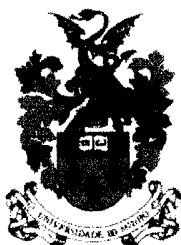


*Universidade do Minho  
Escola de Engenharia  
Departamento de Engenharia Têxtil*



*Corantes Sulfurosos: Análise e Tingimento*  
*por*  
*Técnicas Electroquímicas*

*Maria de Fátima Fernandes Esteves*

*Dissertação submetida à Universidade  
do Minho para obtenção do grau de  
Doutor em Engenharia Têxtil, Área de  
Conhecimento de Química Têxtil*

*2000*

## **Agradecimentos**

*Gostaria de iniciar a apresentação deste trabalho formulando os meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, pelo seu contributo, me ajudaram a alcançar este objectivo:*

*Em primeiro lugar, à minha orientadora, Professora Doutora Teresa Amorim, todos os conselhos, oportunidades, apoio, incentivo, disponibilidade, e, principalmente, paciência, demonstrados ao longo de todo este tempo. O meu muito obrigada.*

*Ao Professor Claude Comel, do Laboratoire de Chimie et Environnement, Université d'Angers, França, a sua colaboração e úteis comentários que muito contribuíram para o avanço deste trabalho, além da disponibilidade demonstrada ao receber-me no seu laboratório.*

*À Professora Irene Montenegro e à Doutora Ana Paula Bettencourt, do Departamento de Química da Universidade do Minho, os valiosos conselhos e apoio prestados no estabelecimento da técnica electroanalítica de voltametria cíclica.*

*Ao Professor Lhadi, do Laboratoire d'Eau et Environnement, Université Chouaib Doukkali, Marrocos, o auxílio prestado na análise de alguns resultados.*

*À Doutora Aida Roque da Silva e à Doutora Cristina Alvim de Matos, do Laboratório de Química-Física da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, a disponibilidade de instalações e equipamento para a realização dos ensaios com o eléctrodo de gota de mercúrio.*

*À Doutora Ana Maria Pinto, ao Doutor Luís Rocha e ao Doutor Delfim Soares, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, o valioso apoio e a possibilidade de realização dos ensaios de observação microscópica da superfície dos eléctrodos de trabalho.*

*À Engenheira Daniela Cruz, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, toda a disponibilidade e apoio demonstrados.*

*À Engenheira Virgínia Pinto e à D. Lurdes Leite técnicas, respectivamente, do Laboratório de Química e Ambiente e do Laboratório de Ultimação, do Departamento de Engenharia Têxtil, o auxílio prestado em diversas ocasiões.*

*À Leonor, técnica do Laboratório de Metalurgia (Corrosão e Revestimentos), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, a realização dos ensaios de absorção atómica.*

*Ao Engenheiro Carlos Travassos, da Clariant (Portugal), o fornecimento de grande parte dos corantes sulfurosos e produtos auxiliares utilizados.*

*À Embaixada de França em Portugal, a concessão de várias bolsas de curta duração, ao abrigo do Acordo Cultural Luso-Francês.*

*Ao Programa Comunitário PRODEP a concessão de uma bolsa com a duração de três anos.*

*Por último, a todos os colegas do Departamento e a todos os amigos pessoais, o estímulo e apoio demonstrados, fundamentais para continuar e seguir até ao fim.*

## INDICE

<b>OBJECTIVO DA TESE</b>	1
<b>DESENVOLVIMENTO TEÓRICO</b>	4
<b>Capítulo 1. Fibras celulósicas e corantes sulfurosos</b>	5
<i>Resumo</i>	6
1.1. Fibras celulósicas	7
1.2. Corantes sulfurosos	9
1.2.1. Considerações gerais	9
1.2.2. Composição química	11
1.2.3. Classificação	14
i) Corantes sulfurosos	14
ii) Corantes sulfurosos leuco	14
iii) Corantes sulfurosos solubilizados	15
iv) Novas formas de corantes sulfurosos	15
1.3. Aplicação de corantes sulfurosos a fibras celulósicas	16
1.3.1. Adsorção a fibras celulósicas	16
1.3.2. Métodos de tingimento	17
i) Tingimento por esgotamento	17
ii) Tingimento por impregnação	17
<b>Capítulo 2. Reacções de transferência electrónica</b>	19
<i>Resumo</i>	20
2.1. Oxidação/Redução	21
2.2. Par oxi-redutor	21
2.3. Reacção de oxidação-redução	22
2.4. Redução química	22
2.4.1. Noções gerais	22
2.4.2. Redução química de corantes sulfurosos	23
2.5. Redução electroquímica	25
2.5.1. Noções gerais e definições	25
i) Reacção electroquímica	25
ii) Célula electroquímica	27
iii) Potencial de eléctrodo e eléctrodos de referência	27
iv) Equação de Nernst	29
v) Sobre-tensão	29
vi) Curvas intensidade de corrente-potencial	31

2.5.2. Redução electroquímica directa e redução electroquímica indirecta	31
2.5.3. Redução electroquímica directa de corantes sulfurosos	33
2.5.4. Redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos	33
2.5.4.1. Fundamento teórico	33
2.5.4.2. Sistemas mediadores redox	34
2.5.4.3. Estudo de um sistema mediador por voltametria cíclica	36
<b>Capítulo 3. Quantificação de corantes sulfurosos</b>	<b>41</b>
Resumo	42
3.1. Quantificação de substâncias e métodos analíticos	43
3.2. Métodos de análise de soluções de substâncias de baixa solubilidade em água	45
3.2.1. Métodos espectrofotométricos	45
i) Determinação da concentração da forma oxidada	45
ii) Determinação da concentração da forma reduzida (forma leuco)	46
iii) Adição de solventes	46
iv) Modificação química de corantes	47
v) Método de fotoacústica directa com impulsos	47
3.2.2. Métodos potenciométricos	47
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo 4. Estudo de mediadores redox</b>	<b>49</b>
Resumo	50
4.1. Introdução	51
4.2. Condições experimentais dos ensaios de voltametria cíclica	51
4.2.1. Equipamento	51
4.2.2. Célula de medição	52
4.2.3. Eléctrodos	52
i) Material do eléctrodo de trabalho	53
ii) Limpeza do eléctrodo de trabalho	53
4.2.4. Condições de análise das soluções	54
i) Agitação	54
ii) Temperatura	54
iii) Electrólito de suporte	54
iv) Desoxigenação das soluções	54

v) Velocidade de varrimento de potencial	55
4.2.5. Preparação das soluções	55
i) Reagentes químicos	55
ii) Procedimento experimental	56
4.3. Mediadores redox estudados	57
4.3.1. Sistemas quinónicos e antraquinónicos	57
i) Composição da solução em análise	57
ii) Resultados	58
iii) Conclusões	58
4.3.2. Complexo Cu-TEA	59
i) Composição da solução em análise	59
ii) Resultados	59
iii) Conclusões	59
4.3.3. Complexo Fe-EDTA	60
i) Composição da solução em análise	60
ii) Resultados	60
iii) Conclusões	62
4.3.4. Complexo Fe-TEA	63
i) Composição da solução em análise	63
ii) Resultados	63
iii) Conclusões	63
<b>Capítulo 5. Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA</b>	66
Resumo	67
5.1. Introdução	68
5.2. Alteração das condições experimentais dos ensaios de voltametria cíclica	68
5.2.1. Identificação do problema	68
5.2.2. Solução para o problema observado	68
i) Tratamento da superfície do eléctrodo de trabalho	68
ii) Substituição do eléctrodo de trabalho	69
5.2.3. Selecção de novo material do eléctrodo de trabalho	70
i) Materiais testados	70
ii) Condições experimentais	70
iii) Resultados	70
iv) Conclusões	73
5.2.4. Substituição das condições relativas ao eléctrodo de trabalho	73
i) Novo eléctrodo de trabalho	73
ii) Limpeza do eléctrodo de trabalho	73
5.3. Estudo da composição do sistema mediador redox	73

5.3.1. Estudo do comportamento das soluções	73
5.3.2. Cálculo da constante de formação aparente do complexo Fe-TEA	75
i) Equações teóricas	75
ii) Cálculos efectuados	76
iii) Resultados	77
iv) Conclusões	77
5.4. Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA	78
5.4.1. Parâmetros considerados	78
5.4.2. Condições experimentais da análise das soluções	79
i) Composição das soluções	79
ii) Preparação das soluções	79
iii) Ensaio de voltametria cíclica	80
5.4.3. Resultados	80
i) Apresentação de resultados	80
ii) Sistema $K_3[Fe(CN)_6]$	81
iii) Sistema Fe-TEA	84
5.4.4. Conclusões	86
i) Sistema $K_3[Fe(CN)_6]$	86
ii) Sistema Fe-TEA	87
<b>Capítulo 6. Quantificação de corantes sulfurosos - Contribuição para o estabelecimento de um novo método experimental</b>	89
Resumo	90
6.1. Introdução	91
6.2. Variação da intensidade do pico catódico com a concentração de corante	91
6.2.1. Apresentação do método	91
i) Equipamento	91
ii) Preparação da solução mediadora	92
iii) Preparação das soluções aquosas de corante	92
iv) Preparação dos banhos de tingimento	92
v) Procedimento experimental	93
vi) Apresentação de resultados	93
6.2.2. Aplicação a soluções aquosas de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	95
i) Resultados	95
ii) Conclusões	96
6.2.3. Aplicação a banhos de tingimento com o corante	

<i>C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)</i>	97
<i>i) Resultados</i>	97
<i>ii) Conclusões</i>	98
6.3. <i>Doseamento potenciométrico (titulação potenciométrica)</i>	98
6.3.1. <i>Apresentação do método</i>	98
6.3.1.1. <i>Equipamento e reagentes</i>	99
6.3.1.2. <i>Preparação da solução titulante</i>	99
<i>i) Características do sulfureto de sódio</i>	100
<i>ii) Procedimento estabelecido</i>	100
<i>iii) Determinação da concentração da solução titulante</i>	101
6.3.1.3. <i>Preparação de outras soluções</i>	102
<i>i) Solução de mediador Fe-TEA e corante</i>	102
<i>ii) Solução de hexacianoferrato III de potássio</i>	103
<i>iii) Soluções aquosas de corante</i>	103
6.3.1.4. <i>Preparação dos banhos de tingimento</i>	103
<i>i) Composição</i>	103
<i>ii) Estabilidade dos banhos de tingimento</i>	104
6.3.1.5. <i>Procedimento experimental</i>	105
6.3.1.6. <i>Detecção do ponto de equivalência</i>	105
<i>i) Soluções aquosas de corante</i>	106
<i>ii) Banhos de tingimento</i>	106
<i>iii) Soluções de mediador Fe-TEA e corante</i>	108
6.3.1.7. <i>Apresentação de resultados</i>	109
6.3.2. <i>Aplicação do método a soluções aquosas de corante</i>	109
6.3.2.1. <i>C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)</i>	109
<i>i) Resultados</i>	109
<i>ii) Conclusões</i>	110
6.3.2.2. <i>C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)</i>	111
<i>i) Resultados</i>	111
<i>ii) Conclusões</i>	112
6.3.3. <i>Aplicação do método a banhos de tingimento</i>	112
6.3.3.1. <i>C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)</i>	112
<i>i) Resultados</i>	112
<i>ii) Conclusões</i>	113
6.3.3.2. <i>C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso</i>	



<i>Líquido GPD 110%</i>	114
<i>i) Resultados</i>	114
<i>ii) Conclusões</i>	115
6.3.3.3. <i>C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)</i>	115
<i>i) Resultados</i>	115
<i>ii) Conclusões</i>	116
6.3.4. <i>Aplicação do método a soluções de mediador Fe-TÉA e corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)</i>	117
<i>i) Resultados</i>	117
<i>ii) Conclusões</i>	118
6.4. <i>Estudo comparativo da aplicação dos métodos propostos aos corantes considerados</i>	119
6.4.1. <i>Resultados</i>	119
6.4.2. <i>Conclusões</i>	120
<b>Capítulo 7. <i>Aplicação da redução electroquímica ao tingimento de algodão com um corante sulfuroso</i></b>	122
<i>Resumo</i>	123
7.1. <i>Introdução</i>	124
7.2. <i>Tingimento de algodão com redução electroquímica indirecta do corante</i>	124
7.2.1. <i>Condições experimentais</i>	124
<i>i) Equipamento</i>	124
<i>ii) Célula electrolítica</i>	125
<i>iii) Eléctrodos</i>	126
<i>iv) Condições de electrólise</i>	126
<i>v) Condições de tingimento</i>	126
<i>vi) Composição das soluções de tingimento</i>	127
7.2.2. <i>Procedimento experimental</i>	127
7.2.3. <i>Resultados</i>	127
<i>i) Variação do potencial redox da solução mediadora e do potencial do cátodo durante a electrólise</i>	127
<i>ii) Variação do potencial redox da solução mediadora e do potencial do cátodo durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil</i>	128
<i>iii) Variação do potencial redox da solução de tingimento e do potencial do cátodo durante a electrólise</i>	130
7.2.4. <i>Conclusões</i>	131

7.3. Controlo da concentração de corante durante o tingimento com redução electroquímica indirecta - Aplicação do método potenciométrico	132
7.3.1. Introdução	132
7.3.2. Procedimento experimental	132
7.3.3. Resultados	132
7.3.4. Conclusões	133
7.4. Tingimento de algodão com redução química do corante	133
7.4.1. Introdução	133
7.4.2. Condições experimentais	134
i) Composição do banho de tingimento	134
ii) Condições de tingimento	134
iii) Procedimento experimental	134
7.5. Análise colorimétrica das amostras submetidas a tingimento	134
7.5.1. Equipamento	134
7.5.2. Procedimento experimental	134
7.5.3. Apresentação de resultados	135
7.5.4. Resultados	136
7.5.5. Conclusões	138
<b>Capítulo 8. Conclusões</b>	<b>140</b>
Resumo	141
8.1. Conclusões	142
8.1.1. Selecção do par mediador redox e material do eléctrodo de trabalho	142
8.1.2. Determinação quantitativa de corantes sulfurosos	144
8.1.3. Tingimento com redução electroquímica indirecta	146
8.2. Perspectivas futuras	148
8.2.1. Determinação quantitativa de corantes sulfurosos pelo método potenciométrico	148
8.2.2. Tingimento com redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos	149
<b>Bibliografia</b>	<b>150</b>
<b>Anexos</b>	<b>159</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>227</b>
<b>Índice de tabelas</b>	<b>235</b>

## *Resumo*

Os corantes sulfurosos são produtos largamente utilizados na Indústria Têxtil e, simultaneamente, uma das suas maiores fontes de problemas. Continuam a ser dos corantes mais comuns no tingimento de fibras celulósicas, principalmente na obtenção de cores escuras, mas originam diversos tipos de problemas relacionados com a sua aplicação. Os produtos tradicionalmente utilizados requerem redutores químicos como o sulfureto de sódio, e em grande quantidade. Devido a este facto, os efluentes provenientes deste tipo de tingimentos apresentam um elevado teor de redutor químico.

Este trabalho, que tem como principal objecto de estudo o corante C.I. Leuco Sulphur Black 1, Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido, propõe a aplicação de técnicas electroquímicas quer ao tingimento, através da substituição da redução química pela redução electroquímica indirecta do corante, quer à sua quantificação, através de procedimento baseado num método potenciométrico.

O Desenvolvimento Teórico inicia-se com a apresentação de algumas das características dos corantes sulfurosos que, de acordo com a sua natureza e modo de aplicação às fibras celulósicas, podem ser classificados em três tipos: corantes sulfurosos, sulfurosos leuco e sulfurosos solubilizados. Referem-se, também, os métodos de aplicação destes corantes às fibras celulósicas, nomeadamente, tingimento por esgotamento e tingimento por impregnação.

Em seguimento, são referidas e desenvolvidas algumas noções gerais de electroquímica, assim como a base teórica da técnica de voltametria cíclica, utilizada no estudo dos sistemas redox considerados como possíveis mediadores na redução electroquímica indirecta do corante sulfuroso. Esta parte do trabalho termina com a referência relativa à quantificação de corantes sulfurosos, sendo mencionados os processos conhecidos e aplicados até ao momento. São considerados alguns métodos espectrofotométricos e um método potenciométrico. No entanto, alguns destes processos, nomeadamente os baseados em técnicas de espectrofotometria, não são os mais adequados a substâncias de baixa solubilidade em água, como é o caso de corantes sulfurosos.

A Parte Experimental inicia-se com a apresentação do estudo, por voltametria cíclica, de vários sistemas redox reversíveis: 1,4-benzoquinona, quinidrona, 2-etilantraquinona e os complexos  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -TEA,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA. Este estudo inicial, cujo

objectivo foi o de seleccionar o sistema mediador mais adequado à redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos, foi realizado utilizando um eléctrodo de trabalho em carbono vítreo. De acordo com os resultados experimentais obtidos, apenas os voltamogramas cíclicos correspondentes aos complexos  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA traduziam o comportamento característico de sistemas redox reversíveis.

O forte carácter complexante do EDTA foi um factor determinante na escolha prévia do complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA. A  $\text{pH}=3,13$  regista-se uma transferência electrónica reversível a um valor de potencial próximo de  $-250$  mV (ESC). Contudo, o valor de potencial demasiado elevado para a redução de um corante sulfuroso e a perda de reversibilidade em meio alcalino, não permitiram a selecção deste complexo para mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos. No caso do sistema Fe-TEA (em meio alcalino), foi possível identificar uma transferência electrónica reversível a um potencial próximo de  $-1100$  mV (ESC), correspondente à redução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no complexo, seguida da reacção inversa. Considerando todos os resultados experimentais obtidos, seleccionou-se o complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA como o sistema mediador a utilizar no processo, em que, após a redução catódica de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , se devem verificar a oxidação de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e a redução simultânea do corante.

Seleccionado o par redox reversível, estudou-se a composição mais adequada à sua aplicação, assim como a reversibilidade do sistema. Das várias composições consideradas, com diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , TEA e NaOH, a composição  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   $5,00$   $\text{gL}^{-1}$ , TEA  $4,00$   $\text{gL}^{-1}$ , NaOH  $8,00$   $\text{gL}^{-1}$ , já utilizada na selecção do sistema mediador, foi a única que originou voltamogramas cíclicos cuja forma traduzia uma transferência electrónica reversível. Os voltamogramas obtidos e o valor da constante de formação aparente do complexo,  $\beta$ , calculado para cada uma das composições, foram os critérios estabelecidos para a selecção da composição do sistema mediador. Constatou-se que, para concentrações elevadas de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , se registava uma acentuada diminuição de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no complexo, devido à formação de precipitado. Por outro lado, quando a concentração inicial de TEA era consideravelmente superior à de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , observava-se uma reduzida formação de precipitado, ao mesmo tempo que aumentava o valor da constante de formação aparente,  $\beta$ . Contudo, neste caso, o voltamograma obtido não traduzia uma transferência electrónica reversível. Dado que a composição acima mencionada foi a que correspondeu aos melhores voltamogramas, considerou-se como adequada à aplicação do sistema Fe-TEA como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

O estudo da composição do sistema Fe-TEA foi efectuado com um eléctrodo de trabalho em carbono vítreo. Contudo, na sequência do estudo do sistema, surgiram dificuldades que, aparentemente, se relacionavam com o eléctrodo de trabalho. Após algumas tentativas de resolução do problema, que consistiram na limpeza química, electroquímica e mecânica da superfície do eléctrodo, foi decidido substituir o material do eléctrodo de trabalho. Vários materiais foram testados, nomeadamente, aço comercial, ferro, cobre electrolítico ETP comercial e cobre electrolítico. De acordo com os resultados experimentais obtidos nestes ensaios, considerou-se o cobre como adequado à substituição do carbono vítreo como material do eléctrodo de trabalho. De modo a comprovar este resultado, traçou-se um voltamograma com um eléctrodo de gota de mercúrio, material de eléctrodo utilizado no estudo de processos catódicos, obtendo-se uma curva muito semelhante à conseguida com o eléctrodo de cobre. Este novo eléctrodo em cobre foi o utilizado, posteriormente, no estudo da reversibilidade do sistema mediador Fe-TEA.

O estudo da reversibilidade do sistema mediador Fe-TEA foi realizado comparativamente a um par redox considerado como padrão,  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Para cada um dos sistemas considerou-se a variação da diferença entre o potencial do pico catódico e o potencial do pico anódico,  $\Delta E$ , com a velocidade de varrimento  $\nu$ , a variação da intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , com  $\sqrt{\nu}$  e variação da relação entre as intensidades dos picos catódico e anódico,  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$ , com  $\nu$ . No caso do sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  registaram-se alguns desvios relativamente ao comportamento reversível, que poderão ser atribuídos a factores de ordem experimental. A mesma situação foi encontrada para o sistema Fe-TEA, com um maior afastamento da reversibilidade. No entanto, dadas as características dos voltamogramas obtidos nas condições experimentais estabelecidas, considerou-se o sistema Fe-TEA suficientemente reversível para continuar o seu estudo, de forma a utilizá-lo como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

Relativamente à quantificação de corantes sulfurosos, duas propostas são apresentadas. A primeira, consiste numa análise por voltametria cíclica, baseada na variação da intensidade do pico catódico de uma solução de sistema mediador com a concentração de corante, presente na solução. A segunda, refere-se a uma titulação potenciométrica por retorno com sulfureto de sódio, após a oxidação do corante com hexacianoferrato III de potássio e é baseada no método de análise quantitativa de iões sulfureto. O processo fundamentado na análise por voltametria cíclica, aplicado a soluções aquosas e banhos de tingimento do corante C.I. Leuco Sulphur Black 1, Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido, não se revelou válido para o corante considerado, como o demonstrou a análise estatística efectuada. Os resultados relativos ao processo potenciométrico, aplicado a soluções

aquosas, banhos de tingimento e soluções de sistema mediador e corante, permitem afirmar que o método é estatisticamente válido, quer para os os corantes C.I. Leuco Sulphur Black 1, quer para o corante C.I. Sulphur Black 1 estudados. Contudo, na aplicação do método potenciométrico a banhos de tingimento, verifica-se a interferência dos produtos auxiliares presentes no banho, traduzida por um aumento do volume de oxidante gasto, relativamente às soluções aquosas de corante. Para cada corante considerado, deve ser estabelecida uma curva de calibração.

A última parte do trabalho é relativa à redução electroquímica indirecta do corante sulfuroso no tingimento de malha de algodão, utilizando uma célula electrolítica aberta e compartimentada e um cátodo em cobre. Como mediador utilizou-se o complexo Fe-TEA, na composição anteriormente estabelecida. Simultaneamente, determinou-se a concentração de corante no banho durante o tingimento, aplicando o método potenciométrico. Observaram-se reacções secundárias, quer durante a electrólise da solução de mediador sem corante, quer durante o tingimento. No primeiro caso, registou-se a oxidação do cátodo e, no segundo, a formação de depósitos sólidos sobre a superfície do mesmo eléctrodo. A análise colorimétrica das amostras submetidas ao tingimento com redução electroquímica, permitiu concluir que os resultados, quando comparados com os obtidos nos tingimentos com redução química, traduzem valores de  $\Delta E^*$  que, pelo menos num dos casos (R.B. 1:120), são inferiores à unidade. Contudo, parâmetros importantes como agitação, relação de banho, temperatura e concentração inicial de corante, condicionam o resultado final do tingimento e devem ser objecto de estudo futuro.

## ***Abstract***

Sulphur dyes are one of the most common products used in Textile Industry and, at the same time, a major source of problems. They still are very popular on cellulosic fibres dyeing, mainly to obtain dark colours, although all the difficulties that remain on the application processes. Traditional sulphur dyes must be used with large quantities of chemical reducer, like sodium sulphide. This fact leads to effluents with a high chemical reducer contents.

In this work, having as main study object the sulphur dye C.I.Leuco Sulphur Black 1, Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido, electrochemical techniques application is proposed, either to sulphur dyes dyeing process, by replacing chemical reduction of the dye by indirect electrochemical reduction, or to their quantification, by a procedure based on a potentiometric method.

This work presentation starts with some of the main characteristics of sulphur dyes which, according their nature and application process to cellulosic fibres, can be classified in three types: sulphur dyes, leuco sulphur dyes and solubilised sulphur dyes. Application methods of this kind of dyes to cellulosic fibres, exhaustion and impregnation dyeing processes, are also referred.

Following, some general notions of electrochemistry are mentioned and developed, as well those of cyclic voltammetry technique, used on the redox systems study, which were considered as possible mediators on the indirect electrochemical reduction of the sulphur dye.

This part of the work ends with a reference to sulphur dyes quantification methods and a mention to those currently known and applied, namely, some spectrophotometric and a potentiometric one. Nevertheless, spectrophotometric methods are not the most suitable ones to low water solubility substances, like sulphur dyes.

The Experimental Part begins with the presentation of the study, by cyclic voltammetry, of several reversible redox systems: 1,4-benzoquinone, quinidrone, 2-ethylanthraquinone and  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -TEA,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA complexes. A glassy carbon working electrode was used in this initial study, which aim was to select the most adequate mediator system to the indirect electrochemical reduction of sulphur dyes. According

experimental results, only in the case of the  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA complexes voltammograms presented a reversible behaviour.

The strong complexing character of EDTA was a determinant factor in the previous selection of  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA complex. A reversible electron transfer can be noticed, at  $\text{pH}=3,13$ , at a potential value near  $-250$  mV (SCE). However, excessively high potential to a sulphur dye reduction and lost of reversibility in basic conditions, prevented the choice of this complex as mediator in indirect electrochemical reduction of sulphur dyes. In which concerns Fe-TEA system (in basic conditions), a reversible electron transfer was identified, near by  $-1100$  mV (SCE), respecting the  $\text{Fe}^{\text{III}}$  -  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduction in the complex, followed by the reverse reaction. Taking into account all the experimental results,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -TEA complex was selected to be the mediator system in the process, in which, after the cathodic reduction of  $\text{Fe}^{\text{III}}$  to  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oxidation and simultaneous dye reduction must be noticed.

Chosen the reversible redox couple, another study was considered, in order to determinate the most suitable composition, as well the reversibility of the system. Among the several considered compositions, with different  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , TEA and NaOH concentration,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   $5,00$   $\text{gL}^{-1}$ , TEA  $4,00$   $\text{gL}^{-1}$ , NaOH  $8,00$   $\text{gL}^{-1}$ , composition used in the mediator system selection, was the only case in which reversible electron transfer voltammograms were achieved. Cyclic voltammograms and complex constant formation,  $\beta$ , calculated for each composition, were the settled criteria to the selection of mediator system composition. For high concentration of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , a decrease in  $\text{Fe}^{\text{III}}$  concentration in the complex was observed, caused by precipitate formation. On the other hand, for higher TEA concentration, regarding  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , smaller quantity of precipitate and larger  $\beta$  value were noticed. In this case, however, voltammograms didn't testify a reversible electron transfer. Considering that the referred composition was responsible for the best voltammograms, it was considered adequate for indirect electrochemical reduction of sulphur dyes.

Composition system study was achieved with a glassy carbon electrode. Nevertheless, some difficulties appeared in the pursuing work, apparently related with electrode material. After some attempts to solve this problem, concerning chemical, electrochemical and mechanical cleaning of electrode surface, a decision was taken in order to replace working electrode. Several materials were tested, namely, commercial steel, iron, commercial electrolytic ETP copper and electrolytic copper. According experimental results, copper was considered the most suitable material to replace glassy carbon electrode. In order to confirm this option, cyclic voltammograms obtained in copper and hanging



mercury drop electrodes were compared, considering that last electrode is often used in the study of cathodic process. The curves were quite similar, which made possible the use of a copper electrode in the subsequent study of reversibility mediator system.

Reversibility of Fe-TEA system was compared with a common standard redox couple,  $K_3[Fe(CN)_6]$ . For each system, dependence of the potential difference between cathodic and anodic peak,  $\Delta E$ , on scan rate  $\nu$ , of cathodic peak intensity,  $i_{pc}$ , on  $\sqrt{\nu}$  and  $i_{pc}/i_{pa}$  on  $\nu$ , were considered. For both systems, some differences were remarked in which concerns reversible behaviour, which could be caused by experimental factors. However, taking into account all the voltammograms obtained with Fe-TEA system, this redox couple was considered reversible enough to continue the study, in order to use it as a mediator in indirect electrochemical reduction of sulphur dyes.

In which concerns sulphur dyes quantification, two propositions are presented. The first one is a cyclic voltammetric analysis, based on dependence of cathodic peak intensity on dye concentration, in a mediator system solution. The second proposition concerns a potentiometric titration with sodium sulphide, after dye oxidation with potassium ferricyanide, and is based on the quantitative analysis method of sulphide ions. Voltammetric analysis, applied to aqueous solutions and dyebaths of C.I.Leuco Sulphur Black 1, Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido, is not a statistically valid method for this dye. Potentiometric method, applied to aqueous solutions, dyebaths and mediator system and dye solutions, is statistically valid for C.I.Leuco Sulphur Black 1 and C.I. Sulphur Black 1 studied dyes. However, the presence of auxiliary products in dyebaths can interfere in potentiometric analysis, increasing oxidant volume, when compared with aqueous dye solutions. A calibration curve, for each considered dye, is required.

The final part of the work is concerning cotton dyeing with indirect electrochemical reduction of sulphur dye. A open divided electrolytic cell and a copper cathode were used. The selected Fe-TEA complex, in the already established composition, was used as a mediator. At the same time, the potentiometric quantification method was applied to dyebaths. Secondary reactions were detected, during mediator solution electrolysis, without dye, and dyeing process. In the first case, cathode oxidation was noticed and, in the second case, deposit formation on the surface of the same electrode. Colorimetric analysis of samples submitted to electrochemical dyeing process allowed to conclude that results, when compared with those obtained in chemical reduction dyeing process, represent  $\Delta E^*$  values which, at least in one case (liquor ratio 1:120), are smaller than unity. Nevertheless,

important parameters like stirring, liquor ratio, temperature and dye concentration can influence final result and must be the aim of following studies.

## ***Símbolos e abreviaturas***

### ***i) Símbolos latinos***

$A$  - Absorvância

$a$  - Ordenada na origem

$a$  - Constante dependente da temperatura

$a^*$  - Coordenada CIElab

$a_{ox}$  - Actividade da forma oxidada

$a_{red}$  - Actividade da forma reduzida

$\Delta a^*$  - Diferença cromática vermelho/verde

$b$  - Declive da recta

$b$  - Constante da equação de Langmuir

$b^*$  - Coordenada CIElab

$\Delta b^*$  - Diferença cromática amarelo/azul

$c$  - Concentração da substância em solução

$\Delta C^*$  - Diferença de saturação

$[D]_f$  - Concentração de corante na fibra

$[D]_s$  - Concentração de corante na solução

$e^-$  - Electrão

$E$  - Potencial de eléctrodo

$E^\circ$  - Potencial normal de eléctrodo ou potencial padrão

$E^{\circ'}$  - Potencial formal

$E_1$  - Valor inicial do varrimento de potencial

$E_2$  - Valor final do varrimento de potencial

$E_{aplicado}$  - Potencial aplicado

$E_p$  - Potencial do pico

$E_{pa}$  - Potencial do pico anódico

$E_{pc}$  - Potencial do pico catódico

$E_\lambda$  - Potencial correspondente ao instante  $\lambda$  do varrimento ou potencial de inversão

$\Delta E$  - Diferença entre o potencial do pico catódico e o potencial do pico anódico

$\Delta E^*$  - Diferença de cor

$F$  - Parâmetro da lei de distribuição de Fisher

$F$  - Constante de Faraday

$\Delta H^*$  - Diferença de tonalidade

$i$  - Intensidade de corrente

$i_p$  - Intensidade do pico

$i_{pa}$  - Intensidade do pico anódico  
 $i_{pc}$  - Intensidade do pico catódico  
 $K$  - Constante de formação  
 $l$  - Percurso óptico  
 $L^*$  - Coordenada CIElab  
 $\Delta L^*$  - Diferença de luminosidade  
 $n$  - Número de ensaios  
 $n$  - Número de electrões  
 $N$  - Número de níveis de concentração  
 $o$  - Número de moles da forma oxidada  
 $Ox$  - Forma oxidada (simbologia geral)  
 $Ox'$  - Forma oxidada na região próxima do eléctrodo  
 $Ox'_s$  - Forma oxidada na superfície do eléctrodo  
 $[Ox]$  - Concentração da forma oxidada  
 $[Red]$  - Concentração da forma reduzida  
 $p$  - Pressão de gás  
 $r$  - Número de moles da forma reduzida  
 $R$  - Constante dos gases perfeitos  
 $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{R}'$  - Grupos substituintes ou anéis aromáticos  
 $R$  - Coeficiente de correlação  
 $R^2$  - Coeficiente de determinação  
 $Red$  - Forma reduzida (simbologia geral)  
 $Red'$  - Forma reduzida na região próxima do eléctrodo  
 $Red'_s$  - Forma reduzida na superfície do eléctrodo  
 $R_s$  - Resistência da solução  
 $s_a$  - Desvio padrão da ordenada na origem  
 $s_b$  - Desvio padrão do declive da recta  
 $s_i^2$  - Variância dos valores relativos à amostra  $i$   
 $s_{xo}$  - Desvio padrão do método  
 $[S]_f$  - Concentração máxima de corante na fibra (saturação)  
 $t$  - Parâmetro da lei de distribuição de Student  
 $T$  - Temperatura absoluta  
 $T$  - Temperatura  
 $v$  - Velocidade de varrimento de potencial  
 $v$  - Volume de gás adsorvido  
 $v_m$  - Volume da monocamada completa

$V_{xo}$  - Coeficiente de variação do método

$x$  - Limite de detecção do método

$\bar{x}$  - Valor médio

$x_i$  - Valor da grandeza  $x$  correspondente à amostra  $i$

$\hat{y}_i$  - Valor da grandeza  $y$  para a amostra  $i$ , calculado a partir da equação da recta

$y_i$  - Valor da grandeza  $y$  para a amostra  $i$ , determinado experimentalmente

$\bar{y}_i$  - Valor médio de  $y_{i,j}$  para o valor de concentração  $x_i$ .

$y_{i,j}$  - Valor de ordem  $j$  de  $y$  para a concentração  $x_i$ .

## *ii) Símbolos gregos*

$\alpha$  - Coeficiente de complexação

$\beta$  - Constante de formação aparente do complexo

$\Delta$  - Variação finita

$\varepsilon$  - Absortividade

$\eta$  - Sobretensão

$\lambda$  - Instante da inversão do sentido do varrimento de potencial

$\mu$  - Força iónica

$\sigma_m$  - Erro padrão da média

$\sigma_{n-1}$  - Desvio padrão

## *iii) Abreviaturas e siglas*

AOX - Adsorbable Organic Halogen

AQ - Antraquinona

C.I. - Colour Index

CIE - Commission International de l'Éclairage

Cor - Corante

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

ENH - Eléctrodo Normal de Hidrogénio

ESC - Eléctrodo Saturado de Calomelanos

ETP - Electrolytic Tough Pitch

Fig. - Figura

**ISO - International Standard Organisation**

**IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry**

**L - Ligando**

**NTA - Ácido nitrilotriacético**

**Nº - Número de publicação**

**MAK - Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area**

**Q - Quinona**

**Tab. - Tabela**

**TEA - Trietanolamina**

**Vol. - Volume de publicação**

***Objectivo da Tese***

A Indústria Têxtil tem, no Norte de Portugal, a sua principal zona de implantação. São vários os problemas ambientais provocados por este tipo de empresas que são, maioritariamente, unidades de média ou pequena dimensão. Apesar do significativo esforço para tratar, de um modo eficaz, os efluentes têxteis, a aplicação de técnicas que contribuam para processos industriais menos poluentes não tem sido suficientemente desenvolvida. O trabalho aqui apresentado para discussão pública pretende ser uma contribuição ao estudo deste tipo de problemas, concretamente no que se relaciona com o tingimento de fibras celulósicas com corantes sulfurosos. Tem, como objectivo, estabelecer uma relação entre processos têxteis e técnicas electroquímicas, quer no tingimento com redução electroquímica do corante, quer no controlo da quantidade do mesmo no banho, através de um novo método de quantificação.

A tese encontra-se estruturada em 8 Capítulos. O *Capítulo 1* inicia a secção à qual se deu a designação de *Desenvolvimento Teórico*. Neste capítulo são apresentadas considerações sobre fibras celulósicas, principalmente, algodão, e corantes sulfurosos. Sobre estes últimos, são referidas a classificação, composição química e aplicação.

O *Capítulo 2* inicia-se com noções referentes aos processos de oxidação-redução, com incidência na redução química de corantes sulfurosos. Continua com a indicação de conceitos e definições fundamentais em electroquímica, seguindo-se uma referência à redução electroquímica indirecta e acção de sistemas mediadores redox, com maior desenvolvimento no caso de corantes sulfurosos. O capítulo termina com considerações teóricas sobre a técnica de voltametria cíclica.

O *Capítulo 3* inicia-se com considerações gerais sobre quantificação de substâncias e métodos analíticos. Em seguida, é referida a situação da análise quantitativa de corantes durante o tingimento de fibras têxteis. Indicam-se, no final do capítulo, os principais métodos utilizados na quantificação de corantes de baixa solubilidade em água, como é o caso dos corantes sulfurosos.

O *Capítulo 4* inicia a secção designada *Parte Experimental*. Neste capítulo é apresentado o estudo desenvolvido, por voltametria cíclica, relativamente a três tipos de sistemas redox: sistema quinóico, antraquinóico e complexos metálicos com ligandos orgânicos. Dos resultados obtidos, seleccionou-se o sistema mediador que se mostrou mais adequado à redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.



No Capítulo 5, é apresentado o estudo referente à composição e reversibilidade do sistema redox seleccionado indicando-se, simultaneamente, as alterações das condições experimentais indispensáveis à realização do mesmo.

O Capítulo 6 é referente à apresentação de duas hipóteses de procedimento, com o objectivo contribuir para o estabelecimento de um método de quantificação de corantes sulfurosos. É discutida a possibilidade de aplicação prática de cada uma das hipóteses apresentadas.

No Capítulo 7, é apresentado um estudo realizado com o corante sulfuroso C.I. Leuco Sulphur Black 1 considerado como referência neste trabalho, relativamente à aplicação da redução electroquímica indirecta no tingimento. Comparam-se os resultados obtidos neste procedimento com os resultantes de um processo de tingimento tradicional, onde o corante é reduzido quimicamente.

No Capítulo 8, são apresentadas as conclusões gerais referentes à contribuição para o estabelecimento de um método de doseamento de corantes sulfurosos e do processo de tingimento com redução electroquímica de corantes sulfurosos. A finalizar, elaboram-se algumas considerações gerais sobre as perspectivas futuras de trabalho neste domínio de investigação.

***Desenvolvimento Teórico***

*Capítulo 1*

---

***FIBRAS CELULÓSICAS E CORANTES SULFUROSOS***

---

---

**Resumo**

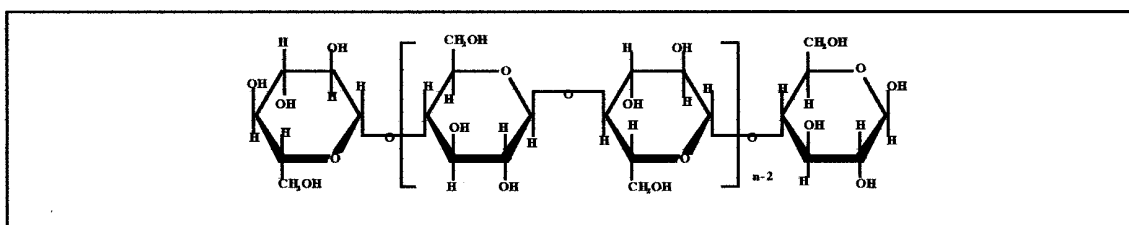
---

*No Capítulo 1, designado Fibras celulósicas e corantes sulfurosos, são apresentadas algumas considerações sobre as fibras de origem celulósica, com referência especial ao algodão. De entre os corantes utilizados neste tipo de fibras, são mencionados os corantes sulfurosos, considerando-se a sua composição química, classificação e aplicação.*

### 1.1. Fibras celulósicas

As fibras celulósicas são fibras de origem vegetal ou produzidas a partir da celulose, como o algodão, linho, viscose, lyocell, sendo o algodão a de maior utilização na Indústria Têxtil.

A celulose é um polímero formado por unidades de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose, vulgarmente designada por  $\beta$ -D-glucose, cuja estrutura se apresenta na *Figura 1.1*.



*Figura 1.1 - Estrutura da celulose<sup>1</sup>*

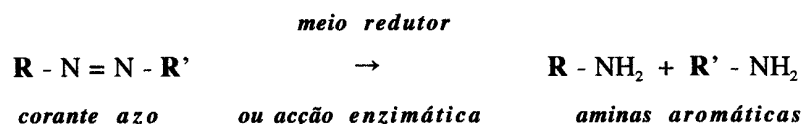
O algodão é, essencialmente, constituído por celulose, 92 a 95%, apresentando outros elementos tais como ceras, pectinas, cinzas, açúcares, ácidos orgânicos, cujo peso relativo depende de factores externos como tipo de planta, solo, clima, entre outros<sup>2</sup>. Nas cinzas resultantes da incineração do algodão, em média 1,2%, são detectados constituintes inorgânicos como carbonatos de sódio, cálcio e magnésio, óxidos de alumínio e ferro<sup>2</sup>.

As fibras de algodão correspondem, actualmente, a cerca de metade do consumo mundial de fibras têxteis. É previsível que mantenha esta posição no mercado ou mesmo se verifique um acréscimo, considerando as misturas com outras fibras, como se indica na *Tabela 1.1*.

*Tabela 1.1 - Previsão do consumo mundial de fibras têxteis<sup>3</sup>*

Ano	Consumo (milhares de toneladas)				
	Algodão	Artificiais	Lã	Sintéticas	Todas
1990	18 700 (49%)	2700	2000	14 900 (39%)	39 300
1995	20 700 (49%)	2500	2000	17 300 (41%)	42 600
2000	23 400 (49%)	2400	2000	20 500 (42%)	48 500

Diversos tipos de corantes podem ser aplicados às fibras celulósicas, nomeadamente, directos, azóicos, reactivos, de cuba e sulfurosos. Mas, problemas relacionados com a utilização de compostos com grupos azo na sua estrutura levaram, em Julho de 1994<sup>4</sup>, a Comissão MAK (Alemanha) a proibir a utilização de corantes que, por quebra das ligações azo segundo o mecanismo indicado<sup>5</sup>,



originassem compostos intermédios nocivos<sup>6</sup>. Identificaram-se vinte aminas aromáticas, indicadas na *Tabela 1.2*, consideradas alergénicas, tóxicas ou carcinogénicas e classificadas nos Grupos MAK III A<sub>1</sub> (causadoras de neoplasias no ser humano) ou III A<sub>2</sub> (causadoras de neoplasias em animais, potencialmente no ser humano)<sup>5,7,8</sup>.

*Tabela 1.2 - Aminas aromáticas interditas pela Comissão MAK<sup>5</sup>*

Amina	aromática
4 - Aminobifenil	4 - Metoxi - m - fenilenodiamina
Benzidina	2 - Metoxi - 5 - metilanilina
3,3'- Diclorobenzidina	4 - Metil 1,3 - fenilenodiamina
3,3'- Dimetilbenzidina	O - Toluidina
3,3'- Dimetoxibenzidina	2,4,5 - Trimetilanilina
4,4'- Diaminodifenilmetano	4,4'- Oxidianilina
3,3'-Dimetil - 4,4'-diaminodifenilmetano	4,4'- Tiodianilina
4,4'- Metileno-bis-(2-cloroanilina)	O - Aminoazotolueno
p - Cloroanilina	4 - Cloro - o - toluidina
2 - Amino - 4 - nitrotolueno	2 - Naftilamina

Este facto conduziu à restrição na Alemanha e, posteriormente, noutros países europeus, de alguns dos corantes habitualmente utilizados no tingimento de fibras celulósicas<sup>6,8,9</sup>, *Tabela 1.3*.

*Tabela 1.3 - Corantes interditos<sup>5</sup>*

Classe de corantes	Nº de corantes interditos
Ácidos	26
Azóicos	5
Básicos	3
Directos	77
Dispersos	6

Esta situação tem sido favorável ao desenvolvimento e aumento substancial do consumo de outros corantes para fibras celulósicas, como os reactivos, e a um trabalho de investigação crescente sobre os produtos tradicionalmente utilizados, como são os corantes sulfurosos.

## **1.2. Corantes sulfurosos**

### **1.2.1. Considerações gerais**

Os corantes sulfurosos existem desde há mais de cem anos e, apesar de serem compostos cuja estrutura química raramente é conhecida na totalidade, pois apenas se identificam segmentos parciais da mesma, constituem uma das principais classes de corantes para fibras celulósicas. Como exemplo, poderá ser citado o caso do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1, o de maior aplicação têxtil em todo o mundo<sup>10</sup> e que será o corante referência neste estudo. No entanto, os corantes sulfurosos têm sido objecto de sérias críticas devido, principalmente, ao elevado teor em sulfuretos livres de algumas das formas comerciais tradicionais, à considerável quantidade de corante oxidado e produtos auxiliares nos efluentes, às técnicas tradicionais de aplicação e ao difícil tratamento dos banhos residuais.

De modo a modificar esta situação, importantes alterações têm sido propostas por alguns dos fabricantes, referindo-se quer à composição dos corantes sulfurosos quer ao modo de aplicação fazendo com que, actualmente, apresentem uma gama moderna de produtos bem adaptada ao tingimento das fibras celulósicas. Assim, devido aos novos corantes sulfurosos denominados *ecológicos* e à ausência de metais pesados ou outros compostos nocivos na sua constituição, como compostos orgânicos halogenados passíveis de serem adsorvidos em carvão activado, AOX<sup>11</sup> prevê-se, como é indicado na *Tabela 1.4*, a estabilização ou até um eventual aumento no consumo mundial deste tipo de corantes<sup>12</sup>.

*Tabela 1.4 - Estimativa do consumo anual de corantes para fibras celulósicas<sup>3</sup>*

	Consumo anual (toneladas)		
	1988 <sup>a</sup>	1992	2004
Sulfurosos	90 000	70 000	70 000
Directos	74 000	60 000	68 000
Cuba	36 000	21 000	22 000
Indigo	12 000	12 000	12 000
Azóicos	28 000	18 000	13 000
Reactivos	60 000	109 000	178 000
<b>Total</b>	<b>300 000</b>	<b>290 000</b>	<b>363 000</b>

*a-Não inclui China, Índia e Europa de Leste*

Devido às importantes modificações sofridas pelos corantes sulfurosos comerciais, impostas pelas crescentes exigências ambientais, países como Estados Unidos da América, Reino Unido, Alemanha, Suíça e Espanha têm vindo a registar um aumento da sua importância como produtores, em detrimento de países como a Rússia, Índia ou China<sup>13</sup>, tradicionalmente associados a tecnologias de produção mais poluentes. No entanto, mantém-se uma importante característica dos corantes sulfurosos, o custo reduzido quando comparados com outros corantes. Este facto, em conjunto com a elevada solidez (alguns corantes sulfurosos podem apresentar valores máximos na solidez à luz e à lavagem segundo as Normas ISO<sup>11</sup>) e os melhores resultados na obtenção de cores escuras em fibras celulósicas, como preto e azul marinho, continuam a justificar a sua grande utilização.



### 1.2.2. Composição química

A designação de corante sulfuroso aplica-se aos corantes orgânicos com enxofre na sua estrutura, quer na forma de ligações dissulfídricas entre grupos cromóforos (ou um grupo cromóforo e outro grupo), quer como parte integrante do cromóforo.

Estes compostos são insolúveis em água, na sua forma oxidada, mas solúveis em soluções aquosas alcalinas de sulfureto ou hidrossulfito de sódio, convertendo-se na forma reduzida, de grande afinidade para com as fibras celulósicas<sup>10,14</sup>. Posteriormente, a forma oxidada é regenerada por acção de um agente oxidante, como o oxigénio do ar.

O primeiro corante sulfuroso foi produzido em Laval, França, em 1873, pelos químicos Croissant e Bretonnière. O processo consistiu no aquecimento, a 300°C, de uma mistura de vários resíduos orgânicos, como serradura de madeira, húmus, restos de papel e algodão, na presença de um polissulfureto de sódio<sup>10,14,15</sup>. Este primeiro corante sulfuroso foi designado *Cachou de Laval* e verificou-se que tingia o algodão em banho alcalino, na presença de sulfureto de sódio. A cor inicial do corante no banho, verde, correspondente à forma reduzida, mudava após a oxidação final na fibra, para castanho.

Desde essa altura, a qualidade dos corantes sulfurosos aumentou de modo significativo devido, principalmente, à melhor definição das misturas orgânicas iniciais, mas é consideravelmente reduzido o conhecimento relativo à estrutura completa destes compostos. Trabalhos de investigação conduzidos por Gineham, Kaufler e Zerweck, entre outros<sup>16</sup>, levaram à identificação de algumas estruturas intermédias correspondentes aos cromóforos, representadas na *Figura 1.2*, a partir das quais se produzem as mais importantes classes de corantes sulfurosos e que servem de base à classificação dos mesmos. Actualmente, os corantes sulfurosos são produzidos quer por via seca, com aquecimento da mistura inicial a 200-230°C, quer por via húmida, com aquecimento a 100-130°C, em solução aquosa ou solvente adequado<sup>10</sup>. Na *Figura 1.3* representa-se, esquematicamente, a reacção de síntese para a produção de um corante sulfuroso e a estrutura parcial do mesmo.

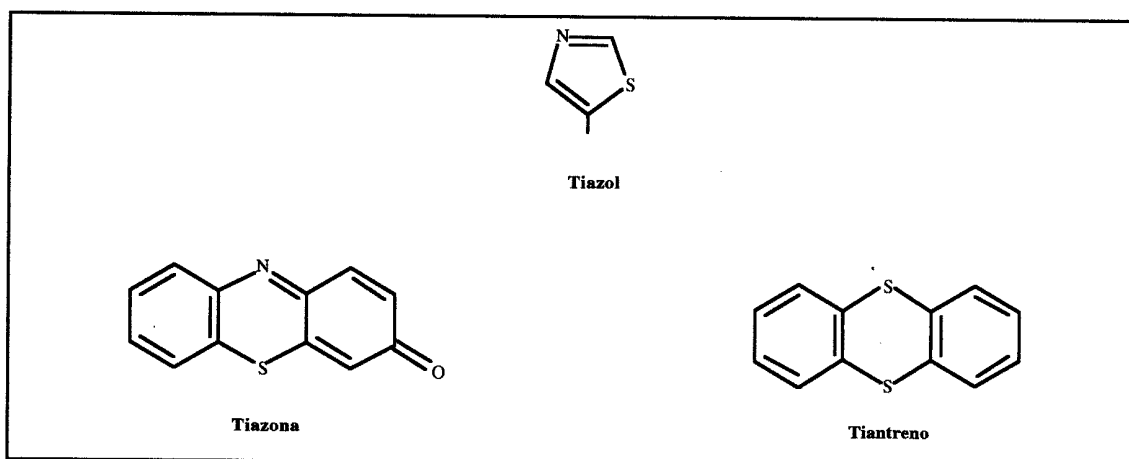


Figura 1.2 -Estruturas intermédias de corantes sulfurosos<sup>16</sup>

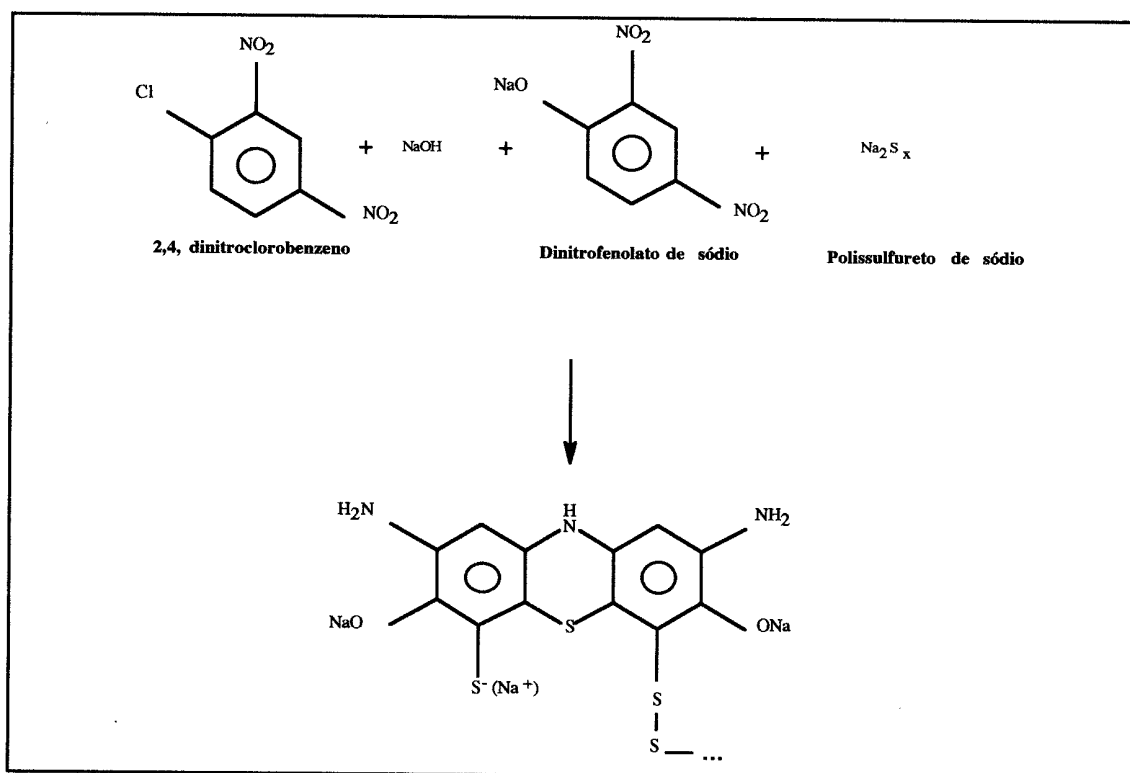


Figura 1.3 - Exemplo de reacção de síntese e estrutura parcial de um corante sulfuroso<sup>10</sup>

A estrutura do corante sulfuroso tradicional de maior aplicação, C.I. Sulphur Black 1, não foi ainda determinada na sua totalidade. O composto é obtido a partir de 2,4 - dinitrofenol e diversos estudos conduziram à apresentação de algumas hipóteses de estrutura. Duas destas hipóteses estão representadas na Figura 1.4 e correspondem à obtenção do corante em diferentes condições experimentais de temperatura da mistura

inicial e tempo de aquecimento<sup>14</sup>. No entanto, nenhuma destas hipóteses foi considerada completamente adequada.

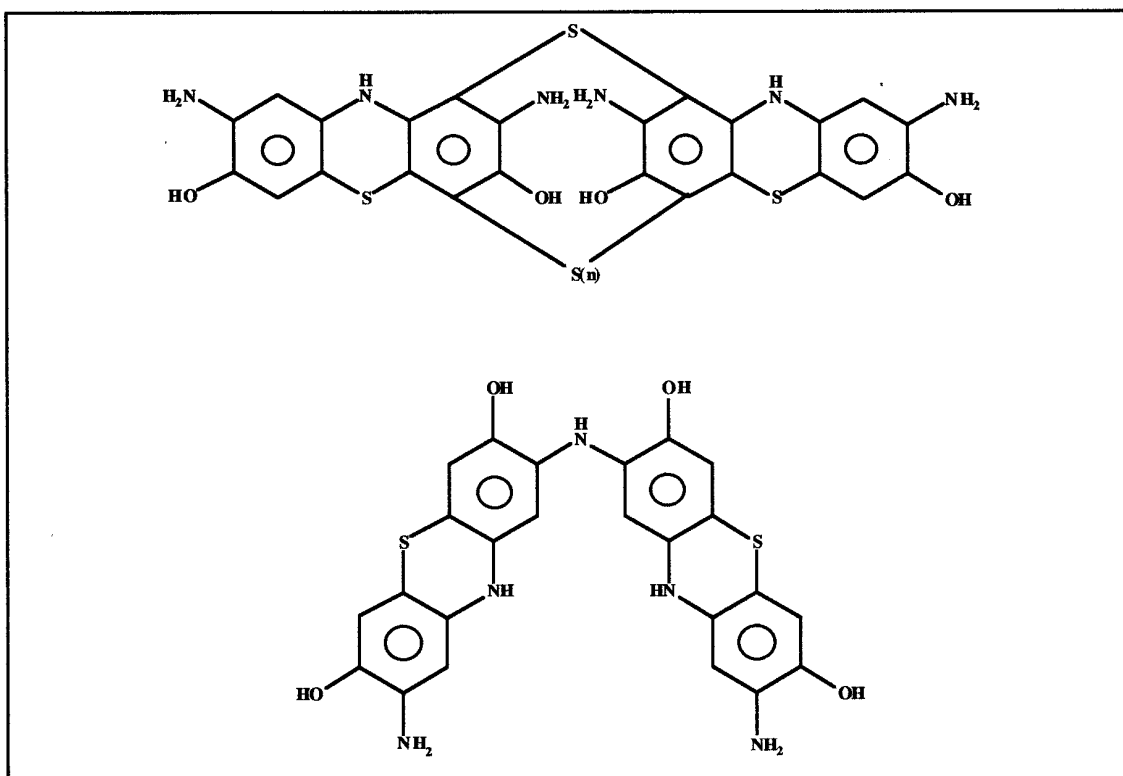


Figura 1.4 - Hipóteses de estrutura para o corante sulfuroso C.I. Sulphur Black 1<sup>14</sup>

Trabalhos de investigação desenvolvidos por Zerweck em 1948<sup>17</sup> conduziram ao estabelecimento de uma estrutura parcial para o corante C.I. Sulphur Black 1, representada na Figura 1.5. Actualmente, admite-se que a mesma estrutura parcial é igualmente válida para o corante C.I. Leuco Sulphur Black 1.

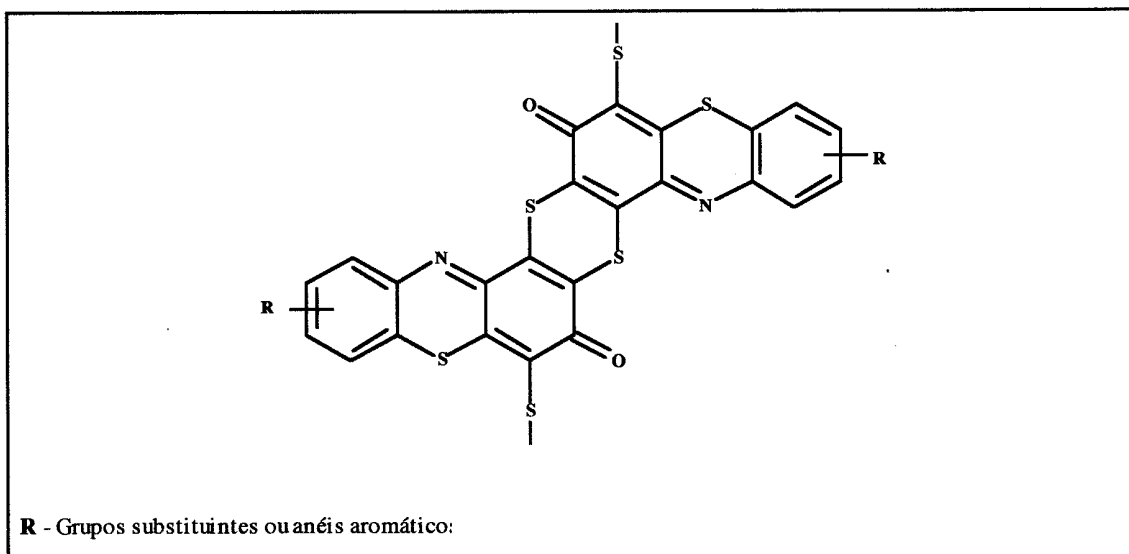


Figura 1.5 - Estrutura parcial do corante sulfuroso C.I. Sulphur Black 1<sup>17</sup>

### 1.2.3. Classificação

Segundo indicação de Colour Index International, C.I., os corantes sulfurosos são classificados em três tipos: corantes sulfurosos, corantes sulfurosos leuco e corantes sulfurosos solubilizados<sup>13,18</sup>.

#### i) Corantes sulfurosos

Corantes sólidos que se apresentam sob a forma oxidada. São insolúveis em água, contêm enxofre integrando o cromóforo e sob a forma de pontes dissulfídricas e aplicam-se através de redução, em meio alcalino, com sulfureto ou hidrossulfito de sódio. Esta forma de corantes sulfurosos é responsável pelo mais importante grau de poluição devido, principalmente, aos redutores químicos utilizados e tem vindo a ser substituída, sistematicamente, por outras, cuja aplicação estará mais adequada às novas exigências ambientais.

#### ii) Corantes sulfurosos leuco

Corantes pré-reduzidos, sob a forma de uma mistura líquida a qual apresenta, na sua formulação, um pequeno excesso de agente redutor (como sulfureto de amónio, por

exemplo). São, na maioria dos casos, corantes sulfurosos tradicionais que sofreram um processo prévio de redução, embora parcial. Esta forma de apresentação de corantes sulfurosos surgiu, pela primeira vez, em 1936<sup>10,11,13</sup> e corresponde, talvez, à classe de corantes sulfurosos que tem sido objecto de maior estudo, principalmente desde a década de oitenta. Desde essa altura, alguns dos novos corantes leuco, denominados corantes sulfurosos ecológicos, têm sido apresentados como produtos menos poluentes devido ao menor teor em sulfuretos livres. Os sulfuretos livres são provenientes do processo de pré-redução e estas novas formulações apresentam um teor inferior a 2%, enquanto que as formas leuco precedentes apresentavam mais de 20%<sup>11</sup>. A utilização, durante o tingimento, de um agente redutor sem enxofre, como glucose, hidroxiacetona, entre outros,<sup>19</sup> é outro factor importante na redução da poluição provocada por estes corantes.

### *iii) Corantes sulfurosos solubilizados*

Corantes sulfurosos sob a forma oxidada que apresentam grupos que facilitam a solubilização do composto. São, em geral, sais de sódio de tiosulfatos aromáticos. Não possuem afinidade com as fibras celulósicas e, para serem aplicados, necessitam da acção de um agente redutor adequado, como o sulfureto de sódio ou hidrossulfito de sódio.

### *iv) Novas formas de corantes sulfurosos*

Recentemente, uma nova forma de corantes sulfurosos surgiu no mercado. São apresentados como uma suspensão de apenas corante e aplicam-se sob atmosfera de azoto<sup>11,20,21</sup>. Deste modo, é evitada a acção do oxigénio, o que permite uma sensível diminuição na quantidade de redutor e de agente alcalino.

De uma forma geral, verifica-se que toda a evolução evidenciada quer na composição dos corantes sulfurosos quer na sua técnica de aplicação, fez com que para muitos casos específicos, os modernos corantes sulfurosos sejam a melhor alternativa para as fibras celulósicas, quer em termos económicos quer ecológicos. Alguns destes compostos superam as exigências ambientais de *Eco-Labels*<sup>11</sup>, não apresentando, na sua composição, nenhum dos constituintes responsáveis pela interdição de outros tipos de corantes.

### 1.3. Aplicação de corantes sulfurosos a fibras celulósicas

#### 1.3.1. Adsorção a fibras celulósicas

As fibras celulósicas apresentam grupos hidroxilo como únicos grupos funcionais. A fixação dos corantes pode verificar-se através de diferentes mecanismos, de acordo com o tipo de corante<sup>22,23,24,25</sup>:

- Corantes reactivos - Estabelecem ligações covalentes com os grupos funcionais das cadeias de celulose
- Corantes directos - Fixam-se à celulose por estabelecimento de pontes de hidrogénio e de ligações tipo Van der Waals
- Corantes sulfurosos, azóicos e de cuba - São aplicados à fibra numa forma solúvel (reduzida) e, após passagem à sua forma final (oxidada), são retidos nos poros da fibra.

Todos os mecanismos de tingimento têm, como base, a retenção de um corante numa superfície sólida, isto é, um caso particular de adsorção. Segundo o conceito de Langmuir da adsorção gasosa, moléculas de gás em contacto com uma superfície sólida, são retidas nos poros desta, formando uma camada superficial de espessura molecular, denominada *monocamada*. Este é um processo dinâmico, com moléculas a serem retidas na superfície e moléculas a serem libertadas na fase gasosa. Nesta base conceitual, foi estabelecida a *equação 1.1*, denominada equação de Langmuir<sup>26</sup>, onde  $v$  é o volume de gás adsorvido pelo sólido à pressão  $p$ ,  $v_m$  o volume da monocamada completa e  $b$  uma constante função da temperatura,

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{bv_m} + \frac{p}{v_m} \quad (1.1)$$

Como a equação mostra,  $1/p$  varia linearmente com  $1/v$ .

Embora a situação de tingimento, adsorção a partir de uma solução, seja mais complexa que a adsorção gasosa, a equação de Langmuir pode ser aplicada à maior parte dos processos de tingimento envolvendo fibras, como é o caso das fibras celulósicas<sup>26</sup>. Na

equação 1.2<sup>27,28</sup>,  $[D]_s$  é a concentração do corante na solução,  $[D]_f$  a concentração do corante na fibra,  $[S]_f$  a concentração máxima de corante na fibra (saturação) e a uma constante dependente da temperatura.

$$\frac{[D]_s}{[D]_f} = \frac{1}{a[S]_f} + \frac{[D]_s}{[S]_f} \quad (1.2)$$

Deste modo, também a variação de  $1/[D]_s$  em função de  $1/[D]_f$  é linear.

### 1.3.2. Métodos de tingimento

De uma forma geral, os processos de tingimento de fibras têxteis podem ser classificados em dois tipos<sup>25,29</sup>, esgotamento e impregnação.

#### i) Tingimento por esgotamento

No tingimento por esgotamento, o material têxtil é imerso no banho, assim permanecendo durante todo o processo. A penetração do corante na fibra é determinada pela velocidade de tingimento, a qual, por sua vez, depende da velocidade de difusão e adsorção do corante. Nestes processos é fundamental o estabelecimento das condições apropriadas de pH, temperatura, concentração de electrólito e agitação uniforme do sistema banho-fibra.

Podem ser considerados vários processos de acordo com o tipo de material a tingir. O tingimento por esgotamento em *barca* ou em *jet* é utilizado no caso de malha e em *jigger*, no caso de tecido. Estes processos diferem na velocidade e no modo como o material a tingir passa pelo banho.

#### ii) Tingimento por impregnação

No tingimento por impregnação (ou foulardagem), o material têxtil é, em primeiro lugar, impregnado com uma solução ou dispersão de corante, seguindo-se a fixação

definitiva por aplicação de vapor/ar quente ou oxidação química. Em geral, este método só permite a difusão limitada do corante, por esse motivo, é essencial a distribuição uniforme do corante durante a fase de impregnação.

Vários sistemas de tingimento por impregnação podem ser considerados, tais como, *Pad Batch*, *Pad Roll*, *Pad Steam*, *Pad Dry* e *Pad Termosol*. Em todos estes processos, o tecido passa pelo banho de tingimento, é espremido por um sistema de rolos designado por *foulard* e é enrolado. As principais diferenças referem-se à existência ou não de uma fase de repouso após o enrolamento e ao modo de fixação do corante à fibra (vapor ou calor seco).



*Capítulo 2*

---

***REACÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA***

---

---

**Resumo**

---

*O Capítulo 2, designado Reacções de transferência electrónica, inicia-se com algumas noções fundamentais referentes aos processos de oxidação/redução considerando-se, seguidamente, o caso da redução química de corantes sulfurosos. O capítulo prossegue com a redução electroquímica, indicando-se algumas das noções e definições fundamentais em electroquímica. Segue-se uma referência à redução electroquímica indirecta, com maior desenvolvimento no caso dos corantes sulfurosos, considerando-se a acção dos sistemas mediadores redox. O capítulo finaliza com algumas considerações sobre a técnica de voltametria cíclica, habitualmente utilizada no estudo de sistemas mediadores.*

### 2.1. Oxidação/Redução

Como foi já mencionado anteriormente, a aplicação de corantes sulfurosos baseia-se num mecanismo de oxidação-redução. Historicamente, o termo *oxidação*, tal como foi utilizado pela primeira vez por Lavoisier, significava *reacção com o oxigénio*. Posteriormente, foi introduzida a noção de *oxi-redução*, referindo-se à “transferência” de oxigénio de uma espécie química para outra, conceito depois alargado para outras reacções, como a “transferência” de hidrogénio entre espécies químicas.

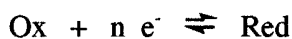
Com a descoberta do electrão, por Thomson em 1897, e a introdução do modelo atómico de Bohr em 1913<sup>30</sup>, o conceito de oxi-redução passa a designar processos de transferência electrónica. Assim, a oxidação e a redução de uma espécie química corresponderiam, respectivamente, à perda ou ganho de electrões por essa espécie. Neste conceito, espécie oxidante será aquela com tendência a captar electrões, enquanto que redutora será a que cede esses electrões. As mesmas noções podem ser definidas, mais formalmente, em termos de variação do grau de oxidação (aumento, no caso de oxidação ou diminuição, no caso de redução).

### 2.2. Par oxi-redutor

Um oxidante capta electrões e é reduzido, ao mesmo tempo que outra espécie, o redutor, perde electrões oxidando-se. Deste facto surge a noção de *par oxi-redutor* ou *par redox*, referindo-se a um oxidante e a um redutor conjugados. A passagem reversível de uma espécie a outra pode ser representada por uma equação de semi-reacção,

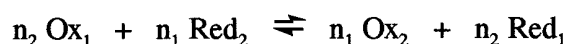
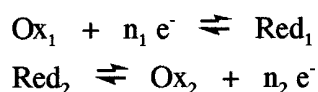


ou



### 2.3. Reacção de oxidação-redução

Considerando este tipo de reacção como uma transferência electrónica reversível entre duas espécies químicas, não é possível oxidar uma delas sem a redução simultânea da outra. Assim, numa reacção de oxi-redução, ou reacção redox, devem ser considerados dois pares redox conjugados e a reacção total pode ser traduzida por uma equação que englobe os dois processos parciais,



Esta transferência electrónica pode efectuar-se em situações distintas: entre duas espécies em solução ou através de um intermediário electricamente condutor, como um metal ou carbono, denominado *eléctrodo*. Quando a reacção se dá directamente entre espécies em solução, observa-se uma reacção química. Se o processo envolve a perda ou ganho de electrões através de um eléctrodo, estamos em presença de uma reacção electroquímica.

Nos pontos seguintes, serão desenvolvidas as noções de redução química e de redução electroquímica e aplicadas ao caso particular do tingimento com corantes sulfurosos.

## 2.4. Redução química

### 2.4.1. Noções gerais

Entendida como uma transferência electrónica, uma reacção de oxidação-redução parece surgir, em primeira análise, como o processo mais simples, sendo o electrão uma partícula elementar que se pode trocar entre duas espécies químicas. No entanto, em alguns casos, as reacções redox são traduzidas por outro tipo de mecanismo, como a transferência de átomos ou de grupos de átomos<sup>30</sup>, além da transferência de electrões. Esta última situação será a única considerada, dado ser a de maior interesse para o caso presente.

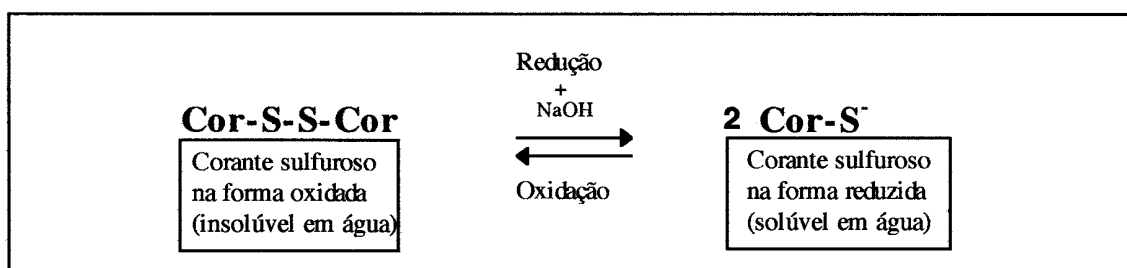
Numa primeira aproximação, dois tipos de mecanismo podem ser considerados nas reacções de transferência electrónica<sup>30</sup>: por *esfera externa* e por *esfera interna*. Estas designações foram, inicialmente, introduzidas para o caso de complexos metálicos. Actualmente aplicam-se, de um modo geral, a todas as reacções redox. No entanto, será importante referir que os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente, dificultando a sua identificação.

No mecanismo por esfera externa, o processo de transferência electrónica dá-se sem ruptura ou formação de ligações. Se se verificarem, nunca serão simultâneas mas ocorrerão em etapas distintas, anteriores ou posteriores à transferência electrónica. No caso de um complexo metálico, a reacção dá-se sem modificação do número de ligandos, isto é, sem modificação da esfera de coordenação. No mecanismo por esfera interna observa-se, simultaneamente, quebra e formação de ligações, o que pode conduzir à alteração da esfera de coordenação, devido à variação no número de ligandos.

Independentemente da definição e do mecanismo propostos para as reacções de oxidação-redução, é importante referir o papel fundamental deste tipo de reacção nos processos químicos naturais, biológicos ou industriais. No caso particular da aplicação de corantes sulfurosos, a redução do corante é o processo mais importante e o que será objecto de estudo mais pormenorizado.

#### 2.4.2. Redução química de corantes sulfurosos

O equilíbrio químico de oxidação-redução em que se baseia o tingimento com corantes sulfurosos, pode ser esquematizado como se indica na *Figura 2.1*. A redução dá-se por acção de um redutor químico, em meio alcalino.



*Figura 2.1 - Equilíbrio de oxidação-redução para os corantes sulfurosos<sup>31</sup>*

Para o corante C.I. Sulphur Black 1 admite-se, considerando a estrutura parcial estabelecida por Zerweck para este corante, que a redução se verifique da forma esquematizada na Figura 2.2<sup>17</sup>.

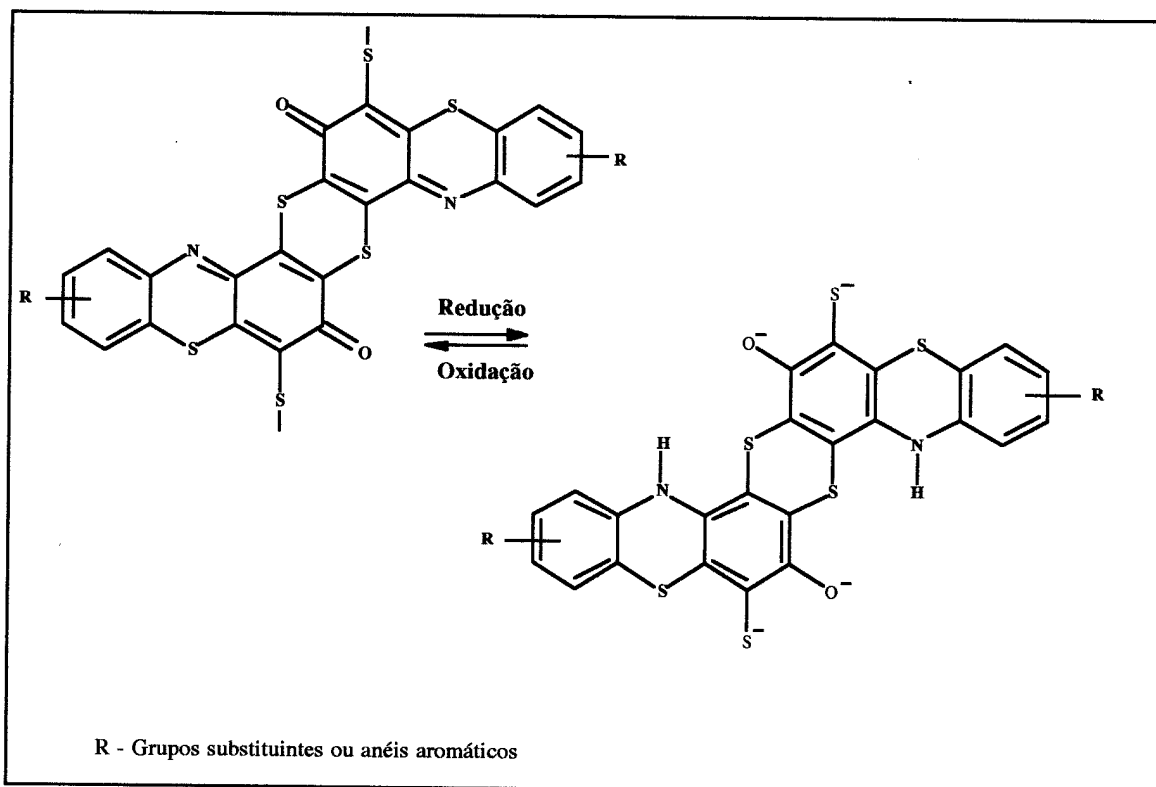


Figura 2.2 - Equilíbrio de oxidação-redução admitido para o corante C.I.Sulphur Black1<sup>17</sup>

A forma reduzida é solúvel em água e possui afinidade para com as fibras celulósicas. O potencial de redução destes corantes situa-se entre  $-500$  e  $-600$  mV<sup>32</sup> (relativamente ao sistema de referência Ag/AgCl/KCl 3M) e diferentes redutores químicos podem ser usados, entre os quais, hidrossulfito de sódio, sulfureto de sódio, hidroxiacetona, glucose ou misturas destes compostos<sup>19,32,33</sup>.

Um dos aspectos fundamentais da redução química de corantes sulfurosos é a utilização de redutores com enxofre. A aplicação destes produtos, em excesso, de modo a permitir a completa redução do corante e evitar a reoxidação do mesmo durante o processo de tingimento conduz, posteriormente, a um elevado teor em sulfuretos nos efluentes de tinturaria, provocando sérios problemas ambientais. Devido à elevada concentração e oxidação irreversível do redutor, os banhos residuais apresentam uma quantidade

considerável de produto, dificultando a sua reutilização e agravando as características associadas a este tipo de efluentes.

De um modo geral, os corantes sulfurosos são aplicados em concentração superior à necessária para o tingimento, principalmente no caso das tonalidades mais escuras, o que conduz a uma considerável quantidade de corante não retida pela fibra. Este corante em excesso surge nos efluentes de tinturaria, podendo corresponder a cerca de 25% do produto introduzido no banho inicial<sup>27,29</sup>.

De modo a minimizar alguns destes problemas, as formulações mais recentes propõem o uso de glucose como agente redutor, conjuntamente com hidróxido ou carbonato de sódio. A acção imediata de uma base numa solução de  $\beta$ -D-Glucose, é convertê-la numa mistura de três açúcares redutores,  $\beta$ -D-Glucose,  $\beta$ -D-Manose e  $\beta$ -D-Frutose, devido aos grupos aldeído ou cetona que apresentam. No caso dos corantes sulfurosos pré-reduzidos, a glucose pode ser utilizada como único agente redutor durante o tingimento, sendo necessária uma temperatura de 90-95°C durante o processo de tingimento<sup>34</sup>.

## **2.5. Redução electroquímica**

### **2.5.1. Noções gerais e definições**

Antes de considerar a situação particular da redução electroquímica, será fundamental referir alguns dos termos, conceitos e convenções vulgarmente utilizados em electroquímica.

#### ***i) Reacção electroquímica***

Uma reacção electroquímica consiste numa transferência de electrões entre uma fase de condução electrónica, eléctrodo, e uma fase de condução iónica, solução. O processo é idêntico ao que ocorre numa reacção química, diferindo na fonte de electrões<sup>35</sup>.

A transferência de carga dá-se na interface de duas fases distintas mas várias outras etapas podem ocorrer durante uma reacção electroquímica, como se indica na *Figura 2.3*.

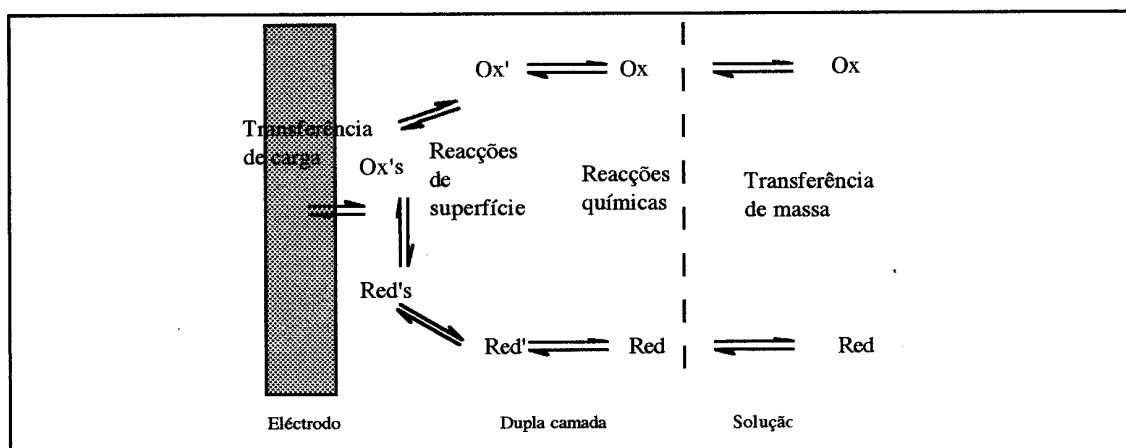


Figura 2.3 -Etapas reaccionais de um processo electroquímico <sup>30</sup>

As reacções de transferência de carga correspondem à fase de transferência de electrões entre a superfície do eléctrodo e a solução e ocorrem na região designada por *dupla camada* .

As reacções de superfície podem ser fenómenos de adsorção ou desadsorção, assim como reacções de formação de novos compostos sobre o eléctrodo. Outras reacções químicas podem ocorrer antes ou depois da transferência electrónica, tais como complexações, troca de protões, entre outras.

Durante as reacções, a transferência de massa consiste no transporte de matéria (reagente e/ou produto) entre o seio da solução e a superfície do eléctrodo e podem ser traduzidas por três tipos de mecanismo:

*Migração* - Deslocamento de iões num campo eléctrico por acção de um gradiente de potencial.

*Difusão* - Deslocamento de matéria por acção de um gradiente de concentração. A reacção electroquímica provoca uma variação na concentração junto ao eléctrodo, estabelecendo uma diferença relativamente ao seio da solução.

*Convecção* - Deslocamento de matéria devido a gradientes de temperatura, pressão ou outros.



## ii) Célula electroquímica

Uma célula electroquímica consiste num dispositivo para o processamento de reacções de oxidação-redução e é constituída por dois eléctrodos mergulhados numa solução condutora. Podem ser considerados dois tipos de células, células galvânicas e células electrolíticas. No primeiro caso, a reacção é espontânea, convertendo energia química em energia eléctrica. No segundo caso, a reacção é provocada e converte energia eléctrica em energia química. De acordo com o objectivo do presente estudo, serão apenas consideradas as células electrolíticas.

Numa célula electrolítica, os eléctrodos encontram-se ligados aos terminais de uma fonte de alimentação, completando-se um circuito eléctrico. No eléctrodo ligado ao pólo negativo, *cátodo*, ocorrem reacções de redução e no eléctrodo positivo, *ânodo*, as reacções de oxidação. Durante este processo de redução e oxidação simultâneas, os mecanismos envolvidos perto de cada eléctrodo são semelhantes aos já indicados na *Figura 2.3*. Contudo, se o produto resultante da reacção catódica migrar para perto do ânodo, pode aí ser destruído por um processo oxidativo. O mesmo se pode verificar no sentido inverso. Para evitar esta situação, utilizam-se células compartimentadas, nas quais os eléctrodos se encontram em compartimentos distintos e separados por uma membrana porosa, que permite a passagem de iões necessária à continuidade da corrente eléctrica, mas impede a mistura das soluções catódica e anódica<sup>36</sup>.

O *eléctrodo de trabalho* é o eléctrodo no qual se dá o processo reactivo em estudo, isto é, o cátodo no caso de reduções e o ânodo, no caso de oxidações. Designa-se por *contra-eléctrodo* ou *eléctrodo auxiliar* aquele que está presente apenas para completar o circuito. O cátodo no caso de oxidações, o ânodo no caso de reduções.

## iii) Potencial de eléctrodo e eléctrodos de referência

De um modo geral, quando se mergulha um eléctrodo numa solução electrolítica, estabelece-se uma diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução. Não é possível medir esta diferença, dado que qualquer contacto eléctrico entre uma solução e um circuito externo constitui, ele próprio, uma segunda interface eléctrodo/solução. Assim, este valor é medido em relação ao potencial de outro eléctrodo, designado por *eléctrodo de referência*.

Segundo convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC de acordo com a designação inglesa, o *potencial de eléctrodo* é definido como a força electromotriz da célula formada pelo eléctrodo em estudo e o *eléctrodo normal de hidrogénio*, ENH, considerado como padrão e ao qual é atribuído o potencial 0,0 Volt a todas as temperaturas<sup>35</sup>.

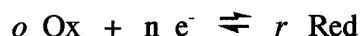
A reacção que serve como referência fundamental ao eléctrodo normal de hidrogénio é a redução do ião hidrogénio a hidrogénio gasoso. Este eléctrodo consiste numa lâmina de platina platinada imersa numa solução de iões hidrogénio, de actividade igual à unidade e saturada com hidrogénio gasoso à pressão de 1 atmosfera<sup>36</sup>. A utilização experimental do ENH como eléctrodo de referência não é prática, sendo substituído pelos designados *eléctrodos de referência secundários*, cujo potencial relativamente ao ENH é rigorosamente conhecido.

Vários eléctrodos podem ser utilizados como eléctrodos de referência secundários, sendo os de maior interesse para este caso particular o eléctrodo saturado de calomelanos, ESC, formado por Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl saturado e o eléctrodo de prata/cloreto de prata, Ag/AgCl, KCl 3M. Têm, à temperatura de 25°C e relativamente ao ENH, o potencial de 0,244 V e 0,207 V, respectivamente<sup>37,38</sup>.

Define-se como *potencial normal de eléctrodo* ou *potencial padrão*, E°, de um sistema de oxidação-redução, a força electromotriz da célula formada pelo eléctrodo em estudo e pelo ENH, sendo a actividade de todos os reagentes e produtos igual à unidade. São conhecidos os potenciais padrão para um grande número de reacções electrónicas, segundo convenção da IUPAC escritas como reduções, constituindo uma *série electroquímica*. Na prática, é vulgar substituir actividades por concentrações, obtendo-se o *potencial formal*, E°, frequentemente utilizado em electroquímica. O potencial formal pode variar significativamente do potencial padrão, devido a reacções secundárias da forma reduzida ou oxidada. Frequentemente, consideram-se valores de E° que são, em geral, utilizados em termos comparativos e são válidos desde que obtidos nas mesmas condições experimentais, que devem ser mencionadas<sup>36</sup>.

**iv) Equação de Nernst**

Se considerarmos o equilíbrio,



o potencial de qualquer eléctrodo,  $E$ , é dado pela *equação 2.1, equação de Nernst* na sua forma generalizada<sup>35,36</sup>.  $E^\circ$  é o potencial normal de eléctrodo,  $R$  a constante dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura absoluta,  $n$  o número de electrões transferidos,  $F$  a constante de Faraday,  $a_{\text{ox}}$  a actividade da forma oxidada,  $a_{\text{red}}$  a actividade da forma reduzida,  $o$  é o número de moles da forma oxidada e  $r$ , o número de moles da forma reduzida.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{ox}})^o}{(a_{\text{red}})^r} \quad (2.1)$$

Considerando que se podem substituir as actividades pelas concentrações,  $\ln$  por  $\log$  e as constantes pelos seus valores à temperatura de 25°C, a equação de Nernst toma a forma da *equação 2.2*

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^o}{[\text{Red}]^r} \quad (2.2)$$

$[\text{Ox}]$  e  $[\text{Red}]$  são, respectivamente, a concentração da forma oxidada e a concentração da forma reduzida.

**v) Sobretensão**

Para que uma interface eléctrodo/solução seja atravessada por uma corrente eléctrica, é necessário um potencial de eléctrodo superior ao correspondente ao equilíbrio

teórico. A diferença entre o potencial aplicado e o seu valor teórico designa-se por *sobretensão*,  $\eta$ ,<sup>39,40</sup>. Numa célula electrolítica, este valor corresponde ao potencial que origina a corrente eléctrica. Quer os processos anódicos, quer catódicos apresentam uma sobretensão, que depende de diferentes factores como concentração, libertação de gases e material de eléctrodo. Vulgarmente, a sobretensão devida ao material de eléctrodo constitui um fenómeno de grande interesse prático, permitindo seleccionar o eléctrodo de trabalho mais adequado ao estudo de determinado sistema electroquímico.

Para uma mesma reacção electroquímica existem diferentes valores de sobretensão, de acordo com o material dos eléctrodos utilizados. É o caso, por exemplo, da formação de hidrogénio, oxigénio e cloro gasosos. No caso específico da redução electroquímica, é de particular interesse a sobretensão à reacção de formação de hidrogénio. Este processo pode tornar-se mais evidente do que qualquer outra redução que ocorra no mesmo intervalo de potencial. De modo a evitar esta situação, o material de eléctrodo a utilizar no estudo de processos catódicos deverá, sempre que possível, ser seleccionado de entre os que apresentem maior sobretensão à libertação de hidrogénio.

Contudo, o pH do meio é outro factor fundamental que pode influenciar o valor de sobretensão. Assim, estes valores devem ser referenciados com indicação do meio em que são aplicáveis. Como exemplo indicam-se, na *Tabela 2.1*, os valores de sobretensão à formação de hidrogénio para vários materiais de eléctrodo, em solução diluída de ácido sulfúrico.

*Tabela 2.1 -Sobretensão à libertação de hidrogénio em solução de ácido sulfúrico diluído e em vários materiais de eléctrodo*<sup>35</sup>

Material	$\eta$ (Volt, referência ENH)
Hg	- 0,780
Zn	- 0,700
Sn	- 0,530
Cu	- 0,230
Ni	- 0,210
Pt	- 0,100
Pt (platinada)	- 0,005

#### vi) *Curvas intensidade de corrente - potencial*

A informação electroquímica pode ser apresentada através de um registo gráfico da intensidade da corrente em função do potencial do eléctrodo de trabalho, designado *voltamograma*. Duas convenções podem ser consideradas para a apresentação de resultados electroquímicos sob a forma de voltamogramas. Segundo a convenção mais tradicional<sup>36</sup>, colocam-se à direita da origem do sistema de eixos, os potenciais que são negativos relativamente ao eléctrodo de referência. À esquerda, os potenciais positivos. As correntes catódicas, correspondentes à redução, são consideradas positivas e colocadas acima da origem do sistema, enquanto que as correntes anódicas, negativas, se representam abaixo da mesma.

Na convenção alternativa, cada vez mais adoptada<sup>41</sup>, consideram-se negativas as correntes catódicas e positivas as anódicas, sendo a representação axial a contrária da referida anteriormente. Assim, voltamogramas de processos de redução são obtidos por variação de potencial da direita para a esquerda, isto é, no sentido dos valores negativos. Inversamente, os voltamogramas referentes a oxidações são resultantes da variação de potencial da esquerda para a direita, resultando correntes anódicas positivas, colocadas acima da origem do sistema de eixos. Este ponto, o ponto zero, não é significativo para a determinação dos processos, isto é, reduções podem ocorrer a potenciais positivos enquanto que oxidações podem verificar-se a potenciais negativos.

Qualquer uma destas convenções pode ser utilizada, sendo indispensável a correcta legendagem dos eixos, de modo a evitar a interpretação incorrecta dos voltamogramas. No trabalho apresentado, foi adoptada a segunda convenção referida.

#### 2.5.2. *Redução electroquímica directa e redução electroquímica indirecta*

A redução electroquímica pode ocorrer de duas formas distintas, nomeadamente, por processo directo e por processo indirecto. No primeiro caso, a transferência electrónica dá-se entre o eléctrodo e a espécie a reduzir. No processo indirecto, a transferência verifica-se entre o eléctrodo e um intermediário, o *sistema mediador redox* ou *mediador*. Este intermediário, sendo reversível, tende a oxidar-se após a redução no eléctrodo, reduzindo a espécie em solução. Nas *Figuras 2.4 e 2.5* representam-se, esquematicamente, estes dois processos.

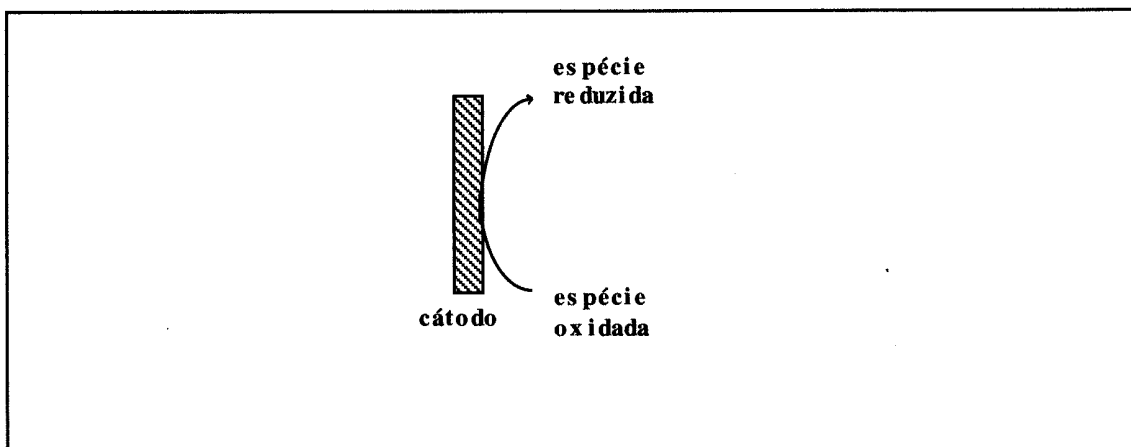


Figura 2.4 - Representação esquemática de um processo de redução electroquímica directa

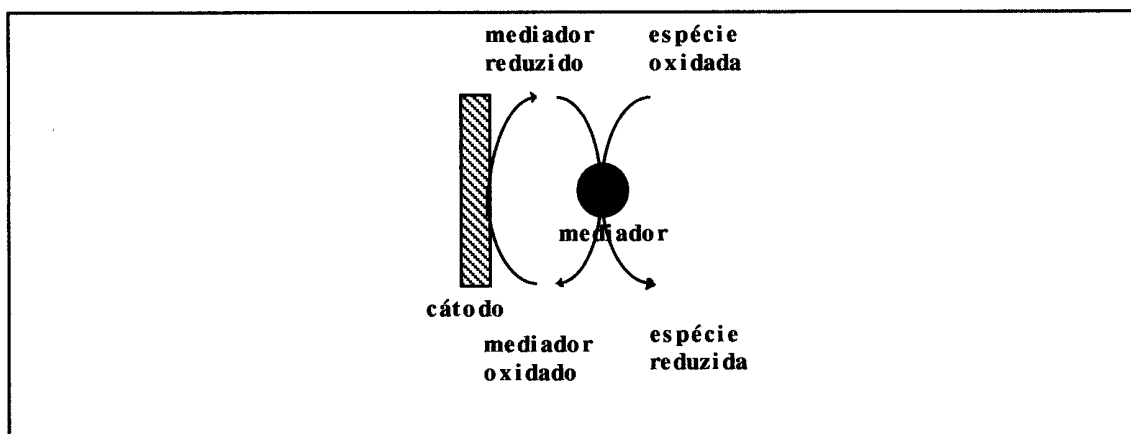


Figura 2.5 - Representação esquemática de um processo de redução electroquímica indirecta

A regeneração electroquímica do mediador permite manter a sua acção de forma contínua, desde que o sistema seja adequado à reacção em estudo e não participe em reacções secundárias.

A síntese orgânica é um dos domínios de aplicação de sistemas mediadores. É o caso da síntese da antraquinona a partir do antraceno<sup>42</sup>, com o par  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$  e da síntese da hidroquinona a partir da oxidação do benzeno, onde é utilizado o par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$  como mediador<sup>43</sup>. No caso particular da redução de corantes, outras características dos sistemas mediadores devem também ser consideradas, como se referirá posteriormente. Nesta área, alguns estudos têm sido apresentados, relacionando-se quer com o processo directo de redução de corantes, quer com o processo indirecto.

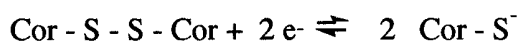
### 2.5.3. Redução electroquímica directa de corantes sulfurosos

Resultados experimentais obtidos em ensaios referenciados na bibliografia<sup>32</sup>, demonstraram que a redução electroquímica directa não parece ser o processo mais adequado à aplicação de corantes sulfurosos. Na prática, não é conseguida a efectiva redução do corante. Quando ocorre, a reacção no eléctrodo é extremamente lenta e as moléculas de corante, reduzidas desta forma, são imediatamente re-oxidadas pelo oxigénio atmosférico dissolvido na solução. Para garantir a estabilidade da forma reduzida, é indispensável a adição de um agente redutor ao banho de tingimento.

### 2.5.4. Redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos

#### 2.5.4.1. Fundamento teórico

A redução electroquímica indirecta do corante ocorre no interior de uma célula electrolítica compartimentada e é precedida da reacção catódica, na qual intervém o par mediador<sup>32</sup>. Este é continuamente reduzido no cátodo, permitindo manter constante o potencial de redução no banho, não sendo necessária a adição de agente redutor para a consequente redução do corante,



Na Figura 2.6 é representado, esquematicamente, este processo electroquímico indirecto.

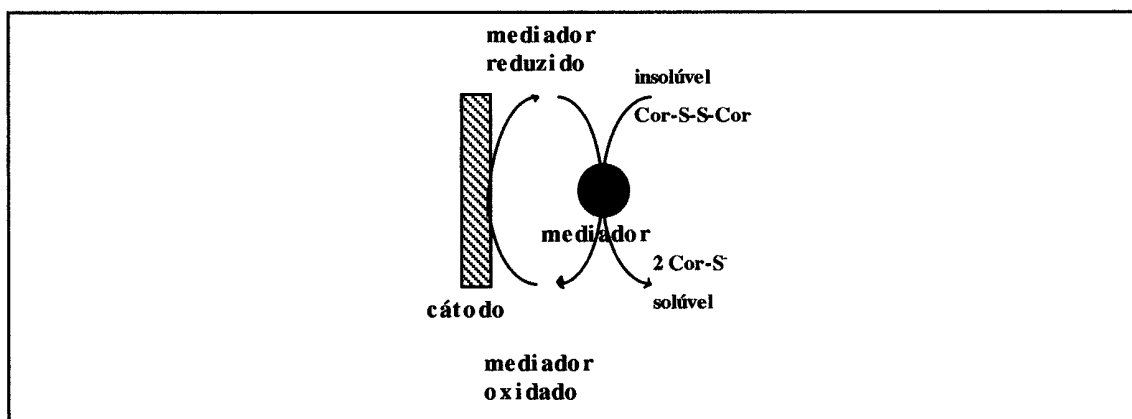


Figura 2.6 - Representação esquemática da redução electroquímica indirecta de um corante sulfuroso<sup>44</sup>

### 2.5.4.2. Sistemas mediadores redox

Além dos pares redox mencionados no ponto 2.5.2, outros sistemas apresentam uma actividade electroquímica adequada à sua utilização como mediadores na redução de substâncias. É o caso dos compostos quinónicos, compostos antraquinónicos, complexos metálicos, entre outros. No entanto, a aplicabilidade de um sistema mediador estará sempre limitada por parâmetros como pH, solvente ou potencial, factores essenciais na sua estabilidade e no grau de reversibilidade.

De modo a poder funcionar como sistema mediador na redução electroquímica indirecta de um corante sulfuroso, um par redox reversível deve apresentar as seguintes características específicas<sup>32</sup>:

- Um potencial formal adequado à redução do corante
- Baixa ou nula perda de actividade durante o processo, de modo a possibilitar um número máximo de ciclos reactivos
- Rápida redução catódica
- Não favorecer reacções secundárias
- Não ter afinidade com a fibra
- Não reagir com o solvente
- Ser solúvel
- Não ser tóxico
- Não ser poluente
- Ter custo reduzido

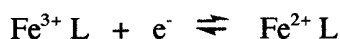
Os sistemas quinónicos, devido à sua importância como mediadores em muitos mecanismos químicos e biológicos<sup>45</sup>, têm sido objecto de estudo por vários investigadores, principalmente no que se refere à sua actividade electroquímica<sup>46,47,48,49</sup> e estabilidade em diversos solventes<sup>50,51,52</sup>. Estes sistemas apresentam elevado grau de reversibilidade, especialmente em solventes orgânicos<sup>52</sup>. Como exemplo pode ser citado o sistema quinona/hidroquinona (1,4-benzoquinona/1,4-dihidroxibenzeno) em meio aquoso, cujo mecanismo redox foi estabelecido em 1952 por Vetter<sup>49</sup>.



Em meio alcalino, a estabilidade destes sistemas pode ser significativamente afectada, podendo observar-se a total perda de reversibilidade, devido à decomposição da forma quinónica a partir de  $\text{pH}=9^{46}$ . Este facto poderá limitar a sua utilização como mediadores na redução de corantes sulfurosos.

Também os sistemas antraquinónicos apresentam elevada reversibilidade<sup>46</sup>. Vários estudos têm sido referenciados e relacionam-se com a aplicação destes sistemas em conjunto com redutores químicos (reforçando a acção destes últimos) ou como mediadores na redução electroquímica de corantes de cuba, indigo e sulfurosos<sup>32,53</sup>. No caso da sua acção como mediador, é referido o facto de os melhores resultados experimentais se obterem no tingimento com corantes sulfurosos<sup>53</sup>, utilizando antraquinonas que são particularmente estáveis em meio fortemente alcalino, embora com alguma perda de reversibilidade<sup>46</sup>.

Relativamente aos complexos metálicos, os estudos referem compostos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e ligandos orgânicos, L, obtendo-se um potencial suficientemente negativo ( $\approx -1087$  mV, referente ao ESC<sup>32</sup>) para a redução de corantes. Considera-se que estes sistemas reversíveis apresentam um equilíbrio do tipo<sup>53</sup>



Os melhores resultados experimentais obtidos com este sistema, relativamente à redução química, parecem corresponder ao tingimento com corantes de cuba<sup>53</sup>.

Relativamente ao trabalho aqui apresentado para apreciação, o estudo referiu-se a cada um dos tipos de sistemas: quinónicos, antraquinónicos e complexos metálicos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  com dois ligandos orgânicos (2,2',2''-trihidróxitrietilamina, trietanolamina ou TEA e sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético ou EDTA). Todas as informações bibliográficas recolhidas e a procura de novos pares redox conduziram a esta selecção prévia, de modo a considerar mediadores que permitissem as condições mais adequadas à redução do corante sulfuroso em estudo.

### 2.5.4.3. Estudo de um sistema mediador por voltametria cíclica

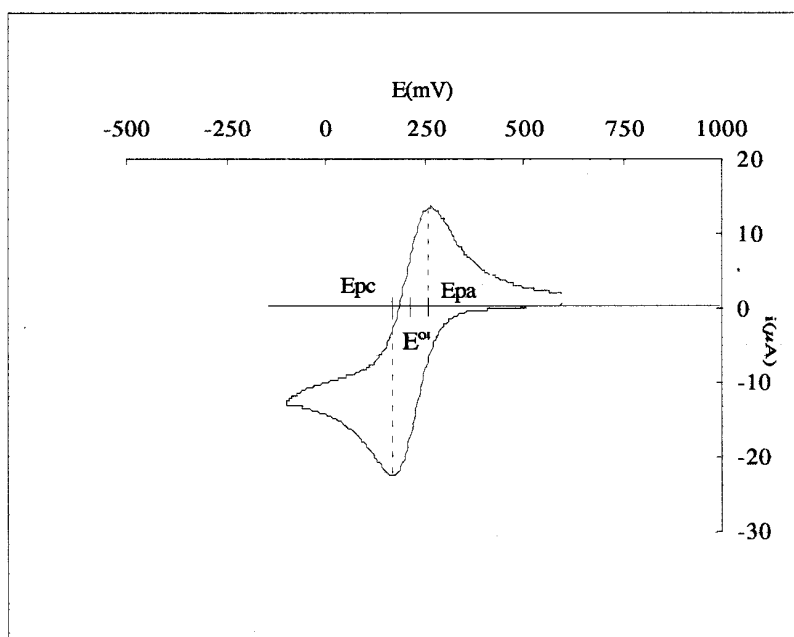
Um aspecto fundamental na redução electroquímica indirecta de uma determinada substância é a selecção e estudo do par redox reversível mais adequado. A análise do sistema mediador e da sua reversibilidade pode ser efectuada através da *voltametria cíclica*, técnica electroquímica frequentemente aplicada na detecção de sistemas redox e interpretação dos mecanismos envolvidos<sup>54</sup>.

A técnica de voltametria cíclica foi referida pela primeira vez em 1938 e descrita teoricamente por Randles e Sevcik em 1948<sup>55</sup>. Consiste na variação do potencial entre dois limites estabelecidos,  $E_1$  e  $E_2$ , a uma velocidade constante,  $v$ , medindo-se a intensidade da corrente gerada,  $i$ . A variação de potencial é contínua e efectuada nos sentidos directo e inverso. Isto é, realiza-se um primeiro *varrimento* de  $E_1$  a  $E_2$ , seguido de outro de  $E_2$  a  $E_1$ , completando-se um ciclo uma ou mais vezes. Nas últimas décadas, a voltametria cíclica tem sido cada vez mais utilizada sendo, frequentemente, o primeiro passo no estudo de um novo sistema electroquímico, permitindo obter informação sobre a presença de espécies electroactivas em solução ou na superfície do eléctrodo de trabalho.

Num estudo por voltametria cíclica é necessário um dispositivo experimental composto por uma célula de vidro, um eléctrodo de trabalho, um eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de referência, imersos no electrólito. A célula deverá ser hermeticamente fechada, sem agitação e com possibilidade de saturação com um gás inerte, se necessário. O potencial no eléctrodo de trabalho é controlado através de um potencióstato. Um gerador de ondas permite a obtenção do tipo de onda mais adequado, neste caso, de forma triangular. O registo da intensidade da corrente em função do potencial pode ser obtido através do sistema informático.

Com um sistema redox reversível obtém-se um voltamograma semelhante ao apresentado na *Figura 2.7*.

Trata-se, concretamente, do sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  em KCl, com eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, como referência o eléctrodo saturado de calomelanos e velocidade de varrimento de potencial igual a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .



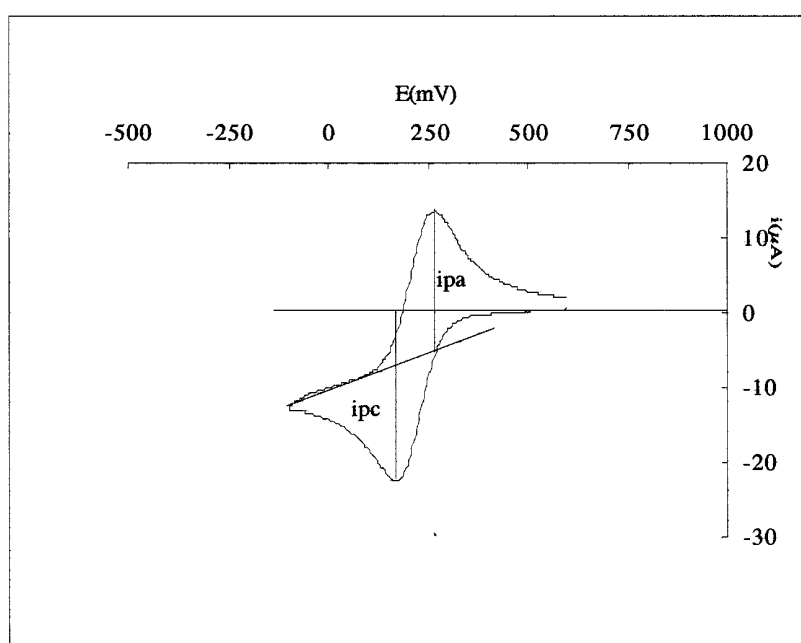
**Figura 2.7** - Voltamograma cíclico de um sistema redox reversível -  $K_3[Fe(CN)_6]$  em KCl (em carbono vítreo, referência eléctrodo saturado de calomelanos,  $v=20\text{ mVs}^{-1}$ )

Ao diminuir o potencial a partir da região onde a espécie oxidada é estável, flui uma corrente catódica à medida que o potencial se aproxima do valor  $E^\circ$  ( ou  $E^\circ$ ) para o par redox. A corrente continua a aumentar à medida que o potencial diminui, até que a velocidade de consumo da forma oxidada no eléctrodo tenha um valor tal, que o transporte a partir do seio da solução não é suficiente para manter a mesma concentração na superfície do eléctrodo. À medida que o potencial ultrapassa o valor de  $E^\circ$  ( ou  $E^\circ$ ), a concentração da forma oxidada perto do eléctrodo quase atinge o valor zero, o transporte desta espécie a partir do seio da solução atinge a velocidade máxima (em solução não agitada), diminuindo em seguida. Assim, a intensidade da corrente atinge um valor máximo, após o que diminui novamente. No varrimento de potencial efectuado no sentido inverso, repete-se esta sequência de acontecimentos, agora para a oxidação da forma reduzida, gerada electroquimicamente e que predomina na região perto do eléctrodo.

Deste modo, uma espécie electroquimicamente activa apresentará um máximo de intensidade de corrente, catódico ou anódico, ao valor de potencial correspondente à reacção em estudo. Por outro lado, um par redox reversível apresentará um pico catódico e um pico anódico, um em cada sentido do varrimento, a valores de potencial próximos e que o caracterizam.

A situação descrita anteriormente só é válida para soluções não agitadas e durante curtos intervalos de tempo. Para longos períodos, podem surgir processos de convecção devido a gradientes térmicos, diminuindo a resolução dos picos.

Parâmetros importantes de um voltamograma cíclico são a intensidade do pico catódico e do pico anódico,  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$ , respectivamente, o potencial a que cada máximo ocorre,  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  e o módulo da diferença entre eles,  $\Delta E$ . Os valores de  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  podem ser determinados da forma indicada na *Figura 2.8*, através do estabelecimento da linha de base em cada sentido de varrimento de potencial.



*Figura 2.8 -Determinação da intensidade dos picos catódico e anódico*

A identificação de um par electroquimicamente reversível, a partir do seu voltamograma cíclico, pode ser efectuada através do módulo da diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico, definidos pela equação de Nernst e considerando uma transferência de  $n$  electrões à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , como se apresenta na *equação 2.3*<sup>41</sup>,

$$|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}| \approx \frac{0,057}{n} \quad (\text{Volt}) \quad (2.3)$$

Assim, um par redox reversível correspondente a uma reacção electroquímica com transferência de um electrão, deverá apresentar uma separação de picos de, aproximadamente, 57 mV. No entanto, este valor nem sempre é observado na prática, devido a factores externos como resistência da solução e material do eléctrodo de trabalho. Outros critérios estabelecem, também, a reversibilidade de um par redox, além do valor de  $\Delta E$ <sup>39,54</sup>:

-  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  dependem da velocidade de varrimento de potencial, sendo funções lineares de  $\sqrt{v}$ , traduzidas por rectas que passam pela origem.

-  $E_p$  e, conseqüentemente,  $\Delta E$  são independentes da velocidade de varrimento,  $v$ . Mas, por vezes, para valores elevados de  $v$  observa-se o aumento de  $\Delta E$ , devido à possibilidade de perda de reversibilidade do par redox. Uma das causas principais poderá relacionar-se com a queda óhmica devida à resistência eléctrica da solução<sup>55</sup>,  $R_s$ , principalmente se não existir um electrólito de suporte que facilite a condução da corrente eléctrica. O verdadeiro valor do potencial do eléctrodo de trabalho,  $E$ , será diferente do aplicado pelo potencióstato,  $E_{aplicado}$  e dado pela equação 2.4, onde  $i_p$  corresponde à intensidade do pico,

$$E = E_{aplicado} + i_p R_s \quad (2.4)$$

Sendo a intensidade do pico,  $i_p$ , proporcional a  $\sqrt{v}$ , a queda óhmica aumenta com a velocidade de varrimento de potencial, aumentando o valor de  $\Delta E$ . Um segundo factor que pode influenciar o valor de  $\Delta E$ , é a constante de velocidade da transferência electrónica, isto é, uma diminuição na velocidade a que ocorre essa transferência pode traduzir-se num aumento da separação dos picos. Todos estes factos conduzem, frequentemente, à afirmação de que o conceito de reversibilidade de um par redox pode ser, de certo modo, arbitrário<sup>54</sup>.

-Na ausência de outras reacções além da electródica, a relação entre a intensidade do pico catódico e a intensidade do pico anódico é igual à unidade ( $i_{pc}/i_{pa}=1$ ) e independente da velocidade de varrimento de potencial. No entanto, esta relação pode ser significativamente influenciada por reacções químicas que se possam verificar antes ou depois da transferência electrónica. Frequentemente, a diminuição de reversibilidade pode traduzir-se por uma diminuição de  $i_p$  no varrimento inverso.

Também o potencial formal de eléctrodo,  $E^{\circ}$ , pode ser determinado através do voltamograma cíclico de um par redox, sendo dado pelo valor médio da diferença entre os potenciais  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ <sup>54</sup>, como se indica na equação 2.5

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.5)$$

Considerando as características da voltametria cíclica, podemos concluir que se trata de uma técnica analítica importante no estudo de sistemas redox, permitindo obter informação relevante, principalmente no caso de comprovada reversibilidade. Será, por esta razão, uma das referências principais no estudo do par redox seleccionado para sistema mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

*Capítulo 3*

---

***QUANTIFICAÇÃO DE CORANTES SULFUROSOS***

---

---

**Resumo**

---

*O Capítulo 3, designado **Quantificação de corantes sulfurosos**, inicia-se com uma referência geral à quantificação de substâncias e métodos analíticos. Seguidamente, é mencionado o caso particular da análise quantitativa de corantes nos banhos de tingimento. São indicados os principais métodos utilizados na quantificação de corantes de baixa solubilidade em água, nomeadamente, corantes sulfurosos.*



### 3.1. Quantificação de substâncias e métodos analíticos

A maioria das principais técnicas analíticas tem como base a espectroscopia, cromatografia ou electroquímica, e a elas está associado um elevado número de métodos analíticos, qualitativos e quantitativos. Define-se como *técnica analítica*, um fenómeno científico fundamental, comprovativamente útil à obtenção de informação sobre a composição das substâncias e um *método analítico*, como uma aplicação específica de uma técnica, com o objectivo de resolver um problema analítico<sup>56</sup>.

No estabelecimento de um método analítico, especialmente de um método analítico quantitativo, vários factores devem ser considerados:

- Fundamento teórico envolvido na técnica analítica e que permite o estabelecimento do método
- Vantagens e limitações do método, principalmente, no que se refere a amostragem, rigor, precisão, limites de detecção e intervalo de concentração
- Aplicabilidade do método e, se necessário, instrumentação
- Interferências registadas na aplicação do método
- Comparação do método com outros anteriormente estabelecidos

Deve ser considerada uma forma de padronização, de modo a assegurar a correcta utilização do método. Várias práticas podem ser aplicadas, como curva de calibração, adição padrão, comparação com padrões externos, entre outras. Os resultados experimentais obtidos devem ser tratados estatisticamente, através de análise de regressão, limites de confiança, testes de significância, curvas de distribuição, por exemplo.

Domínios preferenciais de aplicação de novos métodos analíticos serão, certamente, aqueles em que os processos habituais se mostrem significativamente insuficientes. Pode ser o caso, por exemplo, do tingimento de fibras têxteis. Um dos aspectos fundamentais a considerar no tingimento, é o controlo de todos os factores que podem influenciar o processo. De entre estes, o estabelecimento de um valor correcto para a concentração inicial de corante no banho e o seu controlo efectivo durante toda a fase de tingimento, são fundamentais para uma optimização do resultado final.

Um método considerado como padrão para controlar o processo de tingimento consiste na medida da reflectância dos materiais, após tingimento. Uma percentagem de todos os produtos têxteis, cerca de 5%<sup>57</sup>, necessita de um segundo tingimento para corrigir

defeitos provocados por quantidades inadequadas de corante. Deste modo, esta técnica não é a mais adequada ao controlo do processo de tingimento, sendo mais conveniente a análise directa dos banhos durante o tingimento, permitindo seguir a variação da concentração de corante .

Tradicionalmente, utilizam-se métodos espectrofotométricos na análise directa dos banhos de tingimento que, contudo, podem apresentar algumas dificuldades na sua aplicação. Estes métodos baseiam-se na absorção de radiação, pelas moléculas, a determinados comprimentos de onda. A absorvância,  $A$  , é directamente proporcional à concentração da substância em solução,  $c$ , sendo a relação entre estes parâmetros dada pela *lei de Lambert-Beer*, representada na *equação 3.1*<sup>56</sup>, onde  $\epsilon$  é a absorvidade da substância e  $l$  o percurso óptico, isto é, percurso percorrido pela luz no meio em análise,

$$A = \epsilon l c \quad (3.1)$$

A absorvância varia linearmente com concentração, mas podem ser observados desvios a esta relação e, conseqüentemente, à lei de Lambert - Beer, devido a diversos factores. É o caso de mal funcionamento ou defeitos de equipamento e acessórios, utilização de radiação de comprimento de onda não adequado, absorção por parte do solvente, valor de concentração fora do intervalo permitido, características da substância a dosear não compatíveis com uma análise espectrofotométrica. Estes desvios podem surgir no caso da determinação da concentração de corantes sulfurosos ou de cuba, nos quais se inclui o indigo, em que as dificuldades de aplicação directa dos métodos espectrofotométricos são acrescidas, pois a forma tradicionalmente comercializada destes corantes é pouco ou nada solúvel em água. Por outro lado, a formação de agregados moleculares e a elevada concentração em que estes compostos são utilizados<sup>57,58</sup>, podem constituir causas adicionais para o aparecimento de desvios à lei de Lambert - Beer.

Associado à produção de um tecido de características particulares, o "denim", o indigo é um dos corantes mais estudados, sobretudo no que se refere ao seu comportamento no banho e controlo da concentração<sup>32,59,60</sup>. Desde há pouco mais de uma década assiste-se, contudo, ao aumento da utilização dos corantes sulfurosos como alternativa ao indigo, no tingimento do "denim"<sup>61,62</sup>, quer devido a tendências de moda quer por razões económicas. Este facto, acrescido ao de que estes corantes sempre foram os

preferidos para a obtenção do preto em fibras celulósicas, tornam premente o estabelecimento de um método que permita o controlo da concentração de corantes sulfurosos nos banhos de tingimento.

### ***3.2. Métodos de análise de soluções de substâncias de baixa solubilidade em água***

Vários métodos têm sido referenciados para a análise de substâncias de baixa solubilidade em água, nomeadamente, para o caso dos corantes de cuba e, em particular, o indigo. São utilizados quer na determinação da concentração no banho<sup>60</sup> quer no controlo da redução do corante<sup>32,59,60</sup>, assim como na quantificação do corante recuperado após tingimento<sup>63</sup>.

No caso específico dos corantes sulfurosos, são poucos os estudos que referem métodos de análise quantitativa. Alguns são adaptados dos casos anteriores, outros requerem condições experimentais que se afastam, consideravelmente, das que se observam durante o tingimento<sup>32,59,60</sup>. Por outro lado, na indústria, a análise dos banhos de tingimento e o controlo da concentração de corantes sulfurosos é feito, frequentemente, de uma forma empírica.

De uma forma geral, os métodos referenciados podem ser divididos em dois grupos principais, métodos espectrofotométricos e métodos potenciométricos.

#### ***3.2.1. Métodos espectrofotométricos***

As diversas técnicas espectrofotométricas aplicadas à quantificação de corantes de baixa solubilidade em água podem, de um modo geral e resumidamente, ser englobadas em quatro classes, investigadas e referidas para o caso do indigo por Bechtold, Gutierrez e Baumgarte<sup>60,64,65</sup>, mas que podem ser adaptadas ao caso de corantes sulfurosos:

##### ***i) Determinação da concentração da forma oxidada***

A análise espectrofotométrica directa é efectuada à forma oxidada do corante, que se encontra sob a forma de uma suspensão aquosa. Contrariamente ao que acontece numa

solução verdadeira, diversos factores podem influenciar a estabilidade da suspensão, diminuindo o intervalo de tempo durante o qual é possível a reprodutibilidade de resultados<sup>64,65</sup>. Por outro lado, existem restrições à aplicação da lei de Lambert - Beer, dado que o corante se encontra sob a forma de suspensão aquosa. Estes factos reduzem a possibilidade de aplicação sistemática do método.

### *ii) Determinação da concentração da forma reduzida (forma leuco)*

Neste caso, o corante é reduzido por acção de um redutor químico, como o hidrossulfito de sódio e a sua forma leuco, solúvel em solução aquosa alcalina, analisada por espectrofotometria directa. Trata-se de um método que, em princípio, seria de mais fácil aplicação que o anterior. Contudo, a reduzida estabilidade destas soluções, devido à incompleta redução do corante, provoca sensíveis alterações nos valores de absorvância<sup>64,65</sup>.

Outro método de análise da forma reduzida baseia-se na acção de complexos metálicos de ligandos orgânicos, como o complexo de Fe<sup>II</sup> e trietanolamina<sup>60</sup>. Este composto apresenta um elevado poder redutor à temperatura ambiente, conduzindo a soluções de elevada estabilidade e durante consideráveis períodos de tempo. Contudo, a aplicação do método implica uma série de processos de diluição do banho de tingimento na solução redutora, assim como aplicação preferencial a baixas concentrações.

### *iii) Adição de solventes*

Alguns trabalhos referem a adição de solventes com o objectivo de aumentar a solubilidade da forma oxidada do corante e a estabilidade da solução resultante<sup>64,65</sup>. É referido o caso do indigo, dissolvido numa mistura de água/piridina à ebulição, sendo a medição espectrofotométrica efectuada de imediato, a temperatura elevada para evitar a precipitação do corante. Tal como nos métodos anteriores, também neste caso se observa alteração nos valores de absorvância, devido à diminuição da estabilidade das soluções a temperaturas inferiores à ebulição. Este facto tem determinado a reduzida aplicação do método.

**iv) Modificação química de corantes**

Estes métodos baseiam-se na modificação da estrutura dos corantes sulfurosos e de cuba, aumentando a sua solubilidade em água. Por tratamento com ácido sulfúrico, são introduzidos grupos funcionais que facilitam a solubilização dos produtos, cujas soluções são analisadas directamente<sup>64</sup>.

**v) Método de fotoacústica directa com impulsos**

É um método recente proposto por Schlober, variante da espectroscopia de absorção e aplicado à determinação da concentração de corantes em banhos de tingimento<sup>66</sup>. A luz, sob a forma de *flash*, incide na solução provocando uma expansão de volume por efeito térmico. Este estado de tensão transmite-se na fase líquida segundo uma onda de pressão. As variações são detectadas num sensor de pressão e convertidas em sinal eléctrico. Esta é uma técnica de recente aplicação e de condições experimentais complexas, sendo necessário uma fonte laser a partir de concentração de corante de 4,00 gL<sup>-1</sup>.

**3.2.2. Métodos potenciométricos**

Tal como os métodos espectrofotométricos, os métodos potenciométricos podem ser usados na determinação quantitativa de substâncias. Concretamente no caso dos corantes, podem ser aplicados quer na determinação da concentração de corante nos banhos, quer no controlo da redução do mesmo.

Para a quantificação de corantes sulfurosos é referenciada, por Nowack, a titulação potenciométrica com hidrazina, sob atmosfera de argón, que permite seguir a redução do corante em meio alcalino e determinar a sua concentração<sup>63</sup>. Este método requer condições específicas, tais como atmosfera inerte e temperatura de 60°C, que são requisitos indispensáveis à efectiva redução do corante, evitando a re-oxidação. No entanto, tais requisitos podem reduzir a aplicabilidade de um tal método na quantificação de corantes.

De todos os métodos referenciados, os métodos espectrofotométricos são os que apresentam, actualmente, uma maior aplicação na determinação quantitativa de corantes. Não constituem, contudo, a melhor opção para corantes sulfurosos dadas as características destes compostos.

*Parte Experimental*

*Capítulo 4*

---

***ESTUDO DE MEDIADORES REDOX***

---

---

**Resumo**

---

*No Capítulo 4, designado Estudo de mediadores redox, é apresentado o estudo por voltametria cíclica de três tipos de sistemas redox. Consideraram-se sistemas do tipo quinóico, antraquinóico e complexos metálicos com ligandos orgânicos. Os resultados obtidos permitiram seleccionar o sistema mediador mais adequado à redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.*



#### 4.1. Introdução

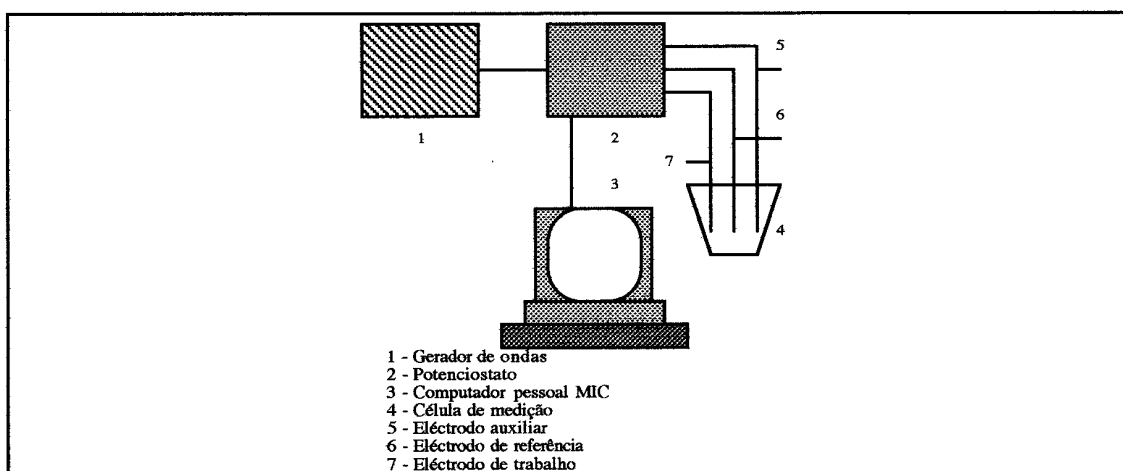
Este capítulo refere-se ao estudo, por voltametria cíclica, de pares redox reversíveis com o objectivo da sua utilização como sistemas mediadores na redução electroquímica indirecta do corante sulfuroso C.I. Leuco Sulphur Black 1. Como mencionado no Capítulo 2, informações bibliográficas<sup>32,44,46,53</sup> e a procura de novos pares redox conduziram a uma selecção prévia de três tipos de sistemas:

- Quinónicos (1,4-benzoquinona e quinidrona)
- Antraquinónico (2-etilantraquinona)
- Complexos metálicos com ligandos orgânicos (complexos de Fe<sup>III</sup> e de Cu<sup>II</sup> com 2,2',2''-trihidroxitrietilamina e com sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético)

#### 4.2. Condições experimentais dos ensaios de voltametria cíclica

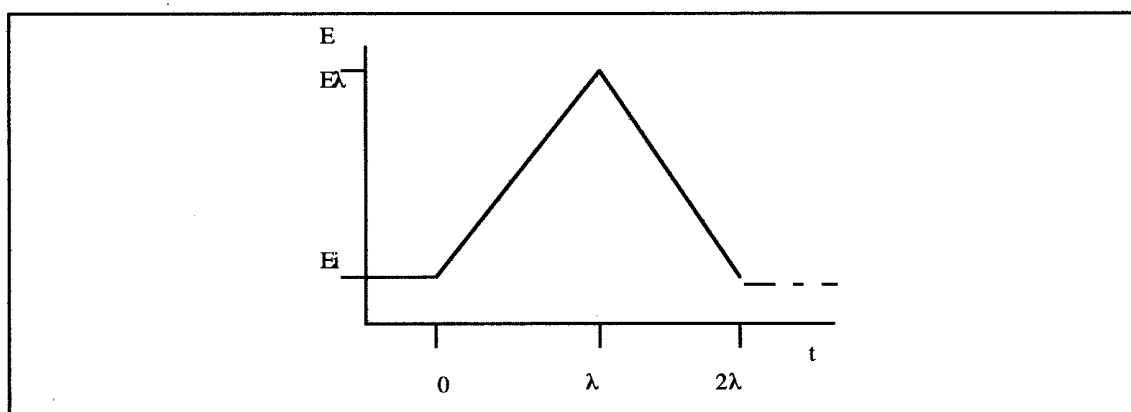
##### 4.2.1. Equipamento

Os ensaios de voltametria cíclica realizaram-se no dispositivo experimental cuja montagem se esquematiza na *Figura 4.1*. Consistia num conjunto formado por um gerador de ondas da marca HI-TEK, modelo PPR 1, e um potenciostato da marca HI-TEK, modelo DT 2101, ao qual se ligou a célula de medição e um computador pessoal MIC, com placa de aquisição de dados através do programa informático Picolog. Em todos os ensaios efectuados, a aquisição dos valores experimentais foi feita com um intervalo de 4 mV, obtendo-se 250 pontos por Volt.



*Figura 4.1 - Montagem experimental usada nos ensaios de voltametria cíclica*

O gerador de ondas foi programado de modo a produzir um sinal com as características adequadas à análise por voltametria cíclica, obtendo-se um perfil de potencial idêntico ao representado na *Figura 4.2*. No esquema apresentado,  $E_i$  corresponde ao valor de potencial no início do varrimento,  $E_\lambda$  ao potencial de inversão do sentido do varrimento, verificada no instante  $\lambda$ .



*Figura 4.2 -Perfil de potencial aplicado nos ensaios de voltametria cíclica*

#### 4.2.2. Célula de medição

Para os ensaios de voltametria cíclica foi utilizada uma célula da marca Amel, modelo 494, com as seguintes características: não compartimentada, composta por copo de pyrex de 70,00 mL, tampa com suporte para eléctrodos, sistema de entrada e saída de gases de desoxigenação, suporte para capilares. Conjuntamente com esta célula, utilizaram-se três eléctrodos: eléctrodo de trabalho, eléctrodo auxiliar e eléctrodo de referência.

#### 4.2.3. Eléctrodos

Em cada um dos ensaios de voltametria cíclica utilizou-se o seguinte conjunto de eléctrodos:

- Eléctrodo de trabalho - Eléctrodo em carbono vítreo, formado por uma superfície circular de diâmetro 3 mm, marca Metrohm, referência nº 60804010
- Eléctrodo auxiliar - Eléctrodo com ponta de platina, marca Ingold, referência nº 108053117

-Eléctrodo de referência - Eléctrodo saturado de calomelanos, ESC, da marca Ingold, referência nº 103033138

### *i) Material do eléctrodo de trabalho*

Segundo indicação bibliográfica<sup>54</sup>, vários materiais são adequados ao estudo de reacções catódicas, principalmente em valores de potencial muito negativos<sup>67,68</sup>. É o caso do mercúrio, dada a elevada sobretensão do metal à libertação de hidrogénio. A constante renovação da superfície do metal constitui, também, um factor favorável à escolha deste tipo de eléctrodo. No entanto, a impossibilidade de dispôr deste tipo de equipamento no imediato, conduziu à selecção de um outro material para o eléctrodo de trabalho, o carbono vítreo. Resultados obtidos posteriormente, com o sistema mediador seleccionado em eléctrodo de gota de mercúrio (gota suspensa), confirmaram um comportamento semelhante ao obtido em eléctrodo de carbono vítreo.

O carbono, principalmente sob a forma de carbono vítreo, é frequentemente utilizado em voltametria cíclica, devido às excelentes propriedades mecânicas e electroquímicas<sup>54,69</sup>. Dada a ampla zona de potencial em que pode ser utilizado<sup>69</sup>, considerou-se como adequado. No entanto, o intervalo de potencial de trabalho situava-se quase no limite de utilização deste material em meio alcalino (entre 1000 e -1500 mV, com referência ao ESC)<sup>41,70</sup>.

Numa fase posterior, e como será explicado no ponto 5.2, foi necessário adaptar as condições experimentais, reconsiderando a escolha do material do eléctrodo de trabalho, dada a ausência de resultados observada a partir de determinado momento.

### *ii) Limpeza do eléctrodo de trabalho*

Antes de cada ensaio de voltametria cíclica, o eléctrodo de carbono vítreo foi submetido a um procedimento de limpeza, utilizando o conjunto de limpeza da marca Metrohm, referência nº 62802000, constituído por óxido de alumínio ou alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e tecido de polimento 1,0  $\mu\text{m}$ . Após o polimento, o eléctrodo foi lavado com água destilada e seco com papel de filtro.

#### 4.2.4. Condições de análise das soluções

##### i) Agitação

Todos os ensaios de voltametria cíclica foram efectuados em soluções não agitadas.

##### ii) Temperatura

Os ensaios experimentais de voltametria cíclica foram realizados à temperatura de  $25,00 \pm 0,10^\circ\text{C}$ , mantida através de imersão da célula num banho de circulação Lauda, modelo M 20 ( $\pm 0,10^\circ\text{C}$ ).

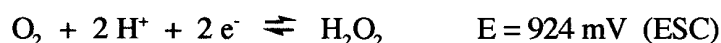
##### iii) Electrólito de suporte

Em análise por voltametria cíclica é fundamental a presença de um electrólito de suporte, cuja função se traduz no aumento da condutibilidade da solução, evitando a queda óhmica no seio da mesma. Neste caso, não foi adicionado electrólito de suporte às soluções em estudo já que, ensaios preliminares, evidenciaram um comportamento idêntico com e sem KCl, electrólito de suporte vulgarmente utilizado. Este facto deve-se, provavelmente, à grande quantidade de NaOH nas soluções em estudo, permitindo uma situação idêntica à conseguida com um electrólito de suporte.

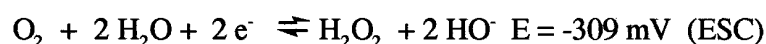
##### iv) Desoxigenação das soluções

A presença de oxigénio nas soluções aquosas pode interferir no estudo de processos catódicos, dada a possibilidade da redução do oxigénio molecular a peróxido de hidrogénio<sup>41,71,72</sup>, tal como indicado nos esquemas seguintes

*em meio ácido,*



*em meio básico,*



Através de resultados experimentais obtidos em ensaios prévios e apresentados nas Figuras A.I.1 e A.I.2 do Anexo I, não foi identificado qualquer processo resultante da presença de oxigénio que interferisse nas reacções catódicas em estudo. A partir deste resultado, todos os ensaios foram efectuados sem desoxigenação das soluções.

#### v) Velocidade de varrimento de potencial

Para cada sistema estudado, efectuou-se um primeiro varrimento de potencial de modo a localizar o intervalo mais adequado. Todos os varrimentos se iniciaram no sentido catódico. Após a identificação do intervalo de potencial, testaram-se vários valores de velocidade de varrimento,  $v$ , estabelecendo-se o valor de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , por ter correspondido à situação de maior definição dos voltamogramas. Todos os voltamogramas apresentados nos pontos seguintes correspondem ao terceiro ciclo de varrimento de potencial.

### 4.2.5. Preparação das soluções

#### i) Reagentes químicos

Na Tabela 4.1 indicam-se os reagentes químicos utilizados no estudo de mediadores redox.

**Tabela 4.1 - Reagentes químicos utilizados no estudo de mediadores redox**

Reagente	Referência <sup>a</sup>
1,4-dihidroxibenzeno, 1,4-benzoquinona ou quinona, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Merck, para síntese
Quinidrona, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Merck, para análise
2-etiltraquinona, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Aldrich Chemical, 97%, para análise
2,2',2''- trihidroxitrietilamina, trietanolamina ou TEA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Merck, para análise
Sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético ou EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba, puro
Sulfato de cobre hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck, para análise
Cloreto de ferro III, $\text{FeCl}_3$	Merck, para análise
Sulfato de ferro III hidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x=5-6$ )	Merck, 80%, para análise
Hidróxido de sódio, $\text{NaOH}$	Merck, para análise
Cloreto de potássio, $\text{KCl}$	Merck, para análise
Hexacianoferrato III de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck, para análise

<sup>a</sup> - Catálogos comerciais

## **ii) Procedimento experimental**

Para a preparação das soluções de 1,4-benzoquinona, quinidrona e 2-etilanttraquinona seguiu-se o procedimento geral indicado, salvo indicação em contrário:

- Dissolução do composto em água destilada
- Dissolução do hidróxido de sódio em água destilada
- Mistura das duas soluções
- Diluição com água destilada até ao volume total
- Filtração da solução preparada, utilizando um sistema de vácuo ligado a um ponto de água e constituído por uma membrana em microfibras de vidro com porosidade 1,2  $\mu\text{m}$ , marca Whatman, referência nº1822047, num conjunto de suporte constituído por um porta-filtros e um kitasato

Para a preparação das soluções de complexos metálicos com ligandos orgânicos seguiu-se o procedimento geral indicado, salvo indicação em contrário:

- Dissolução do sal metálico em água destilada
- Dissolução do complexante e do agente alcalino em água destilada
- Mistura das duas soluções
- Diluição com água destilada até ao volume total
- Agitação da solução resultante durante 2 horas
- Filtração da solução preparada, utilizando um sistema de vácuo ligado a um ponto de água e constituído por uma membrana em microfibras de vidro com porosidade 1,2  $\mu\text{m}$ , marca Whatman, referência nº1822047, num conjunto de suporte constituído por um porta-filtros e um kitasato

As composições aplicadas em cada caso específico, assim como o tempo de agitação seleccionado, resultaram de uma primeira aproximação ou adaptação das condições experimentais indicadas nas referências bibliográficas consideradas<sup>32,44,46,53</sup>.

### 4.3. Mediadores redox estudados

#### 4.3.1. Sistemas quinônicos e antraquinônicos

##### i) Composição da solução em análise

-1,4-benzoquinona  $1,00 \text{ gL}^{-1}$

-NaOH  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

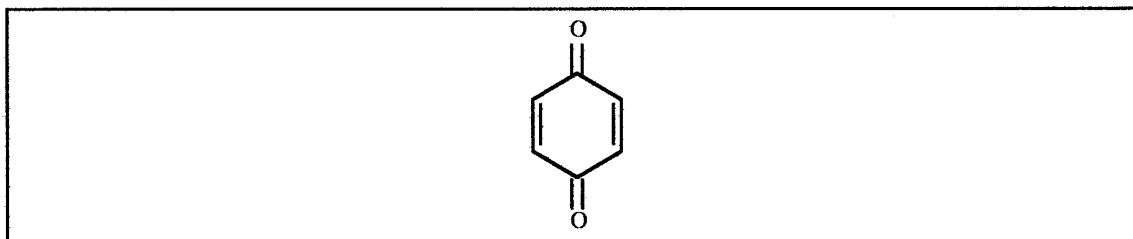


Figura 4.3 -Estrutura da 1,4-benzoquinona

-Quinidrona  $1,00 \text{ gL}^{-1}$

-NaOH  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

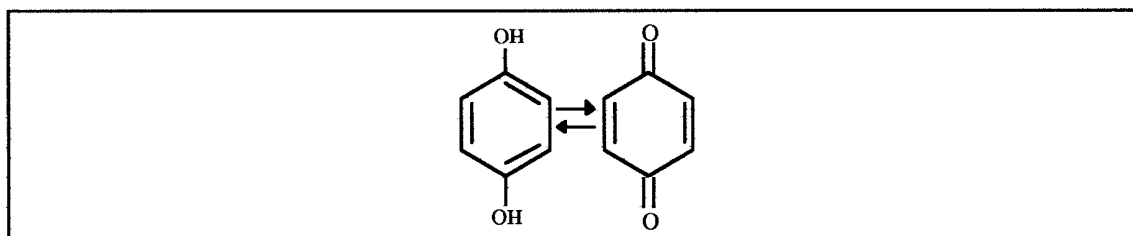


Figura 4.4 -Estrutura da quinidrona

-2-etilantraquinona  $1,00 \text{ gL}^{-1}$

-NaOH  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

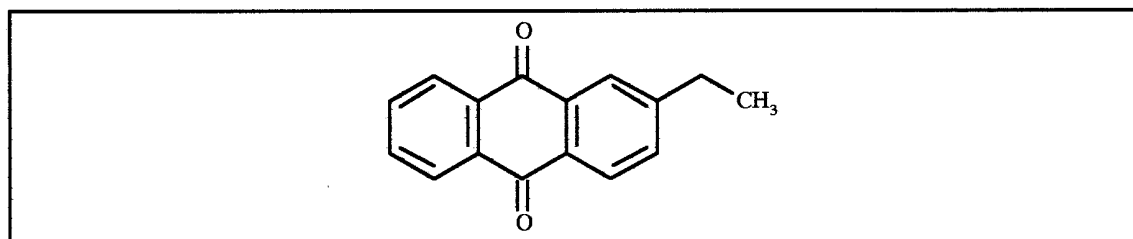


Figura 4.5 -Estrutura da 2-etilantraquinona

## **ii) Resultados**

Os voltamogramas obtidos neste estudo, nas condições descritas em 4.2.4, não serão apresentados neste ponto, sendo representados nas *Figuras A.II.1, A.III.1 e A.IV.1*, dos *Anexos II, III e IV*, respectivamente.

## **iii) Conclusões**

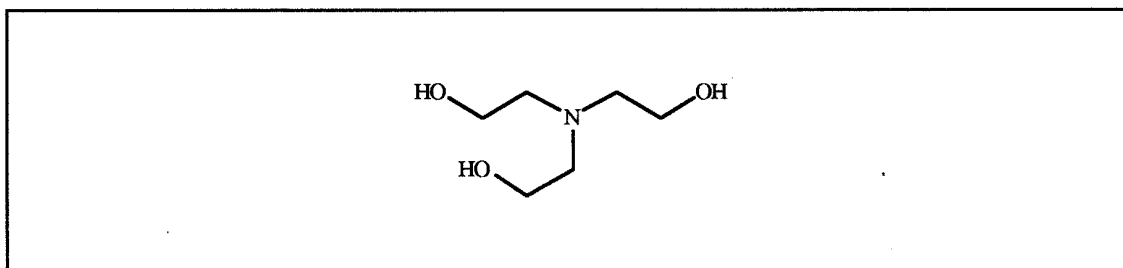
Os voltamogramas obtidos no caso do mediador composto por 1,4-benzoquinona não revelaram a presença de qualquer transferência electrónica reversível, o que confirma os resultados mencionados por Bailey e Ritchie<sup>46</sup>. De facto, a partir de pH=9,00 estes compostos tornam-se instáveis e a valores ainda mais elevados (13,00-14,00), observa-se a perda total de reversibilidade do sistema quinona-hidroquinona. Deste modo, e dado que o pH do meio em estudo se situa neste intervalo (pH=13,40), este par não apresenta as características adequadas à sua utilização como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

No caso do mediador composto por quinidrona, os voltamogramas obtidos também não evidenciaram a presença de qualquer reacção electródica reversível. Este resultado está de acordo com o obtido no caso anterior, dado que a quinidrona é formada por uma mistura de 1,4-benzoquinona e hidroquinona, na proporção de 48 a 52 % de cada componente. Também neste caso se concluiu que o par redox em estudo não apresenta as características adequadas à sua utilização como mediador na redução de corantes, dada a influência do valor do pH do meio na reversibilidade do sistema.

A mesma situação de ausência de transferência electrónica reversível foi observada no caso do mediador formado por 2-etiltraquinona. Além disso, surgiram dificuldades na preparação das soluções, devido à insolubilidade do produto em água à temperatura de 20°C, sendo solúvel em solventes orgânicos como acetona e clorofórmio, o que foi confirmado em ensaios preliminares. Este facto afastou a possibilidade da utilização deste sistema como mediador redox na redução electroquímica de corantes.



### 4.3.2. Complexo Cu-TEA



**Figura 4.6** -Estrutura da TEA

#### *i) Composição da solução em análise*

- CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,75 gL<sup>-1</sup>
- TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>
- NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>

#### *ii) Resultados*

Os voltamogramas obtidos neste estudo não serão apresentados neste ponto, encontrando-se uma das curvas representada na *Figura A.V.1* do *Anexo V*.

#### *iii) Conclusões*

Os voltamogramas obtidos não evidenciavam a existência de transferência electrónica reversível. Além disso, observou-se a deposição de cobre sobre o eléctrodo de trabalho durante o ensaio. Concluiu-se, assim, que o sistema Cu-TEA também não apresentava as características adequadas à sua utilização como mediador na redução electroquímica de corantes sulfurosos.

### 4.3.3. Complexo Fe-EDTA

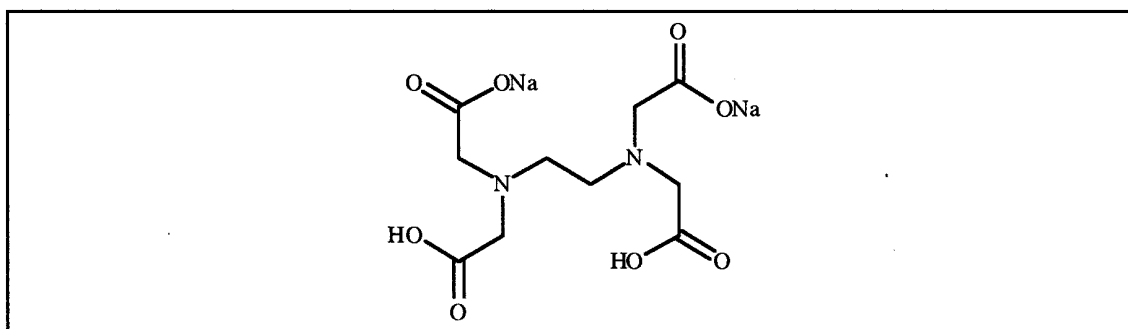


Figura 4.7 -Estrutura do sal dissódico de EDTA

#### i) Composição da solução em análise

-  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $0,75 \text{ gL}^{-1}$

- EDTA  $5,00 \text{ gL}^{-1}$

#### ii) Resultados

O sistema Fe-EDTA permitiu obter, pela primeira vez neste estudo, voltamogramas característicos de um par redox reversível.

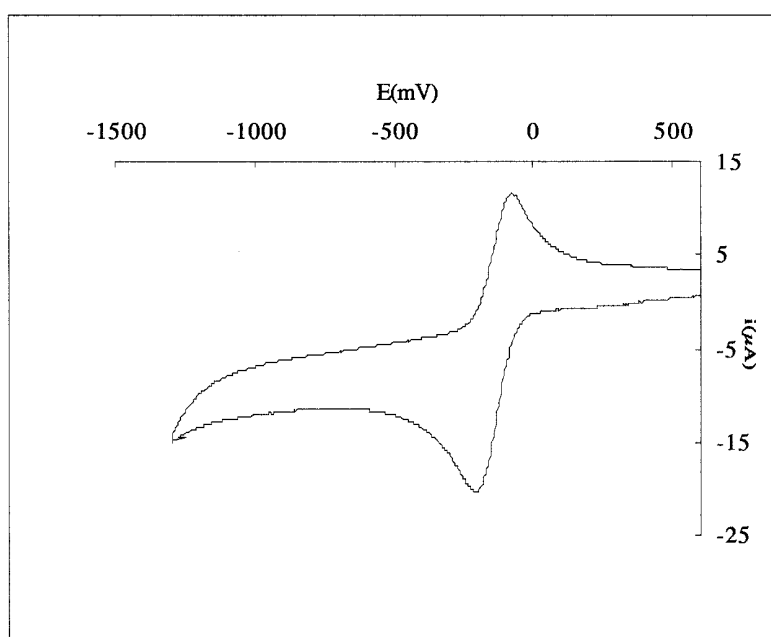


Figura 4.8 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $\text{pH}=3,13$

Aumentando o valor de pH através de adição de NaOH, obtiveram-se resultados como os apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, encontrando-se os restantes voltamogramas representados nas Figuras A.VI.1 a A.VI.3 do Anexo VI.

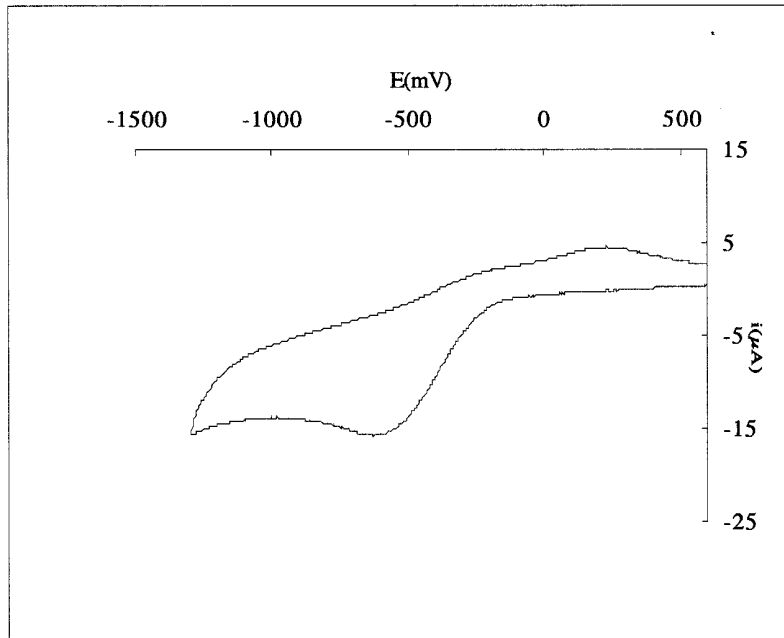


Figura 4.9 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=5,98

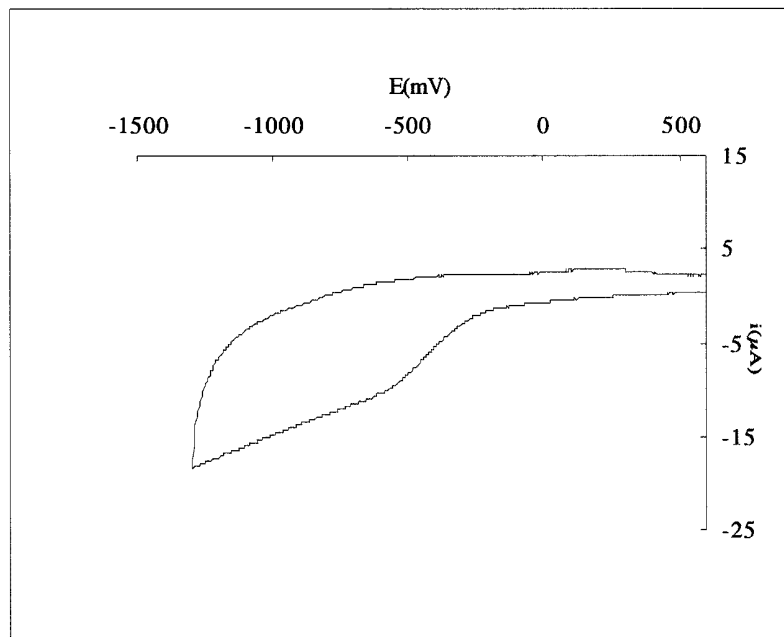
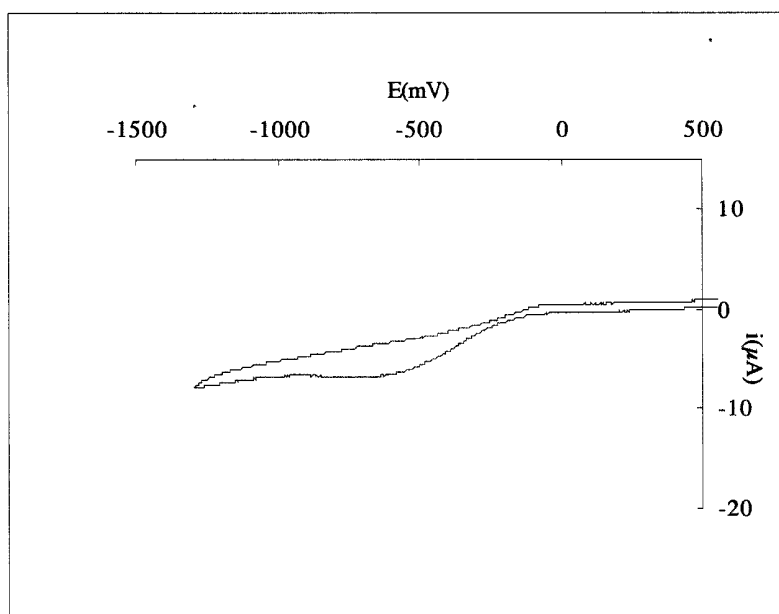


Figura 4.10 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=7,97

Diminuindo a quantidade de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , obtiveram-se resultados como o apresentado na *Figura 4.11*, encontrando-se os restantes voltamogramas representados nas *Figuras A.VII.1 a A.VII.4* do *Anexo VII*.



*Figura 4.11* - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $0,15 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

### iii) Conclusões

O forte carácter complexante do EDTA constituíu o factor dominante na escolha prévia deste complexo metálico. A  $\text{pH}=3,13$  regista-se uma transferência electrónica reversível, como se indica na *Figura 4.8*. No entanto, a reversibilidade do sistema Fe-EDTA diminui à medida que o pH aumenta, observando-se total irreversibilidade a  $\text{pH}=7,97$ , como se pode verificar nos voltamogramas apresentados nas *Figuras 4.9 e 4.10*. Uma situação semelhante de perda de reversibilidade foi observada ao diminuir a quantidade de sal de ferro, resultado traduzido pelo voltamograma apresentado na *Figura 4.11*.

Considerando os resultados experimentais obtidos, concluiu-se que o sistema redox Fe-EDTA não apresenta as características adequadas à sua utilização como mediador em meio alcalino.

#### 4.3.4. Complexo Fe-TEA

##### i) Composição da solução em análise

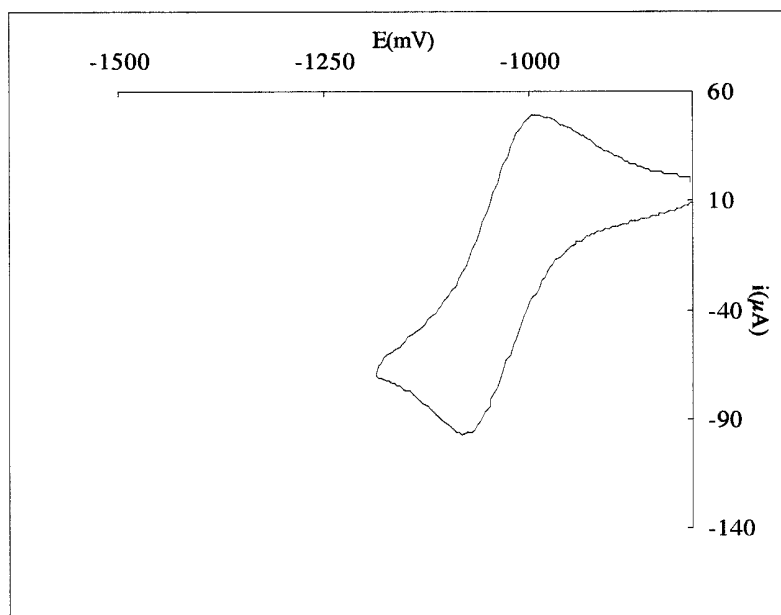
-  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $5,00 \text{ gL}^{-1}$

- TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

- NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$

##### ii) Resultados

O voltamograma apresentado na *Figura 4.12* foi obtido com o sistema Fe-TEA na composição indicada. Nas *Figuras A.VIII.1 a A.VIII.9* do *Anexo VIII*, representam-se as curvas obtidas com outras composições.



*Figura 4.12* - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA

##### iii) Conclusões

No caso do sistema Fe-TEA é possível identificar uma transferência electrónica reversível, com uma redução a um valor de potencial próximo de -1100 mV, correspondendo à referida por Bechtold<sup>44</sup> e identificada como a redução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no complexo. A composição indicada e utilizada neste ensaio resultou de um estudo prévio

efectuado com diferentes quantidades de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , mantendo constantes as concentrações de TEA e NaOH. Os resultados obtidos, traduzidos pelos voltamogramas apresentados nas Figuras A.VIII.1 a A.VIII.9 do Anexo VIII, evidenciam uma situação semelhante à observada anteriormente no caso do sistema Fe-EDTA, com perda de reversibilidade a baixas concentrações de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Dos voltamogramas obtidos pode concluir-se que, neste caso, a composição indicada corresponde à situação de maior reversibilidade. De modo a testar a mesma composição nas condições indicadas na bibliografia<sup>44</sup>, realizou-se um ensaio com um eléctrodo de gota de mercúrio (gota pendente), cujo voltamograma se apresenta na Figura A.IX.1 do Anexo IX. A curva obtida revela a existência de uma transferência electrónica reversível ao valor de potencial referido anteriormente.

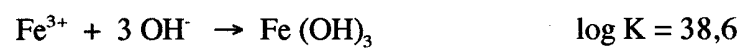
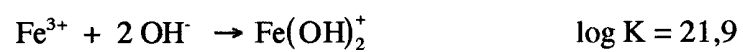
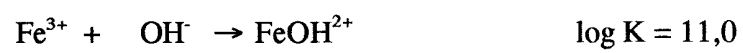
Considerando todos os resultados experimentais obtidos, seleccionou-se o complexo Fe-TEA como sistema mediador a utilizar nos ensaios de redução electroquímica de corantes sulfurosos. Esta opção pode, simultaneamente, ser justificada pelo facto dos complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , com ligandos orgânicos e em fase aquosa, serem mais estáveis do que os formados com metais bivalentes como o  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  ou  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , como comprovam as constantes de formação na Tabela 4.2<sup>73</sup>.

**Tabela 4.2** - Logarítmo das constantes de formação para complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e alguns metais bivalentes com diferentes ligandos orgânicos<sup>73</sup>

Ligando, L	log $K_{\text{FeL}}$	log $K_{\text{NiL}}$	log $K_{\text{PbL}}$	log $K_{\text{ZnL}}$
EDTA	26,3	19,3	18,5	17,0
Tiron	20,4	10,0	14,7	10,4
Salicilato	16,3	7,0	-	5,2
NTA	16,8	12,0	11,8	11,0
Triptofano	9,0	5,7	5,2	5,2
Glicina	10,0	5,8	5,5	5,0
TEA <sup>78</sup>	41,2 <sup>b</sup>	-	-	-

*b* - Logarítmo da constante de formação aparente,  $\beta$

A estabilidade dos complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  depende do valor do pH do meio, podendo verificar-se a dissociação dos mesmos. Com o aumento do número de iões  $\text{Fe}^{3+}$  livres pode observar-se a formação de hidróxidos como os que se indicam seguidamente<sup>73,74</sup>,



*Capítulo 5*

---

***ESTUDO DA REVERSIBILIDADE DO SISTEMA MEDIADOR  
REDOX FE-TEA***

---



---

**Resumo**

---

*O Capítulo 5, designado Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA, inicia-se com uma referência à situação responsável pela alteração das condições experimentais dos ensaios de voltametria cíclica, nomeadamente, material do eléctrodo de trabalho. Seguidamente, é apresentado o estudo efectuado sobre a composição e reversibilidade do sistema redox seleccionado.*

## **5.1. Introdução**

Como se apresentou no Capítulo 4, o estudo relativo à selecção do sistema mediador redox baseou-se em ensaios de voltametria cíclica, nos quais se utilizou um eléctrodo de trabalho em carbono vítreo. Contudo, no prosseguimento do trabalho experimental, surgiram dificuldades que, aparentemente, se relacionavam com o eléctrodo de trabalho. A parte inicial deste capítulo será constituída pela identificação e tentativa de resolução dos problemas surgidos, após o que será apresentado o estudo referente ao sistema mediador redox Fe-TEA.

## **5.2. Alteração das condições experimentais dos ensaios de voltametria cíclica**

### **5.2.1. Identificação do problema**

Após a selecção do sistema Fe-TEA observou-se que, frequentemente, os voltamogramas obtidos com o eléctrodo de carbono vítreo não apresentavam os picos de intensidade resultantes da transferência electrónica reversível no complexo. Na *Figura A.X.1* do *Anexo X*, é apresentada uma curva representativa dos resultados obtidos. Duas hipóteses foram consideradas como causas do problema:

- i) Contaminação da superfície do eléctrodo de trabalho
- ii) Material do eléctrodo de trabalho

De modo a ultrapassar a situação, testaram-se as soluções consideradas adequadas a cada uma das causas.

### **5.2.2. Solução para o problema observado**

#### **i) Tratamento da superfície do eléctrodo de trabalho**

Considerando que os resultados obtidos poderiam ser causados por uma deficiente limpeza da superfície do eléctrodo de carbono vítreo, testaram-se outros métodos de tratamento:

- Limpeza química com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 10 volumes
- Limpeza electroquímica através de varrimento cíclico de 15 minutos, entre

+500 mV e -500 mV, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N, a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

- Polimento mecânico abrasivo em máquina de polir REMET LSA, com alumina  $0,3 \mu\text{m}$  e com pó de diamante

Efectuaram-se novos ensaios de voltametria cíclica após os tratamentos, não se observando qualquer alteração nos resultados. Esta situação manteve-se, mesmo após a substituição do eléctrodo de carbono vítreo em utilização por um novo eléctrodo, com as mesmas características.

### ii) Substituição do eléctrodo de trabalho

A segunda hipótese considerada como causa do problema relacionava-se com o material do eléctrodo de trabalho. Analisando o voltamograma apresentado na *Figura A.X.1* do *Anexo X*, é possível observar um significativo aumento da intensidade da corrente no limite inferior de potencial, provavelmente, devido à libertação de hidrogénio. Uma possível explicação para este facto poderá ser a zona de potencial em que o sistema Fe-TEA é estudado. O intervalo do potencial de trabalho, situado entre -800 e -1200 mV, surge quase no limite admitido para a “janela de potencial” de utilização do carbono vítreo em meio básico<sup>41,70</sup>. A reacção de formação de hidrogénio poderá ser a mais favorável<sup>67,68</sup>, devido à zona de instabilidade termodinâmica da água<sup>75,76</sup>, não permitindo a redução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no complexo.

De forma a verificar esta hipótese, utilizou-se o eléctrodo de carbono vítreo numa diferente zona de potencial e com outro par redox. Utilizando as condições experimentais já consideradas para o sistema Fe-TEA, traçou-se o voltamograma para o sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em KCl. O resultado obtido é apresentado na *Figura A.XI.1* do *Anexo XI*, e pode verificar-se que a curva é semelhante à apresentada anteriormente na *Figura 2.7*. Este resultado confirma o que foi referido anteriormente, verificando-se que o eléctrodo de carbono vítreo não é adequado ao estudo do sistema Fe-TEA, embora possa ser utilizado no estudo de reacções catódicas que ocorram a valores de potencial menos negativos.

Considerando os resultados obtidos, foi decidido substituir o material do eléctrodo de trabalho.

### 5.2.3. Selecção de novo material do eléctrodo de trabalho

#### i) Materiais testados

Com o objectivo de seleccionar um novo eléctrodo de trabalho, testaram-se os materiais indicados na *Tabela 5.1*, considerados também adequados no estudo de reacções catódicas<sup>35,68</sup>. Deste modo, testaram-se amostras de aço comercial, ferro, cobre electrolítico ETP comercial e cobre electrolítico.

*Tabela 5.1 - Materiais testados*

Material	Apresentação	Referência <sup>a</sup>
Aço comercial	Fio, diâmetro 2,00 mm	-
Ferro	Fio, diâmetro 0,70 mm	May and Baker, puro
Cobre electrolítico ETP <sup>b</sup> comercial	Fio, diâmetro 0,90 mm	-
Cobre electrolítico	Fio, diâmetro 1,00 mm	Carlo Erba, para análise

*a-Catálogos comerciais*

*b-Electrolytic Tough Pitch*

#### ii) Condições experimentais

Os ensaios de voltametria cíclica foram efectuados nas condições experimentais já referidas e explicadas no Capítulo 4, ponto 4.2.4 e na composição

-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 5,00 gL<sup>-1</sup>

-TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>

-NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>

#### iii) Resultados

Os voltamogramas obtidos nos ensaios de cada um dos materiais são apresentados nas *Figuras 5.1 a 5.4*.

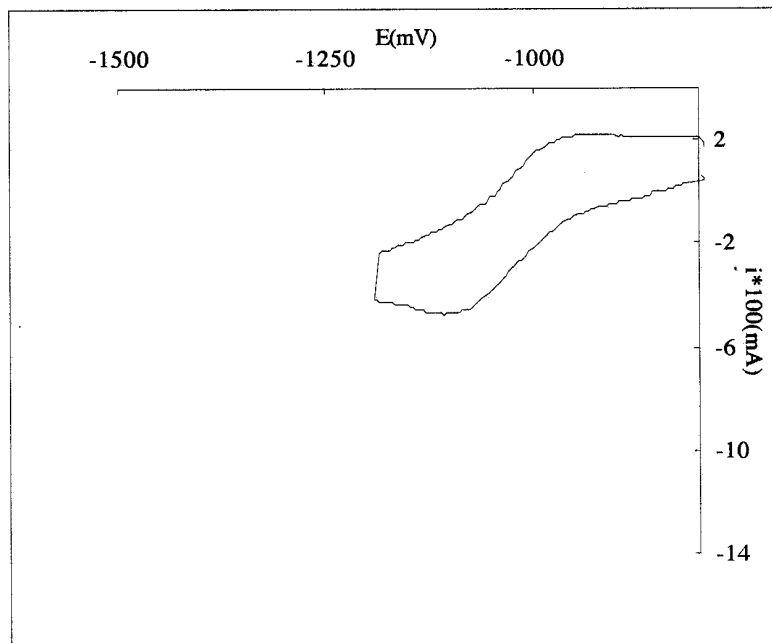


Figura 5.1 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em aço comercial

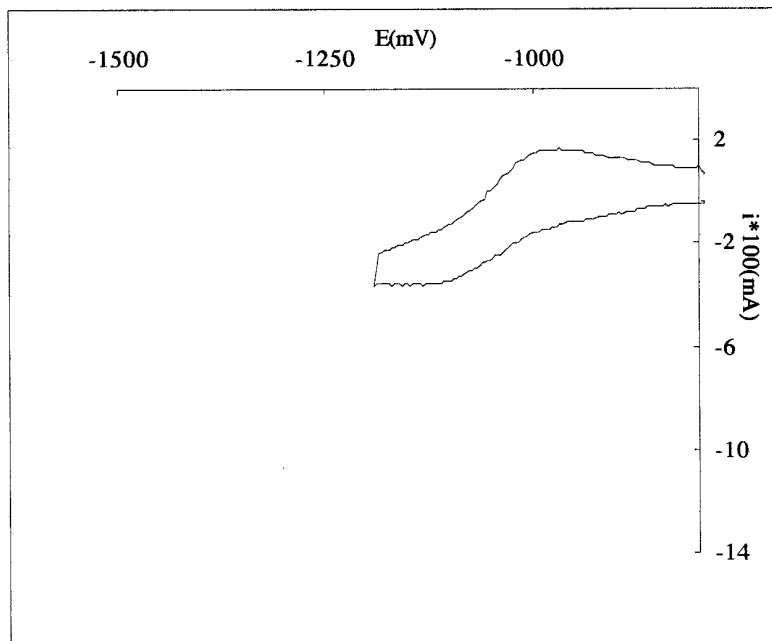
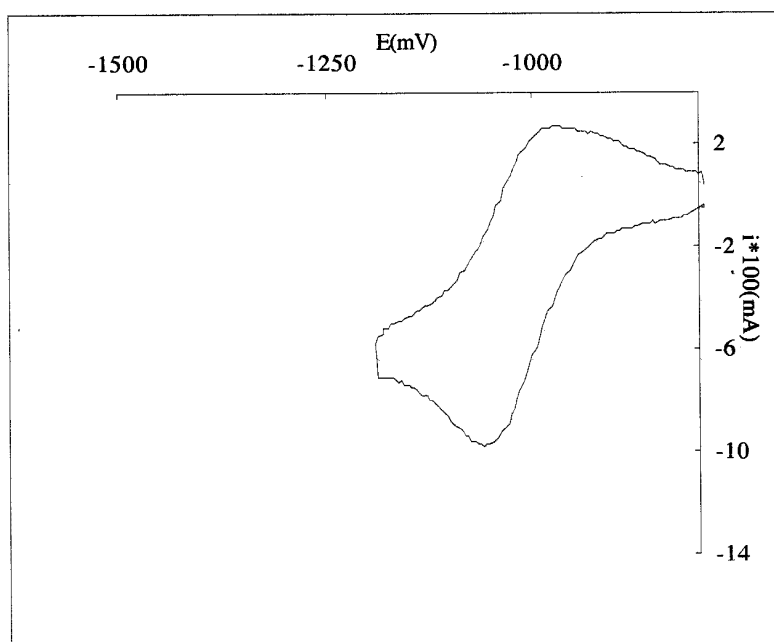
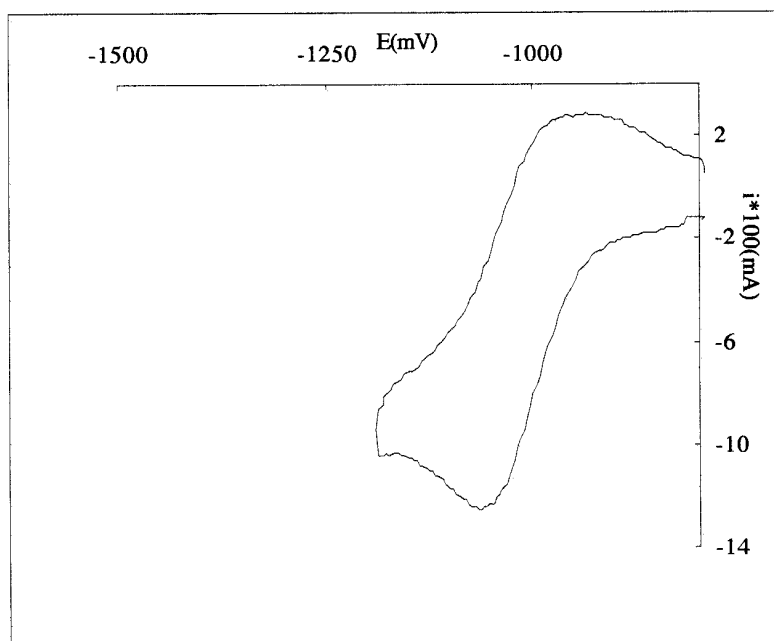


Figura 5.2 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em ferro



**Figura 5.3** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em cobre electrolítico ETP comercial



**Figura 5.4** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em cobre electrolítico

#### **iv) Conclusões**

De acordo com os resultados experimentais obtidos nestes ensaios e em ensaios preliminares<sup>77</sup>, considerou-se o cobre como adequado à substituição do carbono vítreo como material do eléctrodo de trabalho.

#### **5.2.4. Substituição das condições relativas ao eléctrodo de trabalho**

##### **i) Novo eléctrodo de trabalho**

Como novo eléctrodo de trabalho passou a ser utilizado um eléctrodo em cobre. De forma a ter reprodutibilidade das condições de ensaio, adquiriu-se um eléctrodo da marca Radiometer, referência XM 530, formado por uma ponta de cobre de 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento.

##### **ii) Limpeza do eléctrodo de trabalho**

Antes de cada ensaio de voltametria cíclica, submeteu-se o eléctrodo de cobre a um procedimento de limpeza consistindo na imersão em ácido nítrico concentrado, durante dois a três segundos, seguida de lavagem com água destilada. No final, o eléctrodo foi seco com papel de filtro.

#### **5.3. Estudo da composição do sistema mediador redox**

##### **5.3.1. Estudo do comportamento das soluções**

A composição  $5,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $4,00 \text{ gL}^{-1} \text{ TEA}$  e  $8,00 \text{ gL}^{-1} \text{ NaOH}$ , utilizada até este ponto do estudo do complexo Fe-TEA, foi considerada como adequada dadas as características dos voltamogramas obtidos. Contudo, outras composições foram estudadas, indicadas na *Tabela 5.2*. A determinação quantitativa de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  total em cada uma das soluções do sistema Fe-TEA, foi efectuada através de análise por espectroscopia de absorção atómica. Os ensaios realizaram-se no Laboratório de Metalurgia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho e as condições experimentais são indicadas no *Anexo XII*.

Prepararam-se as soluções da forma descrita no Capítulo 4, ponto 4.2.5, sendo os voltamogramas obtidos nas condições experimentais estabelecidas no ponto 4.2.4 do mesmo capítulo e utilizando o eléctrodo de cobre.

Tabela 5.2 -Composições estudadas para o complexo Fe-TEA

Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Concentração <sup>c</sup> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Moles Fe <sup>3+</sup> / Moles TEA	pH	Formação de precipitado	Voltamograma	[Fe <sup>III</sup> ] <sup>d</sup> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>III</sup> removido por formação de precipitado (%)
25,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 3,00 TEA 8,00 NaOH	5,10 2,01 20,00	5,08	2,60	Abundante	Não há formação de picos	1,91	81,27
15,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 3,00 TEA 8,00 NaOH	3,06 2,01 20,00	3,05	12,85	Abundante	Não há formação de picos	1,13	81,54
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 40,00 TEA 10,00 NaOH	1,02 26,81 25,00	0,08	13,07	Reduzida	Não há formação de picos	1,42	30,39
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 8,00 NaOH	1,02 18,10 20,00	0,11	13,28	Reduzida	Reduzida definição de picos	1,79	12,26
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 4,00 NaOH	1,02 18,10 10,00	0,11	12,95	Reduzida	Reduzida definição de picos	1,71	16,18
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 2,00 NaOH	1,02 18,10 5,00	0,11	9,75	Reduzida,mas solução com intensa coloração laranja	Reduzida definição de picos	1,88	7,84
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 15,00 TEA 8,00 NaOH	1,02 10,05 20,00	0,20	13,17	Reduzida	Reduzida definição de picos	1,82	10,78
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 4,00 TEA 8,00 NaOH	1,02 2,68 20,00	0,76	13,21	Reduzida	Boa definição de picos	1,58	22,55

c - Considerando, como hipótese, x=5

d - Concentração total de Fe<sup>III</sup>, determinada por espectroscopia de absorção atómica



Nos *Anexos XIII a XXIV* apresentam-se as curvas de titulação obtidas em ensaios preliminares com várias composições do sistema Fe-TEA e uma do sistema Fe-EDTA, com e sem corante. Observou-se o comportamento das soluções ao longo da titulação, seguindo-se a variação do pH e do potencial redox.

### 5.3.2. Cálculo da constante de formação aparente do complexo Fe-TEA

#### i) Equações teóricas

A formação do complexo Fe-TEA pode ser traduzida pelo esquema<sup>78</sup>,



Segundo Ringbom<sup>78</sup>, para a temperatura de 25°C e força iónica,  $\mu=0,1$ , estabeleceu-se o valor  $\log \beta = 41,2$  sendo  $\beta$  a constante de formação aparente do complexo, definida pela equação 5.1<sup>78,79</sup>

$$\beta = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4\text{TEA}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^4 [\text{TEA}]_{\text{eq}}} \quad (5.1)$$

sendo, no equilíbrio,

$[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4\text{TEA}]_{\text{eq}}$  - Concentração do complexado

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$  - Concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  não complexado

$[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  - Concentração de  $\text{OH}^-$  não complexado

$[\text{TEA}]_{\text{eq}}$  - Concentração de TEA não complexada

O coeficiente de complexação,  $\alpha$ , pode ser definido, segundo Trémillon<sup>79</sup>, pela equação 5.2

$$\alpha_{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TEA})} = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}} \quad (5.2)$$

sendo

$[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}$  - Concentração total de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no equilíbrio

Considerando os valores de  $\log \alpha$  referidos por Ringbom<sup>78</sup> e tabelados para as condições de pH, concentração inicial de TEA e força iônica de,

pH > 10

$[\text{TEA}]_{\text{in}} = 0,1 \text{ M}$

$\mu = 0,1$

determinando experimentalmente a concentração total de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  na solução de complexo e identificando-a com  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}$ , calculando todos os restantes valores e considerando que as condições experimentais são idênticas às tabeladas, calculou-se o valor da constante de formação aparente,  $\beta$ , em cada uma das composições consideradas.

## ii) Cálculos efectuados

Com os valores experimentais apresentados e calculando os restantes parâmetros das equações 5.1 e 5.2, como se exemplifica no Anexo XXV, foi estabelecido um valor para a constante de formação aparente do complexo Fe-TEA, para as condições experimentais consideradas. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.3.

iii) Resultados

Tabela 5.3 - Cálculo da constante de formação aparente do complexo Fe-TEA,  $\beta$

Concentração (g L <sup>-1</sup> )	log <sup>78</sup> $\alpha_{Fe^{III}(TEA)}$	[Fe <sup>III</sup> ] <sub>eq</sub> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>3+</sup> ] <sub>eq</sub> × 10 <sup>38,2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>4</sub> ] TEA] <sub>eq</sub> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	[OH <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	[TEA] <sub>eq</sub> × 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	$\beta$ × 10 <sup>-41,2</sup>
25,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 3,00 TEA 8,00 NaOH	-	1,91	-	-	-	-	-
15,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 3,00 TEA 8,00 NaOH	36,2	1,13	1,13	1,13	15,48	0,88	1,98
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 40,00 TEA 10,00 NaOH	36,2	1,42	1,42	1,42	19,32	25,39	0,03
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 8,00 NaOH	36,2	1,79	1,79	1,79	12,84	16,31	0,23
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 4,00 NaOH	36,2	1,71	1,71	1,71	3,16	16,39	61,20
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 27,00 TEA 2,00 NaOH	24,2	1,88	-	-	-	-	-
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 15,00 TEA 8,00 NaOH	36,2	1,82	1,82	1,82	12,72	8,23	0,46
5,00 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O 4,00 TEA 8,00 NaOH	36,2	1,58	1,58	1,58	13,68	1,10	2,60

e - Hipótese

iv) Conclusões

Analisando todos os resultados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, é possível concluir que:

- Nos casos em que a concentração inicial de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  é muito superior à de TEA, verifica-se uma considerável diminuição da quantidade de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no equilíbrio, devido à formação de precipitado, removido por filtração.

- Se a concentração inicial de TEA é muito superior à de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , verifica-se uma menor diminuição na quantidade de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , observando-se reduzida formação de precipitado.

-Numa primeira análise dos valores encontrados para a constante de formação aparente do complexo Fe-TEA, verifica-se que esta não foi determinada para a composição correspondente à maior concentração inicial de sal de ferro, devido ao pH da solução, para o qual não está atribuído valor de constante de complexação. Por outro lado, também no caso em que  $\alpha$  corresponde um valor de ordem de grandeza  $10^{24,2}$  (e não de  $10^{36,2}$  como nos restantes casos) não é indicada a constante de formação aparente, cuja ordem de grandeza é de  $10^{29,2}$ . Aliás, como se pode verificar através da *Tabela 5.2*, existe reduzida formação de precipitado aquando da preparação da solução mas uma intensa coloração laranja desta última. A diminuição na quantidade de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  devida a precipitado é de 7,84%, como se indica na *Tabela 5.2*. Deste modo, a coloração observada pode dever-se à existência de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  em formas que não a complexada com TEA.

- Relativamente aos valores de  $\beta$  determinados, verifica-se que ao maior valor numérico para a constante de formação aparente do complexo Fe-TEA correspondeu uma situação de reduzida definição de picos de intensidade nos voltamogramas obtidos. A composição habitualmente considerada foi a que proporcionou melhores voltamogramas, como se indica na *Tabela 5.2*.

Considerando todos os resultados apresentados, optou-se por continuar a utilizar a composição  $5,00 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $4,00 \text{ gL}^{-1}$  TEA e  $8,00 \text{ gL}^{-1}$  NaOH nos restantes estudos do complexo Fe-TEA.

#### **5.4. Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA**

##### **5.4.1. Parâmetros considerados**

O estudo da reversibilidade do sistema redox seleccionado como mediador, complexo Fe-TEA, foi efectuado conjuntamente com um sistema reversível considerado usualmente como um padrão, o sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , já referido anteriormente neste trabalho. Para cada um dos sistemas considerou-se a variação da diferença entre o potencial

do pico catódico e o potencial do pico anódico,  $\Delta E$ , com a velocidade de varrimento  $\nu$ , a variação da intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , com  $\sqrt{\nu}$  e variação da relação entre as intensidades dos picos catódico e anódico,  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$ , com  $\nu$ .

#### 5.4.2. Condições experimentais da análise das soluções

Os sistemas em estudo foram analisados nas condições experimentais já descritas no Capítulo 4, ponto 4.2.4, considerando as alterações indicadas nos pontos seguintes.

##### i) Composição das soluções

- Sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$

- $K_3[Fe(CN)_6]$  1,02 gL<sup>-1</sup>
- KCl 37,28 gL<sup>-1</sup>

- Sistema Fe-TEA

- $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  (x=5-6) 5,00 gL<sup>-1</sup>
- TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>
- NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>

##### ii) Preparação das soluções

As soluções do sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  foram preparadas dissolvendo o hexacianoferrato III de potássio na solução aquosa de cloreto de potássio. As soluções do sistema Fe-TEA foram preparadas através do procedimento descrito no Capítulo 4, ponto 4.2.5.

### iii) Ensaios de voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados nas condições experimentais descritas no ponto 4.2.4 do Capítulo 4. No estudo do sistema Fe-TEA foi utilizado o eléctrodo de cobre, enquanto que no caso do hexacianoferrato III de potássio se utilizou o eléctrodo de carbono vítreo. Ensaios preliminares permitiram verificar que o eléctrodo de cobre não era adequado a este último sistema, dado que se observaram reacções secundárias, como a dissolução do cobre, não sendo possível detectar uma transferência electrónica reversível.

Os ensaios efectuaram-se a diferentes velocidades de varrimento de potencial, considerando-se os valores 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mVs<sup>-1</sup>.

### 5.4.3. Resultados

#### i) Apresentação de resultados

O número de ensaios efectuados,  $n$ , foi de 3. Todos os resultados são apresentados em termos de valor médio,  $\bar{x}$ , com indicação do limite de confiança da média,  $\sigma_m \cdot t$ , sendo<sup>39,80,81,82</sup>,

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (5.3)$$

onde  $\sigma_m$  é o erro padrão da média,  $t$  é o valor do parâmetro  $t$  da lei de distribuição de Student para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05 e  $\sigma_{n-1}$  o desvio padrão, dado pela equação 5.4<sup>39,80</sup>,

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5.4)$$

onde  $x_i$  é o valor da grandeza  $x$  correspondente à amostra  $i$  e  $\bar{x}$  o valor médio.

Para cada série de valores experimentais em que se apresenta a recta de regressão linear de y em x, a determinação foi feita pelo método dos mínimos quadrados<sup>39,80</sup>. Para cada recta estabelecida, considerou-se o valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , e do coeficiente de correlação, R.

ii) Sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$

Os resultados experimentais relativos à variação da separação de picos,  $\Delta E$ , com a velocidade de varrimento,  $v$ , são apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.5.

Tabela 5.4 - Valores de  $\Delta E$  em função de  $v$  e limites de confiança

$v$ (mVs <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (mV)
20	127,51±2,24
50	152,13±0,80
75	152,53±2,45
100	150,57±2,63
125	154,47±0,52
150	173,70±0,74
175	187,13±4,69
200	175,50±2,12

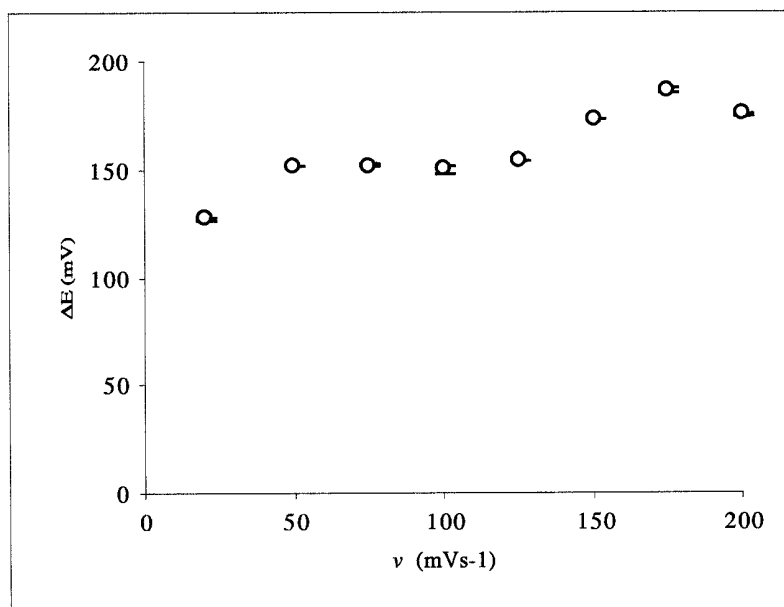


Figura 5.5 -Variação de  $\Delta E$  com  $v$ , para o sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$

Os resultados experimentais relativos à variação da intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , com a raiz quadrada da velocidade de varrimento,  $\sqrt{v}$ , são apresentados na Tabela 5.5 e na Figura 5.6.

Tabela 5.5 -Valores de  $i_{pc}$  em função de  $\sqrt{v}$  e limites de confiança

$\sqrt{v}$ (mV <sup>1/2</sup> s <sup>-1</sup> )	$i_{pc}$ (μA)
4,47	21,59±0,92
7,07	33,40±0,85
8,66	40,69±0,84
10,00	45,29±0,90
11,18	51,34±0,90
12,24	54,48±1,11
13,23	58,49±1,05
14,14	62,76±0,94

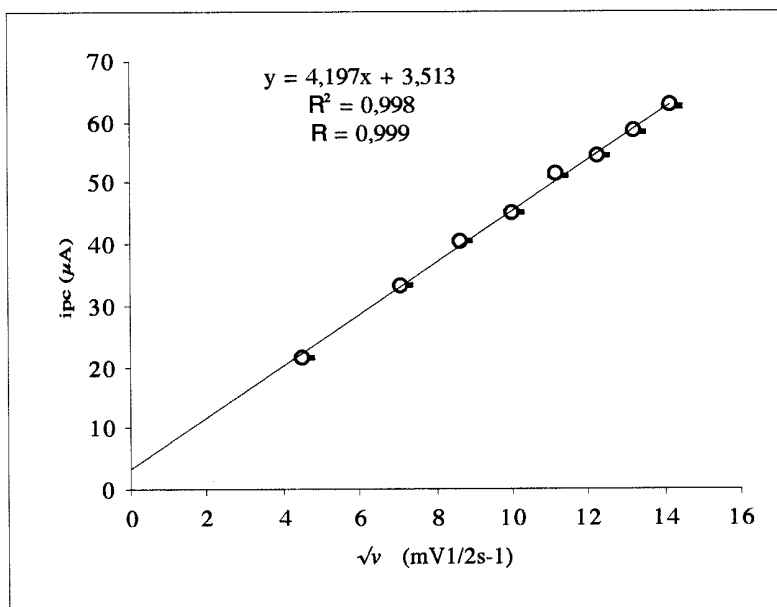


Figura 5.6 -Variação de  $i_{pc}$  com  $\sqrt{v}$ , para o sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$



Os resultados experimentais relativos à variação da relação entre a intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , e a intensidade do pico anódico,  $i_{pa}$ , com a velocidade de varrimento,  $v$ , são apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.7.

Tabela 5.6 - Valores de  $i_{pc}/i_{pa}$  em função de  $v$  e limites de confiança

$v$ (mVs <sup>-1</sup> )	$i_{pc}/i_{pa}$
20	1,03±0,05
50	1,16±0,03
75	1,21±0,04
100	1,24±0,06
125	1,32±0,06
150	1,31±0,05
175	1,30±0,03
200	1,34±0,03

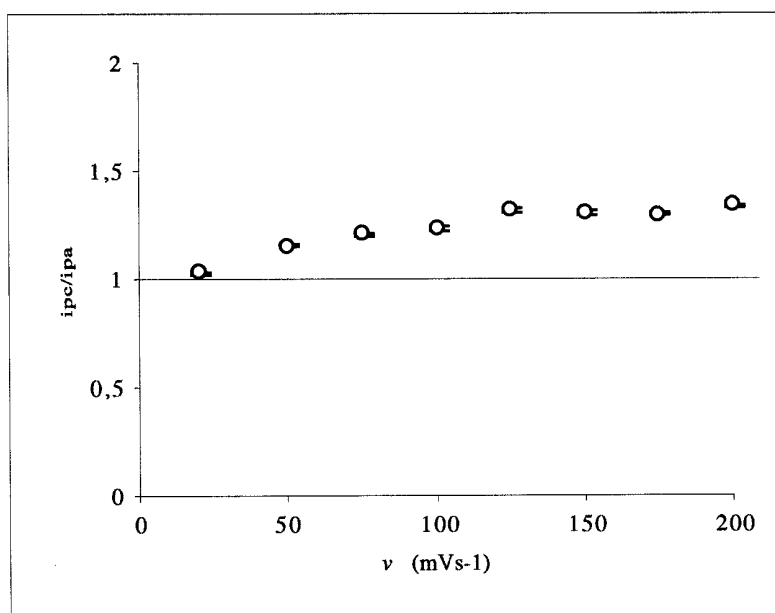


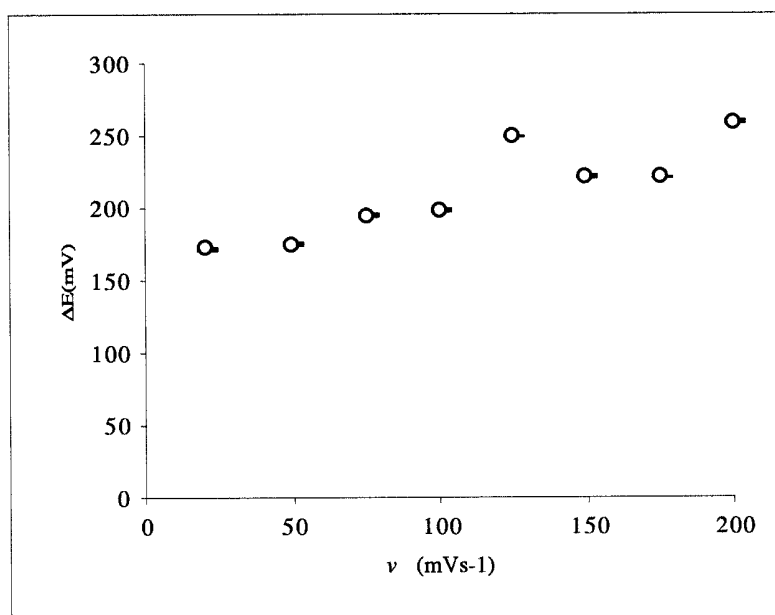
Figura 5.7 - Variação da relação entre  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  com  $v$ , para o sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$

**iii) Sistema Fe-TEA**

Os resultados experimentais relativos à variação da separação de picos,  $\Delta E$ , com a velocidade de varrimento,  $\nu$ , são apresentados na Tabela 5.7 e na Figura 5.8.

**Tabela 5.7 - Valores de  $\Delta E$  em função de  $\nu$  e limites de confiança**

$\nu$ (mVs <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (mV)
20	172,33±3,49
50	175,30±3,66
75	195,43±2,11
100	199,10±1,24
125	250,27±2,11
150	222,30±3,51
175	221,30±2,13
200	259,73±3,31

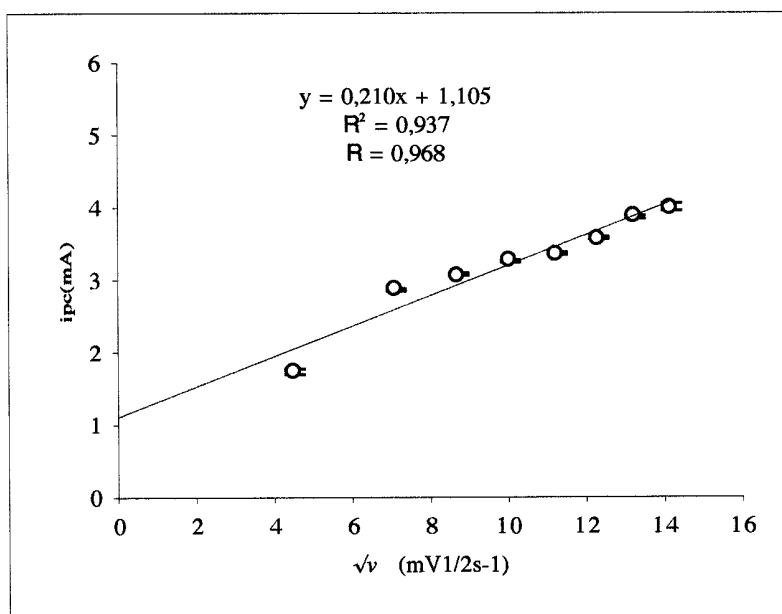


**Figura 5.8 -Variação de  $\Delta E$  com  $\nu$ , para o sistema Fe-TEA**

Os resultados experimentais relativos à variação da intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , com a raiz quadrada da velocidade de varrimento,  $\sqrt{v}$ , são apresentados na *Tabela 5.8* e na *Figura 5.9*.

**Tabela 5.8** -Valores de  $i_{pc}$  em função de  $\sqrt{v}$  e limites de confiança

$\sqrt{v}$ ( $mV^{1/2}s^{-1}$ )	$i_{pc}$ (mA)
4,47	1,75±0,11
7,07	2,88±0,12
8,66	3,08±0,07
10,00	3,27±0,07
11,18	3,37±0,07
12,24	3,58±0,10
13,23	3,88±0,08
14,14	4,01±0,21



**Figura 5.9** -Variação de  $i_{pc}$  com  $\sqrt{v}$ , para o sistema Fe-TEA

Os resultados experimentais relativos à variação da relação entre a intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , e a intensidade do pico anódico,  $i_{pa}$ , com a velocidade de varrimento,  $v$ , são apresentados na *Tabela 5.9* e na *Figura 5.10*.

Tabela 5.9 - Valores de  $i_{pc}/i_{pa}$  em função de  $v$  e limites de confiança

$v$ ( $\text{mVs}^{-1}$ )	$i_{pc}/i_{pa}$
20	$1,43 \pm 0,04$
50	$1,62 \pm 0,04$
75	$1,51 \pm 0,07$
100	$1,50 \pm 0,04$
125	$1,45 \pm 0,14$
150	$1,56 \pm 0,05$
175	$1,59 \pm 0,04$
200	$1,77 \pm 0,09$

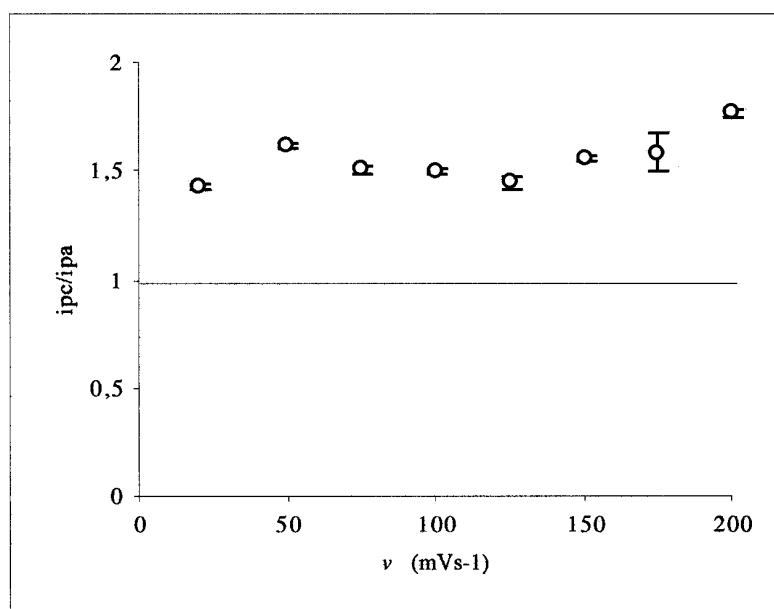


Figura 5.10 - Variação da relação entre  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  com  $v$ , para o sistema Fe-TEA

#### 5.4.4. Conclusões

##### i) Sistema $K_3[Fe(CN)_6]$

Em geral considera-se que, para um sistema reversível como o sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$ , a diferença entre o potencial do pico catódico e o potencial do pico anódico é de, aproximadamente, 57 mV, valor correspondente à transição de um electrão<sup>41</sup>, e independente da velocidade de varrimento de potencial. Observa-se que este valor é inferior aos encontrados experimentalmente, o que pode estar relacionado com as condições

experimentais dos ensaios, principalmente com o material do eléctrodo de trabalho. Frequentemente, os valores de  $\Delta E$  correspondentes a eléctrodos sólidos são superiores aos obtidos em eléctrodo de gota de mercúrio, devido à constante renovação da superfície deste último. Por outro lado verifica-se que, a um aumento da velocidade de varrimento de potencial, corresponde um aumento dos valores experimentais de  $\Delta E$ , o que pode ser devido a vários factores, como se referiu no desenvolvimento teórico. De entre esses factores, pode ser indicada a queda óhmica devida à resistência eléctrica da solução<sup>55</sup>, assim como a diminuição da velocidade da transferência electrónica.

Em sistemas reversíveis como o considerado, a intensidade do pico catódico é função linear de  $\sqrt{v}$ , traduzida por uma recta de ordenada na origem 0,00. Os resultados obtidos experimentalmente apresentam uma variação linear, mas com uma recta de ordenada na origem igual a 3,51. Também neste caso se observa um comportamento que se afasta do considerado para um sistema reversível, o que poderá estar relacionado com condições experimentais.

Num sistema reversível, a relação entre a intensidade do pico catódico e a intensidade do pico anódico é constante, igual à unidade e independente da velocidade de varrimento,  $v$ . Considerando os resultados experimentais obtidos verifica-se que, à velocidade de varrimento mínima,  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , corresponde um valor de 1,03. No entanto, observa-se que  $i_{pc}/i_{pa}$  aumenta com  $v$ , apresentando o valor 1,34 para a velocidade de varrimento máxima,  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

Dos resultados obtidos, pode concluir-se que o sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , considerado um sistema padrão para estudos de reversibilidade apresenta, nas condições experimentais estudadas, um comportamento que pode ser considerado como reversível. Os desvios encontrados devem ser atribuídos a factores de ordem experimental, principalmente, o material do eléctrodo de trabalho.

## ii) Sistema Fe-TEA

Os resultados experimentais obtidos para o sistema Fe-TEA traduzem uma situação que também se afasta da reversibilidade. Como se referiu anteriormente, o mercúrio é o material mais adequado para eléctrodo de trabalho no estudo deste sistema. A sua substituição por um outro material pode impedir, como no caso anterior, a completa regeneração da superfície do eléctrodo, influenciando o resultado final. Ensaios

preliminares efectuados com o eléctrodo de carbono vítreo permitiram obter resultados que, para a variação da intensidade do pico catódico com  $\sqrt{v}$ , se aproximavam mais da situação de reversibilidade. No entanto, as dificuldades encontradas no estudo do sistema com este material de eléctrodo, já descritas em ponto anterior, conduziram à utilização do cobre no estudo da reversibilidade.

Considerando a diferença entre o potencial do pico catódico e o potencial do pico anódico, observa-se que os valores encontrados são superiores aos do sistema anterior e aumentam com a velocidade de varrimento.

A intensidade do pico catódico é função linear de  $\sqrt{v}$ , embora com um coeficiente de correlação,  $R$ , inferior ao do caso anterior. O valor da ordenada na origem da recta correspondente ao sistema Fe-TEA é igual a 1,11.

A relação entre a intensidade do pico catódico e a intensidade do pico anódico apresenta um desvio da unidade maior do que o encontrado para o sistema anterior, o que pode indicar a existência de reacções químicas após a transferência electrónica, conduzindo a uma menor quantidade de espécie activa disponível para a oxidação e, conseqüentemente, um menor valor da intensidade do pico anódico.

De um modo geral, os resultados experimentais obtidos no estudo do sistema Fe-TEA traduzem uma situação mais afastada da reversibilidade do que a encontrada para o sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$ . No entanto, dadas as características dos voltamogramas obtidos nas condições experimentais estabelecidas, considerou-se o sistema Fe-TEA suficientemente reversível para continuar o seu estudo, de forma a utilizá-lo como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

*Capítulo 6*

---

***QUANTIFICAÇÃO DE CORANTES SULFUROSOS -  
CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTABELECIMENTO DE UM  
NOVO MÉTODO EXPERIMENTAL***

---

---

***Resumo***

---

*No Capítulo 6, designado Quantificação de corantes sulfurosos - Contribuição para o estabelecimento de um novo método experimental, são apresentadas duas hipóteses de procedimento com o objectivo de estabelecer um novo método de quantificação de corantes sulfurosos. De acordo com os resultados obtidos, é discutida a possibilidade de aplicação prática de cada uma das hipóteses apresentadas.*



## **6.1. Introdução**

Neste capítulo são apresentados dois procedimentos que pretendem ser uma contribuição ao estabelecimento de um método experimental de quantificação de corantes sulfurosos. O primeiro a ser considerado, baseia-se na relação entre a intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ , observado no voltamograma do sistema mediador Fe-TEA na presença de corante, e a concentração deste último. O segundo procedimento consiste numa titulação potenciométrica por retorno, baseada no método de doseamento de sulfuretos solúveis pelo hexacianoferrato III de potássio<sup>83</sup>.

## **6.2. Variação da intensidade do pico catódico com a concentração de corante**

### **6.2.1. Apresentação do método**

Os voltamogramas obtidos durante o estudo do sistema mediador como intermediário na redução electroquímica de corantes sulfurosos mostraram que, na presença de corante, se verificava o desaparecimento do pico anódico, resultado concordante com o referido na bibliografia por Bechtold<sup>44</sup>. Segundo o autor, a oxidação da forma  $Fe^{II}$  a  $Fe^{III}$  no sistema Fe-TEA ocorre simultaneamente com a redução do corante, não se verificando a oxidação no eléctrodo. Por outro lado, a um aumento da concentração de corante na solução, corresponde um aumento na intensidade do pico catódico,  $i_{pc}$ . Com fundamento nesta relação, tentou investigar-se a possibilidade de estabelecimento de um processo de quantificação do corante. Foram consideradas soluções aquosas e banhos de tingimento do corante sulfuroso pré-reduzido C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido).

### **i) Equipamento**

Utilizou-se o equipamento de voltametria cíclica já referido no Capítulo 4, ponto 4.2. Como eléctrodo de trabalho utilizou-se o eléctrodo de cobre da marca Radiometer e referência XM 530. Balança analítica da marca Mettler, modelo AE 200 ( $\pm 0,0001$ g).

### ii) Preparação da solução mediadora

A composição da solução mediadora é apresentada na *Tabela 6.1*.

*Tabela 6.1 - Composição da solução mediadora*

Reagente	Concentração (gL <sup>-1</sup> )	Referência <sup>a</sup>
2,2',2''- trihidroxitrietilamina, trietanolamina ou TEA, C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	4,00	Merck, para análise
Sulfato de ferro III hidratado, Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O (x=5-6)	5,00	Merck, para análise
Hidróxido de sódio, NaOH	8,00	Merck, para análise

*a - Catálogos comerciais*

A solução do complexo Fe-TEA foi preparada de acordo com o procedimento experimental indicado no Capítulo 4, ponto 4.2.5.

### iii) Preparação das soluções aquosas de corante

As soluções aquosas do corante foram preparadas através da dissolução do composto em água destilada até ao volume total requerido. Prepararam-se soluções de concentração 0,00 a 5,00 gL<sup>-1</sup>, com intervalo de 1,00 gL<sup>-1</sup>. Selecionou-se esta gama de concentrações dado que 5,00 gL<sup>-1</sup> é a concentração de corante utilizada nos tingimentos industriais. Após a sua preparação, as soluções de corante foram protegidas da acção da luz, por revestimento exterior dos recipientes com folha de alumínio.

### iv) Preparação dos banhos de tingimento

Prepararam-se os banhos de tingimento de acordo com a composição apresentada na *Tabela 6.2* e segundo o procedimento fornecido pela Clariant, representada na *Figura A.XXVI.1* do *Anexo XXVI*. No mesmo anexo, apresenta-se informação complementar sobre os componentes dos banhos de tingimento.

Tabela 6.2 - Composição dos banhos de tingimento

Composto	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Referência <sup>b</sup>
Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido	0,00-5,00	Clariant, técnico
Redutor D	2,00	Clariant, técnico
Sandozine EH líquido	1,00	Clariant, técnico
Sandopur RSK líquido	1,00	Clariant, técnico
Hidróxido de sódio, NaOH	0,80	Merck, para análise
Cloreto de sódio, NaCl	35,00	Merck, para análise

*b* - Catálogos comerciais

Considerou-se a mesma gama de concentração de corante, mantendo constante a concentração dos restantes componentes do banho. A preparação destes banhos de tingimento, designados banhos de tingimento simulados, foi feita na ausência de material têxtil. Após a sua preparação, os banhos de tingimento foram protegidos da acção da luz, por revestimento exterior dos recipientes com folha de alumínio.

#### v) Procedimento experimental

Em cada ensaio, adicionou-se um volume de 25,00 mL de solução mediadora a 20,00 mL de solução aquosa de corante ou de banho de tingimento. De seguida, traçaram-se os voltamogramas nas condições já consideradas e referidas em pontos anteriores.

#### vi) Apresentação de resultados

A apresentação e tratamento dos resultados experimentais é feita de acordo com o que já foi descrito em 5.4.3, ponto *i*) e equações correspondentes. Para cada recta de regressão estabelecida, calculou-se o desvio padrão da ordenada na origem  $s_a$  dado pela equação 6.1<sup>39,80,81,82</sup>.

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \times \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{N \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.1)$$

onde  $N$  é o número de níveis de concentração,  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são os valores da grandeza  $y$  para a amostra  $i$ , determinado experimentalmente e calculado a partir da equação da recta, respectivamente. O limite de confiança de  $a$  é dado por  $t.s_a$ , onde  $t$  é o valor do parâmetro  $t$  da lei de distribuição de Student para uma probabilidade de 0,05 e  $N - 2$  graus de liberdade.

O desvio padrão do declive  $b$ ,  $s_b$ , é dado pela equação 6.2<sup>39,80,81,82</sup> e o limite de confiança por  $t.s_b$ .

$$s_b = \frac{\sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.2)$$

Ainda para cada caso, determinou-se o limite de detecção do método,  $x$ , através da equação equação 6.3<sup>39,80,81,82,84</sup>.

$$x = \frac{\left( 3\sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \right)}{b} \quad (6.3)$$

Em cada caso foi efectuado o teste da homogeneidade das variâncias,  $s_i^2$ , através da equação 6.4<sup>80,84</sup>,

$$s_i^2 = \frac{\sum_j (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (6.4)$$

onde  $y_{i,j}$  é o valor de ordem  $j$  de  $y$  para a concentração  $x_i$  e  $\bar{y}_i$  o valor médio de  $y_{i,j}$  para o valor de concentração  $x_i$ . Testaram-se as variâncias para os valores de concentração 1,00 e

5,00 gL<sup>-1</sup> e comparou-se a razão entre elas com o valor tabelado para o parâmetro  $F^{80,82}$  para os graus de liberdade e probabilidade considerados.

Determinou-se, ainda, o desvio padrão do método,  $s_{x_0}$  e o coeficiente de variação do método,  $V_{x_0}$ , dados pelas equações 6.5 e 6.6, respectivamente<sup>84</sup>.

$$s_{x_0} = \frac{\left( \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \right)}{b} \quad (6.5)$$

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0}}{\bar{x}} \times 100 \quad (6.6)$$

### 6.2.2. Aplicação a soluções aquosas de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

#### i) Resultados

Os resultados experimentais obtidos apresentam-se nas Tabelas 6.3 e 6.4 e na Figura 6.1.

**Tabela 6.3 - Intensidade do pico catódico em função da concentração de corante em solução aquosa e limites de confiança**

Concentração de corante (gL <sup>-1</sup> )	$i_{pc}$ (mA)
0,00	0,213±0,017
1,00	0,366±0,034
2,00	0,669±0,073
3,00	0,837±0,022
4,00	0,989±0,078
5,00	1,073±0,073

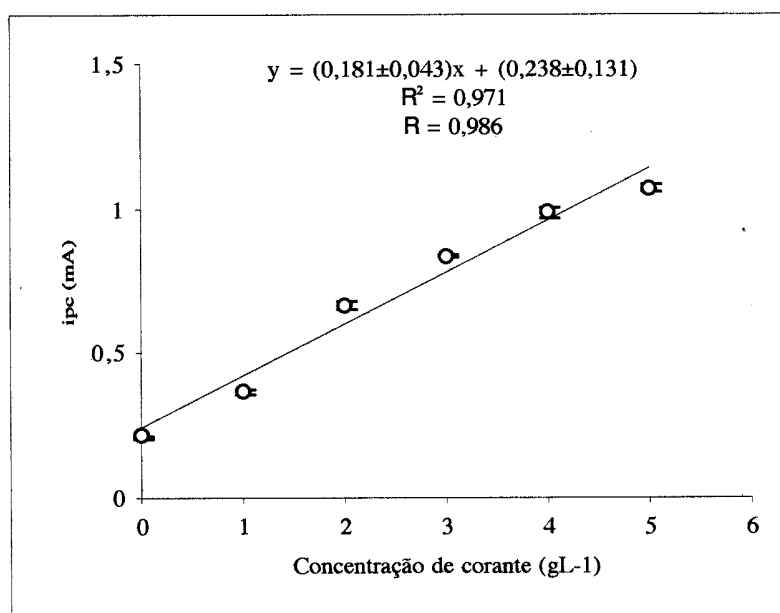


Figura 6.1 - Relação entre a intensidade do pico catódico e a concentração de corante em solução aquosa e erro padrão da média

Tabela 6.4 - Características estatísticas do método aplicado ao caso de soluções aquosas de corante

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	45,94 > 19,00 $F_{(2,2,P 0,05)}$
Limite de detecção, $x$	1,08 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,36
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	14,40%

## ii) Conclusões

Pela análise dos resultados apresentados pode concluir-se que, no caso de soluções aquosas de corante, o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é superior ao valor de  $F$ , tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este facto traduz uma diferença significativa entre as variâncias. Por outro lado, o desvio padrão do método e o coeficiente de variação do método apresentam valores elevados.

### 6.2.3. Aplicação a banhos de tingimento com o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

#### i) Resultados

Os resultados experimentais obtidos apresentam-se nas Tabelas 6.5 e 6.6 e na Figura 6.2.

Tabela 6.5 - Intensidade do pico catódico em função da concentração de corante nos banhos de tingimento e limites de confiança

Concentração de corante (gL <sup>-1</sup> )	i <sub>pc</sub> (mA)
0,00	0,152±0,007
1,00	0,241±0,039
2,00	0,428±0,039
3,00	0,483±0,073
4,00	0,612±0,099
5,00	0,732±0,250

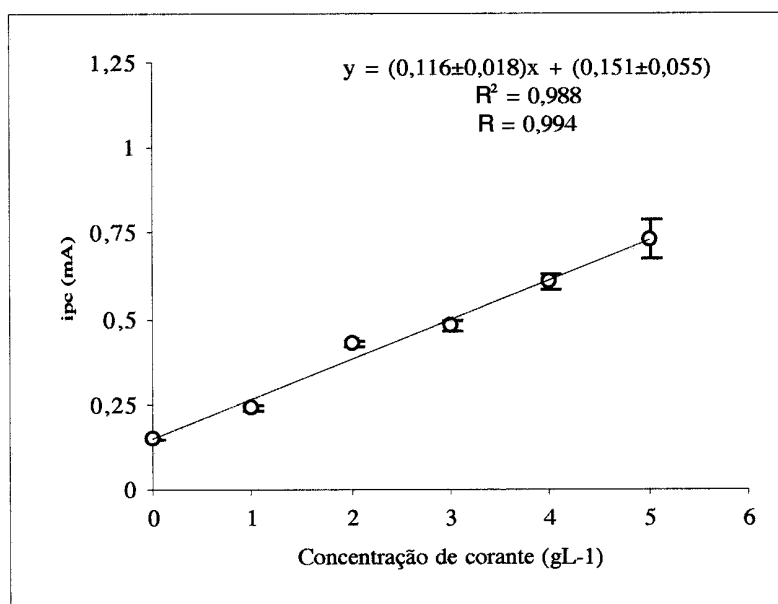


Figura 6.2 - Relação entre a intensidade do pico catódico e a concentração de corante nos banhos de tingimento e erro padrão da média

**Tabela 6.6 - Características estatísticas do método aplicado ao caso de banhos de tingimento**

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	41,55 > 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,71 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,23
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	9,41%

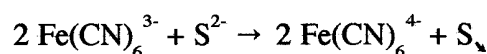
## ii) Conclusões

Também no caso da aplicação do método aos banhos de tingimento se pode concluir que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é superior ao valor de  $F$ , tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Os valores encontrados para o desvio padrão e o coeficiente de variação do método são, ainda, consideravelmente elevados, embora menores que no caso de soluções aquosas. Este método foi aplicado, apenas, ao corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido), já objecto de estudos semelhantes, embora de carácter preliminar<sup>85,86</sup>.

## 6.3. Doseamento potenciométrico (titulação potenciométrica)

### 6.3.1. Apresentação do método

O procedimento proposto fundamenta-se no método de doseamento dos iões  $S^{2-}$  pelo hexacianoferrato III de potássio<sup>83</sup> cujo protocolo se apresenta no *Anexo XXVII*, e que tem como base a reacção de oxidação



Na prática, o método proposto consiste numa titulação potenciométrica por retorno, com sulfureto de sódio, após oxidação completa do corante com hexacianoferrato III de potássio. Numa primeira tentativa de doseamento do corante sulfuroso constatou-se que, quando na presença da solução tampão amoniacal, dificilmente se atingia a oxidação completa, necessitando-se de maior volume de solução oxidante. Uma explicação para este facto poderá ser o carácter redutor de alguns compostos de azoto<sup>87</sup>, o que está de acordo com o já mencionado anteriormente sobre a utilização de sulfureto de amónio para a pré-



redução deste tipo de corantes. Deste modo, no procedimento proposto para o doseamento de corantes sulfurosos não foi incluída a solução tampão amoniacal indicada no processo de determinação quantitativa de sulfuretos.

A aplicação do método potenciométrico foi feita a soluções aquosas e banhos de tingimento de dois corantes sulfurosos pré-reduzidos e a banhos de tingimento de um corante sulfuroso tradicional. O procedimento foi, também, aplicado ao caso de corante sulfuroso na presença de solução mediadora Fe-TEA, de modo a concluir sobre a sua aplicabilidade à quantificação do corante no tingimento com redução electroquímica.

#### 6.3.1.1. Equipamento e reagentes

O equipamento utilizado na aplicação do método proposto consistiu numa estufa de secagem Heraeus ( $\pm 0,10^{\circ}\text{C}$ ), uma balança analítica Mettler, modelo AE 200 ( $\pm 0,0001\text{g}$ ), um potenciómetro Crison Micro pH 2000, um banho de circulação Lauda, modelo M 20 ( $\pm 0,10^{\circ}\text{C}$ ), uma placa de agitação Ikamag RCT. Como eléctrodo indicador redox utilizou-se um eléctrodo em platina combinado, com sistema Ag/AgCl, KCl 3M, marca Ingold, referência nº 105053189. Os reagentes químicos estão indicados na *Tabela 6.7*.

*Tabela 6.7 - Reagentes químicos*

Reagente	Referência <sup>c</sup>
Sulfureto de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x=7-9$ )	Merck, para análise
Hexacianoferrato III de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck, para análise

*c - Catálogos comerciais*

#### 6.3.1.2. Preparação da solução titulante

No método de determinação de sulfuretos, o doseamento dos iões  $\text{S}^{2-}$  é efectuado através de titulação com uma solução de hexacianoferrato III de potássio, de concentração 0,10 N. No caso em estudo, considera-se como titulante uma solução de sulfureto de sódio.

### ***i) Características do sulfureto de sódio***

As substâncias primárias, designadas desta forma por se utilizarem para determinar a concentração de todas as outras, devem satisfazer as seguintes condições<sup>88</sup>:

- Ser quimicamente pura
- A composição da substância deve corresponder rigorosamente à sua fórmula
- Ser estável quer no estado sólido quer em solução

Se uma substância não apresentar as características acima indicadas, deve preparar-se uma solução de concentração próxima da desejada e titulá-la com uma substância primária, ou padrão primário, conveniente. A concentração da solução da substância é, então, calculada a partir do padrão primário.

O sulfureto de sódio apresenta as seguintes características:

- Elevado carácter higroscópico
- Incerteza no teor exacto de moléculas de água, presentes como água de cristalização
- Sensibilidade à exposição ao ar
- Ponto de fusão, 50°C

Estas características poderiam dificultar a reprodutibilidade das condições experimentais na preparação da solução titulante. Deste modo, através de ensaios prévios e da análise dos resultados neles obtidos, tentou estabelecer-se um procedimento que mantivesse constante as condições de preparação das soluções de sulfureto de sódio e permitisse a sua utilização como solução titulante.

### ***ii) Procedimento estabelecido***

Antes da preparação da solução titulante, através de dissolução em água destilada, o sulfureto de sódio foi submetido ao seguinte tratamento preliminar:

- Lavagem dos cristais de sulfureto de sódio com água destilada, utilizando um sistema de vácuo ligado a um ponto de água
- Secagem em estufa durante 48 horas, à temperatura de  $40,00 \pm 0,10^\circ\text{C}$

- Acondicionamento em exsicador até à sua utilização

A secagem em estufa poderia ser substituída por uma secagem em pistola de vácuo verificando-se que, com tempos de secagem superiores a 4 horas, se obtinham resultados idênticos aos correspondentes a 48 horas de secagem em estufa. Contudo, devido a factores de ordem prática, optou-se pelo processo de secagem em estufa, a  $40 \pm 0,10^\circ\text{C}$  e durante 48 horas.

*iii) Determinação da concentração da solução titulante*

Estabelecidas as condições experimentais adequadas à preparação prévia do sulfureto de sódio, admitiu-se que o valor de  $x$  na fórmula química do composto,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=7-9$ ), correspondente ao número de moléculas de água sob a forma de água de cristalização, seria igual a 7. Este valor foi considerado opcionalmente, devido ao facto de não ter sido encontrada nenhuma referência na bibliografia que permitisse considerar um valor exacto. Assim, em todos os cálculos efectuados posteriormente, se considerou a formula molecular do sulfureto de sódio como  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

De modo a testar as condições experimentais estabelecidas para o tratamento prévio do sulfureto de sódio, realizaram-se vários ensaios para determinar a concentração das soluções, através de titulação com hexacianoferrato III de potássio. As soluções em análise foram preparadas a partir de amostras de sulfureto de sódio tratadas em diferentes alturas, de forma a concluir sobre a estabilidade do composto.

Em todos os casos, dissolveram-se 5,1010 g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em água destilada até ao volume de 500,00 mL. Esta quantidade de sulfureto de sódio seria a correspondente a uma concentração teórica de 0,10 N. Cada amostra foi titulada com uma solução de hexacianoferrato III de potássio 0,10 N, segundo o método de doseamento dos iões  $\text{S}^{2-}$ , referido no ponto 6.3.1.

No caso de amostras de sulfureto de sódio submetidas a tratamento recente, dois a três dias antes, obtiveram-se os resultados apresentados na *Tabela 6.8* e no *Anexo XXVIII*, onde se indicam o valor médio da concentração, assim como o limite de confiança da média, desvio padrão e erro relativo associados. Pelos resultados experimentais obtidos e considerando as condições anteriormente referidas, a uma massa de  $10,2020 \text{ gL}^{-1}$

correspondeu o valor experimental  $0,0822 \pm 0,0005$  N, para uma probabilidade de 0,05 e  $n-1$  graus de liberdade<sup>39,80</sup>.

**Tabela 6.8** - Concentração média da solução de sulfureto de sódio, desvio padrão e erro relativo para  $n-1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05

Parâmetro	Valor
Nº de ensaios, $n$	20
Média, $\bar{x} \pm \sigma_m \times t$	$0,0822 \pm 0,0005$
Desvio padrão, $\sigma_{n-1}$	$\pm 0,001$
Erro relativo, $\frac{100 \times \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \times t}{\bar{x}}$	0,56%

No caso das amostras submetidas a tratamento dois meses antes da sua utilização verificou-se que, para a mesma toma de 5,1010 g de sulfureto de sódio, se obtinha um valor de concentração próximo de 0,050 N. No entanto, não foi efectuado um estudo tão extenso como no caso do sulfureto utilizado dois a três dias após o tratamento.

De acordo com estes resultados conclui-se que as condições estabelecidas para o tratamento prévio do sulfureto de sódio permitiam a obtenção de resultados reprodutíveis, desde que a análise se efectuasse logo após o tratamento. Por outro lado, na aplicação do método proposto para a quantificação de corantes, o primeiro ponto foi, em todos os casos, a determinação da concentração da solução titulante recentemente preparada, através de titulação com solução de hexacianoferrato III de potássio 0,1 N.

### 6.3.1.3. Preparação de outras soluções

#### i) Solução de mediador Fe-TEA e corante

Como se referiu anteriormente, o procedimento para a determinação quantitativa de corantes foi, também, aplicado ao caso de corante sulfuroso na presença de solução de mediador. A solução de Fe-TEA foi preparada na composição e da forma já mencionadas em 6.2.1, ponto ii) e utilizada de imediato. As amostras para análise foram obtidas através de dissolução do corante na solução de mediador, sendo considerada a gama de concentrações já indicada em 6.2.1, ponto iii).

### **ii) Solução de hexacianoferrato III de potássio**

Preparou-se a solução de hexacianoferrato III de potássio dissolvendo, em água destilada, a quantidade de composto necessária à obtenção de uma concentração igual a 0,1N e diluindo até ao volume requerido.

### **iii) Soluções aquosas de corante**

Prepararam-se soluções aquosas da forma e na gama de concentrações já indicadas em 6.2.1, ponto iii). Utilizaram-se os corantes indicados na Tabela 6.9.

**Tabela 6.9 - Corantes utilizados na preparação das soluções aquosas**

<b>Corante</b>	<b>Referência<sup>d</sup></b>
C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	Clariant, técnico
C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)	-

*d - Catálogos comerciais*

Na análise quantitativa de soluções aquosas de corante C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) preparadas dois meses antes, obtiveram-se resultados experimentais semelhantes aos relativos a soluções de preparação recente. No entanto, todos os ensaios considerados neste trabalho correspondem a soluções analisadas num intervalo máximo de 2 h após a sua preparação.

### **6.3.1.4. Preparação dos banhos de tingimento**

#### **i) Composição**

Prepararam-se banhos de tingimento com os corantes indicados na Tabela 6.10, da forma já referida em 6.2.1, ponto iv) e segundo os protocolos apresentados nos Anexos XXVI e XXIX. Os banhos de tingimento com os dois corantes pré-reduzidos C.I. Leuco Sulphur Black 1 foram preparados com a mesma composição, já indicada na Tabela 6.2. Os banhos de tingimento com o corante tradicional C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso

GBF) foram preparados segundo a composição indicada na *Tabela 6.11*. No *Anexo XXIX* é apresentada informação complementar sobre alguns dos produtos auxiliares.

**Tabela 6.10** -Corantes utilizados na preparação dos banhos de tingimento

Corante	Referência <sup>e</sup>
C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	Clariant, técnico
C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)	-
C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)	-

*e* - Catálogos comerciais

**Tabela 6.11** -Composição dos banhos de tingimento com o corante C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)

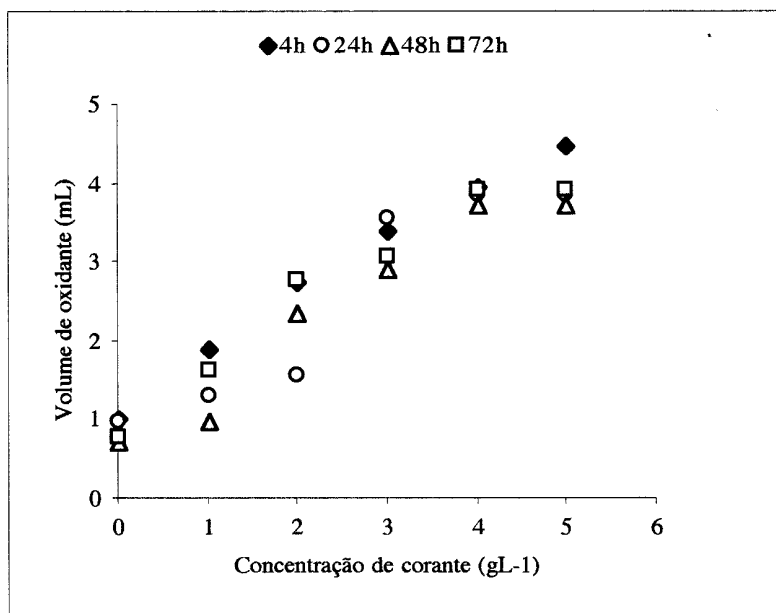
Composto	Concentração (gL <sup>-1</sup> )	Referência <sup>f</sup>
Preto Sulfuroso GBF	0,00-5,00	-
Sulfureto de sódio, Na <sub>2</sub> S.xH <sub>2</sub> O(x=7-9)	5,00	Merck, para análise
Erkantol AS	1,00	Bayer, técnico
Calgon T	1,00	Hoechst, técnico
Carbonato de sódio, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,00	Merck, para análise
Cloreto de sódio, NaCl	10,00	Merck, para análise

*f* - Catálogos comerciais

## ii) Estabilidade dos banhos de tingimento

Para determinar a estabilidade dos banhos de tingimento, efectuaram-se ensaios preliminares com o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido), que consistiram na determinação quantitativa do corante 4, 24, 48 e 72h após a preparação dos banhos. Os resultados experimentais obtidos são apresentados no gráfico da *Figura 6.3*. É possível verificar que, à medida que aumenta o intervalo de tempo entre a preparação dos banhos e a sua análise, o resultado final se afasta do obtido para os banhos mais recentes (4h). Deste modo, todos os resultados considerados neste trabalho, são

referentes a banhos de tingimento cuja análise se efectuou, no máximo, 4h após a sua preparação.



**Figura 6.3** - Volume de oxidante necessário à oxidação do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 4, 24, 48 e 72h após a preparação dos banhos de tingimento

#### 6.3.1.5. Procedimento experimental

Em cada ensaio, adicionou-se um volume de 30,00 mL de solução  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,10 N a 20,00 mL da solução em análise, de modo a oxidar completamente o corante. De seguida, titulou-se potenciométricamente o oxidante em excesso com solução  $Na_2S$ , cuja concentração foi determinada imediatamente antes do ensaio, realizado à temperatura de  $20,00 \pm 0,10^\circ C$ , em célula fechada e com agitação.

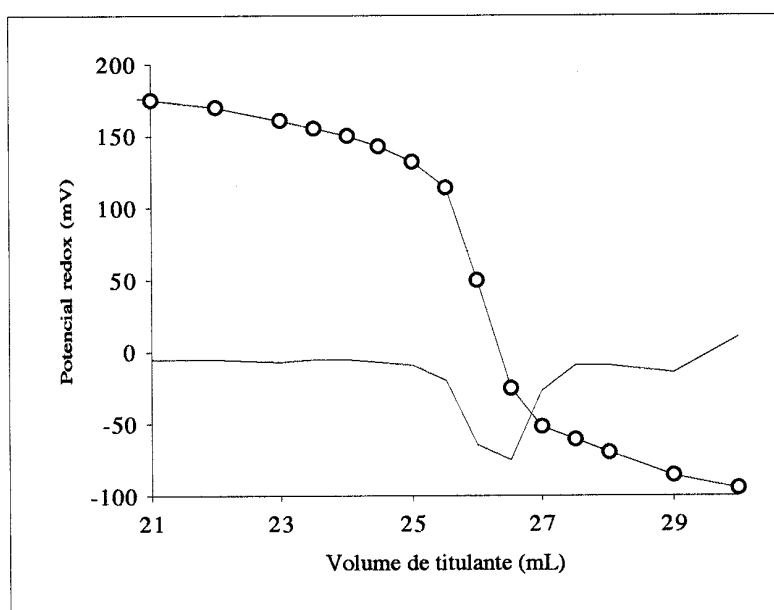
#### 6.3.1.6. Detecção do ponto de equivalência

A detecção do ponto de equivalência foi efectuada através da primeira derivada das curvas de titulação obtidas em cada um dos casos estudados. Nos pontos seguintes apresentam-se, como exemplo, curvas de titulação relativas ao corante C.I.Leuco Sulphur

Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa, banho de tingimento e na presença de solução mediadora Fe-TEA.

### *i) Soluções aquosas de corante*

As curvas de titulação correspondentes à análise das soluções aquosas dos corantes pré-reduzidos apresentaram uma forma semelhante à exemplificada na *Figura 6.4*. Nestes casos, identificou-se um ponto de equivalência, através da primeira derivada.



*Figura 6.4* - Curva de titulação (-O-) e primeira derivada (—) referentes a uma solução aquosa de corante  $5,00 \text{ gL}^{-1}$

### *ii) Banhos de tingimento*

No caso dos banhos de tingimento obtiveram-se, para cada um dos corantes em estudo, curvas de titulação semelhantes à apresentada na *Figura 6.5*. Através da primeira derivada, detectaram-se dois pontos de equivalência, o que parecia sugerir uma interferência dos produtos auxiliares do banho de tingimento. Na ausência de corante, obteve-se a curva de titulação representada na *Figura 6.6*, referente ao conjunto de todos os produtos auxiliares utilizados no banho.



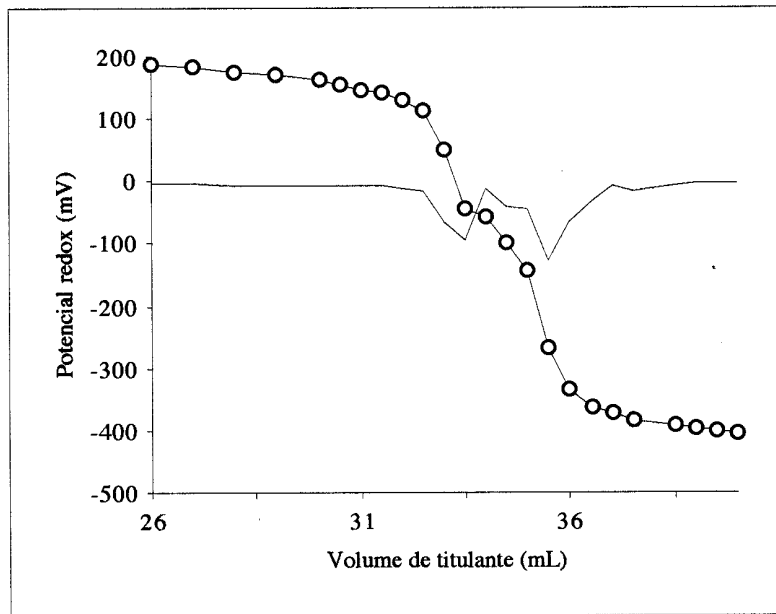


Figura 6.5 - Curva de titulação e primeira derivada referentes a um banho de tingimento com uma concentração de corante  $5,00 \text{ gL}^{-1}$

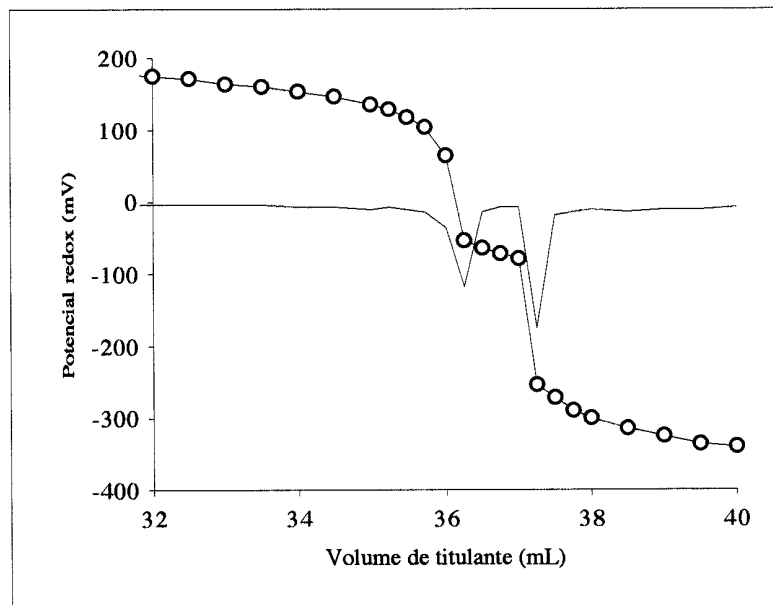


Figura 6.6 - Curva de titulação e primeira derivada referentes a solução com todos os constituintes do banho e na ausência de corante

Ao analisar as curvas representadas nas Figuras 6.5 e 6.6, verifica-se que o primeiro ponto de equivalência se registra num intervalo de potencial entre 50 e -46 mV e 66 e -53 mV, respectivamente. No caso das soluções aquosas de corante, Figura 6.4, o intervalo registado foi entre 50 e -25 mV. Deste modo, em todos os ensaios referentes a

banhos de tingimento considerou-se que, a partir do primeiro ponto de equivalência da titulação não era necessário continuar o ensaio.

Nas Figuras A.XXX.1 a A.XXX.8 do Anexo XXX, apresentam-se as curvas obtidas em titulações efectuadas com cada um dos componentes do banho de tingimento com o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Direşul RDT Líquido). Analisando as figuras referidas, verifica-se que as curvas correspondentes à titulação do redutor D, Sandozine EH, Sandopur RSK, NaCl e mistura de NaCl e corante, todos eles na presença de NaOH, apresentam, apenas, um ponto de equivalência. As curvas referentes às titulações das misturas de redutor D e corante, Sandopur RSK e corante, Sandozine EH e corante, na presença de NaOH, apresentam dois pontos de equivalência. Considerando estes resultados, pode concluir-se que, além do redutor, são os produtos auxiliares Sandopur RSK e Sandozine EH, utilizados pela sua acção molhante, os que podem interferir na aplicação deste método quantitativo, reagindo com o sulfureto de sódio e originando um segundo ponto de inflexão.

### iii) Soluções de mediador Fe-TEA e corante

No caso das soluções de mediador Fe-TEA e corante obtiveram-se curvas de titulação semelhantes à representada na Figura 6.7, observando-se um ponto de equivalência.

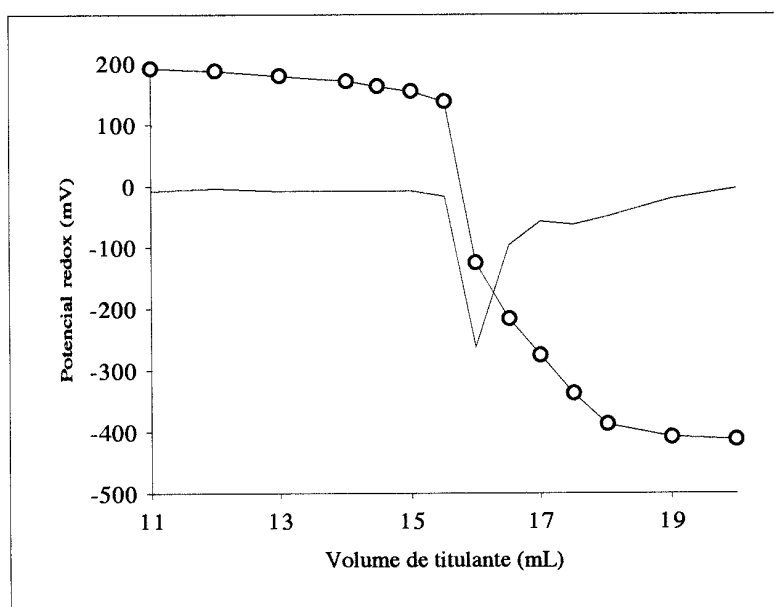


Figura 6.7 - Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma solução de mediador Fe-TEA e  $5,00 \text{ gL}^{-1}$  de corante

### 6.3.1.7. Apresentação de resultados

A apresentação e tratamento dos resultados experimentais, obtidos na aplicação do procedimento proposto, será feita de acordo com o que já foi descrito em 5.4.3, ponto i) e 6.2.1, ponto vi). Por outro lado, deve ser considerado que:

- O valor exacto do volume de sulfureto de sódio gasto em cada ensaio volumétrico foi conhecido através da 1ª derivada
- O volume de hexacianoferrato III de potássio gasto para oxidar o corante foi determinado por diferença entre o volume inicial de oxidante e o volume gasto na titulação

### 6.3.2. Aplicação do método a soluções aquosas de corante

#### 6.3.2.1. C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

##### i) Resultados

Os resultados obtidos, após o cálculo do volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante, para cada concentração considerada, são apresentados nas Tabelas 6.12, 6.13 e na Figura 6.8.

**Tabela 6.12** - Volume de  $K_3[Fe(CN)_6]$  gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa e limites de confiança

Concentração de corante ( $gL^{-1}$ )	Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ (mL)
0,00	0,02±0,04
1,00	0,47±0,16
2,00	0,94±0,16
3,00	1,40±0,16
4,00	1,86±0,18
5,00	2,32±0,18

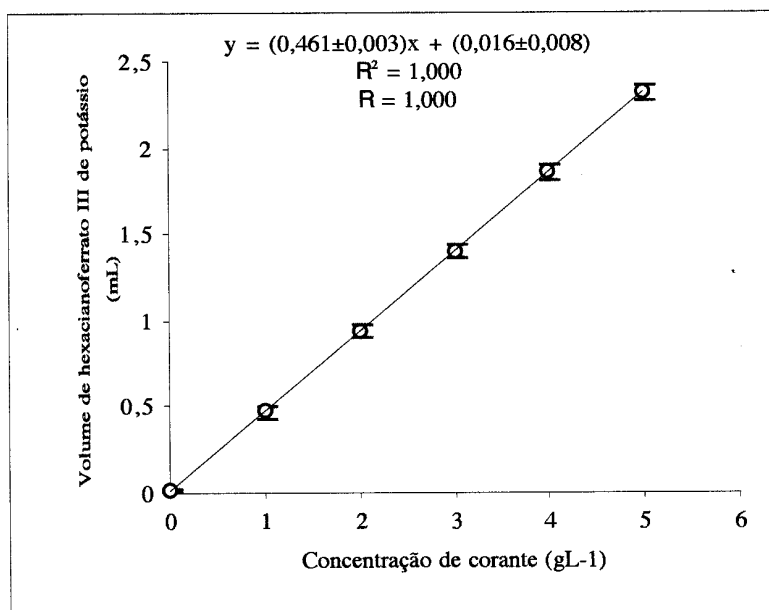


Figura 6.8 - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em solução aquosa e erro padrão da média

Tabela 6.13 - Características estatísticas do método aplicado a soluções aquosas de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	1,40 < 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,03 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,02
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	0,72%

## ii) Conclusões

Pela análise dos resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este facto significa que não existe diferença significativa entre as variâncias. Por outro lado, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método apresentam valores muito reduzidos. Pode concluir-se que o método proposto é válido para soluções aquosas do corante considerado.

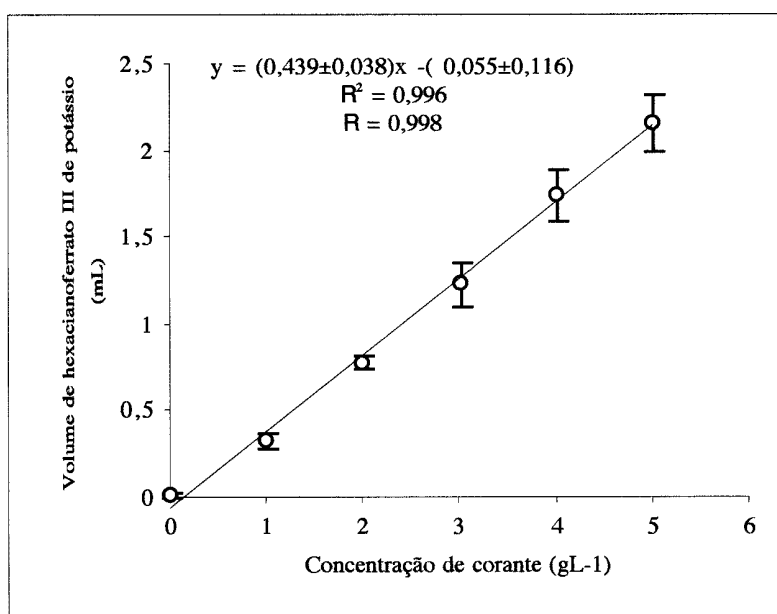
### 6.3.2.2. C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)

#### i) Resultados

Os resultados obtidos, após o cálculo do volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante, para cada concentração considerada, são apresentados nas Tabelas 6.14, 6.15 e na Figura 6.9.

**Tabela 6.14** - Volume de  $K_3[Fe(CN)_6]$  gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em solução aquosa e limites de confiança

Concentração de corante ( $gL^{-1}$ )	Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ (mL)
0,00	0,02±0,03
1,00	0,33±0,17
2,00	0,78±0,12
3,00	1,23±0,53
4,00	1,74±0,63
5,00	2,16±0,69



**Figura 6.9** - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em solução aquosa e erro padrão da média

**Tabela 6.15** - Características estatísticas do método aplicado a soluções aquosas de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	16,37 < 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,39 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{xo}$	0,13
Coefficiente de variação do método, $V_{xo}$	5,28%

## ii) Conclusões

Analisando os resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este resultado significa que, também no caso das soluções aquosas do corante Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%, não existe diferença significativa entre as variâncias. No entanto, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método apresentam valores mais elevados que no caso do corante anterior.

### 6.3.3. Aplicação do método a banhos de tingimento

#### 6.3.3.1. C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

##### i) Resultados

Os resultados obtidos, após o cálculo do volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante, para cada concentração considerada, são apresentados nas Tabelas 6.16, 6.17 e na Figura 6.10.

**Tabela 6.16** - Volume de  $K_3[Fe(CN)_6]$  gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em banhos de tingimento e limites de confiança

Concentração de corante (gL <sup>-1</sup> )	Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ (mL)
0,00	1,04±0,40
1,00	1,60±0,41
2,00	2,30±0,97
3,00	2,78±0,53
4,00	3,21±0,16
5,00	3,63±0,24

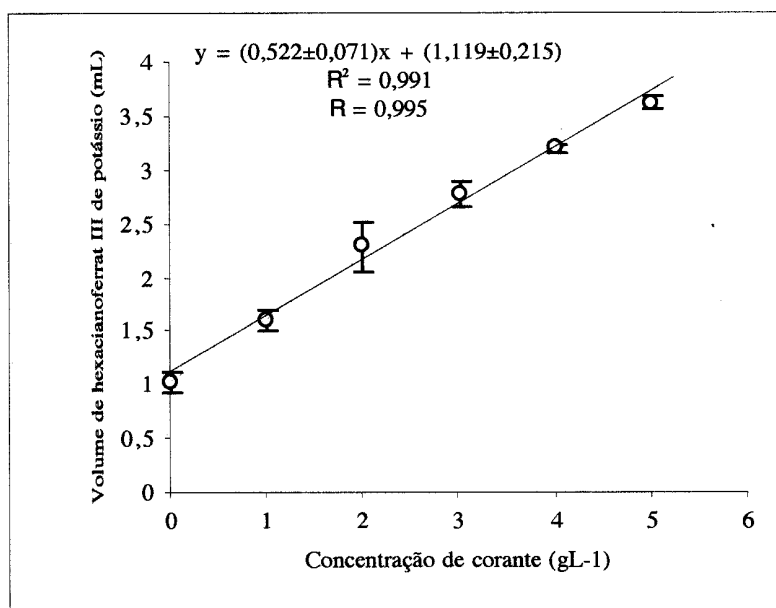


Figura 6.10 - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em banhos de tingimento e erro padrão da média

Tabela 6.17 - Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_2^2/s_6^2$	$2,85 < 19,00 F_{(2,2, P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,61 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,20
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	8,16%

## ii) Conclusões

Analisando os resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este resultado significa que no caso dos banhos de tingimento do corante Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido, não existe diferença significativa entre as variâncias. No entanto, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método apresentam valores significativamente mais elevados que no caso das soluções aquosas do mesmo corante.

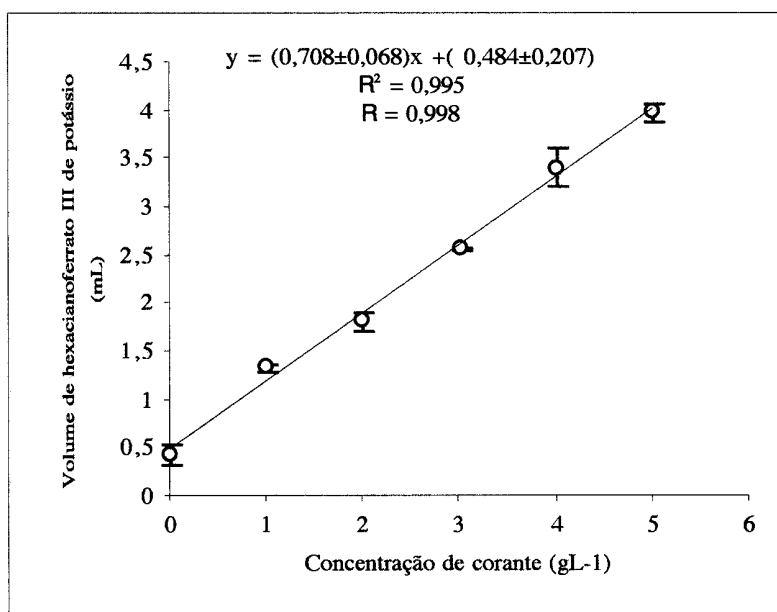
### 6.3.3.2. C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)

#### i) Resultados

Os resultados obtidos, após o cálculo do volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante, para cada concentração considerada, são apresentados nas Tabelas 6.18, 6.19 e na Figura 6.11.

**Tabela 6.18** - Volume de  $K_3[Fe(CN)_6]$  gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em banhos de tingimento e limites de confiança

Concentração de corante ( $gL^{-1}$ )	Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ (mL)
0,00	0,43±0,43
1,00	1,33±0,16
2,00	1,81±0,44
3,00	2,56±0,04
4,00	3,41±0,89
5,00	3,99±0,40



**Figura 6.11** - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em banhos de tingimento e erro padrão da média



**Tabela 6.19 - Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)**

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	6,42 < 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,44 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,15
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	5,80%

## ii) Conclusões

Analisando os resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este resultado significa que no caso dos banhos de tingimento do corante Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%, não existe diferença significativa entre as variâncias. No entanto, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método apresentam valores um pouco mais elevados que no caso das soluções aquosas do mesmo corante.

### 6.3.3.3. C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)

#### i) Resultados

Os resultados obtidos, após o cálculo do volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante, para cada concentração considerada, são apresentados nas Tabelas 6.20, 6.21 e na Figura 6.12.

**Tabela 6.20 - Volume de  $K_3[Fe(CN)_6]$  gasto a oxidar o corante C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF) em banhos de tingimento e limites de confiança**

Concentração de corante (gL <sup>-1</sup> )	Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ (mL)
0,00	6,80±0,44
1,00	7,59±0,93
2,00	8,75±0,57
3,00	10,10±0,60
4,00	11,26±0,56
5,00	12,97±0,56

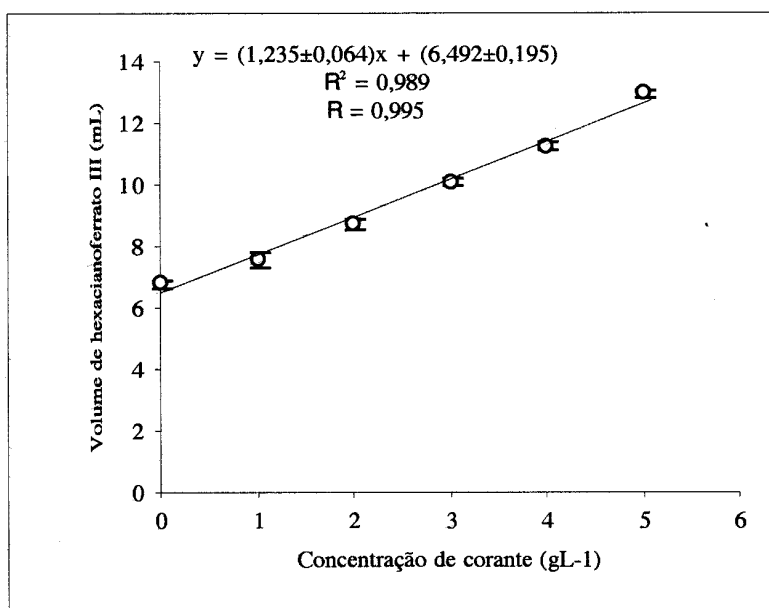


Figura 6.12 - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em banhos de tingimento e erro padrão da média

Tabela 6.21 - Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_2^2/s_6^2$	2,74 < 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,65 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,22
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	8,80%

## ii) Conclusões

Analisando os resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este resultado significa que no caso dos banhos de tingimento do corante Preto Sulfuroso GBF, não existe diferença significativa entre as variâncias. No entanto, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método apresentam valores um pouco mais elevados que no caso de banhos de tingimento com os corantes pré-reduzidos.

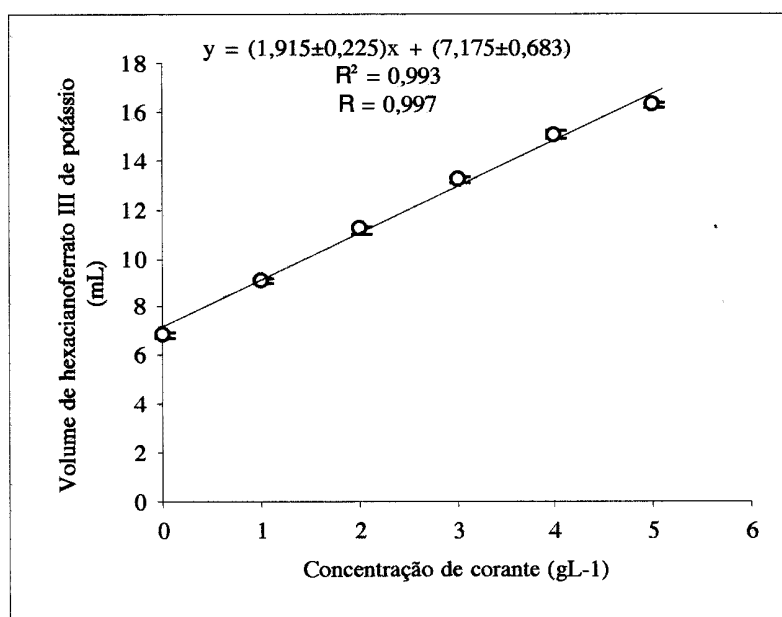


Figura 6.13 - Relação entre o volume de oxidante e a concentração de corante em solução de mediador Fe-TEA e erro padrão da média

Tabela 6.23 - Características estatísticas do método aplicado ao corante C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução de mediador Fe-TEA

Parâmetro estatístico	Valor calculado
Homogeneidade das variâncias, $s_6^2/s_2^2$	1,06 < 19,00 $F_{(2,2,P=0,05)}$
Limite de detecção, $x$	0,53 gL <sup>-1</sup>
Desvio padrão do método, $s_{x_0}$	0,18
Coefficiente de variação do método, $V_{x_0}$	7,08%

## ii) Conclusões

Analisando os resultados apresentados, pode observar-se que o valor numérico encontrado no teste da homogeneidade das variâncias é inferior ao valor do parâmetro  $F$ , 19,00, tabelado para  $n - 1$  graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05. Este resultado significa que no caso do corante Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido em solução de mediador Fe-TEA não existe diferença significativa entre as variâncias. O desvio padrão e o coeficiente de variação do método, embora relativamente elevados, apresentam valores que se aproximam dos já referidos para os banhos de tingimento com os corantes estudados.

#### 6.4. Estudo comparativo da aplicação dos métodos propostos aos corantes considerados

Neste ponto, serão considerados os resultados obtidos na aplicação dos procedimentos propostos para a quantificação de corantes sulfurosos. Para cada método, serão apresentados os resultados referentes a todos os casos estudados.

##### 6.4.1. Resultados

Os resultados obtidos na aplicação do método por variação da intensidade do pico catódico são apresentados na Tabela 6.24, com indicação de todos os parâmetros estatísticos considerados.

**Tabela 6.24** - Parâmetros estatísticos referentes à aplicação do método de quantificação de corantes por variação da intensidade do pico catódico

Corante	Aplicação	Equação da recta	Coefficiente correlação	$s_2^2/s_6^2$ ou $s_6^2/s_2^2$	$x$ ( $gL^{-1}$ )	$s_{x_0}$	$V_{x_0}$ (%)
C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	Solução aquosa	$y=(0,181\pm 0,043)x+(0,238\pm 0,131)$	0,986	$45,94 > 19,00$ $F_{(2,2,P0,05)}$	1,08	0,36	14,40
	Banho de tingimento	$y=(0,116\pm 0,018)x+(0,151\pm 0,055)$	0,994	$41,55 > 19,00$ $F_{(2,2,P0,05)}$	0,71	0,23	9,41

Os resultados obtidos na aplicação do método por doseamento potenciométrico são apresentados na Tabela 6.25, com indicação de todos os parâmetros estatísticos considerados.

**Tabela 6.25** -Parâmetros estatísticos referentes à aplicação do método de quantificação de corantes por doseamento potenciométrico

Corante	Aplicação	Equação da recta	Coefficiente correlação	$s_2^2/s_6^2$ ou $s_6^2/s_2^2$	x (gL <sup>-1</sup> )	s <sub>xo</sub>	V <sub>xo</sub> (%)
C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	Solução aquosa	y=(0,461±0,003)x+(0,016±0,008)	1,000	1,40<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,03	0,02	0,72
	Banho de tingimento	y=(0,522±0,071)x+(1,119±0,215)	0,995	2,85<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,61	0,20	8,16
	Solução de mediador e corante	y=(1,915±0,225)x+(7,175±0,683)	0,997	1,06<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,53	0,18	7,08
C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)	Solução aquosa	y=(0,439±0,038)x-(0,055±0,116)	0,998	16,37<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,39	0,13	5,28
	Banho de tingimento	y=(0,708±0,068)x+(0,484±0,207)	0,998	6,42<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,44	0,15	5,80
C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)	Banho de tingimento	y=(1,235±0,064)x+(6,492±0,195)	0,995	2,74<19,00 F <sub>(2,2,P0,05)</sub>	0,65	0,22	8,80

#### 6.4.2. Conclusões

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 6.24 e 6.25, pode concluir-se que:

*i)* O método baseado na técnica de voltametria cíclica não é válido para o corante considerado, C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido), como se pode concluir dos resultados estatísticos apresentados na Tabela 6.24.

*ii)* O método potenciométrico é estatisticamente válido, quer para os corantes C.I.Leuco Sulphur Black 1, quer para o corante C.I. Sulphur Black 1, como confirmam os resultados apresentados na Tabela 6.25.

*iii)* Na aplicação do método potenciométrico a banhos de tingimento com redução química do corante, verifica-se a interferência dos produtos auxiliares componentes do banho, traduzida por um aumento do volume de oxidante gasto, relativamente às soluções aquosas de corante.

*iv)* Na aplicação do método potenciométrico aos banhos de tingimento, o maior valor para o desvio padrão do método, coeficiente de variação do método e limite de detecção foi obtido para o corante sulfuroso tradicional, C.I.Sulphur Black 1. O grau de dispersão do método, medido pelo desvio padrão, é de 0,22 e a dispersão relativa, medida pelo coeficiente de variação, 8,80%. Estes resultados, embora referentes a apenas um corante deste tipo, permitem concluir que a maior confiança do método se verifica no caso dos corantes sulfurosos pré-reduzidos, designados corantes ecológicos. Tal como já foi referido num estudo anterior<sup>89</sup>, este facto poderá contribuir para um melhor controlo do corante, aquando da sua utilização.

*v)* Considerando todos os resultados conjuntamente, que confirmam os já obtidos em estudos anteriores<sup>90,91,92</sup>, verifica-se que o menor grau de dispersão do método se obtém no caso de soluções aquosas do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido), 0,02, assim como a menor dispersão relativa, 0,72%. O valor do coeficiente de determinação, 1,000, traduz uma relação linear estrita entre as duas variáveis consideradas, garantindo a utilização da recta de regressão como instrumento de previsão. Relativamente à sensibilidade do método, verifica-se que a maior variação de volume de oxidante por cada unidade de variação de concentração de corante se regista na presença do mediador, detectando-se a menor variação em soluções aquosas do mesmo corante.

*vi)* Comparando os resultados referentes aos dois corantes pré-reduzidos, C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido e Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%), em solução aquosa e banhos de tingimento, registam-se diferenças quer na equação da recta de regressão, quer nos valores do desvio padrão, coeficiente de variação e limite de detecção. Este facto deverá estar relacionado com a composição de cada corante, dado que não é conhecida a quantidade de redutor presente em cada caso.

*vii)* Para cada corante (em solução aquosa, banho de tingimento ou solução de mediador Fe-TEA) deve ser efectuado um estudo inicial, de modo a estabelecer uma calibração para cada caso particular.

*Capítulo 7*

---

***APLICAÇÃO DA REDUÇÃO ELECTROQUÍMICA AO  
TINGIMENTO DE ALGODÃO COM UM CORANTE  
SULFUROSO***

---

---

***Resumo***

---

*No Capítulo 7, designado Aplicação da redução electroquímica ao tingimento de algodão com um corante sulfuroso, é apresentado o estudo realizado com o corante sulfuroso C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) neste caso considerado como referência. Neste estudo, comparam-se os resultados obtidos num tingimento com redução electroquímica indirecta do corante com os resultantes de um tingimento tradicional e aplica-se o doseamento potenciométrico na quantificação do corante.*



## **7.1. Introdução**

Esta parte do trabalho refere-se à aplicação da redução electroquímica indirecta a tingimentos com o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido). Este corante, considerado como referência neste trabalho, foi já objecto de um estudo relativo à aplicação de técnicas electroquímicas aos banhos de tingimento. Concretamente, o tratamento de banhos residuais e recuperação do corante, por electrólise<sup>93,94</sup>.

Durante o processo electroquímico mediu-se o potencial do cátodo, o potencial da solução de tingimento e determinou-se a concentração de corante através do método potenciométrico apresentado no Capítulo 6, ponto 6.3.4.

Após o tingimento, o controlo da cor final das amostras foi realizado através de análise colorimétrica, por determinação das coordenadas CIElab relativamente a uma amostra resultante de tingimento com redução química e considerada como padrão.

O tingimento com redução electroquímica indirecta do corante foi efectuada com a solução mediadora de Fe-TEA na composição 5,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 4,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 8,00 gL<sup>-1</sup> NaOH, considerada como adequada após o estudo apresentado no Capítulo 5. Posteriormente, outras composições mencionadas na bibliografia foram testadas, sendo apresentados os resultados obtidos.

## **7.2. Tingimento de algodão com redução electroquímica indirecta do corante**

### **7.2.1. Condições experimentais**

#### **i) Equipamento**

Os ensaios de tingimento realizaram-se numa célula electrolítica cuja montagem é esquematizada na *Figura 7.1*. À célula electrolítica ligou-se uma fonte de alimentação Farnell LS 30-10 de tensão de saída até 30 V, corrente de saída até 10 A, potência de saída até 60 W. Ao conjunto ligaram-se dois potenciómetros, Crison Micro pH 2000 e Crison Micro pH 2002. Sob o compartimento catódico adaptou-se uma placa de agitação Ikamag RH.

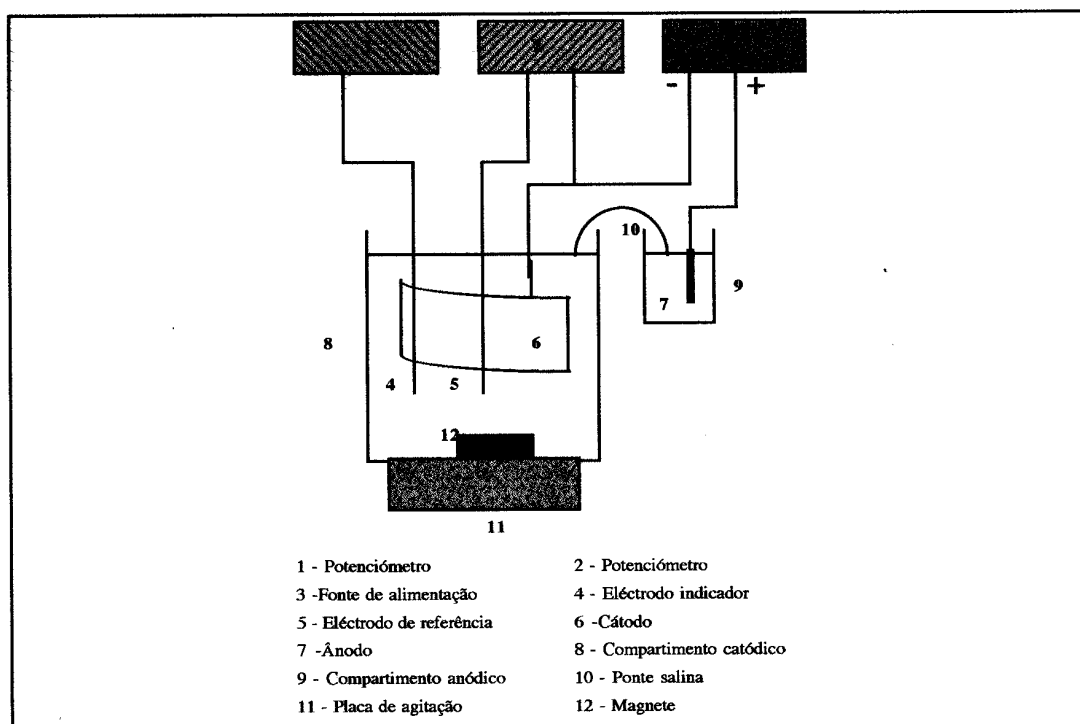


Figura 7.1 - Montagem experimental usada nos ensaios de tingimento com redução electroquímica indirecta do corante

## ii) Célula electrolítica

Utilizou-se uma célula electrolítica descontínua, constituída de acordo com informações recolhidas na bibliografia<sup>59,62,95</sup> e formada por dois compartimentos cilíndricos. Estes são separados por uma membrana em PTFE, marca Whatman e referência n° 7585004, de porosidade  $0,5 \mu\text{m}$  e diâmetro 3,5 cm, representada esquematicamente na Figura 7.1 por uma ponte salina. A separação entre os dois compartimentos impede a oxidação do corante durante a electrólise. O compartimento catódico tem um volume total de 1800 mL e o anódico, 50 mL.

Os materiais constituintes do ânodo e do cátodo, assim como as dimensões de cada um destes eléctrodos, foram seleccionados de acordo com informações bibliográficas<sup>59,62,95,96,97</sup>. Como material de ânodo é frequentemente referido o aço inoxidável. No caso presente, utilizou-se o titânio, substituto do aço e frequentemente utilizado em reacções anódicas, mencionado em alguns dos trabalhos consultados<sup>95,98</sup>, nos casos em que se detectaram alterações na superfície do aço. A área do cátodo deve ser significativamente superior à do ânodo, pois é na superfície do primeiro eléctrodo que ocorre a redução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no complexo metálico.

### **iii) Eléctrodos**

Em cada um dos ensaios de tingimento utilizou-se o seguinte conjunto de eléctrodos:

- Cátodo - Folha em cobre, de área total 340 cm<sup>2</sup>
- Ânodo - Folha em titânio, de área total 4 cm<sup>2</sup>
- Eléctrodo indicador redox - Eléctrodo em platina combinado, com sistema Ag/AgCl, KCl 3M, marca Ingold, referência n° 105053189
- Eléctrodo de referência - Eléctrodo de Ag/AgCl, KCl 3M, marca Ingold, referência n° 103633040

### **iv) Condições de electrólise**

Os ensaios realizaram-se nas seguintes condições experimentais:

- Potencial aplicado - 3 V
- Corrente - 0,01 A
- Ensaio realizado à temperatura ambiente
- Tempo de electrólise - 120 minutos

### **v) Condições de tingimento**

Os tingimentos efectuaram-se no compartimento catódico da célula electrolítica, num volume de solução de 680,00 mL e sob agitação correspondente a, aproximadamente, 1000 rotações por minuto. O volume de solução anódica utilizado foi de 34,00 mL. Como material têxtil utilizou-se uma malha 100% de algodão submetida a um processo de branqueamento, de modo a aumentar a hidrofiliabilidade da fibra. O procedimento seguido neste pré-tratamento da fibra é apresentado no *Anexo XXXI*. Todos os ensaios se realizaram com uma relação de banho de 1:30, 1,00g de fibra para 30,00 mL de banho, a relação de banho utilizada nos tingimentos com redução química do corante e indicada no protocolo apresentado pela Clariant.

#### ***vi) Composição das soluções de tingimento***

Em cada um dos ensaios, preparou-se a solução de mediador de acordo com o procedimento já descrito no Capítulo 4, ponto 4.2.5. O corante foi adicionado à solução apenas no compartimento catódico, na concentração correspondente ao tingimento tradicional com redução química,  $5,00 \text{ gL}^{-1}$ . No compartimento anódico apenas se colocou solução de mediador, sem corante. Ensaios preliminares permitiram concluir que, tal como no tingimento com redução química, a presença de cloreto de sódio é indispensável para o resultado final, devido à maior facilidade de aproximação do corante à fibra. Deste modo, adicionou-se cloreto de sódio à solução catódica, na concentração de  $35,00 \text{ gL}^{-1}$ .

#### ***7.2.2. Procedimento experimental***

Antes do início de cada ensaio, colocou-se a solução mediadora nos compartimentos catódico e anódico da célula electrolítica. Ao fim de 5 minutos de electrólise, adicionou-se o corante e o cloreto de sódio à solução catódica colocando-se, de seguida, a malha de algodão. No final do processo, a amostra foi retirada da solução de tingimento e lavada em água corrente. A oxidação do corante foi feita por exposição ao ar.

#### ***7.2.3. Resultados***

##### ***i) Variação do potencial redox da solução mediadora e do potencial do cátodo durante a electrólise***

Antes de se efectuarem os ensaios referentes ao tingimento da malha de algodão com a redução electroquímica do corante, realizaram-se electrólises da solução mediadora na composição indicada anteriormente, e sem adição de corante, fibra ou cloreto de sódio. O tempo de electrólise considerado foi de 70 minutos.

Os resultados apresentados nas *Figuras 7.2 e 7.3* traduzem a variação do potencial redox da solução e do potencial do cátodo, respectivamente, durante a electrólise.

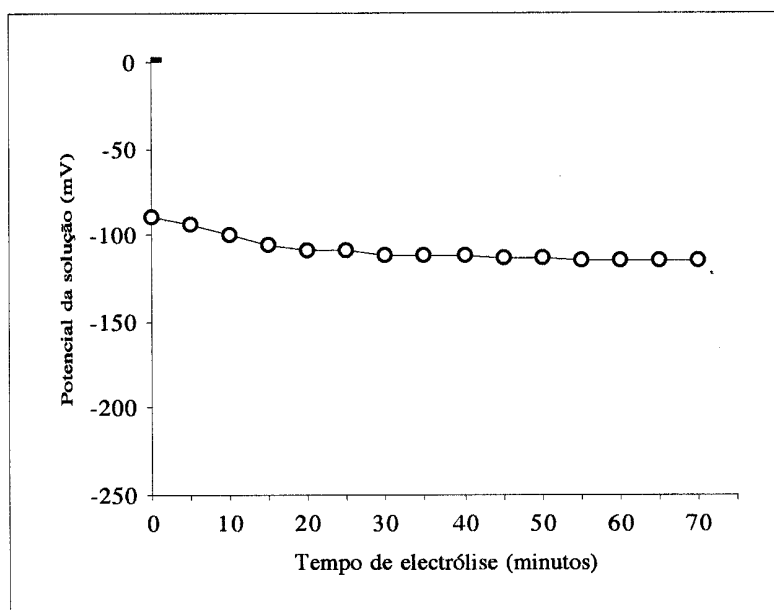


Figura 7.2 - Variação do potencial da solução mediadora durante a electrólise

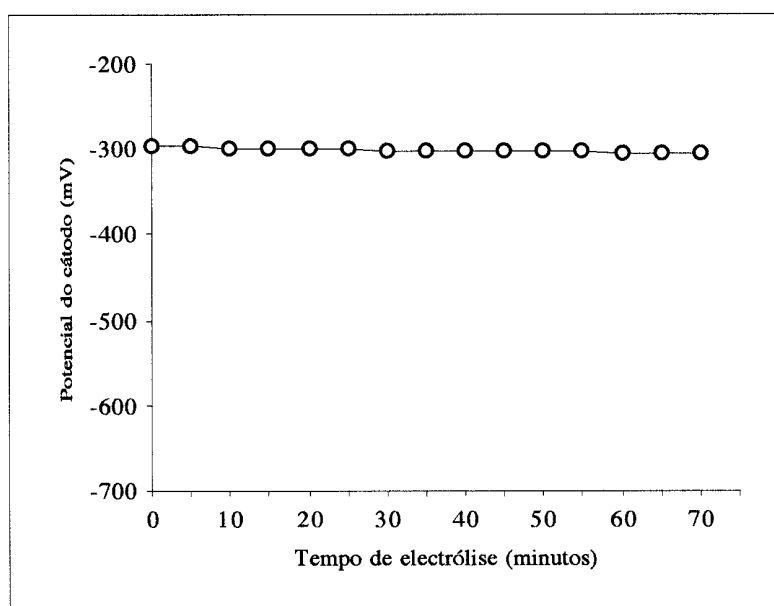


Figura 7.3 - Variação do potencial do cátodo durante a electrólise

**ii) Variação do potencial redox da solução mediadora e do potencial do cátodo durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil**

Os resultados apresentados nas Figuras 7.4 e 7.5 traduzem, respectivamente, a variação do potencial redox da solução de tingimento e do potencial do cátodo durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil.

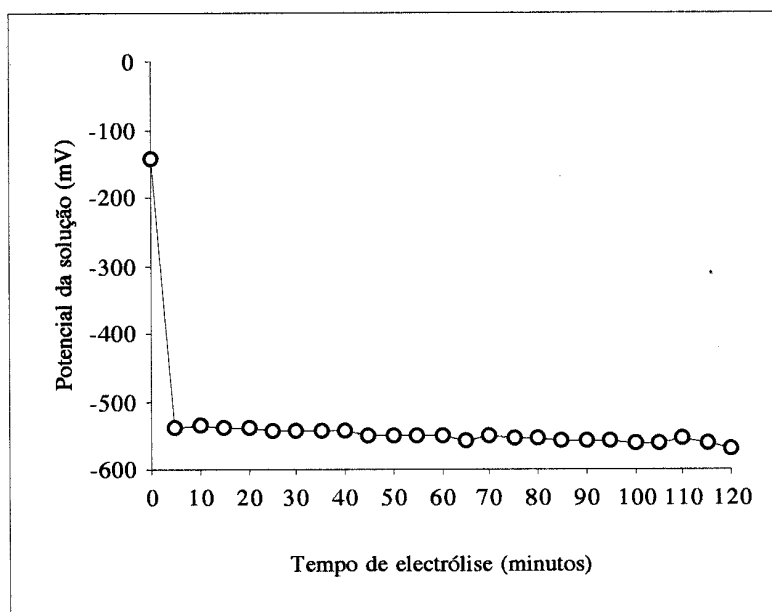


Figura 7.4 - Variação do potencial da solução mediadora durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil

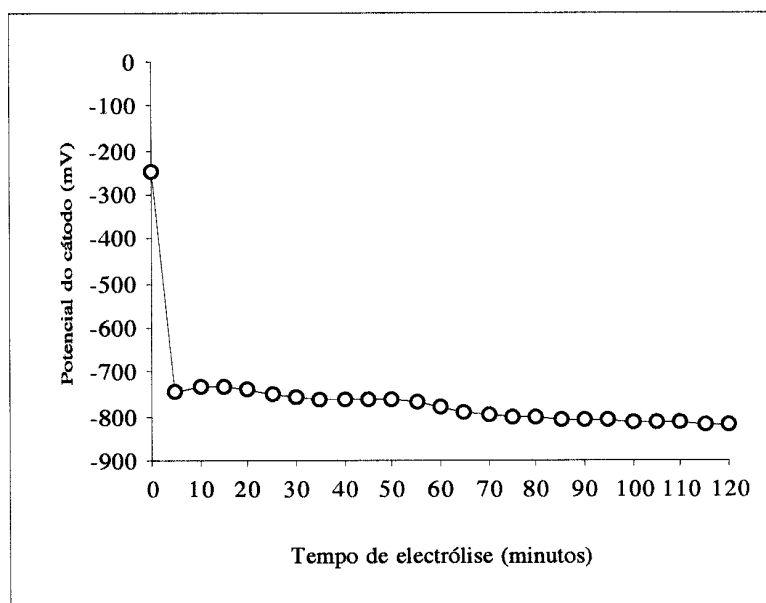
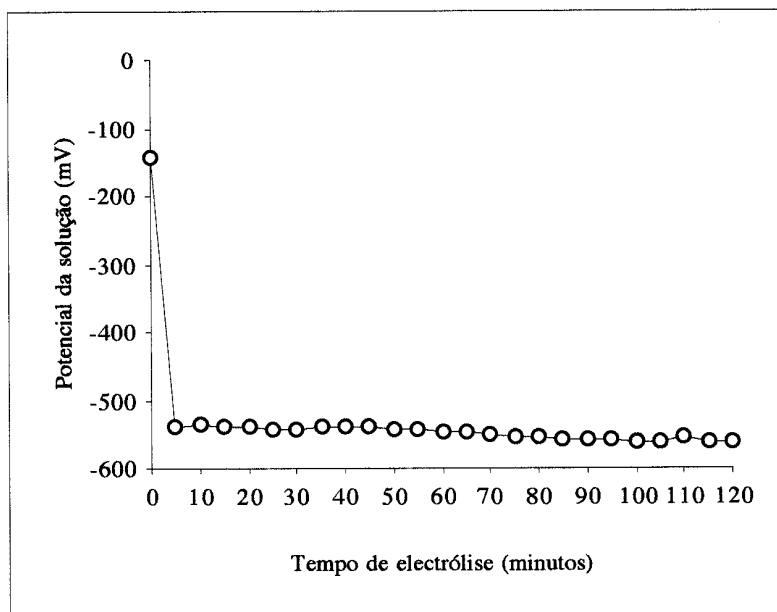


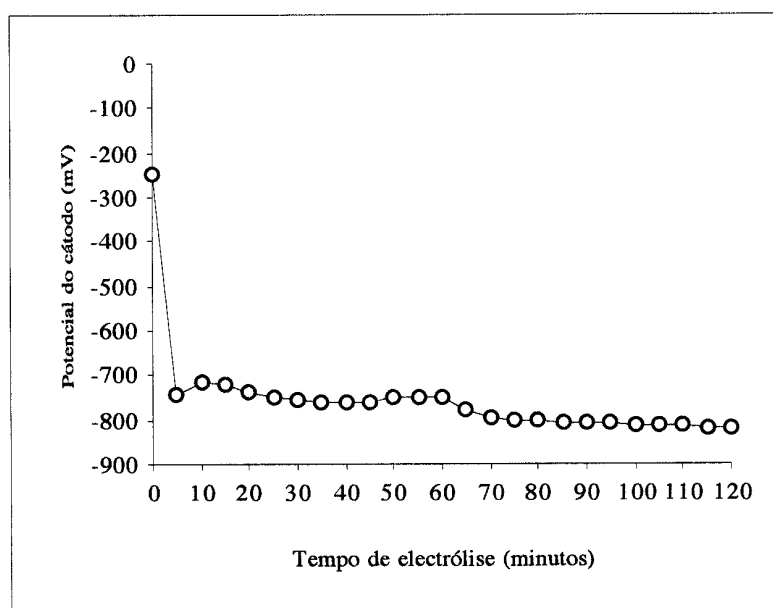
Figura 7.5 - Variação do potencial do cátodo durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil

**iii) Variação do potencial redox da solução de tingimento e do potencial do cátodo durante a electrólise**

Os resultados apresentados nas Figuras 7.6 e 7.7 traduzem a variação do potencial redox da solução e do potencial do cátodo, respectivamente, durante os ensaios de tingimento da malha de algodão com redução electroquímica indirecta do corante, com a solução mediadora na composição já referida no ponto 7.1.



**Figura 7.6 - Variação do potencial da solução de tingimento durante a electrólise**



**Figura 7.7 - Variação do potencial do cátodo durante a electrólise**

#### **7.2.4. Conclusões**

Um facto importante a registar durante a electrólise da solução mediadora sem material têxtil, corante ou cloreto de sódio, foi a ocorrência de reacções secundárias. Este facto limitou as condições de potencial aplicado já que, à medida que o valor deste aumentava, mais intensas eram aquelas reacções. Observou-se a libertação de oxigénio no ânodo, assim como a oxidação do cátodo, traduzida pela cor azul da solução catódica no final do ensaio. Estas reacções secundárias tinham sido já referidas na bibliografia em algumas situações experimentais, assim como a libertação de hidrogénio e a deposição de ferro elementar sobre a superfície do eléctrodo<sup>95,96</sup>.

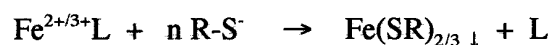
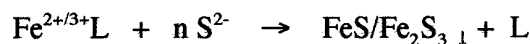
Os resultados apresentados nos gráficos das *Figuras 7.2 e 7.3*, correspondentes à variação do potencial da solução e do potencial do cátodo durante a electrólise da solução mediadora mostram que, nas condições experimentais conseguidas, os potenciais registados, aproximadamente -100 e -300 mV, são inferiores aos referidos na bibliografia para o mesmo tipo de célula<sup>96</sup>. Contudo, os ensaios efectuados correspondem a processos electrolíticos na presença de oxigénio, à temperatura ambiente e numa composição nunca testada anteriormente. Os estudos mencionados na bibliografia referem-se a ensaios com desoxigenação das soluções antes da electrólise e a temperaturas de 40°C<sup>62</sup> ou 60°C<sup>53,99</sup>, de modo a manter o potencial da solução a um valor suficientemente baixo para a redução do corante.

Considerando os resultados obtidos durante a electrólise na presença de corante, apresentados nas *Figuras 7.4 e 7.5* para os ensaios sem material têxtil e nas *Figuras 7.6 e 7.7* para o tingimento da fibra, observa-se que o potencial da solução de tingimento se aproximou do valor necessário à redução do corante, situado no intervalo -500 a -600 mV, relativamente ao sistema Ag/AgCl, KCl 3M<sup>32</sup> e se manteve aproximadamente constante durante o processo. Na bibliografia, os valores de potencial da solução obtidos para este mediador situam-se entre os valores -570 e -820 mV, relativamente ao sistema Ag/AgCl, KCl 3M, para uma temperatura de electrólise de 60°C<sup>53</sup>. Por outro lado, não se utilizaram os produtos auxiliares aplicados no tingimento tradicional, a não ser NaCl, como se referiu anteriormente. No entanto, alguns dos trabalhos referenciados incluem vários produtos auxiliares na composição das soluções de tingimento electroquímico<sup>97</sup>.

Por último, deve ser referida a formação de depósitos sobre a superfície do cátodo, durante o tingimento. Este facto pode estar relacionado com a reacção entre o complexo



metálico e iões sulfureto em solução ou iões de corante. Segundo Bechtold, estas reacções podem ocorrer de acordo com as equações<sup>53</sup>,



### ***7.3. Controlo da concentração de corante durante o tingimento com redução electroquímica indirecta - Aplicação do método potenciométrico***

#### ***7.3.1. Introdução***

De modo a controlar a quantidade de corante na solução durante o processo de tingimento, aplicou-se o doseamento potenciométrico apresentado no Capítulo 6, ponto 6.3.4. A equação estabelecida permitiu determinar a concentração de corante após diferentes tempos de tingimento, previamente seleccionados.

#### ***7.3.2. Procedimento experimental***

Retirou-se uma amostra da solução de tingimento após 10, 60, 90 e 120 minutos de electrólise aplicando-se, de imediato, o procedimento descrito no Capítulo 6, ponto 6.3.1.5.

#### ***7.3.3. Resultados***

A concentração de corante, em cada uma das diferentes amostras, foi determinada a partir da curva de calibração estabelecida para o tingimento com redução electroquímica indirecta do corante e representada na *Figura 6.13* do Capítulo 6. Aplicando a equação correspondente à curva de calibração e determinando o intervalo de confiança para cada valor de concentração<sup>80,82</sup>, obtiveram-se os resultados apresentados na *Tabela 7.1*

**Tabela 7.1** -Concentração de corante na solução após diferentes tempos de tingimento

Tempo de tingimento (minutos)	Concentração (gL <sup>-1</sup> )
10	4,61±0,53
60	4,09±0,53
90	3,56±0,53
120	3,56±0,53

#### 7.3.4. Conclusões

Considerando os resultados apresentados, pode concluir-se que é possível quantificar o corante no processo de tingimento com redução electroquímica indirecta. Verifica-se uma diminuição da quantidade de corante ao longo do tempo, mantendo-se constante após 90 minutos de tingimento. Ao fim de 90 minutos, cerca de 71% da quantidade inicial de corante permanece, ainda, na solução de tingimento. Este valor poderia ser indicativo de uma concentração inicial de corante demasiado elevada. Os resultados obtidos na análise colorimétrica das amostras de material têxtil, apresentados num dos pontos seguintes, parecem confirmar esta hipótese, podendo considerar-se que a concentração inicial de corante, a mesma utilizada no tingimento com redução química, é demasiado elevada para ser utilizada no processo electrolítico. Esta hipótese poderá constituir um dos pontos a aprofundar futuramente.

#### 7.4. Tingimento de algodão com redução química do corante

##### 7.4.1. Introdução

Paralelamente ao estudo relativo à redução electroquímica do corante, efectuou-se um tingimento tradicional com redução química. A amostra resultante deste processo de tingimento foi considerada como padrão para a análise colorimétrica das amostras submetidas ao processo electrolítico.

### **7.4.2. Condições experimentais**

#### **i) Composição do banho de tingimento**

Preparou-se o banho de tingimento de acordo com a composição apresentada no Capítulo 6, *Tabela 6.2*. Utilizaram-se as concentrações indicadas, excepto no caso do corante, aplicado na concentração 5,00 gL<sup>-1</sup>.

#### **ii) Condições de tingimento**

Efectuou-se um tingimento por esgotamento, num recipiente de 1800 mL, utilizando um volume de banho de 1000 mL. Como material têxtil, utilizou-se a malha 100% algodão branqueado, já referida anteriormente. A relação de banho utilizada foi de 1:30.

#### **iii) Procedimento experimental**

Para efectuar o tingimento, seguiu-se o procedimento experimental indicado na curva de tingimento apresentada pela Clariant e representada na *Figura A. XXVI.1* do *Anexo XXVI*.

### **7.5. Análise colorimétrica das amostras submetidas a tingimento**

#### **7.5.1. Equipamento**

A análise colorimétrica das amostras submetidas aos dois processos de tingimento foi efectuada num espectrofotómetro de reflectância Spectraflash SF 600 Plus CT.

#### **7.5.2. Procedimento experimental**

A análise realizou-se nas seguintes condições experimentais:

- Amostra - diâmetro 5 cm
- Ângulo de observação - 10°
- Fonte luminosa - D<sup>65</sup>

### 7.5.3. Apresentação de resultados

No sistema CIElab, a diferença total de cor entre a mostra e o padrão integra a diferença das três coordenadas utilizadas, que são<sup>100,101,102</sup>:

L - Luminosidade, varia entre 100 para o branco e 0 para o preto

a\* - Mede o carácter vermelho-verde da cor, apresentando valores positivos para vermelhos e negativos para os verdes

b\* - Mede o carácter amarelo-azul da cor, apresentando valores positivos para amarelos e negativos para azuis

Assim,

$\Delta L^*$  - Diferença de luminosidade

$\Delta a^*$  - Diferença cromática vermelho/verde

$\Delta b^*$  - Diferença cromática amarelo/azul

Se,

$\Delta L^* < 0$ , a amostra está mais escura que o padrão

$\Delta L^* > 0$ , a amostra está mais clara que o padrão

$\Delta a^* < 0$ , a amostra está mais verde

$\Delta a^* > 0$ , a amostra está mais vermelha

$\Delta b^* < 0$ , a amostra está mais azul

$\Delta b^* > 0$ , a amostra está mais amarela

A diferença de cor,  $\Delta E^*$ , será dada pela equação 7.1

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7.1)$$

Na prática, valores  $\Delta E^* < 1$  são considerados como diferenças de cor não significativas entre a amostra e a referência.

Outros parâmetros importantes na análise colorimétrica são a saturação e a tonalidade, C e H, respectivamente. A diferença de tonalidade,  $\Delta H^*$ , é definida segundo a equação 7.2, sendo  $\Delta C^*$  a diferença de saturação,

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \quad (7.2)$$

#### 7.5.4. Resultados

Numa primeira série de ensaios, efectuaram-se tingimentos com redução electroquímica do corante, utilizando a composição de solução mediadora seleccionada previamente (d), além de outras referidas na bibliografia (a, b e c)<sup>62,95,98</sup>,

a - 2,05 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 8,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 6,00 gL<sup>-1</sup> NaOH

b - 6,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 34,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 20,00 gL<sup>-1</sup> NaOH

c - 14,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 60,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 20,00 gL<sup>-1</sup> NaOH

d - 5,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 4,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 8,00 gL<sup>-1</sup> NaOH

Nestes ensaios, utilizou-se a relação de banho 1:120, dado ser esta a indicada nos trabalhos referenciados. Os resultados obtidos na análise colorimétrica das amostras submetidas ao tingimento, com as diferentes composições de solução mediadora, apresentam-se na *Tabela 7.2*. No caso da composição d, efectuaram-se tingimentos com 70 e 120 minutos de electrólise, de modo a estudar a influência do tempo de electrólise na tonalidade.

Com uma relação de banho 1:30, efectuaram-se tingimentos com redução electroquímica e química do corante, esta última à temperatura ambiente. Os valores encontrados na análise colorimétrica das amostras submetidas aos tingimentos apresentam-se na *Tabela 7.3*.

**Tabela 7.2 - Diferença das coordenadas CIElab, diferença de cor e diferença de tonalidade das amostras submetidas a tingimento com diferentes composições de solução mediadora (R.B. 1:120)**

Composição da solução mediadora	Tempo de electrólise (minutos)	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
a	120	4,758	4,735	-0,174	-0,440	0,150	-0,449
b	120	4,833	4,737	-0,275	-0,916	0,500	-0,815
c	120	2,920	2,899	-0,063	-0,343	0,153	-0,313
d	120	0,649	-0,602	-0,149	0,192	-0,217	0,110
d	70	1,815	1,310	-0,806	-0,962	0,400	-1,190

**Tabela 7.3 - Diferença das coordenadas CIElab, diferença de cor e diferença de tonalidade de amostras submetidas a tingimento com redução electroquímica e a tingimento com redução química à temperatura ambiente (R.B. 1:30)**

Amostra	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
Redução electroquímica	1,977	-1,787	-0,712	-0,459	-0,080	-0,843
Redução química (temperatura ambiente)	1,898	1,279	-0,998	-0,986	0,417	-1,340

### **7.5.5. Conclusões**

A análise colorimétrica das amostras submetidas aos vários tingimentos permitem concluir que:

- Os resultados obtidos no tingimento electrolítico com a solução mediadora na composição **d**,  $5,00 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $4,00 \text{ gL}^{-1} \text{TEA}$  e  $8,00 \text{ gL}^{-1} \text{NaOH}$  e na relação de banho 1:30, demonstram que o processo pode ser aplicado ao tingimento de algodão com o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido). Comparando com os resultados correspondentes às composições **a**, **b** e **c**, observa-se que a diferença de cor,  $\Delta E^*$ , é inferior às encontradas nestes casos significando que, nas condições experimentais consideradas, a composição estudada e aplicada é a que origina melhor resultado final. Comparando entre si os resultados referentes às restantes composições, constata-se que a menor diferença de cor corresponde à composição **c**,  $14,00 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $60,00 \text{ gL}^{-1} \text{TEA}$  e  $20,00 \text{ gL}^{-1} \text{NaOH}$ .

- Relativamente aos resultados referentes a diferentes tempos de tingimento electrolítico numa relação de banho de 1:120 observa-se que a diferença de cor diminui quando se aumenta a relação de banho. Por outro lado, com um tempo de electrólise igual ao considerado na relação de banho 1:30, 120 minutos, consegue-se um melhor resultado final, com uma diferença de cor inferior à unidade. Perante este resultado, um dos pontos a desenvolver futuramente parece ser o estabelecimento de uma relação de banho mais adequada a este processo de tingimento.

Considerando todos os resultados apresentados, poder-se-á indicar alguns pontos que constituem vantagens, relativamente ao tingimento com redução química do corante sulfuroso e aos trabalhos desenvolvidos e publicados até ao momento, no âmbito do tingimento com redução electrolítica indirecta:

- i) Tingimentos em célula aberta e à temperatura ambiente*
- ii) Utilização de NaCl como único produto auxiliar*

No entanto, para estudo futuro, deverão ser referidos os seguintes pontos:

- i) Possibilidade de recuperação do mediador ou reutilização das soluções de tingimento
- ii) Aplicação do processo com menor concentração de solução de mediador



*Capítulo 8*

---

***CONCLUSÕES***

---

---

**Resumo**

---

*No Capítulo 8, Conclusões, são apresentadas as considerações finais referentes à possível contribuição para o estabelecimento de um método de doseamento de corantes sulfurosos e ao processo de tingimento com redução electroquímica destes corantes. O capítulo termina com a indicação de algumas linhas de orientação, que poderão constituir futuras perspectivas de trabalho neste domínio de investigação.*

## 8.1. Conclusões

### 8.1.1. Selecção do par mediador redox e material do eléctrodo de trabalho

O estudo, por voltametria cíclica, dos vários sistemas redox considerados, 1,4-benzoquinona, quinidrona, 2-etilanttraquinona e os complexos Cu-TEA, Fe-EDTA e Fe-TEA teve, como objectivo, a selecção do sistema mediador mais adequado à redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos. Os ensaios realizaram-se com um eléctrodo de trabalho em carbono vítreo. De acordo com os resultados experimentais obtidos, apenas os voltamogramas cíclicos correspondentes aos complexos Fe-EDTA e Fe-TEA poderiam ser considerados característicos de sistemas redox reversíveis.

No caso do complexo Fe-EDTA, foi possível observar uma transferência electrónica reversível a um valor de potencial próximo de -250 mV (ESC), a pH=3,13. No entanto, este valor de potencial não era suficiente para a redução de corantes sulfurosos, além de que, em meio alcalino, o complexo Fe-EDTA já não apresentava uma transferência electrónica reversível. Estes resultados impediram a escolha do complexo para mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos. No caso do sistema Fe-TEA em meio alcalino, foi possível identificar uma transferência electrónica reversível a um potencial próximo de -1100 mV (ESC), adequado à redução do corante. Considerando todos os resultados experimentais, obtidos com um eléctrodo de carbono vítreo, considerou-se o complexo Fe-TEA como o sistema mais adequado a utilizar como mediador na redução electroquímica de corantes sulfurosos.

Após a selecção do par redox Fe-TEA estudaram-se, por voltametria cíclica, várias composições do sistema, de modo a concluir sobre a reversibilidade observada em cada caso. Paralelamente, calculou-se a constante de formação aparente,  $\beta$ . As composições de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  gL<sup>-1</sup>/ TEA gL<sup>-1</sup>/ NaOH gL<sup>-1</sup> consideradas foram 25/3/8, 15/3/8, 5/40/10, 5/27/8, 5/27/4, 5/27/2, 5/15/8 e 5/4/8. O estudo consistiu na análise dos voltamogramas obtidos, quer relativamente à existência de transferências electrónicas, quer à reversibilidade das mesmas. Em alguns dos casos, não foi possível detectar qualquer transição electrónica através dos voltamogramas e, apenas no caso da composição  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  5,00 gL<sup>-1</sup>, TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>, NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>, já utilizada na selecção do sistema mediador, se identificou a transferência electrónica reversível a -1100 mV (ESC).

Dado que à composição 5,00 gL<sup>-1</sup>  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 4,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 8,00 gL<sup>-1</sup> NaOH corresponderam os melhores voltamogramas, com um valor da constante de formação aparente  $\beta$  igual a  $2,60 \times 10^{41,2}$ , considerou-se como adequada à aplicação do

sistema Fe-TEA como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos, assim como ao estudo da reversibilidade do sistema.

Após o estudo da composição do sistema Fe-TEA, efectuado com um eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, surgiram dificuldades que, aparentemente, se relacionavam com o eléctrodo de trabalho. Testaram-se outros materiais, nomeadamente, aço comercial, ferro, cobre electrolítico ETP comercial e cobre electrolítico. De acordo com os resultados experimentais destes ensaios, apenas os voltamogramas obtidos com o cobre apresentavam uma transferência electrónica reversível a -1100 mV (ESC), pelo que se considerou este material como adequado à substituição do carbono vítreo como eléctrodo de trabalho. Traçou-se um voltamograma com um eléctrodo de gota de mercúrio, material de eléctrodo utilizado no estudo de processos catódicos, obtendo-se uma curva muito semelhante à conseguida com o eléctrodo de cobre. O resultado permitiu validar a utilização do cobre como eléctrodo de trabalho.

O estudo, da reversibilidade do sistema mediador Fe-TEA, por voltametria cíclica, foi realizado comparativamente ao sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$ , considerado como padrão. Para velocidades de varrimento,  $v$ , entre 20 e 200  $mVs^{-1}$ , considerou-se a variação de  $i_{pc}$  com  $\sqrt{v}$ , assim como de  $\Delta E$  e  $i_{pc}/i_{pa}$  com  $v$ .

Os resultados referentes ao sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$ , estudado com um eléctrodo de carbono vítreo, revelaram desvios relativamente à situação de reversibilidade, observando-se valores de  $\Delta E$  entre 127,51 mV para a velocidade de 20,00  $mVs^{-1}$  e 175,50 mV para 200  $mVs^{-1}$ . Para o sistema Fe-TEA, os resultados obtidos traduziram, do mesmo modo, uma situação afastada da reversibilidade, variando os valores encontrados experimentalmente para  $\Delta E$  entre 172,33 mV para a velocidade de 20,00  $mVs^{-1}$  e 259,73 mV para 200  $mVs^{-1}$ . Este facto poderia estar relacionado com as condições experimentais dos ensaios, principalmente com o material do eléctrodo de trabalho. Por outro lado verificou-se que, a um aumento da velocidade de varrimento de potencial, correspondeu um aumento dos valores experimentais de  $\Delta E$ , o que poderá ter sido devido a factores como a queda óhmica provocada pela resistência eléctrica da solução<sup>55</sup> e a diminuição da velocidade da transferência electrónica.

Em sistemas reversíveis como o  $K_3[Fe(CN)_6]$ , considerado como padrão, a intensidade do pico catódico é função linear de  $\sqrt{v}$ . Os resultados obtidos experimentalmente traduziram uma variação linear, com uma recta de ordenada na origem

igual a 3,51. Para o sistema Fe-TEA, a intensidade do pico catódico também mostrou ser função linear de  $\sqrt{v}$ , com um valor de ordenada na origem igual a 1,11.

Relativamente à relação entre a intensidade do pico catódico e a intensidade do pico anódico verificou-se que no sistema padrão, à velocidade de varrimento de 20 mVs<sup>-1</sup>, correspondeu um valor de 1,03. No entanto, observou-se que  $i_{pc}/i_{pa}$  aumentava com  $v$ , apresentando o valor 1,34 para a velocidade de varrimento máxima, 200 mVs<sup>-1</sup>. O sistema Fe-TEA apresentou um desvio da unidade maior do que o encontrado para o sistema anterior, o que poderá indicar a existência de reacções químicas após a transferência electrónica, conduzindo a uma menor quantidade de espécie activa disponível para a oxidação e, conseqüentemente, um menor valor da intensidade do pico anódico.

De um modo geral, os resultados experimentais obtidos no estudo do sistema Fe-TEA traduziram uma situação mais afastada da reversibilidade do que a encontrada para o sistema K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. No entanto, dadas as características dos voltamogramas obtidos nas condições experimentais estabelecidas, considerou-se o sistema Fe-TEA suficientemente reversível para continuar o seu estudo, de forma a utilizá-lo como mediador na redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos.

### 8.1.2. Determinação quantitativa de corantes sulfurosos

Para a determinação quantitativa de corantes sulfurosos consideraram-se dois procedimentos, um fundamentado na técnica de voltametria cíclica e outro adaptado do método de doseamento de iões sulfureto, em meio aquoso, pelo hexacianoferrato III de potássio<sup>83</sup>. Aplicaram-se estes procedimentos a dois corantes C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido e Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) e a um corante C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF).

A análise por voltametria cíclica baseou-se no aumento da intensidade do pico catódico de uma solução de sistema mediador com a concentração de corante, presente na solução. O segundo procedimento consistiu numa titulação potenciométrica por retorno com sulfureto de sódio, após a oxidação do corante com hexacianoferrato III de potássio.

Aplicaram-se os métodos de quantificação propostos aos corantes referidos. Analisaram-se os resultados obtidos, de acordo com a Norma ISO 8466-1, *Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics - Part 1 -*

*Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function* e, desta análise, concluiu-se que o método baseado na técnica de voltametria cíclica não era válido para o corante considerado, C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido), como se poderá concluir da análise estatística efectuada. O método potenciométrico era estatisticamente válido, quer para os corantes C.I.Leuco Sulphur Black 1, quer para o corante C.I. Sulphur Black 1 ( $F_{(2,2P0,05)} < 19,00$ ).

Considerando todos os resultados conjuntamente, verificou-se que o menor grau de dispersão do método, medido pelo desvio padrão, se obtia no caso de soluções aquosas do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 0,02, assim como a menor dispersão relativa, 0,72%, medida pelo coeficiente de variação. O valor unitário do coeficiente de determinação traduzia uma relação linear estrita entre as duas variáveis consideradas, garantindo a utilização da recta de regressão como instrumento de previsão.

Na quantificação do corante em banhos de tingimento com redução química, verificou-se a interferência dos produtos auxiliares componentes do banho, traduzida por um aumento do volume de oxidante gasto, relativamente às soluções aquosas de corante. No caso de banhos de tingimento com o corante sulfuroso tradicional, C.I.Sulphur Black 1, registou-se um grau de dispersão do método de 0,22 e uma dispersão relativa de 8,80%. Estes resultados, embora referentes a apenas um corante deste tipo, permitiram concluir que a maior confiança do método se verificava no caso dos corantes sulfurosos pré-reduzidos, designados corantes ecológicos.

Relativamente à sensibilidade do método, verificou-se que a maior variação de volume de oxidante por cada unidade de variação de concentração de corante se registava no caso da solução do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) na presença de mediador, detectando-se a menor variação em soluções aquosas do mesmo corante.

Para os dois corantes pré-reduzidos, C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido e Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%), em solução aquosa e banhos de tingimento, as rectas obtidas apresentavam diferentes declives e ordenadas na origem. Esta situação poderá estar relacionada com a constituição dos corantes comerciais analisados, assim como a quantidade de redutor presente.

De todos os resultados considerados deve concluir-se que, para cada corante e cada situação de aplicação, deve ser estabelecida a respectiva curva de calibração.

### 8.1.3. Tingimento com redução electroquímica indirecta

Este ponto do trabalho teve, como objectivo, o tingimento com redução electroquímica do corante sulfuroso C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) e a avaliação do processo através da análise colorimétrica das amostras obtidas.

Os ensaios realizaram-se numa célula electrolítica descontínua, aberta, à temperatura ambiente e com a composição de sistema mediador anteriormente seleccionada, sendo as soluções de tingimento formadas por sistema mediador, corante e cloreto de sódio, sem qualquer outro produto auxiliar. A concentração inicial de corante foi de  $5,00 \text{ gL}^{-1}$ , a mesma utilizada no tingimento com redução química do corante. A oxidação do corante no material têxtil foi obtida através de exposição da amostra ao ar.

Estudou-se o comportamento da solução mediadora sem material têxtil registando-se, durante a electrólise, a ocorrência de reacções secundárias, concretamente, libertação de oxigénio no ânodo e a oxidação do cátodo. A variação do potencial da solução e do potencial do cátodo durante a electrólise mostraram que, nas condições experimentais consideradas, os potenciais registados, aproximadamente  $-100$  e  $-300 \text{ mV}$ , eram inferiores aos referidos na bibliografia<sup>96</sup>. Contudo, os ensaios efectuados corresponderam a processos electrolíticos na presença de oxigénio e à temperatura ambiente referindo-se, os resultados mencionados na bibliografia, a ensaios com desoxigenação das soluções antes da electrólise e a temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ <sup>62</sup> ou  $60^\circ\text{C}$ <sup>53,99</sup>.

Durante a electrólise da solução de tingimento, com e sem material têxtil, observou-se que o potencial da solução se aproximou do valor necessário à redução do corante, situado no intervalo  $-500$  a  $-600 \text{ mV}$ <sup>32</sup>, relativamente ao sistema  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $\text{KCl } 3\text{M}$ , mantendo-se aproximadamente constante durante o processo. Na bibliografia, os valores encontrados para o potencial da solução de tingimento com este mediador situam-se entre  $-570$  e  $-820 \text{ mV}$ , relativamente ao sistema  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $\text{KCl } 3\text{M}$ , para uma temperatura de electrólise de  $60^\circ\text{C}$ <sup>53</sup>. No decorrer do tingimento observou-se a formação de depósito sólido sobre a superfície do cátodo, o que poderá estar relacionado com reacções secundárias entre

o complexo metálico e iões sulfureto ou de corante presentes na solução, como descrito em trabalhos realizados por Bechtold<sup>53</sup>.

Realizaram-se tingimentos com outras composições de sistema mediador, efectuando-se a análise colorimétrica de todas as amostras, comparando-as com o tingimento tradicional. Ensaio com tempos de tingimento de 70 e 120 minutos e relações de banho de 1:30 e 1:120, permitiram concluir que a menor diferença de cor, inferior à unidade, se obteve no caso do tingimento com 120 minutos de electrólise e relação de banho 1:120. Este resultado correspondeu a uma composição de mediador  $5,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $4,00 \text{ gL}^{-1} \text{ TEA}$  e  $8,00 \text{ gL}^{-1} \text{ NaOH}$ .

Aplicou-se o método potenciométrico à quantificação do corante durante o processo electroquímico, com a relação de banho 1:30, analisando-se amostras retiradas após 10, 60, 90 e 120 minutos de tingimento. Os resultados obtidos permitiram concluir que o mesmo valor de concentração de corante no banho foi encontrado para 90 e 120 minutos de electrólise, tendo sido retido na fibra cerca de 29% da quantidade inicial de corante. A diminuição da concentração de corante com o tempo, até ser alcançado um valor constante, parece indicar uma situação de equilíbrio no tingimento<sup>28</sup>. A reduzida quantidade de corante adsorvido pela fibra pode ser indicativa de uma concentração inicial demasiado elevada.

Considerando todos os resultados apresentados, poder-se-á indicar alguns pontos que constituem vantagens, relativamente ao tingimento com redução química do corante sulfuroso e aos trabalhos desenvolvidos e publicados até ao momento, no âmbito do tingimento com redução electrolítica indirecta:

- i) Tingimentos em célula aberta e à temperatura ambiente
- ii) Eliminação de produtos auxiliares, com excepção de NaCl

Por outro lado, deve referir-se o facto de terem sido testadas condições experimentais de tingimento com redução electroquímica que, até ao momento, não tinham sido objecto de estudo.



Como conclusão final, deve ser referido que o processo de tingimento com redução electroquímica do corante pode ser, efectivamente, uma alternativa válida na utilização deste tipo de corantes, podendo contribuir para uma eficaz redução de alguns dos problemas ambientais, substituindo processos tradicionais.

## **8.2. Perspectivas futuras**

Como perspectivas para futuro trabalho de investigação neste domínio indicam-se, seguidamente, os pontos a aprofundar, quer na quantificação de corantes sulfurosos pelo método potenciométrico, quer no tingimento com redução electroquímica.

### **8.2.1. Determinação quantitativa de corantes sulfurosos pelo método potenciométrico**

Relativamente à determinação quantitativa, propõe-se:

*i)* Optimização das condições de aplicação do método de análise quantitativa de corantes sulfurosos por potenciometria, principalmente no que se relaciona com a utilização do sulfureto de sódio como substância primária.

*ii)* Estudo de maior gama de corantes sulfurosos, pré-reduzidos e tradicionais, com banhos de tingimento de diferente composição, de modo a considerar a possibilidade de aplicação do método potenciométrico a outros tipos de corantes sulfurosos.

*iii)* Estudo da possibilidade de aplicação, em processo contínuo, do método quantitativo potenciométrico.

### **8.2.2. Tingimento com redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos**

Relativamente ao tingimento com redução electroquímica, propõe-se:

- i)* Estudo de diferentes composições de sistema mediador
- ii)* Recuperação ou reutilização do mediador das soluções de tingimento
- iii)* Optimização ou adaptação das condições experimentais consideradas neste estudo do tingimento com redução electroquímica indirecta de corantes sulfurosos, concretamente, agitação, temperatura, relação de banho, concentração inicial de corante.
- iv)* Estabelecimento de um método de controlo efectivo da redução do corante ao longo do tingimento electroquímico.
- v)* Estudo de vários tipos de corantes sulfurosos, pré-reduzidos e tradicionais, de modo a considerar a possibilidade de aplicação do método de tingimento com redução electroquímica indirecta, a todos os tipos de corantes sulfurosos.
- vi)* Estudo da oxidação do corante na fibra.

---

***BIBLIOGRAFIA***

---

**Bibliografia**

- 1 - ALLEN, R.M.L., *Colour Chemistry-Studies in Modern Chemistry*, London, Nelson, 1971, ISBN:0177617179
- 2 - HAMBY, D.S., *The American Cotton Handbook*, Vol.1, 3<sup>th</sup> Ed., New York, Interscience Publishers, 1965, ISBN:0-470-34640-X
- 3 - PHILLIPS, D., *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 1996, Vol. 112, July/August, 183-186
- 4 - YADAV, V.G., *Colourage*, 1998, January, 53-56, ISSN:0010-1826
- 5 - LOKHANDE, H.T., Naik, S.R., *Colourage*, 1996, October, 19-30, ISSN:0010-1826
- 6 - GRUTZE, J., [et al], *Melliand Textilberichte*, 1995, 10, E216-E219, ISSN:0931-9735
- 7 - SHENAI, V.A., *Colourage*, 1996, October, 43-48, ISSN:0010-1826
- 8 - LOKHANDE, H.T., Naik, S.R., *Colourage*, 1997, Annual, 39-46, ISSN:0010-1826
- 9 - MECHEELS, J., *Melliand Textilberichte*, 1994, 7-8, E159-E161, ISSN:0931-9735
- 10 - PINEROA, G., *L'Industrie Textile*, 1999, N° 1307, Mars, 53-56, ISSN: 0019-9176
- 11 - PINEROA, G., SÁNCHEZ, M., *Revista de Química Têxtil*, 1999, N° 143, Julio, 30-42
- 12 - ACHWAL, W.B., *Colourage*, 1996, July, 29-32, ISSN:0010-1826
- 13 - SHANKARLING, G.S., PAUL, R., THAMPI, J., *Colourage*, 1997, May, 37-40, ISSN:0010-1826
- 14 - SHANKARLING, G.S., PAUL, R., *Colourage*, 1996, August, 47-54, ISSN:0010-1826

- 15 - ASPLAND, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 1992, Vol.24, N°3, 21-24, ISSN:0040-490X
- 16 - SHANKARLING, G.S., PAUL, R., *Colourage*, 1996, September, 57-62, ISSN:0010-1826
- 17 - ZOLLINGER, H., *Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2<sup>nd</sup> Ed., Weinheim, VCH, 1991, ISBN:3-527-28352-8
- 18 - ASPLAND, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 1992, Vol.24, N°4, 27-31, ISSN:0040-490X
- 19 - HAHNKE, M., *Revista de la Industria Têxtil*, 1992, N° 296, Marzo, 64-73, ISSN:02100800
- 20 - KUBANIK, R., *International Textile Bulletin*, 1998, N°3, 85-86, ISSN:10246592
- 21 - ANNEN, O., *Melliand Textilberichte*, 1998, N°10, 752-755 (E199-E201), ISSN:0931-9735
- 22 - BOGLE, M., *Textile Dyes, Finishes and Auxiliaries*, New York, Garland Pub., 1977, ISBN:0-8240-9902-8
- 23 - CLARKE, H.T., *A Handbook of Organic Analysis - Qualitative and Quantitative*, 5<sup>th</sup> Ed., London, Edward Arnold Ed., 1975, ISBN:0713124601
- 24 - FRANCOLOR, *Dyeing of Cotton*, Service Manuals of Colouring Matters and Special Products for Dyeing and Printing, 1986
- 25 - PRESTON, C., *The Dyeing of Cellulosic Fibres*, Duers Company Publications Trust, 1986, ISBN:0-901956-43-0
- 26 - GILES, C.H., *The Theory of Coloration of Textiles*, 2<sup>nd</sup> Ed., Huddersfield, Ed. Johnson A., Society of Dyers and Colourists, 1989, ISBN:0-901956-48-1, p. 119-121
- 27 - BURDETT, B.C., *The Theory of Coloration of Textiles*, 2<sup>nd</sup> Ed., Huddersfield, Ed. Johnson A., Society of Dyers and Colourists, 1989, ISBN:0-901956-48-1, p. 55-58

- 28 - CEGARRA, J., [et al], *The Dyeing of Textile Materials - The Scientific Bases and the Techniques of Application*, Biella, Texilia, 1992
- 29 - CEGARRA, J. [et al], *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materiais Textiles*, Barcelona, Universidad Politécnica de Catalunya, 1981, ISBN:84-600-2134-3
- 30 - SARRAZIN, J., VERDAGUER, M., *L'Oxydoreduction - Concepts et Expériences*, Paris, Ellipses, Edition Marketing, 1991, ISBN:2-7298-9122-6
- 31 - SÁNCHEZ, M., VINYOLES, D., *Revista de Química Têxtil*, 1993, Nº 113, Julio, 74-86
- 32 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Melliand Textilberichte*, 1991, Nº1, 50-54, (E22-E25), ISSN:0931-9735
- 33 - HAHNKE, M., SCHUSTER, C., *Revista de la Industria Textil*, 1995, Nº124, Março, 28-36, ISSN: 0210-0800
- 34 - WARING, D.R., *The Chemistry and Application of Dyes*, New York, Plenum Press, 1990, ISBN: 0-306-43278-1
- 35 - CROW, D.R., *Principles and Applications of Electrochemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994, ISBN:0-7514-0168-4
- 36 - FRY, A.J., *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons, 1989, ISBN:0-471-63396-8
- 37 - TACUSSEL ÉLECTRONIQUE, *Electrodes, Sensores, Laboratory Accessories*, Villeurbanne, 1990
- 38 - INGOLD, *Electrode Catalogue*, Urdorf, 1985
- 39 - GONÇALVES, M.L.S.S., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*, 2<sup>a</sup> Ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, ISBN: 972-31-0515-2
- 40 - BOCRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Vol.2, New York, Plenum/Rosetta Edition, 1977, ISBN:0-306-25002-0
- 41 - SAWYER, D.T., [et al], *Electrochemistry for Chemists*, 2nd Ed., New York, John Wiley and Sons, 1995, ISBN: 0-471-59468-7

- 42 - LAPICQUE, F., STORCK, A., *Electrochimica Acta*, 1985, Vol.30, N°9, 1247-1252, ISSN:0013-4686
- 43 - ITO, S., [et al], *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, Vol.135, N°12, 2996-3000, ISSN:0013-4651
- 44 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1991, Vol.306, 169-183, ISSN:0368-1874
- 45 - PYUN, C.-H., PARK, S.-M., *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, Vol.132, N°10, 2426-2428, ISSN:0013-4651
- 46 - BAILEY, S.I., RITCHIE, I.M., *Electrochimica Acta*, 1985, Vol.30, N°1, 3-12, ISSN:0013-4686
- 47 - BAILEY, S.I., RITCHIE, I.M., *Electrochimica Acta*, 1987, Vol.32, N°7, 1027-1033, ISSN:0013-4686
- 48 - LINERT, W., JAWORSKI, J.S., *Electrochimica Acta*, 1988, Vol.33, N°12, 1713-1717, ISSN:0013-4686
- 49 - JAKOBS, R.C.M., [et al], *Electrochimica Acta*, 1985, Vol.30, N°10, 1313-1321, ISSN:0013-4686
- 50 - URIBE, F., OSTERYOUNG, R.A., *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, Vol.135, N°2, 378-381, ISSN:0013-4651
- 51 - SASAKI, K., [et al], *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, Vol.137, N°8, 2437-2443, ISSN:0013-4651
- 52 - SIMPSON, T.C., DURAND, R.R., *Electrochimica Acta*, 1990, Vol.35, N°9, 1399-1403, ISSN:0013-4686
- 53 - BECHTOLD, T., [et al], *Textilveredlung*, 1997, Vol.32, N°9/10, 204-209, ISSN:0040-5310
- 54 - KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R. (Ed.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, New York, Marcel Dekker, 1984, ISBN: 0-8274-1864-X

- 55 - CHRISTENSEN, P.A., HAMNETT, A., *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994, ISBN:0-7514-0129-3
- 56 - WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., [et al], *Instrumental Methods of Analysis*, 7<sup>th</sup> Ed., Belmont, Wadsworth Publishing Company, 1988, ISBN:0-534-08142-8
- 57 - ERICSON, A.C., POSNER, S., *Textile Chemist and Colorist*, 1996, Vol. 28, N°6, June, 23-27, ISSN:0040-490X
- 58 - GILCHRIST, A., *Review of Progress Coloration*, 1995, Vol. 25, 35-43, ISSN: 0557-9325
- 59 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Angewandte Chemie - International Edition in English*, 1992, Vol. 31, N°8, August, 1068-1069, ISSN:0570-0833
- 60 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Textil Praxis International*, 1992, January, VIII-X, 44-49, ISSN:0040-4853
- 61 - ETTERS, J.N., *Textile Chemist and Colorist*, 1995, Vol. 27, N°2, February, 17-22, ISSN:0040-490X
- 62 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 1994, Vol. 110, January, 14-19
- 63 - NOWACK, N., BROCHER, H. [et al], *Melliand Textilberichte*, 1982, N°2, 134-136, ISSN:0931-9735
- 64 - GUTIERREZ, M.C., [et al], *Melliand Textilberichte*, 1990, N°1, 54-56, (E 27-E 28) ISSN:0931-9735
- 65 - BAUMGARTE, U., *Textil Praxis International*, 1978, 33, 747, ISSN:0040-4853
- 66 -SCHLOBER, U., [et al], *Melliand Textilberichte*, 1997, N°9, 622-625, (E 134-E 135), ISSN:0931-9735
- 67 - OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., *Fundamentals of Electrochemical Science*, San Diego, Academic Press Inc., 1994, ISBN: 0-12-525545-4



- 68 - BAGOTZKY, V.S., *Fundamentals of Electrochemistry*, New York, Plenum Press, 1993, ISBN: 0-306-44338-4
- 69 - SMYTH, M.R., VOS, J.G.(Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry - Vol,XXVII - Analytical Voltammetry*, Elsevier, New York, Elsevier, 1992, ISBN: 0-444-88938-8
- 70 - EG&G, Princeton Applied Research, *Technical informations*, Micro-Cell Accessories, 1995
- 71 - WANG, *Analytical Electrochemistry*, New York, VCH, 1994, ISBN:1-56081-575-2
- 72 - KORYTA, J., [et al], *Principles of Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons, 1987, ISBN:0 -471-93713-4
- 73 - BOWERS, A.R., HUANG, C.P., *Water Research*, 1987, Vol.21, N°7, 757-764, ISSN:0043-1354/87
- 74 - GALICIA, L., [et al], *Electrochimica Acta*, 1989, Vol.35, N°1, 209-213, ISSN:0013-4686
- 75 - GILEADI, E., *Electrode Kinetics*, New York, VCH, 1993, ISBN:1-56081-5612
- 76 - POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Brussels, NACE International, Cebelcor, 1974
- 77 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., *Portugalica Electroquímica Acta*, 1996, Vol. 14, 261-265
- 78 - RINGBOM, A., *Les Complexes en Chimie Analytique*, Paris, Dunod, 1967
- 79 - TRÉMILLON, B., *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Tome 1*, Paris, Masson, 1993, ISBN: 2-225-84177-2
- 80 - MILLER, J.C., MILLER, J.N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., London, Ellis Horwood PTR Printice Hall, 1993, ISBN: 0-13-030990-7
- 81 - NEUILLY, M., CETEMA, *Précision des Dosages des Traces*, Paris, Lavoisier Tec & Doc, 1996, ISBN:2-7430-0103-8

82 - MEIER, P.C., ZUND, R.E., *Statistical Methods in Analytical Chemistry, Chemical Analysis - Vol. 123*, J.D. Winefordner, I.M. Kolthoff (Eds.), New York, John Wiley & Sons, Inc., 1993, ISBN:10158-0012

83 - CHARLOT, G., *Chimie Analytique Quantitative, Vol. II- Méthodes Sélectionnées d'Analyse Chimique des éléments*, 6<sup>ème</sup> Éd., Paris, Masson, 1974, ISBN:2225392595

84 - ISO 8466-1, 1990, *Water Quality - Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics - Part 1 - Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function*, Genève, International Organization for Standardization

85 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., COMEL, C., *Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, 4, Lisboa, 1994

86 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., COMEL, C., *Portugaliae Electrochimica Acta*, 1997, Vol.15, 395-399

87 - CHARLOT, G., *Les Réactions Chimiques en Solution Aqueuse et Caractérisation des Ions*, 7<sup>ème</sup> Éd., Paris, Masson, 1983, ISBN:2-225-78837-5

88 - ALEXÉEV, V., *Análise Quantitativa*, 2<sup>a</sup> Edição, Porto, Lopes da Silva Editora, 1979

89 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., *Materiais'99- Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais*, 9, Guimarães, 1999

90 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., COMEL, C., *Encontro Luso-Galego de Química*, 12, Porto, 1998

91 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., COMEL, C., *Journées d'Electrochimie'99*, Toulouse, 1999

92 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., *Sustainability and Recycling of Textile Materials*, Guimarães, 2000

93 - ESTEVES, M.F., PESSOA DE AMORIM, M.T., COMEL, C., *International Symposium Eurotex*, 3, Atenas, 1992

94 - ESTEVES, M. F. - *Tratamento Electrolítico de um Banho Residual de Tingimento com um Corante Sulfuroso* - Guimarães, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 1992. Tese de Mestrado

95 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, Vol.27, 1021-1028, ISSN:0021-891X

96 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, Vol.143, Nº8, 2411-2416, ISSN:0013-4651

97 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 1997, Vol. 113, April, 135-144

98 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Textile Research*, 1997, Vol.67, Nº9, 635-642, ISSN:0040-5175

99 - BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. [et al], *Textile Chemist and Colorist*, 1998, Vol. 30, Nº8, August, 72-77, ISSN:0040-490X

100 - CHRISMENT, A., *L'Industrie Textile*, 1998, Nº1296, Mars, 63-65, ISSN: 0019-9176

101 - BILLMEYER, F.W.Jr., SALTZMAN, M. *Principles of Color Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons, 1981, ISBN:0-471-03052-X

102 - DUFF, D.G., SINCLAIR, R.S., *Giles's Laboratory Course in Dyeing*, 4<sup>th</sup> Ed., Society of Dyers and Colourists, 1989, ISBN:0-901956-49-X

---

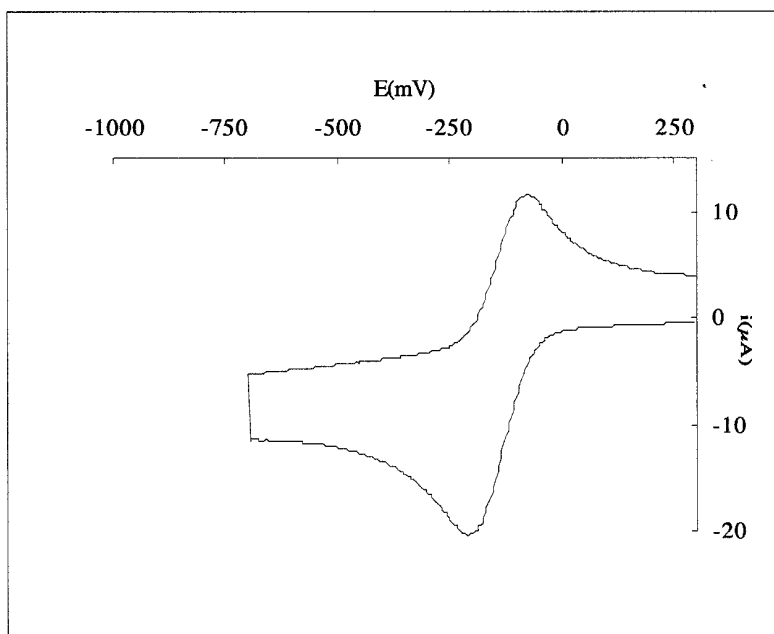
***ANEXOS***

---

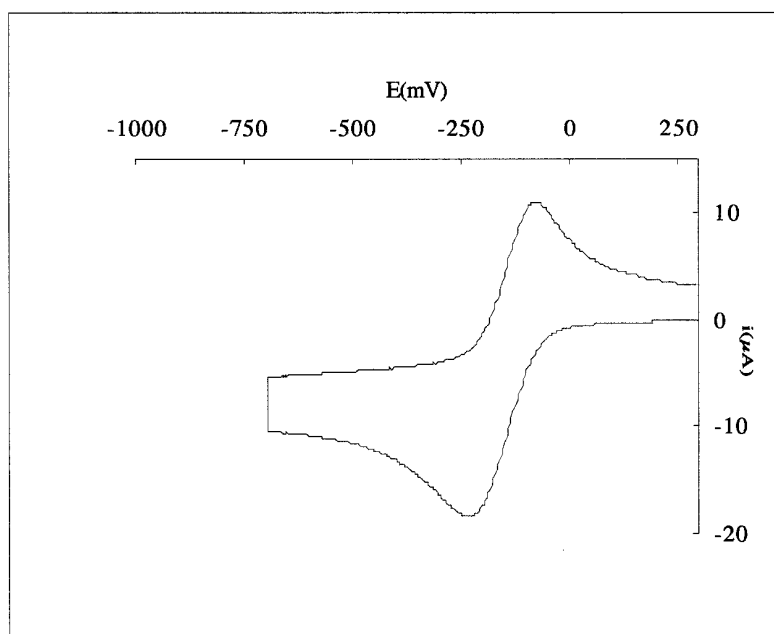
**ANEXO I****Composição do sistema:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $0,75 \text{ gL}^{-1}$

-EDTA  $5,00 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.I.1** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, sem desoxigenação (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



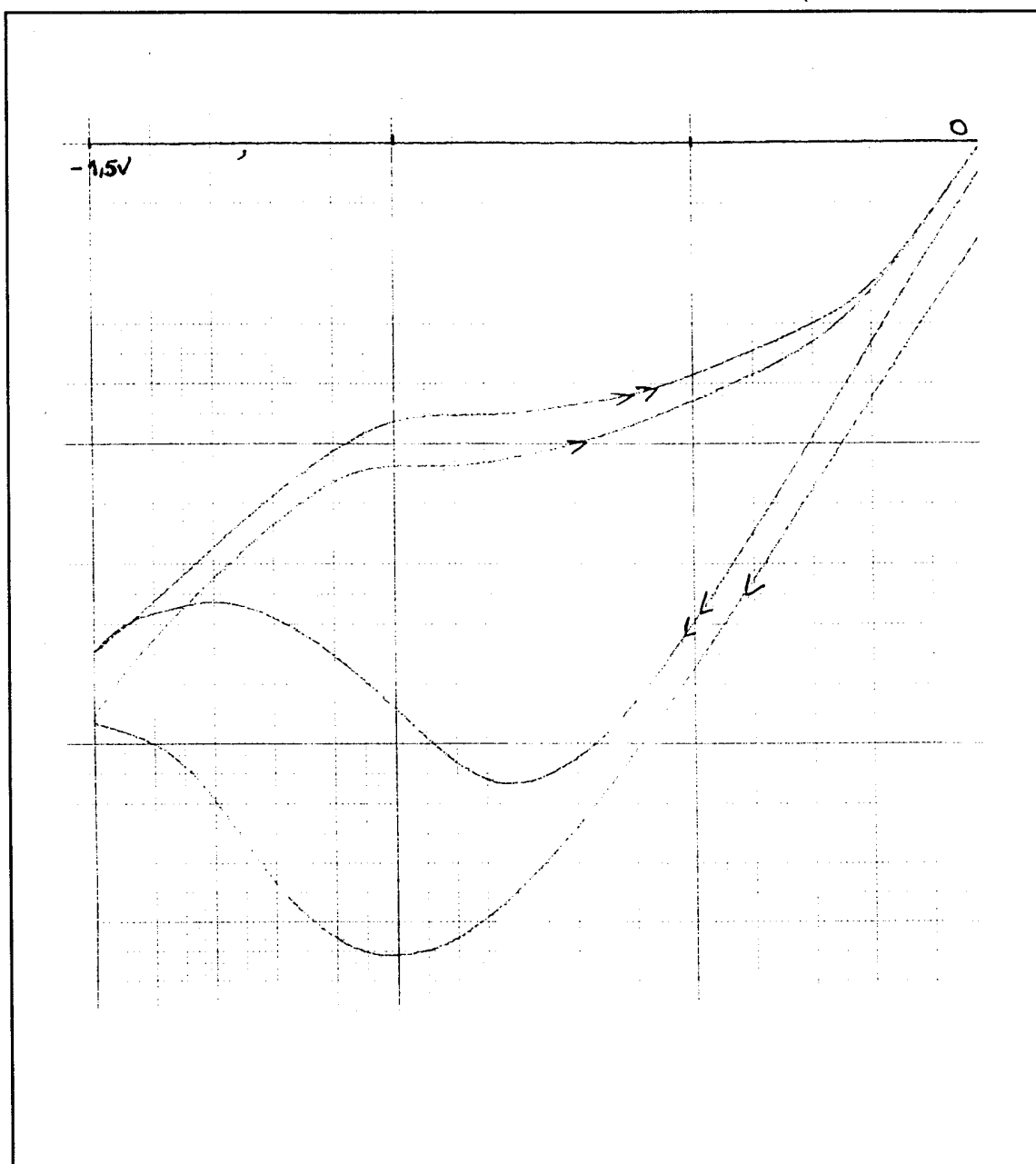
**Figura A.I.2** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, com desoxigenação com azoto, durante 10 minutos (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

**ANEXO II**

**Composição do sistema:**

-1,4-benzoquinona 1,00 gL<sup>-1</sup>

-NaOH 4,00 gL<sup>-1</sup>



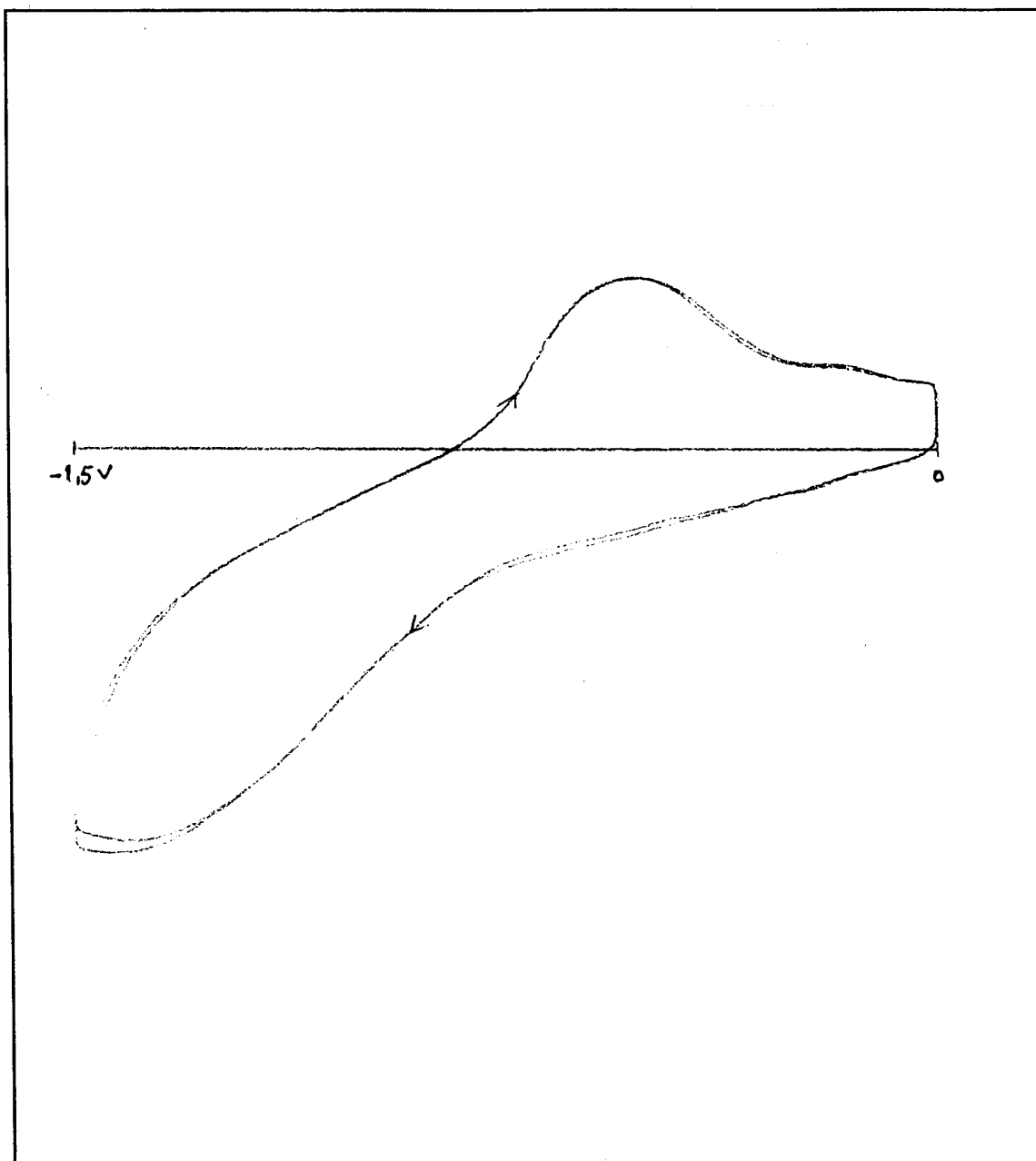
**Figura A.II.1 - Voltamograma cíclico do sistema 1,4-benzoquinona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )**

**ANEXO III**

**Composição do sistema:**

-Quinidrona  $1,00 \text{ gL}^{-1}$

-NaOH  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

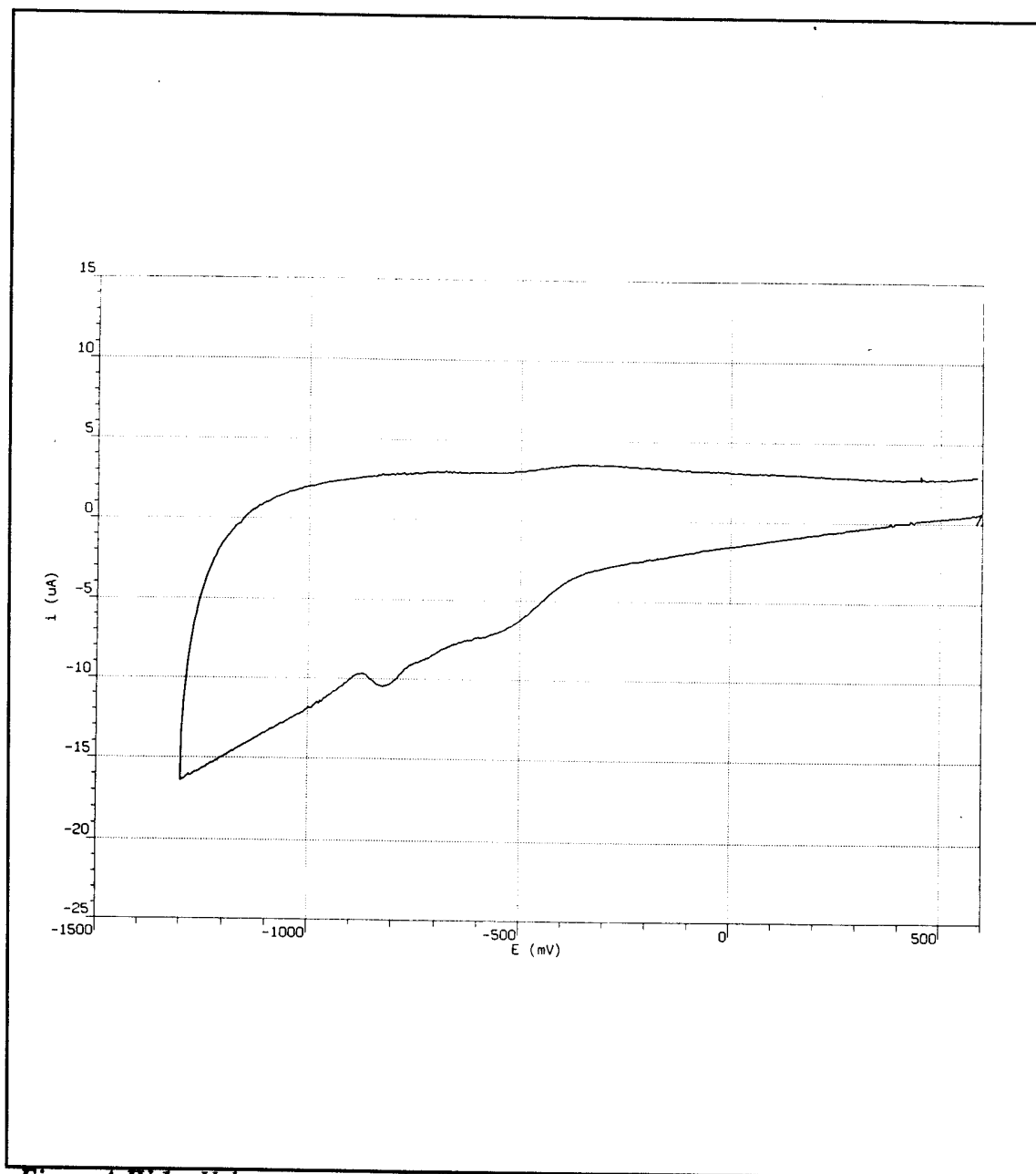


**Figura A.III.1 - Voltamograma cíclico do sistema quinidrona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )**

**ANEXO IV****Composição do sistema:**

-2-etilantraquinona  $1,00 \text{ gL}^{-1}$

-NaOH  $4,00 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.IV.1 - Voltamograma cíclico do sistema 2-etilantraquinona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )**



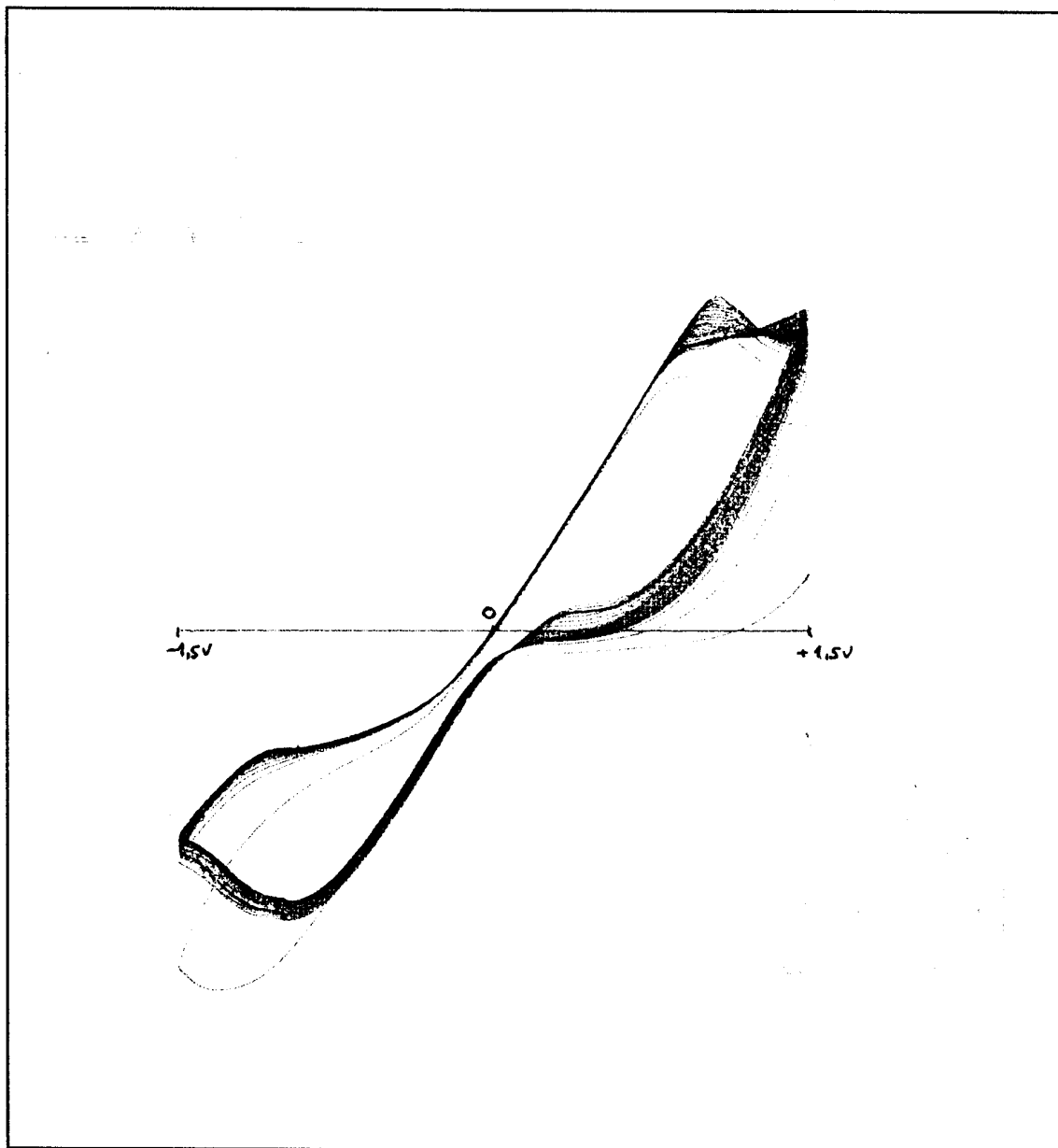
ANEXO V

**Composição do sistema:**

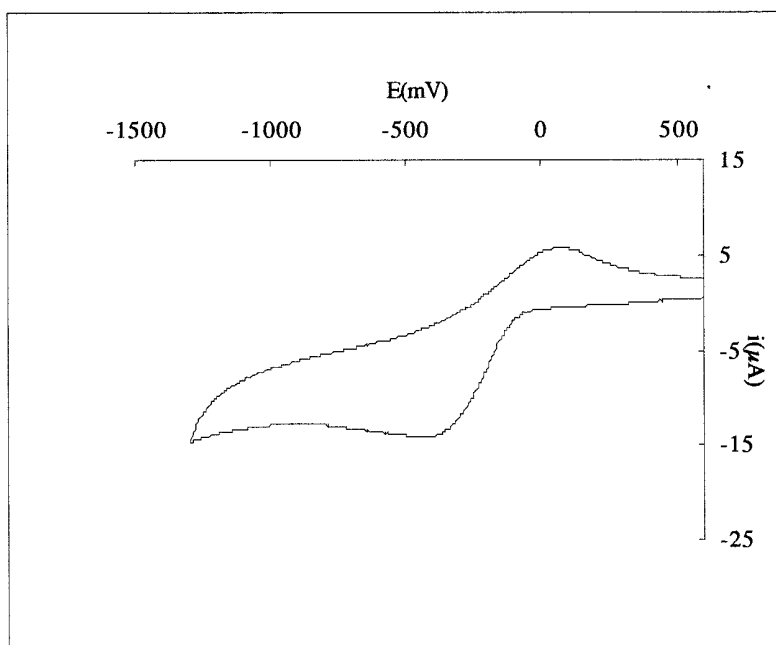
-CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,75 gL<sup>-1</sup>

-TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>

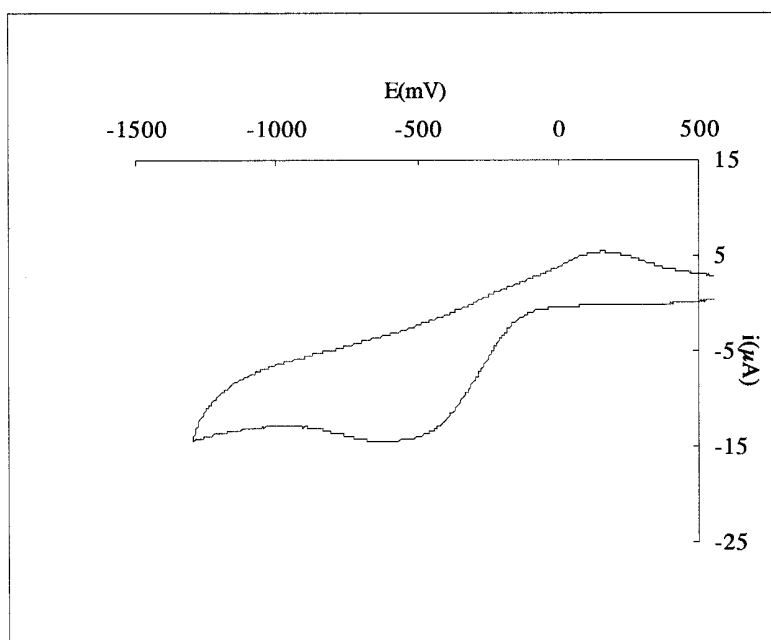
-NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>



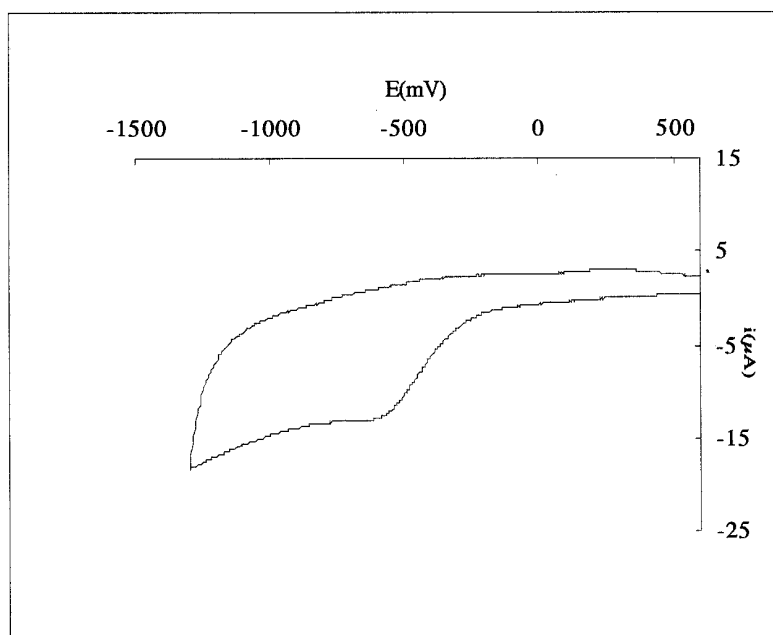
**Figura A.V.1** - Voltamograma cíclico do sistema Cu-TEA (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

**ANEXO VI****Composição do sistema:****-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 0,75 gL<sup>-1</sup>****-EDTA 5,00 gL<sup>-1</sup>**

**Figura A.VI.1** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=4,02 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Figura A.VI.2** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=4,90 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

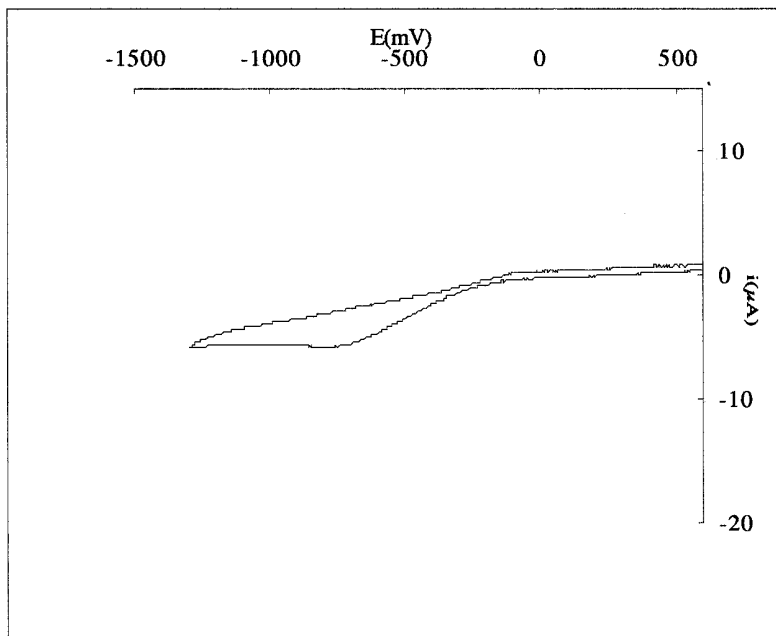


**Figura A.VI.3** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=7,73 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

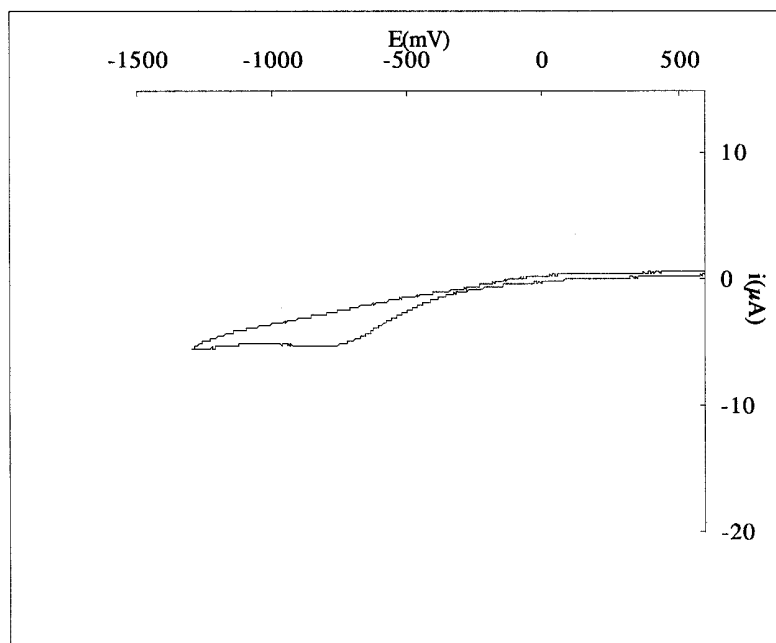
**ANEXO VII****Composição do sistema:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $0,75 \times 10^{-1} \text{ gL}^{-1}$  a  $0,75 \times 10^{-2} \text{ gL}^{-1}$

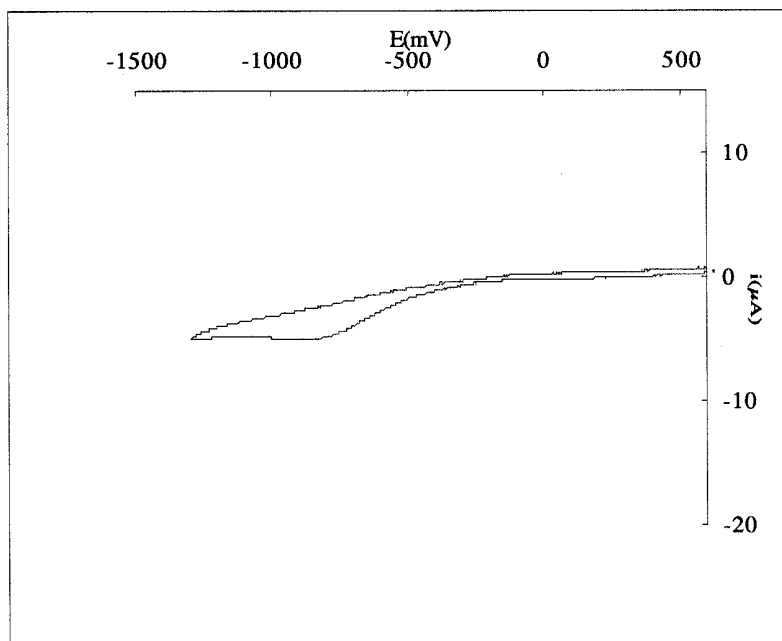
-EDTA  $5,00 \text{ gL}^{-1}$



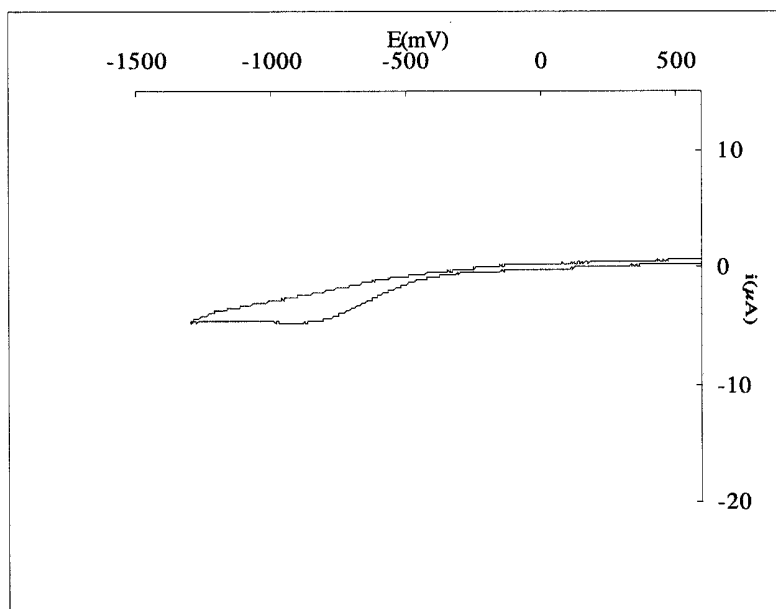
**Figura A.VII.1** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $0,75 \times 10^{-1} \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Figura A.VII.2** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $3,75 \times 10^{-2} \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Figura A.VII.3** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $1,50 \times 10^2 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



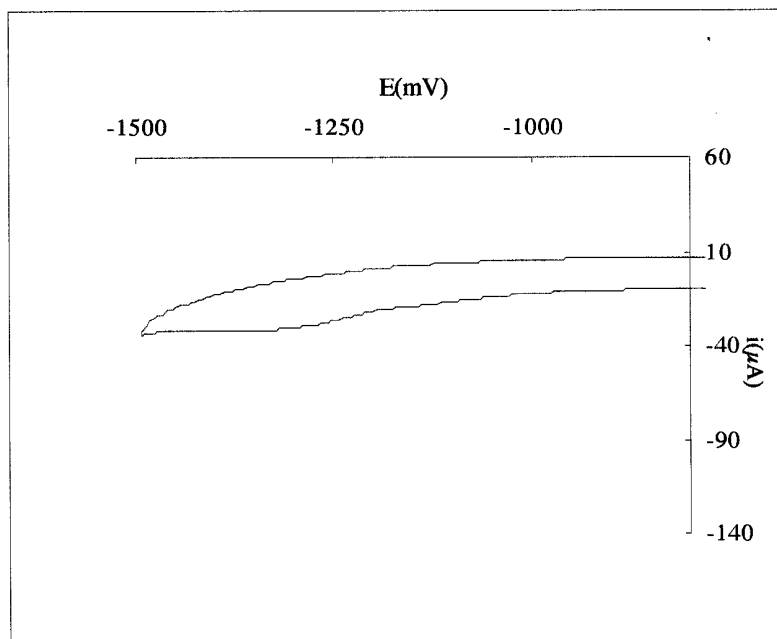
**Figura A.VII.4** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $0,75 \times 10^2 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

**ANEXO VIII****Composição do sistema:**

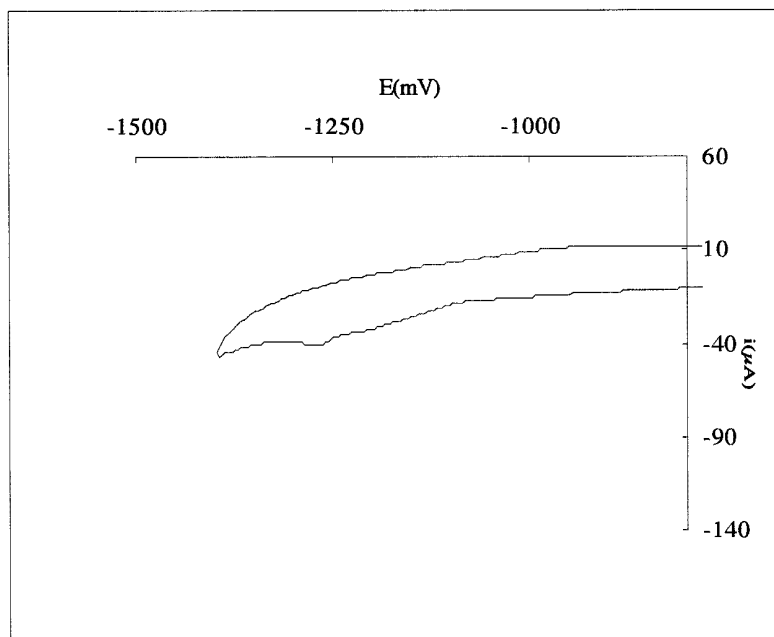
-  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $1,00 \text{ gL}^{-1}$  a  $7,00 \text{ gL}^{-1}$

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

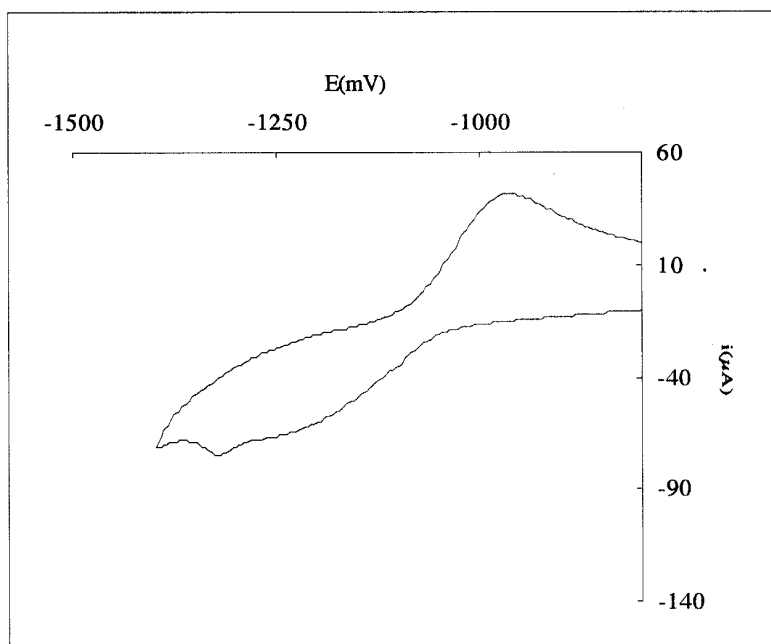
-NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$



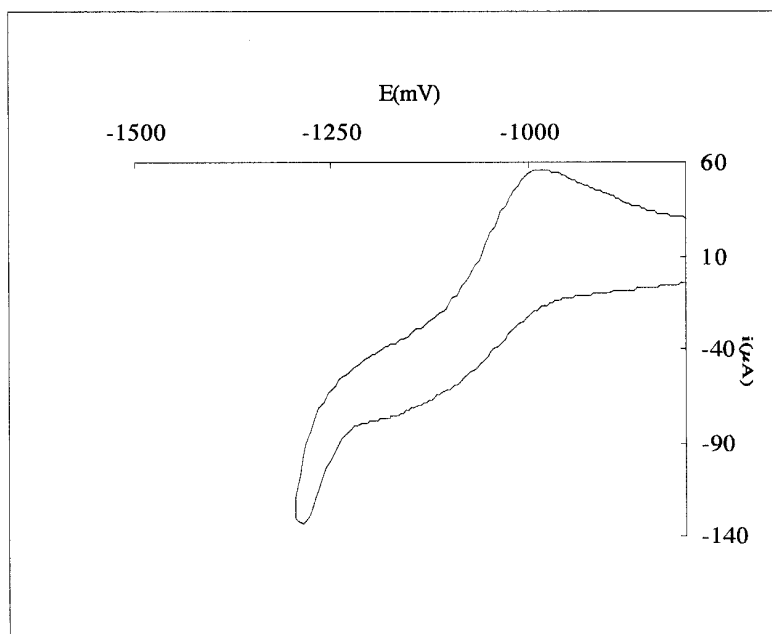
**Figura A.VIII.1** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $1,00 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



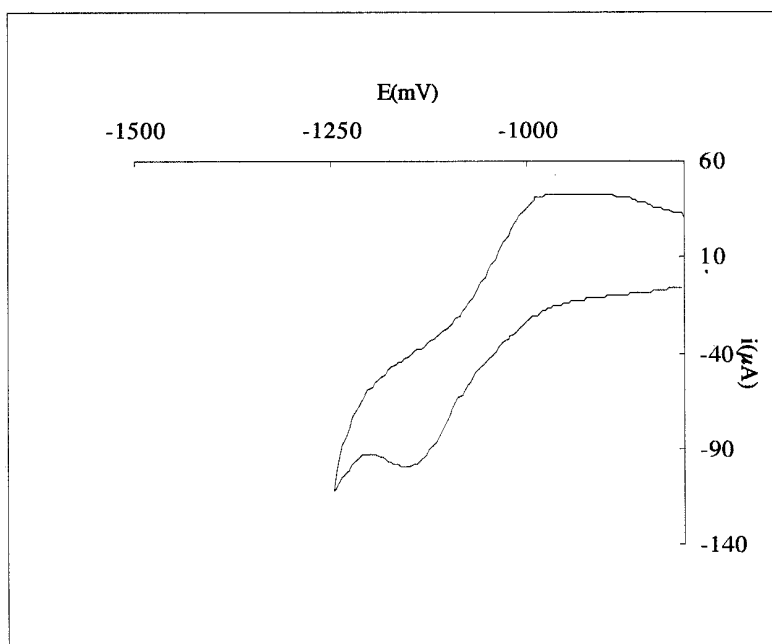
**Figura A.VIII.2** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $1,50 \text{ gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



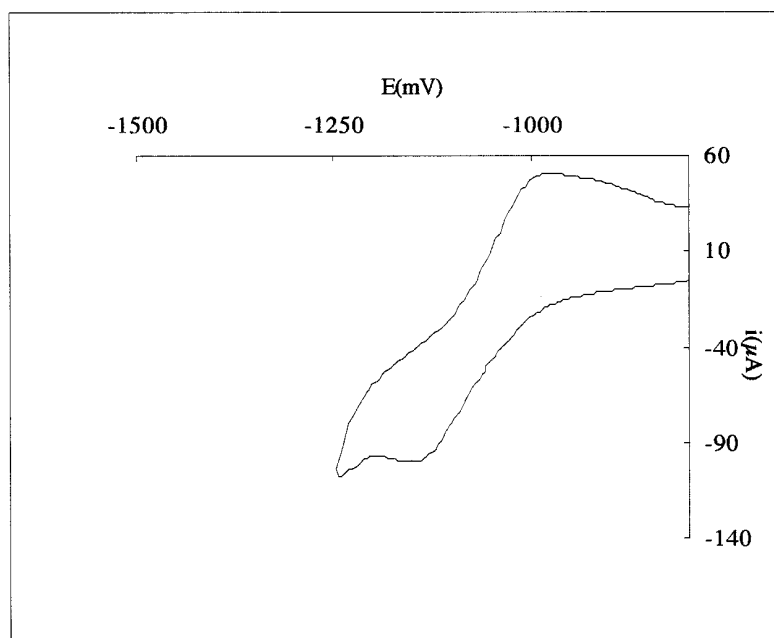
**Figura A.VIII.3** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Figura A.VIII.4** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,20 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

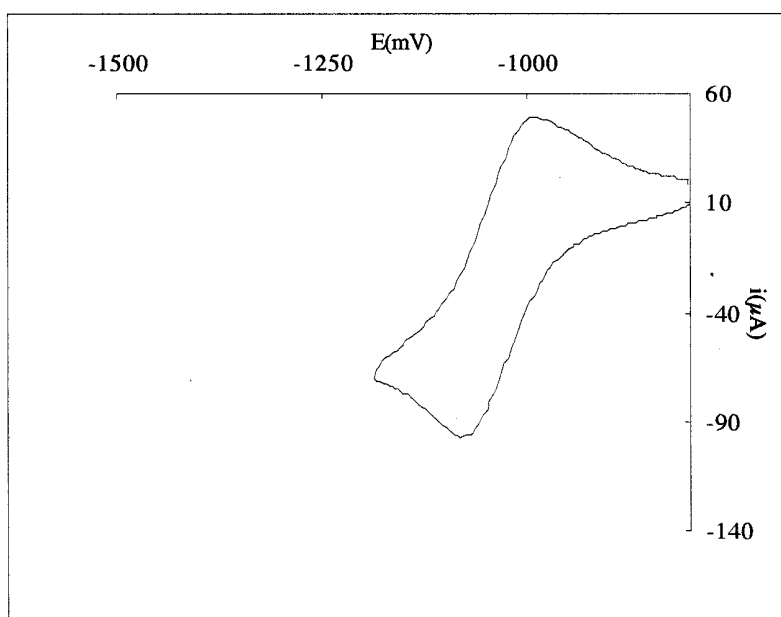


**Figura A.VIII.5** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,50 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

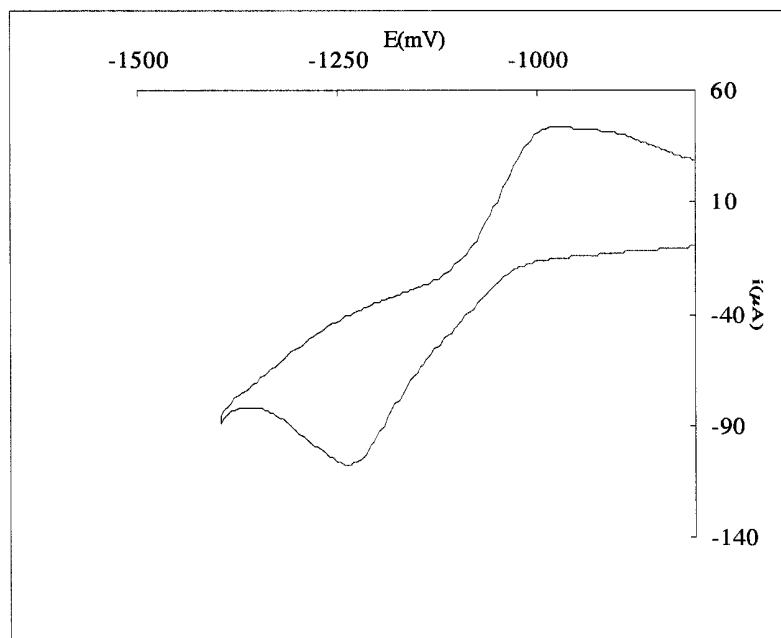


**Figura A.VIII.6** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,80 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

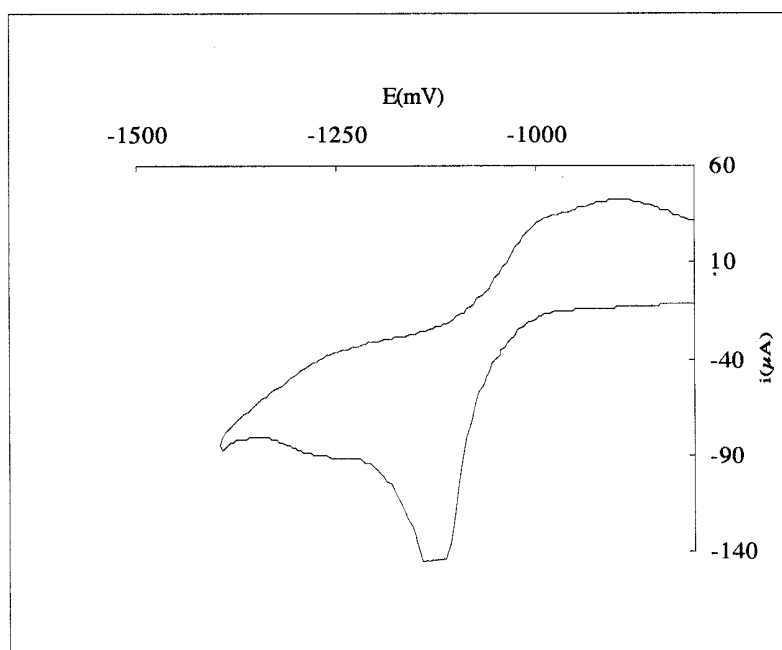




**Figura A.VIII.7** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $5,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Figura A.VIII.8** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $6,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )



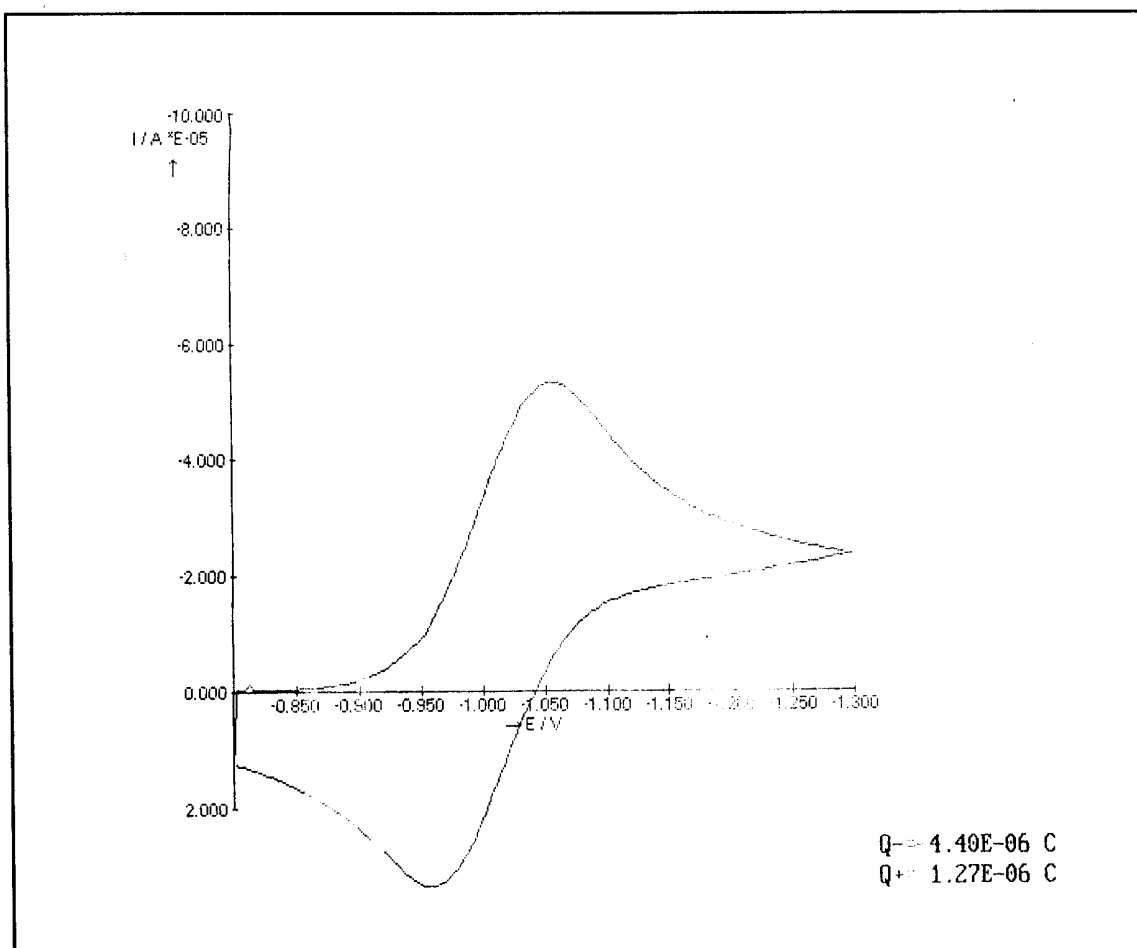
**Figura A.VIII.9** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $7,00 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC e  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ )

**ANEXO IX****Composição do sistema:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $5,00 \text{ gL}^{-1}$
- TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$
- NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$

**Condições experimentais:**

- Eléctrodo de trabalho - Eléctrodo de gota de mercúrio (gota pendente) 663 VA Stand Metrohm, ligado a um sistema Autolab Ecochimie
- Eléctrodo auxiliar - Carbono vítreo, Metrohm
- Eléctrodo de referência - Eléctrodo com sistema Ag/AgCl, KCl 3M, Metrohm
- Tempo de desoxigenação com azoto - 30 segundos
- Temperatura - Temperatura ambiente
- Velocidade de varrimento -  $4000 \text{ mVs}^{-1}$



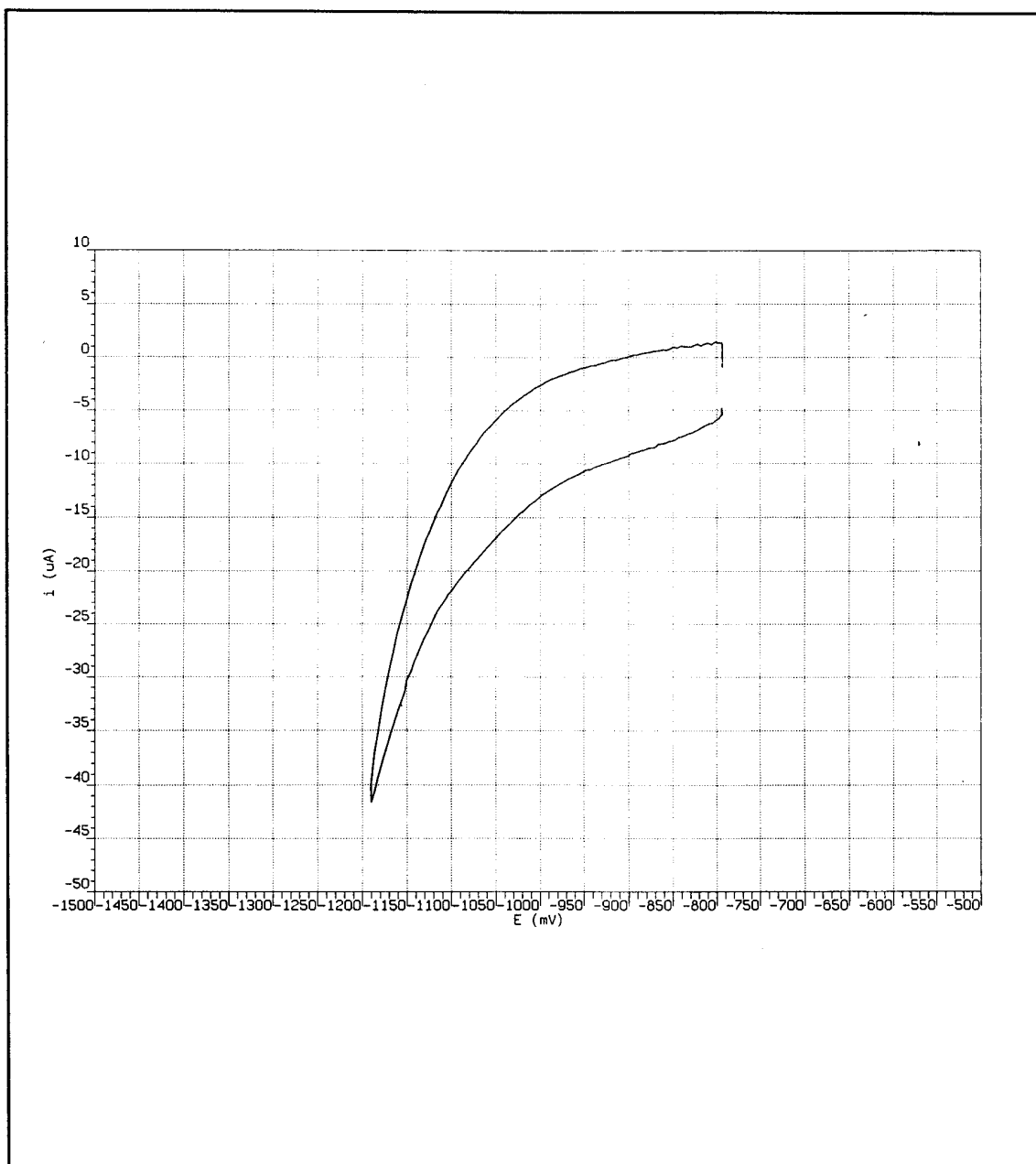
**Figura A.IX.1 - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de gotas de mercúrio (referência Ag/AgCl,  $v=4000 \text{ mVs}^{-1}$ )**

**ANEXO X****Composição do sistema:**

-  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $5,00 \text{ gL}^{-1}$

- TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

- NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$

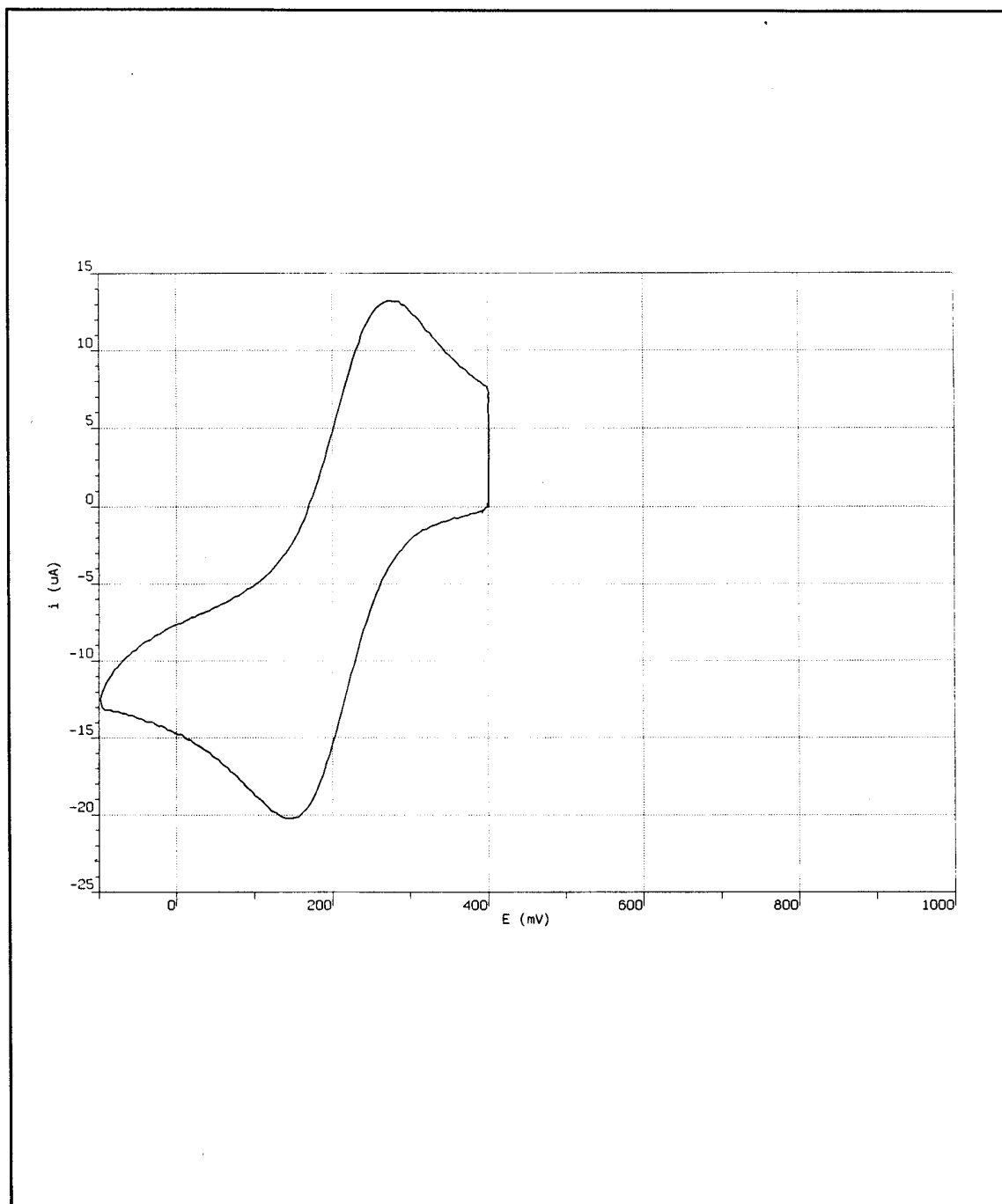


**Figura A.X.1** - Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA (em eléctrodo de trabalho em carbono vítreo (referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ))

**ANEXO XI****Composição do sistema:**

-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 1,02 gL<sup>-1</sup>

-KCl 37,28 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XI.1 - Voltamograma cíclico do sistema K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em KCl (em eléctrodo de trabalho em carbono vítreo (referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ))**

## **ANEXO XII**

### **Determinação quantitativa de Fe<sup>III</sup> total por absorção atômica**

#### ***i) Equipamento***

Espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo 904 AA.

#### ***ii) Condições de ensaio***

Chama - Ar/Acetileno

Comprimento de onda - 248,3 nm

Gama de concentração - 2,00 a 9,00 mgL<sup>-1</sup> Fe

Sensibilidade - 0,05 mgL<sup>-1</sup>

Padrão inicial - 1,0000 g Fe metálico (99,9%) dissolvido em 20,00 mL de HCl 5N e 5,00 mL de HNO<sub>3</sub> 6N, diluídos até 1000 mL

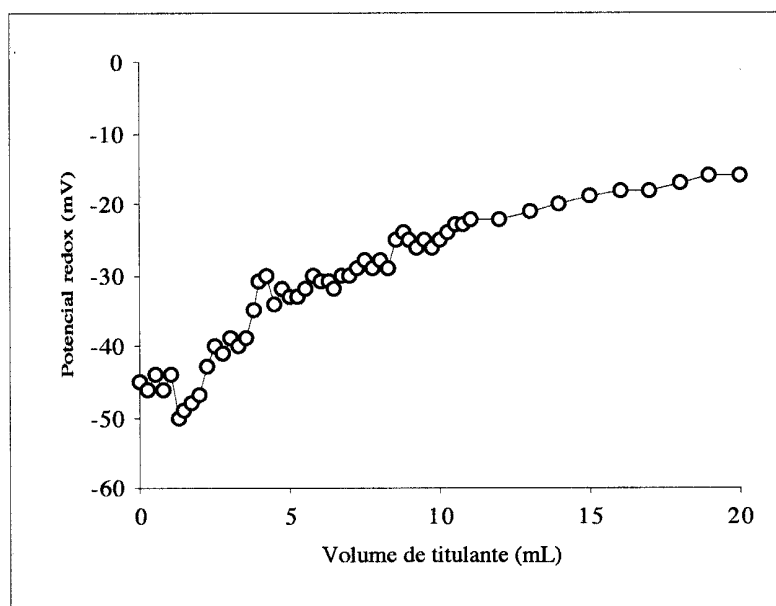
**ANEXO XIII**

**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

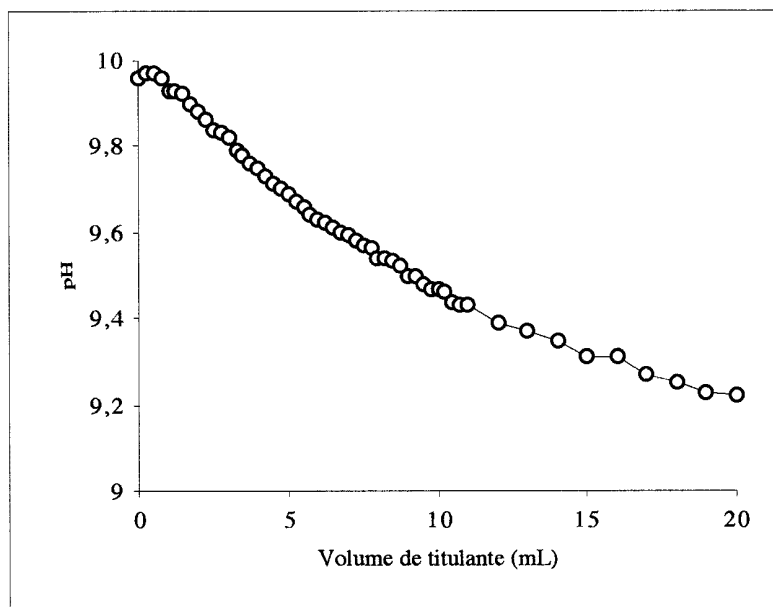
-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $0,75 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XIII.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XIII.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XIV**

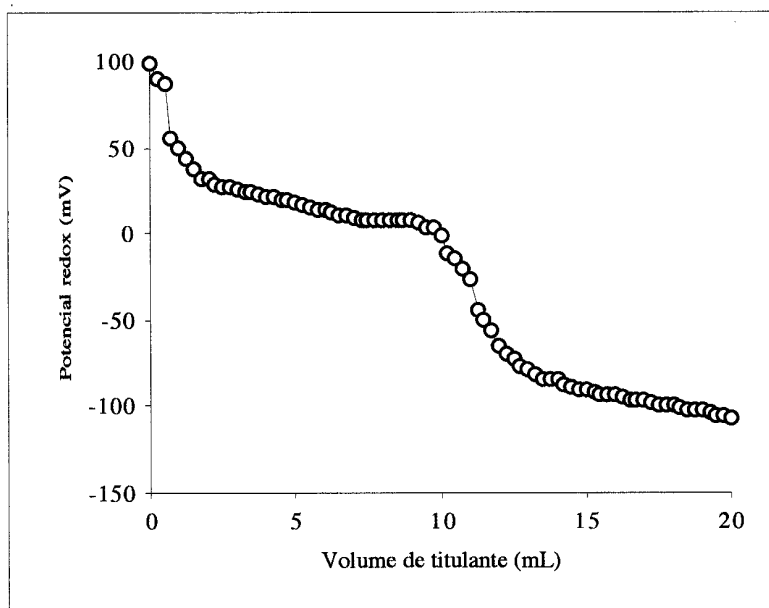
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 0,75 gL<sup>-1</sup>

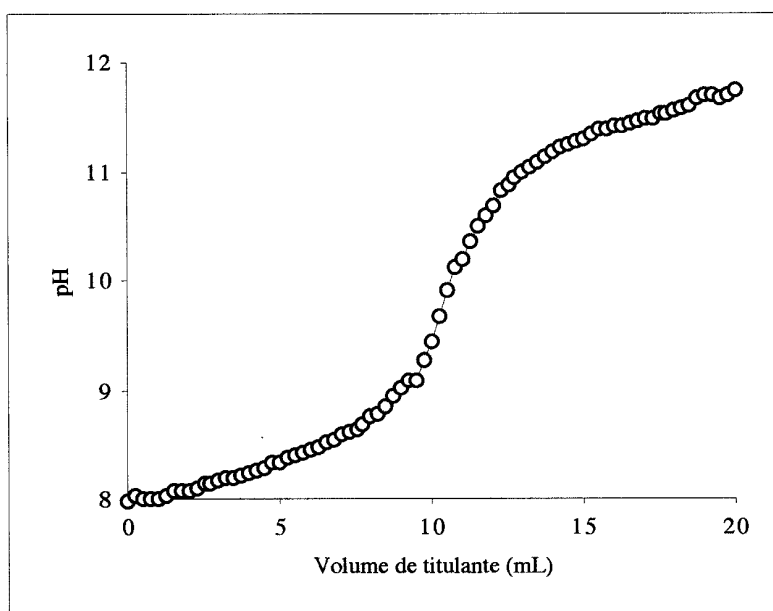
-TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>

**Composição da solução titulante:**

-NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XIV.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XIV.2 - Variação do pH da solução**



### **Observações**

A solução a titular apresentava, no início, uma intensa turvação laranja, que se manteve após filtração. Durante a titulação, observaram-se as seguintes alterações, após a adição do volume de titulante indicado:

- 2,75 mL - Aumento da turvação
- 5,75 mL - Flocos visíveis
- 12,00 mL - Diminuição do tamanho dos flocos
- 13,50 - Diminuição da turvação
- 14,75 mL - Solução quase límpida
- 20,00 mL - Solução de tonalidade amarelo claro, sem turvação

A adição de NaOH até ao volume final de 60,00 mL não alterou o aspecto da solução.

**ANEXO XV**

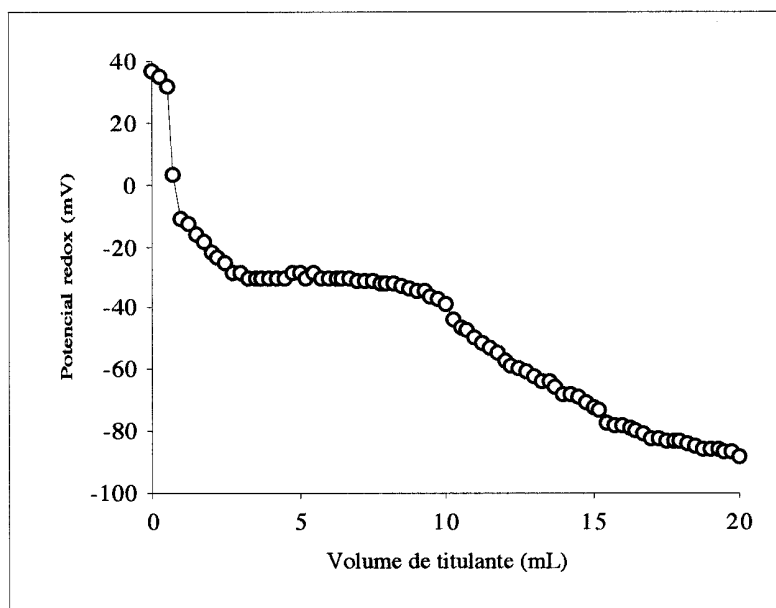
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 0,75 gL<sup>-1</sup>

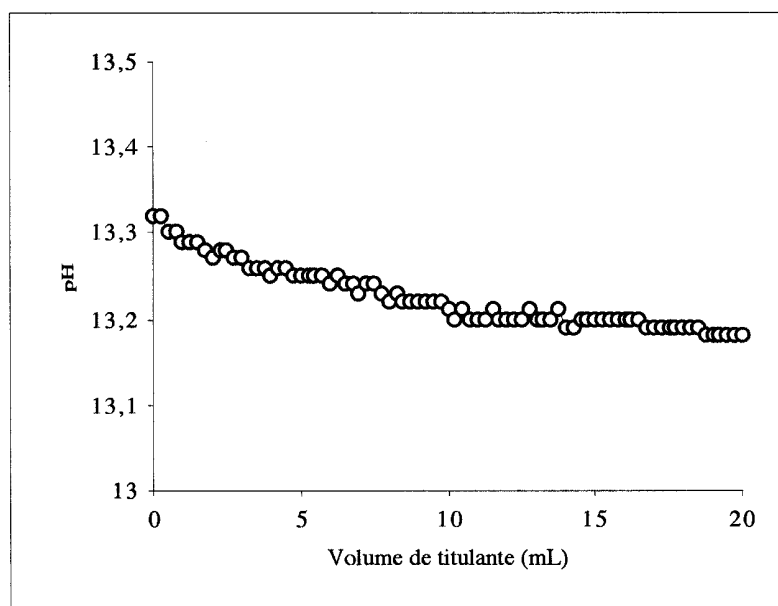
-NaOH 8,00 gL<sup>-1</sup>

**Composição da solução titulante:**

-TEA 4,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XV.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XV.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XVI**

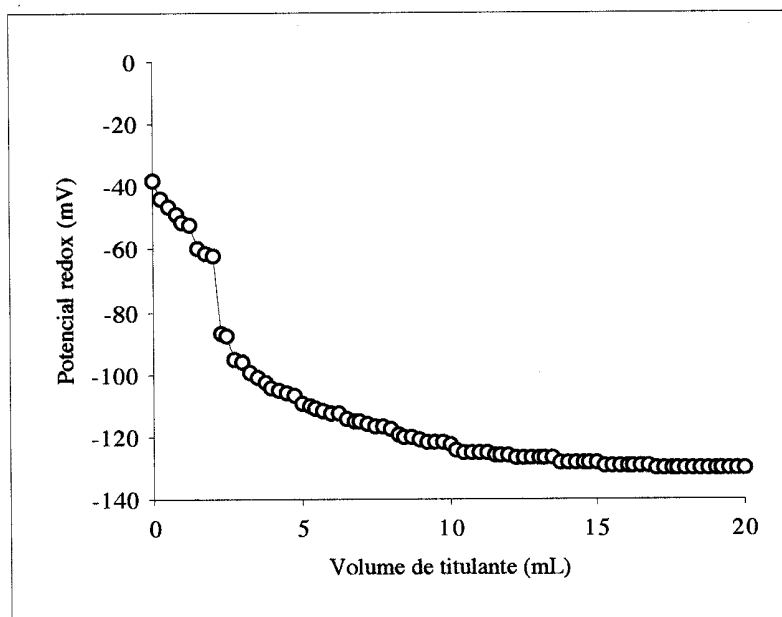
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

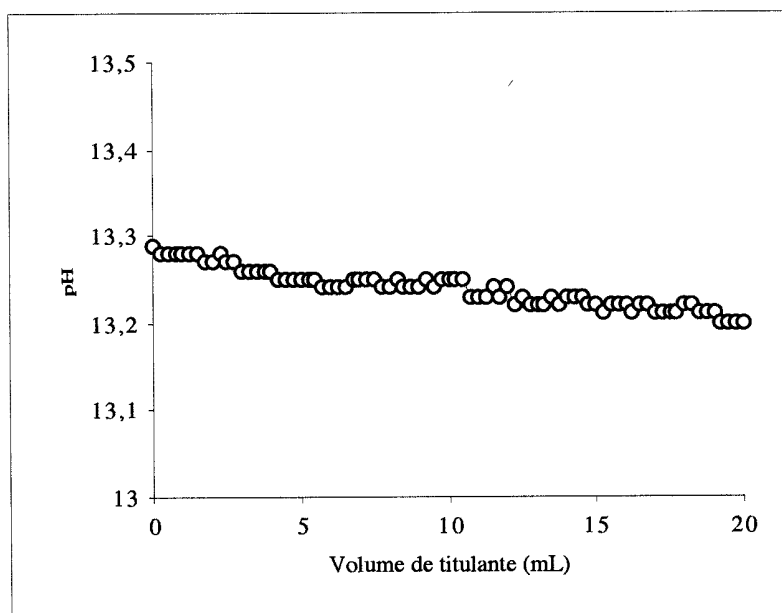
-NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $0,75 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XVI.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XVI.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XVII**

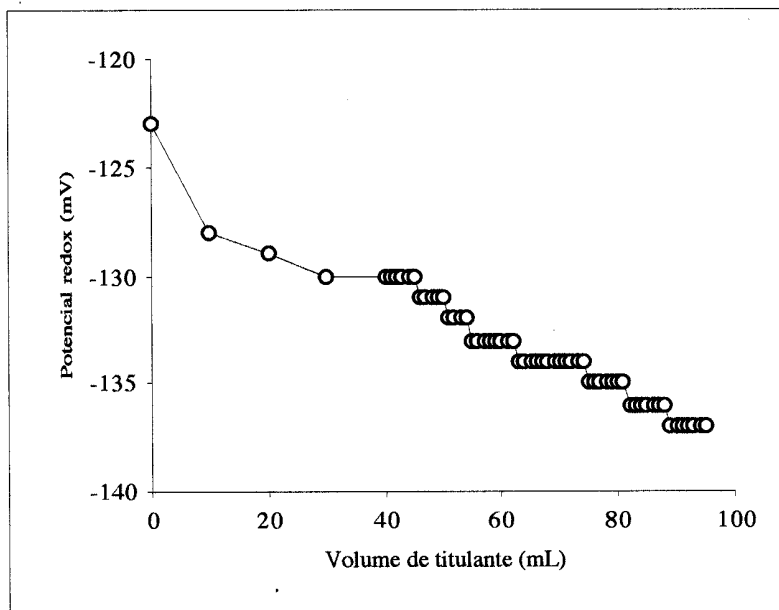
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

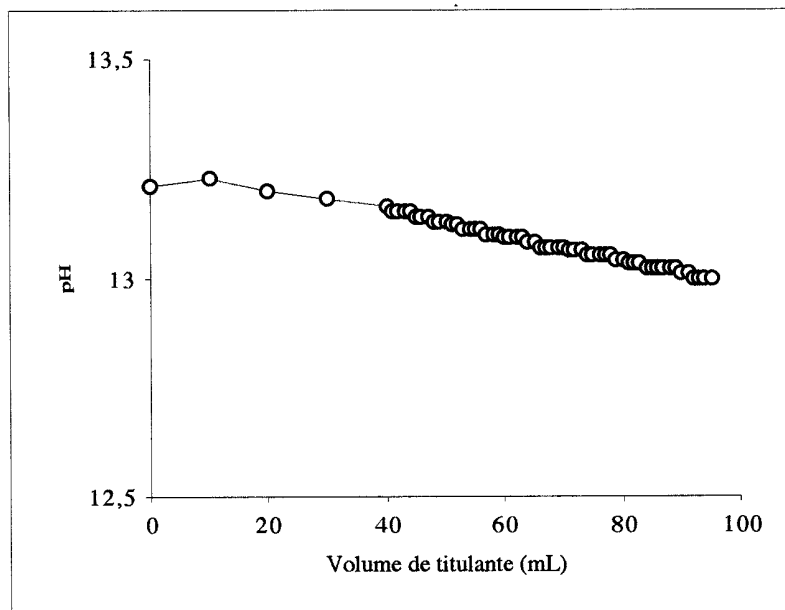
-NaOH  $8,00 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $1,50 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XVII.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XVII.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XVIII**

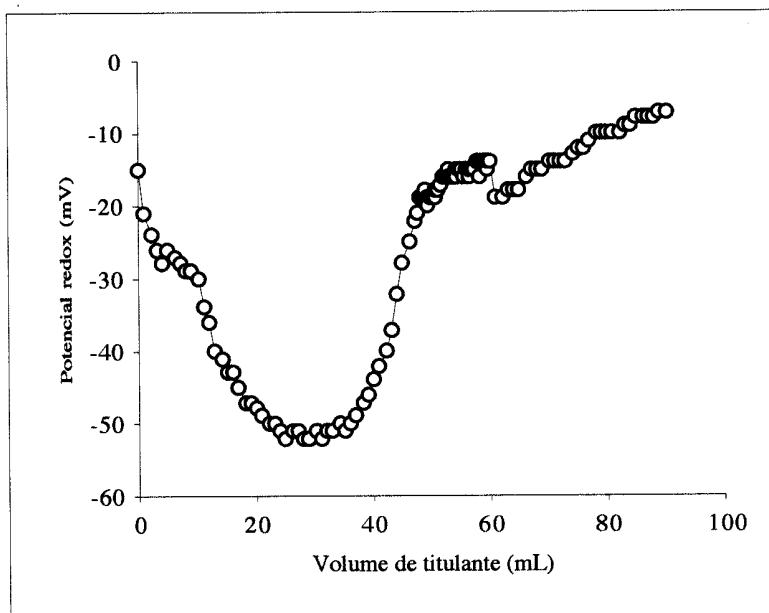
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

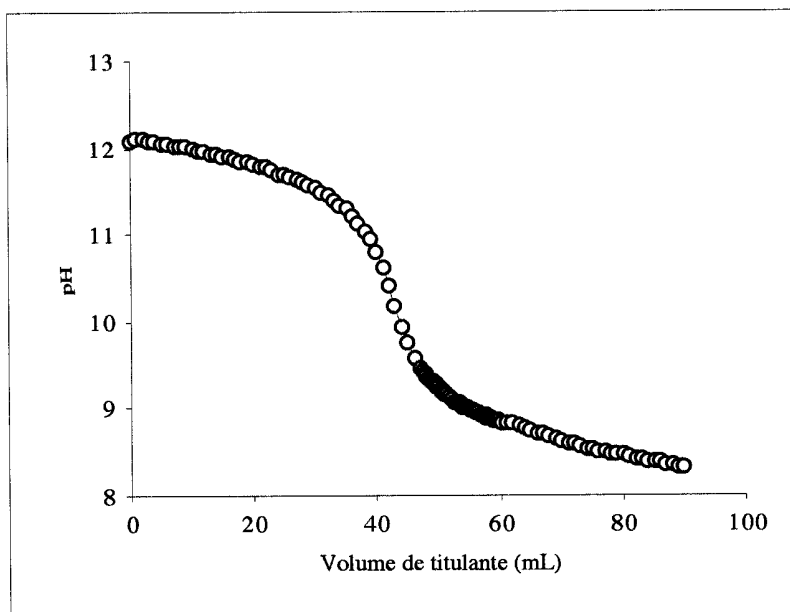
-NaOH  $0,40 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $3,00 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XVIII.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XVIII.2 - Variação do pH da solução**

**Observações**

A solução a titular apresentava-se, no início, límpida e incolor. Durante a titulação, observaram-se as seguintes alterações, após a adição do volume de titulante indicado:

- 40,00 mL - Solução límpida e de tonalidade amarela
- 47,00 mL - Ligeira turvação
- 49,00 mL - Formação de flocos
- 54,00 mL - turvação amarelo-alaranjado e flocos visíveis
- 64,00 mL - Intensa formação de flocos
- 90,00 mL - Turvação cor-de-tijolo, grande quantidade de flocos

**ANEXO XIX**

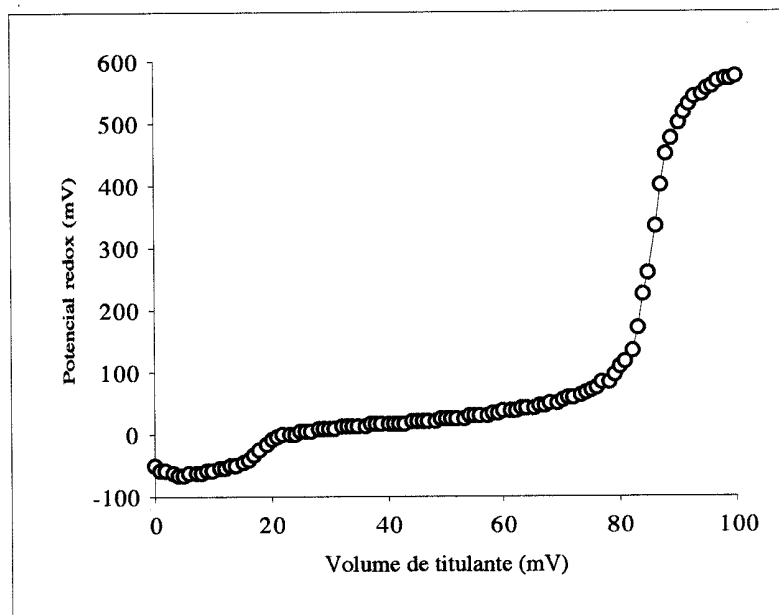
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

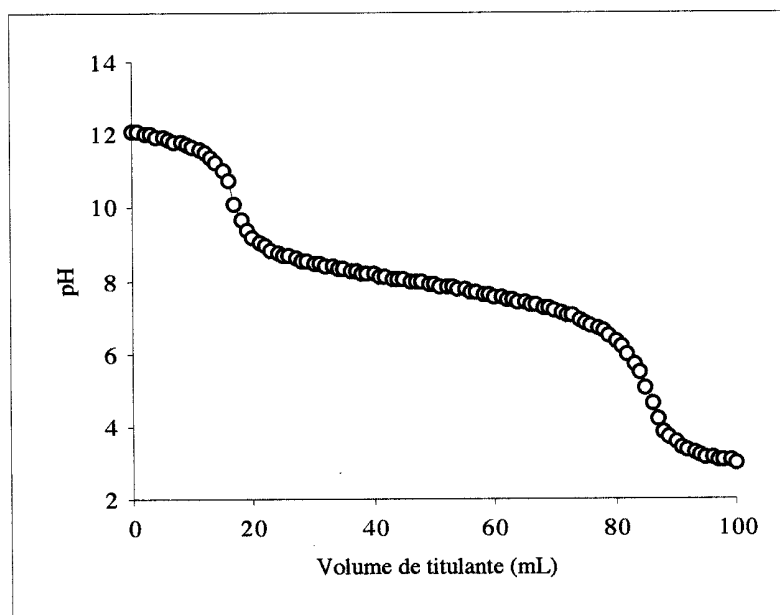
-NaOH  $0,40 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $7,50 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XIX.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XIX.2 - Variação do pH da solução**

**Observações**

A solução a titular apresentava-se, no início, límpida e incolor. Durante a titulação, observaram-se as seguintes alterações, após a adição do volume de titulante indicado:

- 2,00 mL - Solução límpida e de tonalidade amarelo-claro
- 18,00 mL - Solução de tonalidade amarelo-claro e ligeira turvação
- 24,00 mL - Solução de tonalidade amarelo-alaranjado e turvação
- 36,00 mL - Intensa turvação cor-de-tijolo
- 60,00 mL - Turvação completa
- 78,00 mL - Flocos visíveis
- 100,00 mL - Turvação cor-de-tijolo, grande quantidade de flocos



**ANEXO XX**

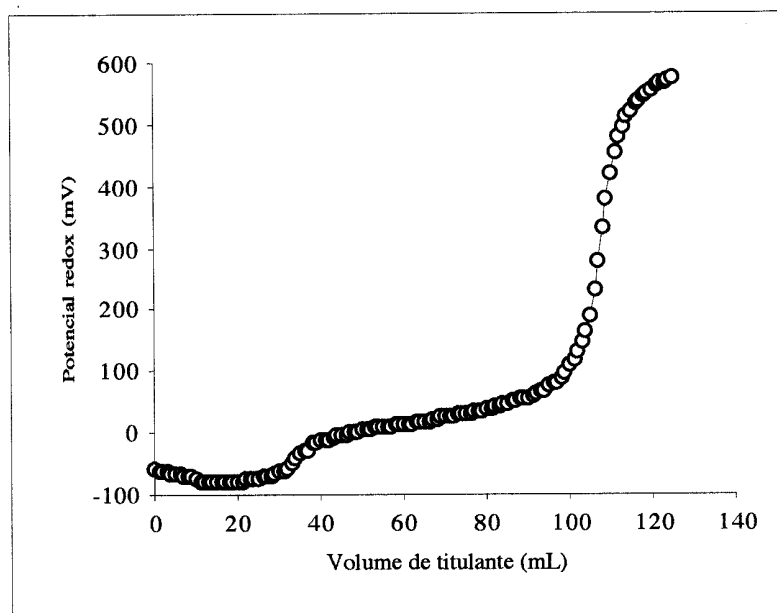
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-TEA  $4,00 \text{ gL}^{-1}$

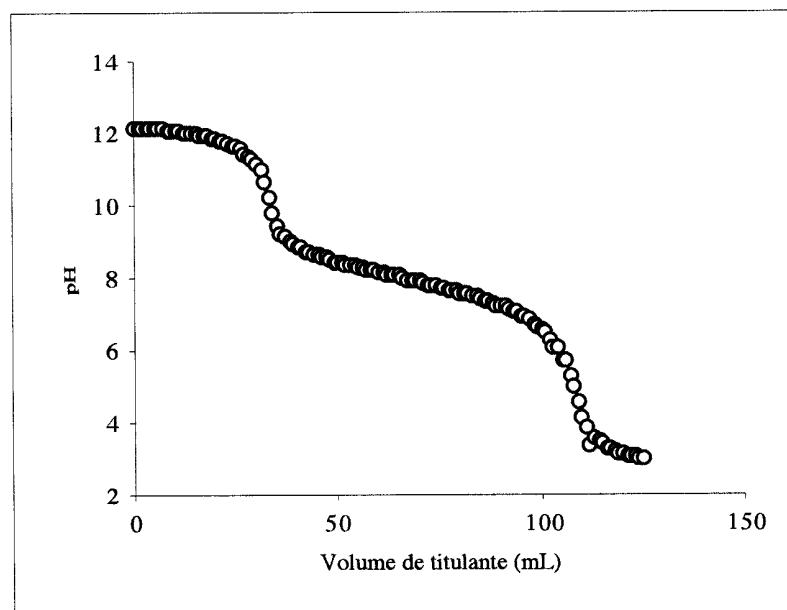
-NaOH  $0,80 \text{ gL}^{-1}$

**Composição da solução titulante:**

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5-6$ )  $7,50 \text{ gL}^{-1}$



**Figura A.XX.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XX.2 - Variação do pH da solução**

**Observações**

A solução a titular apresentava-se, no início, límpida e incolor. Durante a titulação, observaram-se as seguintes alterações, após a adição do volume de titulante indicado:

- 2,00 mL - Solução límpida e de tonalidade amarelo-claro
- 34,00 mL - Solução de tonalidade amarelo claro e ligeira turvação
- 36,00 mL - Solução cor-de-tijolo e turvação intensa
- 62,00 mL - Turvação completa
- 86,00 mL - Flocos visíveis
- 125,00 mL - Turvação cor-de-tijolo, grande quantidade de flocos

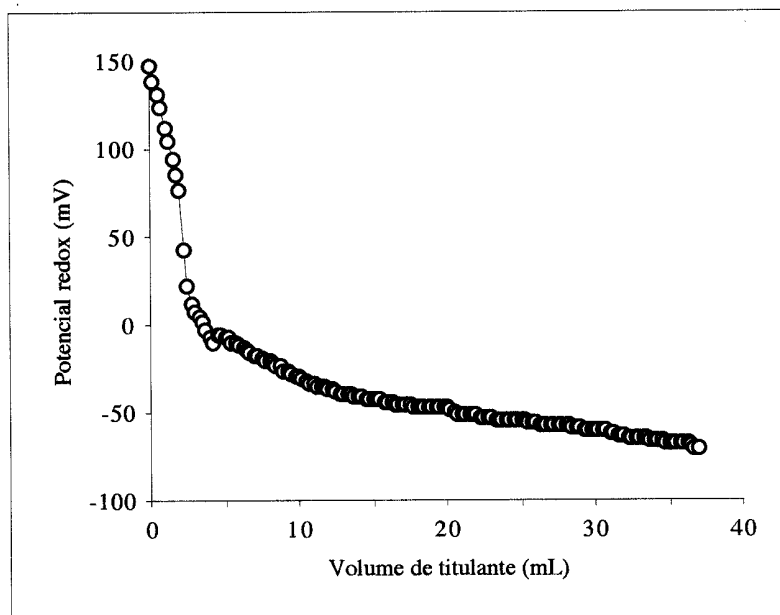
**ANEXO XXI**

**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

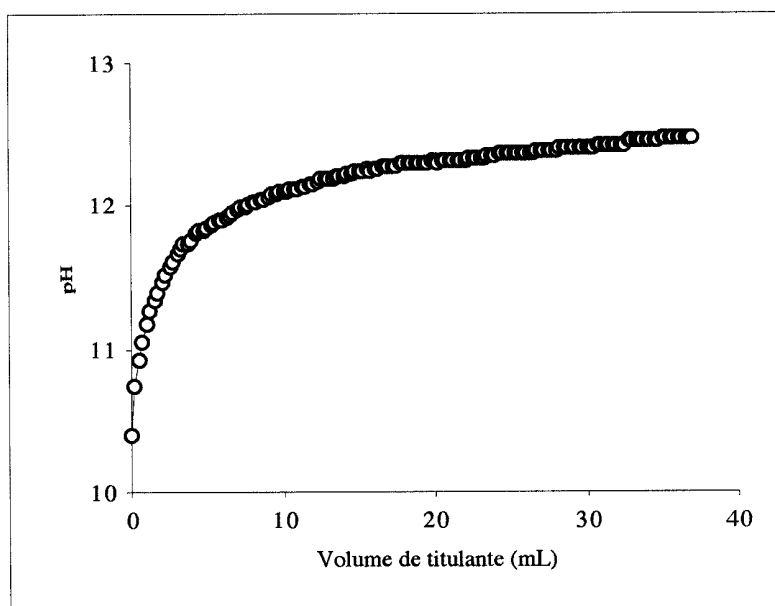
-C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 0,40 gL<sup>-1</sup>

**Composição da solução titulante:**

-NaOH 20,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XXI.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XXI.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XXII**

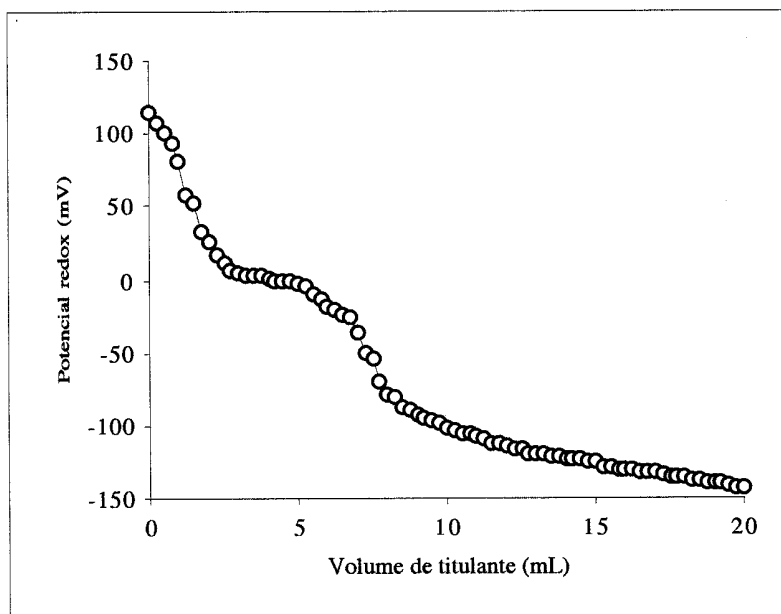
**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

-C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 0,40 gL<sup>-1</sup>

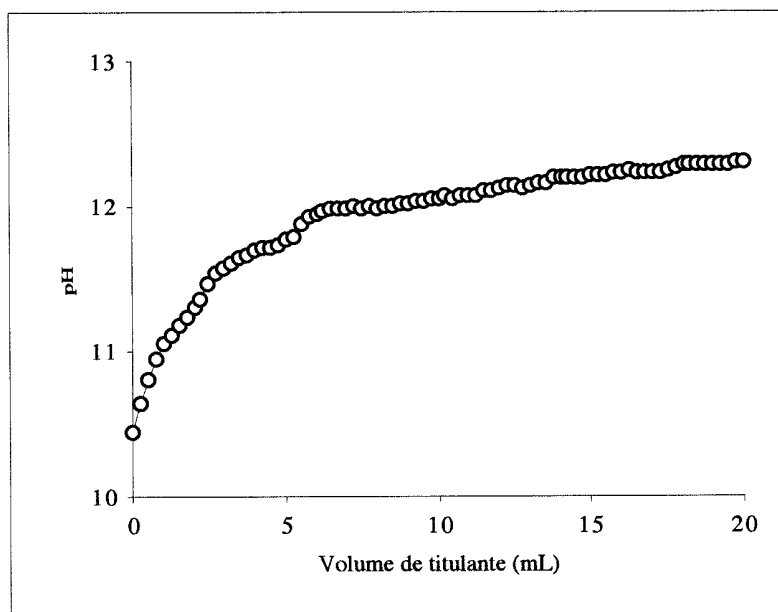
**Composição da solução titulante:**

-NaOH 10,00 gL<sup>-1</sup>

-TEA 40,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XXII.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XXII.2 - Variação do pH da solução**

**ANEXO XXIII**

**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

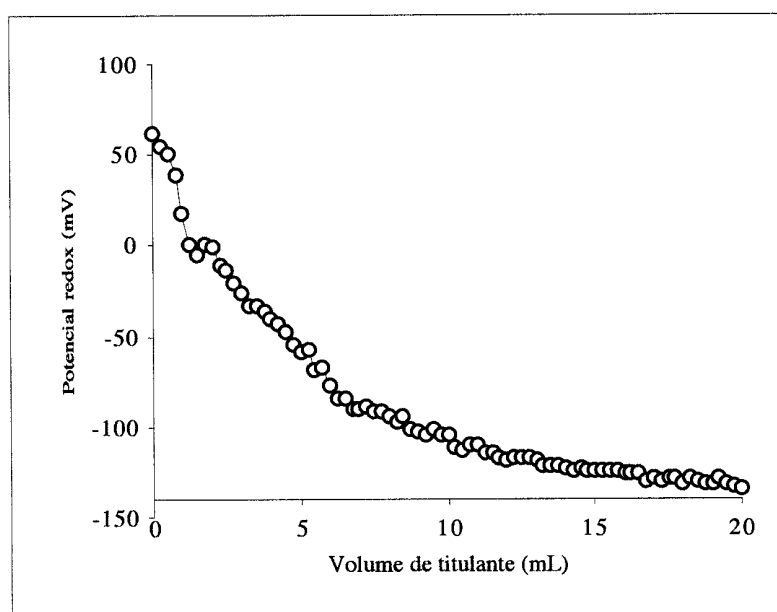
-C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 0,40 gL<sup>-1</sup>

**Composição da solução titulante:**

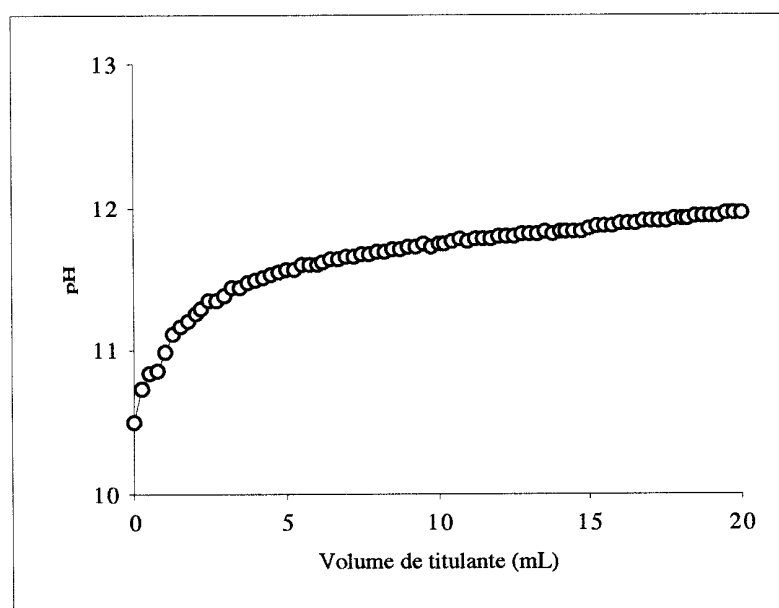
-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 5,00 gL<sup>-1</sup>

-NaOH 10,00 gL<sup>-1</sup>

-TEA 40,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XXIII.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XXIII.2 - Variação do pH da solução**

**Observações**

A solução titulante foi preparada do modo indicado no capítulo 4, ponto 4.2.5. Após a filtração, a solução apresentava-se incolor e límpida.

**ANEXO XXIV**

**Composição da solução a titular (200,00 mL):**

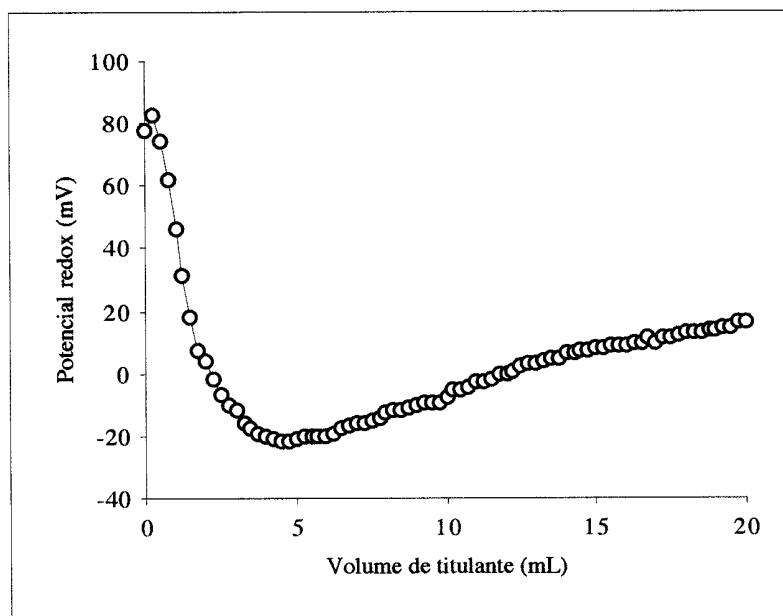
-C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 0,40 gL<sup>-1</sup>

**Composição da solução titulante:**

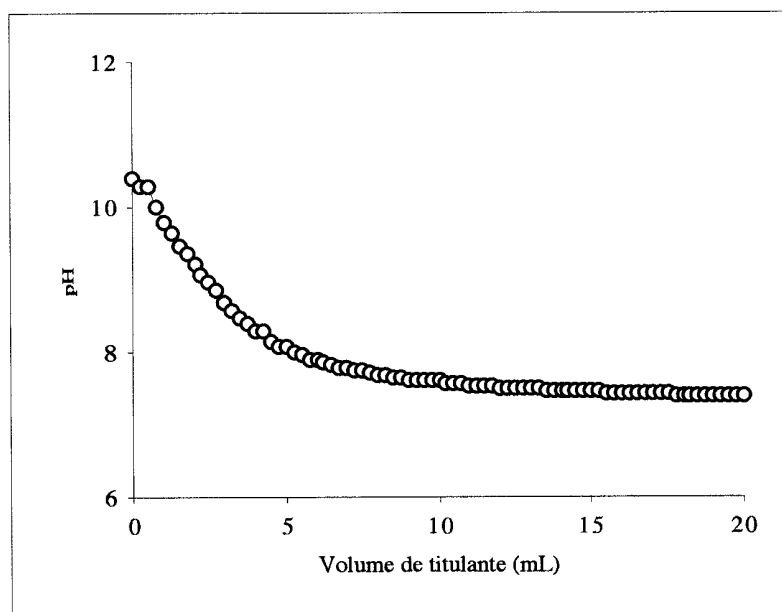
-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=5-6) 5,00 gL<sup>-1</sup>

-NaOH 10,00 gL<sup>-1</sup>

-EDTA 99,00 gL<sup>-1</sup>



**Figura A.XXIV.1 - Variação do potencial redox da solução**



**Figura A.XXIV.2 - Variação do pH da solução**

**Observações**

A solução titulante foi preparada do modo indicado no capítulo 4, ponto 4.2.5. Após a filtração, a solução apresentava-se com uma coloração cor-de-tijolo e límpida.



ANEXO XXVCálculo da constante de formação aparente do complexo Fe-TEA

Consideraram-se as equações 5.1 e 5.2 que definem, respectivamente, a constante de formação aparente do complexo Fe-TEA,  $\beta$ , e o coeficiente de complexação,  $\alpha$ ,

$$\beta = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)_4\text{TEA}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^4 [\text{TEA}]_{\text{eq}}}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TEA})} = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}$$

Os valores de  $\log \alpha$  referidos estão tabelados<sup>78</sup> para as condições de pH, concentração inicial de TEA e força iónica de,

pH > 10

$[\text{TEA}]_{\text{in}} = 0,1 \text{ M}$

$\mu = 0,1$

A concentração total de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (livre e complexado) foi determinada experimentalmente por espectrofotometria de absorção atómica e considerada como igual a  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}$ . As concentrações iniciais de TEA e  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{TEA}]_{\text{in}}$  e  $[\text{OH}^-]_{\text{in}}$ , respectivamente, eram conhecidas. As restantes concentrações, indicadas seguidamente, foram determinadas por cálculo,

$[\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)_4\text{TEA}]_{\text{eq}}$  - Concentração do complexo, no equilíbrio

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$  - Concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  não complexado, no equilíbrio

$[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  - Concentração de  $\text{OH}^-$  não complexado, no equilíbrio

$[\text{TEA}]_{\text{eq}}$  - Concentração de TEA não complexada, no equilíbrio

**Solução mediadora de composição 5,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 4,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 8,00 gL<sup>-1</sup> NaOH**

Como exemplo, apresenta-se o cálculo da constante de formação aparente do complexo Fe-TEA,  $\beta$ , para a composição 5,00 gL<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 4,00 gL<sup>-1</sup> TEA e 8,00 gL<sup>-1</sup> NaOH

$$\text{pH}=13,21\approx 13,00$$

$$\log \alpha=36,2$$

$$\alpha=10^{36,2}$$

$$[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}}=1,58\times 10^{-2}$$

Aplicando a equação 5.2,

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{1,58 \times 10^{-2}}{10^{36,2}} = 1,58 \times 10^{-38,2} \text{ molL}^{-1}$$

Considerando que,

$$[\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)_4\text{TEA}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{eq}} - [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,58 \times 10^{-2} - 1,58 \times 10^{-38,2}$$

$$[\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)_4\text{TEA}]_{\text{eq}} \approx 1,58 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{TEA}]_{\text{eq}} = [\text{TEA}]_{\text{in}} - [\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)_4\text{TEA}]_{\text{eq}} = 2,68 \times 10^{-2} - 1,58 \times 10^{-2}$$

$$[\text{TEA}]_{\text{eq}} = 1,10 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Considerando, como hipótese, que a concentração inicial de OH<sup>-</sup> é igual à concentração total de OH<sup>-</sup> no equilíbrio,

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{in}} - [\text{OH}^-]_{\text{complexo}}$$

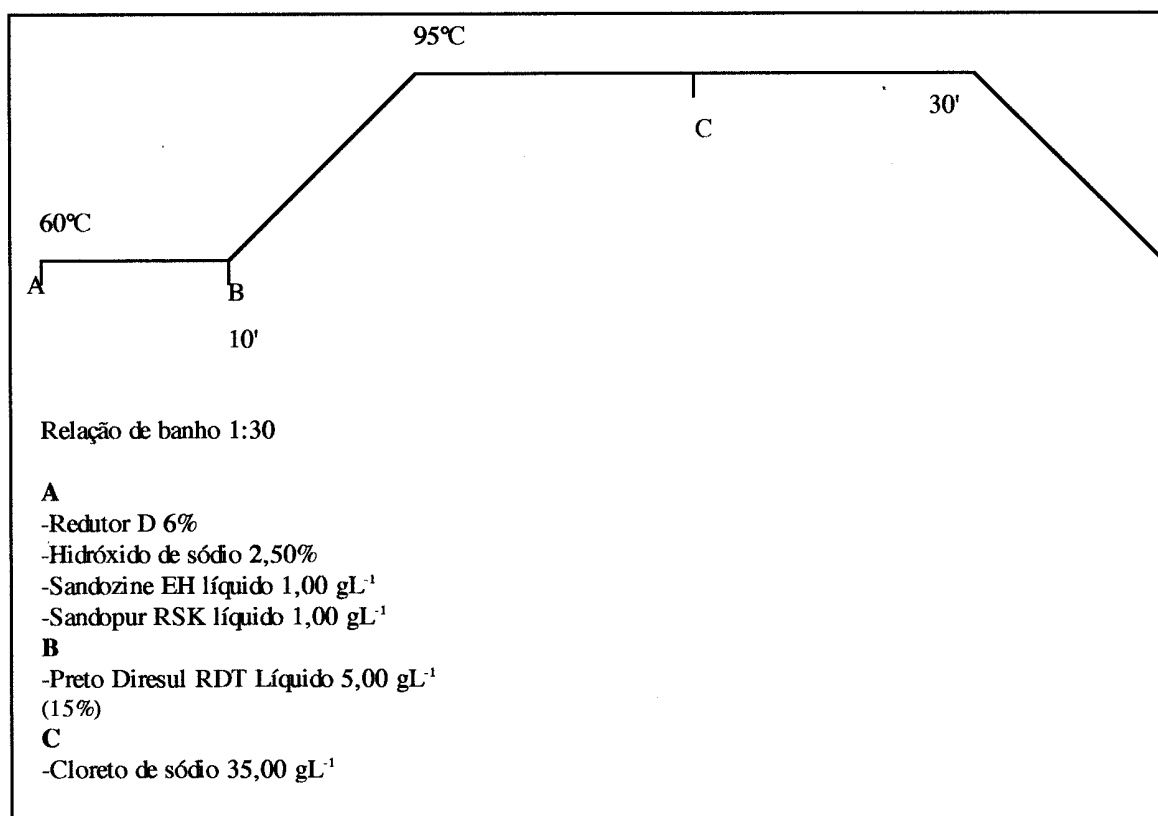
$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 20,00 \times 10^{-2} - 4(1,58 \times 10^{-2}) = 13,68 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^4 = 3,50 \times 10^{-4}$$

Aplicando a equação 5.1,

$$\beta = 2,60 \times 10^{41,2}$$

**ANEXO XXVI**



**Figura A.XXVI.1 - Curva de tingimento para o corante C.I. Leuco Sulphur Black 1  
(Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)**

*Anexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS7124  
Versão: - / P

---

### 1. Identificação produto/empresa

Nome comercial:  
**PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO**

Identificação da sociedade/empresa  
**CLARIANT (QUIMICOS) PORTUGAL LDA**

Rua Delfim Ferreira, 760  
4101-199 Porto PORTUGAL  
Número de telefone : + 351 226 166 500

Informação da substância/preparação  
Div. Textile, Leather and Paper Chemicals

Telefone de emergência: +34 93 221 1758

---

### 2. Composição/Informação dos componentes

Caracterização química:  
Corante sulfuroso  
aniónico

Componente perigoso:  
Hidróxido de sódio  
Concentração: 2,0000 - 4,0000 %  
No. CAS: 1310-73-2  
Símbolos de Perigo: C  
Frases R: 35

Sulfureto de sodio  
Concentração: 2,0000 - 4,0000 %  
No. CAS: 1313-82-2  
Símbolos de Perigo: C N  
Frases R: 31 34 50

---

### 3. Perigos possíveis

Provoca queimaduras.  
Em contacto com ácidos liberta gases tóxicos

---

### 4. Primeiros socorros

Em caso de contacto com a pele:  
Após contacto com a pele, lavar imediatamente com água em abundância e sabão.

**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS7124

Versão: - / P

---

Em caso de contacto com os olhos:

Lavar os olhos, imediatamente e em profundidade, com água corrente. Transportar o ferido para o centro médico da fábrica ou chamar uma ambulância (palavra código: acidente nos olhos).

Em caso de ingestão:

Quando ingerido lavar a boca com água em abundância. Transportar o paciente para o centro médico da fábrica ou chamar uma ambulância.

Tratamento:

Tratar sintomaticamente.

---

**5. Medidas de combate a incêndio**

Meios de extinção adequados:

Todos

Meios de extinção inadequados por motivos de segurança:

Sem restrições

Perigos específicos da substância e seus produtos de combustão ou gases formados:

Óxidos de carbono

Óxidos de azoto

Óxidos de enxofre

Informações adicionais:

Este produto não é combustível

---

**6. Medidas em caso de derrames acidentais**

Procedimento de limpeza/Recolha:

Lavar com bastante água.

Recomendações adicionais:

Não pode ser lançado em esgotos, escoadouros ou poços.

Usar equipamento de protecção completo.

Recolher tal qual e considerar a sua reciclagem.

---

**7. Armazenagem e manipulação**

Recomendações para utilização sem perigo:

Manter o recipiente bem fechado.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão:

Não são requeridas medidas especiais.

Recomendações para a armazenagem conjunta:

Não estocar junto com Ácidos.

---

**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO**

Código do Produto: KS7124  
Versão: - / P

**8. Limitação de exposição e equipamentos de protecção individual**

Componentes com valores limite a controlar no local de trabalho:

**Sodium hydroxide**

No. CAS:1310-73-2

Limites de concentração (no ar) no ambiente de trabalho Limites de Concentração no Ar" -  
TRGS 900, BMA (Ministério do Trabalho,Alemanha)

2 mg/m<sup>3</sup> E (1996)

Medidas de higiene do trabalho:

Evitar o contacto com a pele e os olhos.

Em contacto com ácidos desenvolve gases muito tóxicos.

Protecção das mãos: sim

Protecção dos olhos: óculos de protecção

**9. Propriedades físico-químicas**

Estado físico: Solução aquosa

Cor: preto

Odor: sim

Ponto de fusão :  
Não aplicável

Ponto de ebulição : ~ 100 °C ( 1.013 hPa)

Ponto de inflamação: não há ponto de inflamação até ao ponto ebulição

Densidade: 1,4 g/cm<sup>3</sup> (20 °C, 1.013 hPa)

Solubilidade em água: (20 °C)  
miscível

valor pH: 12 - 14 (20 °C)

Viscosidade (dinâmica) : < 40 mPa.s (20 °C)

**10. Estabilidade e reactividade**

Reacções perigosas:

Com ácidos gera Sulfureto de Hidrogênio.

Produtos perigosos de decomposição:

Quando usado e manuseado como previsto, nenhum.

**11. Informações toxicológicas**

## Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE

### PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO

---

Código do Produto: KS7124  
Versão: - / P

---

Toxicidade oral aguda:	LD50 3.200 mg/kg (Ratazana) Método: OCDE 401 * 1987 Tox. oral aguda
Efeito de irritação dérmica:	Corrosivo (Coelho) Método: Avaliação baseada em valores superiores de pH
Irritante aos olhos:	Lesões graves nos olhos (Coelho) Método: Avaliação baseada em valores superiores de pH

---

## 12. Informações ecológicas

Biodegradabilidade:	100 % (14 d, TOC) Eliminação por via de adsorção Método: OCDE 302B * 1981 Mod. Zahn-Wellens (inerente)
Toxicidade em peixes:	LC0 222 mg/l (48 h, Truta arco-iris (salmo gairdneri, oncorhynchus mykiss)) Método: Método ETAD
Toxicidade em peixes:	LC50 401 mg/l (48 h, Truta arco-iris (salmo gairdneri, oncorhynchus mykiss)) Método: Método ETAD
Toxicidade em peixes:	LC100 580 mg/l (48 h, Truta arco-iris (salmo gairdneri, oncorhynchus mykiss)) Método: Método ETAD
Toxicidade em algas:	IC50 > 50 mg/l (72 h, Scenedesmus subspicatus 86.81 sag.)
Toxicidade em bactérias:	IC50 > 100 mg/l (Sedimento activado) Método: ETAD metodo 103
Demanda química de oxigênio (DQO):	417 mg/g Método: Método Standard APHA 508
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO5):	19 mg/g Método: Método Standard APHA 507 5 d

---

## 13. Recomendações para eliminação de resíduos

Produto:

Reutilizar de acordo com as instruções do director fabril ou solicitando ao fornecedor.



**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO**

Código do Produto: KS7124

Versão: - / P

**Embalagens não limpas:**

Considerar a reciclagem.

No caso de eliminação, os elementos químicos contidos na preparação tem que ser considerados.

No caso de eliminação é obrigatório cumprir a legislação local.

**Composição Elementar**

C, H, N, O, S,

**14. Informações para transporte**

ADR	8 / 66 C	Número ONU: 2801	Número de perigo: 80
	Corante liquido, corrosivo, n.s.a.		
RID	8 / 66 C	Número ONU: 2801	Número de perigo: 80
	Corante liquido, corrosivo, n.s.a		
ADNR	8 / 66 C	Número ONU: 2801	Número de perigo: 80
	Corante liquido, corrosivo, n.s.a		
IMDG	8 / III	Número ONU: 2801	
	Corante liquido, corrosivo, n.s.a		
IATA	8 / III	Número ONU: 2801	
	Corante liquido, corrosivo, n.s.a		
IMDG	EmS : 8-08 , MFAG : 760 4.3		
ADR	SULFITO DE SÓDIO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO		
RID	SULFITO DE SÓDIO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO		
ADNR	SULFITO DE SÓDIO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO		
IMDG	SULFITO DE SÓDIO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO		
IATA	SULFITO DE SÓDIO SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO		

**15. Normas**

Identificação segundo as Diretrizes da Comunidade Européia

O produto está classificado e assinalado de acordo com as directivas da CE.

Símbolos de Perigo:

C Corrosivo

Anexos

---

## Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE

### PRETO DIRESUL RDT LIQUIDO

---

Código do Produto: KS7124  
Versão: - / P

---

Componentes determinantes de perigo para etiquetagem:

Hidróxido de sódio  
Sulfureto de sodio

Frases R:

R34                      Provoca queimaduras.  
R31                      Em contacto com ácidos liberta gases tóxicos

Frases S:

S37/39                Usar luvas e equipamento protector para a vista/face adequados.  
S26                    Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente  
                             com água e consultar um especialista.  
28.1                    Apos contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água.

Legislação nacional:

---

## 16. Informações adicionais

---

As informações baseiam-se nos nossos conhecimentos actuais. Elas devem descrever os nossos produtos com relação a exigências de segurança e não tem o objectivo de assegurar características específicas.

*Anexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13497  
Versão: - / P

---

### 1. Identificação produto/empresa

Nome comercial:  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

Identificação da sociedade/empresa  
CLARIANT (Quimicos) Portugal Lda

Rua Delfim Ferreira, 760  
4101-199 Porto PORTUGAL  
Número de telefone : + 351 226 166 500

Informação da substância/preparação  
Div. Textile, Leather and Paper Chemicals

Telefone de emergência: ++41-(0)61-469-51 21

---

### 2. Composição/Informação dos componentes

Caracterização química:  
Ester do acido fosforico  
aniónico

Componente perigoso:  
2-Aminoetanol  
Concentração: 3,0000 %  
No. CAS: 141-43-5  
Símbolos de Perigo: Xn  
Frases R: 20 36/37/38

ESTERES DE ACIDO FOSFORICO  
Concentração: 30,0000 - 35,0000 %  
Símbolos de Perigo: Xi  
Frases R: R36

---

### 3. Perigos possíveis

Irritante para os olhos.

---

### 4. Primeiros socorros

Em caso de inalação:  
Após a inalação respirar imediatamente ar fresco.

Em caso de contacto com os olhos:  
Lavar imediatamente os olhos em água corrente e consultar um médico.

*Annexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13497  
Versão: - / P

---

Em caso de ingestão:  
Se ocorrer ingestão procurar imediatamente conselho médico (tratar sintomaticamente).

---

### **5. Medidas de combate a incêndio**

Meios de extinção adequados:  
Todos

Meios de extinção inadequados por motivos de segurança:  
Sem restrições

Perigos específicos da substância e seus produtos de combustão ou gases formados:  
Óxidos de carbono  
Óxidos de azoto  
Óxidos de fosforo  
Óxidos de enxofre

Informações adicionais:  
Este produto não é combustivel

---

### **6. Medidas em caso de derrames acidentais**

Procedimento de limpeza/Recolha:  
Limpeza dos equipamentos com Agua.  
Lavar com bastante água.

Recomendações adicionais:  
Recolher tal qual e considerar a sua reciclagem.  
Não deixar que o liquido escoe para rios, poços ou sistemas de esgotos.

---

### **7. Armazenagem e manipulação**

Recomendações para utilização sem perigo:  
Não são requeridas medidas especiais.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão:  
Não são requeridas medidas especiais.

---

### **8. Limitação de exposição e equipamentos de protecção individual**

Componentes com valores limite a controlar no local de trabalho:

*Anexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13497  
Versão: - / P

---

**2-Aminoethanol**

No. CAS:141-43-5

Limites de concentração (no ar) no ambiente de trabalho Limites de Concentração no Ar" -  
TRGS 900, BMA (Ministério do Trabalho,Alemanha)

2 ml/m<sup>3</sup> 5,1 mg/m<sup>3</sup> (1998)

**Diethylene glycol**

No. CAS:111-46-6

Limites de concentração (no ar) no ambiente de trabalho Limites de Concentração no Ar" -  
TRGS 900, BMA (Ministério do Trabalho,Alemanha)

10 ml/m<sup>3</sup> 44 mg/m<sup>3</sup> (1997)

Protecção dos olhos: oculos de protecção

---

**9. Propriedades físico-químicas**

Estado físico: Solução em água-solventes orgânicos

Cor: amarelado

Odor: sim

Ponto de fusão :  
não aplicável

Ponto de ebulição : ~ 100 °C ( 1.013 hPa)

Ponto de inflamação: não há ponto de inflamação até ao ponto ebulição

Densidade: 1.090,000 g/l (20 °C, 1.013 hPa)

Solubilidade em água: (20 °C)  
miscível

valor pH: 8 - 9 (20 °C)

---

**10. Estabilidade e reactividade**

Reacções perigosas:  
Nenhuma reacção perigosa conhecida.

Produtos perigosos de decomposição:  
Quando usado e manuseado como previsto, nenhum.

---

**11. Informações toxicológicas**

Toxicidade oral aguda: LD50 5.000 mg/kg (Ratazana)  
Método: OCDE 401 \* 1987 Tox. oral aguda

Efeito de irritação dérmica: não irritante (Coelho)  
Método: OCDE 404 \* 1981 Irritação/corrosão dérmica

---

*Anexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13497  
Versão: - / P

---

Irritante aos olhos: Irritante (Coelho)  
Método: OCDE 405 \* 1987 Corrosão / irritação dos olhos

---

## 12. Informações ecológicas

Biodegradabilidade: 56 % (CQO)  
Método: OCDE 301E \* 1981 Mod. OCDE- Screening test (ready)

Biodegradabilidade: 71 % (DBO em % da DQO)  
Método: OECD 301F / ISO 9408

Toxicidade em dáfnias: EC0 > 100 mg/l (24 h, Daphnia magna (pulga de água))  
Método: OCDE 202.I

Toxicidade em dáfnias: EC50 100 - 1.000 mg/l (24 h, Daphnia magna (pulga de água))  
Método: OCDE 202.I

Toxicidade em bactérias: IC50 > 100 mg/l (Sedimento activado)  
Método: ETAD metodo 103

Demanda química de oxigênio (DQO): 1.022 mg/g  
Método: OCDE 301F \* 1992 \* Manometric respirometry

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO5): 351 mg/g  
Método: OCDE 301F \* 1992 \* Manometric respirometry 5 d

---

## 13. Recomendações para eliminação de resíduos

Produto:  
Disponer em observação das definições da autoridade responsável local.

Embalagens não limpas:  
Considerar a reciclagem.

Composição Elementar  
C, H, N, O, P, S,

---

## 14. Informações para transporte

ADR mercadoria não perigosa  
RID mercadoria não perigosa  
ADNR mercadoria não perigosa  
IMDG mercadoria não perigosa

*Anexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOZINA EH LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13497  
Versão: - / P

---

IATA          mercadoria não perigosa

---

## 15. Normas

Identificação segundo Norma de Substâncias Perigosas (RFA)/CE:  
Etiquetagem de acordo com as directivas CE:

Símbolos de Perigo:

Xi                  Irritante

Componentes determinantes de perigo para etiquetagem:

2-Aminoetanol  
ESTERES DE ACIDO FOSFORICO

Frases R:

R36                  Irritante para os olhos.

Frases S:

S39                  Usar um equipamento protector para a vista/face.  
S26                  Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente  
com água e consultar um especialista.  
S23                  Não respirar os gases/vapores/fumos/aerossóis.

Legislação nacional:

---

## 16. Informações adicionais

---

As informações baseiam-se nos nossos conhecimentos actuais. Elas devem descrever os nossos produtos com relação a exigências de segurança e não tem o objectivo de assegurar características específicas.

# Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE

## SANDOPUR RSK LIQUIDO

---

Código do Produto: KS13469

Versão: - / P

---

### 1. Identificação produto/empresa

Nome comercial:

**SANDOPUR RSK LIQUIDO**

Identificação da sociedade/empresa

CLARIANT (Quimicos) Portugal Lda

Rua Delfim Ferreira, 760

4101-199 Porto PORTUGAL

Número de telefone : + 351 226 166 500

Informação da substância/preparação

Div. Textile, Leather and Paper Chemicals

Telefone de emergência: ++41-(0)61-469-51 21

---

### 2. Composição/Informação dos componentes

Caracterização química:

Acido policarboxilico  
aniónico

---

### 3. Perigos possíveis

De acordo com o estado de conhecimento actual, desde que este produto seja manipulado correctamente, não existem perigos conhecidos para o Homem.

---

### 4. Primeiros socorros

Em caso de inalação:

Após a inalação respirar imediatamente ar fresco.

Em caso de ingestão:

Se ocorrer ingestão procurar imediatamente conselho médico (tratar sintomaticamente).

---

### 5. Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção adequados:

Todos

Meios de extinção inadequados por motivos de segurança:

Sem restrições

---



*Apexos*  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOPUR RSK LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13469  
Versão: - / P

---

Perigos específicos da substância e seus produtos de combustão ou gases formados:  
Óxidos de carbono

Informações adicionais:  
Este produto não é combustível

---

## 6. Medidas em caso de derrames acidentais

Procedimento de limpeza/Recolha:  
Limpeza dos equipamentos com Água.

Recomendações adicionais:  
Recolher tal qual e considerar a sua reciclagem.  
Não deixar que o líquido escoe para rios, poços ou sistemas de esgotos.

---

## 7. Armazenagem e manipulação

Recomendações para utilização sem perigo:  
Não são requeridas medidas especiais.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão:  
Não são requeridas medidas especiais.

---

## 8. Limitação de exposição e equipamentos de protecção individual

Medidas de higiene do trabalho:  
Apesar desta preparação não estar classificada como perigosa, as precauções usuais de manuseamento de produtos químicos devem ser observadas de modo a ser evitado o contacto com a pele, os olhos e as vias respiratórias. No caso de haver contacto com o produto, lavar imediatamente os olhos com água corrente e a pele com água e sabão.

---

## 9. Propriedades físico-químicas

Estado físico:	Solução aquosa
Cor:	incolor-levemente amarelado
Odor:	sim

Ponto de fusão :  
não aplicável

Ponto de ebulição :  
~ 100 °C

Ponto de inflamação:  
não há ponto de inflamação até ao ponto ebulição

Densidade:  
1,1 g/cm<sup>3</sup> (20 °C, 1.013 hPa)

Solubilidade em água:  
miscível

**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE  
SANDOPUR RSK LIQUIDO**

Código do Produto: KS13469  
Versão: - / P

valor pH: 4,5 - 5 (20 °C)

**10. Estabilidade e reactividade**

Reacções perigosas:  
Quando usado e manuseado como previsto, nenhum.

Produtos perigosos de decomposição:  
Quando usado e manuseado como previsto, nenhum.

**11. Informações toxicológicas**

Toxicidade oral aguda: LD50 > 2.000 mg/kg (Ratazana)  
Método: CEE/379/88

Efeito de irritação dérmica: não irritante (Coelho)  
Método: CEE/379/88

Irritante aos olhos: não irritante (Coelho)  
Método: CEE/379/88

**12. Informações ecológicas**

Biodegradabilidade: ~ 52 % (28 d, CQO)  
Método: OCDE 303A \* 1976/1990 Teste de unidades acopladas

Toxicidade em peixes: LC50 > 100 mg/l (96 h, Peixe zebra (Brachydanio rerio))  
Método: Resultado do teste de uma preparação semelhante.

Toxicidade em bactérias: IC50 > 100 mg/l (Sedimento activado)  
Método: OCDE 209 \* 1984 Lamas activadas inib. resp.

Demanda química de oxigênio (DQO): 332 mg/g  
Método: OCDE 301F \* 1992 \* Manometric respirometry

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO5): cerca 0 mg/g  
Método: OCDE 301F \* 1992 \* Manometric respirometry 5 d

**13. Recomendações para eliminação de resíduos**

Produto:  
Disponer em observação das definições da autoridade responsável local.

Embalagens não limpas:  
Considerar a reciclagem.

<sup>Anexos</sup>  
**Ficha de dados de segurança segundo 91/155/CEE**  
**SANDOPUR RSK LIQUIDO**

---

Código do Produto: KS13469  
Versão: - / P

---

Composição Elementar  
C, H, Na, O,

---

#### 14. Informações para transporte

ADR	mercadoria não perigosa
RID	mercadoria não perigosa
ADNR	mercadoria não perigosa
IMDG	mercadoria não perigosa
IATA	mercadoria não perigosa

---

#### 15. Normas

Identificação segundo as Directrizes da Comunidade Europeia  
Não necessita etiqueta de acordo com as directivas CE.

Legislação nacional:

---

#### 16. Informações adicionais

---

As informações baseiam-se nos nossos conhecimentos actuais. Elas devem descrever os nossos produtos com relação a exigências de segurança e não tem o objectivo de assegurar características específicas.

# Hoja de seguridad

Conforme a la Directiva CE 91/155/CEE

4

Fecha de edición: 24.10.97  
420080  
Sustituye la versión del: 20.05.96

Nombre comercial: **REDUCTOR D líquido**

## 1 Identificación del producto y de la empresa

1.1 Nombre del producto:  
REDUCTOR D líquido

Nombre de la empresa:  
CLARIANT PRODUCTOS SA  
Polígono Industrial CAN ESTAPÉ, 08755 CASTELLBISBAL (Barcelona) ESPAÑA  
Teléfono: (93) 479 82 00 Fax: (93) 479 83 11

1.3 Número de teléfono de emergencia:  
(93) 479 82 00

## 2 Composición / información de los componentes

Características químicas del preparado:  
solución acuosa de carbohidratos

Contiene: no contiene ningún producto clasificado

## 3 Identificación de peligros

ninguno

## 4 Primeros auxilios

4.1 En caso de contacto con los ojos:  
Lavar los ojos con abundante agua. Transportar inmediatamente a un dispensario o avisar ambulancia (clave: accidente de ojos).

4.2 En caso de contacto con la piel:  
Lavar enseguida con mucha agua y jabón.

4.3 En caso de inhalación:

4.4 En caso de ingestión o accidente:  
Lavar la boca cuidadosamente con agua. Inmediatamente avisar al médico/centro médico o ambulancia.

4.5 Síntomas:

4.6 Observaciones para el médico:  
Tratamiento sintomático.

## 5 Medidas de protección para la extinción de incendios

5.1 Medios de extinción:  
Adecuados:  
todos

No usar:  
sin restricciones

# Hoja de seguridad

Conforme a la Directiva CE 91/155/CEE

4

Fecha de edición: 24.10.97

420080

Sustituye la versión del: 20.05.96

Nombre comercial: REDUCTOR D líquido

5.2 Recomendaciones especiales en caso de incendio:  
Este producto es combustible.

Productos peligrosos de combustión:  
óxidos de carbono

## 6 Medidas a tomar en caso de vertido accidental

6.1 En caso de vertido/derrame/escape de gases:

Grandes cantidades:

Usar el equipo de protección completo.

Recoger y procurar reutilizar el producto.

Pequeñas cantidades:

Recoger el material y eliminar el residuo con mucha agua.

6.2 Limpieza del equipo:

Lavar con abundante agua.

## 7 Manipulación y almacenamiento

7.1 Manipulación:

Medidas de prevención en caso de incendios y explosiones:

No se requieren medidas especiales.

7.2 Almacenamiento:

Mantener el recipiente herméticamente cerrado.

Evitar almacenar junto con: sustancias alcalinas fuertes o concentradas y agentes oxidantes fuertes

## 8 Límites de exposición y protección personal

8.1 Límites de exposición:

8.2 Higiene en el trabajo:

Evítese el contacto con los ojos y la piel.

8.3 Equipo de protección personal:

Protección de los ojos: gafas protectoras.

Protección de las manos: si

## 9 Propiedades físicas y químicas

9.1 Forma: líquido

9.2 Color: incoloro a ligeramente parduzco

9.3 Olor: no

9.4 Cambio de estado físico:

**Hoja de seguridad**

Conforme a la Directiva CE 91/155/CEE

4

Fecha de edición: 24.10.97

Sustituye la versión del: 420080 20.05.96

Nombre comercial: **REDUCTOR D líquido**

Punto de fusión, seco:	83 °C		
Punto de ebullición:	100 - 108 °C	a	1013 hPa
9.5 Punto de inflamación, seco:	190 °C		
9.6 Temperatura de ignición, seco:	390 °C		
9.7 Límites de explosión, seco:	> 10 g/m <sup>3</sup>		
9.8 Densidad (kg/dm <sup>3</sup> ):	1.2	a	20°C
9.9 Presión de vapor:			
9.10 Viscosidad:	< 25 cps	a	20°C
9.11 Valor pH:	8.5 - 9.5	a	20°C
9.12 Solubilidad en agua:	miscible	a	20°C
9.13 Coeficiente de partición n-octanol/agua:			

**10 Estabilidad y reactividad**

Productos de descomposición peligrosos:  
ninguno

Reacciones peligrosas:  
El producto reacciona con:  
sustancias alcalinas fuertes o concentradas y agentes oxidantes fuertes

**11 Datos toxicológicos**

LD50 oral aguda: > 2000 mg/kg (ratas - resultado del test de una preparación similar)

Irritación cutánea: no irritante (conejo - resultado del test de una preparación similar)  
Irritación ocular: no irritante (ojo conejo - resultado del test de una preparación similar)

**12 Datos ecológicos**

Eliminación biológica:  
100 % (TOC - aerobio)  
Método: resultado del test de una preparación similar

Toxicidad para las dafnias:  
EC50 (24h): > 1000 mg/l  
(daphnia magna (water flea))  
Método: resultado del test de una preparación similar

Toxicidad para las bacterias:  
Inhibición de la respiración:  
EC50: > 100 mg/l  
Método: resultado del test de una preparación similar

# Hoja de seguridad

Conforme a la Directiva CE 91/155/CEE

4

Fecha de edición: 24.10.97

420080

Sustituye la versión del: 20.05.98

Nombre comercial: REDUCTOR D líquido

## 13 Consideraciones sobre la eliminación

Obsérvese la legislación local.

El preparado contiene los siguientes elementos ligados orgánicamente:

C, H, O.

Nueva utilización según instrucciones del director de producción.

Eventualmente preguntar a los proveedores.

Eliminación de los envases vacíos:

Tomar en consideración el reciclaje.

En caso de eliminación de residuos hay que tener en cuenta los elementos químicos contenidos en el producto.

La eliminación de los residuos se efectuará de acuerdo con las normas legales vigentes.

## 14 Información relativa al transporte

Reglamentos	Clase	Nº ONU	embalaje
RID/ADR:	no clasificado		
ICAO/IATA-DGR:	no clasificado		
Cód. GGVSee/IMDG:	o clasificado		

Información adicional:

Denominación para el transporte marítimo: ninguna

Contiene: ningún producto peligroso clasificado

Código IMDG:	Nº EMS	Nº MFAG
--------------	--------	---------

## 15 Información reglamentaria

Etiquetado de acuerdo con las Directivas CEE:

no precisa etiquetado

## 16 Otras informaciones

Puede existir una reacción violenta (exotérmica) cuando el REDUCTOR D líquido es mezclado con una solución de sosa cáustica concentrada.

Este producto debe almacenarse y manipularse de acuerdo con las prácticas habituales de higiene industrial para productos químicos y en conformidad con los reglamentos vigentes. La información aquí contenida incluye nuestros conocimientos más recientes desde el punto de vista de la seguridad. Por ello no debe suponerse que garantizan ciertas propiedades.

## ANEXO XXVII

### Doseamento dos sulfuretos solúveis pelo hexacianoferrato III de potássio

O pH do meio é estabelecido com uma mistura tampão  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Os sulfitos podem ser precipitados no estado de  $\text{BaSO}_3$ . Os tiosulfatos não intervêm. O final da reacção é revelado por um indicador de oxi-redução: a dimetilglioxima ferrosa. O método é indicado para o caso em que existem os iões  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

#### **Reagentes**

Indicador - Preparar no momento do doseamento a seguinte solução:

- Sulfato ferroso 0,02 N - 1,00 mL
- Dimetilglioxima em solução alcoólica saturada (1%) - 4,00-5,00 mL

Solução tampão de pH 9,20

- Amoníaco concentrado - 70,00 mL
- Cloreto de amónio - 50,00  $\text{gL}^{-1}$

Solução de cloreto de bário a 10%

Solução de hexacianoferrato III de potássio 0,10 N

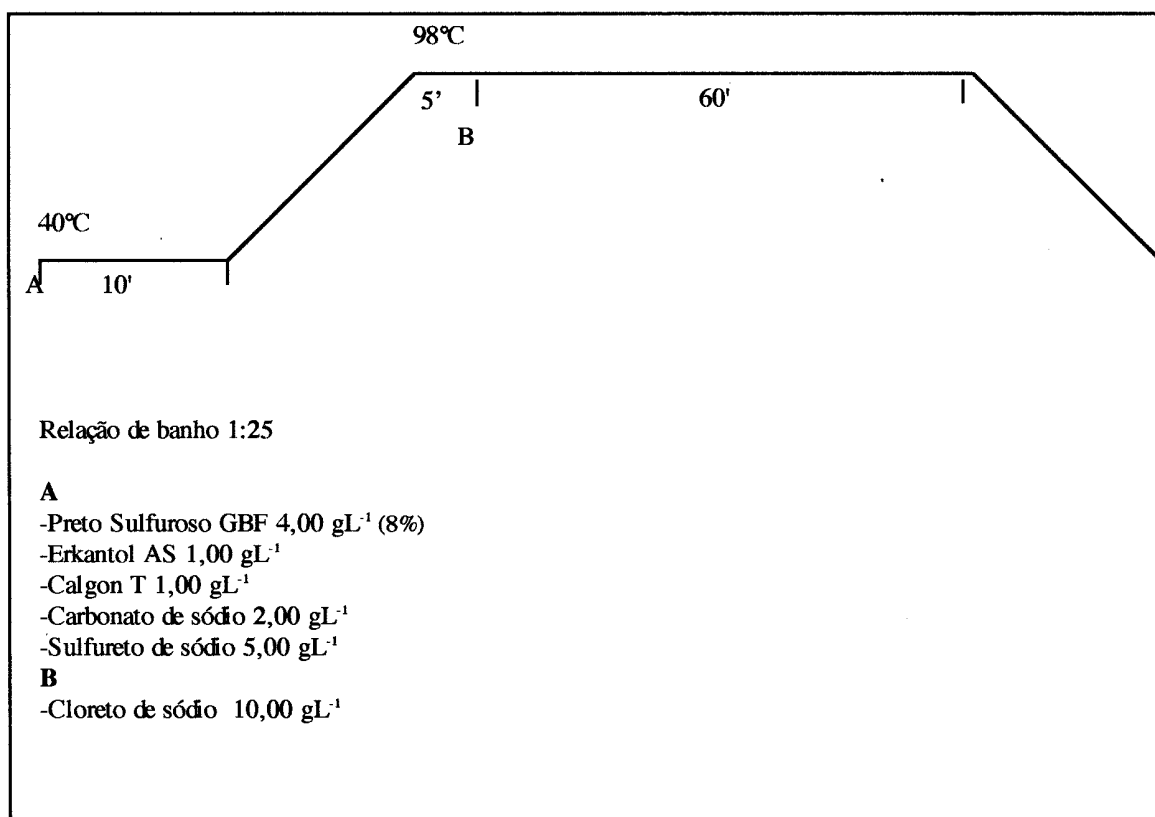
#### **Procedimento**

Colocar num erlenmeyer 25,00 mL da solução tampão, 10,00 a 20,00 mL da solução em análise e o indicador gota a gota até coloração rosa. Precipitar os sulfitos por adição de 50,00 mL de cloreto de bário. Agitar. Titular imediatamente com a solução de hexacianoferrato III de potássio. Perto do final, esperar que depois de cada gota de titulante, a coloração vermelha não reapareça.





**ANEXO XXIX**



*Figura A.XXIX.1 - Curva de tingimento para o corante C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)*

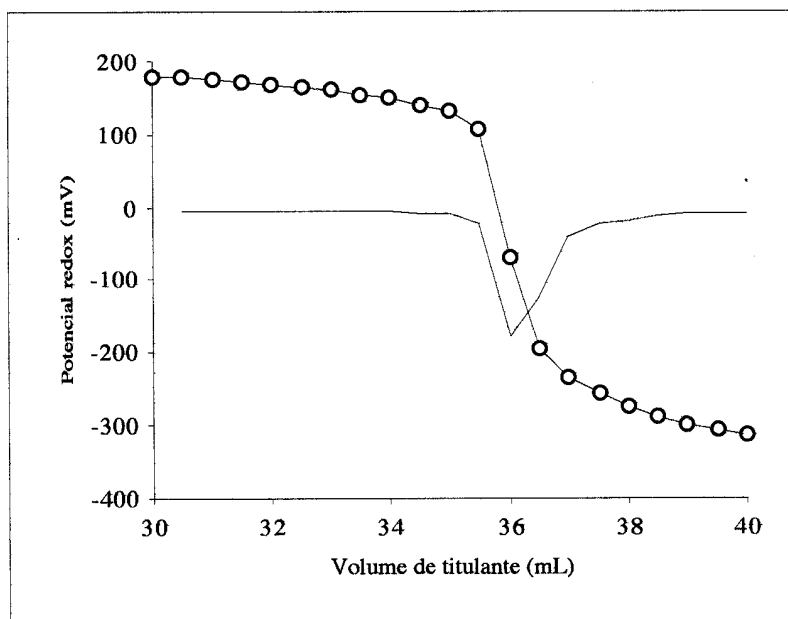
**- Calgon T**

- Composição química - Polifosfato de sódio
- pH (20 °C) de uma solução a 1% - 8,50±0,30
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total ≈ 60%

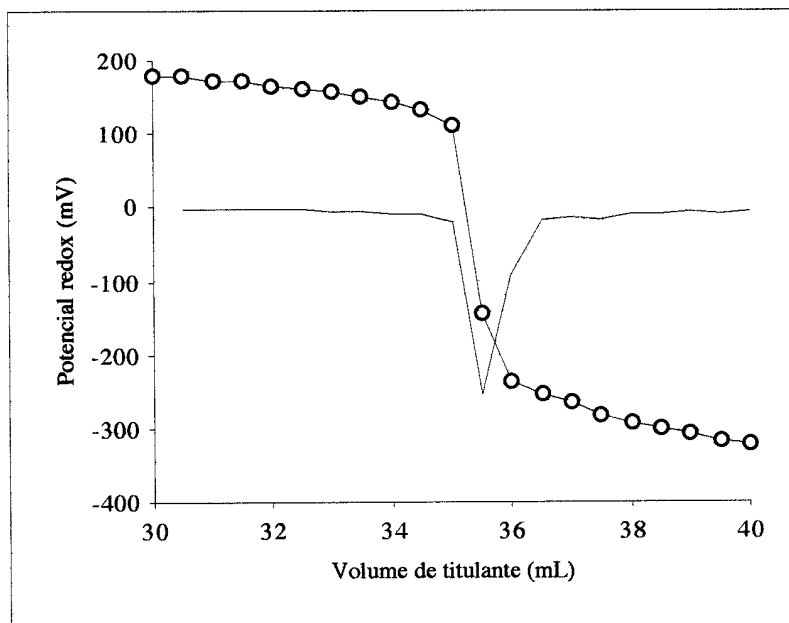
**- Erkantol AS**

- Composição química - Éster de um ácido mineral
- Ionogenicidade - Aniônico
- pH a 20 °C de uma solução a 1% - 6,00 a 8,00
- Densidade (20 °C) - 1,00 g cm<sup>-3</sup>

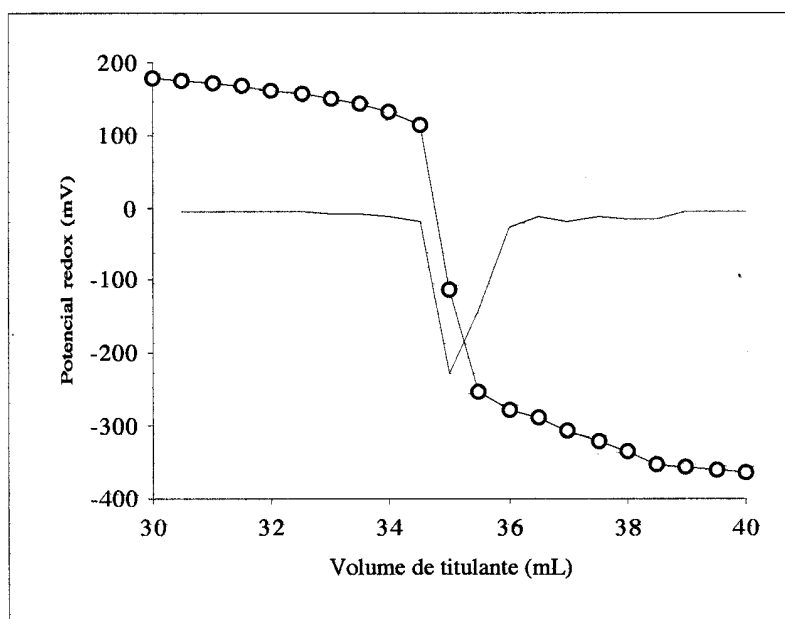
**ANEXO XXX**



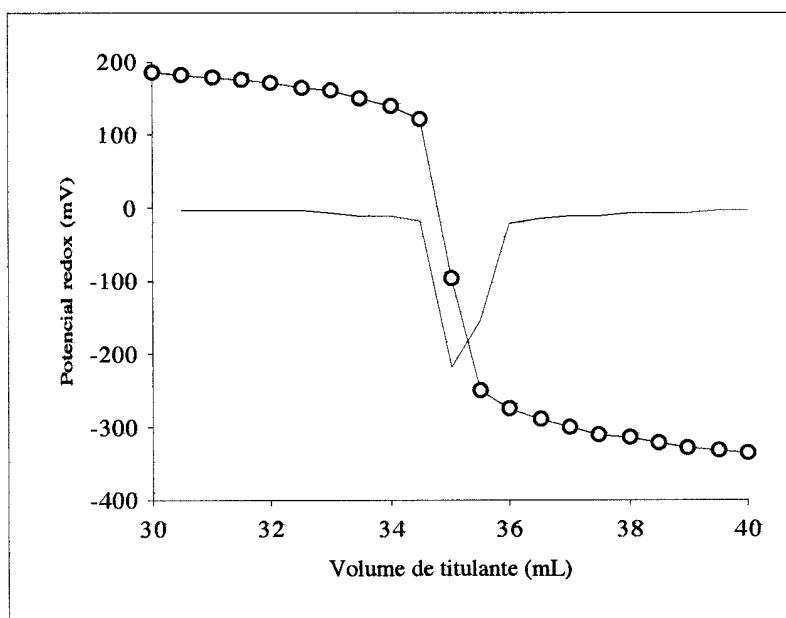
**Figura A.XXX.1** - Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Redutor D e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



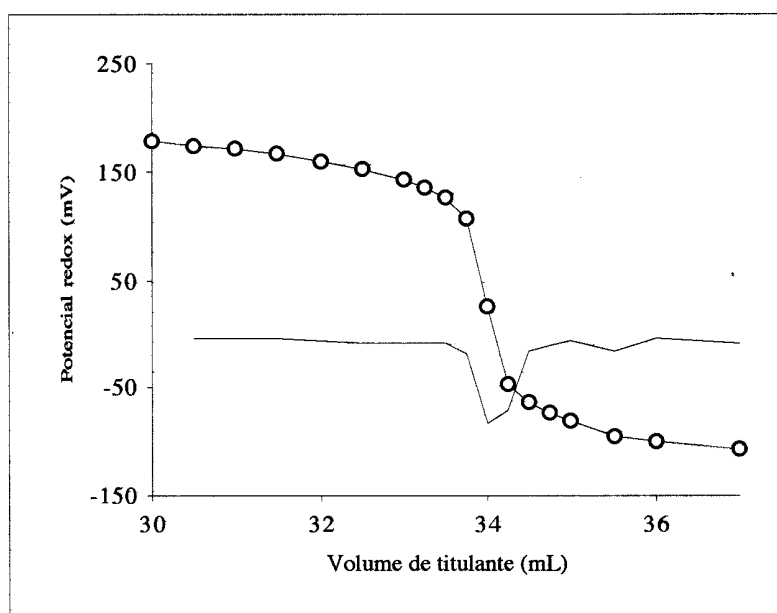
**Figura A.XXX.2** - Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandozine EH e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



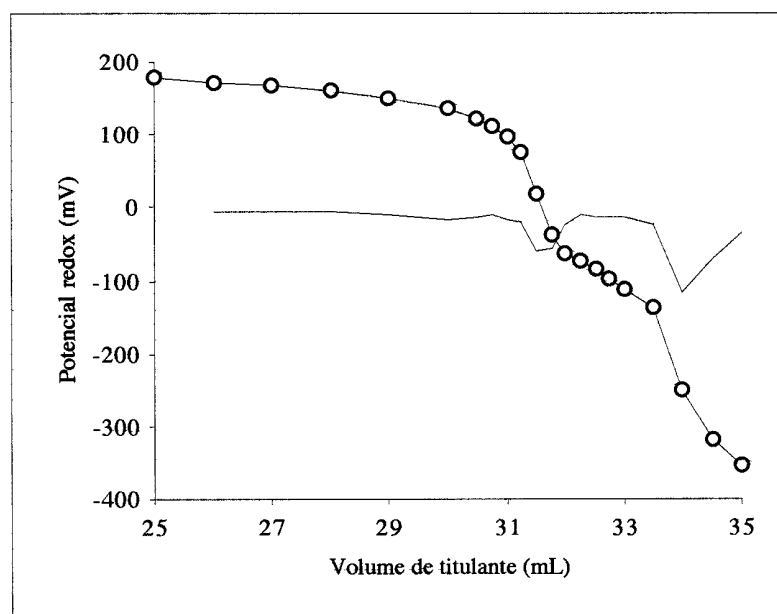
**Figura A.XXX.3** - Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandopur RSK e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



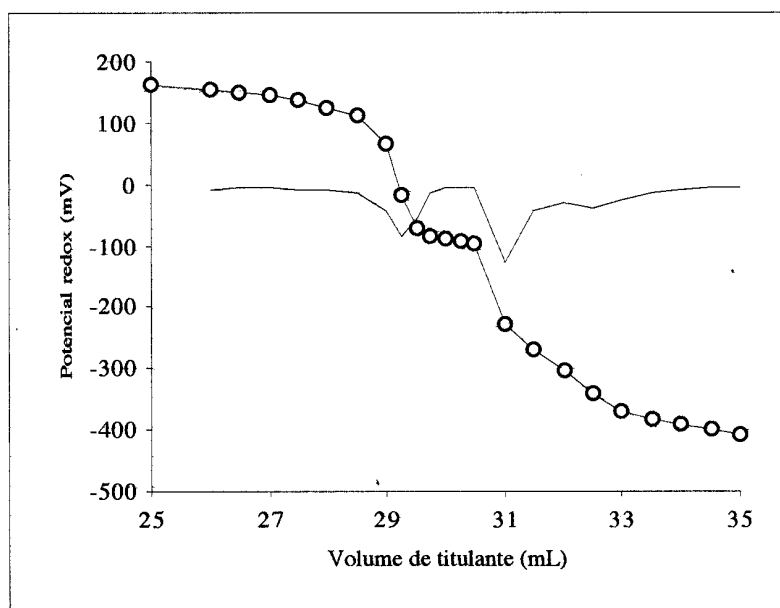
**Figura A.XXX.4** - Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de NaCl e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



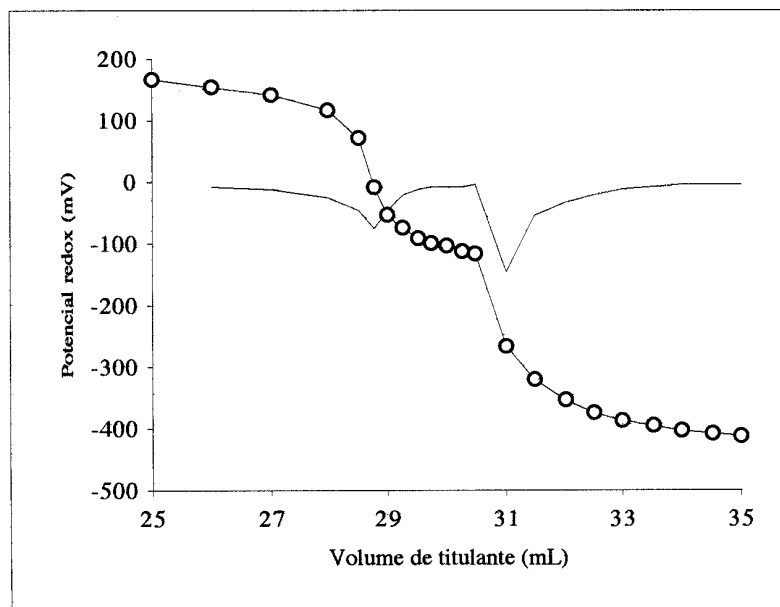
**Figura A.XXX.5-** Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de NaCL, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



**Figura A.XXX.6-** Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Redutor D, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



**Figura A.XXX.7-** Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandopur RSK, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI



**Figura A.XXX.8-** Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandozine EH, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI

**ANEXO XXXI**

**Branqueamento da malha de algodão crú**

***Composição do banho de branqueamento:***

- Hidróxido de sódio, NaOH 1,00 gL<sup>-1</sup>
- Peróxido de hidrogénio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 130 volumes, 5,00 mL L<sup>-1</sup>
- Lenetol WLF, 1,00 gL<sup>-1</sup>
- Estabilizador CB, 1,00 gL<sup>-1</sup>

***Procedimento***

Manter a malha de algodão no banho aquecido a 98°C, durante 60 minutos.

---

***ÍNDICE DE FIGURAS***

---



*Índice de figuras*

**Capítulo 1. Fibras celulósicas e corantes sulfurosos**

<i>Fig. 1.1. Estrutura da celulose</i>	7
<i>Fig. 1.2. Estruturas intermédias de corantes sulfurosos</i>	12
<i>Fig. 1.3. Exemplo de reacção de síntese e estrutura parcial de um corante sulfuroso</i>	12
<i>Fig. 1.4. Hipóteses de estrutura para o corante sulfuroso C.I.Sulphur Black 1</i>	13
<i>Fig. 1.5. Estrutura parcial do corante sulfuroso C.I.Sulphur Black 1</i>	14

**Capítulo 2. Reacções de transferência electrónica**

<i>Fig. 2.1. Equilíbrio de oxidação-redução para os corantes sulfurosos</i>	23
<i>Fig. 2.2. Equilíbrio de oxidação-redução admitido para o corante C.I.Sulphur Black 1</i>	24
<i>Fig. 2.3. Etapas reaccionais de um processo electroquímico</i>	26
<i>Fig. 2.4. Representação esquemática de um processo de redução electroquímica directa</i>	32
<i>Fig. 2.5. Representação esquemática de um processo de redução electroquímica indirecta</i>	32
<i>Fig. 2.6. Representação esquemática da redução electroquímica indirecta de um corante sulfuroso</i>	33
<i>Fig. 2.7. Voltamograma cíclico de um sistema redox reversível - <math>K_3[Fe(CN)_6]</math> em KCl (em carbono vítreo, referência eléctrodo saturado de calomelanos, <math>v=20\text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	37
<i>Fig. 2.8. Determinação da intensidade dos picos catódico e anódico</i>	38

**Capítulo 4. Estudo de sistemas mediadores redox**

<i>Fig. 4.1. Montagem experimental usada nos ensaios de voltametria cíclica</i>	51
<i>Fig. 4.2. Perfil de potencial aplicado nos ensaios de voltametria cíclica</i>	52
<i>Fig. 4.3. Estrutura da 1,4-benzoquinona</i>	57
<i>Fig. 4.4. Estrutura da quinidrona</i>	57
<i>Fig. 4.5. Estrutura da 2-etilantraquinona</i>	57
<i>Fig. 4.6. Estrutura da TEA</i>	59
<i>Fig. 4.7. Estrutura do sal dissódico de EDTA</i>	60

<b>Fig. 4.8.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=3,13	60
<b>Fig. 4.9.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=5,98	61
<b>Fig. 4.10.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=7,97	61
<b>Fig. 4.11.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, com 0,15 gL <sup>-1</sup> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	62
<b>Fig. 4.12.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA	63

### **Capítulo 5. Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA**

<b>Fig. 5.1.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em aço comercial	71
<b>Fig. 5.2.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em ferro	71
<b>Fig. 5.3.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em cobre electrolítico ETP comercial	72
<b>Fig. 5.4.</b> Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de trabalho em cobre electrolítico	72
<b>Fig. 5.5.</b> Variação de $\Delta E$ com $v$ , para o sistema K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em KCl	81
<b>Fig. 5.6.</b> Variação de $i_{pc}$ com $\sqrt{v}$ , para o sistema K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em KCl	82
<b>Fig. 5.7.</b> Variação da relação entre $i_{pc}$ e $i_{pa}$ com $v$ , para o sistema K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em KCl	83
<b>Fig. 5.8.</b> Variação de $\Delta E$ com $v$ , para o sistema Fe-TEA	84
<b>Fig. 5.9.</b> Variação de $i_{pc}$ com $\sqrt{v}$ , para o sistema Fe-TEA	85
<b>Fig. 5.10.</b> Variação da relação entre $i_{pc}$ e $i_{pa}$ com $v$ , para o sistema Fe-TEA	86

### **Capítulo 6. Quantificação de corantes sulfurosos - Contribuição para o estabelecimento de um novo método experimental**

<b>Fig. 6.1.</b> Relação entre a intensidade do pico catódico e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa e erro padrão da média	96
<b>Fig. 6.2.</b> Relação entre a intensidade do pico catódico e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em banhos de tingimento e erro padrão da média	97
<b>Fig. 6.3.</b> Volume de hexacianoferrato III de potássio necessário à oxidação do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 4, 24, 48 e 72h após a preparação dos banhos de tingimento	105

<i>Fig. 6.4. Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma solução aquosa de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 5,00 gL<sup>-1</sup></i>	106
<i>Fig. 6.5. Curva de titulação e primeira derivada referentes a um banho de tingimento de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) 5,00 gL<sup>-1</sup></i>	107
<i>Fig. 6.6. Curva de titulação e primeira derivada referentes a solução com todos os constituintes do banho e na ausência de corante</i>	107
<i>Fig. 6.7. Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma solução aquosa de mediador Fe-TEA e 5,00 gL<sup>-1</sup> de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT)</i>	108
<i>Fig. 6.8. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa e erro padrão da média</i>	110
<i>Fig. 6.9. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em solução aquosa e erro padrão da média</i>	111
<i>Fig. 6.10. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em banhos de tingimento e erro padrão da média</i>	113
<i>Fig. 6.11. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em banhos de tingimento e erro padrão da média</i>	114
<i>Fig. 6.12. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF) em banhos de tingimento e erro padrão da média</i>	116
<i>Fig. 6.13. Relação entre o volume de oxidante e a concentração do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução de mediador Fe-TEA e erro padrão da média</i>	118

## **Capítulo 7. Aplicação da redução electroquímica ao tingimento de algodão com um corante sulfuroso**

<i>Fig. 7.1. Montagem experimental usada nos ensaios de tingimento com redução electroquímica indirecta do corante</i>	125
<i>Fig. 7.2. Variação do potencial da solução mediadora durante a electrólise</i>	128
<i>Fig. 7.3. Variação do potencial do cátodo durante a electrólise da solução mediadora</i>	128

<b>Fig. 7.4.</b> <i>Variação do potencial da solução mediadora durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil</i>	129
<b>Fig. 7.5.</b> <i>Variação do potencial do cátodo durante a electrólise, na presença de corante e sem material têxtil</i>	129
<b>Fig. 7.6.</b> <i>Variação do potencial da solução de tingimento durante a electrólise</i>	130
<b>Fig. 7.7.</b> <i>Variação do potencial do cátodo durante a electrólise da solução de tingimento</i>	130

## Anexos

<b>Fig. A.I.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, sem desoxigenação (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	160
<b>Fig. A.I.2.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, com desoxigenação com azoto, durante 10 minutos (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	160
<b>Fig. A.II.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema 1,4-benzoquinona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	161
<b>Fig. A.III.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema quinidrona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	162
<b>Fig. A.VI.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema 2-etilantraquinona (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	163
<b>Fig. A.V.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Cu-TEA (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	164
<b>Fig. A.VI.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=4,02 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	165
<b>Fig. A.VI.2.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=4,90 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	165
<b>Fig. A.VI.3.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, pH=7,73 (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	166
<b>Fig. A.VII.1.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, <math>0,75 \times 10^1 \text{ gL}^{-1}</math> <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	167
<b>Fig. A.VII.2.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, <math>3,75 \times 10^2 \text{ gL}^{-1}</math> <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	167
<b>Fig. A.VII.3.</b> <i>Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA, <math>1,50 \times 10^2 \text{ gL}^{-1}</math> <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC, <math>v=20 \text{ mVs}^{-1}</math>)</i>	168

- Fig. A.VII.4.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-EDTA,  $0,75 \times 10^2 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 168
- Fig. A.VIII.1.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $1,00 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 169
- Fig. A.VIII.2.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $1,50 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 169
- Fig. A.VIII.3.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,00 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 170
- Fig. A.VIII.4.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,20 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 170
- Fig. A.VIII.5.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,50 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 171
- Fig. A.VIII.6.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $4,80 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 171
- Fig. A.VIII.7.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $5,00 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 172
- Fig. A.VIII.8.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $6,00 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 172
- Fig. A.VIII.9.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA,  $7,00 \text{ gL}^{-1}$   
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (eléctrodo de trabalho em carbono vítreo, referência ESC,  
 $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 173
- Fig. A.IX.1.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA em eléctrodo de  
gotas de mercúrio (referência Ag/AgCl,  $v=4000 \text{ mVs}^{-1}$ ) 174
- Fig. A.X.1.** Voltamograma cíclico do sistema Fe-TEA (em eléctrodo de  
trabalho em carbono vítreo (referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 175
- Fig. A.XI.1.** Voltamograma cíclico do sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em KCl  
(em eléctrodo de trabalho em carbono vítreo (referência ESC,  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ ) 176
- Fig. A.XIII.1.** Variação do potencial redox durante a titulação de solução de  
TEA com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  178
- Fig. A.XIII.2.** Variação do pH durante a titulação de solução de

<i>TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	178
<b>Fig. A.XIV.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math> e TEA com NaOH</i>	179
<b>Fig. A.XIV.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math> e TEA com NaOH</i>	179
<b>Fig. A.XV.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math> e NaOH com TEA</i>	181
<b>Fig. A.XV.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math> e NaOH com TEA</i>	181
<b>Fig. A.XVI.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	182
<b>Fig. A.XVI.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	182
<b>Fig. A.XVII.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	183
<b>Fig. A.XVII.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	183
<b>Fig. A.XVIII.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	184
<b>Fig. A.XVIII.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	184
<b>Fig. A.XIX.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	186
<b>Fig. A.XIX.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	186
<b>Fig. A.XX.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	188
<b>Fig. A.XX.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de NaOH e TEA com <math>Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O</math></i>	188
<b>Fig. A.XXI.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH</i>	190
<b>Fig. A.XXI.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH</i>	190
<b>Fig. A.XXII.1.</b> <i>Varição do potencial redox durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH e TEA</i>	191
<b>Fig. A.XXII.2.</b> <i>Varição do pH durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH e TEA</i>	191

<b>Fig. A.XXIII.1.</b> Variação do potencial redox durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH, TEA e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	192
<b>Fig. A.XXIII.2.</b> Variação do pH durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH, TEA e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	192
<b>Fig. A.XXIV.1.</b> Variação do potencial redox durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH, EDTA e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	194
<b>Fig. A.XXIV.2.</b> Variação do pH durante a titulação de solução de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) com NaOH, EDTA e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	194
<b>Fig. A.XXVI.1.</b> Curva de tingimento para o corante C.I. Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	199
<b>Fig. A.XXIX.1.</b> Curva de tingimento para o corante C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)	221
<b>Fig. A.XXX.1.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Redutor D e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	222
<b>Fig. A.XXX.2.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandozine EH e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	222
<b>Fig. A.XXX.3.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandopur RSK e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	223
<b>Fig. A.XXX.4.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de NaCl e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	223
<b>Fig. A.XXX.5.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de NaCl, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	224
<b>Fig. A.XXX.6.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Redutor D, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	224
<b>Fig. A.XXX.7.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandopur RSK, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	225
<b>Fig. A.XXX.8.</b> Curva de titulação e primeira derivada referentes a uma mistura de Sandozine EH, corante e NaOH, na composição indicada no Anexo XXVI	225

---

***ÍNDICE DE TABELAS***

---



**Índice de tabelas**

**Capítulo 1. Fibras celulósicas e corantes sulfurosos**

<b>Tab. 1.1. Previsão do consumo mundial de fibras têxteis</b>	7
<b>Tab. 1.2. Aminas aromáticas interditas pela Comissão MAK</b>	8
<b>Tab. 1.3. Corantes interditos</b>	9
<b>Tab. 1.4. Estimativa do consumo anual de corantes para fibras celulósicas</b>	10

**Capítulo 2. Reacções de transferência electrónica**

<b>Tab. 2.1. Sobretensão à libertação de hidrogénio em solução de ácido sulfúrico diluído e em vários materiais de eléctrodo</b>	30
--	----

**Capítulo 4. Estudo de sistemas mediadores redox**

<b>Tab. 4.1. Reagentes químicos utilizados no estudo de sistemas mediadores redox</b>	55
<b>Tab. 4.2. Logaritmo das constantes de formação para complexos de <math>Fe^{III}</math> e alguns metais bivalentes com diferentes ligandos orgânicos</b>	64

**Capítulo 5. Estudo da reversibilidade do sistema mediador redox Fe-TEA**

<b>Tab. 5.1. Materiais testados na selecção de novo material de eléctrodo de trabalho</b>	70
<b>Tab. 5.2. Composições estudadas para o complexo Fe-TEA</b>	74
<b>Tab. 5.3. Cálculo da constante de formação <math>\beta</math> para o sistema mediador Fe-TEA</b>	77
<b>Tab. 5.4. Valores de <math>\Delta E</math> em função de <math>v</math> e limites de confiança para o sistema <math>K_3[Fe(CN)_6]</math></b>	81
<b>Tab. 5.5. Valores de <math>i_{pc}</math> em função de <math>\sqrt{v}</math> e limites de confiança para o sistema <math>K_3[Fe(CN)_6]</math></b>	82
<b>Tab. 5.6. Valores de <math>i_{pc}/i_{pa}</math> em função de <math>v</math> e limites de confiança para o sistema <math>K_3[Fe(CN)_6]</math></b>	83
<b>Tab. 5.7. Valores de <math>\Delta E</math> em função de <math>v</math> e limites de confiança para o sistema Fe-TEA</b>	84
<b>Tab. 5.8. Valores de <math>i_{pc}</math> em função de <math>\sqrt{v}</math> e limites de confiança para o sistema</b>	

<i>Fe-TEA</i>	85
<b>Tab. 5.9.</b> Valores de $i_{pc}/i_{pa}$ em função de $v$ e limites de confiança para o sistema <i>Fe-TEA</i>	86
<b>Capítulo 6. Quantificação de corantes sulfurosos - Contribuição para o estabelecimento de um novo método experimental</b>	
<b>Tab. 6.1.</b> Composição da solução mediadora	92
<b>Tab. 6.2.</b> Composição dos banhos de tingimento C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	93
<b>Tab. 6.3.</b> Intensidade do pico catódico em função da concentração de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa e limites de confiança	95
<b>Tab. 6.4.</b> Características estatísticas do método aplicado ao caso de soluções aquosas de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	96
<b>Tab. 6.5.</b> Intensidade do pico catódico em função da concentração de corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) nos banhos de tingimento e limites de confiança	97
<b>Tab. 6.6.</b> Características estatísticas do método aplicado ao caso de banhos de tingimento do corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	98
<b>Tab. 6.7.</b> Reagentes químicos usados no doseamento potenciométrico de corantes sulfurosos	99
<b>Tab. 6.8.</b> Concentração média da solução de sulfureto de sódio, desvio padrão e erro relativo para $n-1$ graus de liberdade e uma probabilidade de 0,05	102
<b>Tab. 6.9.</b> Corantes utilizados na preparação das soluções aquosas	103
<b>Tab. 6.10.</b> Corantes utilizados na preparação dos banhos de tingimento	104
<b>Tab. 6.11.</b> Composição dos banhos de tingimento com o corante C.I.Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)	104
<b>Tab. 6.12.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução aquosa e limites de confiança	109
<b>Tab. 6.13.</b> Características estatísticas do método aplicado a soluções aquosas de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	110
<b>Tab. 6.14.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em solução aquosa e limites de confiança	111

<b>Tab. 6.15.</b> Características estatísticas do método aplicado a soluções aquosas de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)	112
<b>Tab. 6.16.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em banhos de tingimento e limites de confiança	112
<b>Tab. 6.17.</b> Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido)	113
<b>Tab. 6.18.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%) em banhos de tingimento e limites de confiança	114
<b>Tab. 6.19.</b> Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Líquido GPD 110%)	115
<b>Tab. 6.20.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF) em banhos de tingimento e limites de confiança	115
<b>Tab. 6.21.</b> Características estatísticas do método aplicado a banhos de tingimento de C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso GBF)	116
<b>Tab. 6.22.</b> Volume de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasto a oxidar o corante C.I. Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução de mediador Fe-TEA e limites de confiança	117
<b>Tab. 6.23.</b> Características estatísticas do método aplicado ao corante C.I.Leuco Sulphur Black 1 (Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido) em solução de mediador Fe-TEA	118
<b>Tab. 6.24.</b> Parâmetros estatísticos referentes à aplicação do método de quantificação de corantes por variação da intensidade do pico catódico	119
<b>Tab. 6.25.</b> Parâmetros estatísticos referentes à aplicação do método de quantificação de corantes por doseamento potenciométrico	120

**Capítulo 7. Aplicação da redução electroquímica ao tingimento de algodão com um corante sulfuroso**

<b>Tab. 7.1.</b> Concentração de corante na solução após diferentes tempos de tingimento	133
<b>Tab. 7.2.</b> Diferença das coordenadas CIElab, diferença de cor e diferença de tonalidade das amostras submetidas a tingimento com diferentes composições de solução mediadora (R.B.1:120)	137
<b>Tab. 7.3.</b> Diferença das coordenadas CIElab, diferença de cor e diferença de tonalidade de amostras submetidas a tingimento com redução electroquímica e a tingimento com redução química à temperatura ambiente (R.B. 1:30)	137