12,507 (0,028)	-1,42 (0,45)	0,66 (1,88)	2,67 (2,25)	0,014
20	12,318 (0,062)	-1,24 (0,10)	-0,002 (0,42)	3,25 (0,51)	0,003
25	12,220 (0,011)	-1,90 (0,18)	2,93 (0,77)	-0,61 (0,92)	0,006
30	12,083 (0,015)	-1,65 (0,24)	1,21 (1,02)	1,65 (1,22)	0,008
35	11,961 (0,011)	-1,86 (0,18)	2,09 (0,77)	0,34 (0,92)	0,006
40	11,819 (0,011)	-1,51 (0,18)	0,95 (0,76)	1,01 (0,91)	0,006
45	11,700 (0,003)	-1,91 (0,05)	2,39 (0,23)	-0,55 (0,27)	0,002
50	11,576 (0,004)	-1,86 (0,07)	2,29 (0,30)	-0,64 (0,36)	0,023

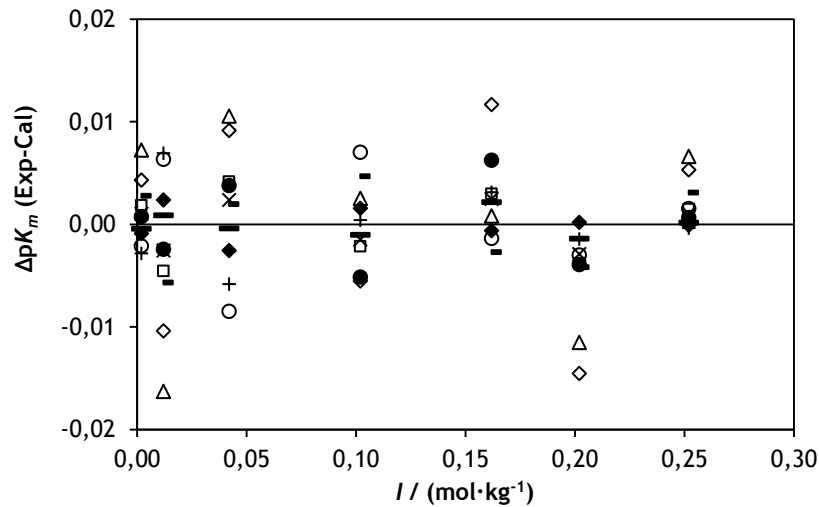
( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

Na Figura 6.9 mostra-se a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iônica, para as soluções de corante em meio de NaCl a todas as temperaturas de trabalho. As linhas correspondem a valores calculados pela equação (6.4) e os pontos a valores experimentais. Os valores de  $p_0$  correspondem aos valores de  $pK_m$  para força iônica igual a zero.



**Figura 6.9** Variação de  $pK_m$  do AO8 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (6.4) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆).

As diferenças entre os valores experimentais de  $pK_m$  e os valores calculados pela equação (6.4), em função da força iônica,  $I$ , estão indicados no gráfico da Figura 6.10, para as soluções de NaCl.



**Figura 6.10** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do AO8 e o valor calculado pela equação (6.4), em função da força iônica, para soluções de NaCl: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆).

Tal como no AO7, verifica-se, pelo gráfico da Figura 6.10, um bom ajuste dos dados experimentais à equação (6.4). Também se constata que, genericamente, o ajuste melhora à medida que aumenta o valor da força iônica da solução.

### 6.5.2 Aplicação da equação de Debye-Hückel expandida

Os coeficientes de actividade foram definidos através da equação (5.5), que combinada com a equação (2.118) deu origem à equação (6.5),

$$pK_m + \frac{4AI^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} = pK + bI \quad (6.5)$$

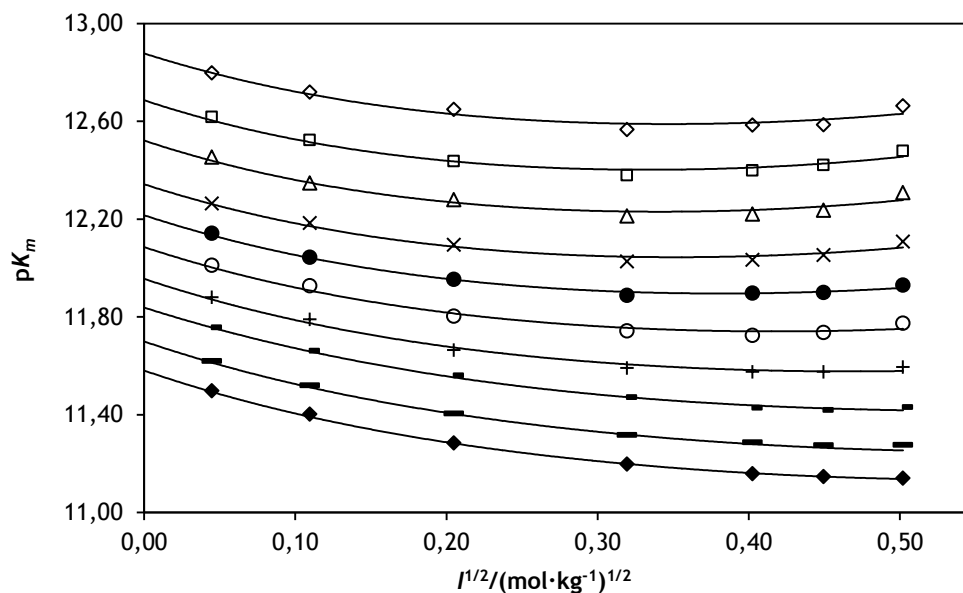
com  $b = b_H + b_A - b_{HA}$ . Considerando  $Ba = 1,9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$  para as soluções de corante em meio de NaCl a todas as temperaturas consideradas, conseguiu-se encontrar uma dependência linear do membro esquerdo da equação (6.5) em relação à força iônica. Os valores do declive,  $b$ , e da ordenada na origem,  $pK$ , a todas as temperaturas em estudo, encontram-se na Tabela 6.8.

**Tabela 6.8** Parâmetros de ajuste da equação (6.5) para as soluções de corante em meio de NaCl.

t / °C	NaCl ( $Ba = 1,9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ )		
	pK	b / $\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$	$\sigma^{(a)}$
5	12,878 (0,014)	1,041 (0,096)	0,023
10	12,683 (0,011)	1,130 (0,007)	0,018
15	12,519 (0,012)	1,094 (0,870)	0,021
20	12,343 (0,010)	1,039 (0,072)	0,017
25	12,216 (0,005)	0,906 (0,037)	0,009
30	12,086 (0,010)	0,773 (0,957)	0,017
35	11,956 (0,008)	0,624 (0,058)	0,014
40	11,843 (0,005)	0,452 (0,036)	0,009
45	11,700 (0,005)	0,389 (0,032)	0,008
50	11,581 (0,001)	0,419 (0,010)	0,002

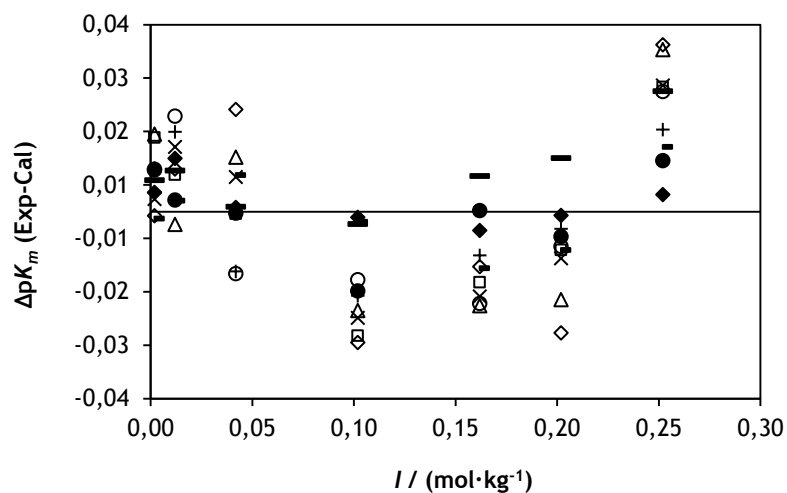
( ) erro padrão; <sup>(a)</sup> erro padrão da regressão

Na Figura 6.11 está ilustrada a variação de  $pK_m$  com a raiz quadrada da força iônica para o meio de cloreto de sódio. As linhas correspondem à equação (6.5) e os pontos aos valores experimentais.



**Figura 6.11** Variação de  $pK_m$  do AO8 com a raiz quadrada da força iônica, em soluções de NaCl, de acordo com a equação (6.5) (linhas) e pontos experimentais: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆).

O gráfico da Figura 6.12 traduz as diferenças entre os valores de  $pK_m$  determinados experimentalmente e os valores calculados pela equação (6.5).



**Figura 6.12** Diferença entre o valor experimental de  $pK_m$  do AO8 e o valor calculado pela equação (6.5), em função da força iônica: 5 °C (◇); 10 °C (□); 15 °C (Δ); 20 °C (×); 25 °C (●); 30 °C (○); 35 °C (+); 40 °C (-); 45 °C (—); 50 °C (◆).

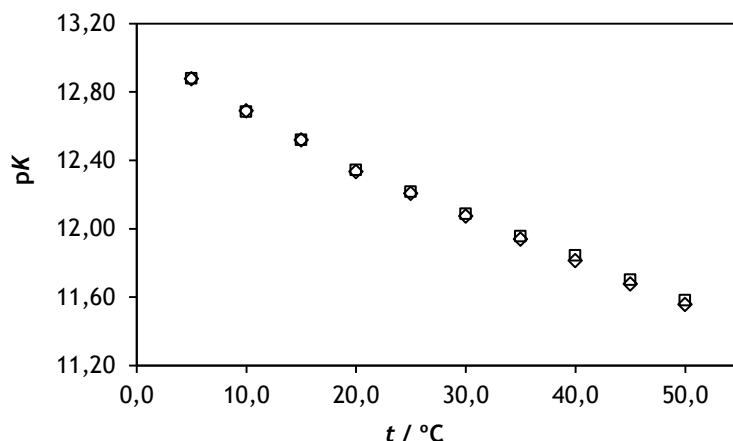
## 6.6 Comparação dos resultados obtidos nos sistemas estudados

Na Tabela 6.9, encontram-se registados os valores de  $pK$  (valor de  $pK_m$  para força iônica igual a zero) obtidos em água e em solução de NaCl.

**Tabela 6.9** Valores de  $pK$  do AO8 calculados em água e em soluções de cloreto de sódio.

t / °C	$pK(H_2O)$	$pK(NaCl)$	t / °C	$pK(H_2O)$	$pK(NaCl)$
5	12,876	12,878	30	12,074	12,086
10	12,690	12,683	35	11,938	11,956
15	12,519	12,519	40	11,812	11,843
20	12,333	12,343	45	11,676	11,700
25	12,207	12,216	50	11,557	11,581

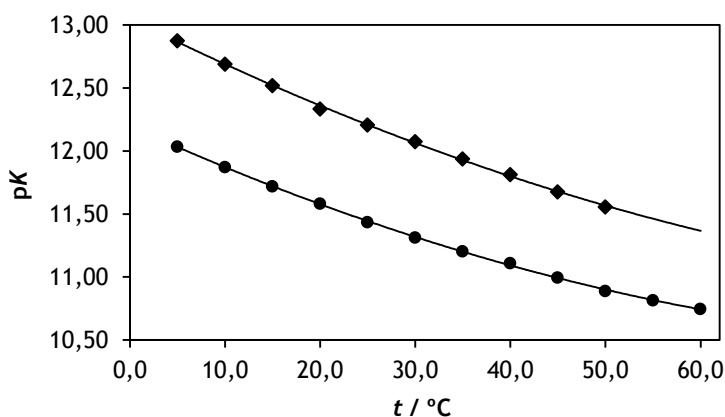
O gráfico da Figura 6.13 compara os valores de  $pK$  determinados em água e em soluções de cloreto de sódio.



**Figura 6.13** Variação de pK do AO8 com a temperatura em: (◇) solução aquosa; (○) solução de NaCl.

Verifica-se que os valores de pK do AO8 calculados nas duas situações estudadas são próximos, podendo considerar-se o modelo adoptado válido nestas situações.

Quando se comparam os valores de pK do AO7 com os valores de pK do AO8, Figura 6.14, constata-se que os valores correspondentes ao AO8 são ligeiramente superiores, facto que, segundo Oakes e Gratton, [148] se atribui à presença do grupo metilo, ligado na posição *orto*, em relação ao grupo azo, no grupo fenil. Para Yazdanbakhsh *et al.* [164], a diminuição do carácter ácido em compostos deste tipo é devida à capacidade do grupo metilo doar electrões, tornando a forma não protonada do corante menos estável. Tanto no AO7 como no AO8, a formação de pontes de hidrogénio intramoleculares, não só dificulta a dissociação do grupo hidroxilo, como também impede a protonação dos átomos do grupo azo, tornando estes compostos ácidos muito fracos [164].



**Figura 6.14** Variação de pK com a temperatura para o AO7 (●) e para o AO8 (◇).

Nos ensaios com AO8, para temperaturas superiores a 50 °C, verificou-se uma grande dificuldade em obter valores de absorvência consistentes. Este facto não terá como causa a existência de agregados, uma vez que o aumento de temperatura desfavorece a sua formação, mas, muito provavelmente, a existência de impurezas em solução.

Na Figura 6.15, ilustra-se a influência da força iónica, meio de cloreto de sódio, na ionização do AO7, Fig. 6.15 (a), e na ionização do AO8, Fig. 6.15 (b), a 25 °C.

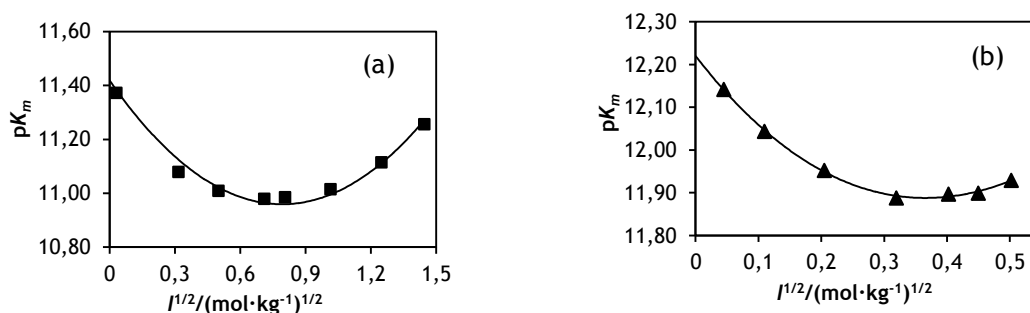


Figura 6.15 Variação do  $pK_m$ , com a raiz quadrada da força iónica, em meio de NaCl, a 25 °C, para: (a) AO7; (b) AO8.

Constatam-se algumas diferenças, em particular nos intervalos de força iónica em que foi possível trabalhar. Enquanto que no caso do AO7 foi possível realizar ensaios em meios com força iónica até  $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , no caso do AO8, isso só foi possível em meios com força iónica até  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Verifica-se, também, que o valor máximo de  $K_m$  do AO7 acontece para um valor de força iónica maior do que no AO8. A possibilidade de ocorrência de fenómenos relacionados com a agregação poderá estar na origem da diferença de comportamento.

## 6.7 Solubilidade

### 6.7.1 Curva de calibração

Foram medidas as absorvências de soluções, cujas concentrações variaram entre 0,001 e  $0,040 \text{ g}_{\text{corante}}/\text{kg}_{\text{solvente}}$ , para a elaboração da curva de calibração. Verificou-se que acima do valor máximo indicado apareciam desvios à Lei de Lambert-Beer. As absorvências das soluções diluídas foram medidas a  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , comprimento de onda de máxima absorção.

A Figura 6.16 representa a curva de calibração à qual corresponde a equação (6.6), com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9984$ , usada para calcular a concentração das soluções diluídas de AO8.

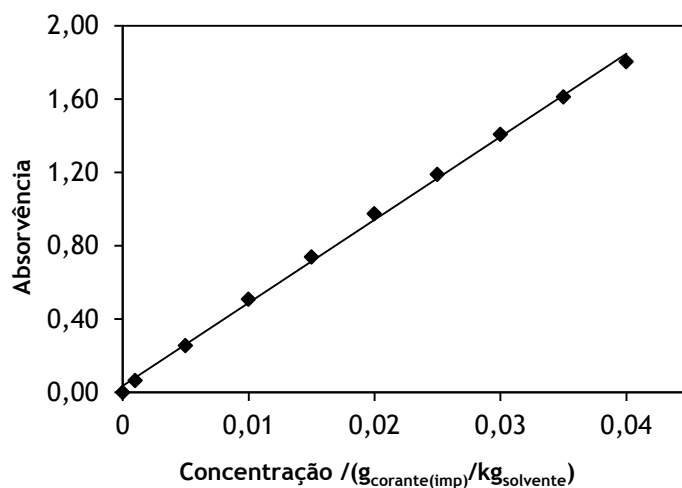


Figura 6.16 Absorvência da solução de AO8 em função da concentração de corante.

$$\text{Abs} = (0,035 \pm 0,015) + (45,33 \pm 0,65)[C/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}})] \quad (6.6)$$

### 6.7.2 Solubilidade em água

Os valores de solubilidade (concentração da solução saturada) foram determinados pela equação (6.6), tendo em conta os respectivos factores de diluição. Na Tabela 6.10 estão apresentados os valores médios (três amostras) da solubilidade do AO8 às temperaturas de trabalho, bem como os respectivos desvios padrão, *s*.

Tabela 6.10 Solubilidade média do *acid orange 8* em água.

<i>t</i> / °C	Solubilidade/ g <sub>corante</sub> /kg <sub>solvente</sub>	<i>s</i>
5,1	25,755	0,021
10,0	27,150	0,042
15,0	27,065	0,149
20,0	27,900	0,071
24,7	32,100	0,028
29,5	36,980	0,028
39,4	37,020	0,014
49,2	35,755	0,064
58,5	36,365	0,050

Na Figura 6.17 pode-se ver a variação da solubilidade do AO8 em função da temperatura.

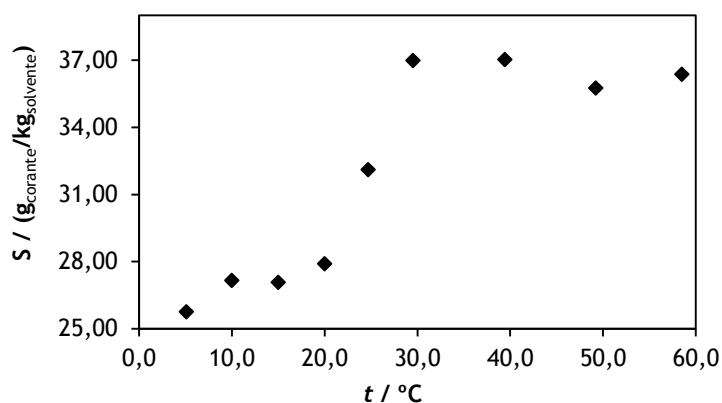


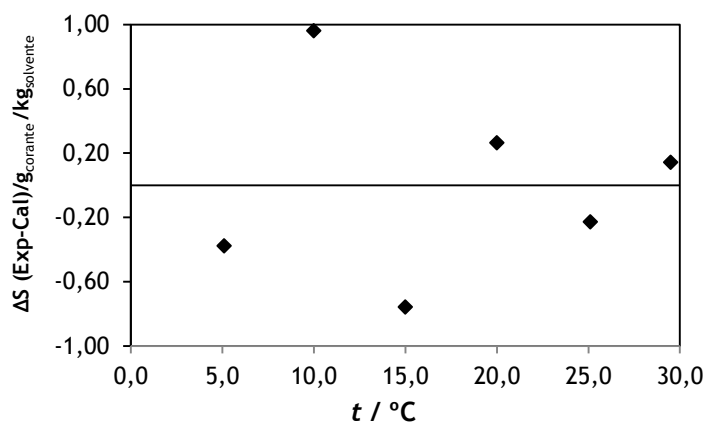
Figura 6.17 Solubilidade do AO8 determinada ao fim de três dias de repouso.

Genericamente, verifica-se que a variação da solubilidade do AO8 com a temperatura é semelhante à do alaranjado de metilo. No entanto, observam-se algumas especificidades. Enquanto que no caso do alaranjado de metilo se pode fazer um ajuste polinomial de grau 2 até à temperatura de 45 °C, com um factor de determinação  $R^2 = 0,9969$  e erro de regressão  $\sigma = 0,332$ , no caso do AO8 só é possível fazer um ajuste do mesmo tipo até à temperatura de 30 °C, obtendo-se um factor de determinação inferior,  $R^2 = 0,9655$ , e um erro da regressão superior,  $\sigma = 1,021$ . Estas diferenças poderão estar associadas a dois factores: por um lado o facto de o AO8 ser mais solúvel, o que leva a que a concentração de corante seja maior e, por isso, uma tendência maior para agregação a temperaturas mais baixas, por outro, o facto de o corante usado ter 35 % de impurezas que poderão afectar os resultados, nomeadamente no que respeita à sua dispersão.

A equação (6.7) traduz a variação da solubilidade com a temperatura, para o AO8, até à temperatura de 30 °C.

$$S/(g_{\text{corante}}/kg_{\text{solvente}}) = (32,40 \pm 0,57) + (0,83 \pm 0,12)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25] + (0,026 \pm 0,007)[(t/^{\circ}\text{C}) - 25]^2 \quad (6.7)$$

No gráfico da Figura 6.18, apresenta-se a diferença entre o valor de solubilidade experimental e calculado pela equação (6.7).



**Figura 6.18** Diferença entre o valor de solubilidade (exp.) e calculado pela equação (6.7).

Verifica-se, pelo gráfico anterior, que a equação (6.7) se ajusta aos valores experimentais, tendo em conta as dificuldades, eventualmente causadas pelas impurezas e pelo facto de o corante apresentar grande tendência para a agregação.

## Capítulo 7

---



## 7. Conclusões

O trabalho apresentado incidiu no estudo de algumas propriedades de três compostos que têm o grupo azo na sua constituição molecular (alaranjado de metilo, *acid orange 7* e *acid orange 8*) e são usados como corantes em vários tipos de indústrias.

Em relação ao alaranjado de metilo (AO52), foram realizados ensaios que permitiram observar o efeito da temperatura na sua ionização, tanto em água como em soluções com forças iônicas diversas, até  $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , controladas com cloreto de sódio, na gama de temperatura 5 - 60 °C. Foram determinados valores de  $pK_m$  (simétrico do logaritmo decimal da constante de ionização estequiométrica) e valores de  $pK$  (simétrico do logaritmo decimal da constante de ionização termodinâmica), utilizando o método espectrofotométrico para avaliar a razão entre as molalidades das duas espécies envolvidas no equilíbrio, ou seja, o par conjugado ácido-base. Os valores de  $pK$  calculados através dos dois conjuntos de medições, em água e em soluções de cloreto de sódio, são idênticos e próximos dos valores encontrados na literatura [103,111]. A 25 °C, observou-se que  $pK = 3,444$  (NaCl) ou 3,438 (água), valores incluídos na zona de viragem do indicador na qual se observa alteração de cor deste composto, devido à modificação da sua estrutura molecular.

A aplicação do formalismo de Pitzer [42] para a determinação de coeficientes de actividade nas soluções com NaCl permitiu obter os coeficientes de interacção iónica,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  e  $C^\phi$ , para o alaranjado de metilo, sal de sódio, bem como a sua variação com a temperatura o que permite relacionar propriedades estequiométricas com propriedades termodinâmicas, e, assim, avaliar o afastamento destas soluções do comportamento ideal.

O estudo da solubilidade do corante AO52 em água mostrou que, até 45 °C, esta grandeza pode ser representada por uma equação de 2º grau, em relação à temperatura, com erro padrão da regressão,  $\sigma$ , e coeficiente de determinação,  $R^2$ , iguais a 0,332 e 0,9969, respectivamente. Em meio iónico de cloreto de sódio obervou-se que a diminuição da solubilidade não depende apenas do efeito do ião comum devido à presença de iões sódio na solução. Com a aplicação dos parâmetros de Pitzer previamente determinados, fez-se uma previsão do valor teórico da solubilidade em soluções de cloreto de sódio com molalidades iguais às das soluções preparadas em laboratório e observou-se que diferia significativamente do valor obtido nas determinações experimentais. Muito provavelmente, estarão associados fenómenos de agregação, amplamente divulgados, que são fortemente influenciados pelo aumento da concentração de corante e pela força iónica e, deste modo, é possível que haja formação de precipitados que podem contribuir para a diminuição da concentração da solução saturada. Desta forma, a solubilidade calculada é bastante maior do que a observada

experimentalmente. Os resultados obtidos indicam que a presença do electrólito influencia fortemente os valores da solubilidade, facto que está de acordo com o referido na literatura sobre o seu efeito na agregação de corantes [105].

O único valor encontrado para a solubilidade do alaranjado de metilo em água foi o indicado pelo fornecedor comercial [165],  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , e o obtido no presente trabalho foi  $3,47 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , à mesma temperatura. Não foi possível procurar razões para esta discrepância uma vez que não se encontrou a descrição do método experimental para aquela determinação.

Os corantes A07 e A08 têm na sua estrutura um grupo hidroxilo, facto que faz com que sejam incluídos no grande grupo dos corantes hidroxiazos. São compostos que em solução aquosa apresentam propriedades ácido-base, relacionadas com a perda do átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo, na forma de ião  $\text{H}^+$ , o que só acontece em meio fortemente básico. Sabe-se que estes compostos comportam-se como ácidos muito fracos, uma vez que, estando o grupo OH ligado na posição *orto*- relativamente ao grupo azo, estabelecem-se ligações por pontes de hidrogénio intramoleculares, que dificultam a sua ionização. Eles são usados no tingimento em meio ácido, portanto na forma aniónica protonada, aparecendo a forma não protonada, com modificação da respectiva cor, apenas quando o pH do meio é muito alto.

Foi estudada a influência da temperatura e da força iónica na ionização dos dois corantes, em meios com forças iónicas até  $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , no caso do A07 em soluções de cloreto de sódio e de sulfato de sódio e até  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , no estudo com A08, em meio de cloreto de sódio. Com este corante não foi feito o estudo da sua ionização em soluções de sulfato de sódio, já que, neste meio iónico, não foi possível a obtenção de valores concordantes de absorvências. No caso do A07, o estudo realizou-se na gama de temperatura  $5 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que para o A08 só foi possível na gama de temperatura  $5 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , tendo-se verificado que, para temperaturas superiores a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , os resultados obtidos apresentavam uma elevada dispersão.

Por aplicação da equação de Debye-Hückel expandida [35], foram determinados parâmetros empíricos que permitem relacionar os valores de  $pK_m$  com os de  $pK$ . Tanto para o A07 como para o A08 foram estabelecidos, por tentativa, valores para o parâmetro  $Ba$  da equação (5.6), relacionado com o tamanho do ião, específicos para cada meio iónico, e, por regressão linear simples, os valores de  $b$  da mesma equação, relacionado com as forças de interacção de curto alcance. Em soluções de corante em meio de cloreto de sódio, verificou-se que o valor de  $Ba = 1,9 \text{ mol}^{-1/2}\cdot\text{kg}^{1/2}$  foi o que permitiu um melhor ajuste das equações (5.6) e (6.5) aos dados experimentais, a todas as temperaturas, enquanto que em soluções de sulfato de sódio o valor foi  $Ba = 2,8 \text{ mol}^{-1/2}\cdot\text{kg}^{1/2}$ . O valor do parâmetro  $b$ , das mesmas equações, é diferente para cada corante e cada meio iónico. No caso do A07, a sua variação com a temperatura é

muito pequena, mas, no caso do AO8, essa variação foi mais acentuada, diminuindo à medida que esta aumenta.

Para os três corantes estudados, AO52, AO7 e AO8, em solução aquosa, estabeleceu-se uma dependência de  $pK_m$ , determinados a partir dos coeficientes de actividade calculados pela equação de Debye-Hückel, equação (2.44), com a temperatura traduzida por uma equação de 2º grau com  $\sigma$  e  $R^2$ , iguais a 0,005 e 0,9993, 0,008 e 0,9997 e 0,014 e 0,9992, respectivamente. Verificou-se que em todos os casos a ionização é favorecida pelo aumento da temperatura, concluindo-se que esta é um processo endoenergético.

A dependência de  $pK_m$  com a força iónica, para os três corantes, traduziu-se por uma equação polinomial de 3º grau em relação a  $I^{1/2}$ , com erro padrão da regressão a variar entre 0,012 e 0,021 para o AO52, 0,011 e 0,039 para o AO7 em soluções de NaCl, 0,024 e 0,041 para o AO7 em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,002 e 0,023 para o AO8, conforme a temperatura. Nos ensaios com AO7 em soluções de cloreto de sódio, não foi possível a obtenção de resultados concordantes para temperaturas inferiores a 25 °C e força iónica 2,1 mol·kg<sup>-1</sup>, facto que se deveu à formação de precipitado, visível a olho nu. No tratamento matemático dos dados relativos às soluções de AO7 com sulfato de sódio não foram considerados os resultados obtidos com a solução de força iónica mais elevada por dificultarem a selecção do melhor ajuste, provavelmente devido também a fenómenos relacionados com agregação.

Os estudos de solubilidade do corante AO8 revelaram que embora se possa considerar, até à temperatura de 30 °C, uma variação polinomial de 2º grau para expressar a dependência da solubilidade com a temperatura, os dados estatísticos deste ajuste,  $\sigma = 1,02$  e  $R^2 = 0,9655$ , mostram que este corante se comporta de uma forma muito instável. A elevada percentagem de impurezas (35 %) e a tendência do corante para a agregação poderão justificar este comportamento.

Tendo em conta que se prevê que fenómenos relacionados com a agregação dos corantes possam ter dificultado o trabalho e, em alguns casos, influenciado os resultados, considera-se importante que, futuramente, sejam feitos, paralelamente, dois estudos: um visando o estudo do comportamento do corante em soluções aquosas, outro visando a análise de possíveis fenómenos de agregação. Assim, seria possível interpretar os resultados obtidos com maior segurança.



## Referências

- [1] McGovern, P. E., Michel, R.H. (1985). Royal purple dye: tracing the chemical origins of the industry. *Analytical Chemistry*, **57**, 1514A-1522A.
- [2] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. Wiley-VCH, 3rd revised ed., Weinheim.
- [3] Cliffe, W.H. (1959). The life and times of Peter Griess. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **75**, 278-285.
- [4] Robinson, T.; Mc Mullan, G.; Marchant R.; Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluents: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol*, **77**, 247-255.
- [5] Schab D.W., Trinh N.H. (2004). Do artificial food colors promote hyperactivity in children with hyperactivity syndromes? A meta-analysis of double-blind placebo-controlled trials. *Journal of Developmental & Behavioral Pediatrics*, **25**, 423-434.
- [6] Ward, N. I. (1997). Assessment of chemical factors in relation to child hyperactivity. *Journal of Nutritional and Environmental Medicine*, **7**, 333-342.
- [7] Bateman, B.; Warner, J.O.; Hutchinson, E.; Dean, T.; Rowlandson, P.; Gant, C.; Grundy, J.; Fitzgerald, C.; Stevenson, J. (2004). The effects of a double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children. *Archives Disease in Childhood*, **89**, 506-511.
- [8] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia. (2008). Regulamento (CE) N° 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativo a aditivos alimentares. *Jornal Oficial da União Europeia*, **354**, 16-33.
- [9] Cook, A.M.; Thurnheer, T.; Kohler-Staub, D.; Grossenbacher, H. (1986). Microbial degradation of xenobiotics. *Swiss Biotechnology*, **4**, 15-17.
- [10] Rinde, E., Troll, W. (1975). Metabolic reduction of benzidine azodyes to benzidine in the rhesus monkey. *Journal of the National Cancer Institute*, **55**, 181-182.
- [11] Lee, J.W.; Choi, S.P.; Thiruvengkatachari R.; Shim, W.G.; Moon H. (2006). Evaluation of performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, **69**, 196-203.

- [12] Sponza, D.T., Isik M. (2005). Toxicity and intermediates of C.I. direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. *Process Biochemistry*, **40**, 2735-2744.
- [13] Garrigós, M.C.; Reche, F.; Marín, M.L.; Jiménez, A. (2002). Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products. *Journal of Chromatography A*, **976**, 309-317.
- [14] Levine, W.G. (1991). Metabolism of azo dyes: implication for detoxification and activation. *Drug Metabolism Reviews*, **23**, 253-309.
- [15] Chequer, F.M.D.; Angeli, J.P.F.; Ferraz, E.R.A.; Tsuboy, M.S.; Marcarini, J.C.; Mantovani, D.P.O. (2009). The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells. *Mutation Research*, **676**, 83-86.
- [16] Carneiro, P.A.; Umbuzeiro, G.A.; Oliveira, D.P.; Zanoni, M.V.B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 694-699.
- [17] Chung, K.T, Cerniglia, C.E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, **277**, 201- 220.
- [18] Brown, M.A., DeVito, S.C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **23**, 249-324.
- [19] Anliker, R. (1977). Color chemistry and the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1**, 211-237.
- [20] Guarantini, C.C.I; Zanoni, M.V.B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, **23**, 71-78.
- [21] Gregory P. (1986). Azo dyes: Structure-carcinogenicity relationships. *Dyes and Pigments*, **7**, 45-46.
- [22] Longstaff E. (1983). An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to an evaluation of the relative carcinogenic risk to man. *Dyes and Pigments*, **4**, 243-304.
- [23] Hunger, K. (1994). On the toxicology and metabolismo of azo dyes. *Chimia*, **48**, 520-522.
- [24] Venkataraman, K. (1974). *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes, vol. III*. Academic Press, New York.
- [25] Venkataraman, K. (1974). *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes, vol. VII*. Academic Press, New York.

- [26] Peters, A.T.; Freeman, H.S. (1996). *Physico-Chemical Principles of color Chemistry*, Vol. 4 Blackie Academic & Professional, London.
- [27] Alcântara, M.R. (1996). A química do processamento têxtil. *Química Nova*, **19**, 320-330.
- [28] Duff, D.G.; Kirkwood, D.J.; Stevenson, D.M. (1977). The behavior of dyes in aqueous solutions. I. The influence of chemical structure on dye aggregation - a polarographic study. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **93**, 303-306.
- [29] Crow, D.R. (1979). *Principles and applications of electrochemistry*. Chapman and Hall Chemistry Textbook Series, 2nd ed., London.
- [30] Pitzer, K.S. (1995). *Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, 3rd ed., New York.
- [31] Debye, P.; Hückel, E. (1923). The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift*, **24**, 185-206.
- [32] Debye, P.; Hückel, E. (1924). Osmotic equation of state and the activity of strong electrolytes in dilute solutions. *Physikalische Zeitschrift*, **25**, 97.
- [33] Harned, H.S.; Owen, B.B. (1958). *The physical chemistry of electrolytic solutions*. Reinold Publishing Corporation, 3rd ed., New York.
- [34] Grigo, M.; Ebeling, W. (1984). Remarks on correlation function implied by the Bjerrum theory of ion pairing. *Journal of Solution Chemistry*, **13**, 321-333.
- [35] Robinson, R.A.; Stokes, R.H. (1970). *Electrolyte solutions*. 2nd ed. revised. *Butterworth and Co*, London.
- [36] Arrhenius, S. (1887). Über die dissoziation der in gelösten stoffe. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1**, 631-648.
- [37] Milner, S.R. (1912). The virial of a mixture of ions. *The Philosophical Magazine* (6), **23**, 551-578.
- [38] Milner, S.R. (1913). The effect of interionic forces on the osmotic pressure of electrolytes. *The Philosophical Magazine* (6), **25**, 742-751.
- [39] Gibbs, J.W. (1875). Equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of Connecticut Academy by Arts and Sciences*. Vol. III, 108-525.

[40] Bates, R.G. (1973). Determination of pH - theory and practice, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

[41] Lewis, G.N. (1909). The use and abuse of the ionic theory. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **70**, 212-219.

[42] Pitzer, K.S. (1991). *Ion interaction approach: theory and data correlation*. In: Pitzer KS, editor. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed., CRC Press Inc., Boca Raton.

[43] Halliday, D.; Resnick, R. (1980). *Física*, vol. 3. 4<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A., Rio de Janeiro.

[44] Lewis, G.N.; Randall, M. (1921). The activity coefficient of strong electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, **43**, 1112-1154.

[45] Zemaitis, J.F.; Clarck, D.M.; Rafal, M.; Scrivner, N.C. (1986). Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics - Theory & Application. *Design Institute for Physical Property Data (DIPPR)*, New York.

[46] Stokes, R.H.; Robinson, R.A. (1948). Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **70**, 1870-1878.

[47] Güntelberg, E. (1926). Unt ersuchungen über ioneninteraktion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **123**, 199-247.

[48] Guggenheim, E.A. (1935). Specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *The Philosophical Magazine*, **19**, 588-643.

[49] Brönsted, J.N. (1922). Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction on ions. *Journal of the American Chemical Society*, **44**, 877-898.

[50] Brönsted, J.N. (1923). The individual thermodynamic properties of the ions. *Journal of the American Chemical Society*, **45**, 2898-2910.

[51] Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, **77**, 268-277.

[52] Davis, C.W. (1938). The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and the revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society*, 2093-2098.

- [53] Davis, C.W. (1962). *Ion Association*, Butterworths Scientific Publications, London.
- [54] Guggenheim, E.A.; Turgeon, J.C. (1955). Specific interaction ions. *Transactions Faraday Society*, **51**, 747-761.
- [55] Pitzer, K.S.; Mayorga, G. (1974). Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *Journal of Solution Chemistry*, **3**, 539-546.
- [56] Pitzer, K.S.; Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry*, **77**, 2300-2308.
- [57] Pitzer, K.S.; Silvester, L.F. (1978). Thermodynamics of electrolytes. XI. Properties of 3:2, 4:2, and other high-valence types. *The Journal of Physical Chemistry*, **82**, 1239-1242.
- [58] Silvester, L.F.; Pitzer, K.S. (1978). Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effects of temperature on the activity coefficients. *Journal of Solution Chemistry*, **7**, 327-337.
- [59] Harvie, C. E.; Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 981-997.
- [60] Harvie, C. E.; Moller, N.; Weare, J. H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 723-751.
- [61] McMillan, W.G.; Mayer, J.E. (1945). The statistical thermodynamics of multicomponent systems. *The Journal of Chemical-Physics*, **13**, 276-305.
- [62] Atkins, P.W. (1994). *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 5th edition, Oxford.
- [63] Lewis, G.N.; Randall, M. (1961). *Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, 2nd ed. (revised by Pitzer and Brewer). New York.
- [64] Guggenheim, E.A. (1950). *Thermodynamics*. North-Holland Publishing Co., Amsterdam.
- [65] Garrels, R.M.; Christ, C.L. (1965). *Solutions, minerals and equilibria*. Freeman, Cooper, San Francisco.

- [66] Mayer J.E. (1950). The theory of ionic solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, **18**, 1426-1436.
- [67] Phutela, R.C.; Pitzer, K.S. (1986). Heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous magnesium sulfate to 437 K. *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 895-901.
- [68] Pitzer, K.S.; Kim, J.J. (1974). Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, **96**, 5701-5707
- [69] Fan, J.; Wang, J.; Ye, C. (1998). Acid-Base dissociation constants of 2,2'-bipyridyl in Mixed Protic Solvents. *Talanta*, **46**, 1285-1292.
- [70] Ivanov, V.M.; Tsepkov, M.G.; Figurovskaya, V.N. (2010). Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin*, **65**, 370-373.
- [71] Niazi, A.; Zolgharnein, J.; Davoodabadi, M.R. (2008). Spectrophotometric determination of acidity constant of some indicators in various micellar media solutions by rank annihilation factor analysis. *Spectrochimica Acta Part A*, **70**, 343-349.
- [72] Kara, D.; Alkan, M. (2000). Determination of acidity constants of acid-base Indicators by second-derivative spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A*, **56**, 2753-2761.
- [73] Abd-Allah, E.M.; Rageh, N.M.; Salman, H.M.A. (2003). Effect of the medium on the acidity constant of some new arylazopyraolopyrimidine derivates. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **48**, 652-656.
- [74] Ibrahim, S.A.; Rageh, N.M.; Mohamed, A.A.; Ebead, Y.H. (1999). Medium Effect on the Acid Dissociation Constants of Some Heterocyclic Azo Compounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **44**, 451-455.
- [75] El-Taher, M.A.; Gaber, A.A. (1996). Medium effect on acidity constants of some heterocyclic nitrogen azo methines. *Talanta*, **43**, 1511-1518.
- [76] Albert, A.; Serjeant, E.P. (1984). The determination of ionization constants: A laboratory manual. 3th ed., Chapman and Hall, New York.
- [77] Reger, D.; Goode, S.; Mercer, E. (1977). *Química: Princípios e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

- [78] Koryta, J.; Dvorák, J. (1987). *Principles of electrochemistry*. John Wiley & Sons, Great Britain.
- [79] Niazi, A.; Yazdanipour, A.; Ghasemi, J.; Kubista, M. (2006). Spectrophotometric and thermodynamic study on the dimerization equilibrium of ionic dyes in water by chemometrics method. *Spectrochimica Acta Part A*, **65**, 73-78.
- [80] Pugh, D.; Giles, C. H.; Duff, D. G. (1971). Determination of the aggregation number of anionic dyes by studies of deviation from Beer's law. *Transactions Faraday Society*, **67**, 563-573.
- [81] Harris, D.C. (2005). *Análise Química Quantitativa*. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6ª ed., Rio de Janeiro.
- [82] Christian, G.D. (1986). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, 4th ed., New York.
- [83] Pinho, S.P.; Macedo, E.A. (2005). Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **50**, 29-32.
- [84] Bader, M.S.H. (1998). Precipitation and separation of chloride and sulfate ions from aqueous solutions: basic experimental performance and modeling. *Environmental Progress*, **17**, 126-135.
- [85] Stenger, V.A. (1996). Solubilities of various alkali metal and alkaline earth metal compounds in methanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **41**, 1111-1113.
- [86] Pitzer, K.S.; Simonson; J.M. (1986). Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations. *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 3005-3009.
- [87] Clegg, S.L.; Pitzer, K.S. (1992). Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 3513-3520.
- [88] Huuskonen, J.; Salo, J.; Taskinen, J. (1997). Neutral network modeling for estimation of the aqueous solubility of structurally related drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **86**, 450-454.
- [89] Nelson, T.M.; Jurs, P.C. (1994). Prediction of aqueous solubility of organic compounds. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **34**, 601-609.

- [90] Feng, L.; Wang, L.; Peng, G.; Guo, X.; Li, X. (2010). Solubility of isophthalic acid in propyl acetate and partition coefficient between propyl acetate and water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**, 500-503.
- [91] Han, Y.; Wang, Z. (2009). Solubility of fluorene in benzene, chloroform, acetone, 1-propanol, isobutanol, and methylbenzene from (283 to 323) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **54**, 148-149.
- [92] Li, Y.H.; Song, P.S.; Xia, S.P. (2005). Application of the ion-interaction model to the solubility prediction of LiCl-HCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C. *Chinese Journal of Chemistry*, **23**, 953-956.
- [93] Kubota, N.; Uchiyama, I.; Nakai, K.; Shimizu, K. Mullin, J.W. (1988). Change of solubility of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in water by traces of Cr(III). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **27**, 930-934.
- [94] Ostwald, W.; Walter, R. (1936). Über die molekulare und kolloide löslichkeit von farbsäuren und farbsalzen insbesondere des benzopurpurins, I. *Kolloid-Zeitschrift*, **76**, 291-313.
- [95] Volt, R.D.; Volt, M.J. (1949). *Determination of solubility. In Techniques of Organic Chemistry*, A. Weissberger (ed), Vol. 7, Part I. Physical Methods. Interscience, New York.
- [96] Mullin, J.W. (1993). *Crystallization*, 3th Rev. Ed., Butterworth-Heinemann, Munich.
- [97] Wojciechowski, K; Szadowski, J. (2000). Effect of the sulphonic group position on the properties of monoazo dyes. *Dyes and Pigments*, **44**, 137-147.
- [98] Coates, E. (1969). Aggregation of dyes in aqueous solutions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **85**, 355-368.
- [99] Colour Index, 3th edition, The Society of Dyers and Colourists, England, and American Association of Textile Chemists and Colorists, U.S.A., vol. 1 (1970), vol. 4 (1971), vol. 5 (1975).
- [100] Handbook of Fine Chemicals. (2009-2010). Aldrich chemistry.
- [101] Perrin, D.D.; Dempsey, B. (1974). *Buffers for pH and metal ion control*, 1st ed., Chapman and Hall, London.
- [102] Kendrick, K.L.; Gilkerson, W.R. (1987). The state of aggregation of methyl orange in water. *Journal of Solution Chemistry*, **16**, 257-267.

- [103] Bolton, P.D.; Ellis, J.; Fleming, K.A.; Lantzke, I.R. (1973). Protonation of azobenzene derivatives. I. methyl orange and *ortho*-methyl orange. *Australian Journal of Chemistry*, **26**, 1005-1014.
- [104] 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.
- [105] Simončič, B.; Špan, J. (1994). A Study of the self-association of simple azo dyes using the potentiometric method. *Dyes and Pigments*, **26**, 257-276.
- [106] Buck, R.P.; Rondinini, S.; Covington, A.K.; Baucke, F.G.K.; Brett, C.M.A.; Camões, M.F.; Milton, M.J.T.; Mussini, T.; Naumann, R.; Pratt, K.W.; Spitzer P.; Wilson, G.S. (2002). Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure & Applied Chemistry*, **74**, 2169-2200.
- [107] Del Nero, J.; Araujo, R.E.; Gomes, A.S.L.; Melo, C.P. (2005). Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 104506-1-104506-6.
- [108] Fan, J.; Shen, X.; Wang, J. (1998). Dissociation constants of methyl orange in aqueous alcohol solvents. *Analytica Chimica Acta*, **364**, 275-280.
- [109] Oliveira, H.P. (2008). Determination of  $pK_a$  of dyes by impedance spectroscopy. *Microchemical Journal*, **88**, 32-37.
- [110] Oakes, J.; Gratton, P. (1998). Kinetic Investigations of the Oxidation of Methyl Orange and Substituted Arylazonaphthol Dyes by Peracids in Aqueous Solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2563-2568.
- [111] Boily, J.F., Seward, T.M. (2005). On 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**, 1387-1406.
- [112] Sawicki, E. (1957). Physical properties of the aminoazobenzene dyes. IV. The position of proton addition. *Journal of Organic Chemistry*, **22**, 365-367.
- [113] Tawarah, K.M. (1992). A Thermodynamic study of the inclusion processes of  $\alpha$  – and  $\beta$  – cyclodextrins with the acid forms of methyl orange and methyl yellow. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **14**, 195-204.

- [114] Lewis, G.E. (1960). Structures of the mono-acid cations of 4-aminoazobenzene and its derivatives. *Tetrahedron*, **10**, 129-134.
- [115] Sawicki, E. (1957). Physical properties of aminoazobenzene dyes. V. The  $C_{\epsilon}/A_{\epsilon}$  ratio. *Journal of Organic Chemistry*, **22**, 621-625.
- [116] Sawicki, E. (1956). The physical properties of aminoazobenzene dyes. III. tautomerism of 4-aminoazobenzene salt cations in acid solution. *Journal of Organic Chemistry*, **21**, 605-609.
- [117] Tawarah, K.M., Abu-Shamleh, H.M. (1991). A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions. *Dyes and Pigments*, **16**, 241-251.
- [118] Azuki, M.; Morihashi, K.; Watanabe, T.; Takahashi, O.; Kikuchi, O. (2001). *Ad initio* GB study of the acid-catalysed cis-trans isomerization of methyl yellow and methyl orange in aqueous solution. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **542**, 255-262.
- [119] Sanchez, A.M.; Barra, M.; Rossi, R.H. (1999). On the mechanism of the acid/base-catalysed thermal cis-trans isomerization of methyl orange. *Journal of Organic Chemistry*, **64**, 1604-1609.
- [120] Schenning, A.P.H.J.; Jonkheijm, P.; Peeters, E.; Meijer, E.W. (2001). Hierarchical order in supramolecular assemblies of hydrogen-bonded oligo(p-phenylene vinylene)s. *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 409-416.
- [121] Iyer, S.R.S.; Singh, G.S. (1973). Aggregation of anionic dyes in aqueous solutions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **89**, 128-132.
- [122] De Vijlder, M. (1979). Surface activity of methyl orange. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **75**, 2077-2082.
- [123] De Vijlder, M. (1981). Aggregation of methyl orange in aqueous acidic solutions below room temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **77**, 129-136.
- [124] Araújo, R.E.; Gomes, A.S.L.; Araújo, C.B. (2000). Measurements of  $pK_a$  of organic molecules using third-order nonlinear optics. *Chemical Physics Letters*, **330**, 347-353.
- [125] Nikiforova, E.M.; Bryleva, E. Yu.; Mchedlov-Petrosyan, N.O. (2008). The distribution of the anion and zwitterion forms of methyl orange between the disperse microemulsion

pseudophase and continuous water phase. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **82**, 1434-1437.

[126] Bates, R.G.; Guggenheim, E.A. (1960). Report on the standardization of pH and related terminology. *Pure and Applied Chemistry*, **1**, 163-168.

[127] Hongkun, Z.; Cao, T.; Wenlin, X.; Yaqong, W.; Liuqing, Y. (2005). Calculation and correlation of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperature 288.15 K using the extended Pitzer model. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **29**, 97-102.

[128] Das, B. (2004). Pitzer ion interaction parameters of single aqueous electrolytes at 25 °C. *Journal of Solution Chemistry*, **33**, 33-45.

[129] Pitzer, K.S.; Peiper, J.C. (1980). Activity coefficient of aqueous NaHCO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, **84**, 2396-2398.

[130] Li, Y-H.; Song, P-S.; Xia, S-P.; Li, W.; gao, S-Y. (2005). Application of the ion-interaction model to the solubility prediction of LiCl-HCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 20 °C. *Chinese Journal of Chemistry*, **23**, 953-956.

[131] Chan, C-Y.; Eng, Y-W.; Eu, K-S. (1995). Pitzer single-ion activity coefficients and pH for aqueous solutions of potassium hydrogen phthalate in mixtures with KCl and with NaCl at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **40**, 685-691.

[132] Manohar, S.; Ananthaswamy, J.; Atkinson, G. (1992). Application of Pitzer equations for quaternary systems: NaCl-NaNO<sub>3</sub>-NaOAc-H<sub>2</sub>O and KCl-KNO<sub>3</sub>-KOAc-H<sub>2</sub>O at 25 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **37**, 459-463.

[133] Woigt, W. (2001). Solubility equilibria in multicomponent oceanic salt systems from t = 0 to 200 °C. Model parameterization and databases. *Pure & Applied Chemistry*, **73**, 831-844.

[134] Pitzer, K.S. (1986). Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure & Applied Chemistry*, **58**, 1599-1610.

[135] Clegg, S.L.; Whitfield, M. (1991). Activity coefficients in natural waters and activity coefficients in electrolyte solutions, 2<sup>nd</sup> ed., K.S. Pitzer, ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.

[136] Silvester, L.F.; Pitzer, K.S. (1977). Thermodynamics of electrolytes. VIII. Temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. *The Journal of Physical Chemistry*, **81**, 1822-1828.

- [137] Holmes, H.F.; Busey, R.H.; Simonson, J.M.; Mesmer, R.E.; Archer, D.G.; Wood, R.H. (1987). The enthalpy of dilution of HCl(aq) to 648 K and 40 MPa: Thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **19**, 863-890.
- [138] Bradley, D.J.; Pitzer, K.S. (1979). Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar. *Journal of Physical Chemistry*, **83**, 1599-1603.
- [139] Pitzer, K.S.; Silvester, L.F. (1976). Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Solution Chemistry*, **5**, 269-278.
- [140] Manso, J.R.P. (1996). *Estatística descritiva e previsão*, 2<sup>a</sup> edição revista e actualizada. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [141] Miller, J.C.; Miller, J.N. (1988). *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd Edition, Ellis Horwood Limited, England.
- [142] Gonçalves, M.L. (1990). *Métodos experimentais para análise de soluções - Análise Quantitativa*. Fundação Calouste Gulbenkian, 2<sup>a</sup> ed., Lisboa.
- [143] Reeves, R.L.; Maggio, M.S; Harkaway, S.A. (1979). A critical spectrophotometric analysis of the dimerization of some ionic azo dyes in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, **83**, 2359-2360.
- [144] Reeves, R.L.; Kaiser, R.S. (1970). Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents. *Journal of Organic Chemistry*, **35**, 3667-3677.
- [145] Alarfaj, N.; Khiate, Z.M.; Moussa, E.A. (2008) Spectrofotometric studies on aggregation of some acid dyes in different media. *Journal of King Abdulaziz University, Science*, **20** (1), 99-110.
- [146] Reeves, R.L.; Harkaway, S.A. (1978). Surface tensions of aqueous solutions of some azo dye sulfonates and analogs. *Journal of Colloid Interface Science*, **64**, 342-347.
- [147] Hihara, T.; Okada, Y.; Morita, Z. (2003). Azo-hydrazone tautomerism of phenylazonaphthol sulfonates and their analysis using the semiempirical molecular orbital PM5 method. *Dyes and Pigments*, **59**, 25-41.
- [148] Oakes, J.; Gratton, P. (1998). Kinetic Investigations of Azo Dye Oxidation in Aqueous Media. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1857-1864.

- [149] Zincke, T., Bindewald, H. (1884). Über Phenylhydrazin-derivate des  $\alpha$  und  $\beta$ -Naphtholchinons. Identität des  $\alpha$ -derivats mit dem Azoderivat des  $\alpha$ -Naphthols, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **17**, 3026-3033.
- [150] Kuhn, R.; Bär, F. (1935). Über die Konstitution der Oxy-azo-verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **516**, 143-155.
- [151] Burawoy, A.; Salem, A.G.; Thompson, A.R. (1952). The nature of the internal hydrogen bond. I. Tautomerism of 1-arylozo-2-naphthols. *Journal of the Chemical Society*, 4793-4798.
- [152] Burawoy, A.; Salem, A.G.; Thompson, A.R. (1953). The effect of the solvents on the tautomeric equilibria of 4-arylozo-1-naphthols and the ortho-effect. *Journal of the Chemical Society*, 1443-1447.
- [153] Müller, J.B.; Blangey, L.; Fierz-David, H.E. (1952). Spektroskopische untersuchung an orange I und orange II. *Helvetica Chimica Acta*, **35**, 2579-2589.
- [154] Fischer, E.; Frei, Y.F. (1959). Tautomerism and geometrical isomerism of arylozo-phenols and naphthols. Part 1. 4-Phenylozo-1-naphthol. *Journal of the Chemical Society*, 3159-3163.
- [155] Stoyanov, S., Antonov, L., Soloveytschik, B., Petrova, V., (1994). Quantative analysis of tautomeric Equilibrium in 1-Phenylozo-4-naphthols - a New Approach. *Dyes and Pigments*, **26**, 149-158.
- [156] Hihara, T.; Okada, Y.; Morita, Z. (2003). Reactivity of phenylozonaphthol sulphonates, their estimation by semiempirical molecular orbital PM5 method, and the relation between their reactivity and azo-hidrazone tautomerism. *Dyes and Pigments*, **59**, 201-222.
- [157] Griffiths, J. (1972). Prediction of colour change in dye equilibria. I. Azo and hydrazone tautomers and anions of 4-phenylozo-1-naphthols. *Journal of the Dyers and Colourists*, **88**, 106-109.
- [158] Federov, L.A.; Sokolovskii, S.A. (1987). NMR titrations as a means for structural studies of organic analytical reagents based on the study of azo-quinone-hidrazone tautomerism by carbon-13 NMR spectroscopy. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, **42**(10), 1753-1761.
- [159] Bauer C, Jacques P, Kalt A. (2001). Photoxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **140**, 87-92.
- [160] Gültekin, I.; Tezcanli-Güyer, G.; Ince, N.H. (2009). Sonochemical decay of C.I. acid orange 8: effects of CCl<sub>4</sub> and t-butyl alcohol. *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 577-581.

[161] Ott, R.J.; Widmer, U.; Zollinger, H. (1975). Limits of application of the spectrophotometric method for determination of association equilibria: substituted 4-phenylazo-1-naphthol-6-sulphonic acids. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **91**, 330-335.

[162] Joshi, H.; Kamounah, F.S.; Zwan, G.; Gooijer, C.; Antonov, L. (2001). Temperature Dependent Absorption Spectroscopy of some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2303-2308.

[163] Covington, A.K.; Ferra, M.I.A.; Robinson, R.A. (1977). Ionic product and enthalpy of ionization of water from electromotive force measurements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **73**, 1721-1730.

[164] Yazdanbakhsh, M.R.; Ghanadzadeh, A.; Moradi, E. (2007). Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *Journal of Molecular Liquids*, **136**, 165-168.

[165] [http://www.merck-chemicals.com/portugal/methyl-orange-c-i-13025/MDA\\_CHEM-101322/p\\_uuid](http://www.merck-chemicals.com/portugal/methyl-orange-c-i-13025/MDA_CHEM-101322/p_uuid) (acedido em julho de 2011).