

# **INDÚSTRIA DOS CORANTES**

## **E SUA APLICAÇÕES**



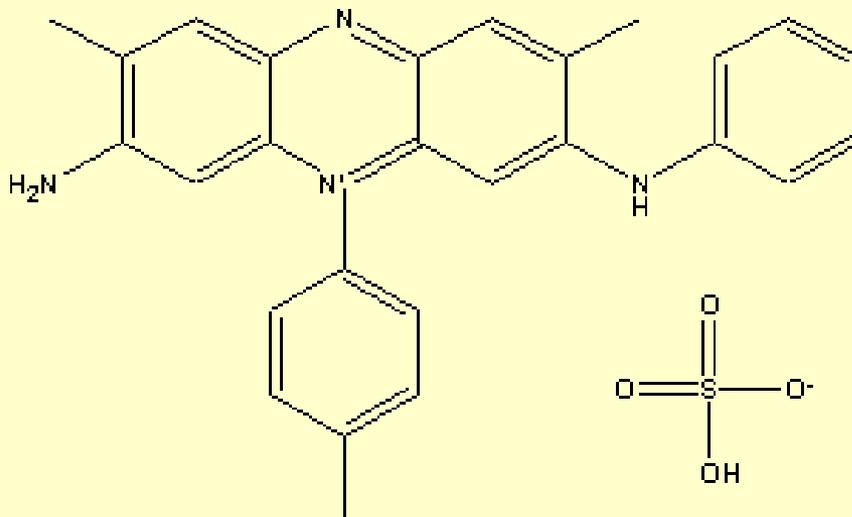
**As Cores** sempre exerceram fascínio sobre a humanidade. Foi, talvez, motivado pela cor (da maçã) que o homem cometeu o seu **primeiro pecado**. Por toda a história, **corantes e pigmentos** foram objetos de atividades comerciais. Hoje, são mais de 8 mil compostos diferentes sendo vendidos: substâncias que podem ser tanto orgânicas como inorgânicas. São elas que dão cor a nossas roupas, papéis, casas, carros ou lábios.

# INTRODUÇÃO

-  O Carvão é chamado de diamante negro pelo fato dos inúmeros produtos químicos oriundos deste mineral.
-  Os derivados petroquímicos estão substituindo os produtos do carvão. A indústria dos corantes é tida como sendo uma indústria farmacêutica. Além dos corantes nos fornecer um mundo colorido, em tempos de guerra eles formam os intermediários da indústria de explosivos.

# Histórico

- 4000 anos atrás, múmias eram enterradas com tecidos coloridos;
- Nas cavernas e em outros lugares são encontradas inscrições rupestres que usavam pigmentos;
- Corantes artificiais: iniciou em 1856 com Willian Henry Perkin que sintetizou a mauveína.



# Histórico

- Os corantes naturais usados desde a antiguidade são o índigo, a henna e o Pau Brasil;
- Hoje a indústria dos corantes produz mais de 10.000 tipos diferentes. Até o índigo.



# Matéria Prima

Petróleo



Hidrocarboneto



Intermediário

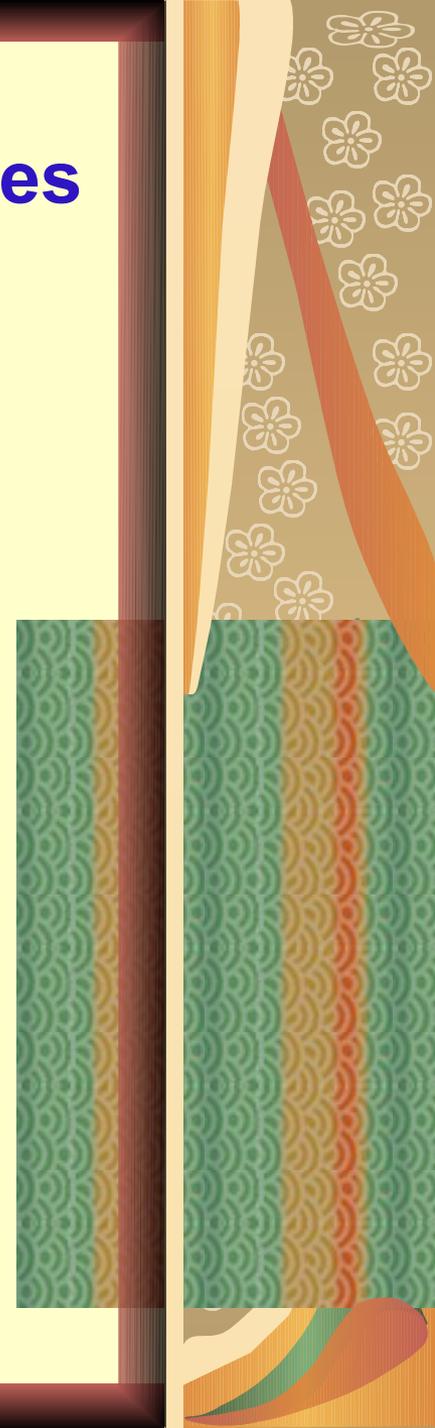


CORANTE



# Hidrocarbonetos Precursores dos Corantes

-  Benzeno
-  Xileno
-  Antraceno
-  Tolueno
-  Naftaleno
-  Parafinas

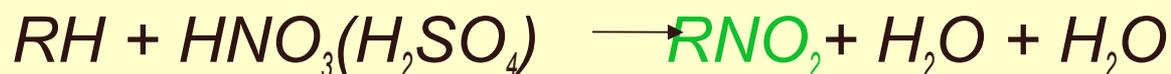


# Conversões Químicas

## Nitração

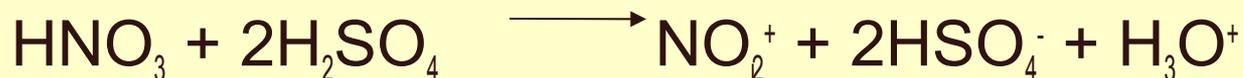
É uma das conversões químicas mais importantes na fabricação dos intermediários e corantes.

*Reação:*



$$\Delta H = -15 \text{ a } 35 \text{ kcal}$$

Mistura sulfonítrica:



Íon nitrônio

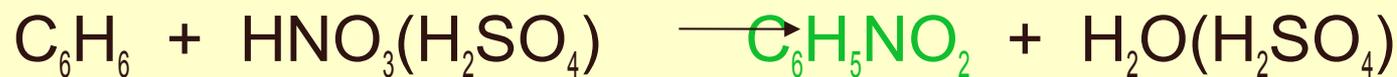
## Nitração

- A remoção de água do meio favorece o deslocamento da reação para a direita;
- Quando se usa a mistura sulfonítrica o ácido sulfúrico se encarrega de retirar a água;
- Na nitração há grande evolução de calor e também na absorção da água pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isto deve ser controlado em virtude da nitração formar vários compostos que são explosivos;
- Devido este fato também o  $\text{HNO}_3$  ser um oxidante poderoso a temperatura de trabalho é a menor possível.

# Nitração

- O nitrobenzeno é obtido através da reação de nitração do benzeno.
- A partir do nitrobenzeno, obtém-se a anilina, benzidina, ácido metanílico e outros corantes como as nigrosinas e a magenta;

## Nitrobenzeno



$$\Delta H = - 27,00 \text{ kcal}$$

# Aminação por Redução

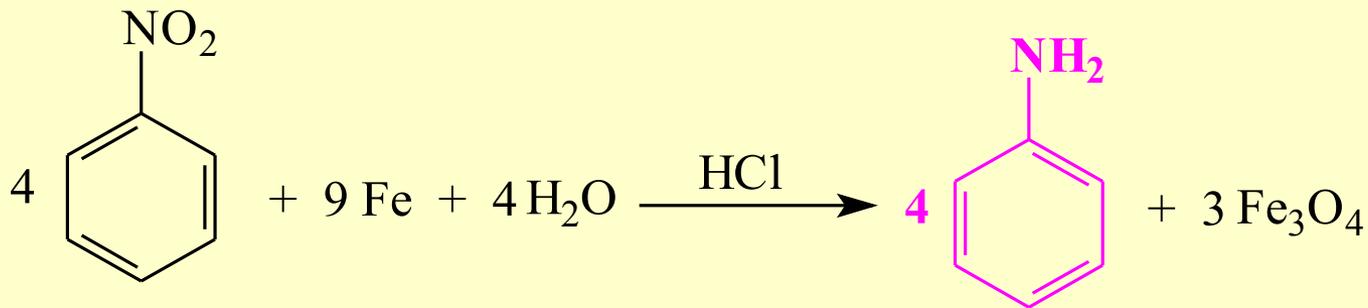
- O grupo amino é um grupo importante para os corantes, pois é um dos que se transformam no cromóforo azo ou pode ser alquilado;
- A aminação é feita por redução ou por amonólise, quando se deseja uma aminação moderada;
- Esta reação é feita na presença de um catalisador de ferro e um ácido mineral ou pelo zinco e um álcali, ou ainda se faz a hidrogenação na fase de vapor.



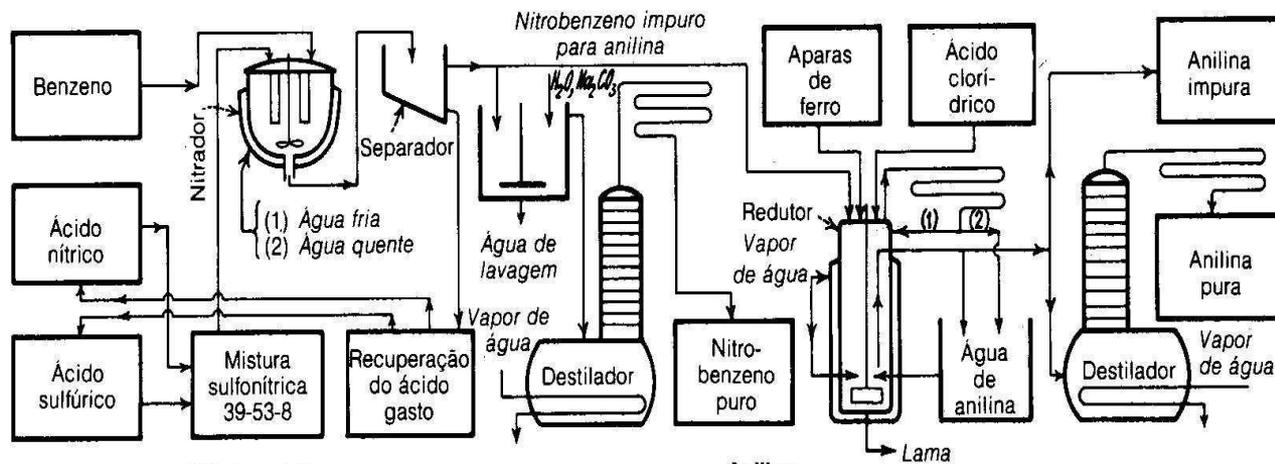
# Aminação por Redução

## Fabricação da Anilina

A anilina é produzida pela redução do nitrobenzeno em presença de ferro, pela amonólise do clorobenzeno e pela hidrogenação do nitrobenzeno em fase de vapor.



$$\Delta H = - 130 \text{ kcal}$$



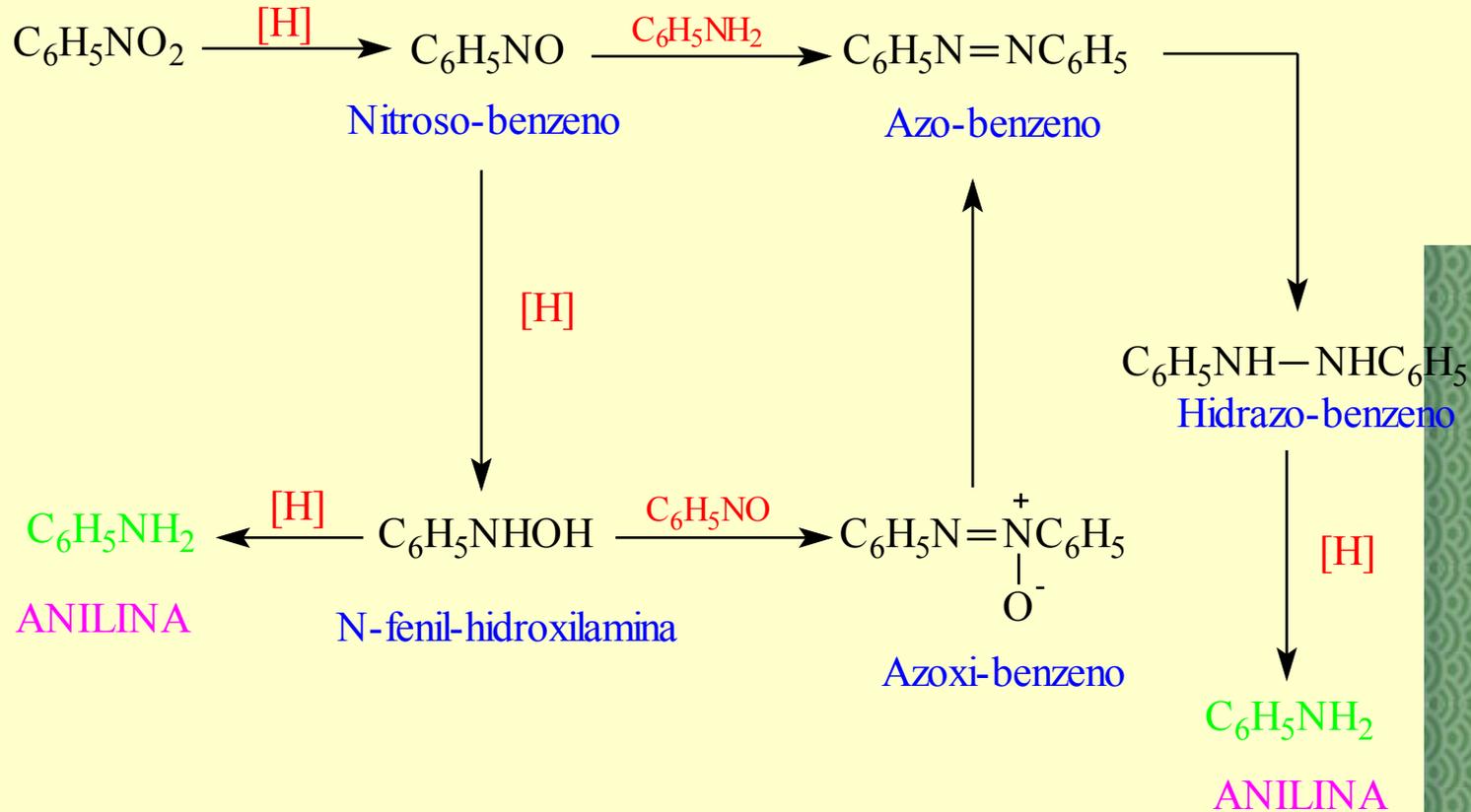
Nitrobenzeno			Anilina		
Benzeno	655 kg	} Por 1.000 kg de nitrobenzeno	Nitrobenzeno	1.390 kg	} Por 1.000 kg de anilina
Mistura sulfonitrica	{ HNO <sub>3</sub> 530 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 721 kg H <sub>2</sub> O 109 kg		Aparas de ferro	1.600 kg	
Carbonato de sódio	10 kg		HCl (30%)*	125 kg	
Mão-de-obra (% do custo total)	2,4		Energia (% do custo total)	6,4	
Energia (% do custo total)	3,2	Mão-de-obra (% do custo total)	8,0		
Despesas gerais (% do custo total)	8,3	Despesas gerais (% do custo total)	4,0		

\*ou um equivalente da água-mãe do sal de anilina

Fig. 39.1 Fluxograma da fabricação do nitrobenzeno e da anilina (ver as Figs. 39.2 e 39.3).

# Aminação por Redução

## Redução catalítica em fase de vapor



# Aminação por Redução

## Redução catalítica em fase de vapor

- A reação é realizada a 270 °C e a 1,4 atm.
- É rápida e usa-se 3 vezes mais hidrogênio que a quantidade estequiométrica;
- Usa-se como catalisador o cobre sobre  $\text{SiO}_2$  (leito fluidizado), onde o hidrogênio é quimissorvido em forma atômica e a molécula do nitrobenzeno é absorvida em dois sítios hidrogenados.

# Aminação por Redução

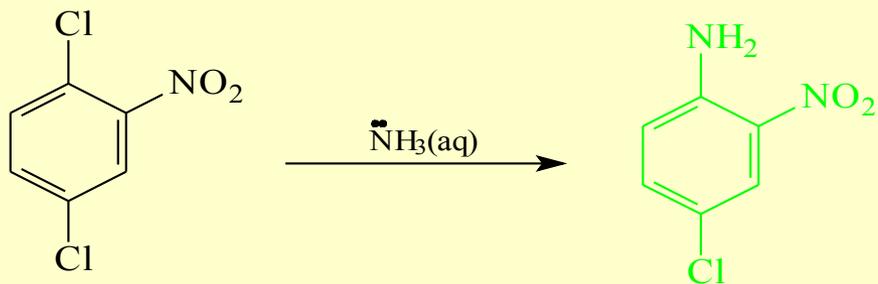
## Redução catalítica em fase de vapor



# Aminação por Amonólise

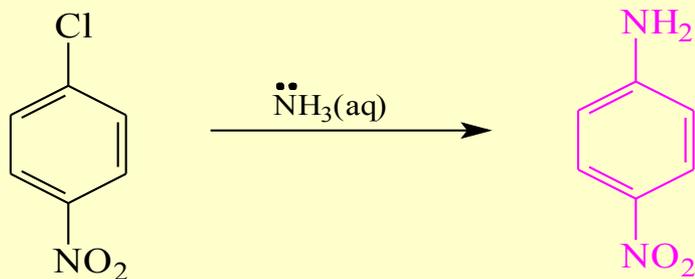
- Esta conversão é muito usada para a produção de  $\beta$ -nafilamina, mas pode ser usada também para produção de anilina e *p*-nitroanilina;
- A reação é realizada em temperaturas elevadas e em autoclaves, com excesso de amônia aquosa e às vezes na presença de sulfitos;
- É muito favorável devido ao baixo custo da amônia;
- É particularmente útil para tornar lábeis os grupos presentes em posições *orto* ou *para* em relação ao halogênio, como nas seguintes amonólises:

# Aminação por Amonólise



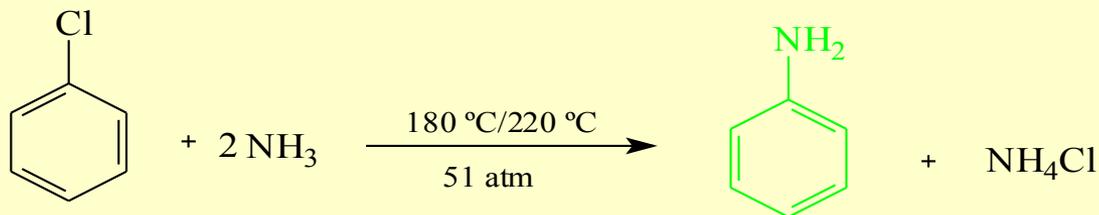
1,4-dicloro-2-nitrobenzeno

4-cloro-2-nitroanilina



1-cloro-4nitrobenzeno

p-nitroanilina



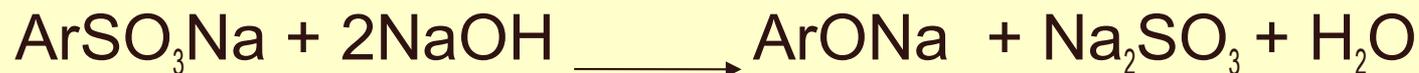
Anilina

# Hidrólise

■ Substitui o grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  pelos grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{Cl}$ .

■ Agentes usados:  $\text{NaOH}$ , álcalis, água

*Reação:*



**Reação exotérmica**

**Temperaturas de trabalho 300 a 325 °C**

• Equipamentos:

tachos de ferro fundido abertos, aquecidos a gás  
autoclaves fechadas, em ferro fundido ou aço.

# Sulfonação

Usada para efetivar modificações de propriedades dos hidrocarbonetos, como:

Aumento da solubilidade;

Aumento da reatividade

Formam-se isômeros

O custo do processo é elevado

Deve-se evitar altas temperaturas e altas concentrações.

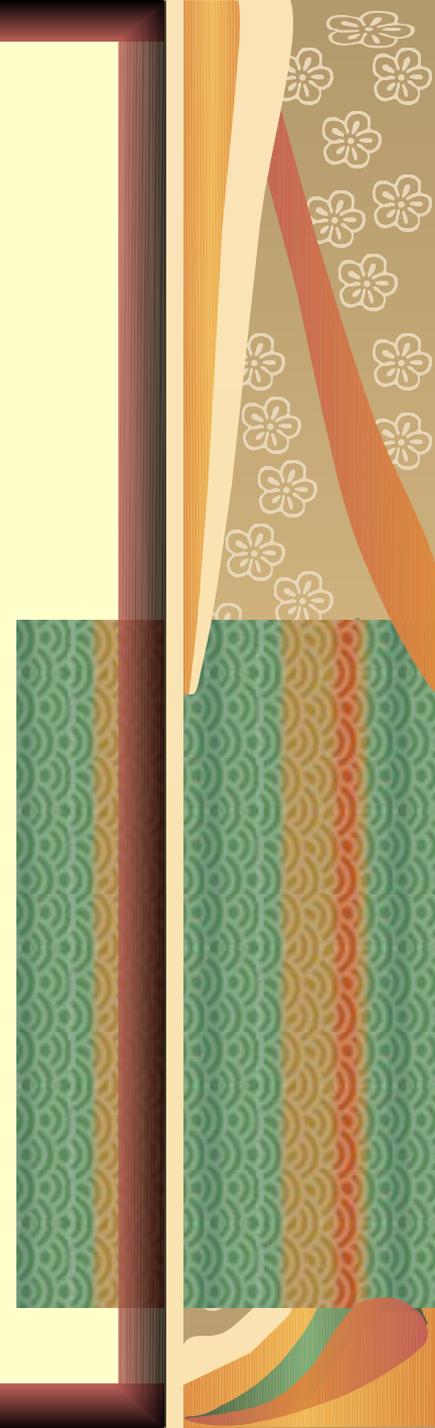
Agentes de Sulfonação:  $\text{SO}_3$ , ácido sulfúrico e óleos

# Sulfonação

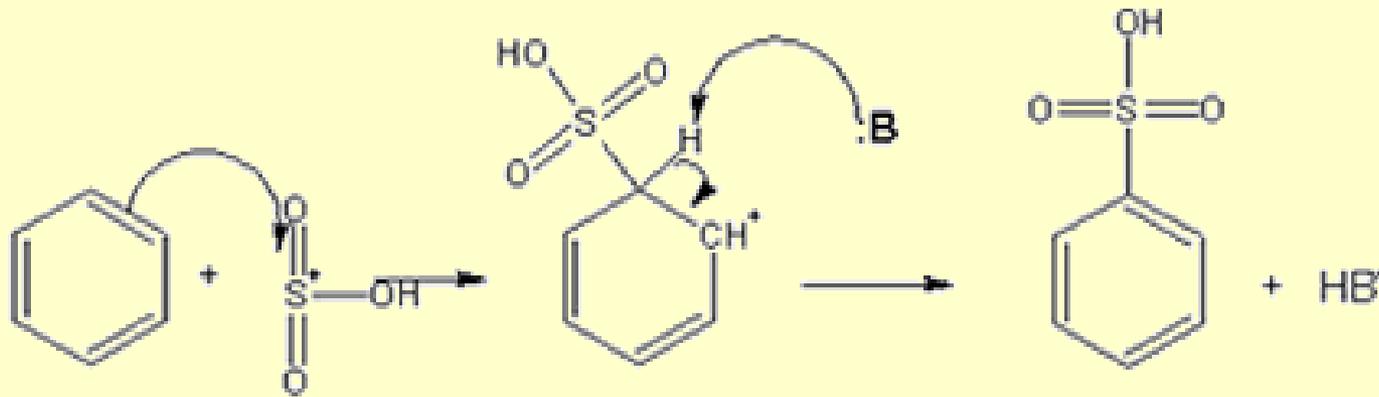
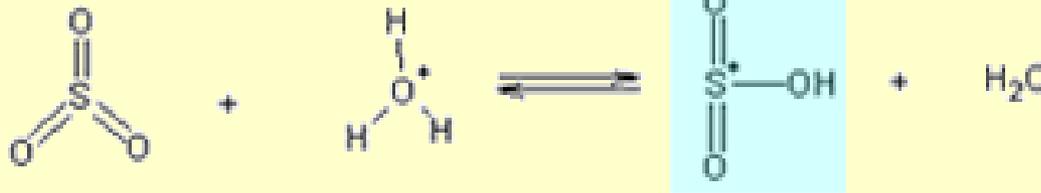
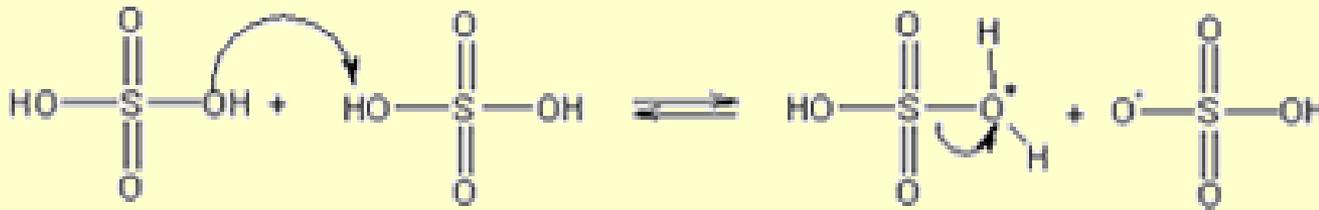
- A necessidade de remoção de água do meio;
- A reação é exotérmica;
- O equipamento é simples, de ferro fundido;

■ *Exemplos:*

*ácido benzenossulfônico*



# Sulfonação



# Oxidação

 Combustão controlada ou temperada

 *Agentes:*

Ar, oxigênio, ácido nítrico, permanganatos, dicromatos, anidridos crômicos, hipocloritos, cloratos, peróxidos.

 *Energia:*

Reações exotérmicas

Formação de  $\text{CO}_2 = -96,5 \text{ kcal/mol}$

$\text{H}_2\text{O} = -57,8 \text{ kcal/mol}$

 *Exemplo:*

Fabricação de anidrido ftálico

Usado para fabricar diversos corantes: eosina, eritrosina, etc.



# Halogenação

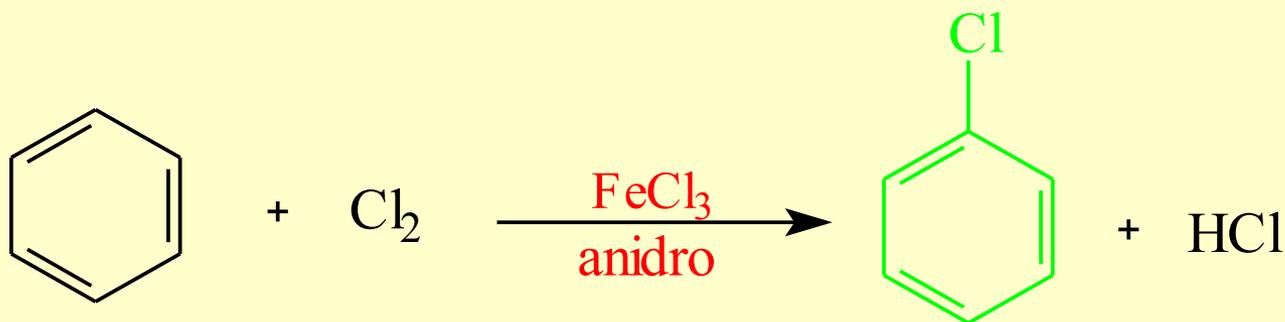
- A halogenação é muito usada para se efetuar a adição de um haleto no anel de um hidrocarboneto.
- O halogênio mais usado nesta conversão é o cloro e sua adição ao anel torna-o mais reativo
- Os agentes de cloração são:
  - Cloro gasoso
  - HCl
- A adição do cloro pode substituir um hidrogênio como pode substituir outros como o OH<sup>-</sup> ou SO<sub>3</sub>H.

# Halogenação – Preparação do Clorobenzeno

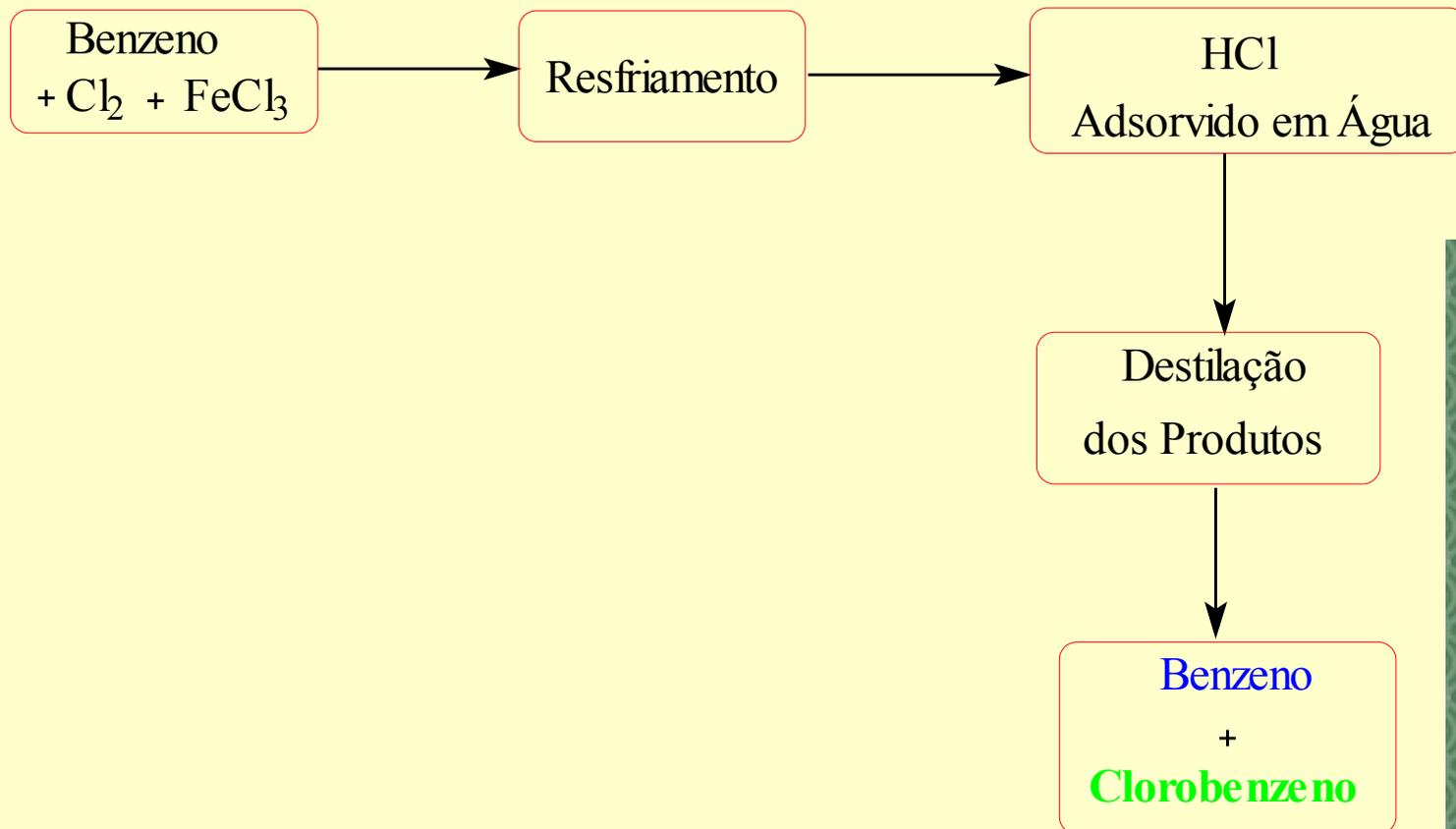
É um intermediário muito importante especialmente para os corantes a base de enxofre

É usado como solvente e na preparação de:

- Anilina
- Fenol
- Cloronitrobenzeno
- Clorodinitrobenzeno
- Ácido *o*-aminofenolparasulfônico

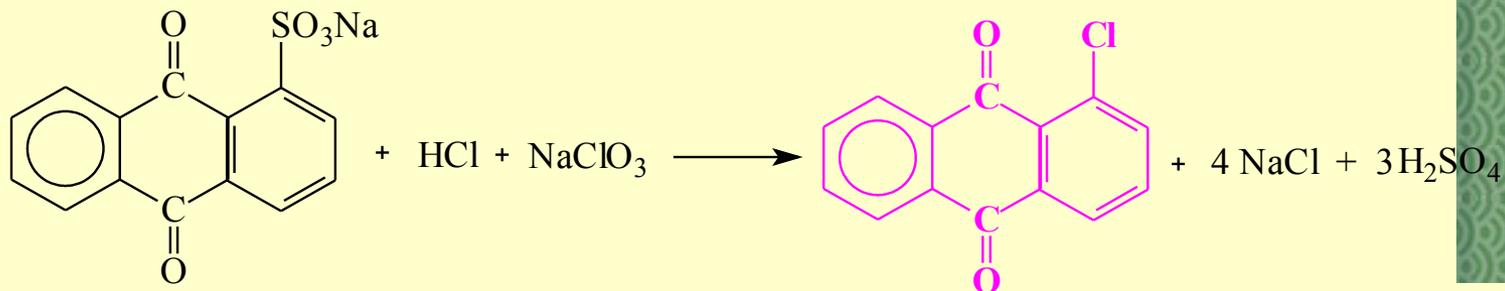
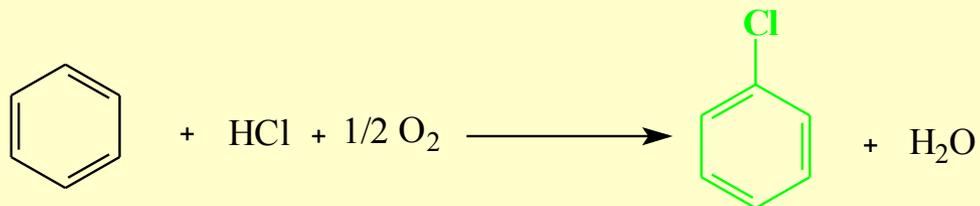
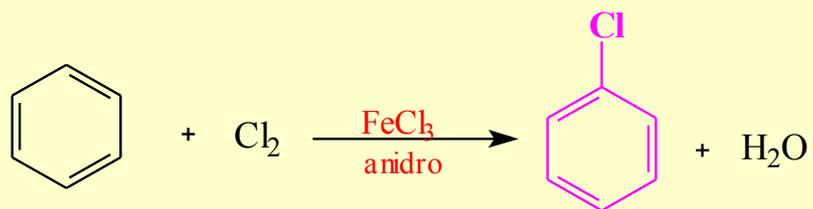
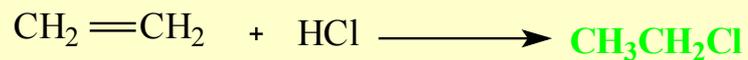


# Halogenação – Preparação do Clorobenzeno



# Halogenação – Preparação do Clorobenzeno

## Reações:



# Reações de Condensação e Adição de Friedel-Crafts

 Produz um número grande de produtos

 Agentes:

 Anidrido ácido, cloreto ácido, cloreto de alumínio

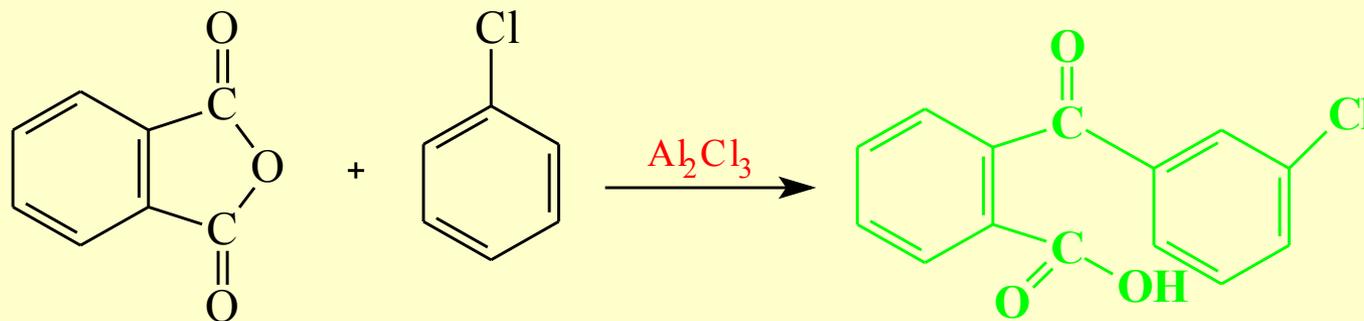
 Exemplos:

 Fabricação do ácido *p*-clorobenzoilbenzóico

# Reações de Condensação e Adição de Friedel-Crafts

## Reação

**Adição:** obtenção do ácido *p*-clorobenzoilbenzóico



# Reações de Condensação e Adição de Friedel-Crafts

## Reação

**Condensação:** obtenção da  $\beta$ -cloroantraquinona



# Alquilização

Usada para produção de corantes cuja coloração não se modifica quando expostos a álcalis ou a ácidos diluídos.

## Agentes:

Álcoois, sulfato dedialquila, haleto de alquila, éster metílico.

## Equipamentos:

Autoclaves, camisas de aquecimento, serpentinas

## Agentes:

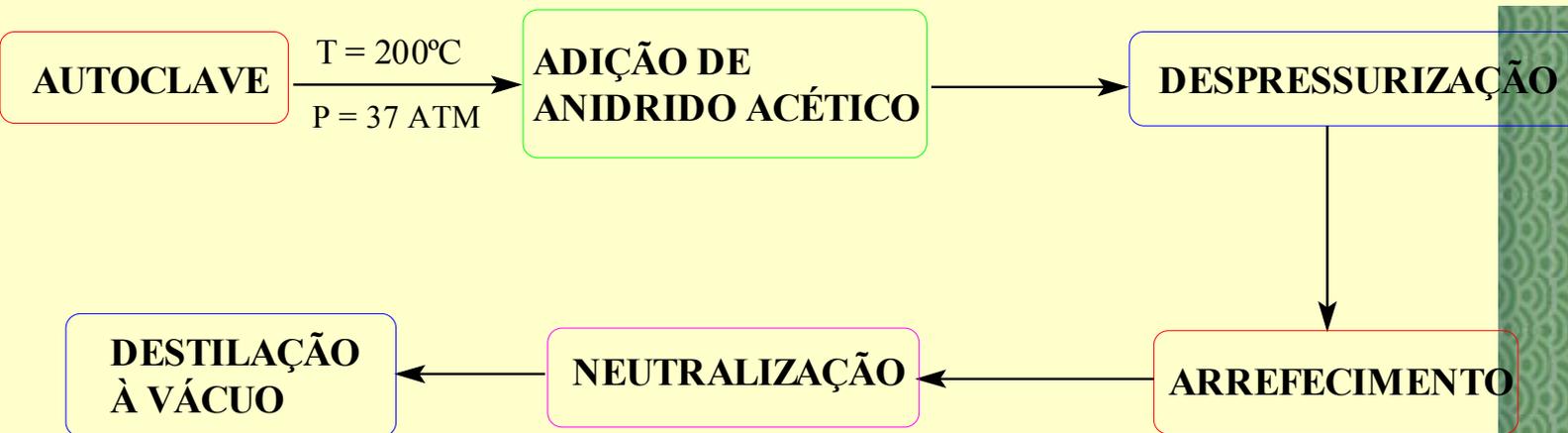
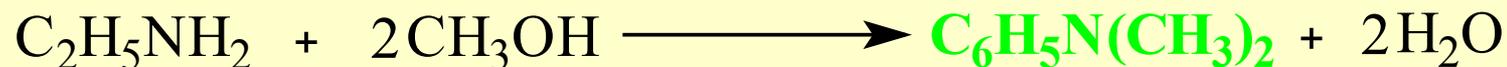
Álcoois, sulfato dedialquila, haleto de alquila, éster metílico.

## Exemplo

Fabricação da dimetilanilina que é usada na fabricação de diversos corantes de triarilmetano.

# Alquilização

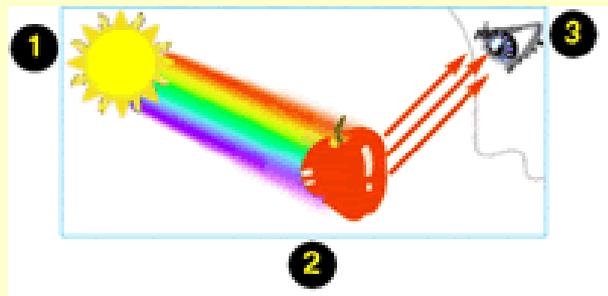
Reação:

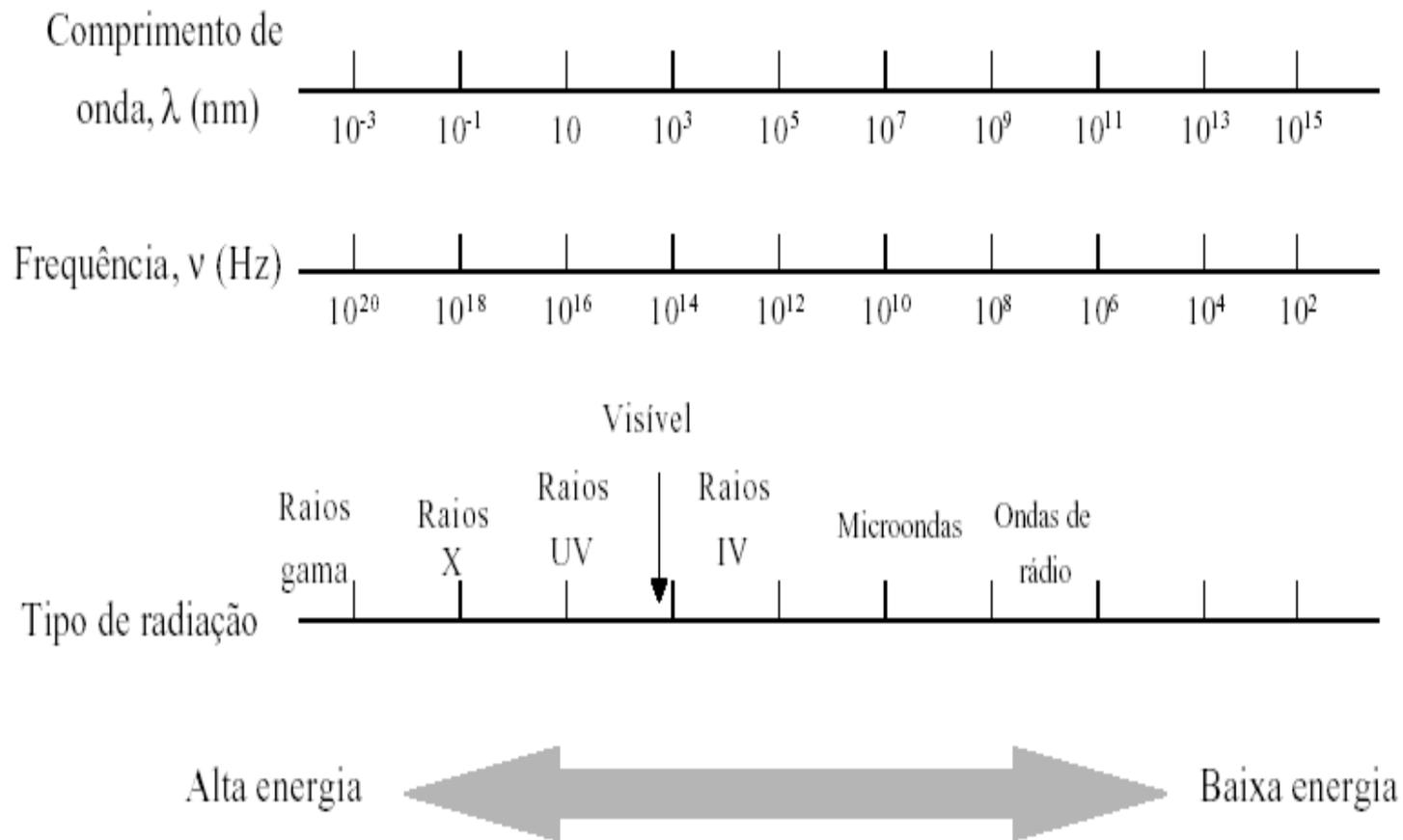


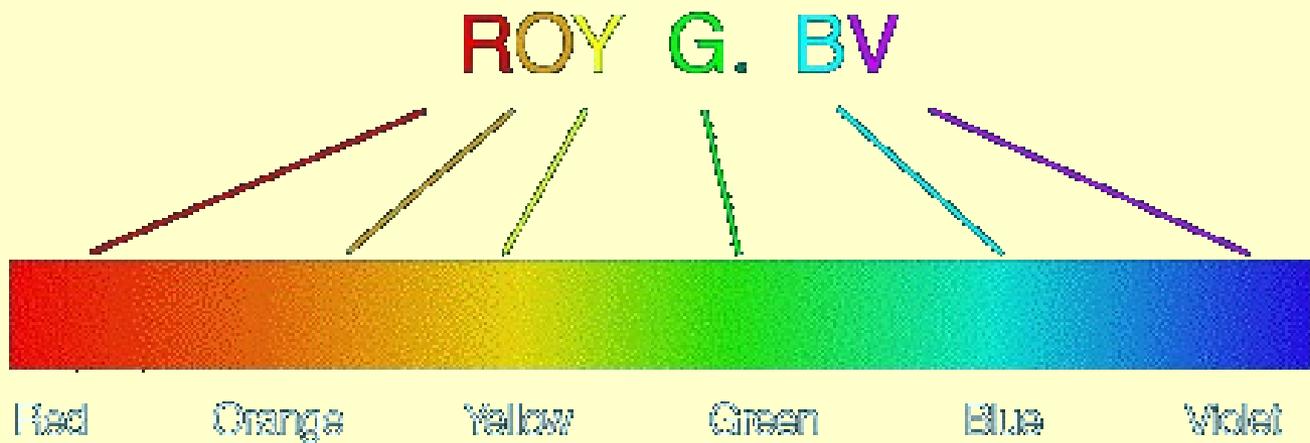
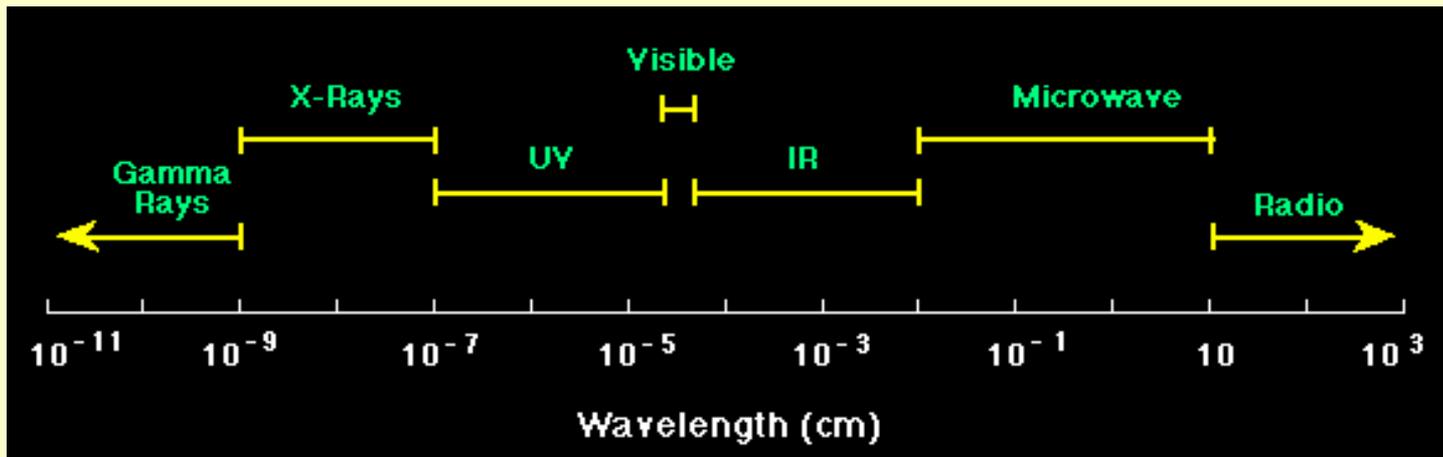
# A Formação das Cores

 **Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas;** para tanto, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores dos corantes e pigmentos são devidos a **absorção de radiação eletromagnética\*** na faixa da luz visível pelos compostos.

*\*(A radiação eletromagnética é causada por fótons, e o espectro eletromagnético se expande numa longa faixa de comprimentos de onda possíveis, de cerca de  $10^{12}$ m.*





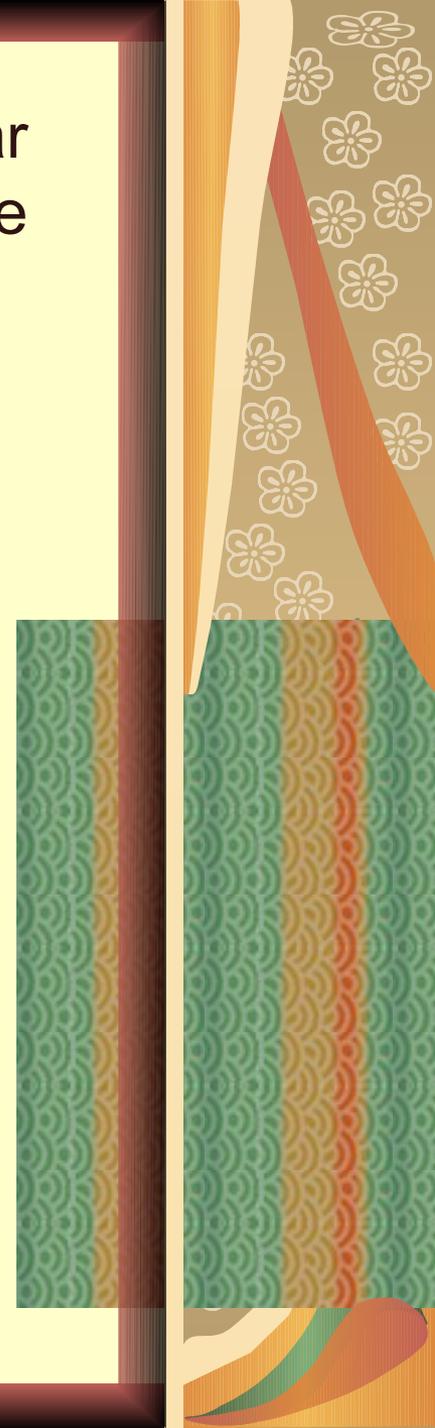
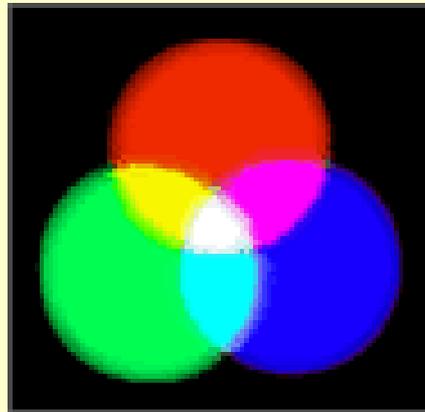




*Isto corresponde a uma faixa que vai desde as ondas longas de rádio (~10 quilômetros) aos raio-X (~10 micrômetros) e raios gama. Nós somos aptos a detectar, com nosso corpo, uma estreita faixa desta radiação: com nossos olhos, **detectamos a faixa de 400 a 700 nanômetros**; com o tato, somos capazes de sentir a radiação na faixa do infravermelho e do micro-ondas, que provocam aquecimento da pele; nosso organismo utiliza a radiação ultravioleta para promover a formação da vitamina D, a partir de sua pró-vitamina. )*



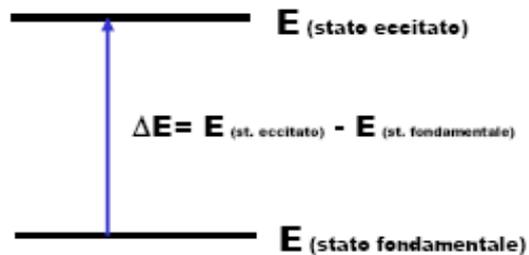
Com apenas 3 pigmentos é possível se formar todas as cores, usando combinações entre vermelho, verde e azul (**RGB**).



# A Formação das Cores

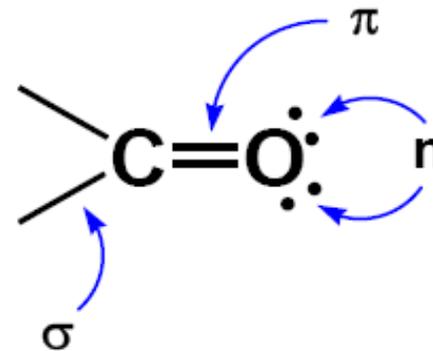
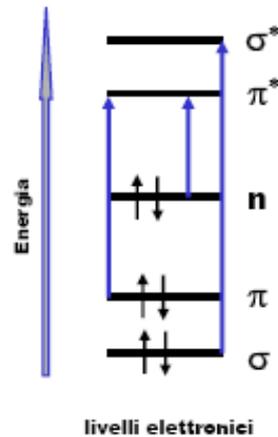
## TEORIA DEL COLORE

### Natura dell'eccitazione elettronica



Visibile ed u.v. (190 ÷ 800 nm):  
l'assorbimento produce  
transizioni tra LIVELLI ELETTRONICI

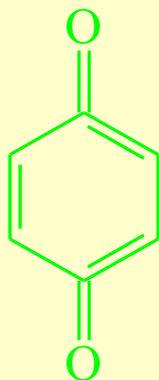
$$\Delta E = h \cdot \nu \quad [30 \div 150 \text{ Kcalmole}]$$



**As cores estão relacionadas com comprimentos de onda particulares.** O vermelho, por exemplo, corresponde à faixa entre 480 a 530 nm, e o azul, de 600-700 nm.

Os **compostos orgânicos podem absorver radiação eletromagnética**. É disso que se valem as técnicas de análise de infravermelho ou espectroscopia de ultravioleta.

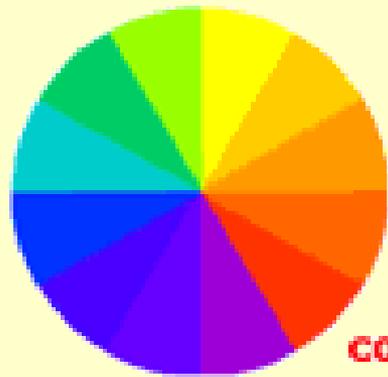
Entretanto, somente compostos com várias **ligações duplas conjugadas** na sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa da luz visível.



Benzoquinona



É a maneira e frequência onde ocorre a absorção que define a cor do composto: **a cor observada é a complementar à cor absorvida**; os corantes pretos, absorvem radiação na em toda a faixa visível, enquanto que os brancos refletem toda a luz visível, e quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Isto, sem dúvida, contribuiu para a popularidade dos corantes sintéticos, que absorvem em comprimentos de onda bem definidos. Os corantes naturais, em geral, resultavam em produtos com uma cor difusa e opaca.



**Cores complementares:**

A figura mostra a relação entre as cores absorvidas/transmitidas.



# A Formação das Cores

 Existem muitas correlações entre a estrutura química e a cor. Diante disso pode-se escrever a seguinte equação:

**CORANTE = CROMÓGENO + AUXOCROMO**



# A Formação das Cores

**Cromógeno:** corpo aromático que contém um grupo denominado **cromóforo**.

Ex:  $C=C$ ,  $N=N$ ,  $C=S$ ,  $C=NH$ ,  $NO_2$

**Auxocromos:** auxiliares da cor, são formadores de sais.

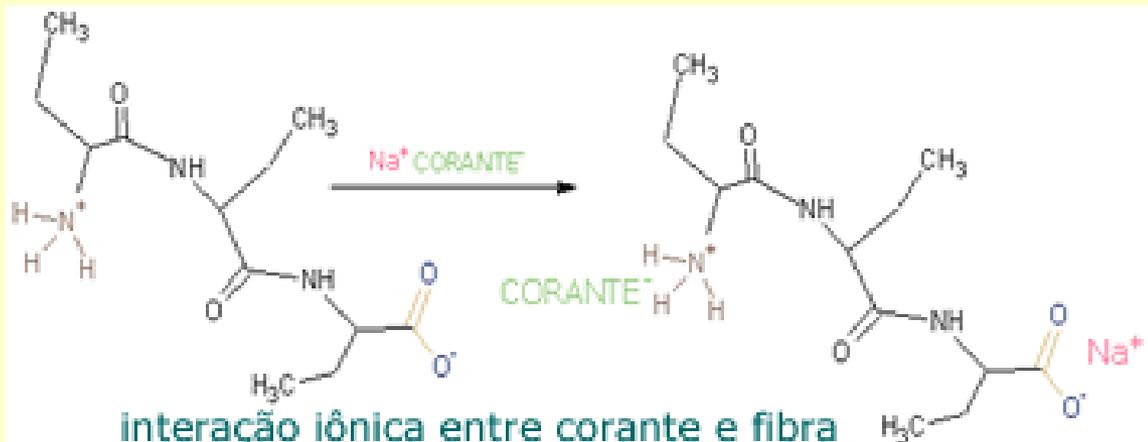
EX:  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$



# Fixação de corantes em fibras

## Ligações Iônicas:

Ocorrem no caso de corantes aniônicos (ácidos) ou catiônicos (básicos), estes grupos interagem com os grupos de polaridades opostas presentes nas fibras.



# Fixação de corantes em fibras

## Interações Covalentes

A ligação entre a fibra e o corante pode ser, ainda, do tipo **covalente**: é o caso da interação nos **corantes reativos**, que são ligados a um grupo eletrofílico, capaz de reagir quimicamente com resíduos nucleofílicos da fibra.



# Fixação de corantes em fibras

## ■ Interações de Van der Waals

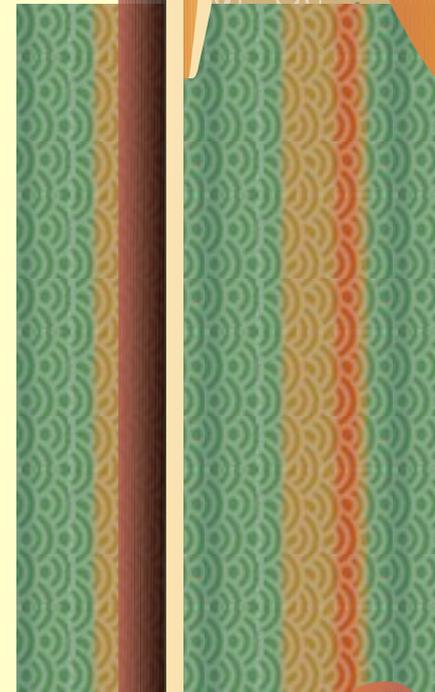
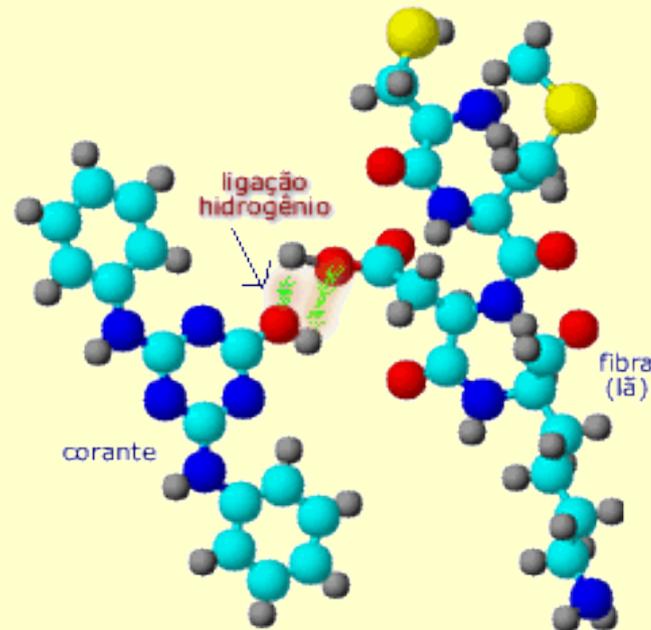
São baseadas na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corantes são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.



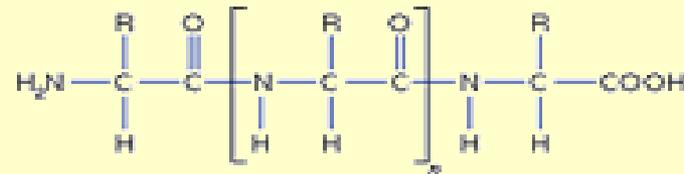
# Fixação de corantes em fibras

## Interações intermoleculares

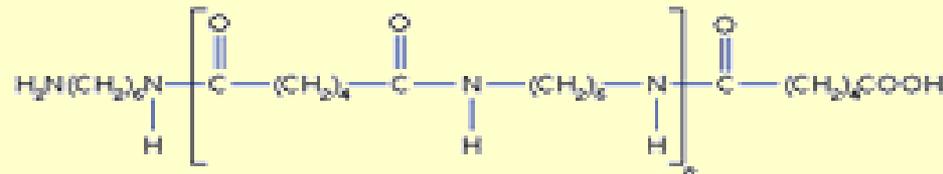
Estão presentes nas ligações fibra-corante. Tanto as fibras como os corantes possuem grupos, com átomos O, N ou S, altamente polares. Grupos -OH são capazes de fazer ligações hidrogênio, a mais forte interação intermolecular. Os grupos fenólicos, nos corantes, tem dupla função: atuam como auxocromos e fornecem sítios para ligações de hidrogênio.



# FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS



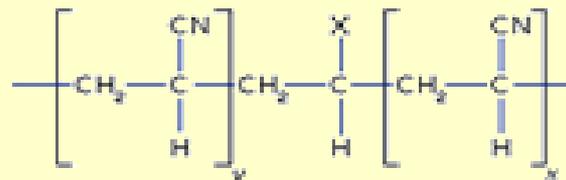
**proteína** (lã, seda, couro)



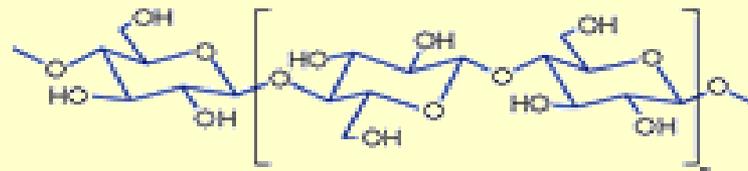
**poliamida** (nylon 6,6)



**poliéster** (polietilenotereftalato, PET)



**acrílicos**



**celulose** (algodão, linho, viscose)



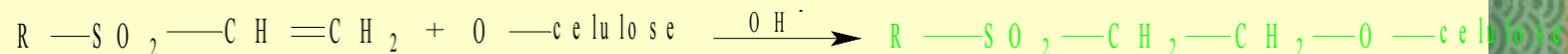
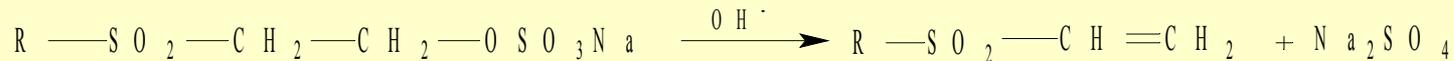
# Corantes-Classificação

- Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, etc), ou de acordo com o método geral pelo qual ele é fixado à fibra têxtil.



# Corantes-Classificação

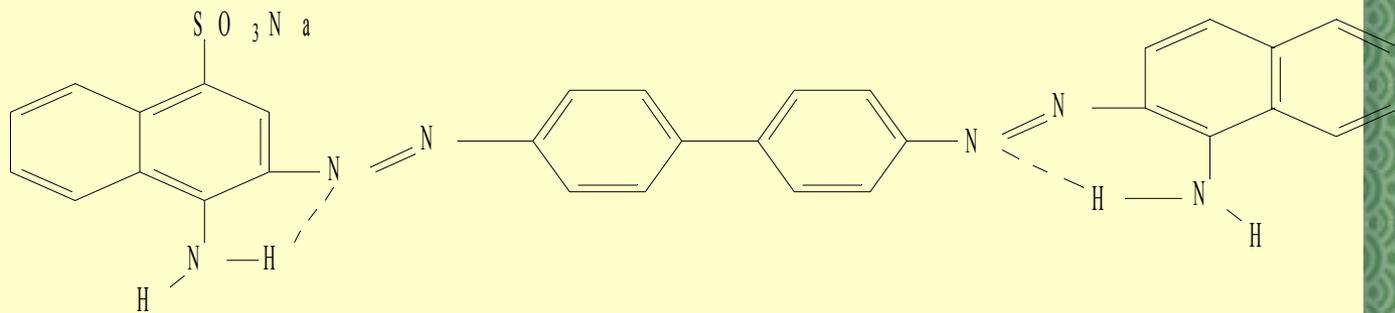
**Corantes Reativos:** São corantes contendo um grupo eletrófilo (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, como grupos aminos, hidroxila e tióis das fibras protéicas e poliamidas.



Tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsulfona como centro reativo da molécula

# Corantes-Classificação

**Corantes Diretos:** Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose) através de interações de Van de Waals. Esta classe de corantes caracteriza-se principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos



Corante Direto - Vermelho Congo

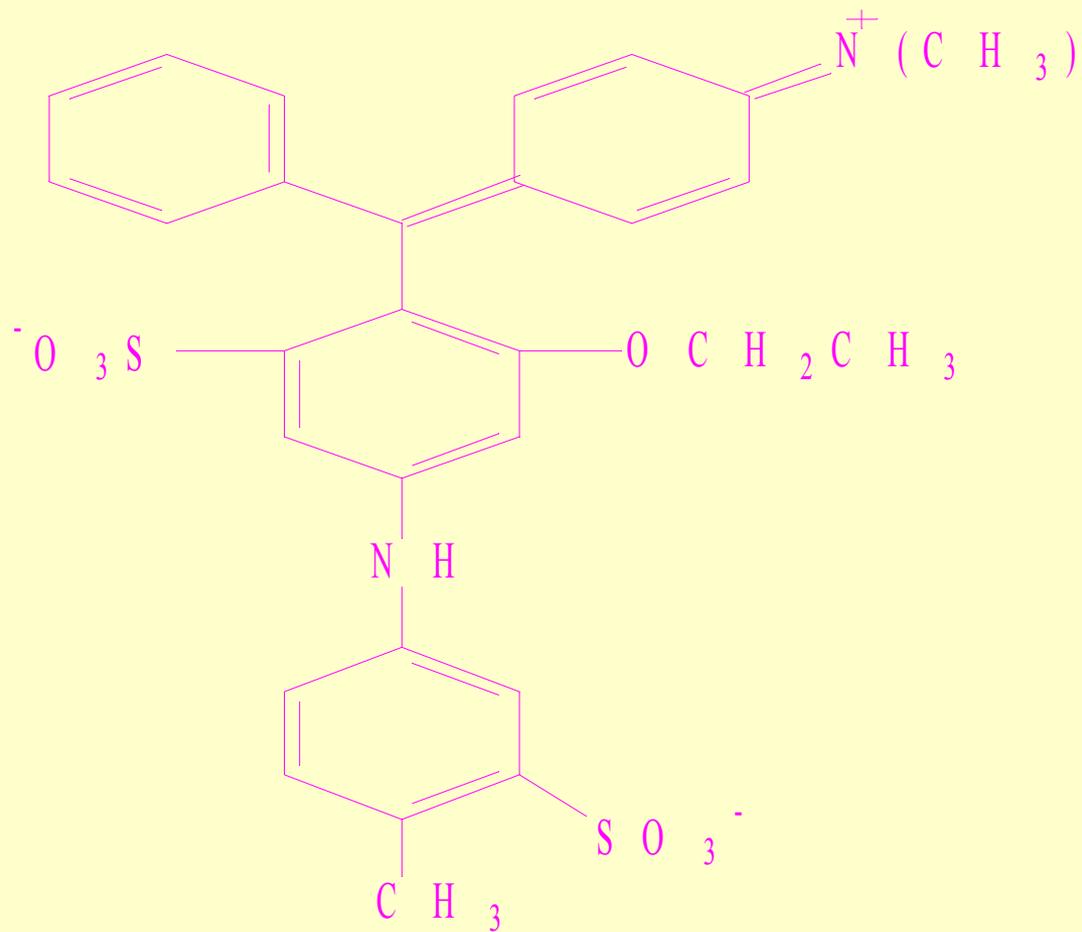
# Corantes-Classificação

**Corantes Azóicos:** são compostos coloridos insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade com a fibra. A adição do sal de diazônio provoca uma redução com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz o corante insolúvel em água.



# Corantes-Classificação

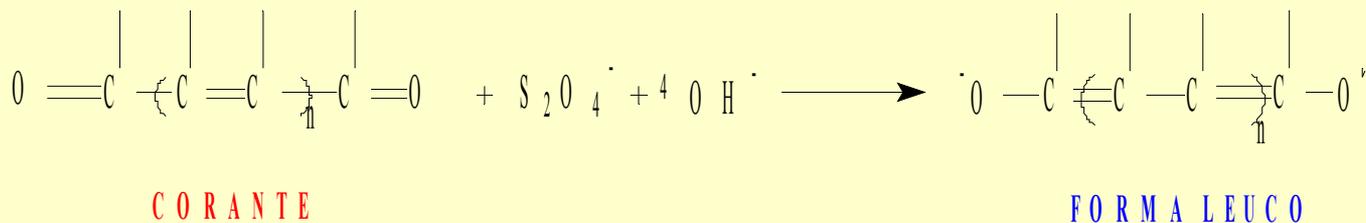
**Corantes Ácidos:** o termo corante ácido corresponde a um grupo de corante aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda, couro) e em fibra poliamida. O corante previamente neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada.



E s t r u t u r a M o l e c u l a r d o c o r a n t e á c i d o v i o l e t a

# Corantes-Classificação

**Corantes a Cuba:** É uma classe baseada nos índigos, tioíndigos e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (a forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.



# Corantes-Classificação

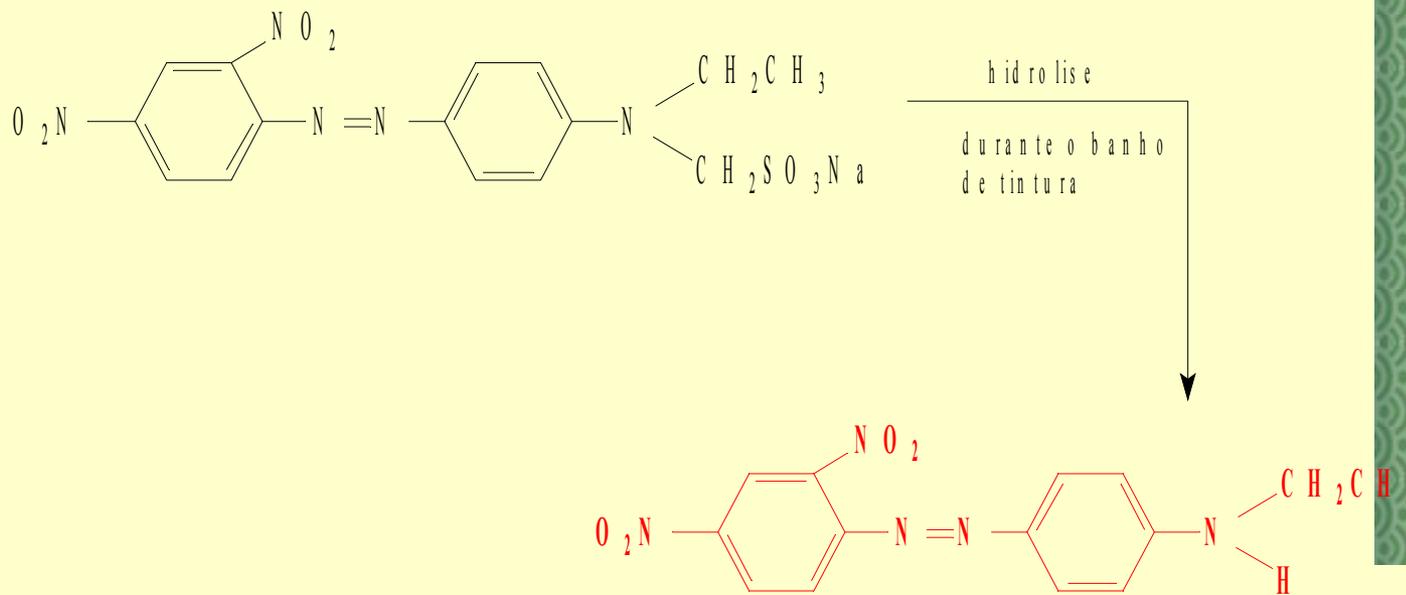
**Corantes de enxofre:** é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macronucleares com pontes de dissulfetos ( $-S_n^-$ ), os quais são altamente insolúveis em água. São aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados e subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Tingem fibras celulósicas, nas cores verde oliva, preto, azul marinho, marraon. São muito tóxicos.



Reação entre grupo tiosulfato com íon sulfeto e  
subsequente formação dos corantes em ponte

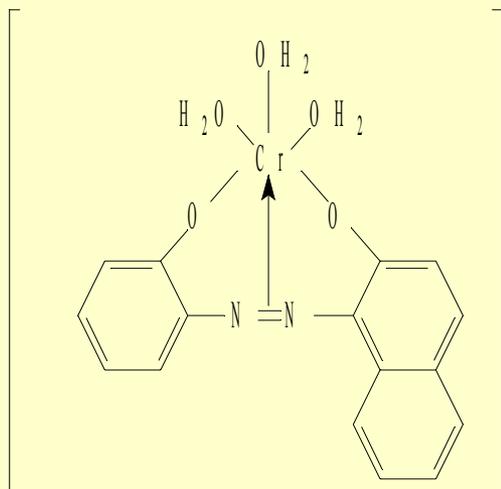
# Corantes-Classificação

**Corantes Dispersivos:** constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Tingue fibras sintéticas, como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

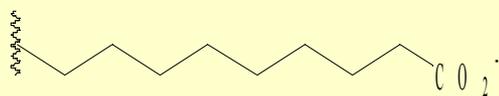


# Corantes-Classificação

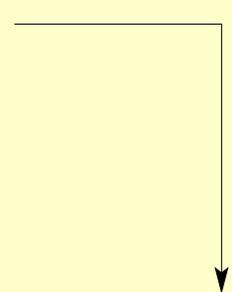
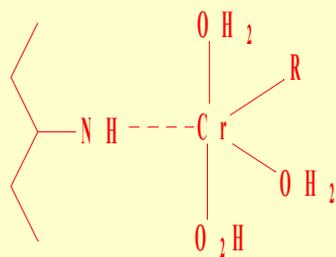
**Corante Pré - Metalizados:** são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas.



$X^- +$



$L a$



# Corantes-Classificação

**Corantes Branqueadores:** as fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz na faixa de baixo comprimento de onda. Os corantes branqueadores tem o papel de diminuir esta cor amarelada. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ( $-N=CH-$ ) ou etilênicos ( $-CH=CH-$ ), aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos e anéis aromáticos, que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

