

QUÍMICA DA COR E DOS CORANTES

de

Jaime I. N. Rocha Gomes

Braga, Dezembro 2000

I. A FORMAÇÃO DA COR

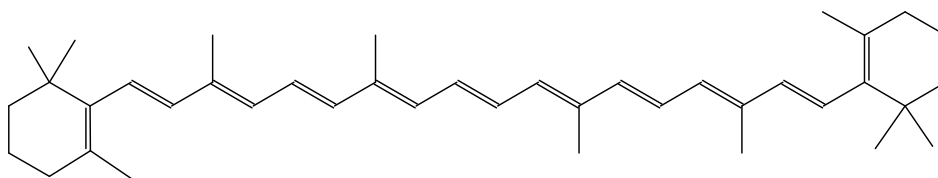
A maioria das moléculas absorve luz na zona do ultravioleta, u.v. Contudo, há moléculas que absorvem no visível e que portanto têm cor. Estas moléculas geralmente apresentam ligações duplas insaturadas e os electrões destas ligações são mais móveis que nas ligações simples, saturadas, o que permite a sua deslocalização ao longo da molécula. A uma alteração das ligações, provocada pela deslocalização de electrões, corresponde uma quantidade de energia, expressa em quanta, segundo a seguinte expressão:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \dots\dots\dots(1)$$

em que E_0 é a energia correspondente ao estado fundamental da molécula, E_1 é o estado excitado para o qual a molécula transitou, h é uma constante, a constante de Plank, ν é a frequência da onda, c é a velocidade da luz, e λ é o comprimento de onda.

Quanto maior for a deslocalização, menor é a energia e conseqüentemente de acordo com a relação (1) maior é o comprimento de onda.

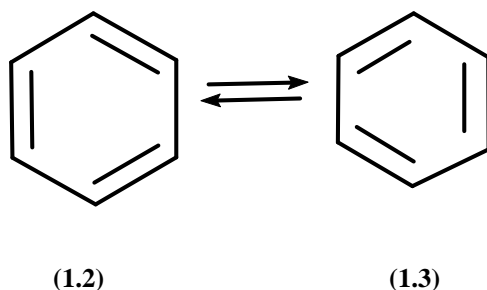
O comprimento de onda dos u.v. vai até aos 400 nm (nanómetros), e a partir daqui até aos 700 nm corresponde a comprimentos de onda da zona do visível. Assim, o etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, por exemplo, só com uma ligação dupla, a absorção de energia faz-se no u.v. e corresponde a uma energia de 710 KJ/mole. O corante natural β -caroteno (**1.1**), tem onze ligações duplas emitindo uma forte cor amarela alaranjada.



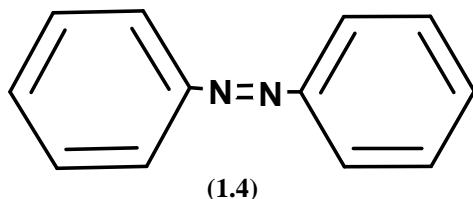
(1.1)

β -Carotene

Para haver deslocalização de electrões é necessário que as ligações duplas estejam alternadas com ligação simples, como no caso do β -caroteno. No caso de corantes sintéticos, a deslocalização é promovida também através de anéis benzénicos ou de naftaleno, que permitem uma deslocalização de electrões, devido à elevada mobilidade da nuvem de electrões característica destas estruturas, representadas geralmente por duas estruturas resonantes (1.2) (1.3):



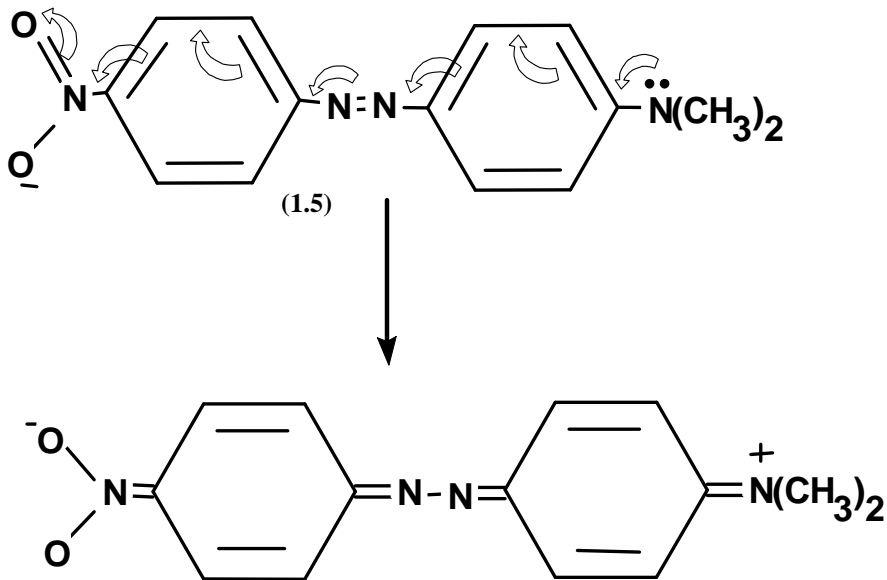
Ao juntar-se um sistema conjugado de ligações duplas e simples a um anel aromático, o resultado permitiria uma deslocalização de electrões de um sistema para o outro como é o caso do cromóforo AZO (diazeno) (1.4).



No entanto esta deslocalização de electrões ainda requer uma energia muito elevada para a molécula emitir na zona do visível, que deve ser inferior a 297 kJ/mole, correspondente

a um comprimento de onda de 400 nm. Para incentivar a deslocalização deve estar presente

um grupo substituinte no anel aromático que inicie a deslocalização através da transferência de electrões pelo efeito mesomérico, como é o caso dos grupos amina, e outro que aceite os electrões no outro extremo da estrutura, como é o caso do grupo nitrilo, como por exemplo na estrutura (1.5).



Aos dadores de electrões tais como os grupos amina, designam-se por auxocromos, e ao grupo nitrilo, tal como o AZO, designa-se por cromóforo. A estrutura resonante entretanto formada (1.6) como representada no esquema, volta à sua forma inicial, por uma deslocalização inversa de electrões, libertando energia e emitindo no visível.

Esta molécula já teria uma cor no visível, provavelmente amarelo. Ao acrescentar auxocromos num anel e aceitadores no outro a deslocalização aumenta, a energia

necessária para a transição entre as duas formas resonantes diminui, o comprimento de onda aumenta e a cor intensifica-se, passando do amarelo, pelo vermelho e acabando no azul.

A transição energética do estado fundamental para o estado excitado, correspondente à forma resonante da molécula, pode ocorrer entre orbitais π , correspondente às ligações duplas, ou orbitais σ , correspondente às ligações simples, ou ainda orbitais não ligantes n , e orbitais anti-ligantes σ^* e π^* que correspondem ao estado energético excitado e que não formam ligações por os electrões terem o mesmo spin. O salto energético entre estas orbitais é maior entre σ e σ^* , não sendo provável por esta razão que uma transição emita no visível. Já as outras transições, entre π e π^* e entre n e π^* , poderão emitir no visível, como se depreende da figura 1.

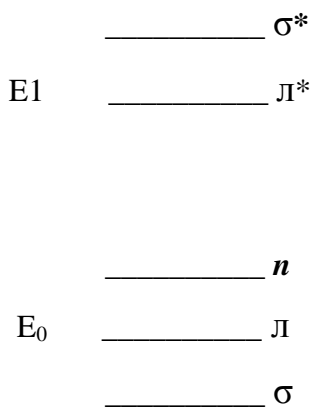


Figura 1. Relação energética das orbitais

II. CORANTES

Os corantes podem ser substâncias naturais ou compostos sintéticos. Para o tingimento de fibras têxteis quase só se usam corantes sintéticos sendo a utilização dos corantes naturais reservada essencialmente aos produtos alimentares.

As características que um composto deve ter para ter utilidade como corante têxtil podem resumir-se às seguintes:

1-Cor

2- Afinidade para com as fibras a que se destina

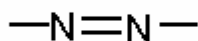
3- Solidez aos agentes a que o artigo têxtil irá ser submetido após o tingimento (luz, bases, peróxidos, etc.)

Neste capítulo os corantes serão tratados segundo estas três perspectivas de adequabilidade ao fim a que se destinam.

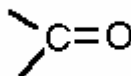
1. A COR

A formação da cor deriva da deslocalização de electrões através de sistemas conjugados de ligações duplas e simples. Daí deriva que as moléculas que compõem o corante são insaturadas, sendo na sua maioria conjuntos de anéis aromáticos, ligados entre si por rupos, designados por **cromóforos**, que fornecem a conjugação necessária.

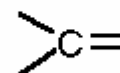
Os cromóforos mais importantes são:



AZO ou diazeno

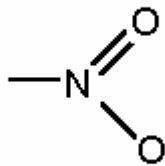


Carbonilo

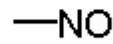


Arilmetano

São também considerados cromóforos grupos presentes nos anéis aromáticos que através do efeito mesomérico aumentam a deslocalização de electrões intensificando deste modo a cor obtida. Estes cromóforos são chamados os cromóforos pendentos, por se encontrarem no extremo da molécula dos corantes AZO, sendo quase os únicos exemplos os grupos nitrilo (2.1) e nitroso (2.2):



(2.1)



(2.2)

Como complemento desta acção dos cromóforos aceitadores de electrões, há os grupos dadores de electrões geralmente dispostos no extremo oposto da molécula. São exemplos destes grupos designados por **auxocromos**, os seguintes grupos:



Amina Alquilamina Dialquilamina Hidroxilo Metoxilo

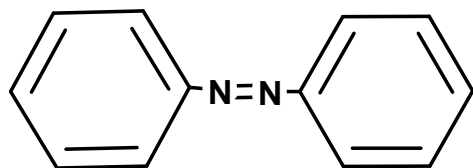


Sulfónico Carboxilo

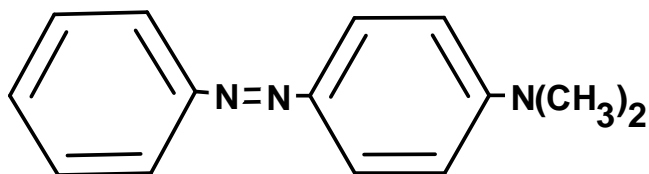
Estes grupos têm também uma outra propriedade muito importante, a de conferir uma maior afinidade para com a fibra.

O conjunto destas duas componentes que conferem cor ao corante, cromóforos e auxocromos, designa-se por **cromogénio**.

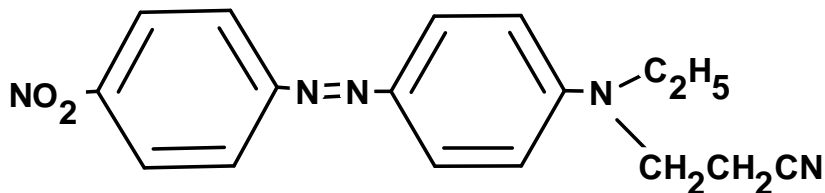
O efeito que estes elementos têm sobre a cor duma molécula pode ser avaliada através do exemplo do diazobenzeno (2.3) e o corante C.I. solvent yellow 2 (2.4) e do C.I. Disperse Orange 2 (2.5):



(2.3)



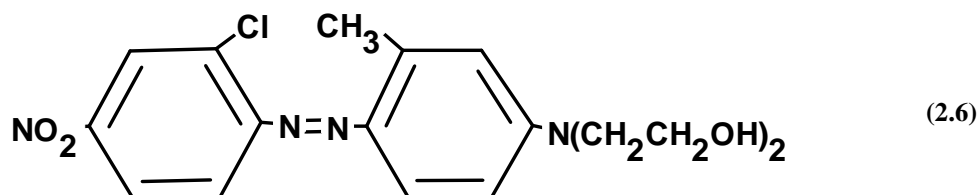
(2.4)



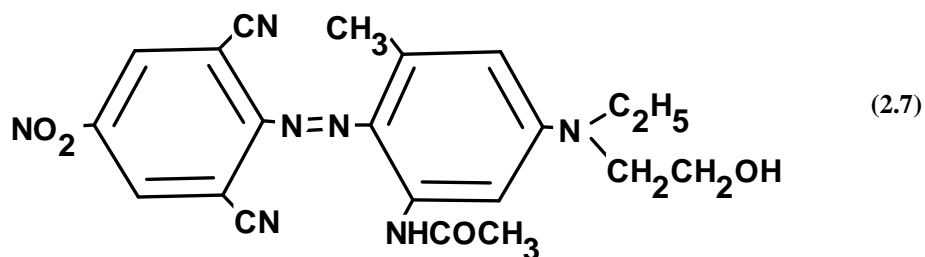
(2.5)

1.1 CORANTES AZO

Os corantes Azo formam o maior grupo de corantes sintéticos e são preponderantes em quase todas as aplicações. Pode haver mais de um grupo Azo presente na molécula dum corante, sendo os corantes designados por monoazo, diazo, triazo ou poliazo conforme são um, dois, três ou mais os grupos Azo presentes na molécula de corante. A gama de tonalidades conseguida com este grupo de corantes é muito vasta, e incluem o amarelo, um grande número de laranjas e vermelhos (2.6), azuis (2.7), marinhos, violeta e preto.



C.I. Disperse Red 5

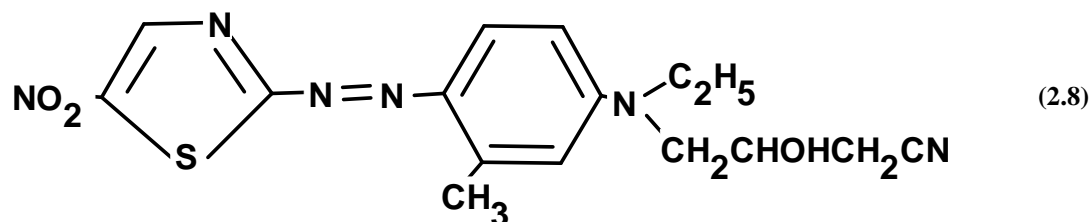


C.I. Disperse Blue165

Na última década surgiram também uns azuis brilhantes através da utilização de anéis heterocíclicos em vez do anel de benzeno no lado aceitador de electrões.

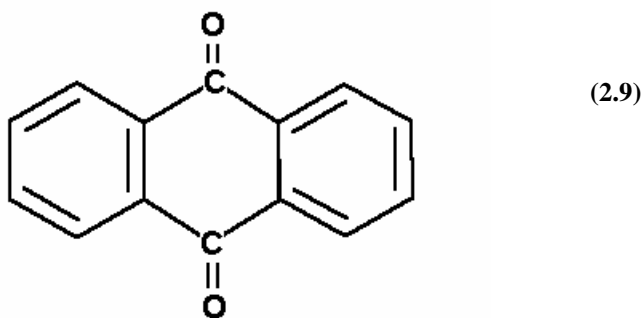
Os corantes monoazo são os que conferem as cores mais vivas.

Um dos heterocíclcos mais utilizados é o anel de tiazola (2.8):



1.2 CORANTES DE ANTRAQUINONA

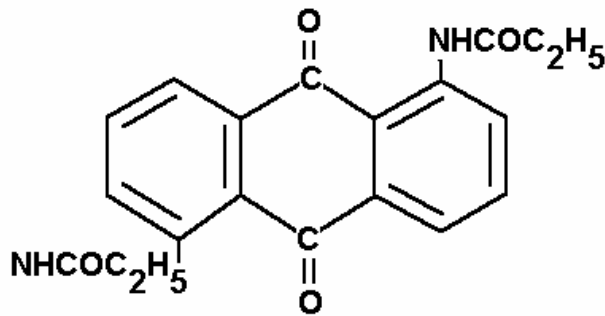
O cromóforo dos corantes de antraquinona é constituído por grupos carbonilo em associação com um sistema conjugado de dois anéis de benzeno (2.9).



Antraquinona (incolor)

Tal como nos corantes azo são necessários grupos substituintes nos anéis aromáticos que intensifiquem a deslocalização de electrões e consequentemente a cor.

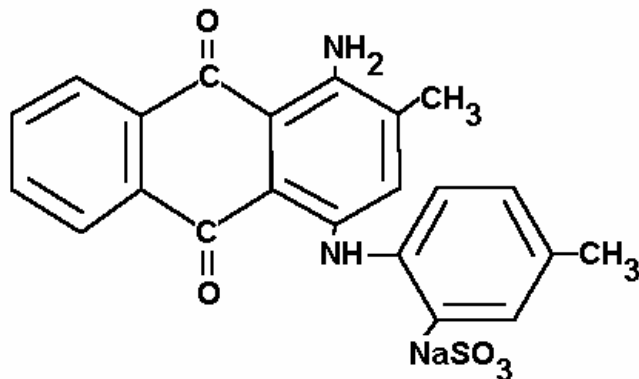
A única diferença no caso da antraquinona é que só são necessários grupos dadores, uma vez que os grupos carbonilo estão colocados nas únicas posições possíveis para grupos de aceitação de electrões actuarem. Os grupos dadores devem estar colocados na posição 1, 4 ou 8 da antraquinona, também referidas como as posições α . O corante abaixo indicado (2.10) serve como exemplo deste efeito:



(2.10)

C.I. Vat Yellow

Os corantes de antraquinona abrangem muitas tonalidades, sendo os mais úteis os azuis, nomeadamente o azul royal, necessário para complementar o amarelo e o vermelho nas tricromias das classes de corantes muito utilizadas, como os corantes ácidos (2.11) para lã e poliamida, os corantes reactivos para algodão e os dispersos para o poliéster.



(2.11) C.I. Acid Blue 47

Nos corantes de cuba, os corantes com anéis múltiplos de antraquinona são preponderantes.

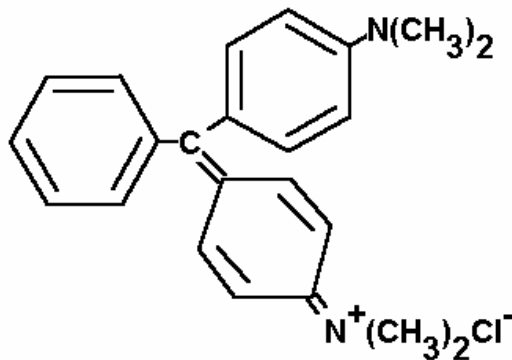
As cores são menos vivas que a dos corante Azo, mas em contrapartida a resistência à luz e a agentes redutores ou oxidantes é superior.

1.3 CORANTES DE DI - E TRI -ARILMETANO

Estes corantes têm a particularidade de terem cores muito vivas e intensas, mas em contrapartida muitos têm fraca solidez à luz.

As cores principais deste grupo de corantes são os vermelhos, violetas, azuis e verdes.

O cromóforo consiste num carbono central ligado a três anéis aromáticos(2.12) :

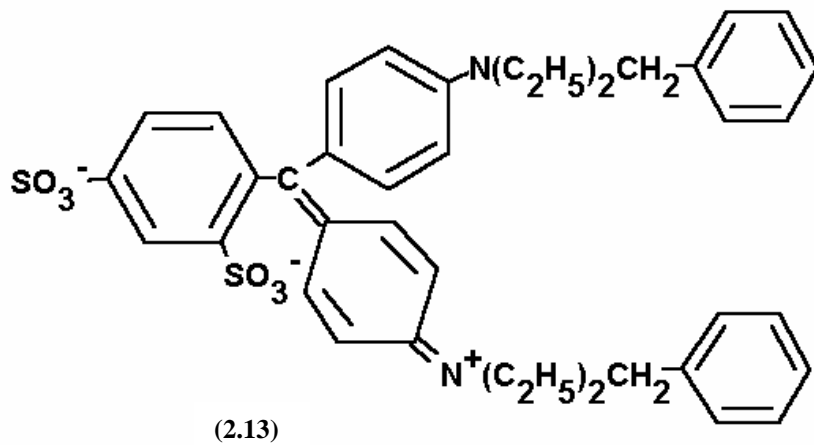


(2.12) Basic Green 4(verde malaquita)

É um cromóforo presente em algumas das classes mais importantes de corantes, nomeadamente nos corantes catiónicos, ácidos e directos. É no entanto utilizado nos corantes catiónicos no tingimento de fibras acrílicas. Sendo catiónico, tem também afinidade para com o algodão, mas a solidez à luz nesta fibra é muito baixa. Como curiosidade refira-se que o corante C.I. Basic Green 4 tem no algodão uma solidez à luz de 1 e na fibra acrílica de 3-4.

A solidez a outros agentes também é superior, verificando-se ser este comportamento comum aos outros corantes de triarilmetano o que determinou a sua aplicação preferencial às fibras acrílicas.

No corante ácido C.I. Acid Blue 7 (2.13), por exemplo, o sistema cromofórico contém grupos sulfônicos que tendo carga negativa têm afinidade para com a lã.



C.I. Acid Blue 7

2. AFINIDADE DOS CORANTES PARA COM AS DIFERENTES CLASSES DE FIBRAS

2.1. CLASSIFICAÇÃO

A classificação que se segue é baseada na nomenclatura utilizada no Colour Index .

As classes de corantes estão divididas em dois grupos, estando o segundo destes grupos dividido em três secções.

2.1.1. GRUPO I

1. Corantes ácidos

Os corantes ácidos, bem como os corantes de complexo-metálico 1:1 e 1:2 que são por vezes considerados separadamente, estão incluídos nesta classe.

São solúveis em água e quando em solução, têm carga negativa.

São utilizados no tingimento da lã e da poliamida.

2. Corantes Directos

Assemelham-se quimicamente aos corantes ácidos e também têm carga negativa quando em solução.

Chamam-se directos porque são directamente substantivos às fibras celulósicas.

3. Corantes Catiónicos

São designados por catiónicos, por terem carga positiva.

São utilizados no tingimento de fibras acrílicas.

4. Corantes dispersos

São designados por dispersos, por serem aplicados na forma de dispersões. A razão de serem aplicados em dispersões é por serem muito pouco solúveis em água.

Contudo, quando são aplicados através dum meio aquoso é a pequena quantidade de corante em solução que é absorvida pela fibra. Esta absorção é seguida pela dissolução de mais corante e assim sucessivamente.

As fibras que podem ser tingidas com corantes dispersos são : o poliéster, a poliamida, as fibras acrílicas, o acetato e o triacetato.

Os corantes dispersos podem também ser transferidos para a fibra no estado gasoso. Sublimam quando aquecidos e o vapor do corante é absorvido pelas fibras hidrófobas. Tira-se vantagem desta característica dos corantes dispersos, em processos de tingir em contínuo e na estamparia de fibras sintéticas, nomeadamente do poliéster.

2.1.2. GRUPO II

A particularidade dos corantes neste grupo é que a sua ligação à fibra torna-se irreversível a partir dum processo químico ou físico de fixação à fibra, não podendo a partir desse momento o corante ser transferido de novo para a solução.

Subgrupo A

Em todos os corantes deste subgrupo A, no fim do processo, o corante encontra-se na forma de partículas, insolúveis em água e na maioria dos solventes que o material poderá vir a entrar em contacto durante a sua vida útil, como por exemplo, solventes utilizados na lavagem a seco. A solidez é portanto elevada.

1. Corantes sulfurosos

Esta classe de corantes inclui os corantes sulfurosos convencionais e os chamados leuco, solubilizados e condensados.

Os corantes sulfurosos convencionais são insolúveis em água e são solubilizados no início do processo de tingir através dum processo de redução em meio alcalino.

Os leuco e os solubilizados, são solubilizados previamente, sendo fornecidos nesta forma.

Os condensados são um pequeno grupo de corantes sulfurosos que foram transformados, geralmente através de uma reacção de esterificação, sendo solúveis nesta forma.

A forma de fixar os corantes sulfurosos é de os oxidar numa fase posterior do tingimento. São aplicados ao algodão e outras fibras celulósicas, sendo o número de cores muito restrito, principalmente cores escuras, predominando o preto.

2. Corantes de cuba

Tal como os corantes sulfurosos, estes corantes são insolúveis, sendo solubilizados através de uma reacção de redução. Também existe uma pequena categoria de corantes previamente solubilizados através duma reacção de esterificação.

Esta classe de corantes tem um espectro de cores muito superior aos corantes sulfurosos, sendo por isso muito mais versátil.

3. Corantes Azóicos insolúveis

Esta é uma classe de corantes diferente dos outros, pelo facto do corante só se formar durante o processo de tingir, sendo os produtos de partida os mesmos que se usam para formar corantes AZO.

Como estes produtos não contêm grupos sulfónico solubilizantes, o corante formado também não é solúvel, ficando preso no interior da fibra. Estes corantes têm portanto uma

elevada solidez. O número de cores é limitado, sendo principalmente usados para cores vivas, como o vermelho.

São aplicados ao algodão e a outras fibras celulósicas.

Os corantes azóicos (naftóis) têm tendência a desaparecer, por não conseguirem acompanhar as normas ecológicas, cada vez mais exigentes. Outras classes de corantes de pouca relevância e com tendência a desaparecer, são os ftalogen e os corantes de oxidação.

2.2. CORANTES ÁCIDOS

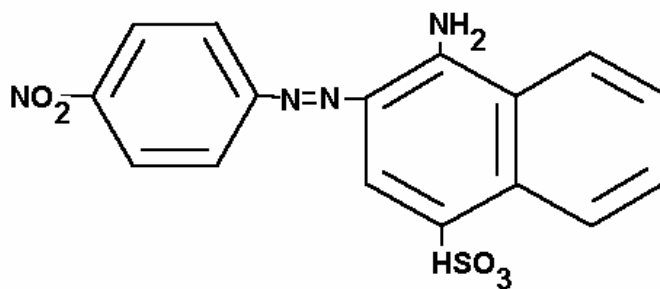
São corantes contendo grupos sulfônicos $-SO_3H$ que lhes conferem solubilidade e afinidade para com a lã e a poliamida. Os grupos sulfônicos carregados negativamente vão formar ligações iônicas com grupos amina que em meio ácido adquirem carga positiva.



Os corantes de dimensões moleculares mais pequenas, como os monoazo e os de antraquinona, migram mais facilmente de umas zonas para outras, permitindo desta forma um tingimento mais uniforme.

Por outro lado, com os corantes diazo e triazo, é mais difícil tingir uniformemente a lã e a poliamida, mas em contrapartida têm melhor solidez à lavagem. Os corantes monoazo pertencem a uma classe de corantes designada por “de boa igualação” e muitos dos diazo e triazo pertencem à classe dos “sólidos ao pisoamento” e “super sólidos ao pisoamento”. Além da solidez à lavagem, a solidez à luz também aumenta com o aumento da dimensão molecular.

Como exemplo dum corante ácido monoazo típico apresenta-se o corante Acid Red 74 (2.14) com o grupo solubilizante $-SO_3H$, o que constitui uma característica comum a todos os corantes aniônicos.



(2.14)

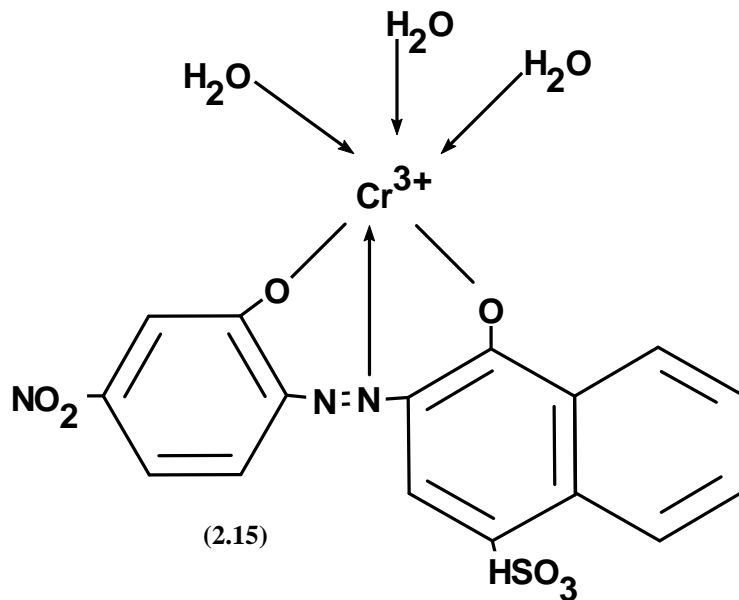
2.3. CORANTES A MORDENTE

São corantes utilizados no tingimento da lã que, quando tratados com sais de crómio (mordentes) como por exemplo o dicromato de sódio ou de potássio, formam um complexo com o metal aumentando assim o seu tamanho molecular e melhorando desta forma as suas propriedades de solidez, nomeadamente à lavagem e à luz.

O corante é aplicado como um corante ácido, durante ou depois do tingimento.

Para que o corante forme um complexo estável com o ião de crómio é necessário que seja um corante azo com grupos hidroxilo na posição orto em relação ao grupo azo.

A configuração electrónica do átomo de crómio é de $3d^5, 4s^1$ e $4p^0$. Ao perder três electrões na formação do ião de crómio passa a ser de $3d^3, 4s^0$ e $4p^0$, ficando deficiente



em 6 electrões. Na formação do complexo com o corante o ião recebe electrões dos grupos hidroxilo, azo e da água, como representado em (2.15).

2.4 CORANTES DE COMPLEXO METÁLICO

São corantes previamente complexados com um ião de um metal, normalmente de crómio, e aplicados já nesta forma no tingimento. Também podem ser referidos como corantes metalíferos ou pré-metalizados.

2.4.1 CORANTES DE COMPLEXO METÁLICO 1:1

Este tipo de corante de complexo metálico é formado pela combinação entre um ião de metal e uma molécula de corante.

Estão classificados no Colour Index no Grupo I, sub grupo dos corantes ácidos, embora as suas ligações á fibra possam ser de outra natureza, derivado do facto de na sua estrutura haver orbitais do ião de crómio ainda por preencher, e haver ainda possibilidade da sua ligação irreversível á fibra.

No entanto, tal como os corante ácidos a mordente, o corante complexo metálico deriva de um corante ácido, e como tal tem um grupo sulfónico que vai formar ligações iónicas com a fibra de lã ou de poliamida em condições ácidas. A diferença reside no facto de no início do tingimento ser necessário ter um pH muito mais ácido que para os corantes ácidos, próximo de pH=2, para evitar a formação prematura das ligações irreversíveis entre o corante e os grupos amina da fibra.

Ao baixar o pH para pH=2, restarão poucos grupos amina, uma vez que foram protonizados e estarão na forma de grupos amónio, NH^{3+} , evitando-se desta forma a ligação irreversível ao ião de crómio, por não haver electrões disponíveis nesta forma para partilhar com o ião de crómio.

As ligações irreversíveis numa fase inicial do tingimento, poderiam provocar a não uniformidade da cor, por não ter havido ainda lugar a uma distribuição adequada do corante pelas fibras.

O pH=2, por outro lado, só se consegue com a adição de ácido sulfúrico, o que pode afectar a lã, nomeadamente o toque.

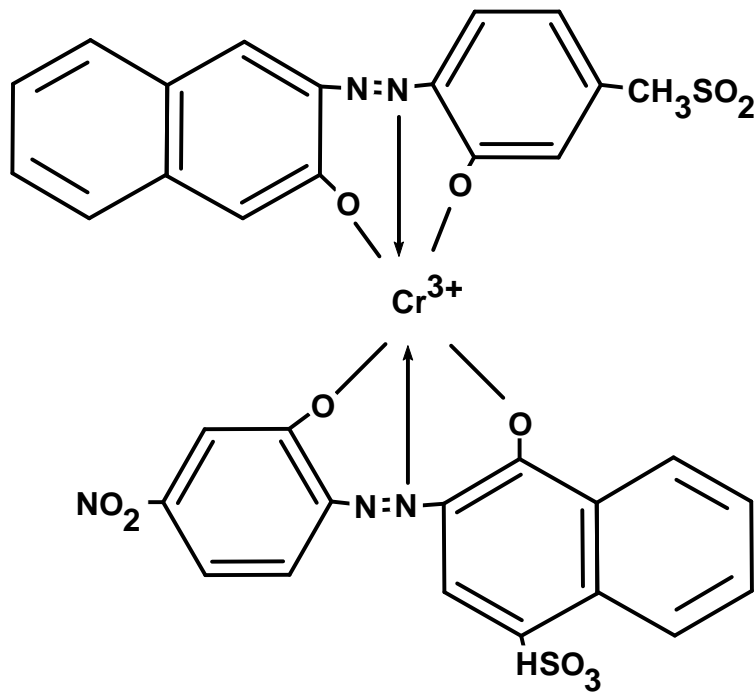
A solidez destes corantes é elevada, e por essa razão, tal como para os corantes a mordente, aplicam-se em cores escuras.

2.4.2 CORANTES DE COMPLEXO METÁLICO 1:2

Este tipo de corante é constituído por duas moléculas de corante e um ião de crómio.

São corantes que se tornaram nos mais importantes para a lã, devido à suas qualidades de boa igualação e de solidez à lavagem e à luz.

A estrutura (2.16) representa um corante de complexo metálico 1:2



(2.16)

A afinidade entre o corante e a fibra explica-se em parte pela ligações iónicas, que se formam com a fibra, mas as principais forças envolvidas são no entanto as de Van der

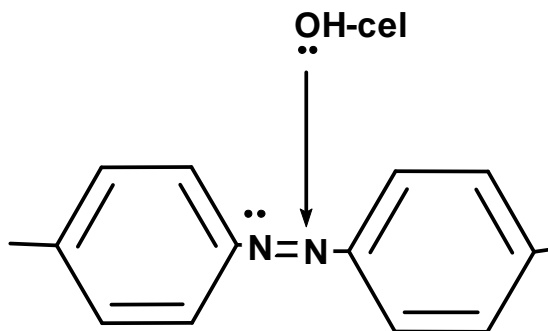
Waals que se formam em grande número devido à polaridade e dimensão da molécula de corante.

2.5 CORANTES DIRECTOS

Os corantes directos são corantes utilizados no tingimento de fibras celulósicas, tais como o algodão e a viscose. Contêm geralmente mais que um grupo AZO na sua estrutura e grupos sulfónicos. Estes grupos conferem solubilidade em água ao corante, mas ao contrário dos corantes ácidos, não conferem afinidade, uma vez que não existem nas fibras celulósicas grupos catiónicos. Ao invés, a celulose pode adquirir cargas aniónicas ao longo do tingimento, provocando uma baixa de afinidade para com os corantes directos. Assim, quanto mais grupos sulfónicos o corante tiver, menos é a sua afinidade.

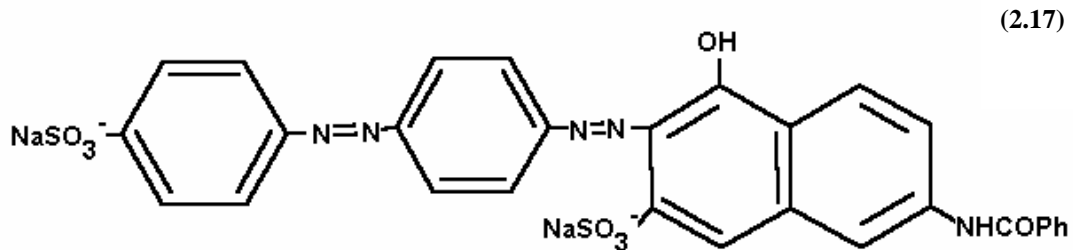
A grande afinidade que os corantes directos têm para com as fibras celulósicas advem de ligações de hidrogénio e de Van der Waals.

As ligações de hidrogénio formam-se entre os grupos hidroxilo da celulose e os grupos AZO do corante:



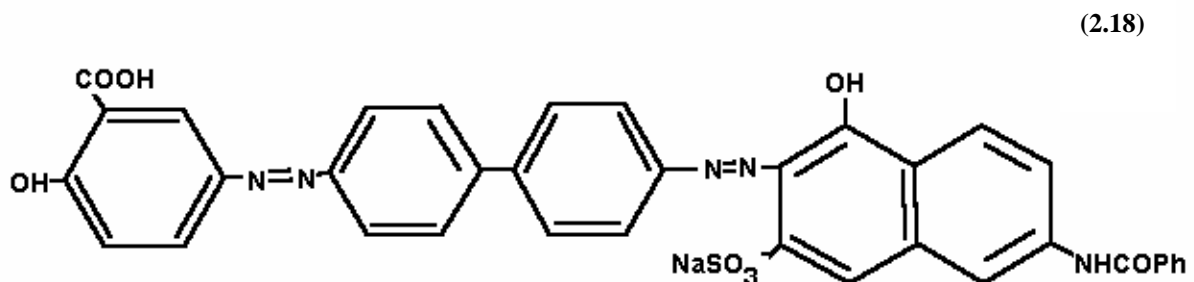
As ligações Van der Waals são formadas entre os anéis aromáticos do corante e as moléculas cíclicas de glicose. A planaridade da molécula de corante é importante para a aproximação às moléculas de glicose e à consequente formação de forças Van der Waals. A solidez dos corantes directos é consequência destas ligações. A agregação de moléculas de corante também contribui em certos casos para a solidez do corante, nomeadamente á lavagem.

Para ter afinidade suficiente, a estrutura deve ter mais que um grupo AZO, sendo um exemplo deste tipo de estrutura o corante C.I. Direct Red 81, representado em (2.17).

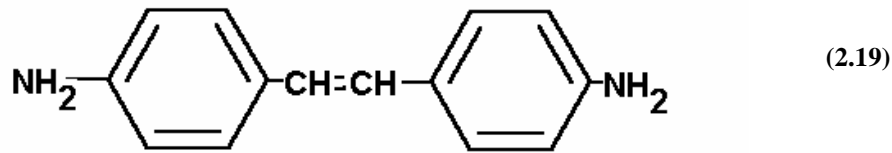


Ph - grupo fenilo

A estrutura dum corante directo pode ser composta por dois cromogénios, separados por um grupo de ligação, como a benzidina, utilizada no passado, mas por ser cancerígena a sua produção foi interrompida há já alguns anos pelos principais produtores mundiais. Um destes corantes é o C.I. Direct Brown 2 (2.18).



Como alternativa à benzidina, são usados para este fim compostos como o estilbeno (2.19):



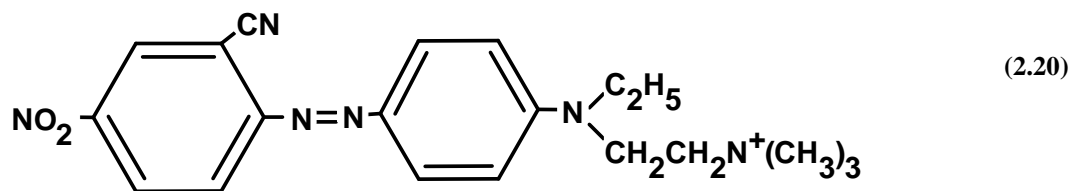
2.6. CORANTES CATIONÍCOS

Os corantes cationícos são corantes aplicados à fibra acrílica.

Os primeiros corantes cationícos eram à base de cromogénios próprios como o triarilmetano, já exemplificado anteriormente com o corante verde malaquita.

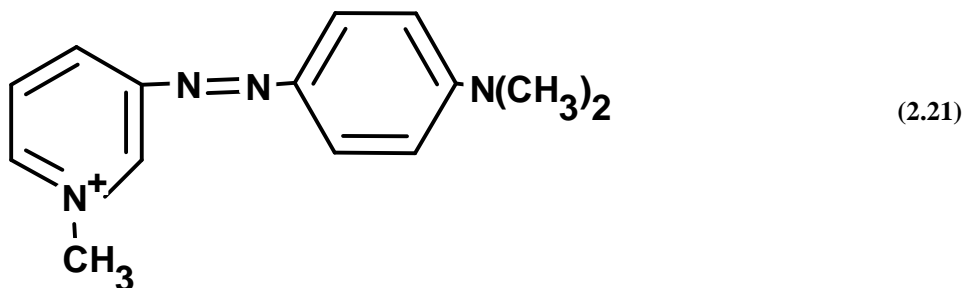
Este tipo de corantes têm no entanto vindo a ser substituídos por corantes AZO que apresentam uma melhor solidez à luz. Os corantes cationícos AZO podem por sua vez ser divididos em dois tipos conforme a carga está ou não deslocalizada.

Estes últimos são caracterizados por uma maior solidez à luz mas cores menos vivas (2.20):



C.I. Basic Red 24

Os corantes AZO com a carga deslocalizada, tal como os de triarilmetano, têm cores vivas mas fraca solidez à luz (2.21).



C.I. Basic Violet 18

2.7. CORANTES DISPERSOS

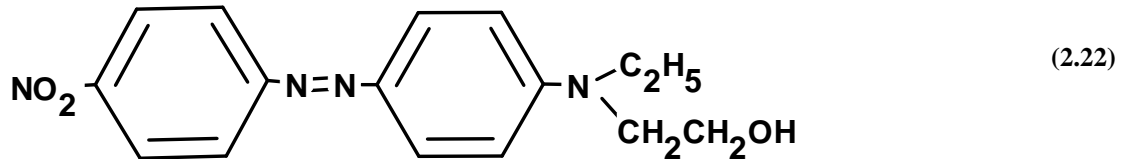
Os corantes dispersos são moléculas relativamente pequenas, muito pouco solúveis em água, aplicados às fibras sintéticas e algumas celulósicas regeneradas, como o triacetato de celulose.

Embora o espectro de aplicação seja vasto, esta classe de corantes é quase só aplicada ao poliéster, por ser nesta fibra que o corante atinge maior solidez.

2.7.1. CORANTES DISPERSOS AZO

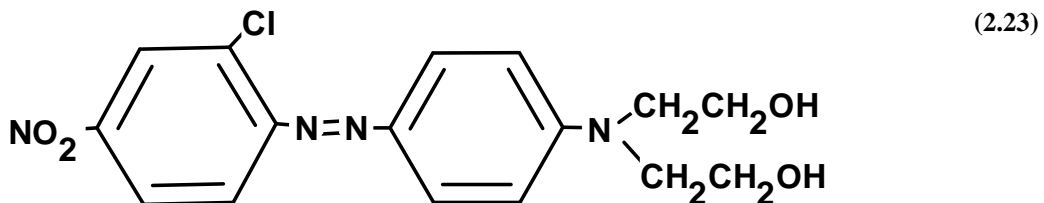
Os corantes dispersos são na sua grande maioria à base do cromóforo AZO.

Um grupo hidroxilo no fim da cadeia confere o mínimo de solubilidade indispensável ao tingimento, enquanto que o comprimento das cadeias de metileno tem influência na solidez à lavagem (2.22).



C.I. Disperse Red 1

A solidez à luz destes corantes também é influenciada por grupos substituintes como por exemplo o cloro no corante C.I. Disperse Red 5 (2.23).



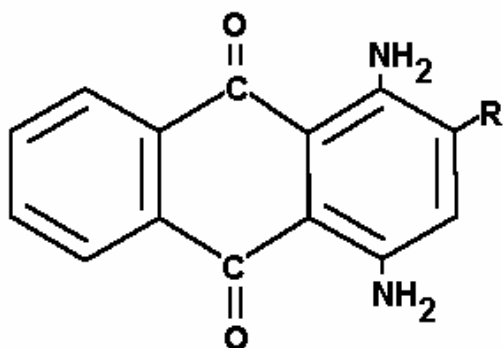
O grupo metilo também influencia a solidez à luz. Se no corante C.I. Disperse Red 5 o grupo hidroxilo for substituído pelo grupo metileno, CH₃, a solidez à luz aumenta para o triplo.

2.7.2. CORANTES DISPERSOS À BASE DE ANTRAQUINONA

Estes corantes são importantes para completar o espectro de cores da gama de corantes dispersos, fornecendo os azuis e os violetas, cores muito difíceis de conseguir com os corantes AZO.

Estes corantes apresentam no entanto, na generalidade, uma solidez à lavagem e à sublimação inferior aos corantes AZO, devido à sua pequena dimensão molecular.

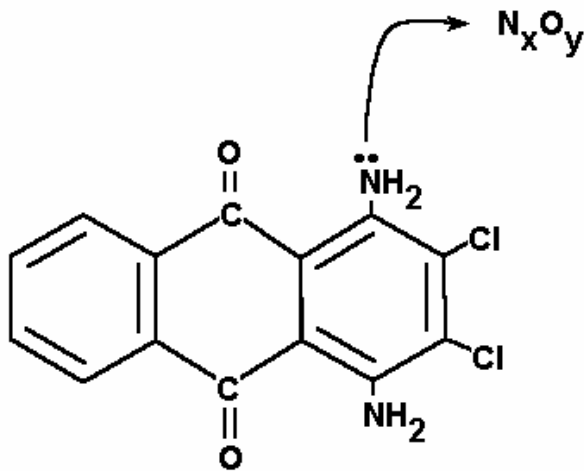
É possível aumentar a sua solidez, com grupos substituintes, R na estrutura(2.24), constituídos por longas cadeias moleculares ou anéis aromáticos, na posição β da Antraquinona:



(2.24)

Alguns corantes dispersos à base de Antraquinona são sensíveis aos gases de óxidos de Azoto, perdendo intensidade quando expostos. Estes gases podem ser libertados por combustão, com chama, mas também por combustão interna, como é o caso dos motores de combustão interna. O efeito ocorre geralmente na produção ao secar o material, ou durante o seu armazenamento, em ambiente onde se produza gases de óxidos de azoto.

A fraca solidez a estes gases é devido sobretudo à presença dos grupos amina na posição α da Antraquinona. Nos corantes que têm grupos aceitadores de electrões na posição orto em relação ao grupo amina, a solidez aos óxidos de Azoto é maior, por haver menor disponibilidade dos dois electrões disponíveis para reacção, no grupo amina, com os óxidos de Azoto.

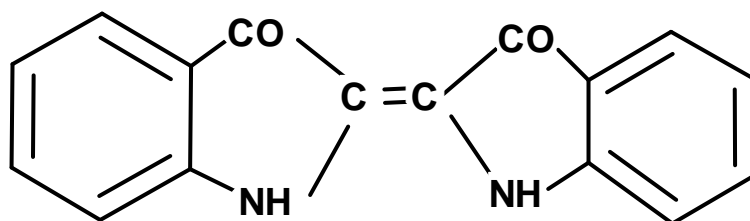


2.8. CORANTES DE CUBA

Os corantes de cuba são corantes do grupo II do Colour Index, aplicados a fibras celulósicas.

Podem-se dividir em dois cromóforos, o Indigo e a Antraquinona.

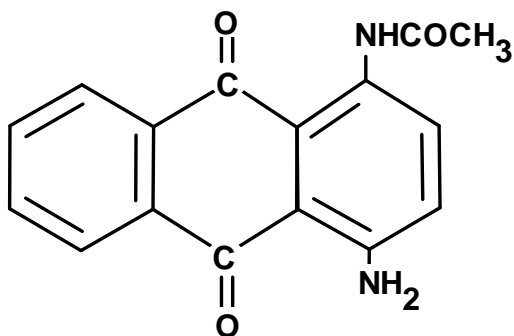
O Índigo (2.25) foi um corante natural muito importante, até que em 1897 se iniciou a sua produção o que provocou um rápido declínio no comércio do Índigo natural.



(2.25)

C.I. Vat Blue 1

Os corantes de cuba são na sua maior parte à base de antraquinona, os mais simples só com uma molécula de antraquinona, com os auxocromos, geralmente grupos amina, nos carbonos 1 e 4. (2.26):



(2.26)

Os corantes de cuba à base de antraquinona podem ser estruturas simples só com uma molécula de antraquinona ou podem ser grandes estruturas moleculares com várias moléculas de antraquinona na sua estrutura. Nestes casos não há auxocromos, sendo a cor formada pela grande quantidade da conjugação existente nos vários anéis aromáticos.

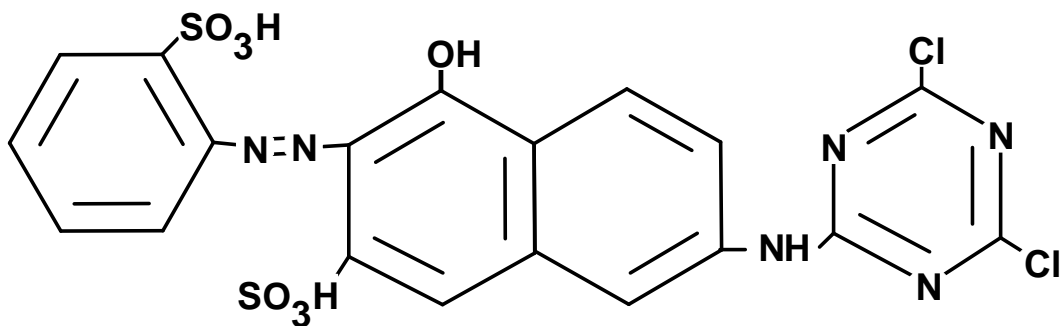
3. CORANTES QUE REAGEM COM A FIBRA

Há corantes que fogem às regras da classificação do Colour Index e à lógica das ligações entre o cromóforo e a fibra, por a sua afinidade não estar relacionada com as ligações que formam com a fibra, nem com a sua solidez. São corantes que reagem com a fibra, formando ligações covalentes, dependendo o processo de tingir e a sua solidez, da reactividade do corante e da estabilidade da ligação com a fibra respectivamente.

Embora entre os primeiros corantes sintéticos se contem os mordentes para a lã, os quais formam ligações irreversíveis através de ligações por intermédio de um ião de um metal com a fibra, uma verdadeira ligação covalente entre um corante e uma fibra só foi comprovada em 1956 por I.D. Rattee e Stephen, cem anos após a descoberta da mauveína por Perkin em 1856. Estes dois cientistas que na altura trabalhavam na I.C.I. obtiveram uma reacção entre o anel heterocíclico de diclorotriazinilo do corante e o ião de celulosato da celulose, ao elevar o pH do banho de tingimento. A reacção ocorre a temperatura ambiente devido à elevada reactividade do anel de diclorotriazina.

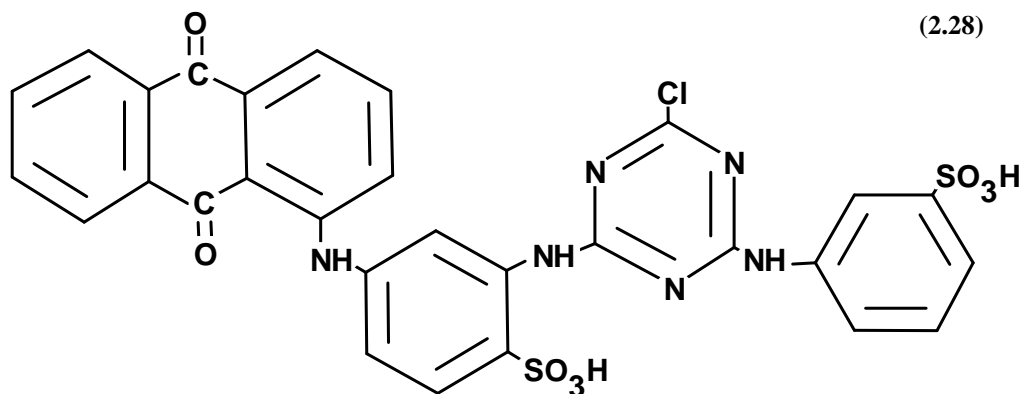
3.1. CORANTES REACTIVOS PARA ALGODÃO

Aos primeiros corantes reactivos da I.C.I. para algodão e outras fibras celulósicas, dos quais o corante C.I. Orange 1 (2.27) é um exemplo, seguiram-se outros com outros grupos substituintes no anel de triazinilo, como por exemplo os de monochlorotriazina



(2.27)

com um grupo amina em vez do segundo cloro como é o caso do corante C.I. Reactive Blue 5 (2.28). Este grupo por ser um dador de electrões reduz a reactividade do anel, e faz com que a reacção com a fibra ocorra só a 80°C. Estes corantes foram introduzidos simultaneamente pela I.C.I. e pela Ciba-Geigy em 1957.



(2.28)

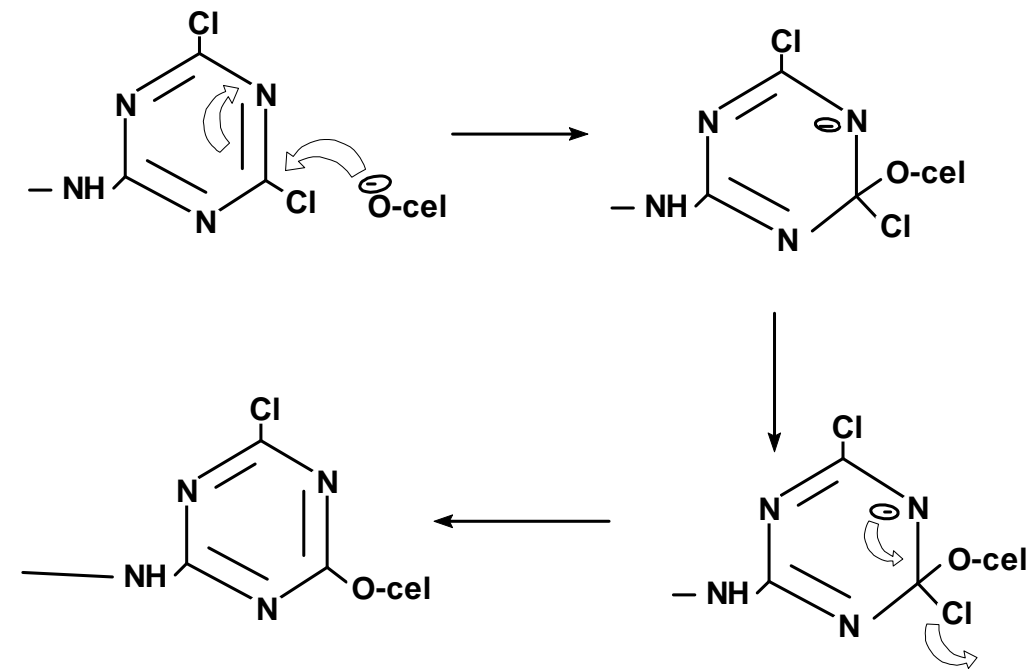
Após a descoberta dos corantes reactivos à base de triazina pela I.C.I. e pela Ciba-Geigy, outros produtores de corantes lançaram-se à descoberta de outros grupos reactivos que não infringissem as patentes dos corantes já inventados. Assim, a Hoechst introduziu em 1958 corantes que continham éster de ácido sulfúrico de um grupo de sulfonilo de vinilo, vulgarmente conhecidos por vinilsulfónicos. Estes corantes tinham uma particularidade que os diferenciava dos outros corantes reactivos: reagiam através de reacções de adição, enquanto que os fabricados até então e os que se seguiriam reagem por substituição. Estes e outros grupos reactivos desenvolvidos entre 1956 e 1970/71 estão representados na tabela nº1.

Tabela 1. Corantes reactivos comerciais

Sistema Reactivo	Marca Comercial
<i>Monofuncional</i>	
Diclorotriazina	PROCION MX (ICI)*
Aminoclorotriazina	PROCION H (ICI)*
Aminofluortriazina	CIBACRON F (CGY)
Tricloropirimidina	DRIMARENE X (CLARIANT)
Clorodifluorpirimidina	LEVAFIX EA(BAYER)
	DRIMARENE K (CLARIANT)
Dicloroquinoxalina	LEVAFIX E (BAYER)*
Sulfatoetilsulfónico	REMAZOL (HOECHST)*
<i>Bifuncional</i>	
Bis(aminoclorotriazina)	PROCION H-E (ICI)*
Bis(aminonicotinotriazina)	KAYACELON REACT (KYK)
Aminoclorotriazina- sulfatoetilsulfónico	SUMIFIX SUPRA (NSK)
Aminofluortriazina- sulfatoetilsulfónico	CIBACRON C (CGY)

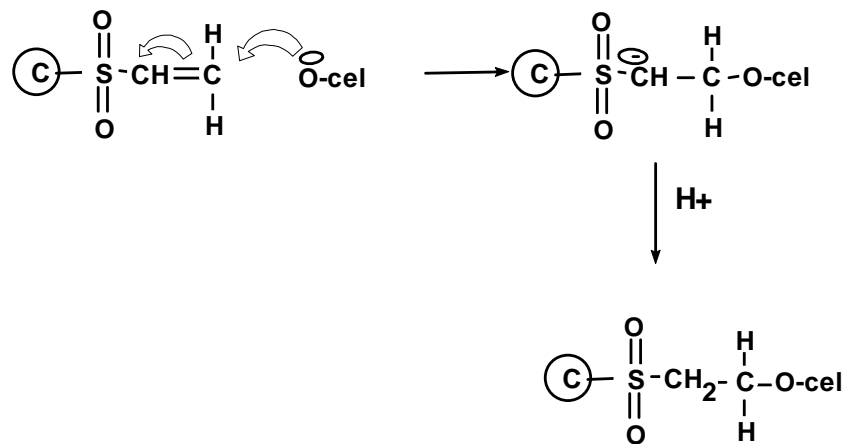
* Actualmente DYSTAR

A reacção de substituição nucleofílica entre um corante reactivo à base de triazina e a celulose, a pH alcalino, é uma reacção do tipo SN2, e pode ser representada da seguinte forma:



Neste caso a reacção é um ataque dum nucleófilo a um carbono que se encontra deficiente de electrões devido ao efeito indutivo do cloro e dos azotos no anel.

A reacção de adição entre corantes do tipo vinilsufónicos e a celulose, pode ser representada da seguinte forma:



As reacções acima representadas, entre corante e fibra, não ocorrem no entanto a 100%. Há reacções secundárias, sendo a mais prejudicial aquela que ocorre entre o corante e a água, em meio alcalino. Esta hidrólise ocorre devido à presença de iões hidróxido. Existe portanto, nestas condições, uma competição entre os iões de celulose e os iões hidróxido. O produto da reacção com a água é um corante hidrolisado, que não se encontra portanto ligado à fibra por ligações covalentes, mas somente através de ligações Van der Waals e de hidrogénio. O corante sai portanto facilmente numa lavagem doméstica o que coloca problemas de solidez no artigo tingido.

Tem havido nos últimos anos tentativas de melhoramento do processo de tingir para obter uma maior percentagem de corante fixo, nomeadamente no desenvolvimento de corantes com dois grupos reactivos. Consegue-se desta forma em alguns casos uma maior fixação de corante e uma menor proporção de corante hidrolisado.

Os primeiros corantes a serem comercializados com dois grupos reactivos, tinham dois grupos iguais, de monoclorotriazina. É um exemplo deste tipo de corante o C.I. Reactive Red 120.

Posteriormente apareceram os corantes com dois grupos reactivos diferentes, sendo os mais bem sucedidos aqueles que têm o grupo monoclorotriazina e o grupo vinilsulfónico.

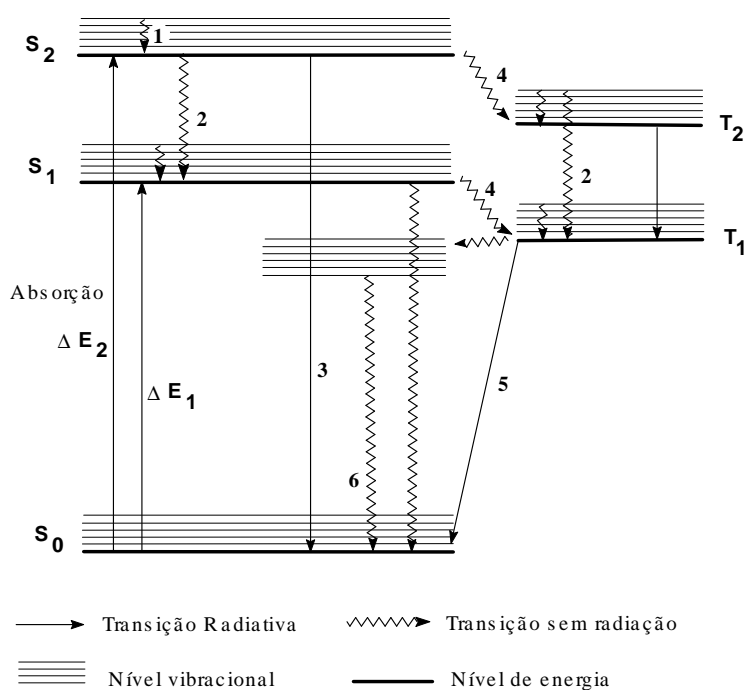
III- A DEGRADAÇÃO DA COR

1. FOTODEGRADAÇÃO

Entre as diversas propriedades de solidez dos corantes e pigmentos, a solidez à luz é provavelmente a mais investigada, mas a maioria dos estudos é baseada em resultados empíricos e de tentativa/erro. Os mecanismos de degradação de cor à acção da luz não são bem conhecidos, mas é sabido que a fotodegradação de corantes é devida à absorção de luz por parte dos cromóforos.

Os cromóforos quando absorvem luz podem passar a estados energeticamente mais excitados, e durante esse período, podem reagir com o oxigénio molecular e formar oxigénio singleto, ou ser desactivados por processos fotofísicos e voltar ao seu estado electrónico fundamental, ou podem também libertar a energia por fluorescência ou fosforescência. O oxigénio molecular, sob condições normais, não forma qualquer reacção directa com compostos, no entanto, poderá ser activado e passar a um estado electronicamente mais excitado designado por oxigénio singleto ($^1\text{O}_2$). Este poderá reagir com ligações duplas e formar hidroperóxidos, e estes por sua vez, podem dar origem a radicais livres por ruptura homolítica das ligações, ou então voltar ao seu estado electrónico fundamental.

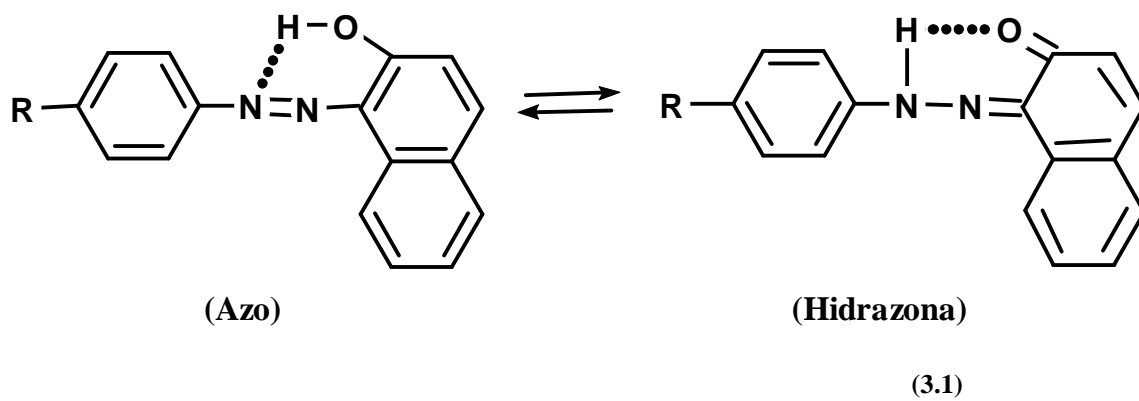
De um modo geral, uma molécula de corante antes de reagir quimicamente, pode estar no estado de energia mais baixa (estado fundamental) ou num estado de energia superior (estado excitado). Os estados energéticos excitados e as transições entre estes estados numa típica molécula orgânica, podem ser representados pelo Diagrama de Jablonski:



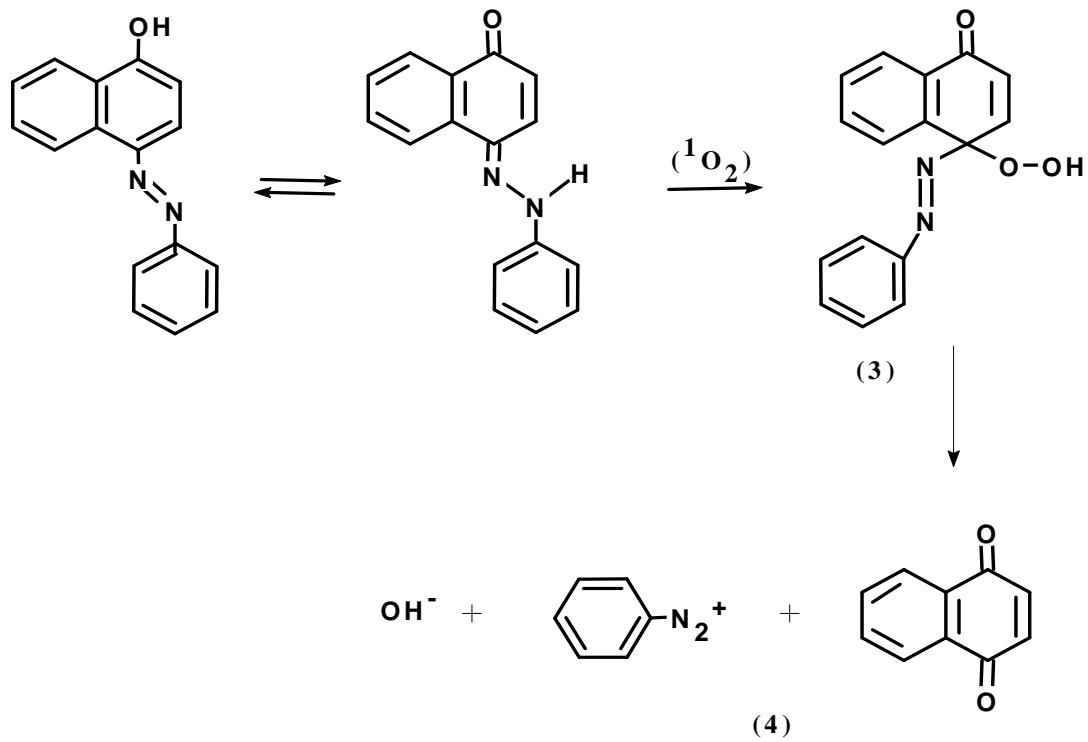
1.2. Fotoxidação

Nos estudos efectuados nos anos mais recentes, tem-se concluído que a fotodegradação pela via oxidativa dos corantes azo, é devida à presença do oxigénio singlete. Griffiths e Hawkins propuseram um mecanismo em que o oxigénio singlete ataca a forma hidrazona de corantes de estrutura 4-azilazo-1-naftol em solução, formando um peróxido instável, que depois se decompõe para formar um sal de diazónio e 1,4-naftoquinona.

Demonstraram também através de um quencher, que o oxigénio singlete intervinha na reacção de fotoxidação em solução e em filme de polipropileno. Contudo, já era sabido que no tautomerismo azo/hidrazona (**3.1**), a forma hidrazona era menos fotoestável:



Reacção com oxigénio singlete:



1.3. Factores físicos que afectam a fotodegradação

Efeito da agregação de corante

A maior agregação dos corantes permite uma melhoria na solidez à luz das fibras tingidas, e em alguns casos, uma maior intensidade da cor, proporciona também uma melhoria na solidez à luz. A menor cristalinidade de um polímero favorece a agregação de corante. Quanto maior a agregação, melhor será a solidez à luz.

Humidade

A fotodegradação de artigos tingidos pode ser acelerada na presença de um excesso de humidade, este problema é frequente no tratamento doméstico da roupa principalmente quando esta é exposta à luz solar para secar.

Contaminantes atmosféricos

Contaminantes atmosféricos como o dióxido de enxofre, os óxidos de azoto (gases e fumos) e o ozono, são conhecidos por reagir com corantes mesmo até na ausência de luz. Contudo, estas reacções podem ser aceleradas quando o corante está num estado energético mais excitado

1.4. Corantes Reactivos: Solidez à luz

Uma ligação covalente entre o corante e a fibra, assegura uma elevada solidez da cor a diversas interacções físico-químicas.

No comportamento à acção da luz esta melhoria confirma-se também para a maioria dos corantes, mas em alguns corantes reactivos fixados esta propriedade está mais dependente do cromóforo.

É sabido no entanto que, quanto mais forte for a ligação corante/fibra, melhor se efectua a transferência de energia excitada entre a molécula de corante e a macromolécula da fibra, servindo a ligação de “ponte” para essa transferência. Se esta ligação promover a transferência de energia excitada, a solidez à luz melhora, se a impedir, a solidez à luz diminui.

No caso dos corantes reactivos, quanto mais forte for a ligação covalente e maior a agregação de corante na fibra, mais energia é necessária para quebrar a ligação, sendo conseqüentemente melhorada a solidez à luz. A quantidade e força das ligações covalentes entre corante e fibra, relaciona-se com a natureza do substrato pelas características de cristalinidade da fibra, e da polaridade dos grupos que formam a ligação ao corante. No caso da celulose a ligação covalente dá-se por um grupo primário OH, que é menor em número e força relativamente às ligações covalentes realizadas pelos grupos NH da lã, conseguindo-se uma melhor solidez à luz com os mesmos corantes.

2. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA- ACÇÃO DOS PERÓXIDOS

2.1. As causas

Com o evoluir da lavagem doméstica, a partir da introdução da lavagem em máquina há mais de trinta anos e do uso generalizado de detergentes para máquina com toda uma variedade de aditivos, surgiu um efeito em alguns corantes provocado pelo aditivo de branqueio, geralmente um peróxido, que consiste numa perda de intensidade de cor ou alteração de tonalidade.

Os peróxidos presentes nos detergentes são geralmente o perborato e o percarbonato de sódio. O perborato de sódio, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, decompõe-se em peróxido de hidrogénio em condições alcalinas sob a acção da temperatura (50°C-60°C).

Talvez por o efeito na cor ser diferente que no branqueio, os testes normalizados que entretanto surgiram, o ISO 105CO6-C2 por exemplo, foram designados por testes à lavagem doméstica e industrial, e não testes de solidez ao branqueio.

Na norma de lavagem ISO 105 CO6-C2, correspondente à Norma Portuguesa NP-2241 o detergente usado, detergente standard ECE, é representativo dos detergentes comerciais usados na década de 80 quando a Norma de lavagem foi introduzida. A este detergente junta-se 1 g/l de perborato de sódio que actuará a 50-60°C. Como a temperatura de lavagem da Norma é de 60°C, o perborato de sódio liberta peróxido de hidrogénio a esta temperatura.

As lavagens domésticas contudo têm evoluído nas últimas duas décadas. A temperatura média de lavagem na Europa tem baixado progressivamente, sendo a média mais próxima dos 40°C. A esta temperatura o perborato de sódio não actua, tendo por esta razão sido introduzidos detergentes com T.A.E.D., tetra-acetiletlenodiamina, um activador de perborato. A forma como actua é através da formação de ácido peracético, um poderoso branqueador que actua a temperaturas mais baixas.

A Norma ISO105CO6-C2 não é portanto representativa das condições actuais de lavagem. O efeito acumulativo das lavagens também não é contemplado nesta Norma.

Em 1995 iniciaram-se testes para uma nova Norma de lavagem, que incluía T.A.E.D.. Outra inovação deste teste era a reprodução do número de lavagens por uma só lavagem com mais perborato de sódio. Chegou-se ao valor de 12 g/l de perborato como equivalente a 1 g/l de perborato em 20 lavagens consecutivas. Este teste foi posteriormente aprovado como Norma BS 1006 UK-TO, e espera-se a sua aprovação como Norma ISO.

2.2. Ataque de peróxidos a corantes reactivos

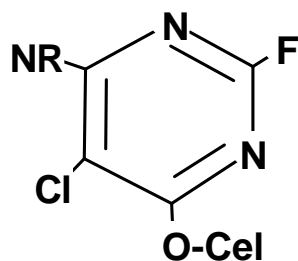
O ataque dos peróxidos aos corantes em geral depende do cromóforo. Um dos cromóforos mais sensíveis é o AZO em que o componente de acoplamento é o ácido H (1-amino-8-naftol-3,6-dissulfónico), que ao formar uma hidrazona (**3.1**) torna-se mais susceptível aos ataques dos peróxidos da mesma forma que na fotodegradação.

Desde o fim dos anos setenta, que para os corantes reactivos constatou-se que o grau de ataque dos peróxidos aos corantes reactivos era diferente para corantes com grupos

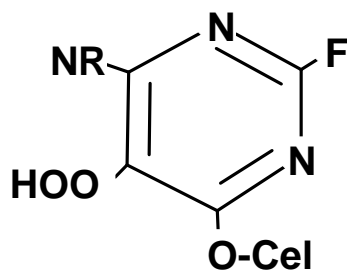
reactivos diferentes, mostrando desta forma a influência do grupo reactivo no processo de degradação.

Foi comprovado por estudos da acção de perborato de sódio presente em detergentes nestes corantes que o processo era acumulativo, isto é, quando se fazia mais que uma lavagem o efeito agravava-se.

Dos corantes com um anel heterocíclico como anel reactivo, constatou-se noutro trabalho que os peróxidos e a luz provocam a rotura da ligação corante-fibra e que os corantes mais sensíveis eram aqueles que tinham dois locais de reacção no anel, como por exemplo os corantes de difluorcloropirimidina (3.2). O mecanismo de reacção proposto era o seguinte: primeiro forma-se um produto intermediário, com um grupo hidroperóxido, e numa segunda etapa, sob a acção do calor no caso duma lavagem em máquina, ou da luz no caso de uma lavagem à mão e seco ao sol. A comprovar este mecanismo foi detectado o grupo hidroperóxido no anel reactivo (3.3).



(3.2)



(3.3)

O efeito que os detergentes têm sobre os corantes sob o efeito da luz, geralmente designado por *wet-fading*, é representado por exemplo pelo teste M&S 9A.

A perda de cor, devido à rotura da ligação corante-fibra, é acompanhada em alguns casos de deterioração do cromóforo.

Em corantes só com um substituinte no anel heterocíclico, como os corantes de monoclorotriazina, não se põe a questão da sensibilidade ao ataque de perboratos em detergentes, por não haver lugar à formação de hidroperóxido.