

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Edilane de Sousa GOMES (1); Daniele Alves FERREIRA (2); Francisco José Queiroz MONTE (3); João Carlos da Costa ASSUNÇÃO (4)

(1) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Campus do Pici, Fortaleza-Ceará CEP 60720-460, (85) 33669442, e-mail: egquimica@yahoo.com.br

(2) Universidade Federal do Ceará, e-mail: dafufc@yahoo.com.br

(3) Universidade Federal do Ceará, e-mail: fmonte@dqoi.ufc.br

(4) Instituição Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará-Campus Quixadá, Estrada do Cedro Km 05, Quixadá-Ceará, CEP 63.900-000, (88) 34120111, e-mail: joaocarlos@ifce.edu.br

RESUMO

Os corantes são substâncias de origem natural ou sintética que podem ser fixadas a diversos substratos transmitindo a eles a sua cor característica. Os primeiros corantes têxteis eram exclusivamente de origem natural. Mas devido às limitações estabelecidas pela flora local, baixa estabilidade e falta de padronização, tornou-se cada vez maior a necessidade de se desenvolver métodos de obtenção de compostos capazes de superar as limitações dos corantes naturais. Em meados do século XIX a fórmula molecular e a rota de síntese de vários corantes foram elucidadas. Assim, os corantes sintéticos entram em cena para impulsionar o desenvolvimento da indústria de corantes. O presente trabalho tem por objetivo a síntese, a caracterização e aplicação dos corantes têxteis índigo e para-red. A síntese do índigo foi realizada através de condensação aldólica mediante adição de hidróxido de sódio em uma solução contendo 2-nitrobenzaldeído e acetona. A síntese do para-red é mais complexa e envolveu várias reações, tais como: nitração, hidrólise, diazotação e acoplamento. Os corantes foram caracterizados por espectroscopia de massa e infravermelho. Em seguida, os compostos obtidos foram utilizados em ensaios de tingimento. As análises espectroscópicas e os ensaios de tingimento comprovaram a “identidade” e a capacidade tintorial, respectivamente, dos compostos sintetizados.

Palavras-chave: índigo, para-red, tingimento.

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias de coloração intensa de origem natural ou sintética, utilizados para tingir ou pintar materiais. Uma das principais aplicações encontra-se no tingimento de tecidos através dos chamados corantes têxteis.

Os primeiros corantes eram somente de origem natural e tiveram grande importância cultural e econômica ao longo da história da humanidade (PEREIRA, 2008).

O índigo é um corante azul extraído das folhas de varias espécies do gênero *Indigofera*, popularmente conhecidas como anileiras. Este corante era muito apreciado pelas antigas civilizações do Egito, Grécia e Roma (MELO e BARROSO, 2000).

A metodologia adotada nos tingimento com corante índigo é a mesma desde os primórdios das civilizações. O substrato têxtil é imerso em uma solução contendo o corante na forma reduzida (Figura1). Após um determinado tempo, o substrato é removido e exposto ao ar, para que o corante retorne a sua forma oxidada dentro da fibra têxtil (PICCOLI, 2008).

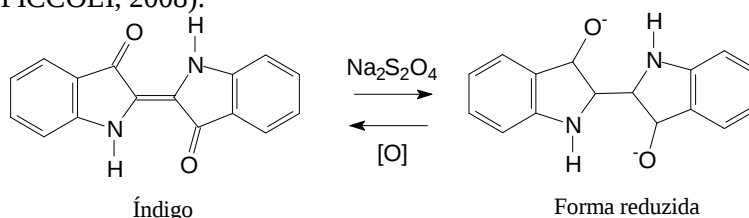


Figura 1 - Redução do corante índigo.

Apesar da vasta gama de cores oferecida pela natureza, os corantes naturais apresentavam baixa estabilidade e não apresentavam nenhuma padronização das cores. Contudo, era cada vez maior a necessidade de desenvolver métodos de obtenção de novos corantes. Em 1856, o químico William Perkin sintetizou o primeiro corante sintético, a mauveína. Tal fato estimulou os químicos da época a buscarem metodologias para produção de corantes sintéticos. Em meados do século XIX a fórmula molecular e a rota de síntese de vários corantes, inclusive a do índigo, foram elucidadas (ARAÚJO, 2005). Assim, os corantes sintéticos entram em cena para impulsionar o desenvolvimento da indústria de corantes. Atualmente, os corantes usados no setor têxtil são em sua grande maioria de origem sintética.

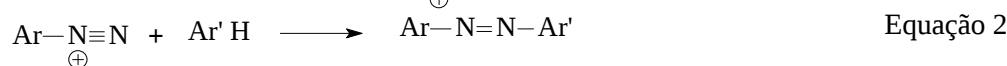
2 ASPECTOS TEÓRICOS

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que possuem em sua estrutura varias duplas ligações conjugadas formando grupos funcionais denominados cromóforos. São estes grupos que absorvem radiação eletromagnética conferindo cor às substâncias que os contém (SÁ, 2008).

A radiação eletromagnética absorvida fornece a energia necessária para que os elétrons sejam promovidos dos orbitais moleculares de menor energia para os de maior energia. Quando os elétrons retornam aos orbitais de menor energia, ocorre à liberação de parte da energia absorvida no início do processo. Esta energia, quando na região visível do espectro eletromagnético fornece a cor (MCMURRY, 2005).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o principal grupo cromóforo, em: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, entre outros. Dentre estes, os corantes azo são amplamente empregados na indústria têxtil, por conferirem aos artigos cores intensas e variadas. Estima-se que 70% dos corantes utilizados nesse setor sejam do tipo azo (GEADA, 2006).

A síntese dos corantes azo é realizada mediante uma reação de diazotização e uma de acoplamento. Na diazotização, aminas aromáticas reagem com nitrito de sódio, em meio ácido, formando um sal de diazônio (Equação 1). Este sal é utilizado na reação de acoplamento com aminas aromáticas e fenóis dando origem aos compostos azo (Equação 2).



3 MATERIAIS E METODOS

3.1 Síntese do corante índigo

Em um Becker foram dissolvidos 2,8679 g de 2-nitrobenzaldeído em 20 ml de acetona e 75 ml de H₂O. A mistura reacional foi submetida à agitação magnética. Em seguida, adicionou-se, lentamente, 15 ml de hidróxido de sódio 2 M (NaOH). Após a adição de hidróxido, o sistema foi mantido em agitação por aproximadamente 20 minutos. O precipitado formado foi filtrado em funil de buchner, lavado com várias porções de água Mili-Q e seco em estufa à 100 °C por 30 minutos.

3.2 Síntese do corante azo

3.2.1 Nitração da acetanilida

A acetanilida (25,44 g) foi dissolvida em 30 mL de ácido acético glacial. Em seguida, o sistema foi resfriado em banho de gelo e adicionou-se 18 mL de ácido sulfúrico P.A. Posteriormente a mistura foi submetida a agitação magnética e adicionou-se, lentamente, uma solução contendo 15 ml de ácido nítrico e 10 mL de ácido sulfúrico, previamente resfriada. Após a adição da mistura nitrante, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 1 h. Decorrido o tempo, a solução resultante foi acondicionada em um becker contendo aproximadamente 300 mL de água e gelo. Após vinte minutos o precipitado formado foi filtrado em funil de buchner e lavado com água gelada.

3.2.2 Hidrólise da p-nitroacetanilida

A hidrólise da p-nitroacetanilida (7 g) foi realizada utilizando ácido sulfúrico a 70% sob refluxo e aquecimento por 40 minutos. Decorrido o tempo de reação a mistura reacional foi adicionada em um becker contendo água e gelo. Em seguida, adicionou-se hidróxido de sódio (10M) até que o pH final da solução fosse aproximadamente 8,6. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água gelada.

3.2.3 Diazotação da p-nitroanilina

Em um erlenmeyer foram solubilizadas 2,51 g de p-nitroanilina, sintetizada anteriormente, em 27,5 ml de solução de ácido sulfúrico à 10%. Em seguida a mistura foi resfriada (~10 °C) e a ela foram adicionados, lentamente sob agitação, 1,30 g de nitrito de sódio previamente solubilizado em 5 ml de H₂O. Durante e após a adição do nitrito de sódio tomou-se o devido cuidado de manter a temperatura do meio reacional em aproximadamente 10 °C para evitar a decomposição do sal diazônio formado.

3.2.4 Acoplamento do sal diazo com 2-naftol

Em um erlenmeyer foram solubilizados 1,35 g de 2-naftol em 25 mL de hidróxido de sódio 2,5 M. O sistema foi resfriado em banho de gelo até aproximadamente 10 °C. Em seguida, essa mistura foi adicionada lentamente e sob agitação a solução preparada no item 3.2.3 contendo o sal diazônio. Durante esse processo a temperatura foi mantida em aproximadamente 10 °C. O sistema foi deixado sob agitação por 5 minutos e posteriormente foi acidificado ácido sulfúrico 1M. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água gelada.

3.3 Ensaios de tingimento

3.3.1 Tingimento com índigo

Inicialmente, preparou-se um banho de tingimento contendo 0,5 g do corante, 0,4 g de hidróxido de sódio e 0,15 g de hidrossulfito de sódio, de acordo com manual técnico de tingimento (MILANO e FILHO). Para acelerar o processo redutivo e, assim, solubilizar o corante rapidamente o banho foi aquecido a 50 °C. Em seguida, 5 g de tecido de algodão foram adicionados no banho de tingimento e submetidos à agitação por 15 minutos. Posteriormente, o tecido foi removido e deixado em repouso ao ar livre. Terminado o processo o tecido foi lavado e enxaguado normalmente.

3.3.2 Tingimento com corante azo

Para este processo foram pesadas cinco amostras de tecido de poliamida cada uma com 5 g. Posteriormente, preparou-se cinco banhos de tingimento contendo as seguintes porcentagens de corante calculadas sobre o peso do material a ser tingido: 0,5%, 1%, 2%, 3% e 4%. A relação de banho utilizada foi de 1:20 m/v, ou seja, cada grama de tecido imersa em 20 mL de banho. Dessa forma o volume total de cada banho foi de 100 mL. Os banhos de tingimento contendo o substrato têxtil foram acondicionados nos reatores da máquina de tingimento e foram processados por 30 minutos à 95 °C. Após o processo, os tecidos foram lavados em água corrente e submetidos a testes de solidez a lavagem para avaliar a fixação do corante a fibra. Nesta etapa foram utilizados 1 g/L de agente de purga e alvejamento.

4 ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

4.1 Corante índigo

A massa de corante índigo obtido foi de 1,5206 g. Com isso constatou-se que o rendimento da reação foi de 61,1%. Na análise do espectro de massa verificou-se um pico em m/z 262 correspondente ao íon molecular, estando de acordo com a massa molecular do composto (Figura 2). Os demais valores de m/z são justificados pelos fragmentos ilustrados na Figura 3

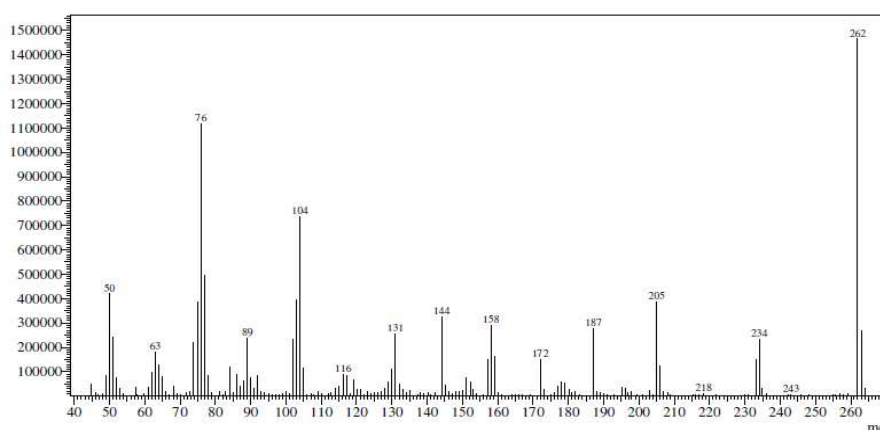


Figura 2 - Espectro de massa do corante índigo.

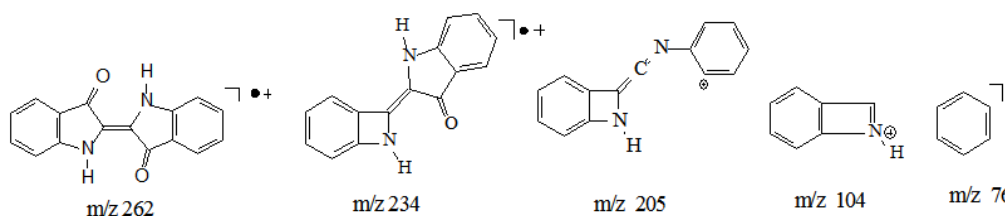


Figura 3 - Fragmentos do espectro de massa do corante índigo.

A análise por espectroscopia de infravermelho forneceu o espectro ilustrado na da Figura 4 (página 5). Os valores das bandas para o corante índigo foram comparados com os dados da literatura e as correlações encontram-se na Tabela 1.

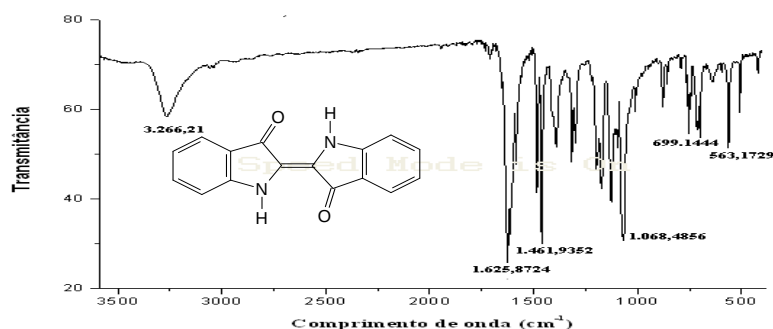


Figura 4 - Espectro de infravermelho do corante índigo sintetizado.

Tabela 1 - Correlação de bandas e grupos funcionais para o espectro de infravermelho do corante índigo.

Comprimentos de Onda experimental (cm ⁻¹)	Comprimentos de Onda da literatura (cm ⁻¹)*	Grupo Funcional*
3.266,21	3.500-3.100	N-H (Aminas primarias e secundarias)
1.625,87	1.600-1.500	C=C (Aromáticos)
1.461,94	1.750-1.680	C=O a intensidade diminui devido ao efeito de conjugação e a interação de hidrogênio
1.068,49	1.230-1.030	C-N (Aminas)

*Fonte:Mc Murry, Química Orgânica Vol. 1

Após o ensaio de tingimento foi possível constatar a capacidade tintorial do corante sintetizado. A amostra de tecido tingida adquiriu a coloração característica do corante índigo (Figura 5).

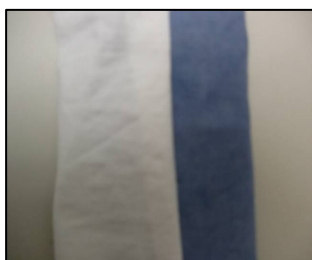
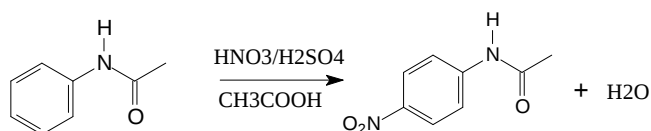


Figura 5 - Tecido 100% algodão antes e depois do processo de tingimento com índigo.

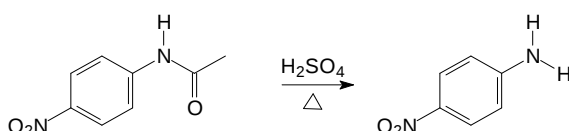
4.2 Corante azo

A síntese do para-red envolveu varias reações, tais como: nitração, hidrólise diazotação e acoplamento. A rota de síntese adotada na obtenção deste corante e os respectivos valores de rendimento encontram-se ilustrados no esquema que segue.

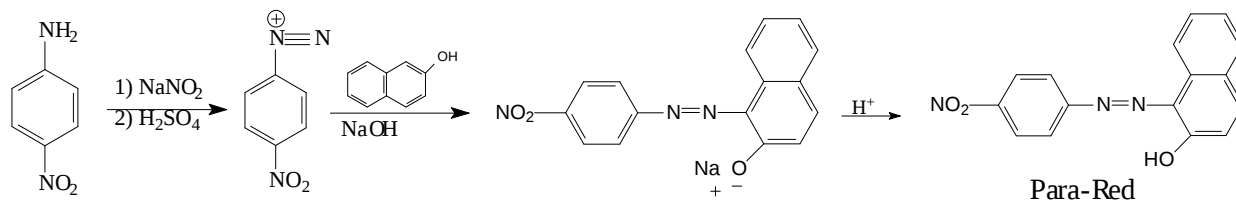
- Reação de síntese da p-nitroacetoanilida: 32,7 g de produto, correspondente a 96,7% de rendimento



- Hidrólise ácida da p-nitroacetanilida: 3,4 g de p-nitroanilina, correspondente a 63,3% de rendimento



- Diazotação da p-nitroanilina e acoplamento do sal diazo com 2-naftol: 3,9 g de produto, correspondente a 74,1% de rendimento



No espectro de massa do composto sintetizado, observou-se que o pico em m/z 293 corresponde ao pico do íon molecular do composto analisado (Figura 6). Os demais valores de m/z são justificados pelos fragmentos gerados pela ionização da molécula (Figura 7)

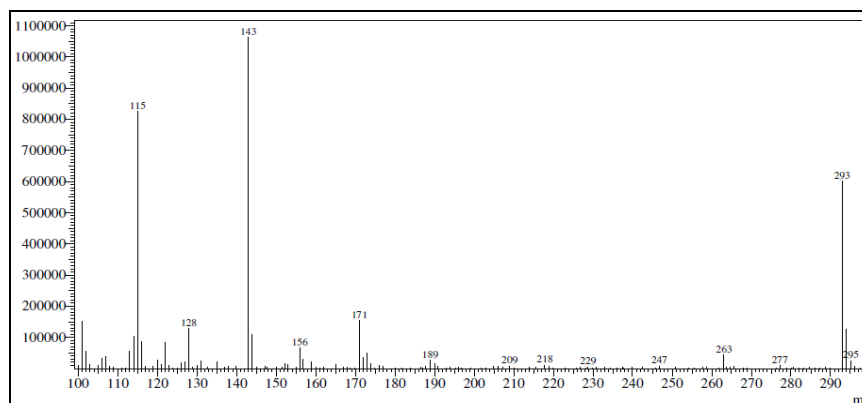


Figura 6 - Espectro de massa do corante azo para-red.

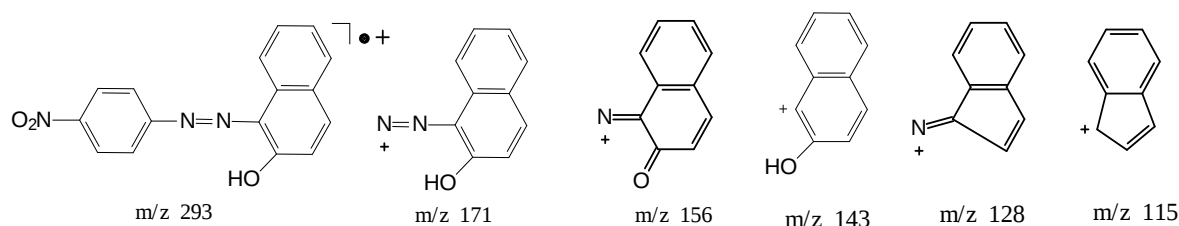


Figura 7 - Fragmentos que justificam os valores de m/z no espectro de massa do para-red.

A análise por espectroscopia de infravermelho forneceu o espectro da Figura 8 (página 7). Os valores das bandas para o corante para-red foram comparados com os dados da literatura e as correlações encontram-se na Tabela 6.

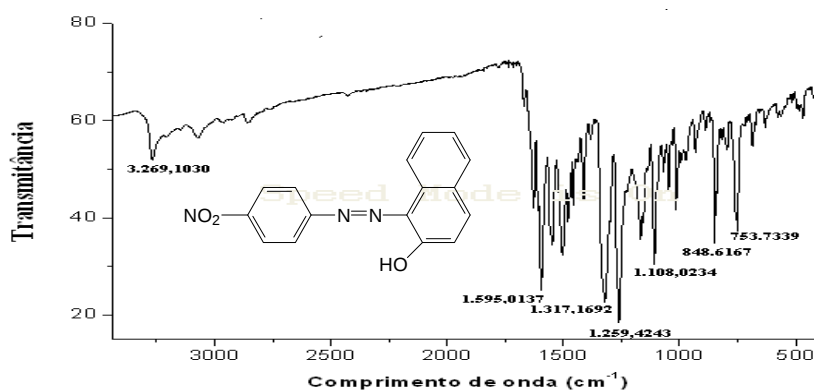


Figura 8 - Espectro de Infravermelho do Corante Azo para-red.

Tabela 2 - Correlação de bandas e para o espectro de infravermelho do corante para-red.

Comprimentos de onda experimental (cm ⁻¹)	Comprimentos de onda da literatura (cm ⁻¹) *	Grupo Funcional*
3.269,10	3.550-3.200	O-H (Alcoóis e fenóis em ligações de hidrogênio)
1.595,01	1.600-1.500	C=C Aromáticos
1.317,17	1.560 -1.350	N-O (efeitos de conjugação, intensidade da banda diminui 30 cm ⁻¹).
1.259,43	1.230-1.030	C-N de aromáticos

*Fonte: Mc Murry, Química Orgânica Vol. 1

Os ensaios de tingimento confirmaram a capacidade de tintorial do composto sintetizado. Isso pode ser observado na Figura 9, em que são ilustradas amostras de tecidos antes e depois do processo de tingimento.

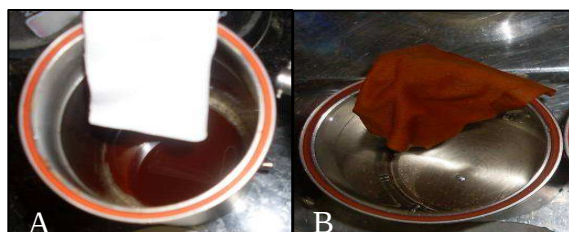


Figura 9 - Amostras de tecidos antes (A) e depois(B) do ensaio de tingimento.

Além da capacidade tintorial determinou-se visualmente a concentração máxima de corante absorvida pelo tecido. Esta concentração está entre 0,5% a 1%, pois nessa faixa não se observa visualmente coloração nos banhos. Os testes de solidez a lavagem mostraram que o corante apresenta baixa solidez a quando aplicados em substratos de poliamida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os corantes foram sintetizados por metodologias adequadas, de modo que em ambos os casos obteve-se rendimentos superiores a 50%.

As análises por espectroscopia de massa e infravermelho confirmaram que os compostos sintetizados eram de fato os corantes índigo e para-red.

Os ensaios de tingimento foram realizados com o intuito de comprovar a capacidade tintorial dos corantes sintetizados. Dos resultados obtidos pôde-se concluir que os dois corantes apresentaram alta capacidade tintorial. Entretanto, o teste de solidez a lavagem comprovaram que a poliamida libera o corante durante o processo de lavagem, neste caso diz-se que o corante apresenta baixa solidez a lavagem. Dados da literatura relatam que alguns corantes azo que possuem grupos $-\text{NO}_2$ podem ser utilizados em tingimentos de fibras não celulósicas como a poliamida, mas neste caso apresentaria baixa solidez a lavagem. Dentro deste contexto, pode-se concluir que o corante para-red deve ser submetido a novos ensaios de tingimento com substratos celulósicos, tais como algodão e linho.

6 REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M. E. M. **Corantes Naturais para Têxteis – da antiguidade aos tempos modernos**. 2005. p 21. Dissertação de Mestrado-Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências- Universidade de Lisboa, 2005.
- GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas da Produção de Milho**. 2006. p.16-18. Dissertação de Mestrado-Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. (Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12355/2/Texto%20integral.pdf>>).
- MELO, J. S.; BARROSO, M. **Síntese, Espectroscopia e Tingimento com Corantes: o Índigo**. Boletim SPQ. n.81, p.66-69, 2000. (Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_081_066_11.pdf>)
- MCMURRY, J. **Química orgânica**. Vol. 1. 4º Ed.; p.501-505, Ed. LTC. Rio de Janeiro 2005.
- MILANO M.; FILHO, E. E. **Tingimento de Algodão em Processo Contínuo Utilizando Índigo Bann 30**. Apostila Técnica de Treinamento da Bann Química LTDA.
- PEREIRA, C. L. N. **A História da Ciência e a Experimentação no Ensino de Química Orgânica**. 2008. p10. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física e Química da Universidade de Brasília, 2008. (Disponível em: <http://vsites.unb.br/ppgec/dissertacoes/proposicoes/proposicao_claudionobrega.pdf>)
- PICCOLI, H. H. **Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão**. 2008. p.72-74. Dissertação de Mestrado- Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.
- SÁ, M. M. A. M. **Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**. 2008. p.11, 12. Dissertação de Mestrado-Escola de Engenharia da Universidade do Minho.