

JOAO LUIZ LEÃO CABREIRA DE OLIVEIRA CABRAL

ENGENHEIRO QUÍMICO-INDUSTRIAL (U. P.)

ASSISTENTE DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

# Análise Polarográfica de Corantes Azoicos

PORTO

1 9 5 1

## **Análise Polarográfica de Corantes Azoicos**

COMPOSTO E IMPRESSO NA  
TIPOGRAFIA SEQUEIRA, L.DA  
R. José Falcão, 122—Porto

JOÃO LUIZ LEÃO CABREIRA DE OLIVEIRA CABRAL

ENGENHEIRO QUÍMICO-INDUSTRIAL (U. P.)

ASSISTENTE DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

# Análise Polarográfica de Corantes Azoicos

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA
N.º <u>46794</u>
CDU <u>66(043)</u>
Data <u>17-03-2000</u>

66(043)/CARJ/1000

PORTO

1 9 5 1

*DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO  
NA FACULDADE DE ENGENHARIA  
DA UNIVERSIDADE DO PORTO*

*A meus Pais,*

*a cujo sacrificio devo  
a minha educação*

A possibilidade de se ter realizado este trabalho deve-se a um conjunto de circunstâncias propícias:

- 1.º — A concessão feita pelo British Council duma bolsa de estudo em Inglaterra pelo período de dez meses;
- 2.º — A equiparação a bolseiro concedida pelo Instituto para a Alta Cultura durante o referido período;
- 3.º — O óptimo acolhimento e facilidades concedidas pelo Director e Professores do Laboratório de Investigação da Secção de Química Têxtil do Manchester College of Technology;
- 4.º — A boa vontade demonstrada pelos meus Colegas do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências que, sobrecarregando-se de trabalho, permitiram ao Conselho da Faculdade dispensar-me de serviço docente durante o ano lectivo 1949-1950.

A todos, a minha maior gratidão.

# CONSIDERAÇÕES GERAIS



## 1 — Método polarográfico.

Dentre os diferentes métodos instrumentais usados em Análise Química, um dos de mais larga aplicação é o método polarográfico. Não se trata de um método novo, visto que data de 1923 a sua introdução por Heyrovsky e de 1925 a invenção do primeiro polarógrafo por Heyrovsky e Shikata, mas a possibilidade que oferece, em certos casos, de se fazer simultaneamente a análise qualitativa e quantitativa de determinada amostra com aparelhagem relativamente pouco dispendiosa tornaram-no num método de larga aplicação na prática da Análise Química e, ao mesmo tempo, estendeu-se a sua aplicação a muitos outros problemas de Química, em especial da Química Orgânica e da Química Física.

Os aspectos teóricos e práticos da Polarografia têm sido estudados por diversos investigadores em todas as partes do mundo, encontrando-se trabalhos de compilação (1), (2) e (3) escritos em todas as línguas, incluindo a portuguesa (4) a (19).

Embora existam ainda certos pontos obscuros e causa de acalorada controvérsia, o método assenta em sólidas bases científicas. Devido à vulgarização do método e à excelência das obras publicadas sobre ele, que são de fácil obtenção, desnecessário se torna fazer aqui qualquer citação a essas bases, mesmo com carácter de resumo.

A parte experimental foi realizada com um polarógrafo de registo fotográfico, fabricado pela Cambridge Instrument C.<sup>o</sup>, e que se encontra descrito num dos trabalhos publicados pelo Dr. Humberto de Almeida (4). Nenhuma modificação se introduziu, quer no polarógrafo, quer nos capilares, células, etc. As

experiências foram todas feitas usando como ânodo o eléctrodo de calomelanos saturado.

Infelizmente a falta de um termóstato impediu que se pudesse controlar com rigor a temperatura, mas conseguiu-se isso dentro de limites razoáveis mergulhando a célula num copo de grande capacidade cheio de água. Deste modo as variações de temperatura ao longo duma experiência nunca excederam  $0,5^{\circ}$  C.

Para expulsar todo o ar dissolvido nas soluções ensaiadas e criar-se uma atmosfera de gás inerte, fez-se borbulhar nitrogénio purificado de preferência a hidrogénio, cuja acção redutora, especialmente em presença de pequenas gotas de mercúrio, seria impossível de prever.

Outras indicações de carácter prático serão dadas mais adiante na secção respectiva.

## 2 — Métodos de análise de matérias corantes.

Dois métodos para a análise de matérias corantes estão em uso corrente nos diferentes laboratórios:

- I — Método volumétrico por redução, usando-se em geral cloreto titanoso como agente redutor;
- II — Método colorimétrico, no momento actual com o uso quase exclusivo de fotolorímetros.

Estes métodos vão prestando os seus serviços, mas inúmeros defeitos lhes podem ser encontrados e que reduzem a um mínimo as qualidades que um método de análise deve possuir — simplicidade, precisão e especificidade — mínimo esse que bem se pode considerar longe de satisfatório.

O método do cloreto titanoso, introduzido pelo Prof. Knecht <sup>(20)</sup>, é não só um método laborioso na execução como nas inúmeras precauções que é necessário tomar para isolar a solução titulante e a solução a titular da acção do oxigénio do ar. De caso para caso, sem que seja satisfatoriamente explicado porquê, torna-se necessário alterar a técnica a usar, fazendo-se ou não adições de sal de Rochelle. Também não se explica porque, quando se emprega o método por retorno e se doseia o excesso de  $Ti^{3+}$  com  $Fe^{3+}$ , a presença dum grande excesso de iões  $SCN^{-}$ , teoricamente só necessários como indicador, conduz a resultados mais

rigorosos. O método conduz a resultados de rigor apreciável desde que se trate dum corante puro, mas, se numa amostra comercial de corante houver outras substâncias redutíveis (1), é evidente que essas substâncias são reduzidas por um redutor tão enérgico como é o ião  $Ti^{3+}$ . O método perde, assim, em precisão.

Pelo que diz respeito à especificidade, o método não permite de modo algum distinguir entre diferentes corantes, diferentes quer quanto à cor quer quanto à espécie química, desde que os seus equivalentes-grama sejam os mesmos ou até muito próximos. Em conclusão, o método provou na prática ser tão bom ou tão mau que está posto de lado, até no laboratório onde o Prof. Knecht trabalhava.

O método colorimétrico é, sem dúvida, um método expedito, de técnica relativamente simples e que permite, dentro de certa medida, distinguir corantes pelo que respeita à cor. Basta para isso usar filtros que só deixem passar radiações de determinados comprimentos de onda. Não permite, no entanto, qualquer distinção entre diferentes espécies químicas, desde que tenham cor análoga, e falha quanto a precisão. A precisão de leitura num fotolorímetro atinge facilmente 1 %, mas as curvas de calibração que se obtêm com matérias corantes não são linhas rectas, mas curvas, que se tornam tanto mais paralelas ao eixo das concentrações quanto mais a concentração aumenta, mesmo trabalhando-se a concentrações não superiores a uns centigramas por litro. É evidente que as leituras feitas num gráfico desse tipo, para concentrações elevadas vêm afectadas de grandes erros e, se se pretender aproximar-se da zona de aplicação da lei de Beer, a diluição é tão grande que, por sua vez, dá origem a erros de grandeza apreciável.

A causa deste fenómeno talvez seja, como diz Snell (21), «uma variação da agregação molecular com a concentração. Os agregados maiores podem ter uma absorpção diferente da dos menores, ou podem mesmo ser suficientemente grandes para se tornarem coloidais e apresentarem superfícies de reflexão» (2).

---

(1) Essas substâncias encontram-se quase sempre em produtos comerciais. Principalmente amido ou dextrina, detergentes, molhantes, agentes auxiliares de tinturaria, etc. são propositadamente incorporados no corante pelo fabricante.

(2) Change in molecular aggregation with change in concentration may occur. The larger aggregates may have a different absorption from the smaller, or may be large enough to be colloidal and have reflecting surfaces.

Ora é um facto mais que comprovado que as matérias corantes têm uma grande tendência a formar agregados de forma não homogênea, por outras palavras, soluções de determinada concentração, a uma certa temperatura, podem ter partículas com dimensões que vão desde moléculas isoladas até agregados com dimensões coloidais.

Bastam os factos citados para tornarem o método fotocolorimétrico um método empírico e de pequeno rigor. Torna-se muito difícil determinar a precisão de tal método, neste caso. Avalia-se, no entanto, em cerca de 5 %, não se podendo pois considerar o método senão como um método aproximado.

As razões apontadas levaram a procurar um outro método que desse melhores resultados. Pensou-se no método polarográfico e o trabalho realizado, embora não seja definitivo e concludente, leva a considerar que, para o caso de corantes azoicos, o método polarográfico é, pelo menos, promissor.

### 3 — Análise polarográfica de matérias corantes.

Segundo Kolthoff <sup>(22)</sup>, «compostos que contêm duplas ligações conjugadas, grupos  $C=O$ , um ou mais grupos  $-NO_2$ , um grupo  $-NH-NH-$  ou  $-N=N-$ , um grupo quinónico, ....., podem ser determinados polarograficamente». A afirmação é suficientemente vaga para que não tenha outro valor que não seja o de afirmação. Dizer «podem ser determinados polarograficamente» não é de modo algum dizer como, quais as limitações que se encontram na aplicação do método polarográfico, quais as vantagens e inconvenientes quando essa aplicação é possível, etc., etc. A resposta a estas e muitas outras perguntas só pode ser dada por um estudo experimental caso por caso.

Pode-se dizer que todas as matérias corantes orgânicas de síntese estão incluídas nos compostos citados por Kolthoff e, se se aceitar aquela afirmação como válida, a sua determinação polarográfica é possível. Como a polarografia quantitativa se baseia na equação de Ilković, o problema apresenta dois aspectos fundamentais:

1.º — Verificar até que ponto a equação de Ilkovic é aplicável, o que implica o estudo do meio, concentrações, etc.

2.º — Determinar as transformações que as substâncias em

estudo sofrem durante a execução da polarografia, em especial qual a substância ou substâncias que se obtêm no final.

Isto não passa, afinal, de se considerar os aspectos prático e teórico do problema e, conforme a importância que se der a um ou a outro, o que quer dizer, conforme o objectivo do trabalho, assim a orientação a dar a este variará.

Parece que a primeira aplicação de corantes em polarografia foi como supressores de máximos <sup>(1)</sup>, <sup>(23)</sup>. Embora exista uma relação entre a concentração de corante na solução e a extensão em que esses máximos são suprimidos <sup>(2)</sup>, <sup>(23)</sup>, não consta que isso tenha constituído a base de qualquer método de doseamento. Pode-se mesmo, à priori, considerar um tal método como pouco rigoroso, atendendo à extrema diluição de corante.

Existem trabalhos realizados sobre matérias corantes, focando em especial o segundo aspecto, mas, por motivos impossíveis de saber, os corantes azoicos não têm sido estudados. Talvez que os corantes de cuba, pela sua estreita relação com substâncias de natureza quinonoide, tenham exercido maior atracção sobre os investigadores, entre os quais sobressai O. H. Müller <sup>(24)</sup>. Na tabela de potenciais de onda média apresentada por Heyrovsky <sup>(2)</sup> encontram-se somente dois corantes de síntese, nenhum deles azoico.

Numa tabela apresentada por Kolthoff <sup>(1)</sup> sobre potenciais aparentes de redução aparecem quatro corantes monoazoicos e é tudo. Certas publicações <sup>(25)</sup>, <sup>(26)</sup> de bibliografia sobre polarografia pouco mais acrescentam.

No estudo de substâncias azoicas, além de estudos da escola japonesa de Shikata e Tachi e seus colaboradores, encontram-se alguns trabalhos dispersos e, sobre corantes, os trabalhos de Hoang Thi Nga <sup>(27)</sup> e <sup>(28)</sup>.

Esta investigadora, no entanto, estudou aspectos teóricos do problema e não a aplicação analítica, nem sempre tendo chegado a conclusões certas, como adiante se verá. Mais recentemente apareceram os trabalhos de Pittoni <sup>(29)</sup> a <sup>(31)</sup>, em que já se menciona a possibilidade de utilizar as ondas polarográficas para a determinação de corantes, mas o trabalho limita-se a três corantes cancerígenos.

Apareceu também, um trabalho de Kolthoff <sup>(32)</sup> com certo interesse sob o aspecto analítico.

A pesquisa bibliográfica por consulta de publicações deu resultados praticamente negativos. No entanto, por informações particulares, foi possível saber dum trabalho <sup>(33)</sup> em que corantes monoazoicos tinham sido doseados polarograficamente. A própria

natureza desse trabalho, que está dactilografado e nunca foi publicado, indica que as possibilidades de utilizar o polarógrafo para o doseamento de corantes azoicos não foram estudadas senão num limitado número de casos. Gilbert aplicou o método a corantes monoazoicos ácidos, de estruturas simples e pouco diferentes entre si, e, como só lhe interessava determinar a quantidade de corante que tinha sido fixado pela lã, isso era-lhe dado pela redução na altura da onda do corante obtida antes e depois da operação de tinturaria. Não é difícil encontrar falhas nesta parte do trabalho de Gilbert mas, como se tratava duma parte nitidamente subsidiária, não é de estranhar que o autor não lhe tenha dedicado tanta atenção como ao restante.

Foi em grande parte devido à ausência de trabalhos sobre análise polarográfica de corantes azoicos que se resolveu emprender o presente trabalho. Os seus objectivos principais foram:

1.º — Estudar as possibilidades de identificar corantes azoicos por meio dos potenciais da onda média.

2.º — Estudar a applicabilidade da equação de Ilkovic, as causas que nisso influem e o melhor modo de efectuar uma análise quantitativa por polarografia.

3.º — Estabelecer normas tão gerais quanto possível para a fixação do caminho a seguir no estudo polarográfico de corantes azoicos segundo o ponto de vista de doseamento.

Dentro das inevitáveis limitações de tempo e de corantes de que se dispôs (nem sempre se conseguiu a gama mais aconselhável para os fins em vista), foi possível chegar a conclusões que, sem estarem a ser de modo algum antecipadas, são favoráveis nos dois últimos casos mas não no primeiro. Durante a execução da parte experimental do trabalho muitos problemas surgiram dignos de serem estudados, mas que não o foram por não ser esse o fim em vista. O estudo desses problemas constitui uma investigação à parte e que, se houver as necessárias facilidades, será feito.

Tanto quanto foi possível encontrar por pesquisa bibliográfica, foi esta a primeira vez que corante bi, tri e quadriazoicos foram estudados polarograficamente e em que o estudo foi orientado no sentido exclusivo de applicação analítica do método.

#### 4 — Classificação de corantes azoicos.

As matérias corantes costumam ser classificadas ou segundo o modo de aplicação ou segundo a sua estrutura química, ou seja, por grupos cromóforos. Os corantes azoicos são caracterizados pelo grupo cromóforo  $\text{—N=N—}$  e, sob o ponto de vista de aplicação, encontram-se corantes azoicos em todos os grupos (ácidos, básicos, directos, etc.) à excepção de corantes sulfurosos e de cuba. Dentre as diferentes espécies químicas de corantes, são talvez os azoicos não só os mais numerosos (cerca de metade de todos os corantes fabricados) mas dos que se fabricam em maior quantidade. Em 1947, cerca de 28 % de todos os corantes fabricados para a tinturaria do algodão <sup>(34)</sup> eram corantes directos, que são corantes azoicos. Isto prova a grande importância industrial dos corantes azoicos e justifica a atenção que tem merecido e merece o seu estudo.

Diversas tentativas têm sido feitas para classificar corantes azoicos. Segundo o Dr. Burawoy, professor de Química Orgânica e de Matérias Corantes na Faculdade de Tecnologia da Universidade de Manchester, a classificação mais aconselhável, é:

##### A — Corantes monoazoicos

- a — corantes aminoazoicos
- b — corantes oxiazoicos

##### B — Corantes biazóicos

- a — corantes ácidos primários
- b — corantes ácidos secundários
- c — castanho de Bismarck
- d — corantes directos para algodão

##### C — Corantes triazoicos

##### D — Corantes quadriazoicos

##### E — Corantes derivados do ácido J

##### F — Corantes pirazolónicos

Esta classificação é a mesma que a de Riquelme <sup>(35)</sup> nas suas linhas gerais. As diferenças que há são mais de critério de autor que de princípio de classificação, que, no caso apresentado, se baseia nos seguintes critérios:

- 1.º — Número de agrupamentos —  $N \equiv N$  —
- 2.º — Modo de preparação
- 3.º — Aplicação

Um exame da classificação mostra que:

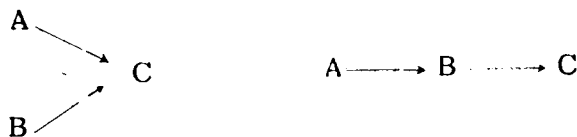
A — Corantes monoazoicos

São os que contêm um só grupo —  $N \equiv N$  —.

A sua classificação em corantes aminoazoicos e oxiazoicos depende de, no copulante, o agrupamento que orienta a posição de copulação ser um grupo amino —  $NH_2$ , ou um grupo fenólico —  $OH$ .

B — Corantes biazóicos

São corantes que contêm na sua molécula dois grupos —  $N \equiv N$  —. Preferiu-se a designação de «biazoicos» a «diazóicos» para evitar a confusão com os compostos que contêm na molécula um grupo, ou ião, diazónio —  $\overset{+}{N} \equiv N$ . Dentro desta categoria de corantes encontram-se corantes ácidos, um corante básico (castanho de Bismarck) e a maior parte dos corantes directos para algodão. Distinguem-se dois grupos de corantes ácidos que, segundo o simbolismo habitual, serão representados por:



Os primeiros são chamados primários e o símbolo significa que as moléculas A e B são diazotadas e feitas copular com a mesma substância C; os segundos, os secundários, são obtidos por diazotação de A, copulação com B, diazotação do composto obtido e copulação com C.

O castanho de Bismarck entra numa classe à parte por ser o único corante básico do grupo.

Os corantes directos para algodão são obtidos a partir da benzidina, estilbeno, etc., ou derivados, por tetrazotação e copulação nos dois extremos com moléculas iguais ou diferentes, isto é, com a obtenção de biazóicos simétricos ou assimétricos.



## C — Corantes triazoicos

São os corantes que contêm três grupos  $—N=N—$  na sua molécula mas não derivados do ácido J. O seu pequeno número não justifica uma subdivisão.

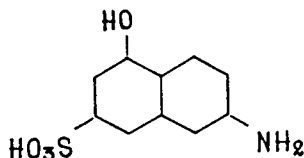
## D — Corantes quadriazoicos

São corantes que contêm na sua molécula quatro grupos  $—N=N—$ , de igual modo não sendo obtidos a partir do ácido J ou derivados. A designação «quadriazoicos» foi escolhida por analogia com a de Riquelme, «cuaterazoicos», para distinguir de «tetrazoicos», designação que se dá em geral aos compostos diazónios duplos, isto é, com dois grupos  $—\overset{+}{N}\equiv N$ .

Não vale a pena, como muitos autores fazem, falar em corantes poliazoicos. Não se fabricam corantes com mais de quatro grupos  $—N=N—$  por razões de ordem prática: à medida que a complexidade da molécula aumenta, a sua solubilidade diminui. É claro que, quanto mais grupos  $—N=N—$  houver na molécula, mais complexa esta é e, em consequência, menor a solubilidade do corante. A pouca solubilidade dos corantes quadriazoicos é a razão do pequeno número desses corantes que se fabrica. Corantes com mais de quatro grupos  $—N=N—$  são formados sobre a fibra por diazotação do corante com que foi previamente tingida e copulação com um copulante apropriado. Isto acarreta não só uma modificação na cor como um aumento da solidez do corante, muito em especial à lavagem.

## E — Corantes derivados do ácido J

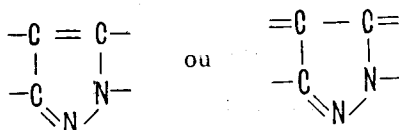
Os corantes provenientes do ácido J contêm na sua molécula a do ácido



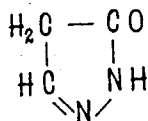
ou de ácidos derivados por substituição de um ou dois hidrogénios do grupo  $—NH_2$  por radicais ácidos orgânicos. Constituem estes corantes uma classe à parte pelo facto de o ácido J ter a propriedade de, só por si, conferir substantividade ao corante. São em geral corantes bi ou triazoicos.

## F — Corantes pirazolónicos

São corantes que contêm na sua molécula o grupo cromóforo



análogo ao da pirazolona



Como se podem obter por acção dum composto diazoico sobre a pirazolona, modo de preparação análogo ao dum composto azoico, são incluídos neste grupo de corantes e em classe à parte. Há mesmo quem escreva <sup>(35)</sup> as fórmulas de tais corantes de modo a pôr em evidência um agrupamento —N=N— pelo menos.

Foram estudados polarograficamente corantes de quase todas estas classes, de modo a poder abranger-se a maior variedade possível, a saber: onze corantes monoazoicos, sendo sete aminoazoicos e quatro oxiazoicos; sete corantes biazóicos, sendo dois corantes ácidos primários, o castanho de Bismarck e quatro corantes directos para algodão; um corante triazoico, um corante quadriazoico e um corante triazoico derivado do ácido J.

Na parte experimental se descreverão quais os corantes estudados, o modo como foi conduzido o seu estudo e, mais adiante, as conclusões a que se chegou.

## PARTE EXPERIMENTAL

## 1 — Obtenção e purificação dos corantes.

Uma das maiores dificuldades encontradas na execução do presente trabalho foi precisamente obter corantes em estado de pureza suficiente. É claro que as impurezas poderiam ou não, conforme a sua natureza, afectar os resultados, segundo fossem ou não redutíveis à superfície do cátodo de gotas de mercúrio, mas afectavam de certeza a concentração das soluções. O ideal teria sido preparar no laboratório os corantes desejados, usando reagentes da maior pureza, mas isso exigiria um tempo de que não se dispunha e, por outro lado, nem mesmo assim se teria a garantia de se obter um corante cem por cento puro. Para justificar esta afirmação, basta reparar que os rendimentos obtidos não se aproximam de 100 %, mas são talvez da ordem dos 80 %. E os restantes 20 %? Perdem-se por as reacções não serem completas ou por formação de subprodutos? Parece que ambos os factos, em especial o segundo, influem nessa baixa de rendimento. Mesmo o corante obtido não é, em geral, puro, pelo menos no sentido de ser uma espécie química única. Há quase sempre formação de isómeros, que possivelmente terão características polarográficas diferentes, mas cuja separação prévia nem sempre é possível.

Dos vinte e um corantes estudados, cinco foram preparados de propósito, sete foram enviados pela ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd., Blackley, Manchester), cinco foram obtidos da INAC (Indústria Nacional de Produtos Químicos, Porto) e os restantes quatro foram preparados nos laboratórios técnicos da Société Francolor (Société Anonyme de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor, Paris).

Todos os corantes, mesmo os preparados no laboratório, foram subsequentemente purificados, com excepção de um, que não houve tempo para o fazer.

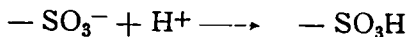
Surge agora o problema do modo de fazer a purificação dos corantes. Três métodos diferentes foram utilizados:

### 1.º — Cristalização:

Por cristalizações sucessivas a partir de solução num solvente apropriado consegue-se purificar um corante, desde que a solução não seja coloidal. A maior dificuldade é causada pela ausência de dados sobre a solubilidade dum corante nos diferentes solventes e, portanto, em ver qual o solvente apropriado. Mesmo assim, falta saber se certas impurezas não terão uma solubilidade suficientemente menor que a do corante para cristalizarem conjuntamente, sem falar na formação de cristais mixtos, oclusão de matérias estranhas nos cristais, etc., etc. Em certos casos formam-se cristais tão perfeitos que a sua pureza quase não oferece dúvidas, mas noutros casos o método falha por completo. Os solventes empregados foram água, álcool e acetona.

### 2.º — Precipitação de ácido sulfónico livre:

Este é um dos métodos gerais de purificar ácidos sulfónicos e, portanto, só pode ser aplicado a corantes que contenham na sua molécula o grupo  $-\text{SO}_3\text{M}$ , em que M é um metal alcalino, grupo que se introduz na molécula como solubilizante. O método consiste em preparar uma solução aquosa tão concentrada quanto possível do corante e em precipitar o ácido sulfónico livre, em geral pouco solúvel na água, por meio de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrados. Esquemáticamente pode-se representar a reacção por:



Emprega-se ácido concentrado para evitar perdas de ácido sulfónico por diluição. Filtra-se a solução, lava-se o precipitado com água destilada até ausência de reacção ácida e dissolve-se o ácido orgânico numa solução alcalina, evitando-se tanto quanto possível quer excesso de ácido na precipitação quer de álcali na dissolução. Faz-se cristalizar o sal alcalino do corante assim obtido e repetem-se as operações tantas vezes quantas forem necessárias. Este método tem sido criticado por diversos autores <sup>(36)</sup> que apresentam, entre outros, os seguintes argumentos:

- I — Possibilidade de alteração na estrutura do corante por acção do ácido mineral concentrado;
- II — Arrastamento, pelo precipitado do ácido orgânico, de certa quantidade do sal alcalino correspondente, que não é eliminado por lavagem;
- III — Arrastamento de álcali ou sulfato alcalino na cristalização do corante.

Apesar dos inconvenientes apontados, este método presta serviços quando os outros dois não puderem ser aplicados.

### 3.º — Precipitação com acetato de sódio:

A maioria dos corantes são obtidos industrialmente, a partir das soluções em que foram preparados, por precipitação com cloreto ou sulfato de sódio, processo que em inglês se designa por «salting out». Baseia-se o processo no facto de os corantes serem menos solúveis nos electrólitos concentrados do que em água. Os corantes vêm, pois, misturados com quantidades variáveis de sal de sódio que se pretende eliminar por este método. O método baseia-se na solubilidade do acetato de sódio e insolubilidade do cloreto e sulfato de sódio em álcool absoluto. Procede-se do modo seguinte: faz-se uma solução tão concentrada quanto possível do corante e precipita-se este por adição de acetato de sódio sólido; recolhe-se o precipitado, lava-se com pequenas porções de água e extrai-se o acetato de sódio retido pelo precipitado com álcool absoluto; repete-se o tratamento até o corante dar reacção negativa a cloretos (ou sulfatos) e acetatos. Conforme se vê facilmente, o método serve para a eliminação do sal misturado com o corante e só se pode aplicar desde que o corante seja pouco solúvel em álcool absoluto, caso contrário perder-se-á todo o corante no tratamento alcoólico.

Os métodos têm, pois, as suas limitações e nem sempre é fácil saber, para cada corante, qual o método a aplicar, a não ser que se disponha de dados, o que só muito raras vezes sucede. Não é, porém, ainda esta a maior dificuldade com que se depara numa purificação, mas sim o critério de pureza. Pontos de fusão, ebulição ou decomposição ou outras constantes físicas não são fáceis de determinar. Depois de inúmeras tentativas, adoptou-se no laboratório de investigação em que este trabalho foi feito o seguinte critério: acompanhar o processo de purificação por um ensaio fotocolorimétrico do corante e considerar este como puro quando se obtivesse um desvio constante do galvanómetro. A expe-

riência provou que, em geral, se obtinha um desvio constante à segunda purificação. Foi este o critério de pureza também adotado para os vinte corantes que foram purificados.

Ao fazer-se a descrição do trabalho efectuado com cada um dos corantes, indicar-se-á como ou donde o corante foi obtido e qual o processo de purificação seguido.

## 2 — Descrição geral da técnica empregada.

Para fazer o estudo polarográfico duma solução de composição desconhecida, é costume efectuar polarogramas em meio ácido, neutro e alcalino e tirar as conclusões possíveis do exame dos três polarogramas. É prática comum usar soluções tamponadas para os meios ácido e alcalino e usar, para meio neutro, cloreto de potássio. Por analogia, os corantes foram estudados sempre que possível em soluções tamponadas ácida e alcalina e em solução de ClK. Para isso, as seguintes soluções foram preparadas:

- A — ClK 0,5 N;
- B — ClK 0,5 N com 0,2 % de gelatina;
- C —  $\text{CH}_3\text{COONa}$  2F e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2F; solução tampão de  $\text{pH} = 4,75$ ;
- D —  $\text{NH}_4\text{OH}$  2F e  $\text{ClNH}_4$  2F; solução tampão de  $\text{pH} = 9,25$ .

Tais soluções passarão a ser designadas por soluto A, soluto B, soluto C e soluto D. A gelatina presente no soluto B funciona como coloide supressor de máximos. A prática provou ser a gelatina um supressor eficaz na maioria dos casos e a sua concentração é tal que, nas soluções ensaiadas, não provocou deformação da onda, pelo menos que se pudesse apreciar.

Para verificar a aplicabilidade da equação de Ilkovic, foram traçadas curvas de calibração dos dois modos seguintes:

- 1 — Variação da altura da onda do corante com a concentração;
- 2 — Variação da relação entre as alturas das ondas do corante e dum ião adicionado à solução com a concentração.

Esta segunda técnica, chamada a do padrão interno («internal standard» ou «pilot ion»), foi seguida sempre que possível e a preferida para efeitos de comparação. Com efeito, é prática comum considerar as variações de coeficiente de difusão duma substância com a temperatura proporcionais às correspondentes variações de viscosidade da água <sup>(33)</sup>, e assim se compensaria o erro de temperatura <sup>(37)</sup>, proveniente de não se dispor dum termóstato, e que afectaria igualmente a corrente de difusão correspondente ao corante e ao padrão.

Como padrões, usaram-se  $Tl^+$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , de que se prepararam as seguintes soluções:

- 1 —  $Tl^+$  — 0,1825 g. de  $Tl^+$  por litro ( $8,93 \times 10^{-4}$  M) — solução obtida a partir de CITI puro p. a., previamente seco a  $100^\circ-105^\circ$  C. até peso constante;
- 2 —  $Cd^{2+}$  — 1,0060 g. de  $Cd^{2+}$  por litro ( $8,95 \times 10^{-3}$  M) — solução obtida a partir de Cd metálico puro p. a., dissolvido em  $NO_3 H$  e a solução evaporada quase à secura, seguido de tratamento com  $SO_4 H_2$  concentrado, aquecimento até desprendimento de fumos brancos de  $SO_3$ , dissolução em água e diluição ao volume desejado num balão graduado;
- 3 —  $Ni^{2+}$  — 2,1400 g. de  $Ni^{2+}$  por litro ( $3,65 \times 10^{-2}$  M) — solução obtida a partir de  $SO_4 Ni_7 OH_2$  puro p. a., tendo o níquel sido doseado pelo método da dimetilglióxima;
- 4 —  $Ni^{2+}$  — 0,4280 g. de  $Ni^{2+}$  por litro ( $7,29 \times 10^{-2}$  M) — solução obtida diluindo cinco vezes a solução anterior.

Nem sempre foi possível usar um destes catiões como padrão interno devido ao facto de o corante dar uma onda, ou ondas, de redução cujo potencial de onda média se aproximava tanto do do ião que tornava impossível uma boa identificação das ondas. Houve mesmo um caso em que, sendo  $Ni^{2+}$  o catião aparentemente aconselhável, se verificou a formação dum complexo entre o corante e o catião, não aparecendo a onda deste. Poderiam ter sido ensaiados outros catiões de potenciais mais altos ou mais baixos, mas isso não foi possível por falta de tempo, por um lado, e, por outro, por já se ter atingido o fim em vista — provar a possibilidade da análise polarográfica quantitativa de corantes azoicos.

Ao preparar a solução de corante de que se partia para as soluções a ensaiar, solução «stock», procurou-se tanto quanto



possível usar simplesmente água como solvente, mas em certos casos foi necessário usar quantidades variáveis de álcool a 70 %. A concentração dessas soluções oscila entre 1 a 3 mg. de matéria corante por ml. e verificou-se que, por vezes, se obtinha mais facilmente uma solução límpida se se aquecesse previamente a amostra pesada de corante com um pouco de solvente e só depois se diluísse ao volume conveniente.

Para preparar as soluções a ensaiar, mediram-se à pipeta os volumes das soluções necessárias para um balão graduado e completou-se depois o volume. Em diversos casos esta adição de soluções de electrólitos provocou a precipitação de corante, quer por acção do electrólito em si, quer por, ao pH do tampão, se formar uma espécie química insolúvel. Ora soluções com corante precipitado não podem ser convenientemente estudadas por darem origem a polarogramas irregulares. Três processos há de obviar a este inconveniente:

- 1.º — Reduzir a concentração em electrólito;
- 2.º — Reduzir a concentração em corante;
- 3.º — Usar álcool a 70 % como solvente da espécie insolúvel.

Neste último caso, como o álcool é simplesmente adicionado como solvente e as soluções de electrólitos, pelo menos, são aquosas, a concentração final em álcool da solução ensaiada nunca excedeu 40 %. O facto de se adicionar álcool altera o pH do tampão e, como este é um dado importante, foi sempre determinado com eléctrodo de vidro; caso curioso, manteve-se constante para soluções com pequenas diferenças de teor em álcool e independente do corante.

A ordem de adição das soluções nem sempre é indiferente. Desde que tenha de se adicionar álcool, é preferível lançar no balão: primeiro o soluto do corante, depois o álcool e só depois as restantes soluções.

Começou-se, em geral, o estudo dum corante por preparar as três soluções seguintes: em meio tamponado ácido, em meio tamponado alcalino e em ClK. Polarografadas estas soluções, um exame dos polarogramas indica qual o meio preferível. A formação de máximos pode ser evitada pelo uso do soluto B em vez de A, mas nem sempre a gelatina é um supressor eficaz. Talvez esses máximos sejam, pelo menos em parte, consequência de formação de agregados micelares de moléculas do corante, pois por vezes foi possível suprimi-los ou por emprego de álcool ou duma solução mais diluída do corante. Um caso curioso que se observou

é que, por vezes, a gelatina e o álcool são antagónicos no que respeita à supressão de máximos, a presença dum neutralizando o efeito do outro.

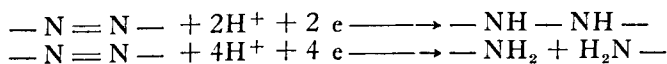
Depois de se ter encontrado um meio conveniente para a polarografia do corante em estudo, prepararam-se soluções de corante e catião padrão com concentrações regularmente variáveis. A sensibilidade do galvanómetro e a concentração do catião, que nada obriga a variar na mesma relação que a concentração do corante, foram reguladas de modo a obter-se um desvio do galvanómetro de 20 a 30 divisões da escala. De igual modo, o amortecimento foi regulado de modo a que a oscilação do galvanómetro na zona de corrente de difusão variasse entre 1 a 2 divisões da escala. Poder-se-ia suprimir por completo essa oscilação, mas isso não traz qualquer melhoria na precisão das medidas e corre-se o risco de deformar a onda.

Dum modo geral a presença de corante foi suficiente para suprimir o máximo da onda do catião, o que não quer dizer que, em determinados casos, não tenha sido necessário adicionar gelatina para esse efeito.

A altura da onda foi medida pelo processo das três tangentes: traça-se uma tangente no começo da onda, outra no fim e outra no ponto de inflexão; a distância vertical entre os pontos de intersecção desta última tangente com as outras duas é tomada para altura da onda. Este método tem a vantagem de se fazer gráficamente a correcção da corrente residual.

Para determinar o potencial de onda média, usou-se um método de interpolação. Conhecida a altura da onda, fácil é determinar o ponto da onda que corresponde a meia altura, e esse será o ponto cujo potencial interessa. Como o polarograma apresenta traços verticais distanciados 0,1 V, a medida duma distância e um cálculo simples dão o potencial de onda média. Como confirmação, pode fazer-se um cálculo análogo em relação ao potencial de onda média do catião padrão, se este for conhecido nas condições de ensaio. Todos os potenciais são referidos ao eléctrodo de calomelanos saturado.

Pode desde já dizer-se que se verificou uma variação do potencial de onda média com a concentração em corante para soluções não tamponadas. Isto é fácil de compreender pois, sendo os possíveis processos de redução



o pH variará com a concentração de corante e, como consequência, variará o potencial de onda média.

Nos gráficos apresentados, as concentrações estão expressas em miligramas por mililitro <sup>(1)</sup> e as alturas das ondas em milímetros. Como são dadas as fórmulas moleculares dos corantes, fácil é mudar aquelas concentrações para moles por litro. Querendo-se exprimir a altura da onda, desvio do galvanómetro, em microamperes, basta usar a expressão

$$i = 4,64 \times 10^{-2} \times h \times 1/s$$

em que  $h$  é a altura em milímetros e  $s$  a sensibilidade, sempre menor que 1, pois o galvanómetro dá  $4,64 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$  à sensibilidade 1.

### 3 — Corantes monoazoicos.

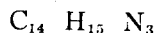
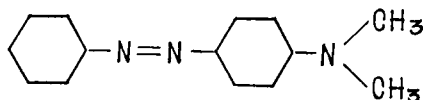
O trabalho executado sobre corantes será descrito pela ordem apresentada na classificação adoptada e, dentro de cada grupo, serão os corantes ordenados por ordem crescente de numeração no Colour Index <sup>(38)</sup>.

#### Corantes aminoazoicos.

1 — C. I. N.º 19.

Nome comercial: *Dimetilaminoazobenzeno*.

Fórmula:



<sup>(1)</sup> Prefere-se usar mililitro a centímetro cúbico pelas razões habituais.

Nome científico: dimetilaminoazobenzeno.

Preparação: copulação de cloreto de diazobenzeno com dimetilânilina.

Utilização: corante para óleos, gorduras, ceras, etc.

Origem: Société Francolor.

Purifica  o: recristaliza  o a partir de soluço alcoólica e secagem a 70   C. até constância de peso.

Solu  o «stock» (1): 0,1000 g. em álcool a 70 % e dilui  o com álcool a 100 ml.

Solu  es de ensaio:

a — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
��lcool a 70 %	25 »
��gua dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	4 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
��lcool a 70 %	25 »
��gua dest. q. b. para	50 »

Polarogramas e interpreta  o:

Os polarogramas correspondentes a estas duas solu  es são os da Fig. 1, (a) e (b), respectivamente.

Os polarogramas foram obtidos    sensibilidade de 1/10; começou-se, em ambos os casos, a —0,3 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo    composi  o das solu  es, pode-se concluir que:

- 1.   — Em meio alcalino ( $\text{pH}=9,15$ ), o corante d   origem a uma só onda bem definida;
- 2.   — A presença de gelatina não tem qualquer efeito sobre a onda obtida;
- 3.   — Potencial de onda média: —0,65 V;
- 4.   — Como a onda se forma entre —0,6 e —0,7 volts,  $\text{Tl}^+$  será o padrão indicado.

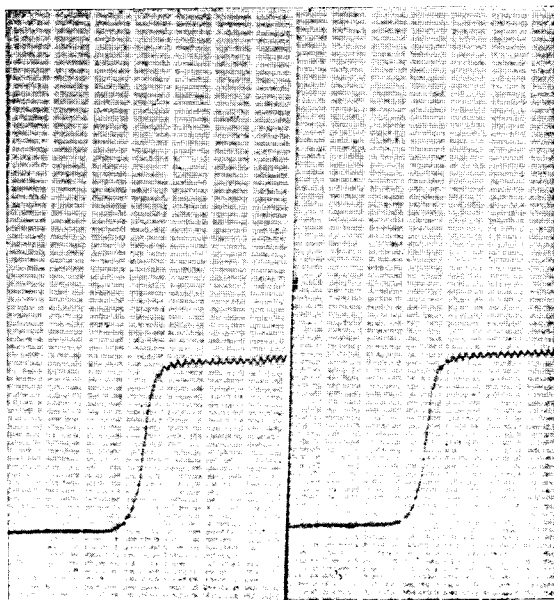
---

(1) Usou-se esta designa  o por não se ter encontrado uma tradu  o da expressão inglesa «stock solution» que não desse origem a confusões.

Tentou-se, também, obter um polarograma do corante, polarograma não reproduzido, ao pH de 4,65. Formou-se da mesma maneira uma só onda, com um potencial de onda média de  $-0,35$  volts, aproximadamente, mas apresentando um máximo que não se conseguiu suprimir.

Soluções de calibração:

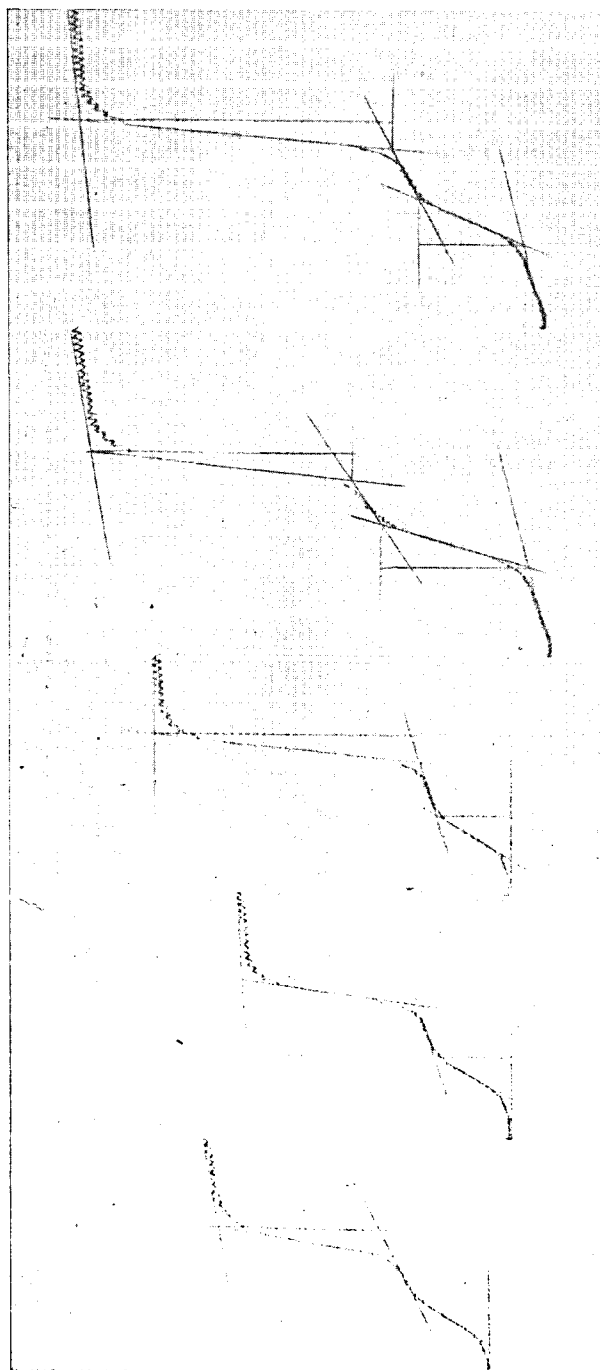
c — Sóluto de corante	2 ml
Álcool a 70 %	25 »
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Sóluto de corante	4 ml
Álcool a 70 %	25 »
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Sóluto de corante	6 ml
Álcool a 70 %	25 »
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
f — Sóluto de corante	3 ml
Álcool a 70 %	25 »
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
g — Sóluto de corante	5 ml
Álcool a 70 %	25 »
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

*Dimetilaminoazobenzeno*

(a)

Fig. 1

(b)



(g)

(f)

(e)

(d)

(c)

Fig. 1

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro I.

QUADRO I

Polarogramas Fig. 1	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts.	Altura das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Tl <sup>+</sup>	Corante	Tl <sup>+</sup> (conc.)	Corante (sens.)		
c	2	0,04	-0,3	1/5	-0,650	10,5	23,7	21,0	16,9	1,13	422,5
f	3	0,06	-0,2	1/5	-0,665	20,1	35,5	20,1	25,4	1,77	423,3
d	4	0,08	-0,3	1/10	-0,665	10,5	23,8	10,5	34,0	2,27	425,0
g	5	0,10	-0,2	1/7	-0,670	14,2	42,2	14,2	42,2	2,97	422,0
e	6	0,12	0,3	1/10	-0,670	10,5	35,7	10,5	51,0	3,42	425,0
Média										423,6 ± 0,25 %	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média é praticamente independente da concentração, visto a terceira casa decimal ser duvidosa.
- 2.º — A constância dos valores de h/c excede os limites de exactidão que normalmente se exigem em polarografia (1,5 %).
- 3.º — As pequenas variações do potencial de onda média podem ser facilmente atribuídas às pequenas variações na quantidade de álcool, visto a solução «stock» do corante ser uma solução alcoólica.



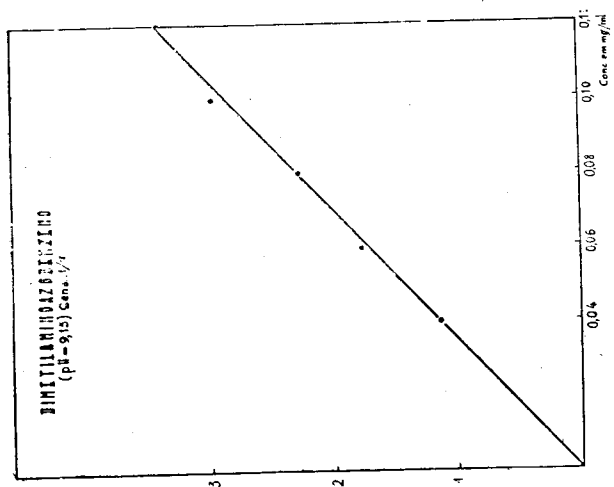


Gráfico 2 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Ti^+$  com a concentração.

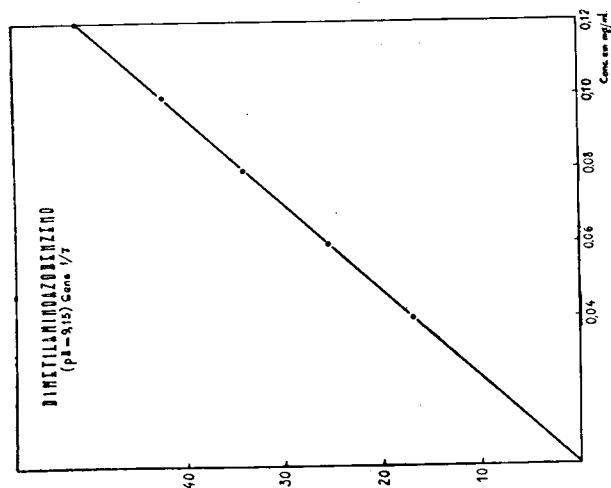


Gráfico 1 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

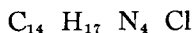
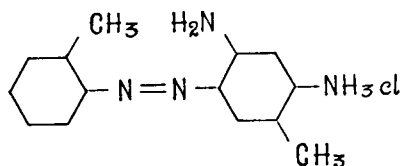
4.º — O pH das soluções foi determinado com eléctrodo de vidro, tendo-se obtido o valor de 9,15.

5.º — A concentração de  $Tl^+$  a que se refere o valor corrigido da altura é de 0,037 mg/ml.

2 — C. I. N.º 60.

Nome comercial: *Crisoidina R.*

Fórmula:



Nome científico: Cloreto de metil - 2 - benzeno - azo - metil - 5 - benzenodiamina - 2:4.

Preparação: Diazotação de o - toluidina e copulação com cloreto de m - toluilenodiamina.

Utilização: Corante de mordente.

Origem: INAC.

Purificação: Recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100º-105º C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,4000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solutos de corante	4	ml
Soluto A	10	»
Soluto C	10	»
Água dest. q. b. para	50	»
b — Solutos de corante	4	ml
Soluto A	10	»
Água dest. q. b. para	50	»

c — Solutos de corante	4	ml
Solutos A	2,5	»
Solutos B	2,5	»
Solutos D	5	»
Álcool a 70 %	25	»
Água dest. q. b. para	50	»

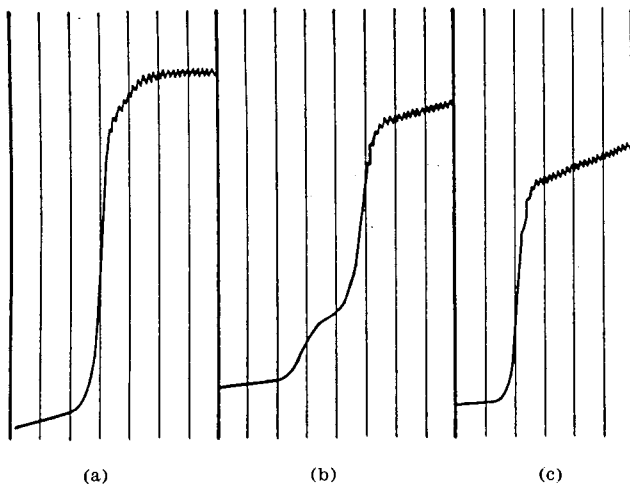


Fig. 2

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 2, (a), (b) e (c), respectivamente. Os dois primeiros foram obtidos à sensibilidade de 1/15 e o terceiro à de 1/20. Começou-se o polarograma (a) a 0 volts, o polarograma (b) a —0,2 volts e o polarograma (c) a —0,5 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode-se concluir que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida em meio tamponado ácido ( $\text{pH}=4,75$ ) e alcalino ( $\text{pH}=9,15$ ), mas a duas ondas em Cl K.
- 2.º — Na solução em meio alcalino foi necessário adicionar álcool como solvente, visto os oxidriliões provenientes do tampão libertarem a amina, insolúvel em água.

3.º — No caso de meio neutro, a primeira onda tem aproximadamente um terço da altura da segunda.

4.º — Os potenciais da onda média são, respectivamente:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 4,75 & E_{1/2} = -0,303 \text{ V} \\ \text{Cl K } 0,1 \text{ N} & E'_{1/2} = -0,485 \text{ V} \\ & E''_{1/2} = -0,696 \text{ V} \\ \text{pH} = 9,15 & E_{1/2} = -0,720 \text{ V} \end{array}$$

5.º — Quer o meio ácido quer o meio alcalino serão os indicados para uma calibração. Atendendo aos potenciais de onda média, no primeiro caso o padrão a usar será o  $\text{Cd}^{2+}$  e, no segundo,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Soluções de calibração:

Em meio alcalino:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Soluto de corante	4 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	4 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Soluto de corante	6 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	6 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

d — Soluto de corante	8 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »

Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	8 ml
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Soluto de corante	10 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 1 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

Em meio ácido:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	6 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Soluto de corante	8 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	8 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	8 »
Água dest. q. b. para	50 »

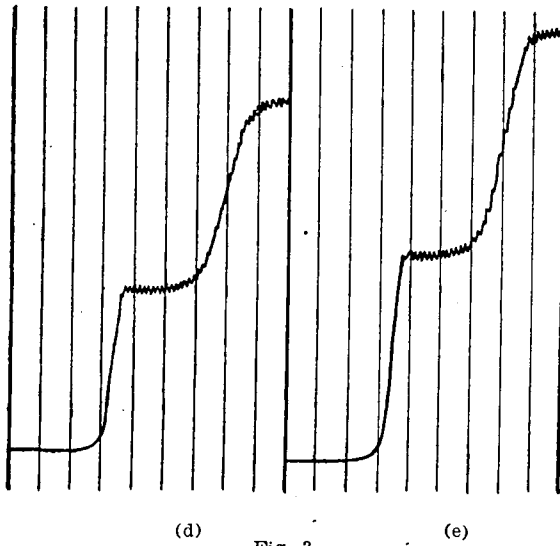
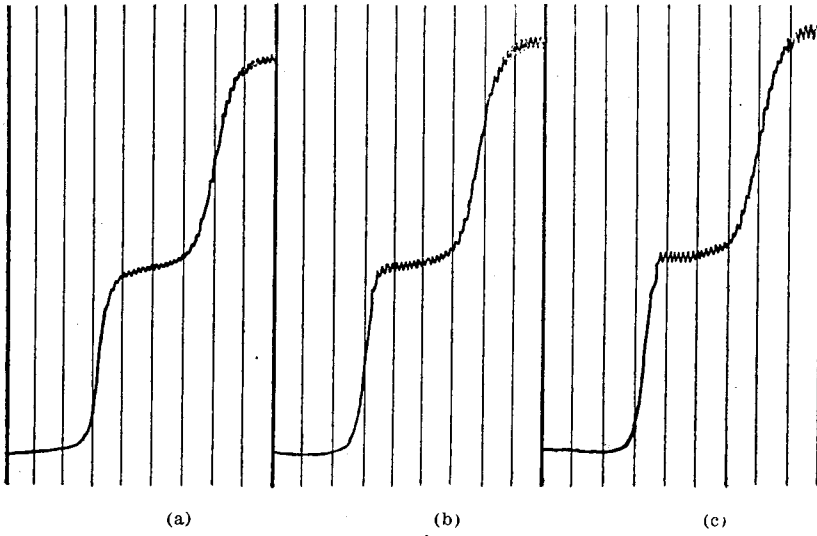
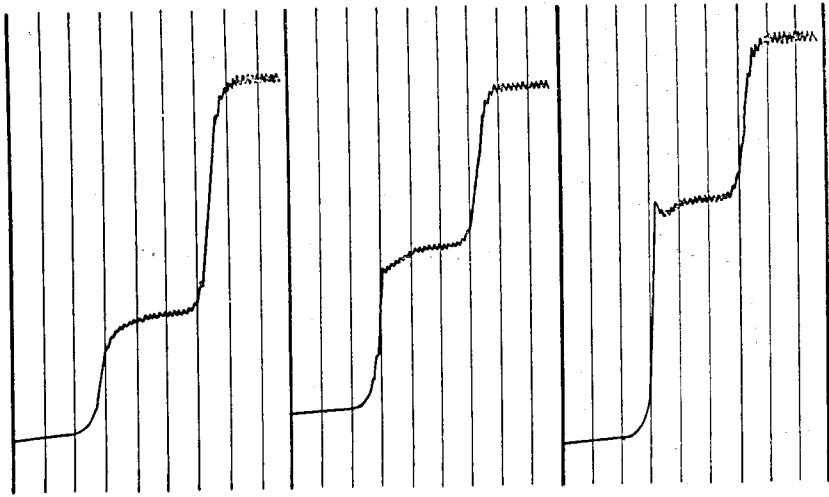


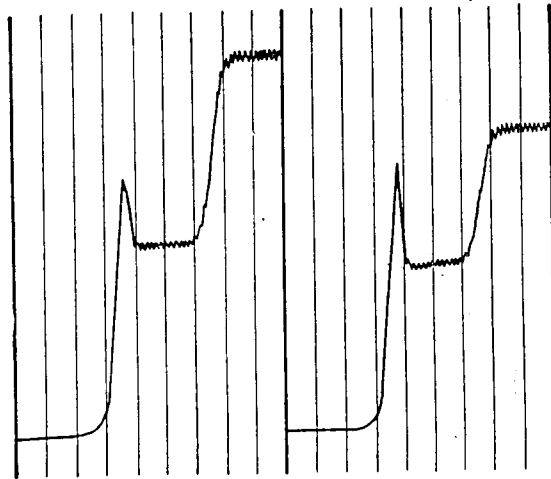
Fig. 3



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

Fig. 4

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados nos quadros II e III.

QUADRO II

Polarogramas Fig. 3	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts.	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Ni <sup>2+</sup>	Corrente (sens.)	Ni <sup>2+</sup> (conc.)		
a	2	0,064	-0,4	1/10	-0,713	31,5	36,7	10,5	36,7	0,86	164,0
b	4	0,128	-0,4	1/20	-0,722	33,5	39,9	22,3	20,0	1,68	174,2
c	6	0,192	-0,4	1/30	-0,731	35,1	42,3	35,1	14,1	2,49	182,8
d	8	0,256	-0,4	1/50	-0,733	28,9	34,5	46,2	8,6	3,23	180,4
e	10	0,320	-0,4	1/50	-0,740	37,0	42,4	61,7	8,5	4,34	192,8
Média									178,9 $\pm$ 1,95%		

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média aumenta, nos dois casos, com a concentração, mas isso é principalmente devido ao aparecimento de máximos difíceis de suprimir.
- 2.º — Os valores de h/c são mais concordantes para pH=4,67, o que aparece bem patente nas curvas de calibração correspondentes, constância essa que não é de estranhar devido ao facto de o corante ser estável em meio ácido e não em meio alcalino.



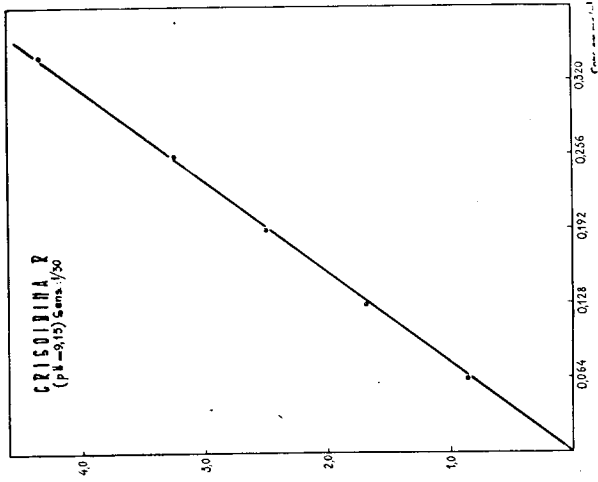


Gráfico 4 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Ni}^{2+}$  com a concentração.

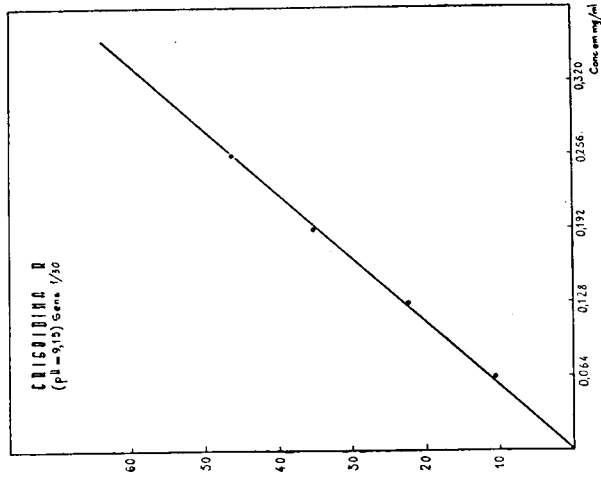


Gráfico 3 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

## QUADRO III

Polarogramas Fig. 4	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $\frac{1}{2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Cd <sup>2+</sup> (conc.)		
a	2	0,064	0	$\frac{1}{20}$	- 0,288	20,8	43,5	8,3	43,5	0,48	129,6
b	4	0,128	0	$\frac{1}{30}$	- 0,303	28,3	29,0	17,0	29,0	0,98	132,8
c	6	0,192	0	$\frac{1}{30}$	- 0,313	42,5	29,1	25,5	29,1	1,46	132,8
d	8	0,256	0	$\frac{1}{50}$	- 0,325	34,8	35,2	34,8	17,6	1,98	135,9
e	10	0,320	0	$\frac{1}{70}$	- 0,333	30,5	25,1	42,7	12,6	2,45	133,4
Média										132,9 $\pm$ 0,63%	

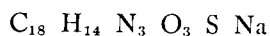
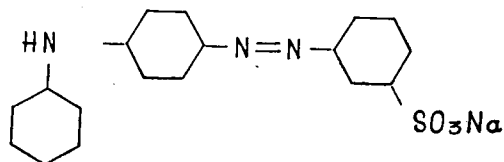
3.º — O pH da solução alcalina, em álcool a 35 %, foi determinado pelo eléctrodo de vidro, tendo-se encontrado 9,15.

4.º — A concentração de Ni<sup>2+</sup> correspondente ao valor corrigido é de 0,017 mg/ml e a de Cd<sup>2+</sup> é de 0,040 mg/ml.

3 — C. I. N.º 138.

Nome comercial: *Amarelo de metanilo*.

Fórmula:



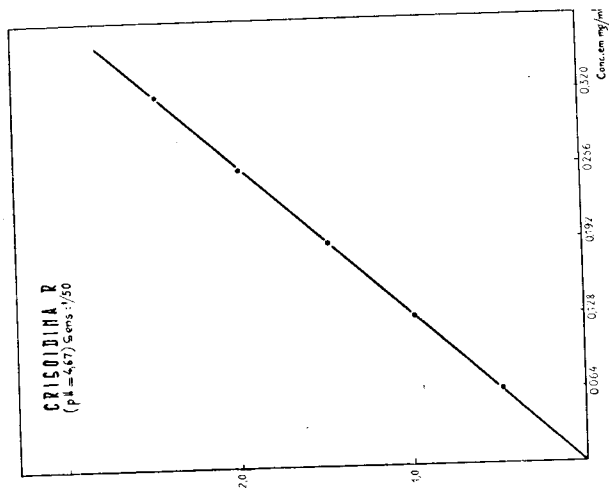


Gráfico 6 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{2+}$  com a concentração.

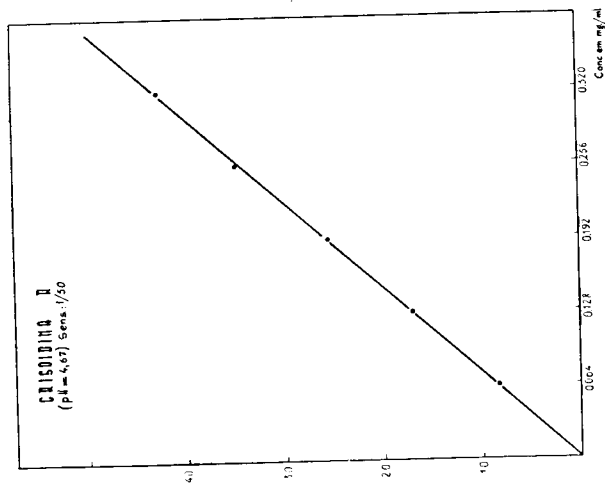


Gráfico 5 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

Nome científico: difenilamino - azo - benzeno - m - sulfonato de sódio.

Preparação: copulação de ácido metanílico diazotado com difenilamina.

Utilização: corante ácido.

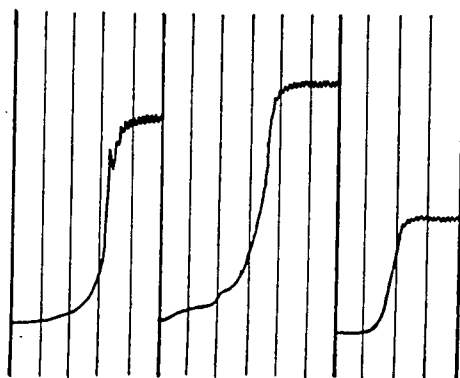
Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em 100 ml. de álcool a 70 % e diluição com água destilada a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Sóluto de corante	2 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto C	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
b — Sóluto de corante	2 ml
Sóluto A	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
c — Sóluto de corante	2 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Água dest. q. b. para	25 »



(a)

(b)

(c)

Fig. 5

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas três soluções são os da Fig. 5, (a), (b) e (c), respectivamente, o primeiro em meio ácido ( $\text{pH} = 4,65$ ), o segundo em meio neutro (CIK 0,1 N) e o terceiro em meio alcalino ( $\text{pH} = 9,15$ ). Começou-se o polarograma (a) a  $-0,5$  volts e à sensibilidade de  $1/20$ , o polarograma (b) a  $-0,6$  volts e à sensibilidade de  $1/10$  e o polarograma (c) a  $-0,4$  volts e à sensibilidade de  $1/20$ . Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda, mas que só é bem definida em meio alcalino tamponado; principalmente em meio neutro não tamponado, a onda é muito irregular na parte inicial.
- 2.º — Nenhum dos polarogramas apresenta máximos, pelo que é desnecessário adicionar gelatina.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

$\text{pH} = 4,65$	$E_1 = -0,80 \text{ V}$
CIK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,95 \text{ V}$
$\text{pH} = 9,15$	$E_{1/2} = -0,58 \text{ V}$

4.º — O meio mais apropriado para ensaios quantitativos é o alcalino e, como a onda se forma entre  $-0,5$  e  $-0,6$  volts,  $\text{Cd}^{2+}$  será o padrão indicado.

### Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	20 ml
Solutos A	20 »
Solutos D	20 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	5 »
Água dest. q. b. para	100 »
b — Solução a	40 ml
Solutos A	2 »
Solutos D	2 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Solução <i>a</i>	30 ml
Soluto A	4 »
Soluto D	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Solução <i>b</i>	25 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Solução <i>d</i>	25 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Água dest. q. b. para	50 »

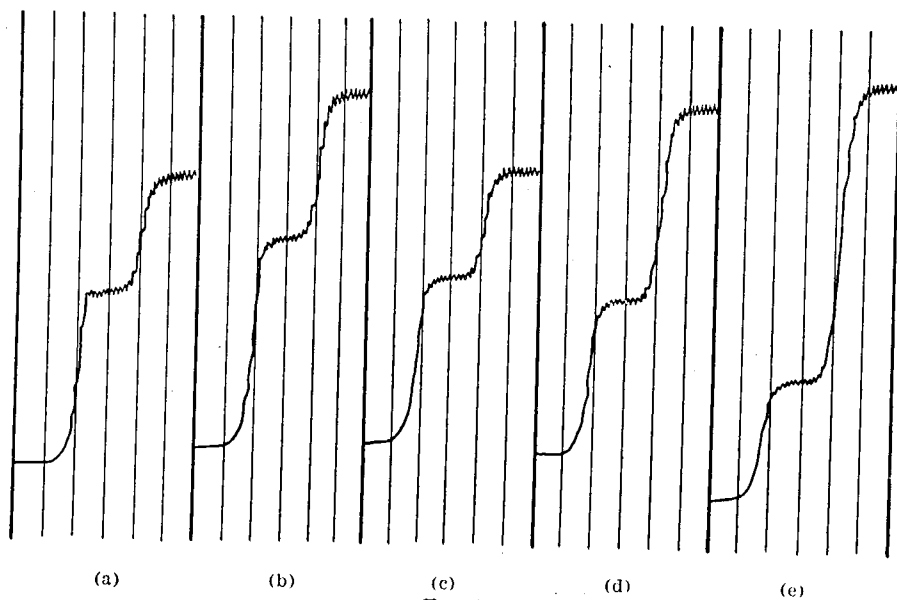


Fig. 6

Resultados obtidos:

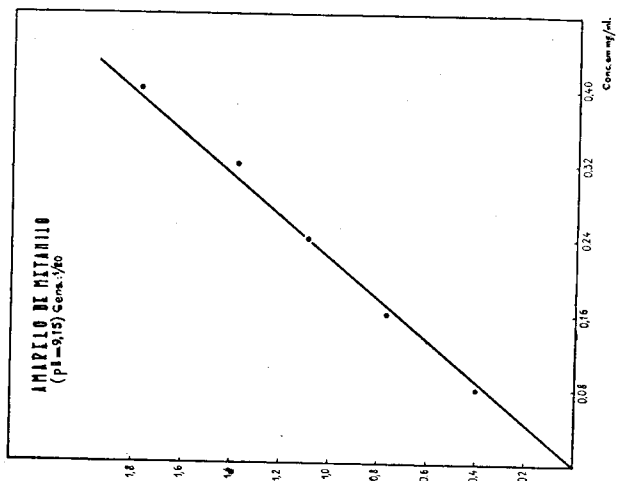
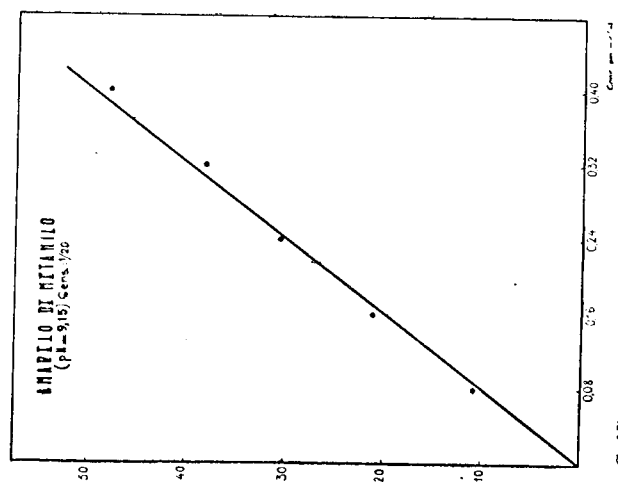
Os resultados obtidos vão indicados no quadro IV.

QUADRO IV

Polarogramas Fig. 6	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $1/2$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Cd <sup>2+</sup> (conc.)		
a	10	0,10	-0,4	$1/30$	0,604	32,0	22,3	48,0	17,8	1,78	120,0
b	8	0,32	-0,4	$1/20$	-0,604	38,2	27,6	38,2	27,6	1,38	119,4
c	6	0,24	-0,4	$1/20$	-0,596	30,4	20,9	30,4	27,8	1,09	126,7
d	4	0,16	-0,4	$1/15$	-0,585	28,1	36,5	21,1	36,5	0,77	131,9
e	2	0,08	-0,4	$1/10$	0,574	21,9	54,8	10,9	54,8	0,40	136,3
Média										$126,8 \pm 2,6\%$	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média aumenta um pouco com a concentração, mas talvez isso seja devido a uma tendência para formar máximos, embora tal formação só se torne evidente no polarograma (a) da Fig. 6.
- 2.º — Os valores de h/c são menos concordantes que nos casos anteriores, mas mesmo assim suficientemente próximos para um método instrumental e talvez os valores de h estejam afectados por variações de temperatura.
- 3.º — As soluções de calibração contêm uma pequena quantidade de álcool, proveniente do soluto de corante, quantidade essa que diminui quando a concentração aumenta, o que talvez explique em certa medida a disparidade dos resultados.





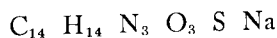
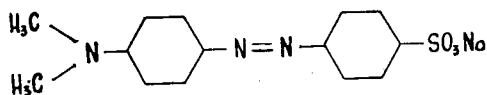
4.º — O pH das soluções, medido com o eléctrodo de vidro, é de 9,15.

5.º — A concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  correspondente ao valor corrigido é de 0,040 mg/ml.

+ — C. I. N.º 142.

Nome comercial: *Alaranjado de metilo*.

Fórmula:



Nome científico: dimetilaminoazobenzeno - p-sulfonato de sódio.

Preparação: copulação de ácido sulfanílico diazotado com dimetilaniлина.

Utilização: corante ácido e indicador.

Origem: Société Francolor.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100º-105º C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,2500 g. em água e diluição com água até 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto B	5 »
Soluto C	5 »
Água dest. q. b. para	25 »

b — Soluto de corante	2 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	25 »

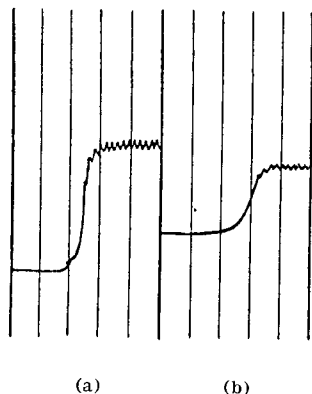


Fig. 7

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas duas soluções são os da Fig. 7, (a) e (b), respectivamente. Ambos foram obtidos à sensibilidade de 1/20, tendo-se começado no primeiro caso a 0 volts e no segundo a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida, quer ao pH de 4,75, quer ao de 9,25.
- 2.º — Em CIK 0,1 N não se conseguiu obter qualquer onda bem definida do corante.
- 3.º — Foi necessário usar, nos dois casos, gelatina como supressor de máximos.
- 4.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 4,75 & E_{1/2} = -0,230 \text{ V} \\ \text{pH} = 9,25 & E_{1/2} = -0,598 \text{ V} \end{array}$$

- 5.º — O meio alcalino parece ser o mais indicado para uma calibração, com  $\text{Cd}^{2+}$  como padrão.

## Soluções de calibração:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	3 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	4 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Soluto de corante	5 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Soluto de corante	6 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »

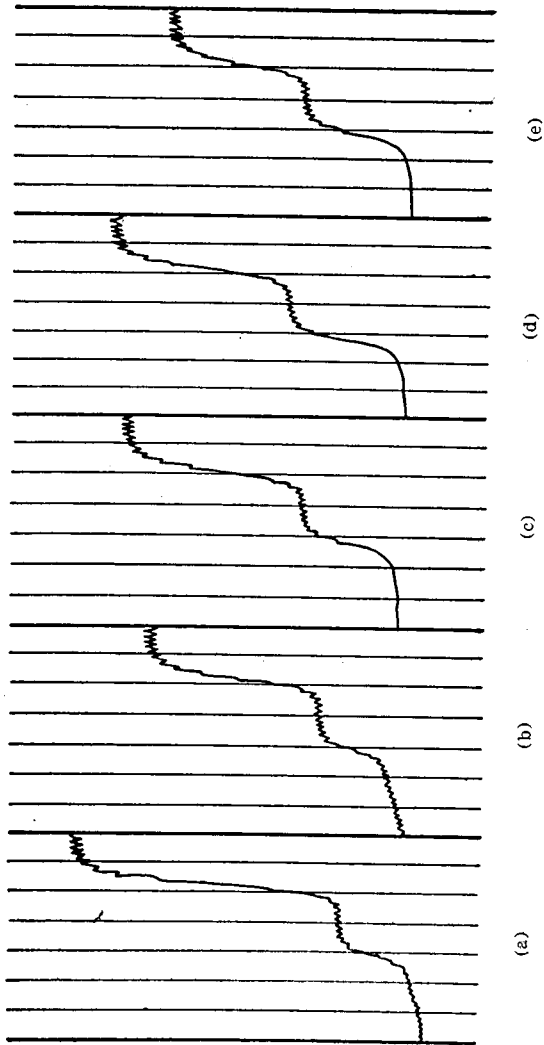


Fig. 8

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro V.

QUADRO V

Polarogramas Fig. 8	Vol. de corante ml/50ul	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corri- gidas	Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)		
a	2	0,04	-0,3	1/10	-0,597	12,5	48,1	8,3	0,8	207,5
b	3	0,06	-0,3	1/15	-0,597	12,0	31,8	12,0	0,38	200,0
c	4	0,08	-0,3	1/15	-0,599	16,5	32,6	16,5	0,51	206,3
d	5	0,10	-0,3	1/15	-0,599	21,2	32,1	21,2	0,66	212,0
e	6	0,12	-0,3	1/20	-0,597	19,2	24,3	25,6	0,79	213,3
Média									207,8 ± 0,82 %	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se duma constância notável.
- 2.º — Os valores de h/c são perfeitamente concordantes, dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções de calibração, visto estas serem aquosas, é o do tampão, ou seja, 9,25.
- 4.º — A concentração de Cd<sup>2+</sup> é de 0,040 mg/ml.

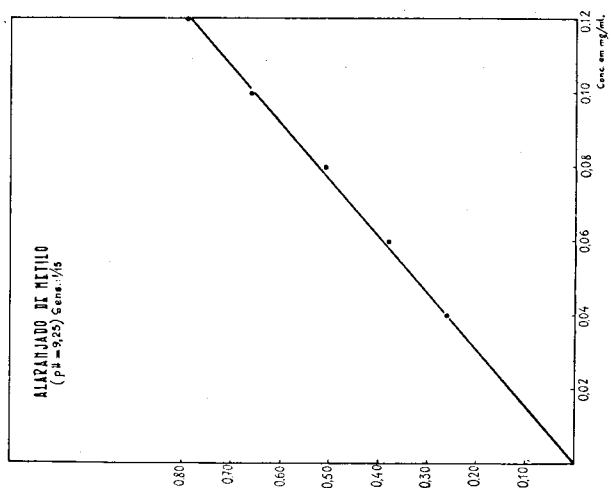


Gráfico 10 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{2+}$  com a concentração.

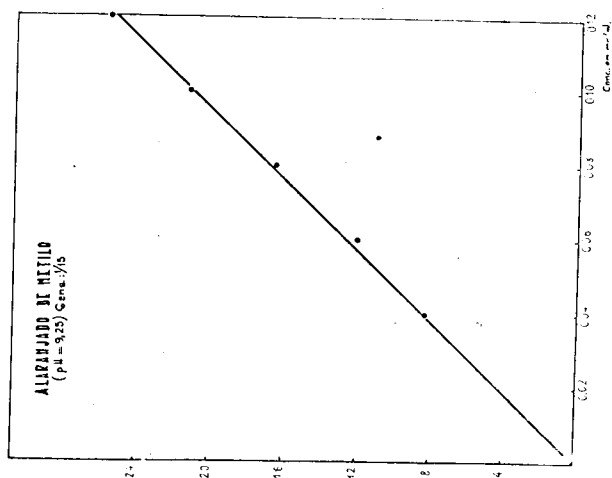
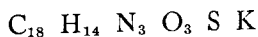
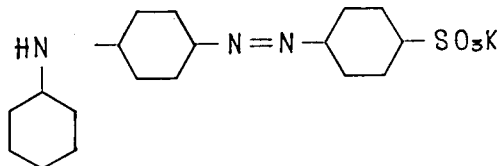


Gráfico 9 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

5 — C. I. N.º 143.

Nome comercial: *Alaranjado IV*.

Fórmula:



Nome científico: difenilaminoazobenzeno - p-sulfonato de potássio.

Preparação: copulação de ácido sulfanílico diazotado com uma solução alcoólica de difenilamina em meio ácido.

Utilização: corante ácido.

Origem: preparado no laboratório.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 70° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 1 — 0,2500 g. em água e diluição com água a 250 ml.

2 — 0,2500 g. em álcool a 70 % e diluição com álcool a 100 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solutos 1 de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Solutos C	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
b — Solutos 1 de corante	2 ml
Solutos B	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
c — Solutos 1 de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
d — Solutos 1 de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 % q. b. para	25 »

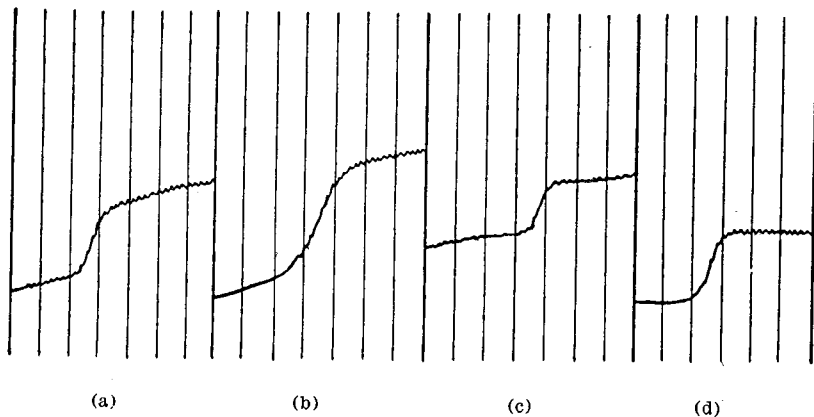


Fig. 9

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 9, (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Os três primeiros foram obtidos à sensibilidade de  $1/5$  e o quarto à de  $1/10$ . Os polarogramas (a) e (b) foram começados a 0 volts, o polarograma (c) a  $-0,2$  volts e o polarograma (d) a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a ondas bem definidas nos meios ensaiados.
- 2.º — A adição de álcool aumenta a solubilidade e desagregação do corante, como se pode ver por comparação dos polarogramas (c) e (d).
- 3.º — Nenhum dos polarogramas apresenta máximos, o que torna desnecessário o uso de gelatina.
- 4.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,267 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,341 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,559 \text{ V}$
pH = 9,15	$E_{1/2} = -0,548 \text{ V}$



5.º — O meio mais aconselhável para ensaios quantitativos é o alcalino, em presença de álcool, e com  $\text{Cd}^{2+}$  como padrão.

Soluções de ensaio:

a —	Soluto 2 de corante	5 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »
b —	Soluto 2 de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »
c —	Soluto 2 de corante	3 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »
d —	Soluto 2 de corante	2 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »
e —	Soluto 2 de corante	1 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »

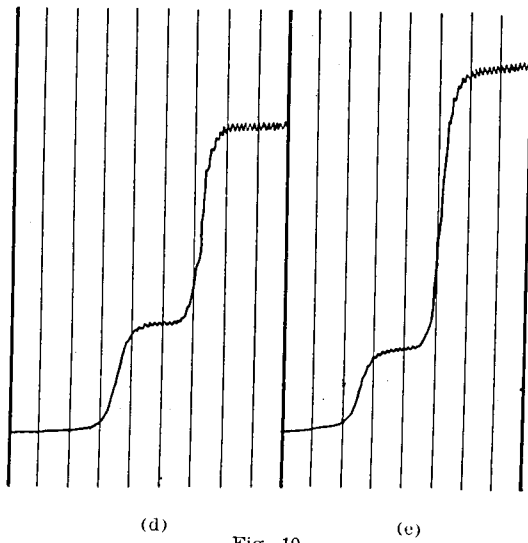
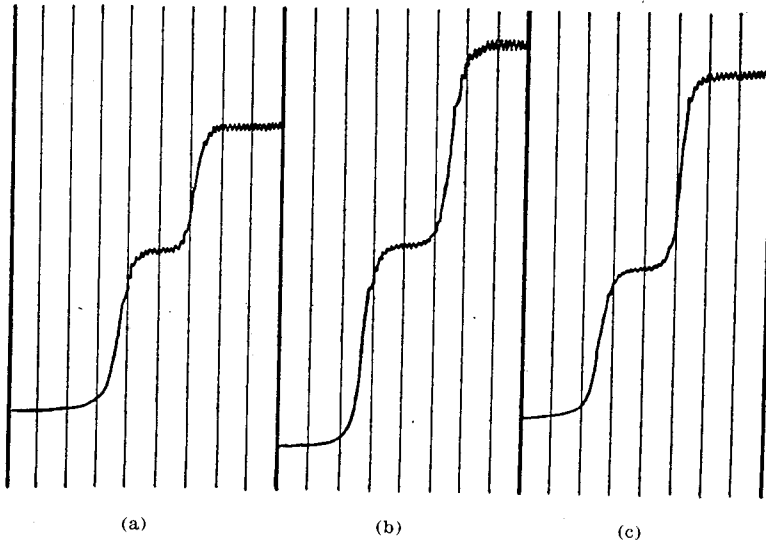


Fig. 10

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro VI.

QUADRO VI

Polarogramas Fig. 10	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corri- gidas	Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)		
a	5	0,25	-0,2	1/15	-0,567	28,0	23,0	42,0	1,22	168,0
b	4	0,20	-0,3	1/10	-0,567	36,1	35,6	36,1	1,01	180,5
c	3	0,15	-0,3	1/10	-0,563	25,4	35,0	25,4	0,73	169,3
d	2	0,10	-0,2	1/10	-0,563	18,6	35,5	18,6	0,52	186,0
e	1	0,05	-0,3	1/7	-0,561	13,1	51,1	9,2	0,26	184,0
Média									177,6 ± 1,79 %	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se praticamente constante.
- 2.º — Os valores de h/c são razoavelmente concordantes.
- 3.º — Com eléctrodo de vidro encontrou-se para as soluções um pH de 9,15.
- 4.º — A concentração de Cd<sup>2+</sup> nas soluções é de 0,040 mg/ml.

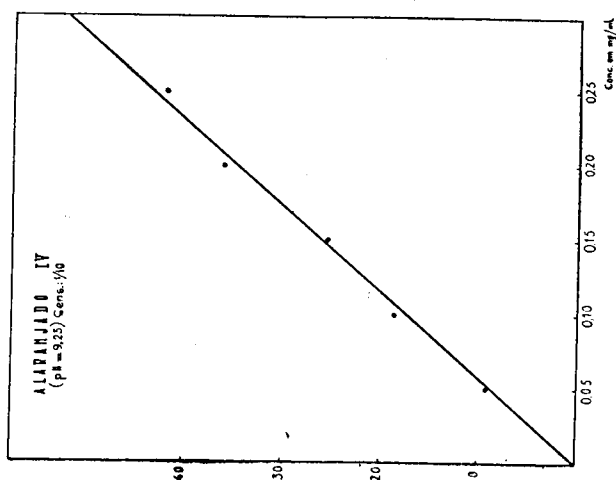


Gráfico 11 — Variação da altura da onda de corrente (em mm) com a concentração.

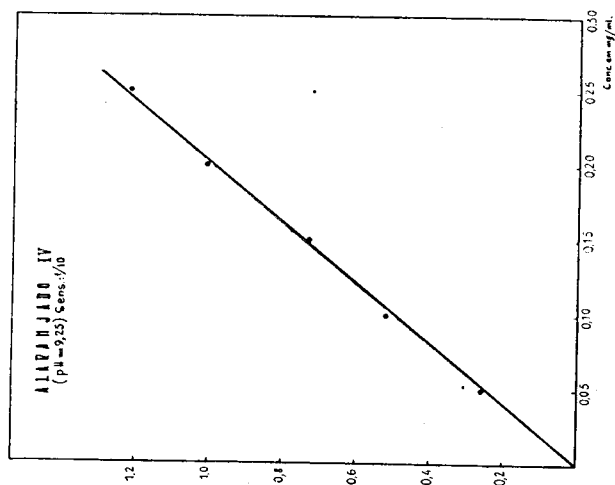
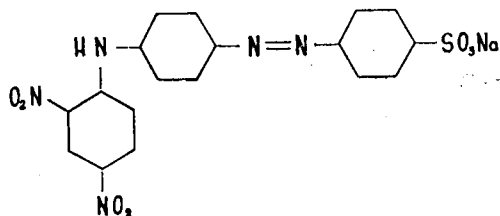


Gráfico 12 — Variação da relação das alturas das ondas de corrente e de  $Cdx$  com a concentração.

6 — C. I. N.º 147.

Nome comercial: *Amarelo azoico FFN.*

Fórmula:



$C_{18} H_{12} N_5 O_7 S Na$

Nome científico: dinitro - 2':4' - difenilaminoazobenzeno - p - sulfonato de sódio.

Preparação: condensação de cloro - 1 - dinitro - 2:4 - benzeno com aminoazobenzeno e sulfonação do produto obtido.

Utilização: corante ácido.

Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 1 — Adição de 250 ml de álcool a 70 % a uma solução com 0,5000 g. de corante em 250 ml de água.

2 — 0,2500 g. em água e diluição com água a 250 ml.

3 — 0,2500 g. em álcool a 70 % e diluição com álcool a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solutos 1 de corante	1 ml
Solutos B	10 »
Solutos C	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Solutos 1 de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Água dest. q. b. para	25 »

c — Soluto 1 de corante	5 ml
Soluto A	3 »
Soluto D	2 »
Água dest. q. b. para	25 »
d — Soluto 1 de corante	1 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

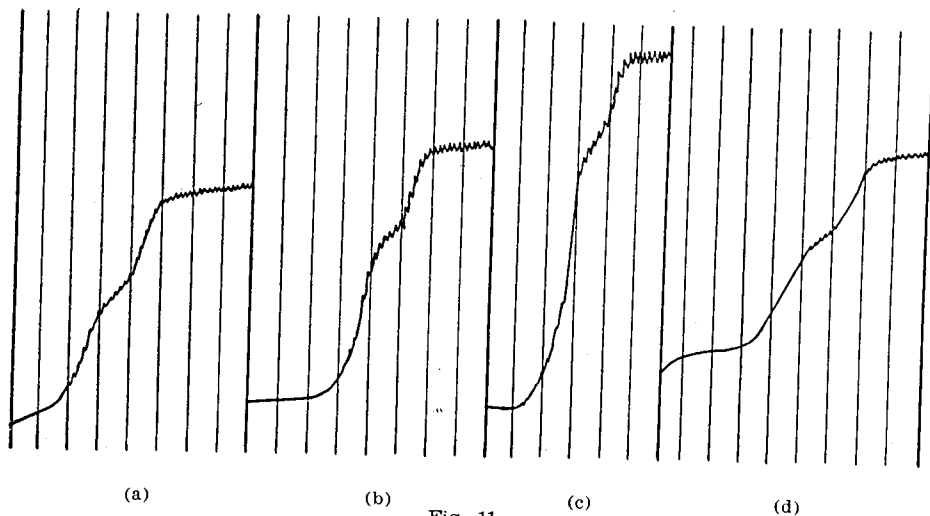


Fig. 11

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 11, (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Os polarogramas (a) e (d) foram obtidos à sensibilidade de 1/5 e os outros dois à de 1/10. O polarograma (a) foi começado a 0 volts, o polarograma (b) a  $-0,2$  volts e os polarogramas (c) e (d) a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá sempre origem a duas ondas bem definidas; a primeira é, provavelmente, devido ao grupo  $-N=N-$  e a segunda, aos grupos  $-NO_2$ .

2.º — A presença de gelatina, no caso de meio alcalino, dá origem a uma melhor diferenciação das ondas.

3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E'_{1/2} = -0,25 \text{ V}$	$E''_{1/2} = -0,44 \text{ V}$
CK 0,1 N	$E'_{1/2} = -0,57 \text{ V}$	$E''_{1/2} = -0,73 \text{ V}$
I H = 9,25	$E'_{1/2} = -0,58 \text{ V}$	$E''_{1/2} = -0,71 \text{ V}$
	$E'_{1/2} = -0,73 \text{ V}$	$E''_{1/2} = -0,95 \text{ V}$

4.º — Nenhuma relação constante existe entre as alturas das ondas, relação que toma respectivamente os valores seguintes: 0,97; 0,57; 0,29 e 0,64.

5.º — Devido à posição das ondas, nenhum dos três catiões pode ser usado como padrão interno.

Soluções de calibração:

1.º — a — Solutos 2 de corante	5 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Solutos 2 de corante	3 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Solutos 2 de corante	2 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

d — Solutos 2 de corante	1 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

2.º — a — Solutos 3 de corante	5 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Alcool a 70 % q. b. para	50 »

b — Solut 3 de corante 4 ml  
 Solut B 5 »  
 Solut D 5 »  
 Álcool a 70 % q. b. para 50 »

c — Solut 3 de corante 3 ml  
 Solut B 5 »  
 Solut D 5 »  
 Álcool a 70 % q. b. para 50 »

d — Solut 3 de corante 2 ml  
 Solut B 5 »  
 Solut D 5 »  
 Álcool a 70 % q. b. para 50 »

e — Solut 3 de corante 1 ml  
 Solut B 5 »  
 Solut D 5 »  
 Álcool a 70 % q. b. para 50 »

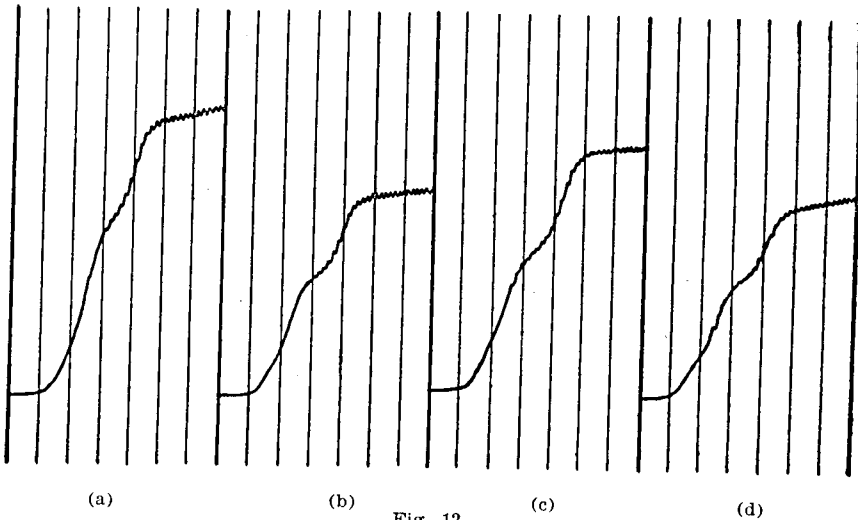
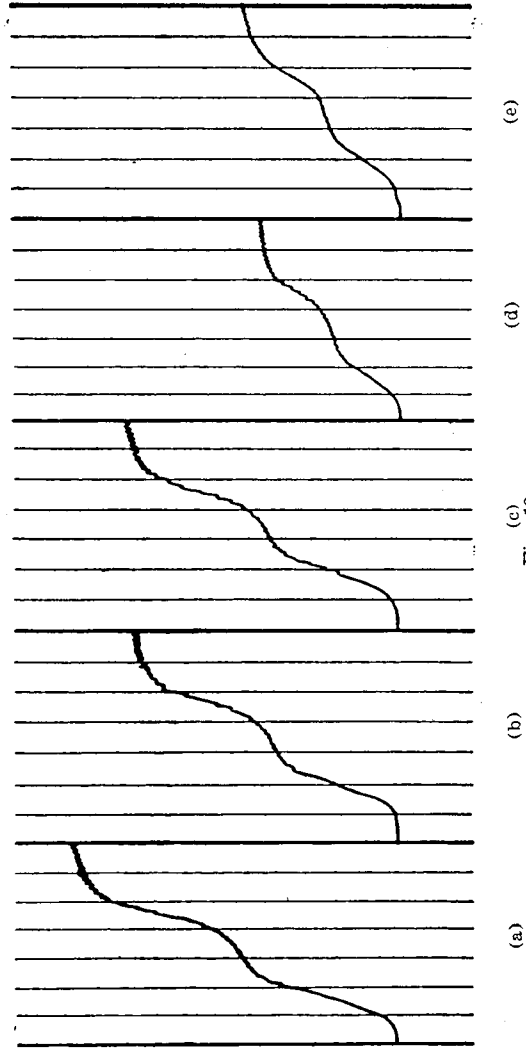


Fig. 12





## Resultados obtidos:

Os resultados obtidos com a primeira e segunda séries de soluções de calibração vão indicados nos quadros VII e VIII, respectivamente.

QUADRO VII

Polarogramas Fig. 42	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		$h_2/h_1$	$h_1/c$
						$h_1$	$h_2$	$h_1$ (sens.)	$h_2$ (sens.)		
a	5	0,10	-0,3	$1/_{10}$	$-0,533$ $-0,714$	26,5	14,2	53,0	28,4	0,54	530,0
b	3	0,06	-0,3	$1/_{10}$	$-0,524$ $-0,714$	19,5	12,0	39,0	24,0	0,62	650,0
c	2	0,04	-0,3	$1/_{7}$	$-0,511$ $-0,714$	21,5	15,5	30,1	21,7	0,72	752,5
d	1	0,02	-0,3	$1/_{5}$	$-0,511$ $-0,706$	20,4	11,4	20,4	11,4	0,56	1020,0

## Observações:

- 1.º — Quer em solução aquosa, quer alcoólica, os potenciais de onda média mantêm-se praticamente constantes.
- 2.º — Mesmo entrando em linha de conta com uma só onda, os valores de  $h/c$  só são razoavelmente constantes em solução alcoólica, causa da não obtenção de rectas nas curvas de calibração correspondentes a solução aquosa.

## QUADRO VIII

Polarogramas Fig. 43	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts.	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		h <sub>2</sub> /h <sub>1</sub>	h <sub>1</sub> /c
						h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub> (sens.)	h <sub>2</sub> (sens.)		
a	5	0,10	-0,3	1/10	-0,493 -0,778	25,1	24,3	50,2	48,6	0,97	502,0
b	4	0,08	-0,3	1/10	-0,483 -0,770	20,2	20,0	40,4	40,0	0,99	505,0
c	3	0,06	-0,3	1/7	-0,480 -0,765	20,1	19,8	28,1	27,7	0,99	468,3
d	2	0,04	-0,3	1/10	-0,483 -0,774	10,4	10,0	20,8	20,0	0,96	520,0
e	1	0,02	-0,3	1/5	-0,480 -0,770	10,8	10,8	10,8	10,8	1,00	540,0
Média										507,1 ± 1,62 %	

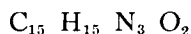
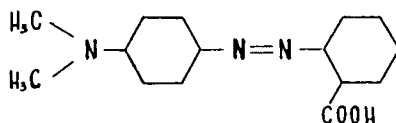
3.º — Em solução aquosa os valores da relação das alturas são erráticos, apresentando uma constância notável no caso da solução alcoólica.

4.º — Os valores do pH das duas séries de soluções são, respectivamente, 9,25 e 9,15.

7 — C. I. N.º 211.

Nome comercial: *Vermelho de metilo*.

Fórmula:



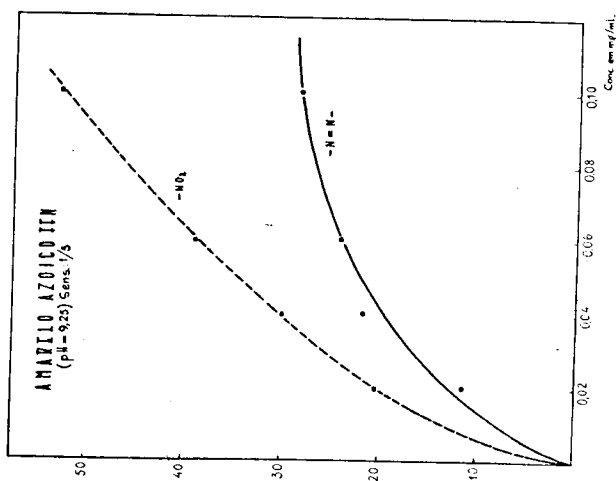


Gráfico 13 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

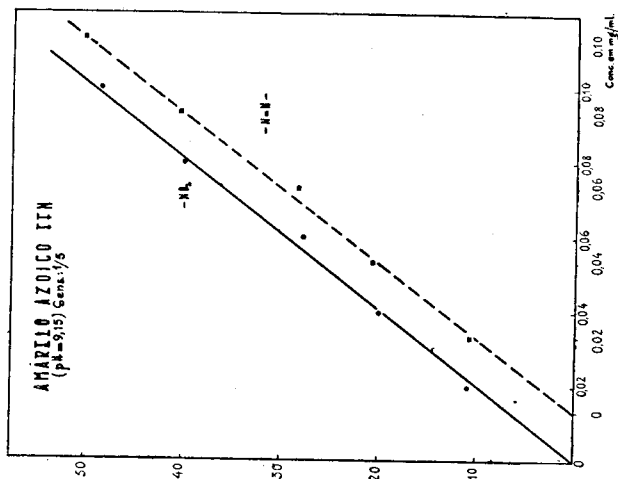


Gráfico 14 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

Nome científico: ácido dimetilaminoazobenzeno - o - carbóxílico.

Preparação: copulação de ácido antranílico diazotado com dimetilanilina.

Utilização: indicador.

Origem: Société Francolor.

Purifica  o: recrystaliza  o a partir de soluço alcoólica e secagem num exsiccador de v  zio, com  $P_2O_5$ , até constância de peso.

Solu  o «stock»: 1 — 0,2500 g. em NaOH diluída e dilui  o com água a 100 ml.

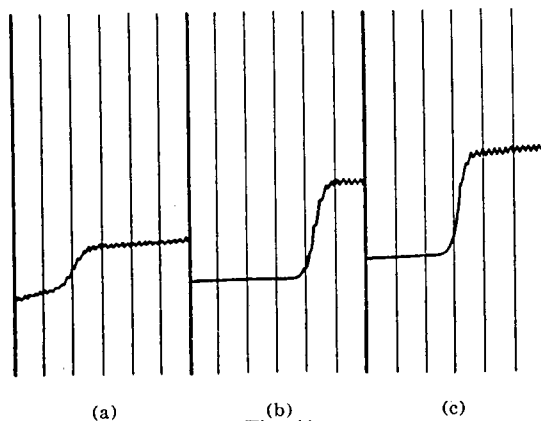
2 — 0,1000 g. em álcool a 70 % e dilui  o com álcool a 100 ml.

Solu  es de ensaio:

a — Soluto 1 de corante	2 ml
Soluto B	10 »
Soluto C	10 »
��gua dest. q. b. para	50 »

b — Soluto 1 de corante	2 ml
Soluto A	10 »
��gua dest. q. b. para	50 »

c — Soluto 1 de corante	2 ml
Soluto A	10 »
Soluto D	10 »
��gua dest. q. b. para	50 »



(a) (b) (c)  
Fig. 14

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 14, (a), (b) e (c), respectivamente. O polarograma (a) foi obtido à sensibilidade de 1/10 e os outros dois à de 1/20. O polarograma (a) foi começado a 0 volts e os polarogramas (b) e (c) a  $-0,2$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá, nos três casos estudados, origem a uma só onda bem definida, sendo a pequena altura da onda obtida em meio ácido devida à pequena solubilidade do corante nesse meio.
- 2.º — Só se observou formação de máximos em meio ácido, máximos suprimidos por adição de gelatina.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,202 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,628 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,513 \text{ V}$

- 4.º — Quer o meio ácido, desde que se use solução alcoólica do corante, quer o meio alcalino servirão para estudos quantitativos.
- 5.º — Devido à posição das ondas,  $\text{Cd}^{2+}$  será o padrão indicado nos dois casos.

### Soluções de calibração:

1.º — a — Solutos 1 de corante	5 ml
Solutos A	10 »
Solutos D	10 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos 1 de corante	4 ml
Solutos A	10 »
Solutos D	10 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »

c —	Soluto 1 de corante	3 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
d —	Soluto 1 de corante	2 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
e —	Soluto 1 de corante	1 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
2.º — a —	Soluto 2 de corante	6 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
b —	Soluto 2 de corante	5 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
c —	Soluto 2 de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
d —	Soluto 2 de corante	3 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »
e —	Soluto 2 de corante	2 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
	Água dest. q. b. para	50 »

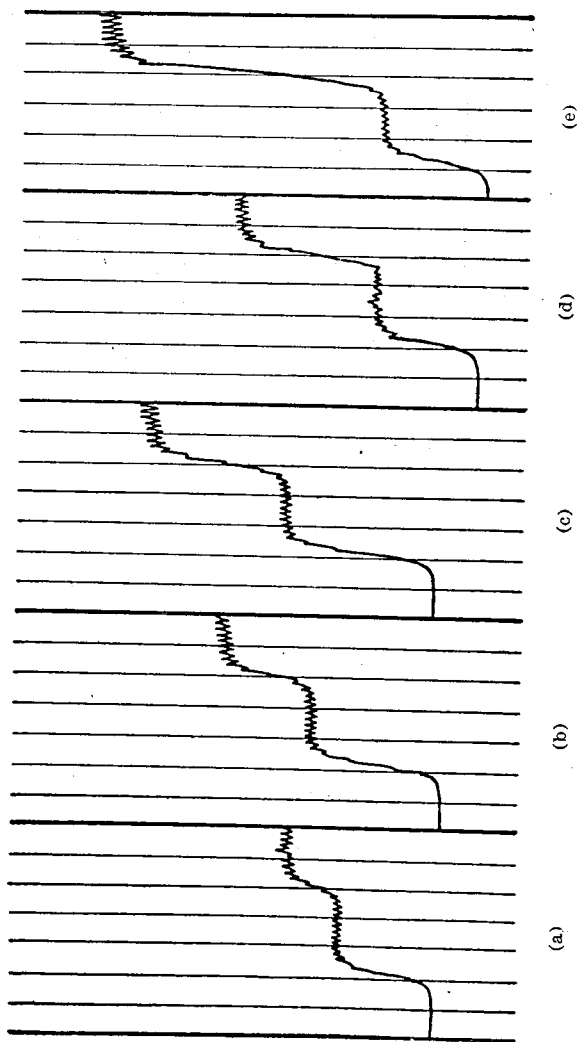


Fig. 15



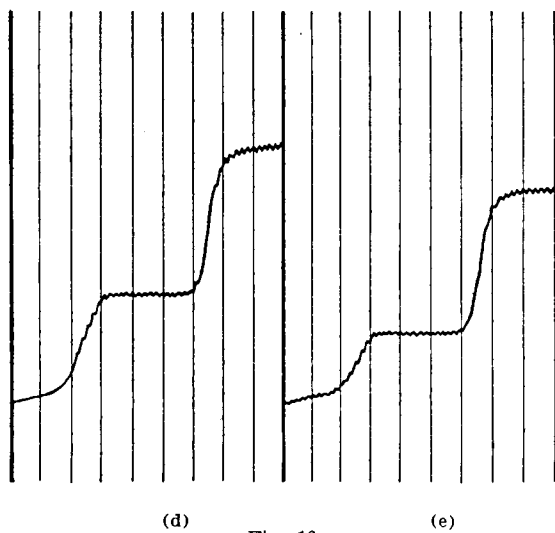
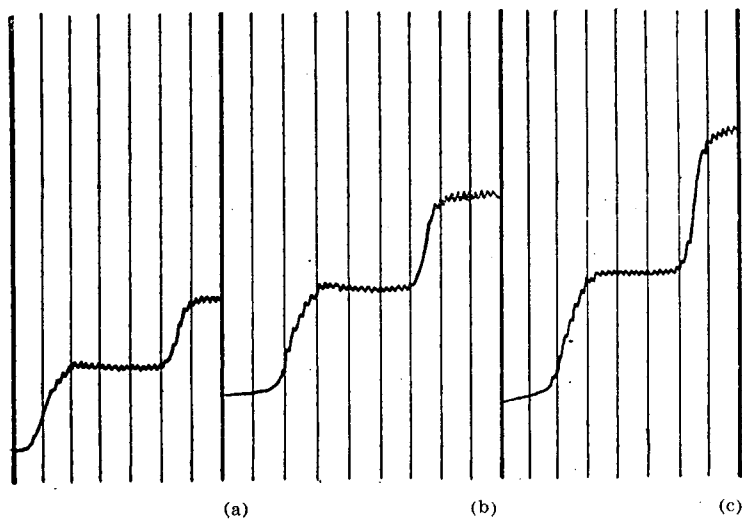


Fig. 16

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos com a primeira e segunda séries de soluções vão indicados nos quadros IX e X, respectivamente.

QUADRO IX

Polarogramas Fig. 15	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corri- gidas	Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)		
a	5	0,25	-0,3	$1/50$	-0,513	18,6	10,1	46,5	1,84	186,0
b	4	0,20	-0,3	$1/30$	-0,517	24,5	17,0	36,5	1,44	182,5
c	3	0,15	-0,3	$1/20$	-0,517	28,0	26,0	28,0	1,08	186,7
d	2	0,10	-0,3	$1/20$	-0,517	19,0	25,8	19,0	0,75	190,0
e	1	0,05	-0,4	$1/10$	-0,513	19,3	50,8	9,7	0,38	194,0
Média									187,8 $\pm$ 0,84%	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se praticamente constante, muito especialmente em meio alcalino. As pequenas variações encontradas em meio ácido podem ser atribuídas à quantidade variável, embora pequena, de álcool introduzida pelo soluto de corante.
- 2.º — Os valores de h/c são constantes dentro de limites razoáveis, especialmente em meio alcalino.
- 3.º — O pH das soluções alcalinas é de 9,25 e o das soluções ácidas é de 4,75, sinal de que a quantidade de álcool é insuficiente para alterar o pH das soluções.
- 4.º — As duas séries de soluções de calibração contêm 0,040 mg. de Cd<sup>2+</sup> por ml.

## QUADRO X

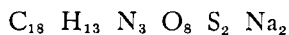
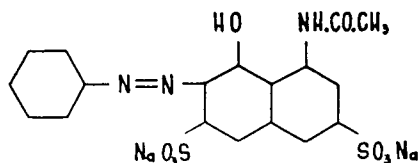
Polarogramas Fig. 16	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corri- didas	Relação das alturas	h/c
						Corante	Ca <sup>2+</sup>	Corante (sens.)		
a	6	0,12	-0,1	1/20	-0,222	15,4	12,6	30,8	1,22	256,7
b	5	0,10	0	1/15	-0,217	18,5	16,6	27,8	1,11	278,0
c	4	0,08	0	1/10	-0,231	20,6	25,0	20,6	0,82	257,5
d	3	0,06	0	1/10	-0,231	16,3	25,0	16,3	0,65	271,7
e	2	0,04	0	1/10	-0,240	10,5	25,0	10,5	0,42	262,5
Média									265,3 ± 1,29 %	

Corantes oxiazóicos.

8 — C. I. N.º 31.

Nome comercial: Vermelho amidonaftol G.

Fórmula:



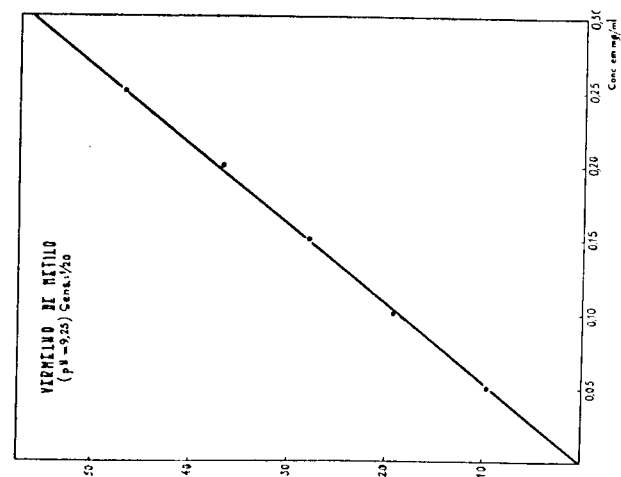
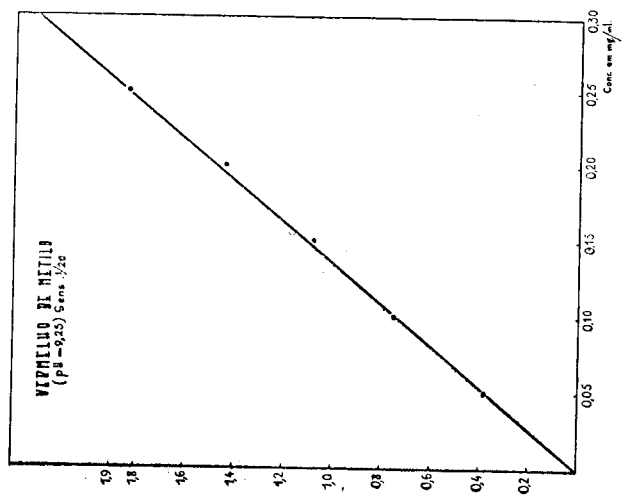


Gráfico 15 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.



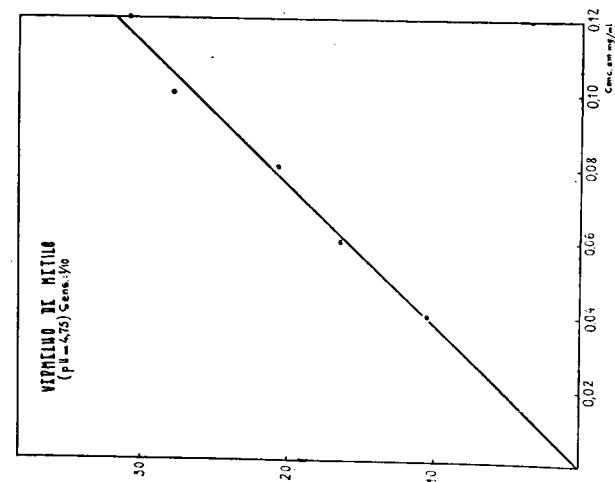


Gráfico 17 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

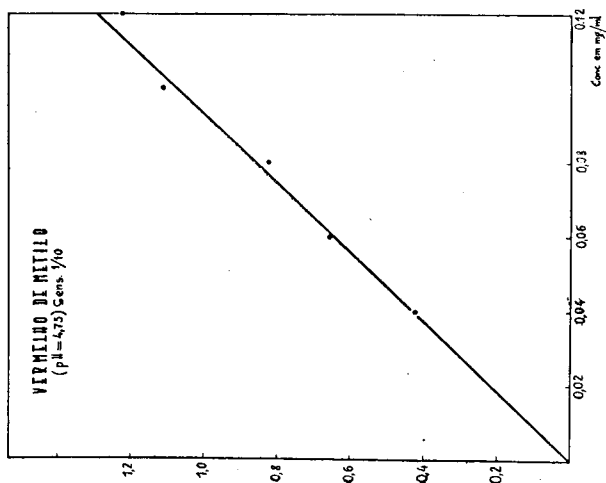


Gráfico 18 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{2+}$  com a concentração.

Nome científico: benzeno - azo - acetilamino - 8 - naftol - 1 -  
- dissulfonato de sódio - 3:6.

Preparação: copulação de cloreto de diazobenzeno com ácido  
acetilamino - 8 - naftol - 1 - dissulfônico - 3:6 em solução alcalina.

Utilização: corante ácido.

Origem: preparado no laboratório.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e se-  
cagem sob vazio até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água  
a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto C	10 »
	Água dest. q. b. para	50 »
b —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Água dest. q. b. para	50 »
c —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto D	10 »
	Água dest. q. b. para	50 »

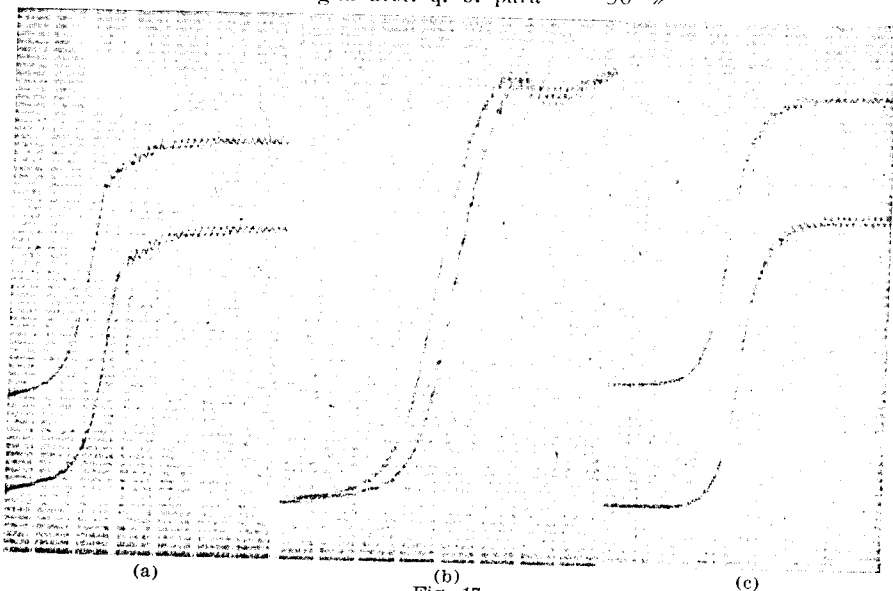


Fig. 17

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 17, (a), (b) e (c), respectivamente. O primeiro e o terceiro foram obtidos à sensibilidade de 1/15 e o segundo à de 1/10. O polarograma (a) foi começado a  $-0,2$  volts, o polarograma (b) a  $-0,4$  volts e o polarograma (c) a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida em qualquer dos casos, só havendo formação de máximos em ClK 0,1 N.

2.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 4,75 & E_{1/2} = -0,423 \text{ V} \\ \text{ClK } 0,1 \text{ N} & E_{1/2} = -0,792 \text{ V} \\ \text{pH} = 9,25 & E_{1/2} = -0,613 \text{ V} \end{array}$$

valores estes que são a média dos obtidos com potenciais crescentes e decrescentes.

3.º — Para ensaios quantitativos em meio alcalino, o padrão interno indicado será  $\text{Cd}^{2+}$ , devido à posição da onda do corante.

### Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	8	ml
Solutos A	10	»
Solutos D	10	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2	»
Água dest. q. b. para	50	»
b — Solutos de corante	6	ml
Solutos A	10	»
Solutos D	10	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1,5	»
Água dest. q. b. para	50	»

c — Sóluto de corante	4	ml
Sóluto A	10	»
Sóluto D	10	»
Sóluto de $\text{Cd}^{2+}$	2	»
Água dest. q. b. para	50	»

d — Sóluto de corante	2	ml
Sóluto A	10	»
Sóluto D	10	»
Sóluto de $\text{Cd}^{2+}$	2	»
Água dest. q. b. para	50	»

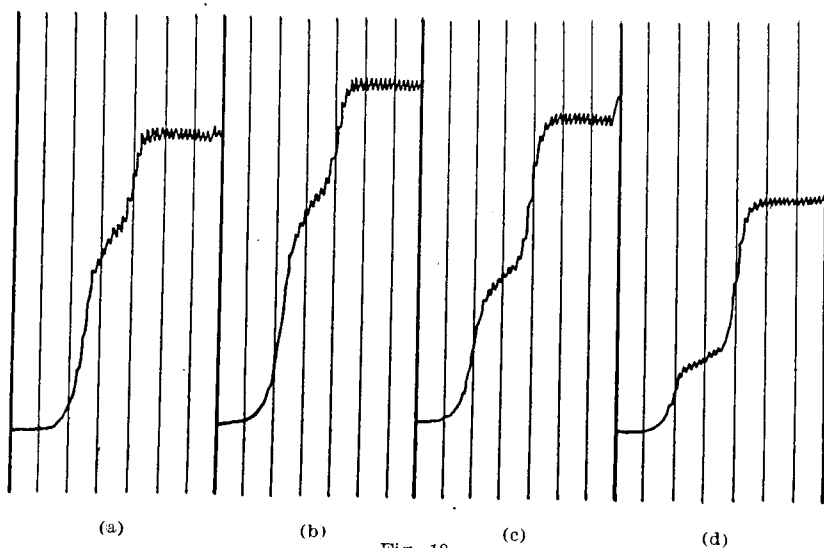


Fig. 18



Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XI.

QUADRO XI

Polarogramas Fig. 48	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Cd <sup>2+</sup> (conc.)		
a	8	0,32	-0,4	1/30	-0,641	33,0	17,5	49,5	17,5	1,88	154,7
b	6	0,24	-0,4	1/20	-0,641	37,3	20,0	37,3	26,6	1,40	155,4
c	4	0,16	-0,4	1/20	-0,637	24,2	26,5	24,2	26,5	0,91	151,3
d	2	0,08	-0,4	1/20	-0,613	11,6	26,9	11,6	26,9	0,43	145,0
Média									151,6 ± 1,14 %		

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se praticamente constante, excepto no último caso, que se pode considerar um valor anormal.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes, dentro dos limites admissíveis de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções é o pH do tampão empregado, ou seja, 9,25.
- 4.º — A concentração de Cd<sup>2+</sup> correspondente aos valores corrigidos é de 0,040 mg/ml.

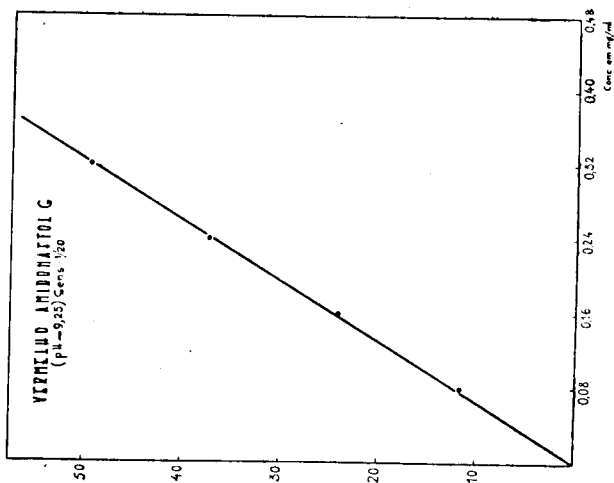


Gráfico 19 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

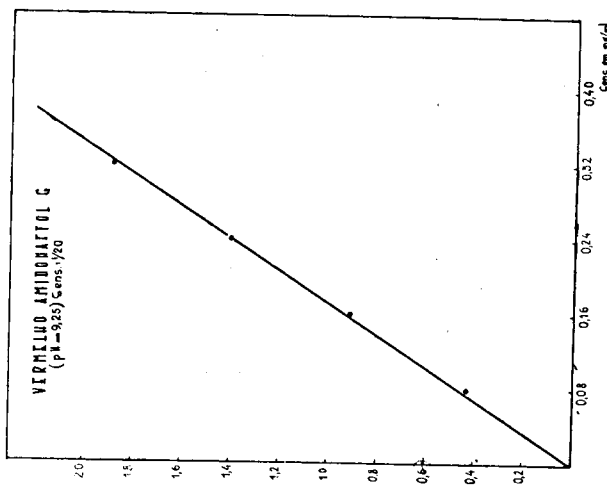
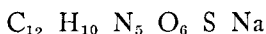
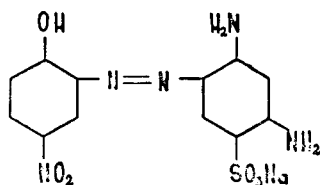


Gráfico 20 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Cd}^{2+}$  com a concentração.

## 9 — C. I. N.º 98.

Nome comercial: *Castanho eriocrómio R.*

Fórmula:



Nome científico: nitro - 5 - hidroxi - 2 - benzeno - azo - dia-  
mino - 2:4 - benzenossulfonato de sódio - 5.

Preparação: copulação de p - nitro - o - aminofenol diazotado  
com ácido m - fenilenodiamina - sulfônico - 4.

Utilização: corante para lã mordentada com crômio.

Origem: INAC.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e se-  
cagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a  
250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	10 »
Soluto C	10 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

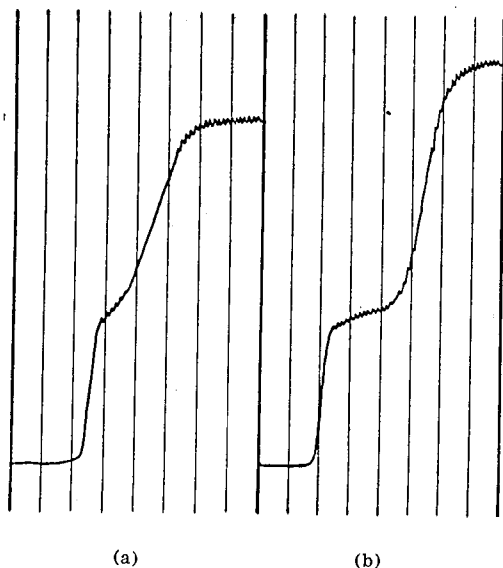


Fig. 19

#### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas duas soluções são os da Fig. 19, (a) e (b), respectivamente. Os polarogramas foram obtidos à sensibilidade de  $1/20$ ; começou-se no primeiro caso a  $-0,1$  volts e, no segundo, a  $-0,4$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a duas ondas, melhor definidas em meio alcalino, a primeira provavelmente devida ao grupo  $-N \equiv N-$  e a segunda ao grupo  $-NO_2$ .
- 2.º — Torna-se necessário adicionar às soluções 50 % de álcool a 70 % para impedir a precipitação do corante pelos electrólitos.
- 3.º — A segunda onda tem uma altura aproximadamente uma vez e meia a da primeira.
- 4.º — Para ensaios quantitativos o meio alcalino é o mais indicado e, devido à posição das ondas, só talvez  $Ni^{2+}$  possa ser usado como padrão interno.

5.º — Os potenciais de onda média são respectivamente:

$$\begin{array}{lll} \text{pH} = 4,65 & E'_{1/2} = -0,348 \text{ V} & E''_{1/2} = -0,663 \text{ V} \\ \text{pH} = 9,15 & E'_{1/2} = -0,607 \text{ V} & E''_{1/2} = -0,950 \text{ V} \end{array}$$

Tentou-se, também, obter um polarograma (não reproduzido) do corante em ClK 0,1 N. Formaram-se de igual modo duas ondas, mas tão irregulares que não se prestam a qualquer medida.

#### Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	5 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	5 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Solutos 1 de $\text{Ni}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Solutos de corante	3 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Solutos de corante	2 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
f — Solutos de corante	1 ml
Solutos B	5 »
Solutos D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

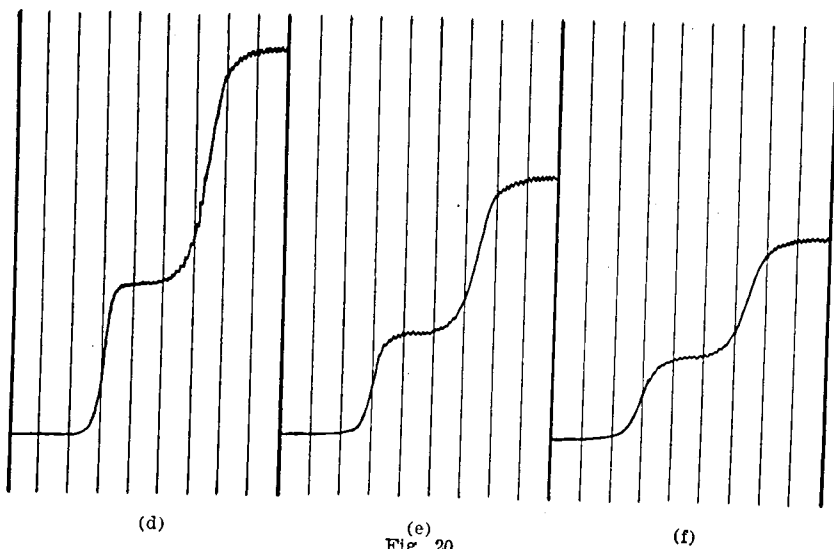
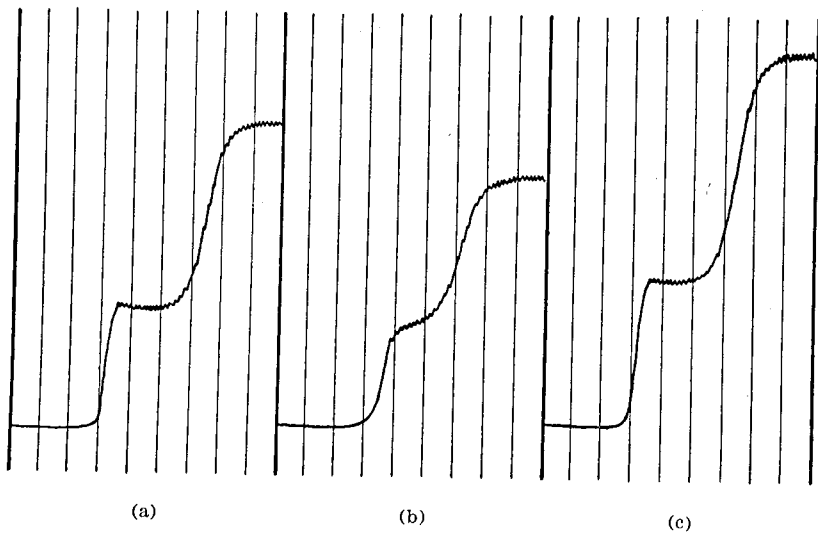


Fig. 20

## Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XII.

QUADRO XII

Polarogramas Fig. 20	Vol. de corant- ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $t_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		$b_2/h_1$	$h_1/c$
						$h_1$	$h_2$	$h_1$ (sens.)	$h_2$ (sens.)		
a	5	0,20	-0,3	$1/30$	$\begin{matrix} -0,617 \\ -0,948 \end{matrix}$	22,6	34,8	33,9	52,2	1,54	169,5
c	4	0,16	-0,3	$1/20$	$\begin{matrix} -0,615 \\ -0,948 \end{matrix}$	27,1	42,0	27,1	42,0	1,55	169,4
d	3	0,12	-0,3	$1/15$	$\begin{matrix} -0,613 \\ -0,950 \end{matrix}$	27,5	42,6	20,6	31,9	1,55	171,7
e	2	0,08	-0,3	$1/15$	$\begin{matrix} -0,607 \\ -0,948 \end{matrix}$	18,4	28,0	13,8	21,0	1,52	172,5
f	1	0,04	-0,3	$1/10$	$\begin{matrix} -0,606 \\ -0,946 \end{matrix}$	14,5	21,0	7,3	10,5	1,44	182,5
Média										$173,1 \pm 0,97 \%$	

## Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se constante para a segunda onda e aumenta muito pouco com a concentração para a primeira.
- 2.º — A concordância dos valores de  $h/c$  é evidente para qualquer das ondas por exame das curvas de calibração; o cálculo efectuado para uma das ondas mostra que a variação é inferior à geralmente permitida.
- 3.º — O pH das soluções é de 9,15.
- 4.º — O polarograma (b) da Fig. 20 tem a mesma composição que (a), mas com adição de  $Ni^{2+}$ . Ao adicionar-se o ião, verificou-se que a cor da solução mudou de castanho para vermelho escuro. A onda de  $Ni^{2+}$  não aparece e, comparando os polarogramas (a) e (b), (este

polarograma foi começado a  $-0,4$  volts e obtido à sensibilidade de  $1/50$ ) vê-se que:

I —  $E'_{1/2}$  passou de  $-0,617$  volts a  $-0,757$  volts e  $h_1$  de  $22,6$  mm a  $30,0$  mm;

II —  $E''_{1/2}$  passou de  $-0,948$  volts a  $-1,018$  volts e  $h_2$  de  $34,8$  mm a  $43,5$  mm.

Isto prova a formação dum complexo entre  $Ni^{2+}$  e o corante, caso que será discutido mais adiante.

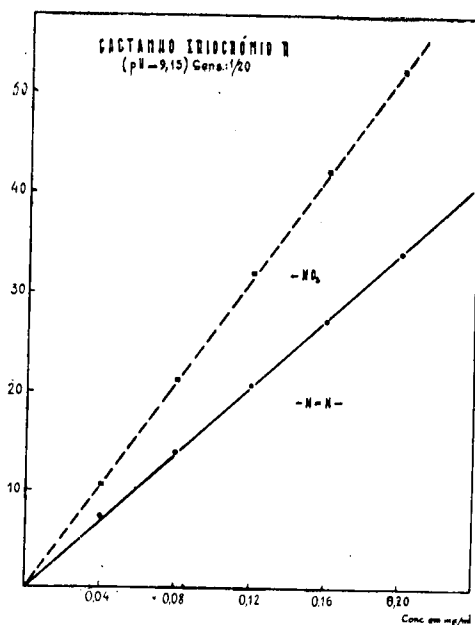


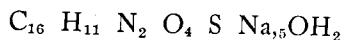
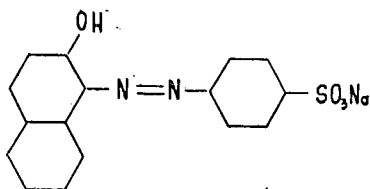
Gráfico 21 — Variação das alturas das ondas de corante (em mm) com a concentração.



10 — C. I. N.º 151.

Nome comercial: *Alaranjado II*.

Fórmula:



Nome científico: naftol - 2 - azo - benzeno - p - sulfonato de sódio.

Preparação: copulação de ácido sulfanílico diazotado com naftol - 2.

Utilização: corante ácido.

Origem: preparado no laboratório.

Purificação: recristalização a partir de solução alcoólica e secagem a 70° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,2500 g. em água e diluição com água até 100 ml.

Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	1 ml
Soluto A	5 »
Soluto C	5 »
Soluto de Cd <sup>2+</sup>	1 »
Água dest. q. b. para	25 »
b — Soluto de corante	1 ml
Soluto A	5 »
Soluto de TI <sup>+</sup>	10 »
Água dest. q. b. para	25 »
c — Soluto de corante	1 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto de Cd <sup>2+</sup>	1 »
Água dest. q. b. para	25 »

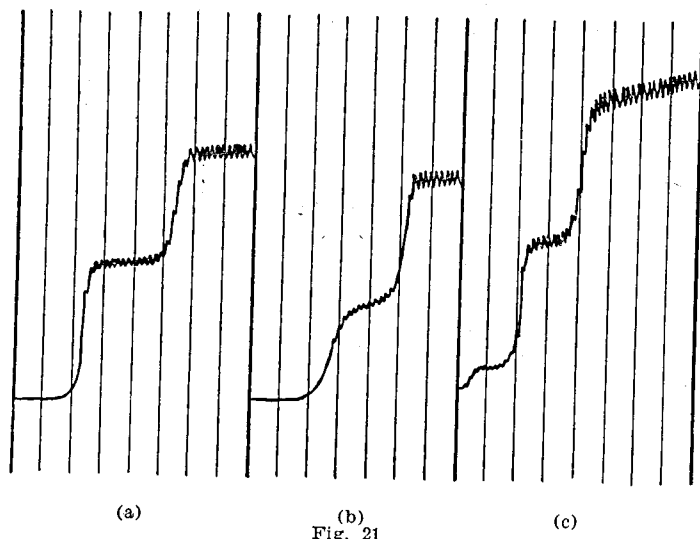


Fig. 21

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 21, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas foram obtidos à sensibilidade de 1/20; começou-se o polarograma (a) a —0,1 volts, o polarograma (b) a —0,2 volts e o polarograma (c) a —0,4 volts. Por se tratar do corante azoico que tem sido mais estudado, todas as soluções de ensaio contêm uma certa quantidade de  $Tl^+$  ou  $Cd^{2+}$ , que servirão como uma segunda referência para a determinação de  $E_{1/2}$ . Nos polarogramas (a) e (c) a primeira onda é a do corante e, no polarograma (b), a segunda. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

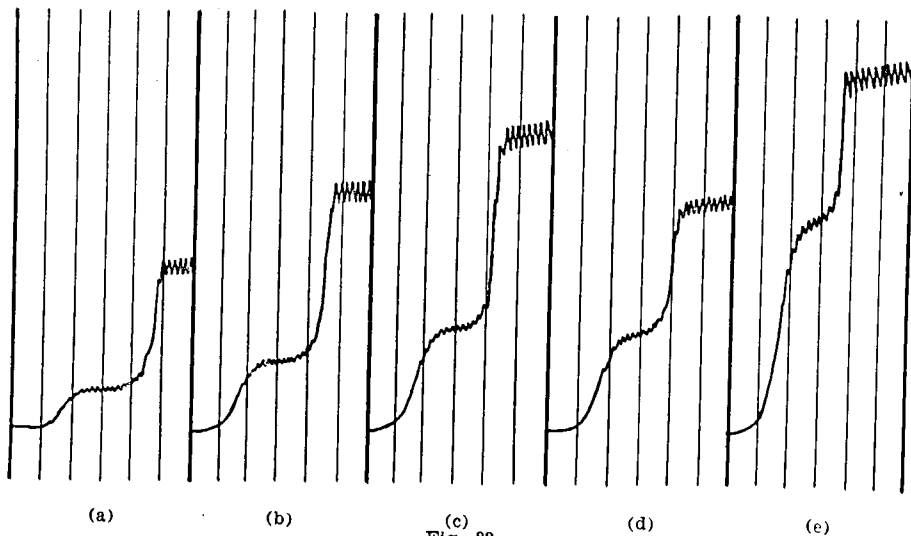
- 1.º — Nas condições de ensaio, o corante dá sempre origem a uma só onda bem definida.
- 2.º — Não se nota qualquer formação de máximos.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,329 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,713 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,606 \text{ V}$

4.º — Qualquer dos meios servirá para ensaios quantitativos.

Soluções de calibração:

a —	Soluto de corante	5 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
b —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
c —	Soluto de corante	3 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
d —	Soluto de corante	2 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
e —	Soluto de corante	1 ml
	Soluto A	10 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »



Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XIII.

QUADRO XIII

Polarogramas Fig. 22	Vol. de corante ml/50nl	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corri- gidas	Relação das alturas	h/c
						Tl <sup>+</sup>	Corante			
a	5	0,25	-0,3	1/50	-0,770	7,5	23,6	59,0	3,15	236,0
b	4	0,20	-0,3	1/30	-0,756	12,0	31,5	47,3	2,63	236,5
c	3	0,15	-0,3	1/20	-0,737	18,0	35,5	35,5	1,97	236,7
d	2	0,10	-0,3	1/20	-0,719	17,0	23,0	23,0	1,35	230,0
e	1	0,05	-0,3	1/10	-0,696	36,5	25,0	12,5	0,68	250,0
Média								237,9 ± 0,92 %		

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média varia no mesmo sentido que a concentração, o que não é de estranhar, pelo facto de as soluções não estarem tamponadas.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites admissíveis de erro experimental.
- 3.º — A concentração de Tl<sup>+</sup> nas soluções é de 0,073 mg/ml.

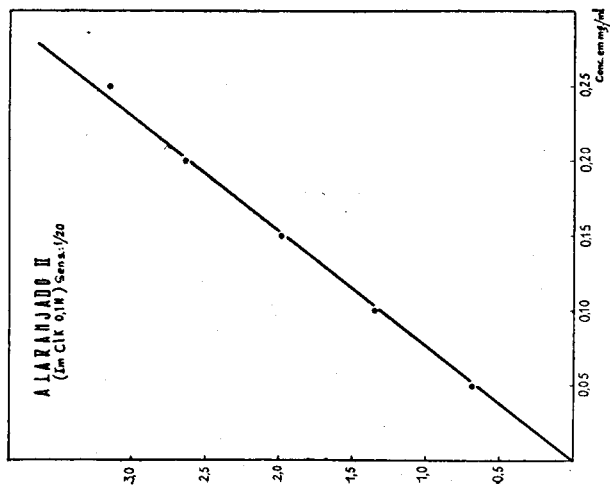


Gráfico 23 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Tl}^+$  com a concentração.

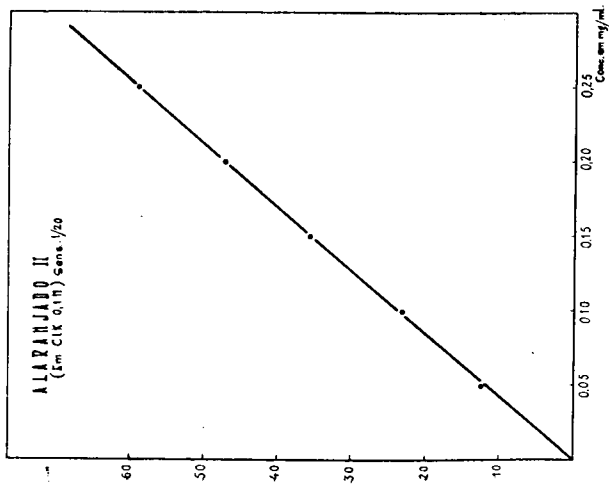
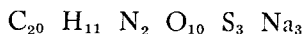
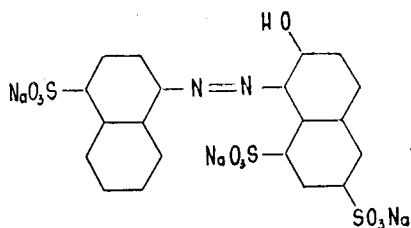


Gráfico 22 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

11 — C. I. N.º 185.

Nome comercial: *Escarlate de naftaleno 4R*.

Fórmula:



Nome científico: naftalenossulfonato de sódio - 4 - azo - naftol - 2 - dissulfonato de sódio - 6:8.

Preparação: copulação de ácido naftilamino - 1 - sulfônico - 4 - diazotado com ácido naftol - 2 - dissulfônico - 6:8.

Utilização: corante ácido.

Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água até 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	5 »
Solutos C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Solutos de corante	2 ml
Solutos B	10 »
Solutos D	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

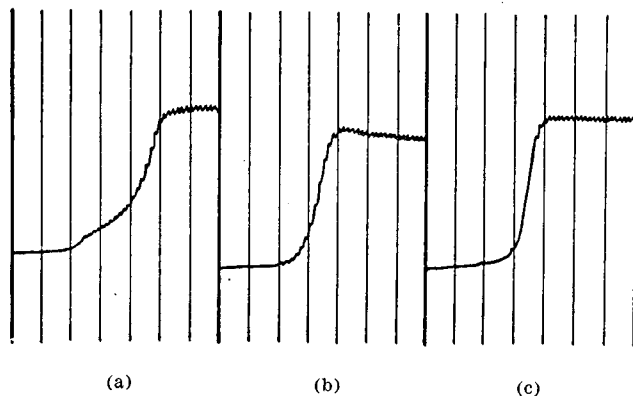


Fig. 23

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 23, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas (a) e (b) foram obtidos à sensibilidade de 1/20 e o polarograma (c) à de 1/10; começou-se o polarograma (a) a 0 volts, o polarograma (b) a  $-0,4$  volts e o polarograma (c) a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo-se à composição das soluções, pode concluir-se que:

1.º — O corante dá uma só onda bem definida, com uma pronunciada tendência para a formação de máximos, em ClK 0,1 N e em meio alcalino, mas em meio ácido dá duas ondas praticamente indistinguíveis.

2.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

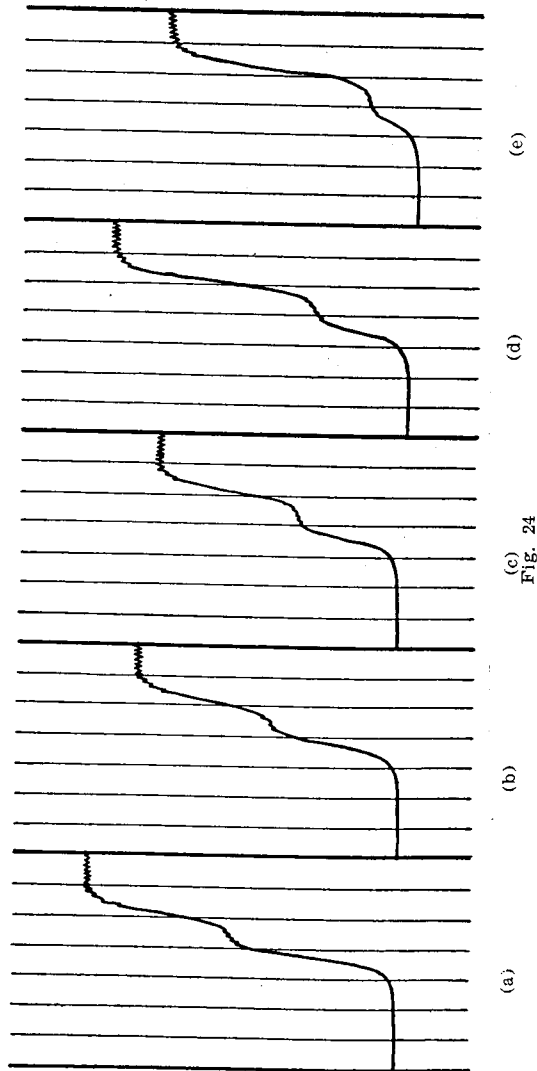
pH = 4,75	$E'_{1/2} = -0,23 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,37 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,731 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,659 \text{ V}$

3.º — Para ensaios quantitativos o melhor meio será o alcalino com  $\text{Cd}^{2+}$  como padrão.

## Soluções de calibração:

a — Soluto de corante	5 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	4 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	3 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Soluto de corante	2 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Soluto de corante	1 ml
Soluto B	10 »
Soluto D	10 »
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »





Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XIV.

QUADRO XIV

Polarogramas Fig. 2A	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E / volts	Alturas das ondas		Alturas corri- gidas	Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>			
a	5	0,20	-0,3	$\frac{1}{20}$	-0,665	28,6	24,5	38,1	1,16	190,5
b	4	0,16	-0,3	$\frac{1}{20}$	-0,665	22,1	22,6	29,4	0,98	183,7
c	3	0,12	-0,3	$\frac{1}{20}$	-0,659	17,5	24,5	23,3	0,71	194,2
d	2	0,08	-0,3	$\frac{1}{15}$	-0,644	15,7	34,6	15,7	0,45	196,3
e	1	0,04	-0,3	$\frac{1}{15}$	-0,633	8,0	34,8	8,0	0,22	200,0
Média									$192,9 \pm 1,09\%$	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média do corante diminui um pouco com a concentração.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes, dentro dos limites admissíveis de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções é o do tampão, isto é, 9,25.
- 4.º — A concentração de Cd<sup>2+</sup> nas soluções é de 0,040 mg/ml.

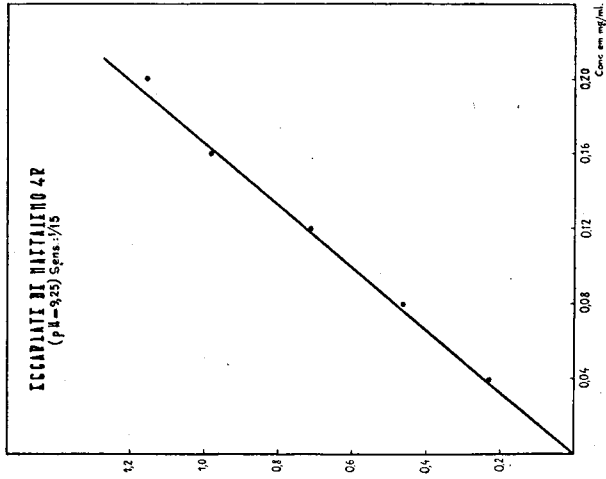


Gráfico 25 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{2+}$  com a concentração.

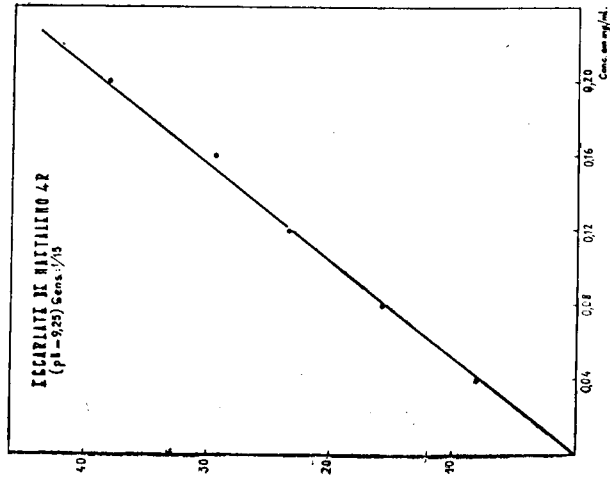


Gráfico 24 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

#### 4 — Corantes biazóicos.

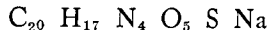
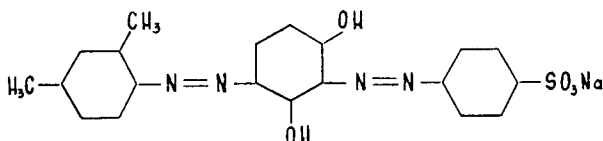
Conforme se fez para os corantes monoazóicos, o trabalho executado sobre cada corante será descrito ordenando os corantes de acordo com a classificação adoptada e, dentro de cada grupo, por ordem crescente de numeração no Colour Index.

##### Corantes ácidos primários.

##### 12 — C. I. N.º 234.

Nome comercial: *Castanho de naftaleno para couro A.*

Fórmula:



Nome científico: dimetil - 2:4 - benzeno - azo - dihidroxi - 2:4 - benzeno - 3 - azo - benzenossulfonato de sódio - 4.

Preparação: copulação de ácido sulfanílico diazotado com resorcinol e o produto copulado com m - xilidina diazotada, todos em proporções equimoleculares.

Utilização: corante ácido, em especial para couro.

Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,2500 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Soluções de ensaio:

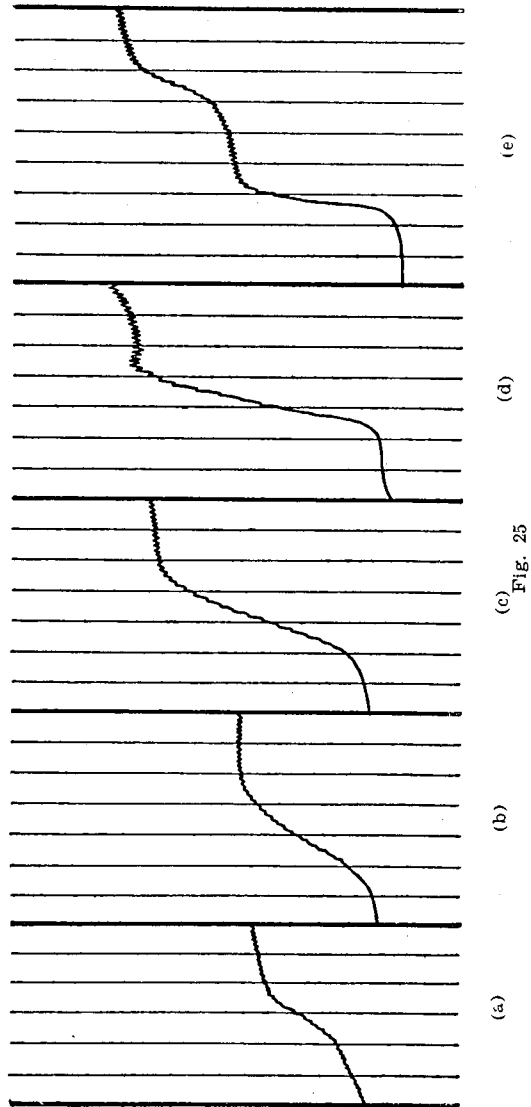
a — Solutos de corante	4 ml
Soluto B	5 »
Soluto C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	4 ml

	Soluto B	10 ml
	Água dest. q. b. para	50 »
c —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto B	5 »
	Água dest. q. b. para	50 »
d —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Água dest. q. b. para	50 »
e —	Soluto de corante	10 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Álcool a 70 % q. b. para	50 »

#### Polarograma e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 25, (a), (b), (c), (d) e (e), respectivamente. Os três primeiros polarogramas foram obtidos à sensibilidade de  $1/5$ , o quarto à de  $1/10$  e o quinto à de  $1/15$ . Começou-se o primeiro polarograma a 0 volts e todos os outros a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida, excepto em meio alcalino hidroalcoólico em que dá origem a duas ondas.
- 2.º — Em meio ácido e em CIK 0,1 N, o corante dá origem a máximos, suprimidos por gelatina.
- 3.º — Comparando os polarogramas (b) e (c), vê-se que a gelatina reduz a corrente de difusão do corante, devendo usar-se a menor quantidade possível.
- 4.º — Em meio alcalino, a gelatina não é eficaz para a supressão de máximos, polarograma (c), mas consegue-se essa supressão sem gelatina pela adição de álcool.



5.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,294 \text{ V}$
CLK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,578 \text{ V}$
	$E_{1/2} = -0,611 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,611 \text{ V}$
pH = 9,15	$E_{1/2} = -0,552 \text{ V}$
	$E'_{1/2} = -0,952 \text{ V}$

6.º — Para ensaios quantitativos, o meio mais indicado é o alcalino, em solução hidroalcoólica, aproveitando-se a primeira onda por ser a melhor definida. Como padrão interno, pela posição das duas ondas se vê que  $\text{Cd}^{2+}$  é o único catião possível de entre os três.

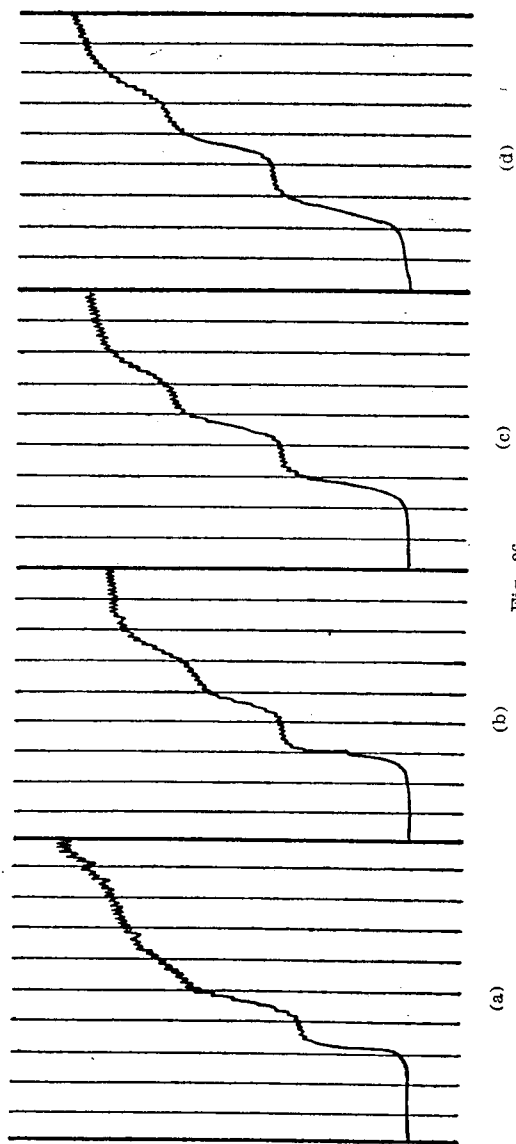
Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	20 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	4 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »

b — Solutos de corante	15 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »

c — Solutos de corante	10 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »

d — Solutos de corante	5 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »





Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XV.

QUADRO XV

Polarogramas Fig. 26	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $\frac{1}{2}$ volts.	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd $^{2+}$	Corante (sens.)	Cd $^{2+}$ (conc.)		
a	20	0,40	-0,3	$\frac{1}{50}$	-0,626	18,0	17,3	45,0	8,7	2,08	112,5
b	15	0,30	-0,3	$\frac{1}{30}$	-0,594	22,3	12,6	33,5	12,6	1,77	111,7
c	10	0,20	-0,3	$\frac{1}{20}$	-0,576	22,3	19,1	22,3	19,1	1,17	111,5
d	5	0,10	-0,3	$\frac{1}{10}$	-0,557	22,3	19,0	11,2	38,0	0,59	112,0
Média									111,9 $\pm$ 0,15 %		

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média da primeira onda do corante decresce com a concentração, o que se pode atribuir à variação da quantidade de álcool nas soluções de ensaio. Os valores do potencial de onda média da segunda onda, não representados no quadro XV, são respectivamente: -0,919; -0,956; -0,956; -0,956. São, portanto, muito menos afectados pela concentração em álcool.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes. Para a segunda onda encontra-se 66,6  $\pm$  4,4 %, mas esta menor precisão não é de estranhar, visto não só a onda não ser tão bem definida, como também, por a sua altura ser menor, maiores serem os erros relativos de medida.

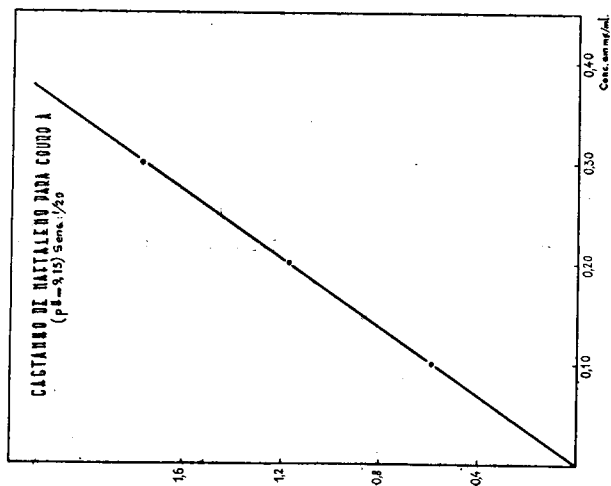


Gráfico 27 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Cd}^{2+}$  com a concentração.

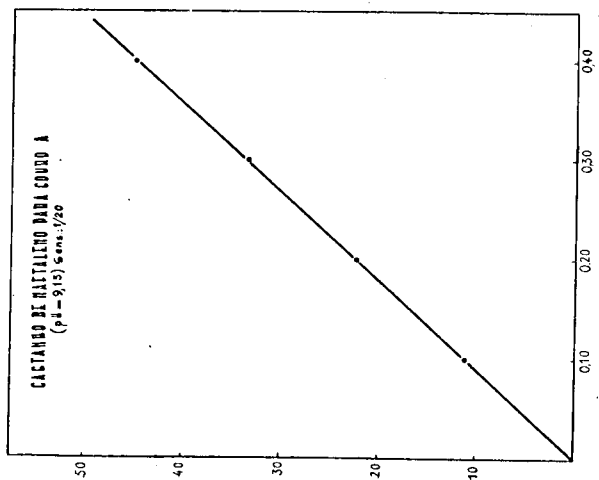


Gráfico 26 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.



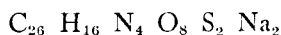
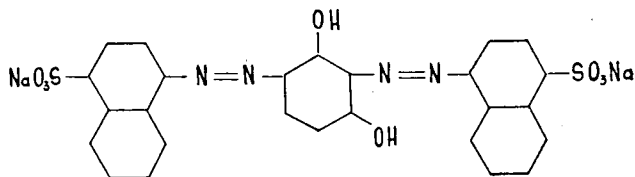
3.º — O pH das soluções, medido com eléctrodo de vidro, é de 9,15.

4.º — A concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  correspondente ao valor corrigido é de 0,040 mg/ml.

13 — C. I. N.º 235.

Nome comercial: *Castanho de naftaleno para couro AD*.

Fórmula:



Nome científico: dihidroxi - 2:4 - benzeno - biazó - 1:3 - bis - naftalenossulfonato de sódio - 4.

Preparação: copulação de duas moléculas de ácido naftilamino - 1 - sulfónico - 4 diazotado com uma molécula de resorcinol.

Utilização: corante ácido, em especial para couro.

Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100º-105º C. até constância de peso.

Solução «stock»: 1 — 0,5000 g. em água e diluição com água a 500 ml.

2 — 0,5000 g. em álcool a 70 % e diluição com álcool a 70 % a 500 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solute 1 de corante	4	ml
Solute B	10	»
Solute C	10	»
Água dest. q. b. para	50	»

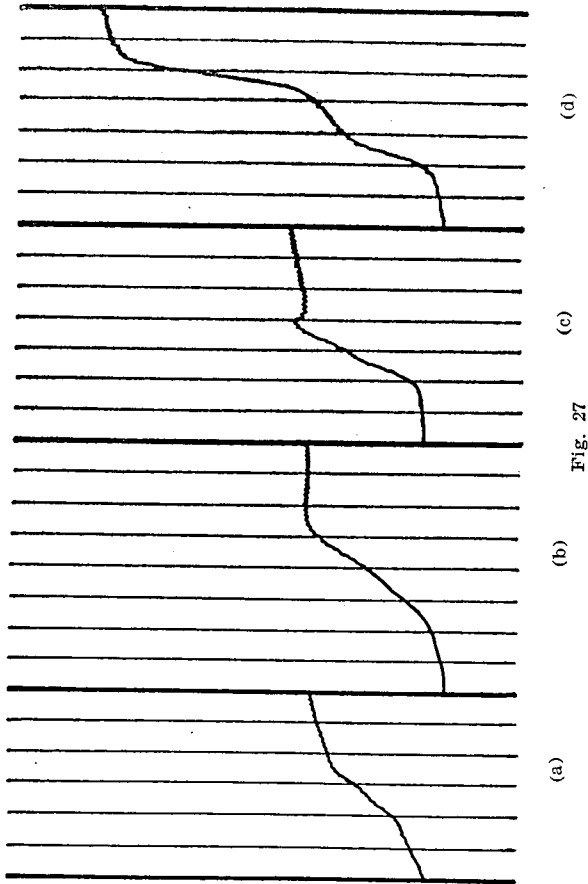


Fig. 27

b — Soluto 1 de corante	4	ml
Soluto B	10	»
Água dest. q. b. para	50	»
c — Soluto 1 de corante	4	ml
Soluto B	10	»
Soluto D	10	»
Água dest. q. b. para	50	»
d — Soluto 2 de corante	5	ml
Soluto A	2,5	»
Soluto B	2,5	»
Soluto D	5	»
Soluto de $\text{Cd}^{2+}$	1	»
Álcool a 70 % q. b. para	50	»

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas quatro soluções são os da Fig. 27, (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Os polarogramas (a) e (d) foram obtidos à sensibilidade de 1/5 e os polarogramas (b) e (c) à de 1/10. Começou-se o polarograma (a) a 0 volts, o polarograma (b) a —0,2 volts e os polarogramas (c) e (d) a —0,3 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

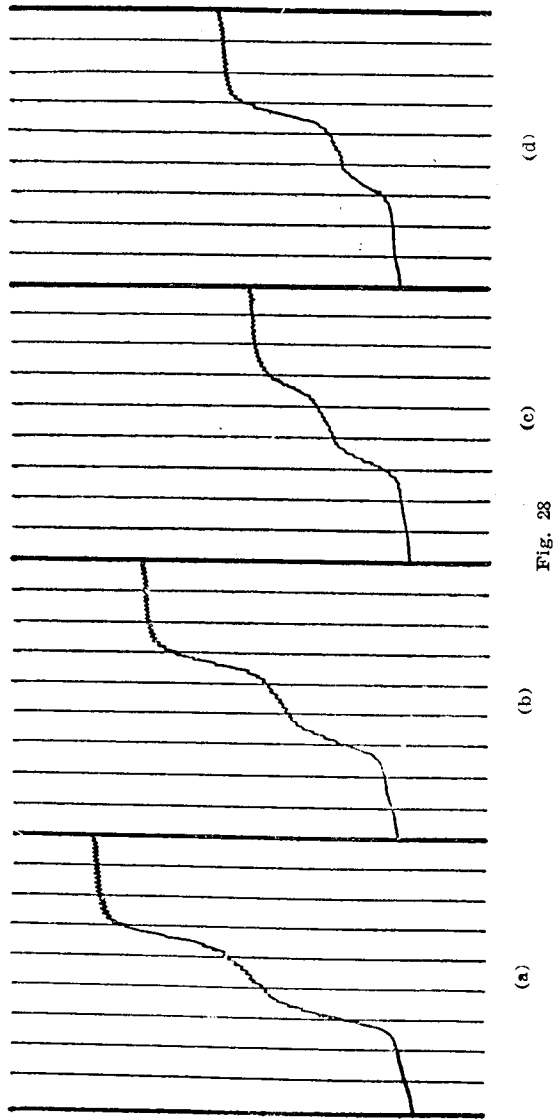
- 1.º — O corante dá origem a duas ondas quase sobrepostas em solução aquosa, mas a uma só onda em meio alcalino alcoólico.
- 2.º — Em meio alcalino aquoso, o corante dá origem a um máximo, apesar da presença de gelatina, máximo esse que desaparece em solução alcoólica, mesmo diminuindo a quantidade de gelatina.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E'_{1/2} = -0,21 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,31 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E'_{1/2} = -0,49 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,65 \text{ V}$
pH = 9,25	$E'_{1/2} = -0,53 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,63 \text{ V}$
pH = 9,15	$E_{1/2} = -0,530 \text{ V}$

- 4.º — Conforme se pode ver pelo polarograma (d),  $\text{Cd}^{2+}$  será um bom padrão interno em meio alcalino e solução alcoólica.

Soluções de calibração:

a — Solutos 2 de corante	15	ml
Solutos A	2,5	»
Solutos B	2,5	»
Solutos D	5	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1	»
Álcool a 70 % q. b. para	50	»
b — Solutos 2 de corante	10	ml
Solutos A	2,5	»
Solutos B	2,5	»
Solutos D	5	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1	»
Álcool a 70 % q. b. para	50	»
c — Solutos 2 de corante	7,5	ml
Solutos A	2,5	»
Solutos B	2,5	»
Solutos D	5	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	0,5	»
Álcool a 70 % q. b. para	50	»
d — Solutos 2 de corante	5	ml
Solutos A	2,5	»
Solutos B	2,5	»
Solutos D	5	»
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1	»
Álcool a 70 % q. b. para	50	»



Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XVI.

QUADRO XVI

Polarogramas Fig. 28	Vol. da corrente ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corrente	$Cd^{2+}$	Corrente (sens.)	$Cd^{2+}$ (conc.)		
a	15	0,30	-0,2	$1/10$	-0,569	21,5	21,5	21,5	21,5	1,00	71,7
b	10	0,20	-0,2	$1/10$	-0,516	14,6	21,2	14,6	21,2	0,68	73,0
c	7,5	0,15	-0,2	$1/10$	-0,530	10,7	10,4	10,7	20,8	0,51	71,3
d	5	0,10	-0,2	$1/10$	-0,531	7,4	18,5	7,4	18,5	0,40	74,0
Média										$72,5 \pm 0,70 \%$	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média varia um pouco com a concentração, mas na razão inversa desta.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes, dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções, medido com eléctrodo de vidro, é de 9,15.
- 4.º — A concentração de  $Cd^{2+}$  correspondente ao valor corrigido é de 0,020 mg/ml.



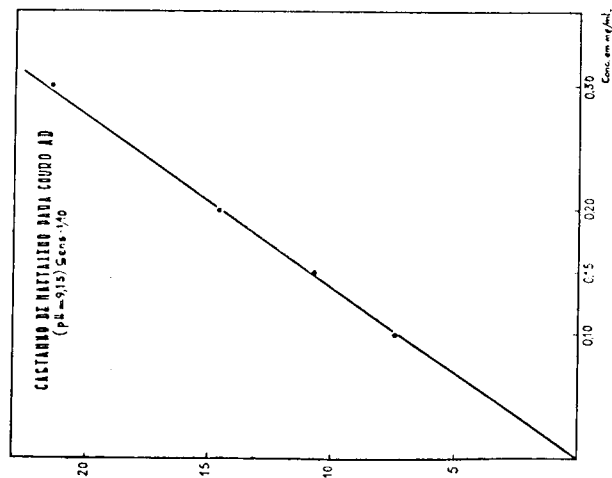


Gráfico 28 — Variação d: altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

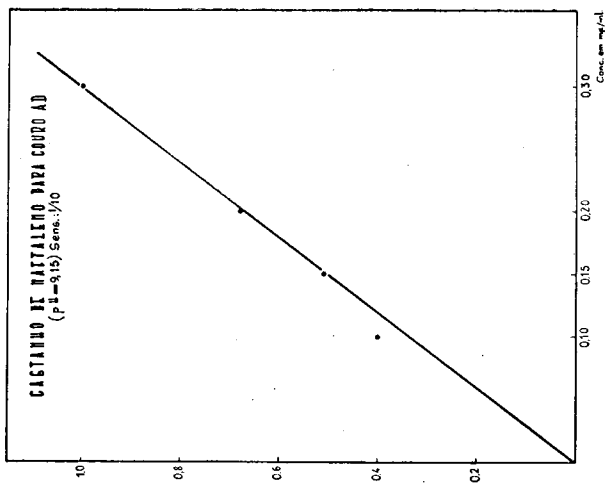


Gráfico 29 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{1/2}$  com a concentração.

**Corantes ácidos secundários.**

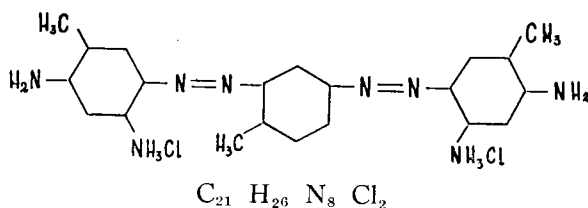
Nenhum corante se estudou pertencente a este grupo.

**Castanho de Bismarck.**

14 — C. I. N.º 332.

Nome comercial: *Castanho de Bismarck*.

Fórmula:



Nome científico: cloreto de metil - 1 - benzeno - 2:4 - biazó - bis - diamino - 2:4 - metil - 5 - benzeno.

Preparação: acção do ácido nitroso sobre a m - toluidenodiamina em solução clorídrica.

Utilização: corante para fibras vegetais mordentadas.

Origem: INAC.

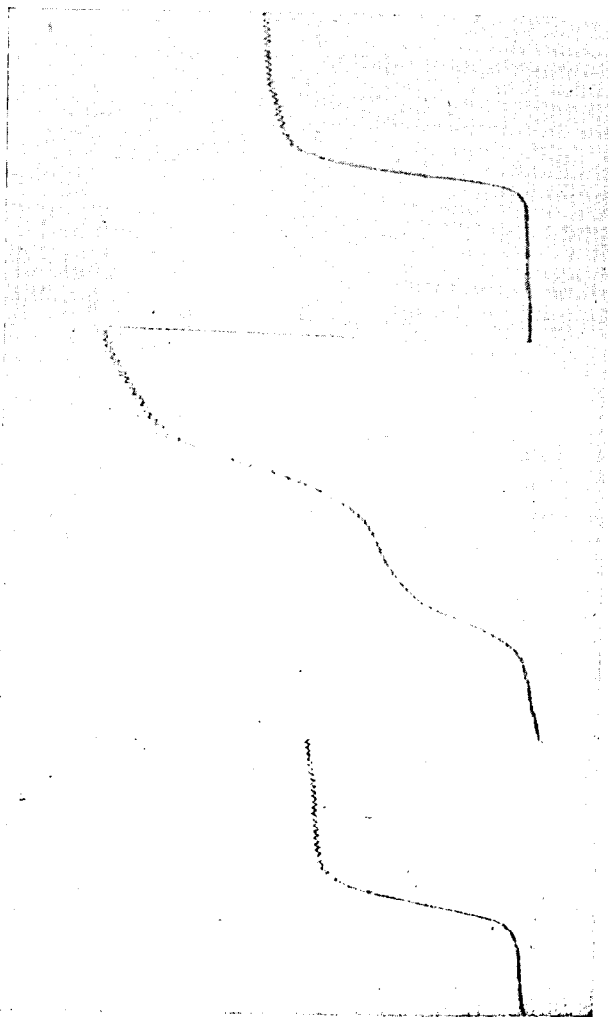
Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

**Soluções de ensaio:**

a — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	5 »
Solutos C	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	4 ml
Solutos B	10 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Soluto de corante	4 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »



(c)

(b)

Fig. 23

(a)

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 29, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas (a) e (c) foram obtidos à sensibilidade de 1/20 e o polarograma (b) à de 1/10. Começaram-se os dois primeiros polarogramas a — 0,1 volts e o terceiro a — 0,3 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida em meio tamponado ácido e alcalino, mas a duas em CIK.
- 2.º — Torna-se necessário adicionar gelatina para suprimir máximos e álcool por questões de solubilidade.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,65	$E_{1/2} = - 0,394 \text{ V}$
CIK 0,1 N	$E'_{1/2} = - 0,407 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = - 0,765 \text{ V}$
pH = 9,15	$E_{1/2} = - 0,706 \text{ V}$

- 4.º — A relação das alturas das duas ondas obtidas em CIK é aproximadamente 1,5.
- 5.º — A onda melhor definida é a que se obtém em meio alcalino. Por esta razão, será este o meio escolhido para ensaios quantitativos e com  $\text{Ni}^{2+}$  como padrão.

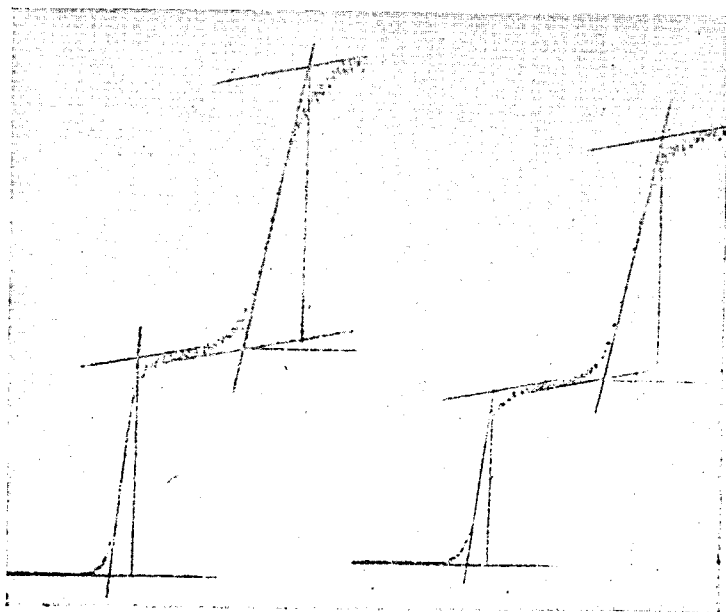
### Soluções de calibração:

a — Soluto de corante	5 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 1 de $\text{Ni}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	4 ml
Soluto B	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 1 de $\text{Ni}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Sóluto de corante	3 ml
Sóluto B	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

d — Sóluto de corante	2 ml
Sóluto B	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »

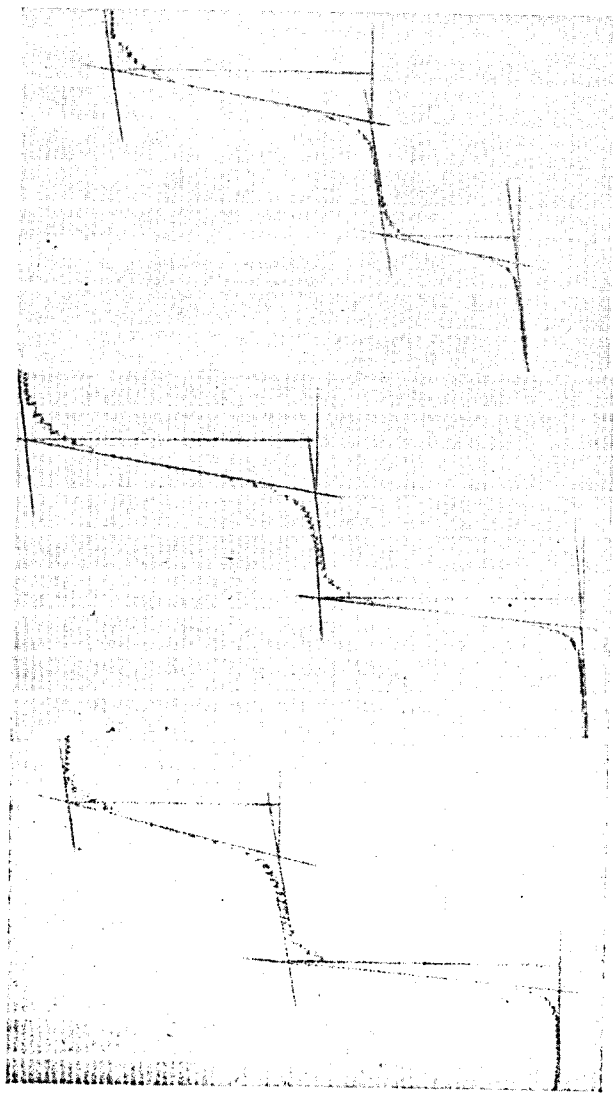
e — Sóluto de corante	1 ml
Sóluto B	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 %	25 »
Água dest. q. b. para	50 »



(a)

(b)

Fig. 30



(c) (d) (e)  
Fig. 30

Resultados obtidos:

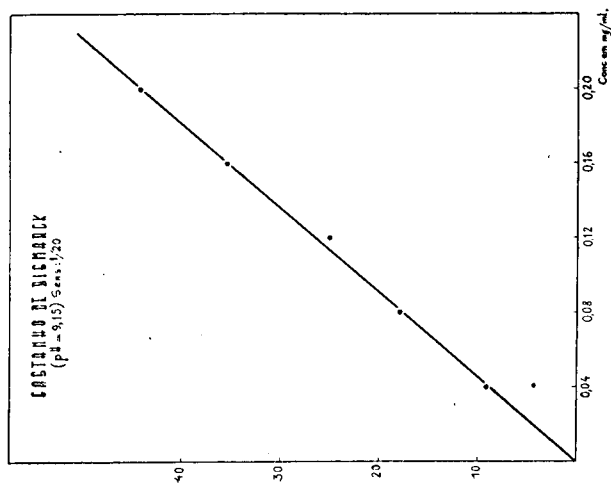
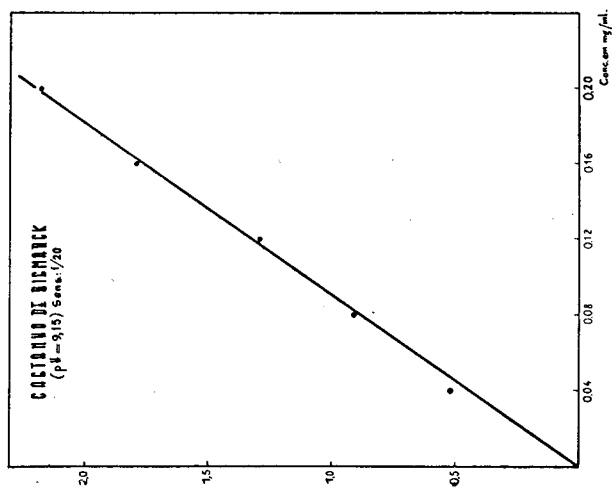
Os resultados obtidos vão indicados no quadro XVII.

QUADRO XVII

Polarogramas Fig. 30	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Ni <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Ni <sup>2+</sup> (conc.)		
a	5	0,20	-0,4	1/30	-0,719	29,5	36,9	44,3	13,6	2,10	221,5
b	4	0,16	-0,4	1/30	-0,715	23,6	33,0	35,4	13,2	1,79	221,3
c	3	0,12	-0,4	1/15	-0,711	36,7	28,6	25,0	28,6	1,29	208,3
d	2	0,08	-0,4	1/10	-0,707	35,7	39,4	17,9	39,4	0,91	223,8
e	1	0,04	-0,4	1/10	-0,707	18,1	35,0	9,1	35,0	0,52	227,5
Média										220,5 $\pm$ 0,98 %	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se praticamente constante.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções é de 9,15, valor obtido com eléctrodo de vidro.
- 4.º — A concentração de Ni<sup>2+</sup> correspondente ao valor corrigido é de 0,017 mg/ml.



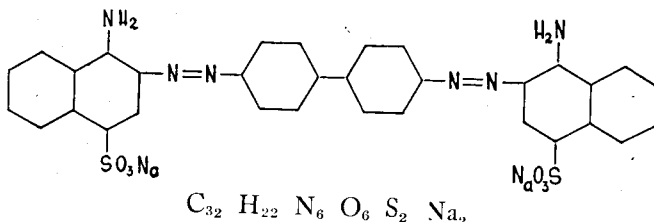


Corantes directos para algodão.

15 — C. I. N.º 370.

Nome comercial: *Vermelho Congo*.

Fórmula:



Nome científico: difenil - biazó - bis - naftilamina - 1 - sulfonato de sódio - 4.

Preparação: copulação duma molécula de benzidina tetrazotada com duas moléculas de ácido naftiónico.

Utilização: corante directo para algodão.

Origem: Société Francolor.

Purificação: purificado pelo segundo método indicado, isto   , precipita  o do ácido sulf  nico livre, dissolu  o em soda cáustica e recristaliza  o do corante, seguida de secagem a 100  -105   C. até constância de peso.

Solu  o «stock»: 0,2500 g. em água e dilui  o com água a 100 ml.

Solu  es de ensaio:

a — Solutos de corante	2 ml
Solutos A	10 »
��gua dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	2 ml
Solutos A	10 »
Solutos D	10 »
��gua dest. q. b. para	50 »
c — Solutos de corante	10 ml
Solutos B	2 »
Solutos D	2 »
��lcool a 70 % q. b. para	50 »

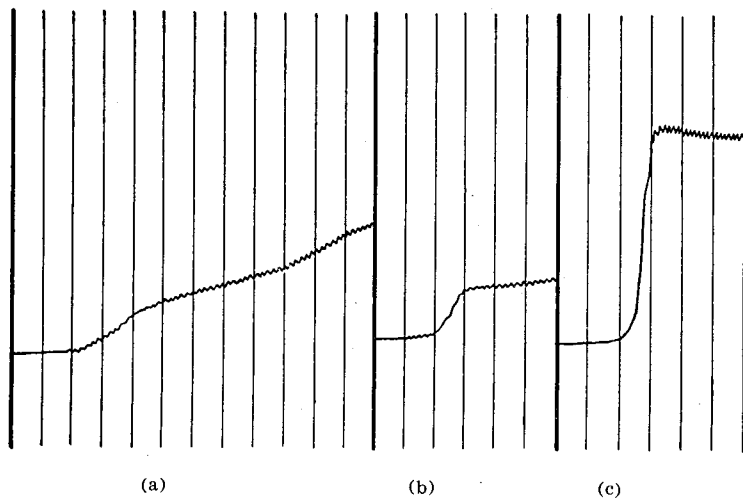


Fig. 31

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 31, (a), (b) e (c), respectivamente. Os dois primeiros polarogramas foram obtidos à sensibilidade de 1/10 e o terceiro à de 1/20. Começou-se o primeiro polarograma a  $-0,3$  volts e os outros dois a  $-0,4$  volts. Tentou, também, obter-se um polarograma do corante em meio ácido, mas não foi possível preparar a solução. O corante é tão sensível ao  $H^+$  que precipita à mais pequena adição de ácido, deixando uma solução incolor. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode-se concluir que:

- 1.º — O corante dá origem a duas ondas mal definidas em ClK, mas a uma só onda bem definida em meio tamponado alcalino.
- 2.º — O corante é tão sensível a electrólitos que, para evitar a sua precipitação, torna-se necessário adicionar álcool.
- 3.º — No terceiro caso forma-se um máximo, por aumento da concentração em corante.

4.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

Cl K 0,1 N	$E'_{1/2} = -0,55 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -1,23 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,652 \text{ V}$
pH = 9,15	$E_{1/2} = -0,685 \text{ V}$

5.º — O meio mais aconselhável para ensaios quantitativos será o alcalino, em solução hidroalcoólica.

6.º — Atendendo à posição da onda do corante, o padrão indicado será  $\text{Cd}^{2+}$ .

Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	6 ml
Solutos A	4 »
Solutos D	4 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	5 ml
Solutos A	4 »
Solutos D	4 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	2 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »
c — Solução <i>b</i>	20 ml
Álcool a 70 % q. b. para	25 »
d — Solução <i>a</i>	25 ml
Solutos A	2 »
Solutos D	2 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »
e — Solução <i>d</i>	30 ml
Solutos A	2 »
Solutos D	2 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Álcool a 70 % q. b. para	50 »

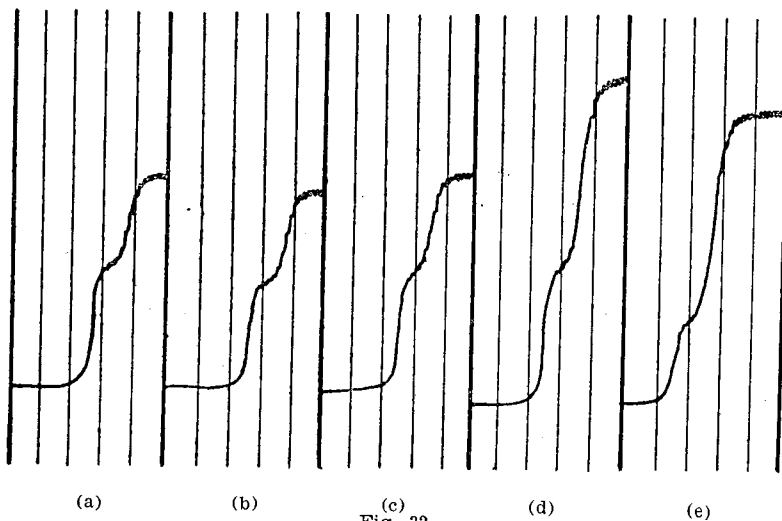


Fig. 32

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XVIII.

### QUADRO XVIII

Polarogramas Fig. 32	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts.	Altura das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Cd <sup>2+</sup> (conc.)		
a	6	0,30	-0,4	1/20	-0,659	20,3	15,5	40,6	15,5	1,31	135,3
b	5	0,25	-0,4	1/20	-0,657	17,4	15,4	34,8	15,4	1,13	129,2
c	4	0,20	-0,4	1/15	-0,654	19,2	16,4	28,5	20,5	0,93	142,5
d	3	0,15	-0,4	1/10	-0,656	21,6	31,5	21,6	31,5	0,69	144,0
e	1,8	0,09	-0,4	1/10	-0,650	12,9	34,4	12,9	31,3	0,41	143,3
Média										140,9 ± 0,91 %	

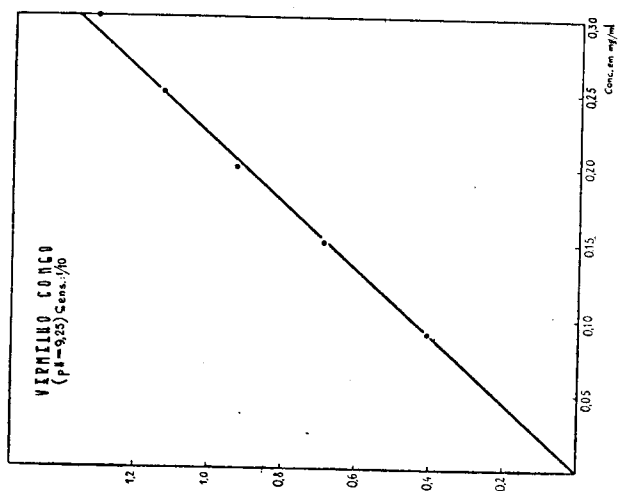


Gráfico 32 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

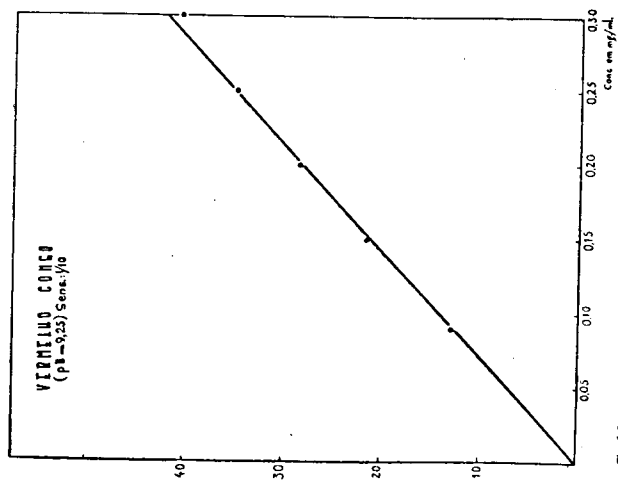


Gráfico 33 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Cd}^{2+}$  com a concentração.

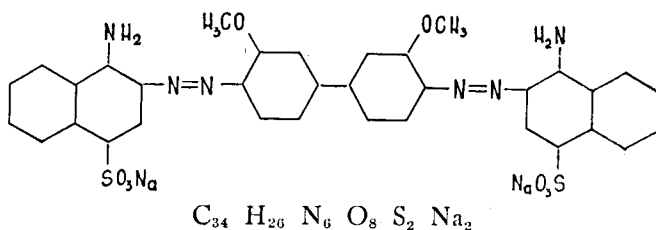
## Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se praticamente constante.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O valor do pH das soluções é de 9,15, medido com eléctrodo de vidro.
- 4.º — A concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  correspondente ao valor corrigido é de 0,040 mg/ml.

16 — C. I. N.º 495.

Nome comercial: *Benzopurpurina 10B*.

## Fórmula:



Nome científico: dimetoxi - 3:3' - difenil - 4:4' - biazó - bis - naftilamina - 1 - sulfonato de sódio - 4.

Preparação: copulação duma molécula de dianisidina tetrazotada com duas moléculas de ácido naftiónico em meio alcalino.

Utilização: corante directo para algodão.

Origem: preparado no laboratório.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

## Soluções de ensaio:

a — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

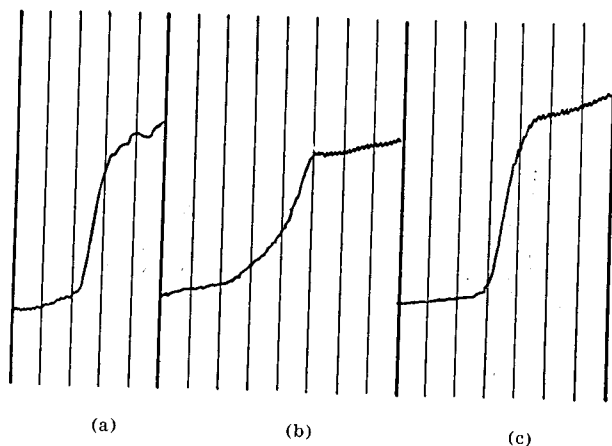


Fig. 33

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 33, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas foram todos obtidos à sensibilidade de 1/5. Começou-se o primeiro polarograma a 0 volts e os outros dois a  $-0,3$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá uma só onda bem definida em meio alcalino. Em meio ácido há formação de máximos e, em ClK, a forma da onda leva a crer na existência de duas ondas sobrepostas e indistinguíveis.

2.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,27 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,72 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,66 \text{ V}$

3.º — O meio mais aconselhável para ensaios quantitativos é o alcalino, com  $\text{Tl}^+$  como padrão.

Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	2 ml
Solutos B	4 »
Solutos D	4 »
Solutos de $\text{Tl}^+$	5 »
Álcool a 70 %	35 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Solutos de corante	1,5 ml
Solutos B	4 »
Solutos D	4 »
Solutos de $\text{Tl}^+$	5 »
Álcool a 70 %	35 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Solutos de corante	1 ml
Solutos B	4 »
Solutos D	4 »
Solutos de $\text{Tl}^+$	4,5 »
Álcool a 70 %	35 »
Água dest. q. b. para	50 »

d — Solutos c	25 ml
Solutos B	2 »
Solutos D	2 »
Solutos de $\text{Tl}^+$	2 »
Álcool a 70 %	17,5 »
Água dest. q. b. para	50 »



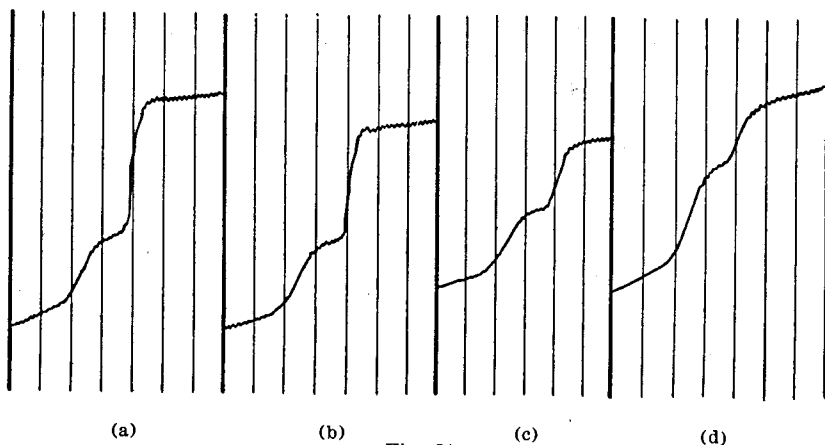


Fig. 34

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XIX.

### QUADRO XIX

Polarogramas Fig. 34	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts.	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Tl <sup>+</sup>	Corante	Tl <sup>+</sup> (conc.)	Corante (sens.)		
a	2	0,08	-0,2	1/5	-0,603	10,7	23,3	10,7	23,3	2,18	291,3
b	1,5	0,06	-0,2	1/5	-0,603	11,0	17,9	11,0	17,9	1,63	296,7
c	1	0,04	-0,2	1/5	-0,603	9,6	11,6	10,7	11,6	1,08	290,0
d	0,5	0,02	-0,2	1/3	-0,603	15,5	9,4	17,3	5,7	0,55	285,0
Média									290,8 ± 0,56 %		

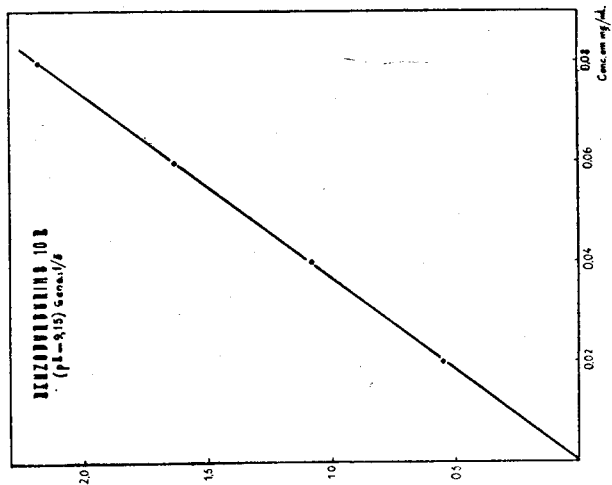


Gráfico 34 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

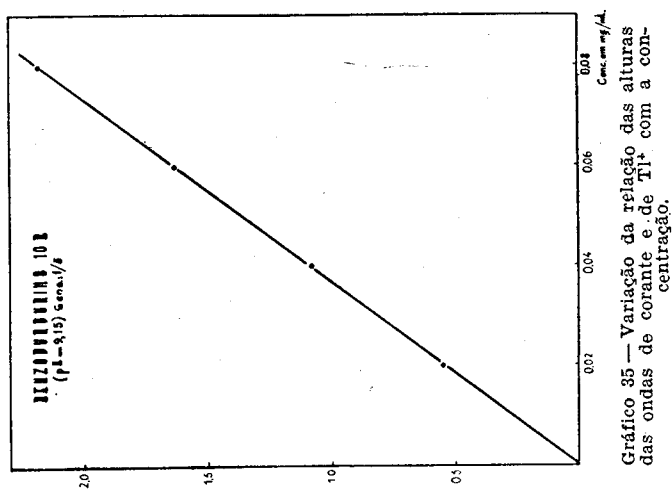


Gráfico 35 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Ti^{+}$  com a concentração.

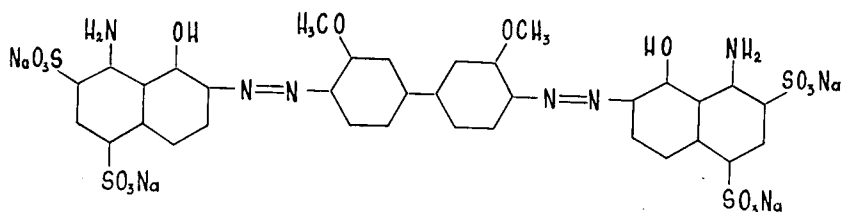
## Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se constante com a concentração, pequena neste caso devido à pequena solubilidade do corante em presença de electrólitos.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O valor do pH das soluções, medido com o eléctrodo de vidro, é de 9,15.
- 4.º — A concentração de  $\text{TI}^+$  correspondente ao valor corrigido é de 0,018 mg/ml.

17 — C. I. N.º 518.

Nome comercial: *Azul celeste clorazol FF*.

Fórmula:



Nome científico: dimetoxi - 3:3' - difenil - 4:4' - biazol - bis - amino - 8 - naftol - 1 - dissulfonato de sódio - 5:7.

Preparação: copulação duma molécula de dianisidina tetrazotada com duas moléculas de ácido amino - 1 - naftol - 8 - dissulfónico - 2:4 em meio alcalino.

Utilização: corante directo para algodão.

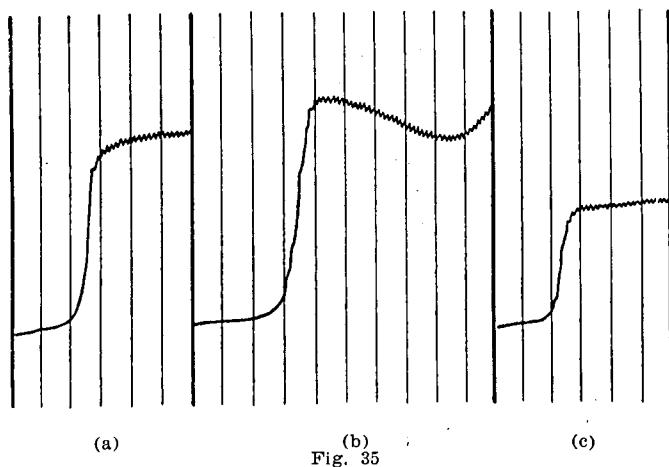
Origem: preparado no laboratório.

Purificação: em virtude do corante ser praticamente insolúvel em álcool absoluto, usou-se o terceiro método, ou seja, precipitação do corante em solução aquosa com acetato de sódio e extracção deste com álcool absoluto; secagem a 115°-120° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

## Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto A	5 »
Soluto C	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
b — Soluto de corante	2 ml
Soluto A	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
c — Soluto de corante	1 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	25 »



Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 35, (a), (b) e (c), respectivamente. Foram todos três obtidos à sensibilidade de 1/10. Começou-se o polarograma (a) a —0,1 volts, o polarograma (b) a —0,3 volts e o polarograma (c) a —0,4 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda, bem definida em meio ácido e meio alcalino, mas com formação dum máximo em ClK.

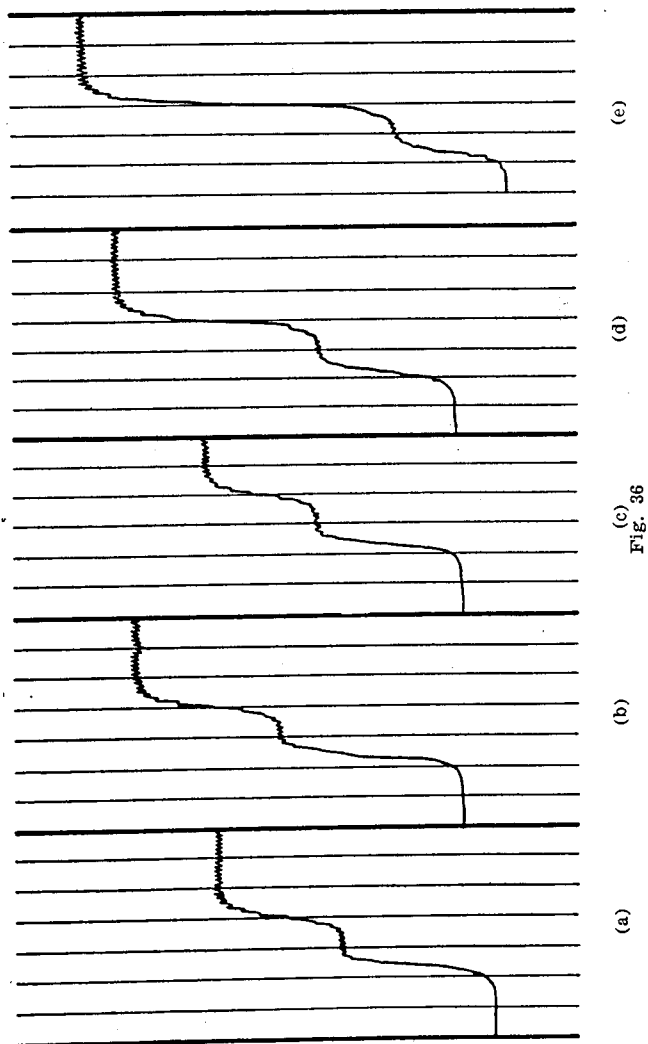
2.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,333 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E_{1/2} = -0,63 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,618 \text{ V}$

3.º — Para ensaios quantitativos, o meio alcalino será o mais aconselhável com  $\text{Cd}^{2+}$  como padrão.

Soluções de calibração:

a — Solutos de corante	20 ml
Solutos A	20 »
Solutos D	20 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	5 »
Água dest. q. b. para	100 »
b — Solução a	40 ml
Solutos A	2 »
Solutos D	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Solução a	30 ml
Solutos A	4 »
Solutos D	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Solução b	25 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Solução d	25 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Solutos de $\text{Cd}^{2+}$	1 »
Água dest. q. b. para	50 »



## Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XX.

QUADRO XX

Polarogramas Fig. 86	Vol. de corant+ ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Cd <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Cd <sup>2+</sup> (conc.)		
a	10	0,40	-0,4	1/30	-0,644	27,7	23,0	41,6	18,4	1,51	104,0
b	8	0,32	-0,4	1/20	-0,643	33,0	27,4	33,0	27,4	1,20	103,1
c	6	0,24	-0,4	1/20	-0,643	25,5	20,7	25,5	27,6	0,93	106,3
d	4	0,16	-0,4	1/15	-0,644	24,6	37,2	16,4	37,2	0,59	102,5
e	2	0,08	-0,4	1/10	-0,643	19,2	55,5	9,6	55,5	0,34	120,0
Média										107,2 ± 2,14 %	

## Observações:

- 1.º — O potencial de onda média mantém-se constante com a concentração.
- 2.º — Os valores de h/c são aparentemente pouco concordes, mas só o último valor é que se afasta dos restantes, pois para os quatro primeiros obtém-se 104,0 ± 0,56 %.
- 3.º — O pH das soluções é do tampão, ou seja, 9,25.
- 4.º — A concentração de Cd<sup>2+</sup> correspondente ao valor corrigido é de 0,040 mg/ml.

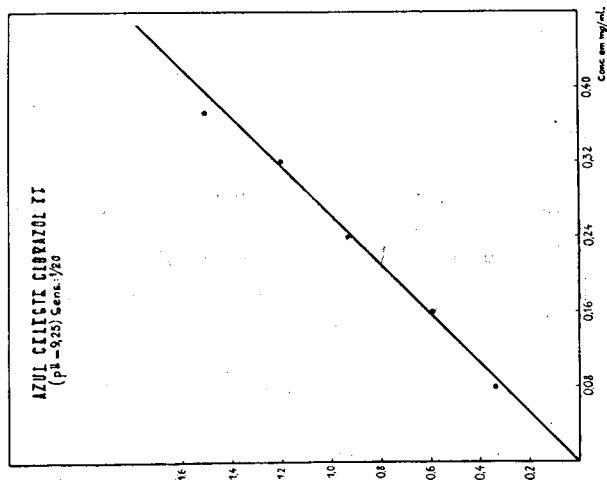


Gráfico 37 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Cd^{2+}$  com a concentração.

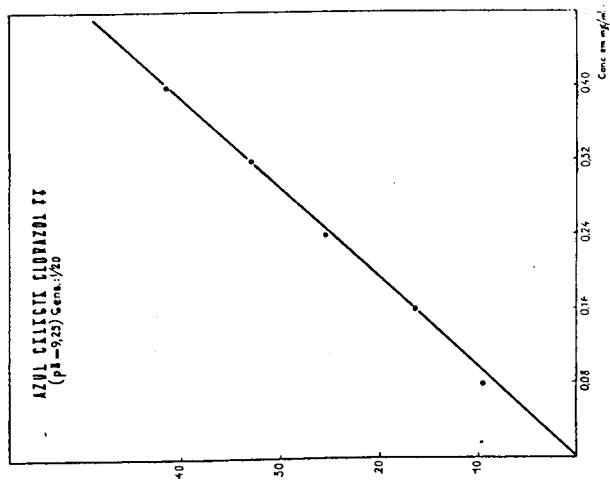


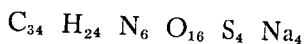
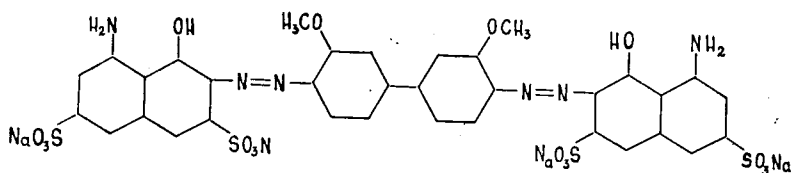
Gráfico 36 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.



18 — C. I. N.º 520.

Nome comercial: *Azul celeste diamina A.*

Fórmula:



Nome científico: dimetoxi - 3:3' - difenil - 4:4' - biazó - bis - amino - 8 - naftol - 1 - dissulfonato de sódio - 3:6.

Preparação: copulação de dianisidina tetrazotada com duas moléculas de ácido H em meio alcalino.

Utilização: corante directo para algodão.

Origem: preparado no laboratório.

Purificação: visto o corante ser praticamente insolúvel em álcool absoluto, foi purificado pelo terceiro método e seco a 115°-120° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,4000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Solutos de corante	4 ml
Solutos A	5 »
Solutos C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Solutos de corante	4 ml
Solutos A	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Solutos de corante	4 ml
Solutos A	10 »
Solutos D	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

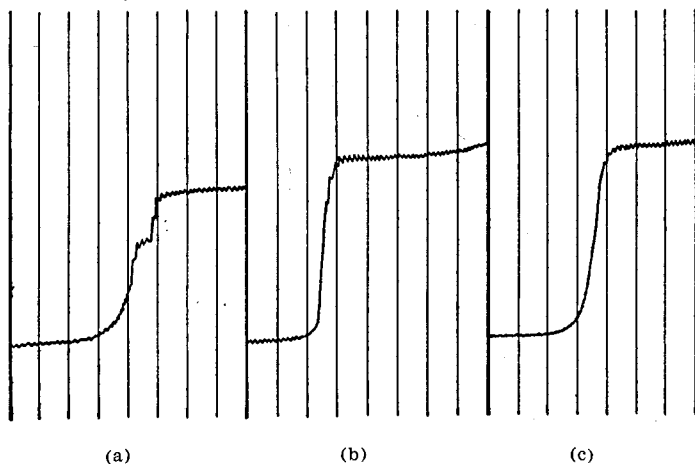


Fig. 37

#### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 37, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas foram obtidos à sensibilidade de 1/10. Começou-se o polarograma (a) a 0 volts, o polarograma (b) a  $-0,6$  volts e o polarograma (c) a  $-0,4$  volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode concluir-se que:

- 1.º — O polarograma dá origem a uma só onda bem definida em ClK e em tampão alcalino, mas a duas em tampão ácido.
- 2.º — Em nenhum caso se verifica formação de máximos.
- 3.º — A relação das alturas das duas ondas obtidas em tampão ácido é, aproximadamente, 1:2.
- 4.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

$\text{pH} = 4,75$	$E'_{1/2} = -0,40 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,49 \text{ V}$
$\text{ClK } 0,1 \text{ N}$	$E_{1/2} = -0,84 \text{ V}$
$\text{pH} = 9,25$	$E_{1/2} = -0,752 \text{ V}$

- 5.º — Para ensaios quantitativos, o melhor meio será o alcalino e o melhor padrão será  $\text{Tl}^+$ .

## Soluções de calibração:

a —	Soluto de corante	10 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
b —	Soluto de corante	8 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
c —	Soluto de corante	6 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Soluto de $Tl^+$	20 »
	Água dest. q. b. para	50 »
d —	Soluto de corante	4 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Soluto de $Tl^+$	10 »
	Água dest. q. b. para	50 »
e —	Soluto de corante	2 ml
	Soluto A	5 »
	Soluto D	5 »
	Soluto de $Tl^+$	10 »
	Água dest. q. b. para	50 »

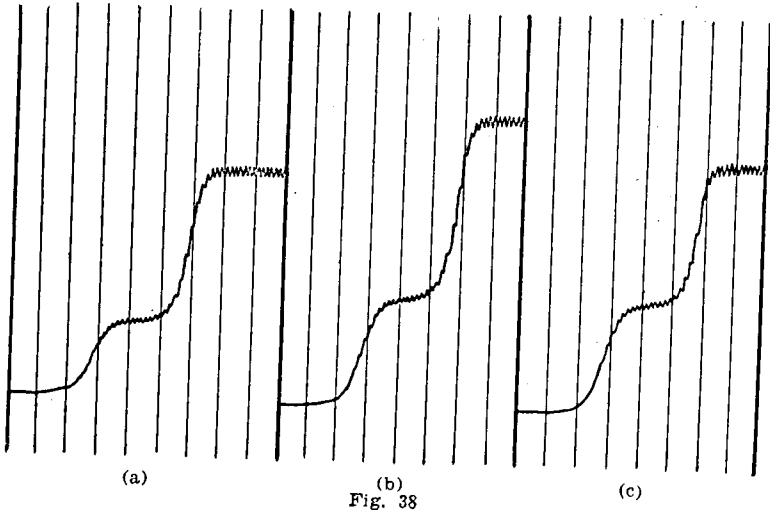
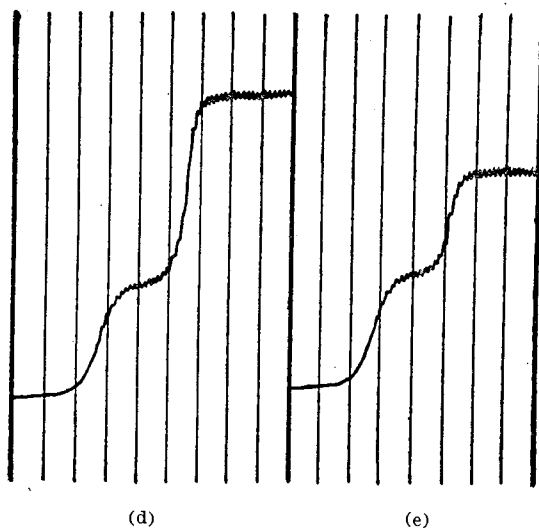


Fig. 38



Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XXI.

QUADRO XXI

Polarogramas Fig. 38	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Tl <sup>+</sup>	Corante	Tl <sup>+</sup>	Corante (sens.)		
a	10	0,320	-0,2	1/30	-0,785	12,6	27,1	12,6	40,6	2,15	126,9
b	8	0,256	-0,2	1/20	-0,781	18,6	32,7	18,6	32,7	1,75	127,7
c	6	0,192	-0,2	1/20	-0,778	18,6	25,0	18,6	25,0	1,34	130,2
d	4	0,128	-0,2	1/10	-0,767	18,6	32,9	37,2	16,5	0,88	128,9
e	2	0,064	-0,2	1/10	-0,730	18,6	17,4	37,2	8,7	0,46	135,9
Média									129,9 ± 0,86 %		

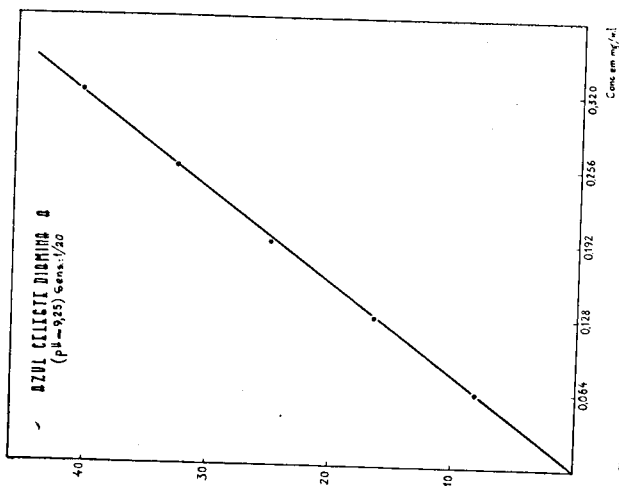


Gráfico 38 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

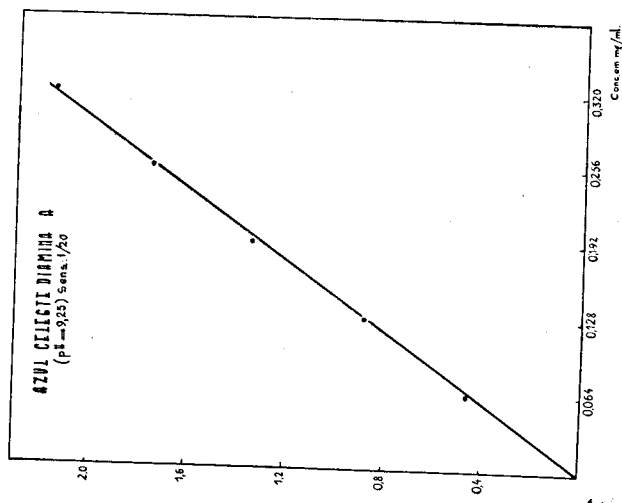


Gráfico 39 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Ti}^+$  com a concentração.

### Observações:

- 1.º — O potencial de onda média diminui um pouco com a concentração.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites de erro experimental.
- 3.º — O pH das soluções é o do tampão, ou seja, 9,25.
- 4.º — A concentração de  $Tl^+$  correspondente ao valor corrigido é de 0,073 mg/ml.

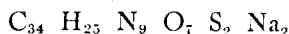
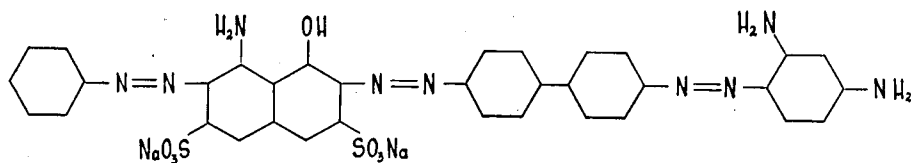
### 5 — Corantes triazoicos.

Deste grupo de corantes, só um foi estudado.

19 — C. I. N.º 581.

Nome comercial: *Negro fórmico C.*

Fórmula:



Nome científico: benzeno - azo - amino - 1 - naftol - 8 - dissulfonato de sódio - 3:6 - 7 - azo - 4 - difenil - 4' - azo - diamino - 2:4 - benzeno.

Preparação: copulação duma molécula de benzidina tetrazotada com ácido H, copulação deste produto com cloreto de diazobenzeno e copulação do produto com m - fenilenodiamina.

Utilização: corante directo para algodão.

Origem: INAC.

Purificação: cristalização a partir de solução alcoólica, seguida de cristalização a partir de solução em acetona; secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,2500 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	5 »
Soluto C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	10 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

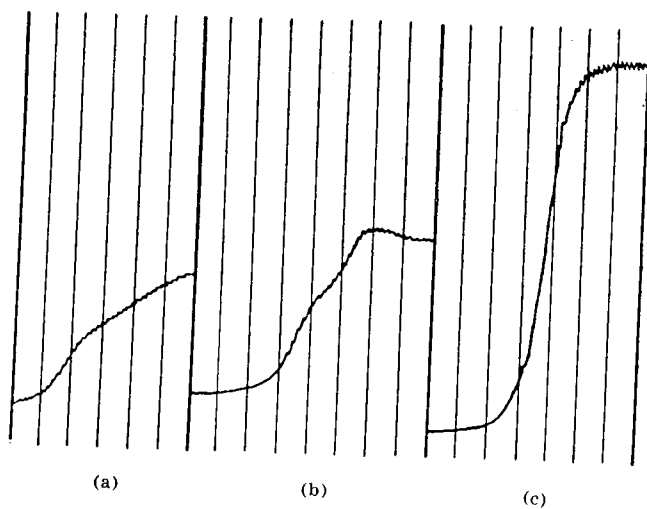


Fig. 39

### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 39, (a), (b) e (c), respectivamente. Os polarogramas foram obtidos à sensibilidade de 1/5. Começou-se o polarograma (a) a —0,1 volts e os polarogramas (b) e (c) a —0,3 volts. Do exame destes polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida em tampão alcalino; em tampão ácido, forma-se uma onda mal definida e, em ClK, duas ondas com formação dum máximo.
- 2.º — A relação das alturas das duas ondas obtidas em ClK é aproximadamente 1:2.
- 3.º — Os potenciais de onda média são, aproximadamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,28 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E'_{1/2} = -0,64 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,82 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,681 \text{ V}$

- 4.º — Para ensaios quantitativos, o melhor meio será o alcalino, mas nenhum dos cátions se pôde usar como padrão.

### Soluções de calibração:

#### 1 — Soluções aquosas.

a — Soluto de corante	20 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	16 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	12 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »



d — Sóluto de corante	8 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

## 2 — Soluções hidroalcoólicas.

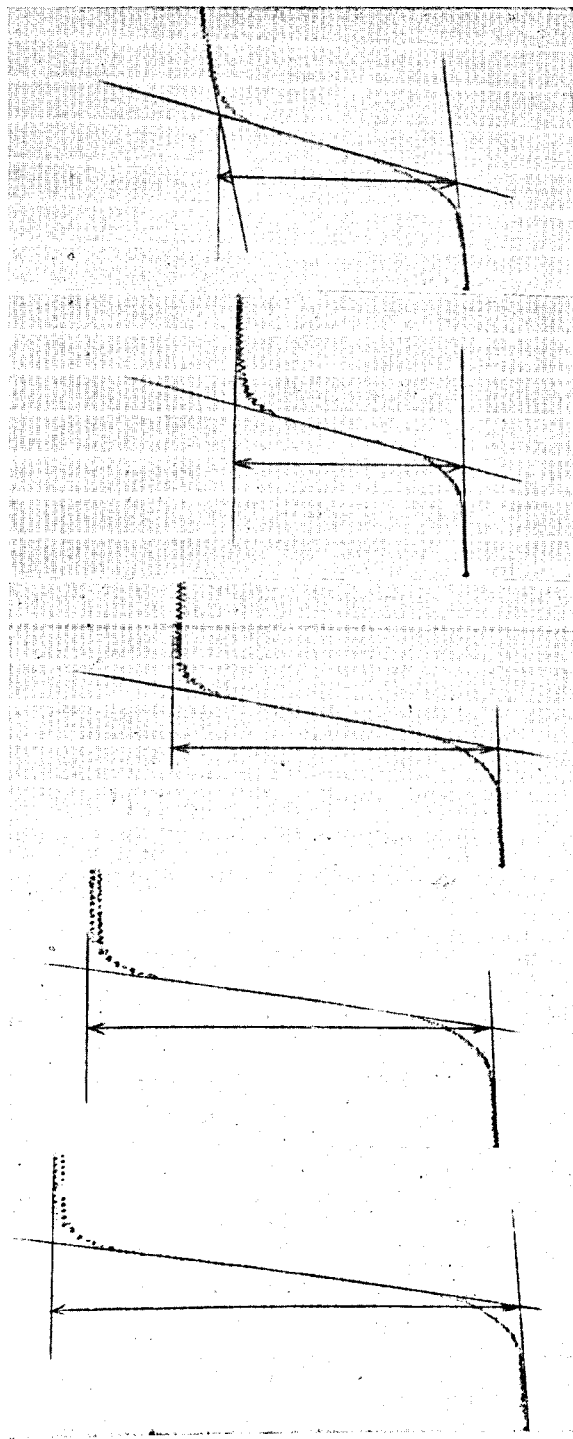
a — Sóluto de corante	20 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Álcool a 70 %	20 »
Água dest. q. b. para	50 »

b — Sóluto de corante	16 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Álcool a 70 %	20 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Sóluto de corante	12 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Álcool a 70 %	20 »
Água dest. q. b. para	50 »

d — Sóluto de corante	8 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Álcool a 70 %	20 »
Água dest. q. b. para	50 »

e — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Álcool a 70 %	20 »
Água dest. q. b. para	50 »



(a)

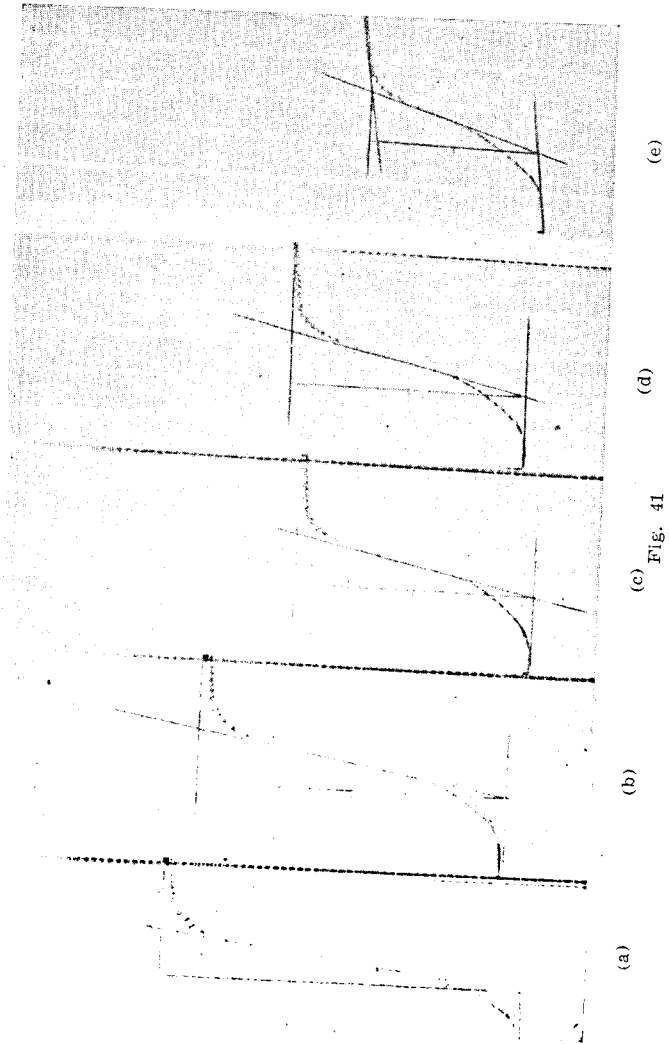
(b)

(c)

(d)

(e)

Fig. 40



## Resultados obtidos:

Os resultados obtidos com estas duas séries de soluções vão indicados nos quadros XXII e XXIII, respectivamente.

QUADRO XXII

Polarogramas Fig. 40	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas	Alturas corri- gidas	h/c
						Corante	Corante (sens.)	
a	20	0,40	- 0,3	1/10	- 0,698	62,5	62,5	156,3
b	16	0,32	- 0,3	1/10	- 0,694	54,0	54,0	168,8
c	12	0,24	- 0,3	1/10	- 0,667	43,8	43,8	182,5
d	8	0,16	- 0,3	1/10	- 0,652	30,6	30,6	191,3
e	4	0,08	- 0,3	1/5	- 0,648	31,6	15,8	197,5
Média							179,2 ± 3,29%	

## Observações:

- 1.º — Os potenciais de onda média variam um pouco, no mesmo sentido que a concentração, mas essas variações são menos pronunciadas em meio hidroalcoólico.
- 2.º — Os valores de h/c são mais concordantes em meio hidroalcoólico, como se pode ver nas curvas de calibração, em que, em ambos os casos, os dois últimos pontos caem fora da linha recta.

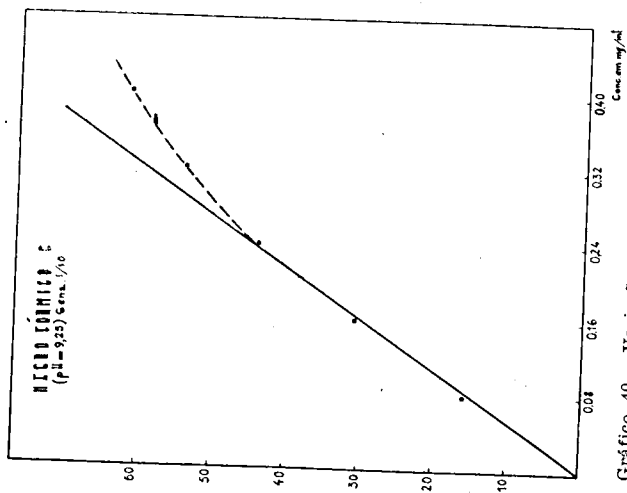


Gráfico 40 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

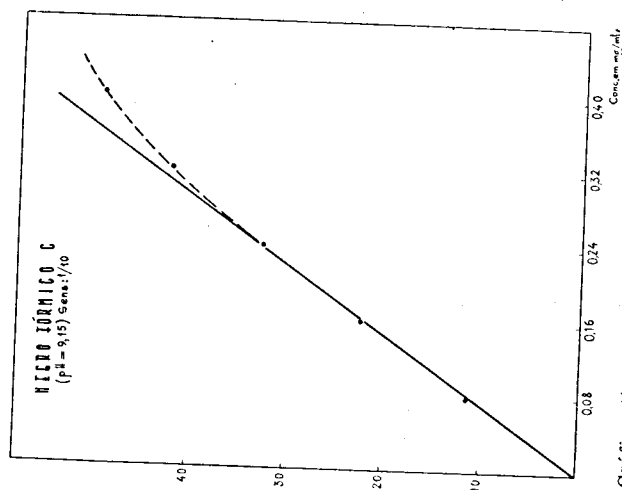


Gráfico 41 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

## QUADRO XXIII

Polarogramas Fig. 41	Vol. de corante ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E <sub>1/2</sub> volts	Alturas das ondas	Alturas corri- gidas	h/c
						Corante	Corante (sens.)	
a	20	0,40	-0,5	1/10	-0,689	49,1	49,1	122,8
b	16	0,32	-0,4	1/10	-0,676	42,0	42,0	131,3
c	12	0,24	-0,4	1/10	-0,670	32,5	32,5	135,4
d	8	0,16	-0,4	1/7	-0,669	32,0	22,4	140,0
e	4	0,08	-0,4	1/5	-0,669	22,8	11,4	142,5
Média							134,4 ± 1,95%	

3.º — O pH das soluções aquosas é 9,25 e o das soluções alcoólicas, 9,15, este medido com eléctrodo de vidro.

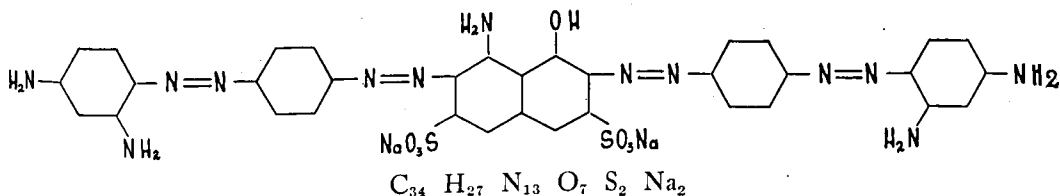
#### 6 — Corantes quadriazoicos.

Estudou-se um único corante deste grupo, e que não vem citado no Colour Index, pelo que será designado pelo nome comercial.

20 — *Negro para raione G.*

Nome comercial: *Negro para raione G.*

Fórmula:



Nome científico: amino - 1 - naftol - 8 - dissulfonato de sódio - 3:6 - 2:7 - biazó - bis - benzeno - 4 - azo - diamino - 2:4 - benzeno.

Preparação: copulação de duas moléculas de diamino - 2:4 - benzeno - azo - 4 - anilina diazotada com uma molécula de ácido H.

Utilização: corante directo para raione viscoso e algodão.

Origem: INAC.

Purificação: não foi purificado por falta de tempo.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Solução de ensaio:

Soluto de corante	4 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

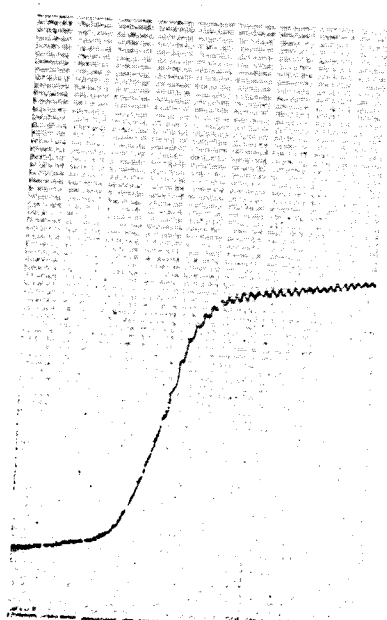


Fig. 42

## Polarogramas e interpretação:

O polarograma correspondente a esta solução de ensaio é o da Fig. 42. O polarograma foi obtido à sensibilidade de 1/10 e começado a  $-0,3$  volts. Não se fizeram ensaios em tampão ácido e CLK. Do exame deste polarograma e atendendo à composição da solução de ensaio, pode-se concluir que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida.
- 2.º — O potencial de onda média é  $-0,676$  V.
- 3.º — Como padrão interno, poderá usar-se  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Soluções de calibração:

a — Soluto de corante	2 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	6 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Soluto de corante	8 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	2 »
Água dest. q. b. para	50 »
e — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Soluto 2 de $\text{Ni}^{2+}$	4 »
Água dest. q. b. para	50 »



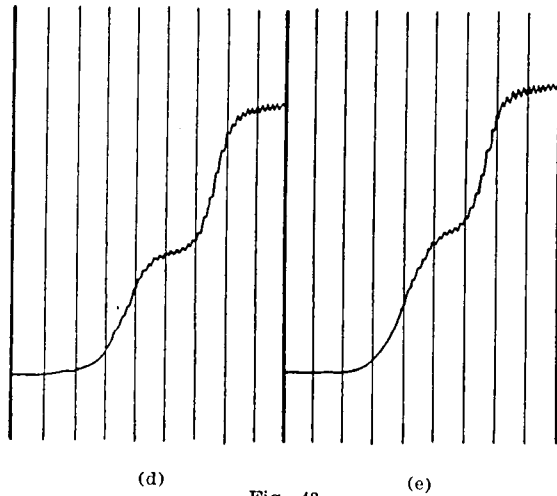
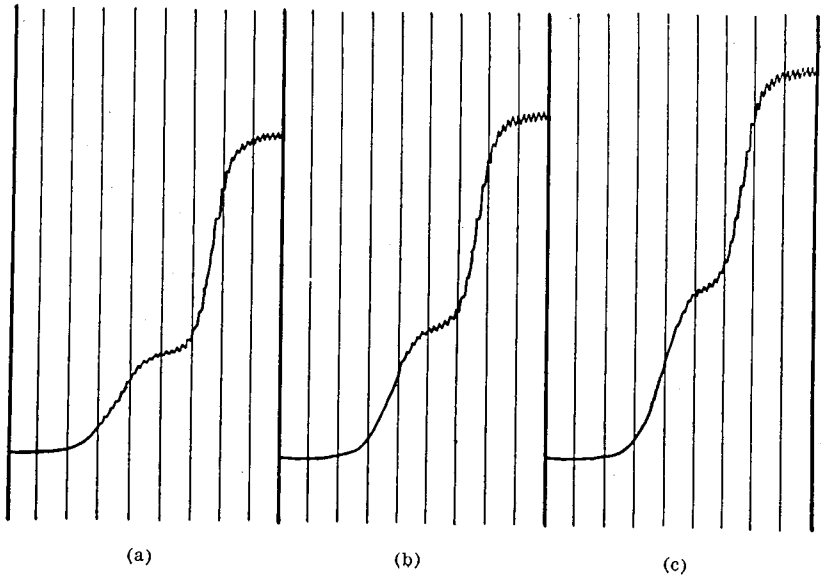


Fig. 43

Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XXIV.

QUADRO XXIV

Polarogramas Fig. 43	Vol. de corante ml/50ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	$E_{1/2}$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Corante	Ni <sup>2+</sup>	Corante (sens.)	Ni <sup>2+</sup> (conc.)		
e	10	0,40	-0,3	1/30	-0,705	24,3	26,1	36,5	26,1	0,93	91,3
c	8	0,32	-0,3	1/20	-0,689	29,3	38,5	29,3	38,5	0,76	91,6
b	6	0,24	-0,3	1/20	-0,676	22,6	38,5	22,6	38,5	0,59	94,2
d	4	0,16	-0,3	1/15	-0,657	20,9	25,8	15,7	51,6	0,41	98,1
a	2	0,08	-0,3	1/10	-0,652	16,2	38,6	8,1	77,2	0,21	101,3
Média										95,3 ± 1,65 %	

Observações:

- 1.º — Os potenciais de onda média diminuem com a concentração, mas a variação torna-se insignificante para as pequenas concentrações.
- 2.º — Os valores de h/c são concordantes dentro dos limites de erro experimental, embora a curva de calibração só seja rectilínea na sua parte inferior.
- 3.º — O pH das soluções é o do tampão, 9,25.
- 4.º — A concentração de Ni<sup>2+</sup> correspondente ao valor corrigido é de 0,017 mg/ml.

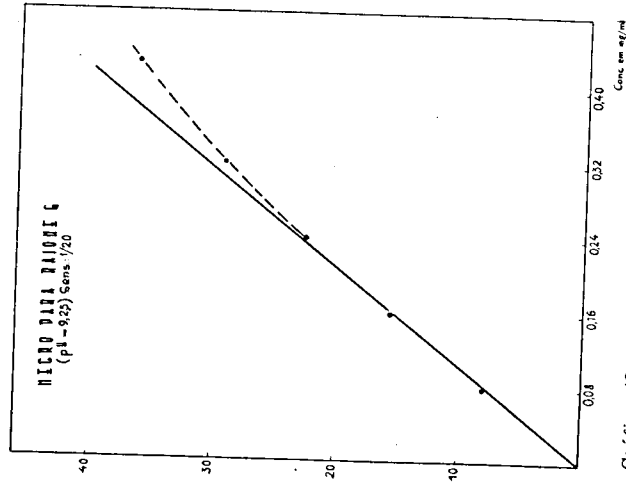


Gráfico 42 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

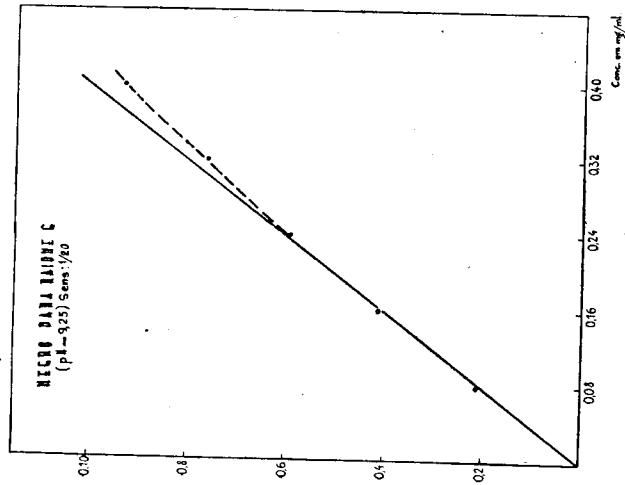


Gráfico 43 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $\text{Ni}^{++}$  com a concentração.

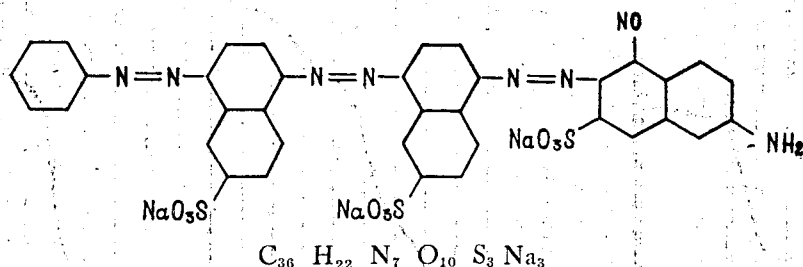
## 7 — Corantes derivados do ácido J.

Um só corante deste grupo foi estudado.

21 — C. I. N.º 533.

Nome comercial: *Azul durazol 2R*.

Fórmula:



Nome científico: benzeno - azo - naftalenossulfonato de sódio - 7 - 4 - azo - naftalenossulfonato de sódio - 7 - 4 - azo - 2 - amino - 6 - naftol - 1 - sulfonato de sódio - 3.

Preparação: copulação de cloreto de diazobenzeno com ácido  $\beta$  de Cleve, copulação do produto, diazotado, com ácido  $\beta$  de Cleve e copulação do produto, diazotado, com ácido J.

Utilização: corante directo para algodão.

Origem: ICI.

Purificação: recristalização a partir de solução aquosa e secagem a 100°-105° C. até constância de peso.

Solução «stock»: 0,5000 g. em água e diluição com água a 250 ml.

Soluções de ensaio:

a — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	5 »
Soluto C	5 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Soluto de corante	4 ml
Soluto A	10 »
Água dest. q. b. para	50 »

c — Soluto de corante	10 ml
Soluto A	5 »
Soluto D	5 »
Água dest. q. b. para	50 »

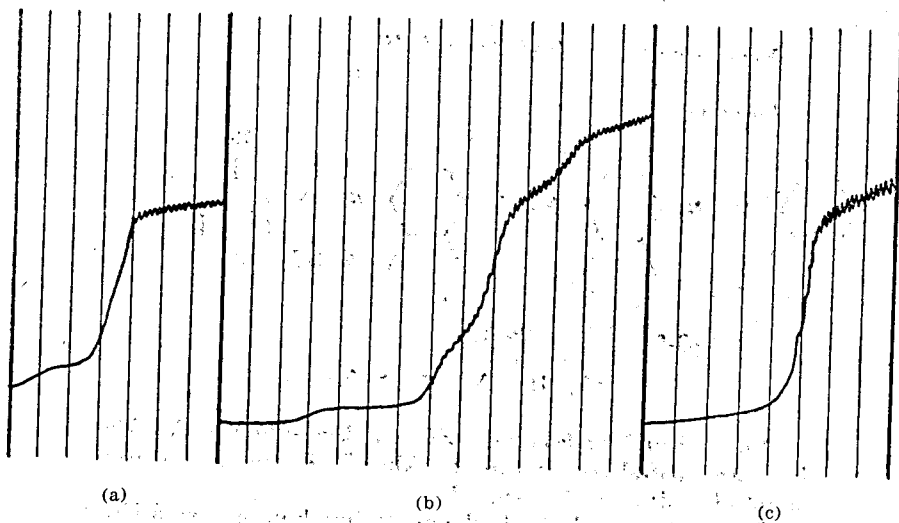


Fig. 44

#### Polarogramas e interpretação:

Os polarogramas correspondentes a estas soluções são os da Fig. 44, (a), (b) e (c), respectivamente. Os dois primeiros polarogramas foram obtidos à sensibilidade de  $1/10$  e o terceiro à de  $1/20$ . Começaram-se os dois primeiros polarogramas a 0 volts e o terceiro a  $-0,2$  volts. Do exame dos polarogramas e atendendo à composição das soluções de ensaio, pode concluir-se que:

- 1.º — O corante dá origem a uma só onda bem definida em tampão ácido e em tampão alcalino, mas a três ondas em CIK.
- 2.º — As alturas destas três ondas estão entre si como 1:2:1, aproximadamente.

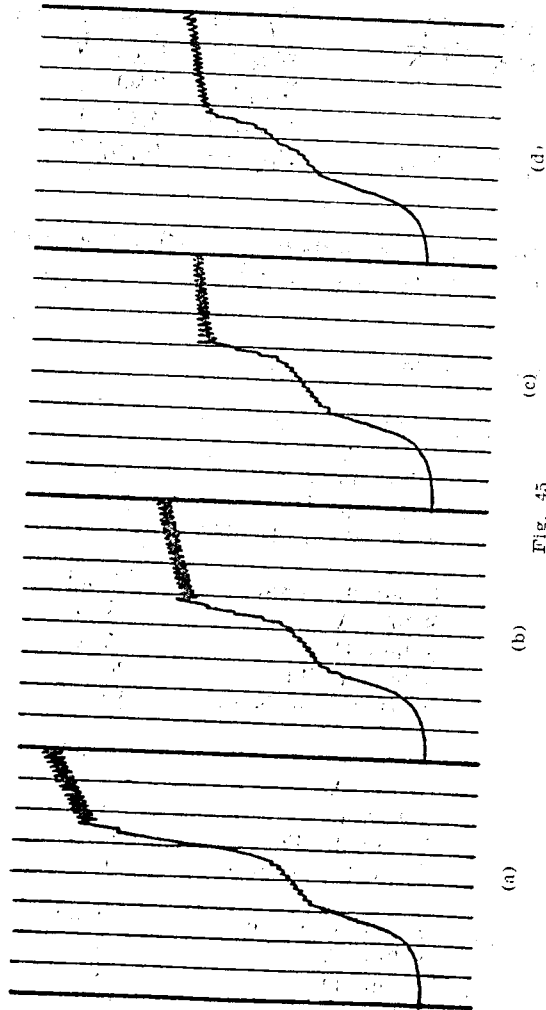
3.º — Os potenciais de onda média são, respectivamente:

pH = 4,75	$E_{1/2} = -0,35 \text{ V}$
ClK 0,1 N	$E'_{1/2} = -0,72 \text{ V}$
	$E''_{1/2} = -0,90 \text{ V}$
	$E'''_{1/2} = -1,14 \text{ V}$
pH = 9,25	$E_{1/2} = -0,707 \text{ V}$

4.º — Para ensaios quantitativos, o melhor meio será o alcalino com  $Tl^+$  como padrão.

Soluções de calibração:

a — Sóluto de corante	10 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	20 »
Água dest. q. b. para	50 »
b — Sóluto de corante	6 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	20 »
Água dest. q. b. para	50 »
c — Sóluto de corante	4 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	20 »
Água dest. q. b. para	50 »
d — Sóluto de corante	2 ml
Sóluto A	5 »
Sóluto D	5 »
Sóluto de $Tl^+$	10 »
Água dest. q. b. para	50 »



Resultados obtidos:

Os resultados obtidos vão indicados no quadro XXV.

QUADRO XXV

Polarogramas Fig. 45	Vol. de corant- ml/50 ml	Concentração mg/ml	Potencial inicial volts	Sens.	E $1/2$ volts	Alturas das ondas		Alturas corrigidas		Relação das alturas	h/c
						Tl <sup>+</sup>	Corante	Tl <sup>+</sup> (conc.)	Corante (sens.)		
a	10	0,40	-0,2	$1/20$	-0,713	19,8	34,2	19,8	34,2	1,73	85,5
b	6	0,24	-0,2	$1/20$	-0,670	19,1	19,6	19,1	19,6	1,03	81,7
c	4	0,16	-0,2	$1/20$	-0,707	19,2	14,6	19,2	14,6	0,76	91,3
d	2	0,08	-0,2	$1/10$	-0,657	18,6	14,1	36,2	7,1	0,39	88,8
Média										86,8 $\pm$ 1,84 %	

Observações:

- 1.º — O potencial de onda média varia um pouco e irregularmente com a concentração, o que poderá ser devido a diferenças de temperatura.
- 2.º — Os valores de h/c são razoavelmente concordantes, um pouco fora dos limites geralmente aceites numa análise polarográfica.
- 3.º — O pH das soluções é o do tampão, 9,25.
- 4.º — A concentração de Tl<sup>+</sup> correspondente ao valor corrigido é de 0,073 mg/ml.



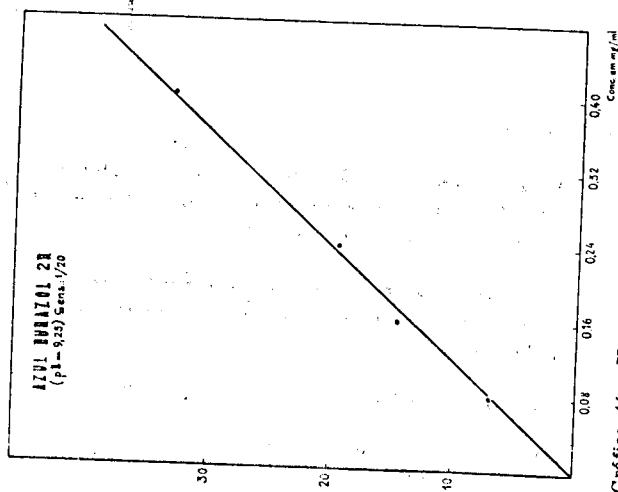


Gráfico 44 — Variação da altura da onda de corante (em mm) com a concentração.

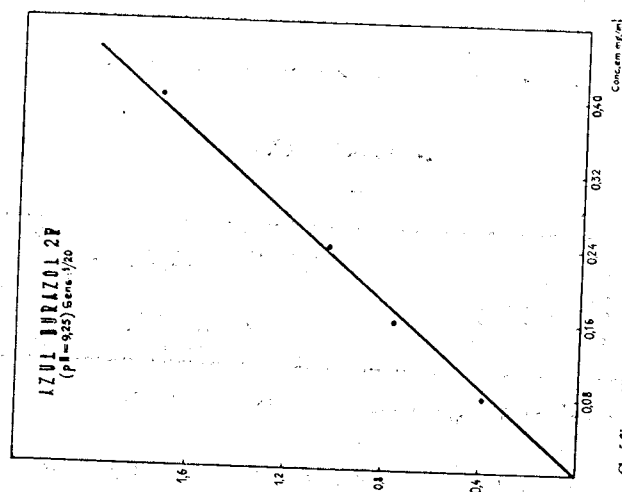
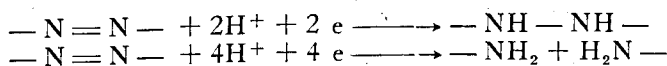


Gráfico 45 — Variação da relação das alturas das ondas de corante e de  $Ti^{+}$  com a concentração.

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO  
DOS RESULTADOS

### 1 — Determinação do número de electrões.

As duas possibilidades de redução dum grupo azoico à superfície do eléctrodo de gotas de mercúrio são:



conduzindo, respectivamente, ao hidroazoico ou às duas aminas correspondentes. Um corante monoazoico exigirá, portanto, para a sua redução 2 ou 4 electrões. Para um corante biazico simétrico, os números possíveis de electrões necessários à redução dos seus grupos  $-\text{N}=\text{N}-$  serão 4 ou 8. Os números 2 e 6 não são possíveis, em primeiro lugar porque não faz sentido que um só grupo azoico seja reduzido e, em segundo lugar, porque também não é lógico que um grupo seja reduzido duma maneira e o outro, d'outra. Já para um corante biazico assimétrico o número 6 seria possível, pois um grupo pode ser reduzido dum modo e o outro de modo diferente. Nessa altura, os processos de redução manifestar-se-iam pela formação de duas ondas de alturas diferentes. De modo análogo se poderia raciocinar para corantes tri e quadriazoicos.

Em geral todos os livros <sup>(1)</sup> e artigos <sup>(27)</sup> dizem que a redução dum grupo azoico exige dois electrões. A maneira como se efectuou a medida desse número de electrões, de modo a tornar-se lícita uma afirmação tão categórica, é em geral omitida, ou tão vaga que não oferece confiança. Assim, segundo o investigador que mais trabalhos apresenta sobre corantes azoicos, Hoang Thi Nga, a determinação de  $n$  (número de átomos de hidrogénio necessários para a redução) foi feita por meio do eléctrodo de

hidrogénio e análise matemática das curvas obtidas. Visto não indicar qual o tipo de análise matemática, ou como esta foi feita, mas simplesmente os resultados obtidos, estes podem ser postos em dúvida.

É Gilbert <sup>(33)</sup> o primeiro a mostrar que a redução dum grupo azoico pode exigir quatro electrões, resultado que pôde ser confirmado em alguns casos.

Embora o objectivo do presente trabalho não fosse a determinação do número de electrões, foi este determinado para alguns dos corantes estudados por um de dois métodos:

1.º — Aplicação da equação de Ilkovic.

2.º — Interpretação das duas ondas para os corantes que, além do grupo  $-N=N-$ , contêm o grupo redutível  $-NO_2$ .

A equação de Ilkovic não foi aplicada do modo habitual. A equação tem a forma:

$$i_d = K n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1)$$

em que  $D$ ,  $m$  e  $t$  são afectados pela temperatura. Como as soluções estudadas contêm quase todas, além do corante, um catião de características polarográficas bem conhecidas, se a equação (1) for a correspondente à corrente de difusão do corante, para o catião será:

$$i'_d = K n' c' D'^{1/2} m'^{2/3} t'^{1/6} \quad (2)$$

em que os valores de  $K$ ,  $m$  e  $t$  serão, evidentemente, os mesmos. Por divisão ordenada de (1) e (2), vem

$$\frac{i_d}{i'_d} = \frac{n C D^{1/2}}{n' C' D'^{1/2}} \quad (3)$$

Sendo  $h$  a altura da onda correspondente ao corante e  $h'$  a da onda correspondente ao catião, será:

$$h = k i_d$$

$$h' = k i'_d$$

pois  $k$  é uma constante do galvanómetro que só varia com a sensibilidade a que se obtém o polarograma. Em consequência vem:

$$\frac{h}{h'} = \frac{n C D^{1/2}}{n' C' D'^{1/2}}$$

relação que permite determinar  $n$ , desde que se conheçam os valores das outras grandezas.

O efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão é, assim, eliminado. Com efeito, sendo prática comum considerar a variação do coeficiente de difusão com a temperatura directamente proporcional à variação correspondente da viscosidade da água, isso corresponderia a multiplicar  $D$  e  $D'$  pelo mesmo coeficiente de correcção.

A determinação mais difícil de todas é a do coeficiente de difusão,  $D$ , do corante, determinação essa delicada e sujeita a bastantes erros <sup>(39)</sup>. Felizmente que, no caso em questão, essa imprecisão no valor de  $D$  não tem importância de maior, visto saber-se à priori quais os possíveis valores de  $n$  e o valor experimental só servir para escolher um certo valor dentre os possíveis.

Poucos dados se encontram sobre coeficientes de difusão de corantes azoicos. Um artigo de Valkó <sup>(40)</sup> contém valores para alguns dos corantes estudados e isso permitiu calcular o número de electrões para esses casos. Os resultados obtidos serão apresentados pela mesma ordem porque os corantes o foram.

#### Amarelo de metanilo.

Para este corante, Valkó apresenta o valor  $D = 5,21 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg. Do polarograma (a) da Fig. 6 e da solução correspondente, obtêm-se os seguintes valores:

$$\begin{aligned} h &= 32,0 \\ h' &= 22,3 \\ C &= 10,66 \times 10^{-4} \\ C' &= 4,495 \times 10^{-4} \\ D^{1/2} &= 2,28 \times 10^{-3} \\ D'^{1/2} &= 2,68 \times 10^{-3} \\ n' &= 2 \end{aligned}$$

donde se deduz que  $n \cong 1,5$ . Pode-se concluir, portanto, que o número de electrões tem que ser 2 e a diferença pode-se atribuir

ao facto de D. ter sido determinado para uma concentração em corante e electrólito diferentes das do ensaio polarográfico.

#### Alaranjado de metilo.

A solução usada para a determinação foi a correspondente ao polarograma (d) da Fig. 8.

Os valores a utilizar no cálculo são:

$$h = 21,2$$

$$h' = 32,1$$

$$C = 3,06 \times 10^{-4}$$

$$C' = 3,58 \times 10^{-4}$$

$$D = 5,56 \times 10^{-6}$$

$$D^{1/2} = 2,35 \times 10^{-3}$$

$$D'^{1/2} = 2,68 \times 10^{-3}$$

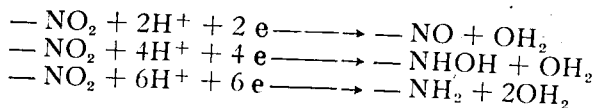
$$n' = 2$$

e encontra-se  $n = 1,76$ , donde se conclui que a redução se faz por intermédio de dois electrões.

#### Amarelo azoico F F N.

Este corante dá origem a duas ondas, uma devida ao grupo  $-N=N-$  e outra aos grupos  $-NO_2$ , cujas alturas são iguais para o meio em que a equação de Ilkovic é aplicável a qualquer das ondas (solução hidroalcoólica).

Desde que as alturas são iguais, como os valores de C, m e t são os mesmos para qualquer das ondas, é lógico admitir que os valores de n sejam também os mesmos, se não houver variações apreciáveis nos valores de D. Ora as possibilidades de redução de um grupo nítrico são:



o que quer dizer que os valores possíveis para n serão 2, 4 ou 6. Sendo assim, para dois grupos  $NO_2$  os valores possíveis serão 4, 8 ou 12, pois nada há que leve a crer que os grupos sejam reduzidos de modo diferente. Desde que se aceite a hipó-

tese de que a igualdade de alturas das ondas implica uma igualdade do número de electrões, concluir-se-á que o número de electrões necessários para a redução do grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  deste corante é 4.

O facto de a redução dos grupos  $-\text{NO}_2$  só se efectuar até ao estado de  $-\text{NO}$ , mostrando que essa redução é difícil, pode talvez ser explicado por um facto mencionado por Briegleb <sup>(41)</sup> e por Mark <sup>(42)</sup>. Segundo estes autores, determinações feitas com Raios X levam a crer que moléculas de derivados do nitrobenzeno podem associar-se de modo tal que o grupo  $-\text{NO}_2$  duma molécula se encaixe no anel benzénico doutra. Nestas condições, cada grupo  $-\text{NO}_2$  estaria cercado duma atmosfera electrónica densa e a sua redução seria dificultada.

Conforme se viu, em solução aquosa as alturas das ondas do corante não variam linearmente com a concentração, mas há uma redução na altura à medida que a concentração aumenta e esse efeito é mais pronunciado para o grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  que para os grupos  $-\text{NO}_2$ . Isto sugere a formação de agregados moleculares de modo tal que os grupos  $-\text{N}=\text{N}-$  sejam protegidos. O mecanismo de agregação proposto por aqueles autores poderia perfeitamente dar origem a agregados naquelas condições, pelo que não repugna aceitá-lo como explicação. Quando se muda de solvente, os agregados rompem-se mas possivelmente não ao ponto de darem moléculas isoladas. Para que a equação de Ilkóvic seja aplicável, basta que o tipo de agregados moleculares formados seja independente da concentração mas, se existirem, a redução dos grupos  $-\text{NO}_2$  será dificultada, como parece ser o presente caso. Uma outra possibilidade de protecção seria a formação de ponte de hidrogénio entre o grupo  $-\text{NO}_2$  e o grupo  $-\text{NH}\cdot\text{Ar}$ , que estão em posição «orto».

#### Castanho eriocrómio R.

O caso é análogo ao anterior, mas a relação das alturas das ondas é de 2:3.

Se do mesmo modo se admitir proporcionalidade entre as alturas e o número de electrões, aos possíveis valores 2 e 4 para o grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  corresponderão os valores 3 e 6 para o grupo  $-\text{NO}_2$ . Como o último valor é o único que satisfaz, concluir-se-á que a redução do grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  necessitará de 4 electrões.

Como os substituintes nos dois grupos benzénicos orientam

um segundo substituinte para as posições «orto» e «para», a densidade electrónica dos núcleos benzénicos <sup>(43)</sup> encontra-se diminuída e, mesmo que haja agregação análoga à citada, o seu efeito protector não será tão pronunciado.

#### Alaranjado II.

A solução usada para a determinação foi a correspondente ao polarograma (c) da Fig. 21. Os valores utilizados no cálculo são:

$$h = 23,0$$

$$h' = 24,5$$

$$C = 22,76 \times 10^{-5}$$

$$C' = 35,8 \times 10^{-5}$$

$$D^{1/2} = 1,97 \times 10^{-3}$$

$$D'^{1/2} = 2,68 \times 10^{-3}$$

$$n' = 2$$

e encontra-se  $n = 4,01$ , donde se deduz que a redução do grupo  $-N=N-$  necessita de 4 electrões.

#### Escarlate de naftaleno 4 R.

A solução usada para a determinação foi a correspondente ao polarograma (b) da Fig. 24. Os valores utilizados no cálculo são:

$$h = 22,1$$

$$h' = 22,6$$

$$C = 27,44 \times 10^{-5}$$

$$C' = 35,8 \times 10^{-5}$$

$$D^{1/2} = 1,76 \times 10^{-3}$$

$$D'^{1/2} = 2,68 \times 10^{-3}$$

$$n' = 2$$

e encontra-se  $n = 3,88$ , donde se deduz que a redução do grupo  $-N=N-$  exige 4 electrões.



## Azul celeste clorazol F F.

A solução usada para a determinação foi a correspondente ao polarograma (a) da Fig. 36. Os valores utilizados no cálculo são:

$$h = 27,7$$

$$h' = 23,0$$

$$C = 4,24 \times 10^{-4}$$

$$C' = 4,495 \times 10^{-4}$$

$$D^{1/2} = 1,08 \times 10^{-3}$$

$$D'^{1/2} = 2,68 \times 10^{-3}$$

$$n' = 2$$

e encontra-se  $n = 6,34$ . Como se trata dum composto biazóico simétrico, os valores possíveis para  $n$  serão 4 ou 8, donde se conclui que a redução necessita de 8 electrões, 4 para cada grupo  $-\text{N}=\text{N}-$ . A diferença deve provir não só da imprecisão do valor de  $D$  como também de esse valor ter sido determinado para uma solução com concentrações diferentes, quer quanto a corante, quer quanto a electrólitos.

Embora o número de resultados obtidos polarograficamente seja pequeno, devido à escassez de valores encontrados para os coeficientes de difusão, estes valores e os obtidos por Gilbert por um método totalmente diferente permitem apresentar uma tentativa de generalização. Knecht <sup>(20)</sup> afirma que, em corantes azoicos que não contêm grupos  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$  livres, a redução de  $-\text{N}=\text{N}-$  por  $\text{Ti}^{3+}$  não prossegue além de  $-\text{NH}-\text{NH}-$ . De modo análogo se dirá:

1.º — Se na molécula dum composto azoico houver um grupo  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$  em posição «orto» relativamente a um grupo  $-\text{N}=\text{N}-$ , por redução à superfície do cátodo de gotas de mercúrio a molécula cinde-se pelo grupo azoico, dando origem às duas aminas correspondentes.

2.º — Se na molécula dum composto houver um grupo  $-\text{NRR}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$ , alquilo ou arilo) em posição «para» em relação a um grupo  $-\text{N}=\text{N}-$ , este

será reduzido a  $\text{—NH—NH—}$ . Exceptua-se o caso de o grupo amínico ser da forma  $\text{—NH Ar}$  e de haver no arilo um substituinte que possa formar um quelato com aquele grupo, pois então a molécula cindir-se-á, de igual modo, com formação das duas aminas.

Estas generalizações devem ser tomadas com a reserva necessária, devido ao pequeno número de factos em que se baseiam. No entanto o assunto merece ser ampliado e devidamente estudado, não só para se desfazer definitivamente a ideia errada dos dois electrões como também para ver se é possível chegar-se a regras gerais, talvez do tipo das sugeridas.

## 2 — Normas para o estudo polarográfico analítico de corantes azoicos.

O estudo dum corante azoico, mesmo limitando o número de soluções base aos quatro casos considerados, tem de ser feito individualmente. O modo de proceder seguido para um corante pode não ser satisfatório para outro, mesmo que as estruturas sejam análogas, como o provou o presente trabalho. A verificação deste facto parece levar a crer que não é possível estabelecer normas gerais para o estudo polarográfico analítico de corantes azoicos. Consegue-se, no entanto, obter resultados satisfatórios fazendo variar os diferentes factores e, como estes são em número limitado, o estabelecimento de normas é possível.

Antes de se iniciar o trabalho com um corante, as seguintes soluções devem ser preparadas:

A —  $\text{ClK}$  0,5 N

B —  $\text{ClK}$  0,5 N com 0,2% de gelatina

C —  $\text{pH} = 4,75$  — solução 2 F em  $\text{CH}_3\text{COONa}$  e 2 F em  $\text{CH}_3\text{COOH}$

D —  $\text{pH} = 9,25$  — solução 2 F em  $\text{ClNH}_4$  e 2 F em  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Convem, igualmente, ter uma reserva de álcool a 70%. Como soluções-padrão, preparar-se-ão:

E —  $\text{Cd}^{2+}$  — 1 g/l

F —  $\text{Ti}^{+}$  — 0,2 g/l

G —  $\text{Ni}^{2+}$  — 1 g/l

Com o corante far-se-á uma solução com a concentração de 0,1—0,2 mg/ml em água, ou álcool a 70 %, de acordo com a solubilidade, mas esta solução convem ser o mais concentrada possível, por outras palavras, é preferível uma solução com 0,2 mg/ml a uma solução com 0,1 mg/ml.

Tendo estas soluções prontas, ensaiar-se-ão as três soluções seguintes:

1 — Solutos de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Solutos C	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
2 — Solutos de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Água dest. q. b. para	25 »
3 — Solutos de corante	2 ml
Solutos A	5 »
Solutos D	5 »
Água dest. q. b. para	25 »

Durante a preparação destas soluções, pode notar-se a formação de precipitado. Nesse caso, seguir-se-á um dos dois processos seguintes:

- a — Reduzir a quantidade de electrólito a metade, mas não a menos
- b — Preparar as soluções com 12,5 ml de álcool a 70 %

ou ambos, se um deles só por si não for suficiente. Sendo possível escolher entre os dois processos, preferir-se-á o primeiro, pois o pH do tampão não será afectado.

Se for necessário empregar álcool, a ordem de adição das soluções convem ser:

Solutos de corante  
 Álcool a 70 %  
 Electrólitos  
 Água destilada para completar o volume.

Nunca se deve polarografar uma solução com corante precipitado, pelo menos sem filtração prévia.

O exame dos polarogramas obtidos com aquelas três soluções mostrará qual o melhor meio para a polarografia do corante.

Se houver formação de máximos, pode tentar-se a sua eliminação do modo seguinte:

- a — Substituir o soluto A pelo soluto B.
- b — Substituir o meio aquoso por meio hidroalcoólico.
- c — Reduzir a quantidade de corante.
- d — Conjuguar estes processos conforme for mais conveniente.

As tentativas a efectuar não serão muitas, se se fizer variar um só dos factores de cada vez.

Quando se obtiverem bons polarogramas, preparam-se duas outras soluções de ensaio em que a concentração do corante é duplicada numa e reduzida a metade na outra. Medindo as alturas das ondas e reduzindo-as à mesma sensibilidade, ficar-se-á com um ideia dos limites de concentração entre os quais a equação de Ilkovic é aplicável.

A posição da onda dará uma certa possibilidade de escolha do catião a usar como padrão interno, mas é conveniente ensaiar uma solução com esse padrão pois não só pode haver formação de complexos como formação de máximos na onda do catião. Se a eliminação desses máximos puder ser feita por adição de gelatina, o catião pode ser usado; caso contrário, será preferível escolher outro catião.

Depois de se ter encontrado o caminho a seguir, preparar-se-ão as soluções de calibração. Nestas soluções, só a concentração do corante e, quando muito, a do catião devem variar.

É possível fazer variar a sensibilidade do galvanómetro e a concentração do catião de modo a obterem-se ondas com 20-30 mm de altura. O amortecimento deve ser regulado de modo a obterem-se oscilações do foco do galvanómetro compreendidas entre 1 e 2 divisões da escala.

Traçam-se as curvas de calibração da forma indicada. Em geral, 4 a 5 pontos são suficientes para se ver se se obtêm linhas rectas passando pela origem ou não. A não formação de rectas será possivelmente devida à agregação de moléculas do corante e essa agregação pode ser diminuída ou por mudança de meio (aquoso para hidroalcoólico) ou por redução da concentração do corante.

É evidente que estas indicações se destinam a um fim exclusivo: verificar se a equação de Ilkovic é aplicável e entre que limites de concentração, pois assim se poderá mostrar se o método se presta para o doseamento dum corante ou não.

### 3 — Análise polarográfica qualitativa de corantes azoicos.

Não parece ser possível uma análise qualitativa de corantes azoicos por polarografia directa.

A análise qualitativa polarográfica depende de ser ou não possível diferenciar as ondas das diferentes substâncias ao ponto de se poder determinar o potencial de onda média de cada uma com um certo rigor. Os factores que mais influem nessa diferenciação são a diferença entre potenciais de onda média e a inclinação das respectivas ondas. Com efeito, será tanto mais fácil distinguir ondas quanto mais diferirem os potenciais de onda média e mais inclinadas elas forem.

Os potenciais de onda média encontrados para os corantes azoicos estudados são os indicados no quadro XXVI, em que só se mencionam os valores obtidos com soluções tamponadas, pois só estes são mais ou menos independentes da concentração.

Os valores mencionados para os potenciais de onda média são, em determinados casos, a média dos valores encontrados. Quando se formaram duas ondas difíceis de distinguir, tomou-se a média dos dois valores aproximados correspondentes a essas ondas, mas, quando foi possível fazer essa distinção, citam-se esses dois valores na mesma linha sempre que não foi possível saber com uma certa segurança a que grupo redutível se deve atribuir cada uma das ondas. É possível que essas duas ondas correspondam a moléculas dissociadas nos seus iões e moléculas não dissociadas.

Os corantes estão ordenados pela ordem por que foram apresentados na parte experimental. Adiante de cada corante, indica-se a natureza do grupo ou grupos reduzidos e acrescentou-se uma inicial, que mostra o modo de utilização do corante. Assim será:

- A — Corante ácido
- B — Corante básico
- D — Corante directo
- I — Indicador
- M — Corante de mordente

Fazendo-se um exame cuidadoso dos valores mencionados no quadro, um certo número de factos desperta a atenção:

- 1.º — Não entrando em linha de conta com o valor — 0,80 volts encontrado para o Amarelo de metanilo, a diferença máxima para potenciais de onda média corres-

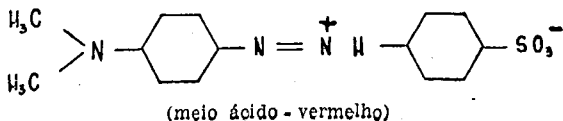
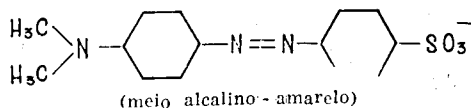
QUADRO XXVI

Nome comercial do corante				pH = 4,65	pH = 4,75	pH = 9,45	pH = 9,25
1	Dimetilaminoazobenzeno	-N=N-	B			- 0,65	
2	Crisoidina R	-N=N-	M		- 0,30	- 0,72	
3	Amarelo de metanilo	-N=N-	A	- 0,80		- 0,58	
4	Alaranjado de metido	-N=N-	A		- 0,23		- 0,60
5	Alaranjado IV	-N=N-	A		- 0,27	- 0,55	- 0,56
6	Amarelo azoico FFN	-N=N-	A		- 0,25	- 0,48	- 0,73
		-NO <sub>2</sub>			- 0,44	- 0,77	- 0,95
7	Vermelho de metilo	-N=N-	I		- 0,22		- 0,51
8	Vermelho amidonaftol G	-N=N-	A		- 0,42		- 0,64
9	Castanho eriocrómio R	-N=N-	M	- 0,35		- 0,61	
		-NO <sub>2</sub>		- 0,66		- 0,95	
10	Alaranjado II	-N=N-	A		- 0,33		- 0,61
11	Escarlate de naftaleno 4 R	-N=N-	A		- 0,30		- 0,65
12	Castanho de naftaleno para couro A	-N=N-	A		- 0,29	- 0,58 - 0,95	- 0,61
13	Castanho de naftaleno para couro AD	-N=N-	A		- 0,26	- 0,53	- 0,53   - 0,63
14	Castanho de Bismark	-N=N-	B	- 0,39		- 0,71	
15	Vermelho Congo	-N=N-	D			- 0,66	- 0,65
16	Benzopurpurina 10 B	-N=N-	D		- 0,27		- 0,60
17	Azul celeste clorazol FF	-N=N-	D		- 0,33		- 0,64
18	Azul celeste diamina A	-N=N-	D		- 0,40   - 0,49		- 0,75
19	Negro fórmico C	-N=N-	D		- 0,28	- 0,67	- 0,68
20	Negro para raione G	-N=N-	D				- 0,68
21	Azul durazol 2 R	-N=N-	D		- 0,35		- 0,70

pendentes ao grupo, ou grupos,  $-\text{N}=\text{N}-$  obtidos em meio ácido é de 0,20 volts (entre  $-0,22$  volts para Vermelho de metilo e  $-0,42$  volts para Vermelho amidonaftol G).

- 2.º — A maior diferença encontrada para o grupo, ou grupos,  $-\text{N}=\text{N}-$  em meio alcalino é de 0,27 volts (entre  $-0,48$  volts para Amarelo azoico FFN e  $-0,75$  volts para Azul celeste diamina A).
- 3.º — A maior diferença encontrada para os corantes ácidos e para o grupo, ou grupos,  $-\text{N}=\text{N}-$  é de 0,19 volts (entre  $-0,23$  volts para Alaranjado de metilo e  $-0,42$  volts para Vermelho amidonaftol G) em meio ácido, e de 0,18 volts (entre  $-0,48$  volts para Amarelo azoico FFN e  $-0,66$  volts para Escarlate de naftaleno 4 R) em meio alcalino.
- 4.º — A diferença para os corantes básicos é de 0,06 volts, em meio alcalino.
- 5.º — A maior diferença para os corantes directos é de 0,13 volts em meio ácido e 0,15 volts em meio alcalino (ambas as diferenças entre os valores correspondentes a Benzopurpurina 10 B e Azul celeste diamina A).
- 6.º — A diferença para os corantes de mordente é de 0,05 volts em meio ácido e de 0,11 volts em meio alcalino.

Vê-se, portanto, que as diferenças entre os valores dos potenciais de onda média não excede 0,19 volts, para corantes com a mesma aplicação, ou seja, da mesma natureza, e essa diferença é insuficiente para distinguir polarograficamente substâncias pelos seus potenciais de onda média. É curioso notar que até corantes que se sabe terem estruturas diferentes em meio ácido e alcalino, como por exemplo o Alaranjado de metilo



não apresentam diferenças de potencial de onda média sensíveis em relação a outros que não sofrem tal transformação.

É evidente porque razão não tem significado fazer uma comparação entre corantes de naturezas diferentes: um corante ácido precipitaria um corante básico e reciprocamente; além disso, nenhum fabricante misturaria, para efeitos de tonalidade, corantes com modos de aplicação diferente.

Basta, pois, a proximidade dos valores dos potenciais de onda média para impossibilitar a análise polarográfica qualitativa de misturas. É mesmo impossível prever qual seria a inter-acção, sob o ponto de vista de características polarográficas, de dois corantes. Admitindo que tal inter-acção não se dá, só seria possível distinguir misturas de dois corantes se um deles tivesse outro grupo redutível na molécula além do grupo  $\text{—N=N—}$ . Estaria neste caso uma mistura de Crisoidina R e Castanho eriocrómio R ou uma mistura de Amarelo azoico FFN com outros corantes ácidos, pois seria possível distinguir a onda correspondente a  $\text{—NO}_2$  das ondas devidas a  $\text{—N=N—}$ .

Nos restantes casos só seria possível afirmar que se tratava de uma mistura de corantes e se as condições fossem favoráveis, isto é, se a sobreposição das ondas se desse com formação dum ponto anguloso.

Existem, no entanto, possibilidades ainda não estudadas que talvez permitam solucionar o problema dentro de certa medida, como sejam:

- 1 — Influência do solvente — é possível que, pelo emprego de outros solventes além da água e do álcool, se possa afectar os potenciais de onda média no sentido de os afastar. Seria de tentar o emprego de acetona (até  $\text{—1,2 volts}$ ) e piridina (até  $\text{—1,3 volts}$ ), por exemplo.
- 2 — Formação de complexos — assim como se verificou a formação dum complexo entre Castanho eriocrómio R e  $\text{Ni}^{2+}$ , em consequência do que se deu uma translação das ondas, é possível que outros cationes produzam efeitos análogos. Verificou-se, por exemplo, que  $\text{Ni}^{2+}$  não tinha qualquer acção sobre Castanho de Bismarck, Crisoidina R, Alaranjado II, Alaranjado de metilo, Alaranjado IV e Amarelo azoico FFN e que a adição de  $\text{Ni}^{2+}$  a uma mistura de Castanho eriocrómio R e Crisoidina R permitia distinguir as ondas devidas a  $\text{—N=N—}$ .

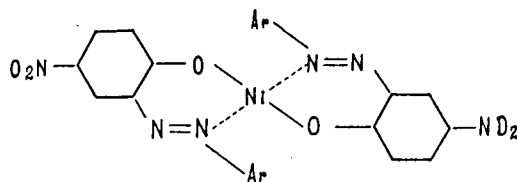


Para a formação de complexos conviriam cátions bi e trivalentes de metais de peso atômico compreendido entre 50 e 70 <sup>(34)</sup>. Talvez assim se pudesse por um lado fazer uma distinção entre ondas de corantes e, por outro, reconhecer a existência de complexos.

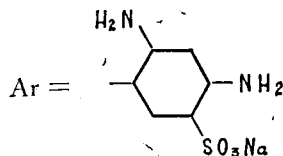
Ainda não está definitivamente estabelecido a que condições deve obedecer a molécula dum corante azoico para dar origem a complexos metálicos. Um estudo sistemático permitiria, talvez, esclarecer esse problema e até talvez esclarecer a estrutura do complexo, pelo menos determinar as proporções em que cátion e corante entram no complexo.

O polarógrafo tem sido completamente desprezado como instrumento para este estudo e pode-se dizer que foi um acidente do presente trabalho que mostrou essa possibilidade. No entanto, toda a especulação terá de ser aceite com reserva por falta de dados experimentais que lhe tirem esse carácter especulativo.

Se o complexo obtido com  $\text{Ni}^{2+}$  tiver uma estrutura análoga à dos complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ , a sua fórmula será:



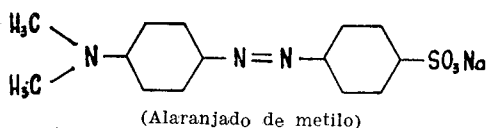
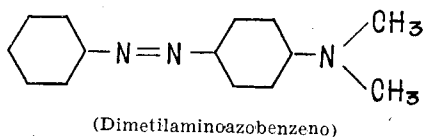
em que:



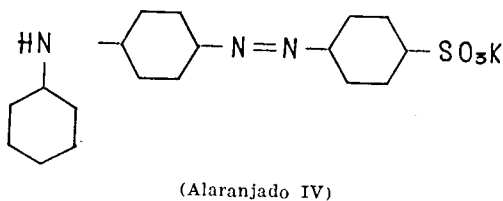
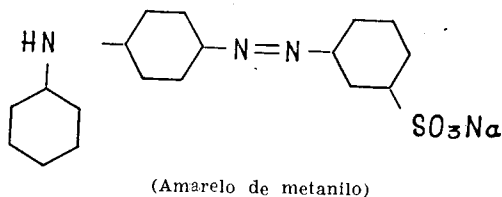
Não parece, no entanto, que esta fórmula explique a acção da formação do complexo sobre o potencial de onda média correspondente a  $-\text{NO}_2$ , embora explique a acção sobre o potencial de  $-\text{N}=\text{N}-$ .

É um pouco de estranhar a pequena influência que os substituintes têm sobre os potenciais de onda média. Assim, o Ala-

ranjado de metilo e o Dimetilaminoazobenzene diferem dum grupo  $\text{—SO}_3\text{Na}$

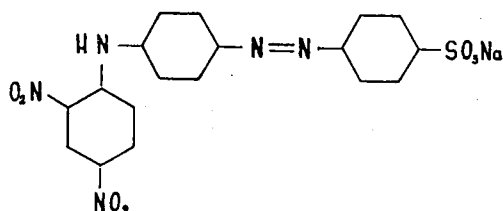


mas os seus potenciais de onda média em meio alcalino diferem só de 0,05, diferença esta que não deve ser grandemente afectada pelo facto de as determinações terem sido feitas em meios cujo pH difere de 0,1. Os corantes Amarelo de metanilo e Alaranjado IV são isómeros, em que só varia a posição do grupo sulfónico,



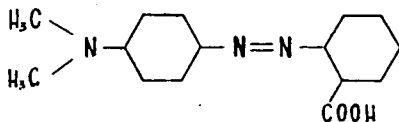
e os seus potenciais de onda média só diferem de 0,04 para o pH de 9,25. Em tampão ácido, o Amarelo de metanilo apresenta o valor anormal, em relação aos outros corantes, de  $\text{—0,80}$  volts. Até que ponto isso será devido ao facto de o grupo sulfónico estar em posição «meta» relativamente ao grupo  $\text{—N=N—}$  é impossível dizer dispondo-se apenas de dados sobre um só corante nessas condições.

O corante Amarelo azoico FFN só difere destes dois pela presença de dois grupos  $-\text{NO}_2$



mas, não entrando em linha de conta com a onda devida aos grupos  $-\text{NO}_2$  e o valor anómalo de  $E_{1/2}$  para Amarelo de metanilo em meio ácido, as diferenças dos potenciais de onda média são: 0,02 volts entre este corante e o Alaranjado IV para o pH de 4,75; 0,07 volts para os mesmos dois corantes ao pH de 9,15; 0,17 volts para os mesmos dois corantes ao pH de 9,25 e 0,10 volts entre Amarelo azoico FFN e Amarelo de metanilo ao pH de 9,15.

O Vermelho de metilo difere do Dimetilaminoazobenzene pela existência dum grupo  $-\text{COOH}$  e do Alaranjado de metilo por ter este grupo em vez de  $-\text{SO}_3\text{Na}$  e em posição «orto», em vez de posição «para», relativamente ao grupo  $-\text{N}=\text{N}-$ :



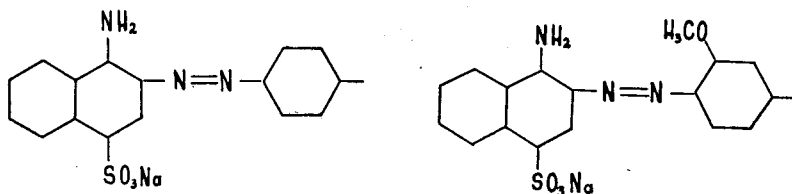
(Vermelho de metilo)

A diferença entre os valores de  $E_{1/2}$  é: 0,01 volts em relação a Alaranjado de metilo ao pH de 4,75; 0,09 volts em relação ao mesmo corante ao pH de 9,25; 0,14 volts em relação a Dimetilaminoazobenzene, mas este ao pH de 9,15.

Passando para os corantes diazoicos directos <sup>(1)</sup>, verifica-se

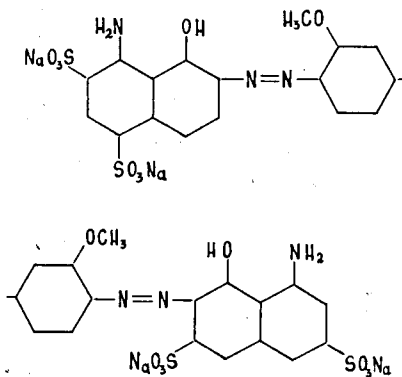
<sup>(1)</sup> Como estes corantes são simétricos, só se escreve metade da fórmula de estrutura da molécula.

que Vermelho Congo e Benzopurpurina 10 B diferem de dois grupos  $-\text{OCH}_3$



mas os valores de  $E_{1/2}$  ao pH de 9,25 só diferem de 0,05 volts.

Os três corantes Benzopurpurina 10 B, Azul celeste clorazol FF e Azul celeste diamina A, são derivados da dianisidina, sendo os dois últimos isômeros:



As diferenças entre os valores de  $E_{1/2}$  são: para o pH de 4,75, 0,06 volts, 0,13 volts e 0,07 volts respectivamente entre Benzopurpurina 10 B e Azul celeste clorazol FF, Benzopurpurina 10 B e Azul celeste diamina A e entre os dois corantes azuis; para o pH de 9,25, respectivamente 0,04 volts, 0,15 volts e 0,11 volts.

Assim, parece que é difícil uma distinção entre corantes misturados, mas é até certo ponto viável uma distinção entre isômeros isolados. Este facto, já assinalado por Gilbert <sup>(33)</sup>, será digno dum estudo sistemático. Tal estudo poderá ser conduzido partindo duma determinada molécula dum azoico, introduzindo

um substituinte nas diferentes posições possíveis e determinando os valores de  $E^{1/2}$  para uma gama maior de pH.

O problema da análise qualitativa de corantes azoicos por polarografia directa parece não ser solúvel. No entanto, abre campos de investigação ainda não explorados sobre estas substâncias orgânicas.

#### 4 — Análise polarográfica quantitativa de corantes azoicos.

Desde que a equação de Ilkovic seja aplicável, a análise quantitativa duma substância por polarografia é possível. Ora, como em todos os casos estudados foi possível obter curvas de calibração rectilíneas, conclue-se que a análise polarográfica quantitativa desses vinte e um corantes é possível.

Atendendo à grande variedade de corantes estudados e por se terem sempre obtido linhas rectas, legítimo é generalizar a afirmação acima feita, dizendo: é possível dosear corantes azoicos polarograficamente.

No entanto, o ser possível não quer de modo algum dizer que seja aconselhável, desde que se dispõe de outros dois métodos para esse doseamento; essa conclusão só se pode tirar por comparação dos três métodos.

Dum modo geral, pode-se afirmar que um método de doseamento é tanto melhor quanto maior for a sua simplicidade, precisão e especificidade. Já nas considerações gerais se disse alguma coisa acerca dos métodos do cloreto titanoso e fotolorimétrico. A comparação dos três métodos mostrará as vantagens e inconvenientes dum em relação aos outros.

##### Simplicidade.

Se se dispusessem os métodos por ordem decrescente de simplicidade, talvez essa ordem fosse: fotolorimétrico, polarográfico e  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ .

Os métodos fotolorimétrico e polarográfico exigem o traçado prévio de curvas de calibração, o que, teoricamente, não é necessário no caso do método do cloreto titanoso. No entanto, este reagente é tão instável que, mesmo tomando-se as maiores precauções, é necessário titulá-lo sempre imediatamente antes de se efectuar um doseamento.

Os métodos fotolorimétrico e polarográfico exigem apare-

lhagem relativamente dispendiosa, mas relativamente simples de manejar desde que se adquira a técnica necessária. Obtida a curva de calibração para uma determinada substância, basta tratar do mesmo modo a substância a dosear e a quantidade desta é determinada por uma medida e uma leitura num gráfico. No caso do método polarográfico é necessário conhecer o meio mais indicado, assim como no método fotolorimétrico é necessária a escolha dum filtro.

Uma análise polarográfica pode efectuar-se em pouco mais de meia hora. Uma análise fotolorimétrica exige menos tempo, mas um doseamento com  $\text{Cl}_3\text{Ti}$  exige muito mais.

#### Precisão.

Como a precisão dum resultado dependerá da precisão com que se efectuam as medidas de que ele depende, parece à primeira vista que o método do cloreto titanoso é o mais rigoroso, pois limita-se à medida de dois ou três volumes: a medida da solução a titular e uma ou duas medidas de reagentes titulados, conforme se efectuar um doseamento por retorno ou não. No entanto a grande dificuldade em determinar com exactidão o momento final da titulação torna imprecisas essas leituras de volumes. É precisamente este o maior defeito do método e que o torna quase inaplicável. Apesar de todos os esforços feitos por diversos investigadores, não se conseguiu ainda encontrar um bom indicador e ninguém estranha que os resultados obtidos sejam erráticos. Um outro defeito é o de certas reacções serem tão lentas que, ou se procede por comparação, ou se corre o risco de dar a titulação como terminada antes de o estar. Mesmo, conforme já se disse, o reagente actuará sobre quaisquer impurezas redutíveis existentes, o que tira o valor ao método. Todos estes inconvenientes do método e outros possivelmente não citados fizeram com que a redução com  $\text{Cl}_3\text{Ti}$  tenha sido posta de lado como método de doseamento, a não ser que não se disponha doutro método.

O método fotolorimétrico só é aplicável a soluções muito diluídas: 10 a 20 mg de matéria corada por litro, no máximo. Se se preparar a solução por pesagem daquela quantidade de substância, só o erro na pesagem será de 1-2 % numa balança sensível ao decimiligramma. Pode-se reduzir este erro preparando uma solução mais concentrada, que se dilue depois, mas mesmo assim só a preparação da solução acarretará erros apreciáveis.

Devido à forma que tem a curva de calibração, facto já referido, e aos outros factores citados, não se deve esperar que, com este método, se consigam resultados de precisão superior a 5 %.

A precisão do método polarográfico varia de caso para caso, mas, por exame dos quadros I a XXV, verifica-se que os erros na determinação de h/c não excedem 2 %. Como este valor é o que mais afecta a determinação, pode dizer-se que, dos casos estudados, mesmo nos mais desfavoráveis, o erro de modo algum excederá 3 %. Impurezas que possam existir só interferirão no resultado se forem reduzidas a um potencial que difira menos de 0,2-0,3 volts do potencial de onda média do corante e, mesmo assim, a polarografia tem meios de eliminar, pelo menos em parte, essa interferência, como sejam a variação de solvente ou pH, adição de iões que formem complexos com o corante, etc., etc.

A concentração em corante pode ser limitada pela formação de agregados moleculares e pela solubilidade do corante. Se esses agregados forem função da concentração, a partir dum certo valor desta o gráfico de calibração deixa de ser rectilíneo. Mas, se o gráfico for rectilíneo, é completamente indiferente que haja ou não formação de agregados moleculares, visto essa formação ser independente da concentração.

Evitam-se complicações resultantes de diferentes capilares ou pequenas variações de temperatura, usando um padrão interno e preferindo, quer para a calibração, quer para o doseamento, o gráfico de variação da relação das alturas das ondas com a concentração de corante.

### Especificidade.

Nenhum dos métodos é específico, mas o mais específico é, sem dúvida, o método polarográfico. No método do cloreto titanoso todas as substâncias redutíveis serão reduzidas, quer sejam matéria corante quer não. Análogamente, no método fotocolorimétrico, todas as substâncias que absorvem luz dentro de certos limites de comprimento de onda o farão, bem como no método polarográfico as substâncias com potenciais de onda média próximos só poderão ser doseadas na totalidade.

No entanto, ao passo que o método do cloreto titanoso não permite nem distinção de cor nem de espécie química e o método fotocolorimétrico permite uma certa distinção de cor mas não de espécie química, o método polarográfico permite uma certa dis-

tinção de espécie química e, portanto, de cor. Por estas razões, o método polarográfico é o que melhor se presta para doseamentos de misturas de corantes. É claro que o problema de misturas se pode resolver por cromatografia, para a separação, mas depois teria de se usar um dos outros métodos para o doseamento.

Desta comparação resulta que o método polarográfico é, pelo menos, tão bom método de análise como o fotolorimétrico e mais rigoroso. O maior inconveniente que tem em relação ao método colorimétrico é o de exigir do operador uma técnica mais delicada e um maior discernimento em estabelecer as condições em que a polarografia dum corante azoico pode prestar bons serviços.

Para confirmação experimental do método, analisou-se polarográfica e fotolorimetricamente uma amostra comercial de Azul celeste clorazol FF. Polarograficamente obteve-se 14,1 % e, fotolorimetricamente, 13,8 %, o que mostra uma concordância bastante razoável entre os dois métodos.



## 5 — Conclusões :

- 1 — Foram estudados polarograficamente corantes bi, tri e quadriazoicos pela primeira vez, tendo-se estabelecido normas gerais para esse estudo.
- 2 — Provou-se que a análise qualitativa de corantes azoicos por polarografia directa só é possível em determinados casos particulares.
- 3 — Provou-se que a análise quantitativa de corantes azoicos por polarografia é possível e que o método não é menos rigoroso que os métodos correntemente usados.
- 4 — Mostrou-se que a ideia de que a redução dum grupo azoico requiere dois electrões é falsa, pois há casos em que são necessários quatro electrões.
- 5 — Sugeriram-se algumas regras, cuja confirmação só pode ser feita por um estudo mais minucioso, e apresentaram-se certos problemas e o modo como possivelmente poderão ser resolvidos com auxílio do polarógrafo.

*Observação* — Infelizmente foi pequeno o número de polarogramas que, pela sua nitidez, se prestavam a reprodução em fotogravura. Por isso, todos os polarogramas menos nítidos tiveram que ser desenhados, reprodução que é forçosamente menos fiel que a fotográfica. Todas as reproduções em desenho estão reduzidas a 3/4.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 — Kolthoff, I. M. e J. J. Lingane — «Polarography» — Interscience, New-York, 1946.
- 2 — Heyrovsky, Prof. J. — «Polarographisches Praktikum» — Springer, Berlin, 1948.
- 3 — Müller, O. H. — «Polarography» — Cap. 28, Parte II de «Physical Methods of Organic Chemistry» — Interscience, New-York, 1949.
- 4 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia. Subsídios para o seu estudo e aplicação à análise do Vinho do Porto» — Anais inst. vinho Porto, 1943.
- 5 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Rev. Ord. Eng., 4, 745 (1946).
- 6 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 2 (1947).
- 7 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 72 (1947).
- 8 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 126 (1947).
- 9 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 208 (1947).
- 10 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 271 (1947).
- 11 — Almeida, Doutor H. A. de — «Polarografia» — Ibid., 5, 432 (1947).
- 12 — Almeida, Doutor H. A. de — «Separação polarográfica de alguns cátions» — Ibid., 5, 464 (1947).
- 13 — Almeida, Doutor H. A. de — «Alguns exemplos da aplicação da polarografia à análise de substâncias orgânicas» — Ibid., 5, 499 (1947).
- 14 — Almeida, Doutor H. A. de — «Estudo polarográfico da acção do Vinho do Porto sobre ligas leves tendo como componente principal o alumínio» — Anais inst. vinho Porto, 1946.
- 15 — Almeida, Doutor H. A. de — «Pesquisa do chumbo no Vinho do Porto e em algumas bebidas estrangeiras» — Ibid., 1946.
- 16 — Almeida, Doutor H. A. de — «Investigação das causas da possível presença do chumbo no Vinho do Porto» — Ibid., 1947.
- 17 — Almeida, Doutor H. A. de — «Estudo polarográfico de algumas proteínas puras. Identificação polarográfica de substâncias proteicas no Vinho do Porto» — Ibid., 1948.
- 18 — Almeida, Doutor H. A. de — «Estudo polarográfico do cobre no Vinho do Porto» — Ibid., 1949.
- 19 — Almeida, Doutor H. A. de — «Estudo polarográfico do manganés no Vinho do Porto» — Ibid., 1949.
- 20 — Knecht, E. e E. Hibbert — «New reduction methods in volumetric analysis» — New York, 1925.
- 21 — Snell, F. D. e C. T. Snell — «Colorimetric methods of analysis» — New York, 1948.
- 22 — Kolthoff, I. M. — «Voltammetry (polarography) and amperometric titrations» — Cap. 1 de «Recent advances in analytical chemistry» — New York, 1949.

- 23 — Rayman, B. — «Effect of some organic dyes on the maxima of current due to electroreduction of oxygen» — Collection Czech Chem. Commun., 3, 314 (1931) — C. A., 26, 3443 (1932).
- 24 — Müller, O. H. — «Application of the dropping mercury electrode for the detection of intermediate radicals» — Ann. N. Y. Acad. Sci., 40, 91 (1940).
- 25 — Leeds & Northrup C.° — «Bibliography of the polarized dropping mercury electrode» — Philadelphia, 1941.
- 26 — E. H. Sargent & C.° — «Bibliography of polarographic literature. 1922-1945» — Chicago, 1946.
- 27 — Nga, Hoang Thi — «La réduction de l'orangé II et du jaune métanile à l'électrode à gouttes de mercure» — Compt. Rend., 207, 989 (1939).
- 28 — Nga, Hoang Thi — «Influence de la concentration sur le potentiel de réduction, à l'électrode à gouttes de mercure, des colorants monoozoïques sulfonés» — Ibid., 208, 1979 (1938).
- 29 — Pittoni, A. — «Polarographic study of methyl red» — C. A., 43, 7368 (1949).
- 30 — Pittoni, A. — «Behaviour of methyl orange at the dropping mercury electrode» — Ibid., 43, 7835 (1949).
- 31 — Pittoni, A. — «Polarographic studies of dimethyl yellow» — Ibid., 44, 8268 (1950).
- 32 — Kolthoff, I. M. e W. Stricks — «Polarographic determination of molecular weight of serum albumin by its effects on the diffusion current of methyl red» — J. Am. Chem. Soc., 71, 1519 (1949).
- 33 — Gilbert, G. A. — «An analysis of some reactions of fibrous proteins and a suggested mechanism of wool dyeing» — Ph. D. thesis, Cambridge University, 1943.
- 34 — Knight, A. H. — «Recent trends in the search for new azo dyes. III. Direct cotton dyes» — J. Soc. Dyers Colourists, 68, 410 (1950).
- 35 — Riquelme, Manuel — «Química de las materias colorantes naturales y artificiales» — Barcelona, 1948.
- 36 — Robinson e Mills — Proc. Roy. Soc., A 131, 576 (1931).
- 37 — Taylor, J. K. — «Examination of absolute and comparative methods of polarographic analysis» — Anal. Chem., 19, 368 (1947).
- 38 — Rowe, F. M. — «Colour Index» — Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1924.
- 39 — Duclaux, J. — «Diffusion dans les liquides» — Paris, 1936.
- 40 — Valkó, E. — «Particle size in wool dyeing» — J. Soc. Dyers Colourists, 55, 173, (1939).
- 41 — Brägleb, G. — «Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur» — Stuttgart, 1937.
- 42 — Mack, H. — «Physical chemistry of high polymeric systems» — 1940.
- 43 — Fieser e Fieser — «Organic chemistry» — Reinhold, New York, 1950.
- 44 — American Chemical Society — «List of periodicals abstracted by Chemical Abstracts» — Ohio State University, Columbus, 1946.

NOTA — Os livros e artigos de revistas são indicados por ordem de citação. Para os títulos das revistas usaram-se as iniciais adoptadas pelo Chemical Abstracts.

## Índice das Matérias

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 — Método polarográfico .....	3
2 — Métodos de análise de matérias corantes .....	4
3 — Análise polarográfica de matérias corantes .....	6
4 — Classificação de corantes azoicos .....	9

### PARTE EXPERIMENTAL

1 — Obtenção e purificação dos corantes .....	15
2 — Descrição geral da técnica empregada .....	18
3 — Corantes monoazoicos	

#### *Corantes aminoazoicos*

1 — Dimetilaminoazobengeno .....	22
2 — Crisoidina R .....	29
3 — Amarelo de metanilo .....	37
4 — Alaranjado de metilo .....	44
5 — Alaranjado IV .....	50
6 — Amarelo azoico FFN .....	56
7 — Vermelho de metilo .....	62

#### *Corantes oxiazoicos*

8 — Vermelho amidonaftol G .....	70
9 — Castanho eriocrómio R .....	78
10 — Alaranjado II .....	84
11 — Escarlata de naftaleno 4 R .....	89



## 4 — Corantes biazóicos

*Corantes ácidos primários*

12 — Castanho de naftaleno para couro A .....	95
13 — Castanho de naftaleno para couro AD .....	102

*Corantes ácidos secundários**Castanho de Bismarck*

14 — Castanho de Bismarck .....	109
---------------------------------	-----

*Corantes directos para algodão*

15 — Vermelho Congo .....	116
16 — Benzopurpurina 10 B .....	121
17 — Azul celeste clorazol FF .....	126
18 — Azul celeste diamina A .....	132

## 5 — Corantes triazóicos

19 — Negro fórmico C .....	137
----------------------------	-----

## 6 — Corantes quadriazóicos

20 — Negro para raione G .....	145
--------------------------------	-----

## 7 — Corantes derivados do ácido J

21 — Azul durazol 2 R .....	151
-----------------------------	-----

## ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

1 — Determinação do número de electrões .....	159
2 — Normas para o estudo polarográfico analítico de corantes azoicos .....	166
3 — Análise polarográfica qualitativa de corantes azoicos .....	169
4 — Análise quantitativa polarográfica de corantes azoicos .....	177
5 — Conclusões .....	181
Bibliografia .....	183

## Índice das Curvas de Calibração

1 — Dimetilaminoazobenzeno pH = 9,15	Gráficos 1 e 2 .....	28
2 — Crisoidina R pH = 9,15	Gráficos 3 e 4 .....	36
pH = 4,67	Gráficos 5 e 6 .....	38
3 — Amarelo de metanilo pH = 9,15	Gráficos 7 e 8 .....	43
4 — Alaranjado de metilo pH = 9,25	Gráficos 9 e 10 .....	49
5 — Alaranjado IV pH = 9,25	Gráficos 11 e 12 .....	55
6 — Amarelo azoico FFN pH = 9,25	Gráfico 13 .....	53
pH = 9,15	Gráfico 14 .....	
7 — Vermelho de metilo pH = 9,25	Gráficos 15 e 16 .....	71
pH = 4,75	Gráficos 17 e 18 .....	72
8 — Vermelho amidonaftol G pH = 9,25	Gráficos 19 e 20 .....	77
9 — Castanho eriocrómio R pH = 9,15	Gráfico 21 .....	83
10 — Alaranjado II ClK 0,1N	Gráficos 22 e 23 .....	88
11 — Escarlate de naftaleno 4 R pH = 9,25	Gráficos 24 e 25 .....	94
12 — Castanho de naftaleno para couro A pH = 9,15	Gráficos 26 e 27 .....	101
13 — Castanho de naftaleno para couro AD pH = 9,15	Gráficos 28 e 29 .....	108
14 — Castanho de Bismarck pH = 9,15	Gráficos 30 e 31 .....	115
15 — Vermelho Congo pH = 9,25	Gráficos 32 e 33 .....	120
16 — Benzopurpurina 10 B pH = 9,15	Gráficos 34 e 35 .....	125
17 — Azul celeste clorazol FF pH = 9,25	Gráficos 36 e 37 .....	131
18 — Azul celeste ctamina A pH = 9,25	Gráficos 38 e 39 .....	136
19 — Negro fórmico C pH = 9,25	Gráfico 40 .....	144
pH = 9,15	Gráfico 41 .....	
20 — Negro para raione G pH = 9,25	Gráficos 42 e 43 .....	150
21 — Azul durazol 2 R pH = 9,25	Gráficos 44 e 45 .....	156

# ERRATAS

PÁG	LINHA	QUADRO	ONDE SE LÊ	DEVE LER-SE
9	33		de critério	de ponto de vista
27	6	I	0,3	— 0,3
42	2	II	0,604	— 0,604
,	6	II	0,574	— 0,574
48	2	V	0, 8	● 0,28
57	18		devido	devida
62	3	VIII	0,770	— 0,770
83	2		$1/50$ ) vê-se	$1/50$ ), vê-se
89	9		— diazotado	diazotado
93	1	XIV	E/	E $1/2$
,	6	XIV	— 0 3	— 0,3
96	15		Polarograma	Polarogramas
,	32		(c)	(d)
100	21		$66,6 \pm 4,4 \%$	$66,6 \pm 4,4\%$
114	6	XVII	— 0 707	— 0,707
132	3		— $\text{SO}_3\text{N}$	— $\text{SO}_3\text{Na}$
135	2	XXI	Tl+	Tl+
				(conc.)
149	6	XXIV	0, 1	0.21
151	6		NO	HO
170	6	XXVI	metido	metilo
,	17	,	Bismark	Bismarck
,	3	,	— 0 65	— 0,65
172	12		inter-acção	inter-acção
173	19		— $\text{ND}_2$	$\text{NO}_2$
187	12		Dimetilaminoazo- bengeno	Dimetilaminoazo- benzeno
,	16		Alanrajado	Alaranjado
178	19		tanto a	tanto, a