

Síntese de corantes e aplicação a fibras têxteis

JOÃO C.V.P. MOURA*

É RECONHECIDO O PAPEL FUNDAMENTAL DO trabalho laboratorial com o objectivo de incentivar o aluno para a descoberta da ciência e de estimular a sua aprendizagem. Nesse sentido, e de forma a complementar a exposição teórica do tema da cor, propõe-se uma demonstração laboratorial que envolve a síntese química de um corante e a sua aplicação posterior a fibras têxteis.

Introdução

A cor fascinou o homem desde a origem da civilização desempenhando hoje um papel extremamente importante dado o seu vasto campo de aplicação não só para fins puramente funcionais, mas também estéticos [1-4]. A compreensão dos fenómenos que lhe estão associados, constituiu um mistério durante milhares de anos, que, graças ao progresso científico, se encontra hoje ao nosso alcance.

O fenómeno da cor envolve muitos campos da ciência. A cor de um corante é determinada pela estrutura química sendo resultante da interacção entre a luz e a matéria – fotofísica. Estas interacções são capazes de destruir o corante bem como as fibras têxteis – fotoquímica. A luz absorvida pela retina do olho resulta num estímulo nervoso enviado ao cortex cerebral – neurofisiologia – e que é interpretado pelo cérebro – psicologia. A par do progresso científico verificado nas diversas áreas da ciência e que possibilitou a compreensão deste fenómeno, é ainda possível, devido ao desenvolvimento da ciência da

"medição da cor", efectuar com exactidão, estudos de previsão da cor com base na estrutura química.

Os corantes são compostos que podem ser usados para dar cor a uma grande variedade de materiais tais como, tecidos, curtumes, penas, cabelo e alimentos, mantendo um grau de permanência razoável. Até ao século XIX, a maioria das matérias corantes eram obtidas a partir de fontes naturais, com especial relevo para os corantes vegetais e apresentavam sérias limitações devido à falta de brilho, fraca fixação e escassas graduações de cor.

A era dos corantes naturais terminou em 1856, quando Perkin obteve, acidentalmente, o primeiro corante sintético – mauveína – marcando o início da produção de novas matérias primas (milhares de compostos foram preparados e ensaiados) com repercussões na prática do tingimento.

Os corantes sintéticos são divididos em grupos de acordo com a sua estrutura e os métodos pelos quais se ligam à fibra [5]. A natureza da fibra é muito importante pois a sua estrutura determina o tipo do corante a ser utilizado e o seu método de aplicação. Podem ser classificadas em fibras animais (lã, seda), fibras vegetais (algodão, linho) e fibras sintéticas (nylon, terylene, acetato de celulose, etc.) [6].

O trabalho encontra-se dividido em três fases:

1. Síntese do ácido sulfanílico

2. Síntese e caracterização do alaranjado de metilo
3. Tingimento de fibras têxteis

A síntese do corante, alaranjado de metilo, compreende duas aulas laboratoriais. Na primeira, é sintetizado o ácido sulfanílico a partir da anilina, sendo purificado por recristalização, e na segunda é preparado o corante por diazotação da anilina e acoplamento com *N,N*-dimetilanilina.

A aplicação dos corantes às fibras têxteis é efectuada na terceira aula através de um tingimento por esgotamento. Na secção "actividades na sala de aula" são dados outros exemplos de corantes comerciais compreendendo outras gamas de cores do espectro visível e que são também aplicados às fibras têxteis através de tingimento por esgotamento.

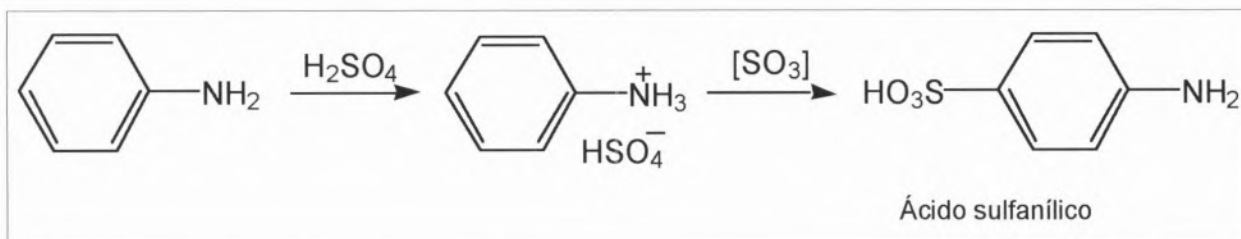
Este trabalho pode ser orientado de dois modos distintos, conforme se trate de alunos do ensino secundário ou do ensino superior, dependendo o grau de profundidade do nível de conhecimentos dos alunos.

Procedimento Experimental

Síntese do ácido sulfanílico

A anilina é tratada com excesso de ácido sulfúrico concentrado (esquema 1), formando-se hidrogenossulfato de anilínio que, por aquecimento, se transforma em ácido sulfanílico (ácido *p*-aminossulfónico) [7]. O ácido sulfanílico preparado é um intermediário na síntese de um corante, o alaranjado de metilo.

*Departamento de Química, Universidade do Minho, 4700-320, Braga
e-mail: jmoura@quimica.uminho.pt



Esquema 1

Num balão de 250 ml, coloque anilina (10 ml) e adicione, lentamente, ácido sulfúrico concentrado (20 ml), agitando constantemente. Mantenha a mistura fria, mergulhando o balão em água de vez em quando. Separam-se cristais brancos de hidrogenossulfato de anilínio. Junte então, cuidadosamente, ácido sulfúrico fumante a 30% (10 ml) (ácido sulfúrico concentrado que contém 30% de trióxido de enxofre dissolvido). Depois de colocar o condensador no balão e de ligar a circulação de água, aqueça a mistura num banho de óleo a 180-190°C durante uma hora. Deixe arrefecer e verta o conteúdo do balão, cuidadosamente, em água fria, agitando constantemente. Espere cerca de 5 minutos e filtre o ácido sulfanílico, lavando-o com água fria. Recristalize com cerca de 50 ml de água e um pouco de carvão activado. Seque os cristais, primeiro em papel de filtro e depois num exsiccador com cloreto de cálcio. Pese o ácido sulfanílico obtido e coloque-o num frasco devidamente etiquetado. Calcule o rendimento da reacção.

Síntese do alaranjado de metilo (Acid Orange 52; C.I. 13025)

Quando se adiciona cuidadosamente HCl a uma solução que contém nitrito de sódio e o sal de sódio do ácido sulfanílico, forma-se o cloreto de diazónio respectivo [8], precipitando o produto (esquema 2). Juntando cloreto de dimetilaniínio à solução, dá-se uma reacção de acoplamento, formando-se o alaranjado de metilo [9]. Se adicionarmos hidróxido de sódio, o sal de sódio do alaranjado de metilo, que é praticamente insolúvel, precipita.

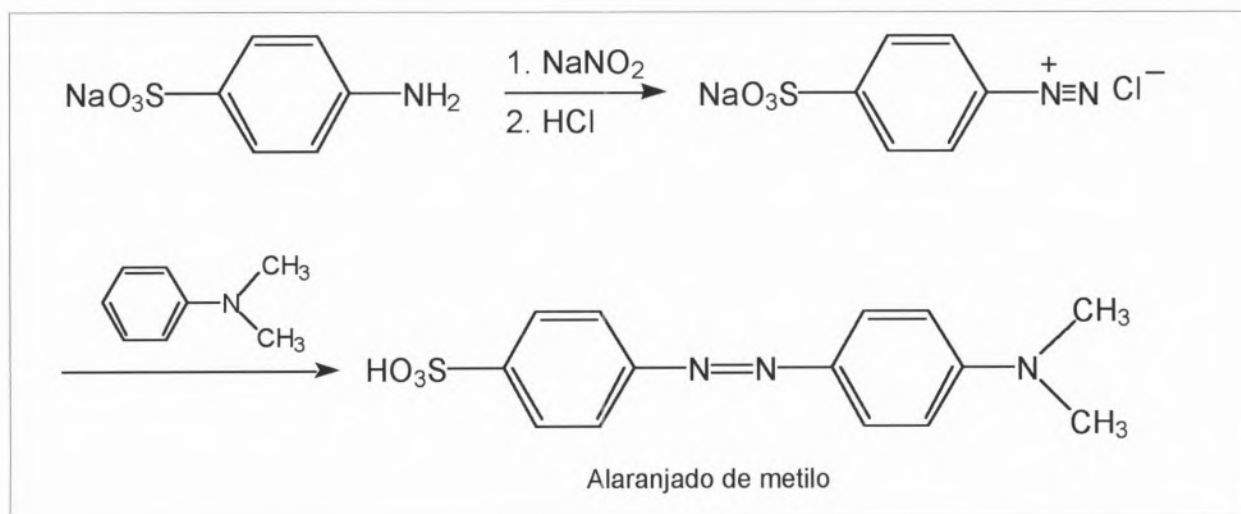
Num copo de 400 ml dissolva carbonato de sódio (2 g) em água (50 ml); junte ácido sulfanílico finamente pulverizado (7 g) e aqueça ligeiramente até obter uma solução límpida. Adicione então uma solução de nitrito de sódio (2.2 g) em água (10 ml). Arrefeça a mistura num banho de água-gelo até que a temperatura desça a 5°C. Adicione então, gota a gota, uma solução de HCl concentrado (8 ml) em água (15 ml), não deixando que a temperatura ultrapasse os 10 °C. Terminada a adição, deixe a

mistura no banho refrigerante durante cerca de 15 minutos. Durante esse período, depositam-se cristais cor de rosa.

A uma solução de HCl concentrado (4 ml) em água (10 ml) junte *N,N*-dimetilaniína (4 ml); arrefeça em gelo e junte-a cuidadosamente à mistura do passo anterior. Espere 5 minutos e adicione então lentamente, agitando sempre, uma solução aquosa de NaOH 10% até que a mistura adquira uma cor laranja uniforme (cerca de 50 ml). Aqueça a mistura a 50-55°C, agitando sempre. Assim que todo o sólido estiver dissolvido, adicione cloreto de sódio finamente pulverizado¹ (10 g) e continue a aquecer até o cloreto estar dissolvido (não deixe a temperatura subir demasiado). Deixe arrefecer a mistura, primeiro à temperatura ambiente e depois, num banho de gelo. Filtre os cristais e recristalize-os com cerca de 100 ml de água. Deixe secar na estufa à temperatura de 50°C e pese. Calcule o rendimento da reacção.

Determine o grau de pureza do produto por cromatografia em camada fina

Esquema 2



(T.L.C.). Se necessário, recristalize novamente ($R_f=0.6$; sílica; eluente – *n*-butanol:*n*-propanol:acetato de etilo:água, 2:4:1:3).

Análise Espectroscópica

A identificação do alaranjado de metilo pode ser feita recorrendo à espectroscopia de IV, Vis e RMN (ressonância magnética nuclear) e por comparação com os dados existentes na literatura [10].

Traçar os espectros de Vis (em água), IV (em KBr), ¹H e ¹³C (em sulfóxido de dimetilo deuterado) do alaranjado de metilo.

Os espectros de absorção Vis, de IV e de RMN encontram-se representados nas figuras 1 a 5. A figura 1 apresenta também uma tabela com as frequências mais importantes do espectro, das quais se destacam a banda a 3442 cm⁻¹ (elongamento do grupo OH do ácido sulfónico), 1608 cm⁻¹ (provavelmente, o elongamento do grupo azo) e 1189 cm⁻¹ (elongamento S=O).

O espectro de ¹³C RMN da figura 5, utilizando a técnica DEPT ("distortionless enhancement by polarization transfer") permitiu atribuir os sinais aos carbonos ligados a protões. A Tabela 1 apresenta uma atribuição completa dos espectros de RMN.

Tingimento com corantes directos

O tingimento por esgotamento consiste na imersão da fibra numa solução quente do corante em água. Foram seleccionados, para além do alaranjado de metilo, outros corantes ácidos (sais de sódio de ácidos sulfónicos), de fácil obtenção comercial [11], cuja aplicação está descrita na secção "actividades na sala de aula".

Num recipiente com água (200 ml), adicione ácido acético glacial (0.5 ml)² e introduza nessa solução a amostra de lã. Aqueça a solução até 40°C, retire a amostra e adicione o alaranjado de metilo (0.1 g), agitando com uma vareta de vidro até obter uma solução. Coloque

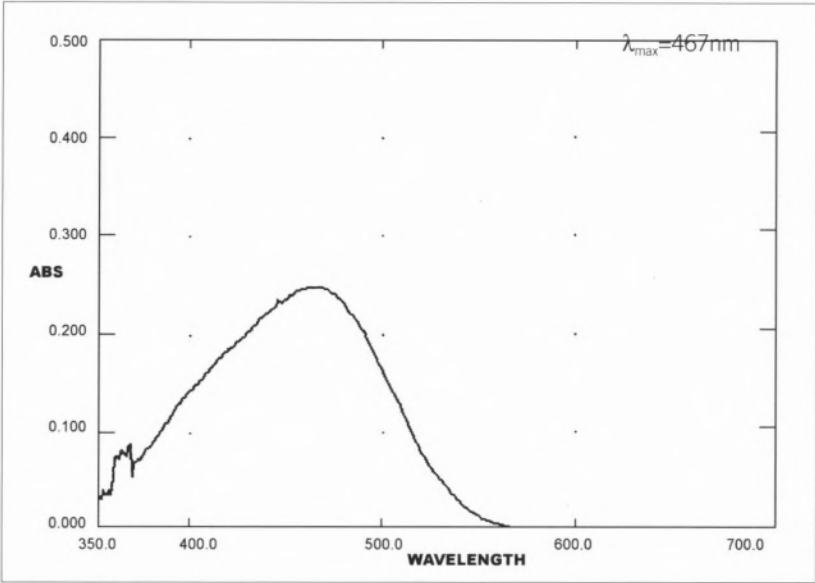
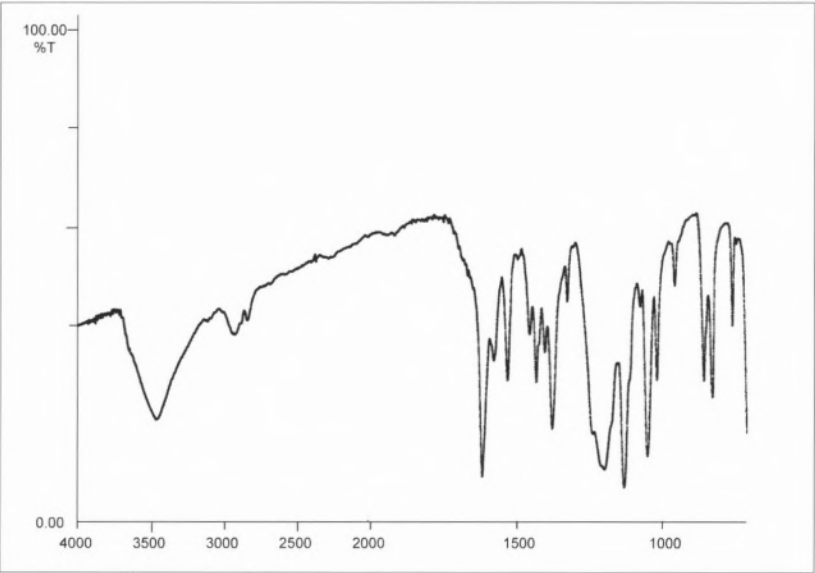


figura 1 Espectro de absorção de UV-Vis do corante



Dados do espectro de IV da Fig. 2:

(cm ⁻¹)	(%T)	(cm ⁻¹)	(%T)	(cm ⁻¹)	(%T)	(cm ⁻¹)	(%T)
3442	25	1519	35	1313	54	945	57
2905	47	1443	47	1189	13	847	35
2815	52	1421	35	1121	9	818	28
1608	11	1391	41	1041	14	748	47
1566	40	1368	22	1007	37	699	23

figura 2 Espectro de IV em KBr do corante e respectiva Tabela.

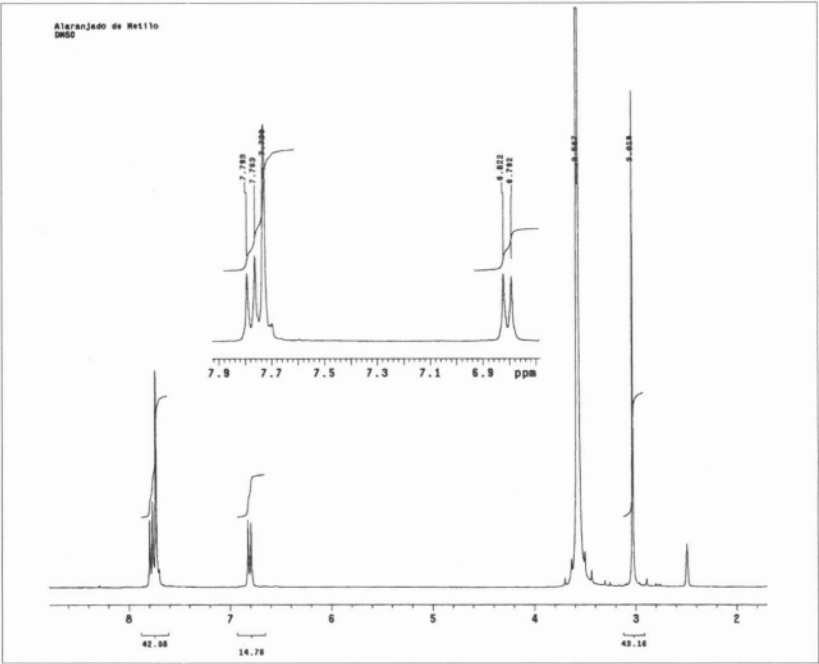


figura 3 Espectro de ^1H RMN do corante

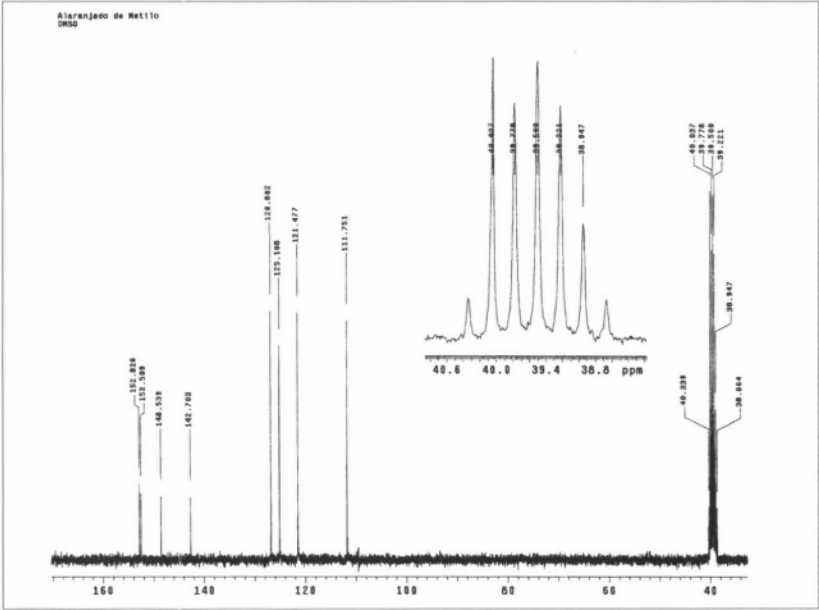


figura 4 Espectro de ^{13}C RMN do corante

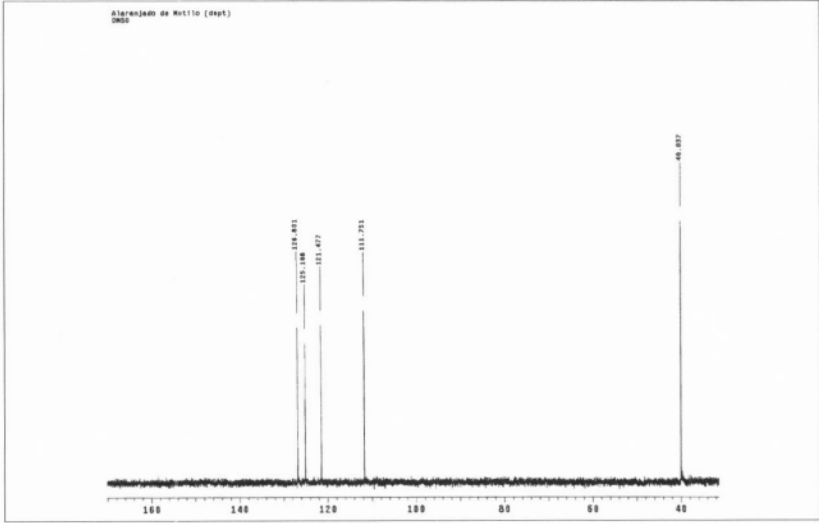


figura 5 Espectro de ^{13}C RMN (DEPT) do corante

novamente a amostra têxtil, aqueça e mantenha em ebulição durante trinta minutos. Retire e lave com água.

O tingimento pode ser efectuado usando a poliamida e seda.

Tingimento com corantes azóicos

Esta classe de compostos compreende todos os corantes azo³ cuja formação ocorre na própria fibra, o algodão. É interessante comparar os níveis de fixação na fibra de classes diferentes de corantes pelo que é sugerido este tingimento com um corante azóico. A experiência, descrita na secção "actividades na sala de aula" utiliza o "Primuline", uma amina aromática, que na presença de ácido clorídrico e nitrito de sódio, se converte no sal de diazónio respectivo (Esquema 3). Uma vez formado, este reage com 2-naftol originando um corante azo.

Solidez à lavagem

Esta experiência permite comparar a solidez à lavagem das duas classes de compostos. No tingimento com o corante azóico a solidez à lavagem é muito superior já que o corante produzido na fibra é insolúvel em água, enquanto que no tingimento directo o corante solúvel não é retido eficazmente pela fibra.

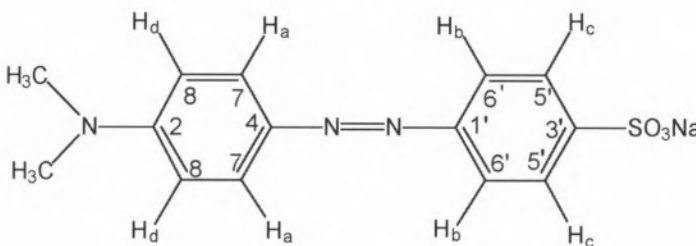
Coloque uma fracção do tecido tingido num banho de água (100 ml) contendo detergente (0.5 g), carbonato de sódio (0.2 g) e aqueça a 60°C durante vinte minutos. Retire o tecido, enxague em água corrente e compare o nível de fixação do corante com a amostra não submetida ao ensaio.

Bibliografia

[1] K. Nassau, "Color for Science, Art and Technology", Elsevier Science B. V., New York, 1998.

[2] R. M. Christie, "Colour Chemistry", RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

Tabela 1 Desvio químico (δ) e atribuição dos sinais de ^1H e ^{13}C



^1H RMN		^{13}C RMN	
protão	δ (ppm)*	carbono	δ (ppm)#
Ha	7.778	1'	152.82
Hb	7.730	4	152.51
Hc	7.730	4'	148.54
Hd	6.807	1	142.70
N(CH ₃) ₂	3.029	3'5'	126.80
		2'6'	125.11
		26	121.48
		35	111.75
		N(CH ₃) ₂	40.04

* Os prótons aromáticos foram atribuídos de acordo com a literatura [10]. Foram confirmados através das constantes de acoplamento dos dupletos (a 7.778 e 6.807 ppm) e da irradiação a 6.807 ppm que transformou o duplete a 7.778 ppm num singlete.

Os carbonos foram atribuídos de acordo com a literatura [10] e pela técnica DEPT, que permitiu identificar os carbonos ligados a prótons.

Esquema 3

