

SÍNTESE DE CORANTES

META

Evidenciar os mecanismos de reação envolvidos nas reações de sínteses de corantes

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

preparar corantes do tipo azo através de reação de obtenção de sais de diazônio do ácido sulfanílico.

PRÉ-REQUISITOS

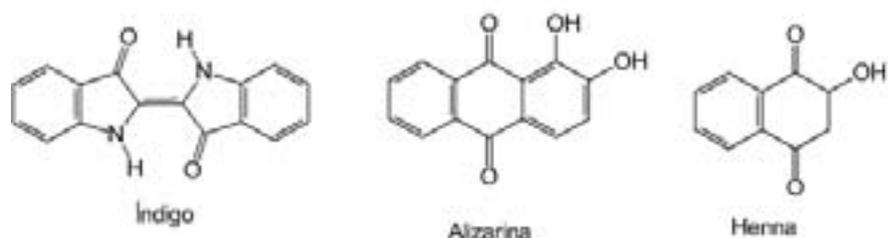
Nomenclatura de compostos orgânicos, teoria envolvida nas reações de compostos aromáticos e aminas.



Indigofera Tinctoria, planta de onde era extraído o composto químico em estado puro, o índigo. Usado por egípcios, fenícios e romanos.
(Fontes: <http://www.itp.uni-hannover.de>)

INTRODUÇÃO

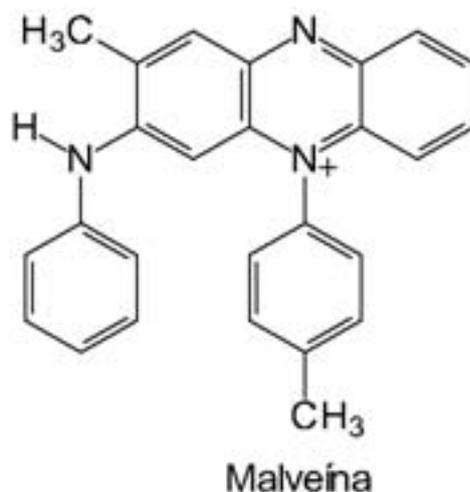
A prática do uso de corantes é uma arte que vem desde a antiguidade. Os egípcios, fenícios e romanos já empregavam alguns corantes, que eram compostos químicos em estado puro como o indigo, a alizarina e a henna. Até meados do século XIX, os principais corantes eram de origem vegetal como, por exemplo, o indigo, isolado da planta *Indigofera tinctoria*, conhecido há mais de 4000 anos na Ásia.



Foi em 1856 que W.H. Perkin, um químico Inglês, acreditando poder sintetizar a quinina a partir da oxidação da aliltoluidina, obteve um precipitado vermelho-castanho.

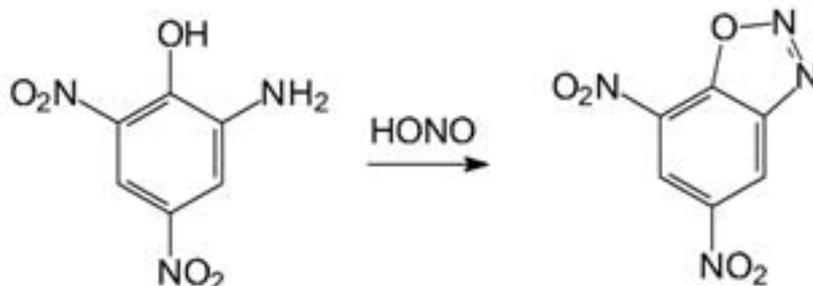


Apesar do insucesso na obtenção da quinina, ele se interessou profundamente pelas propriedades coloridas do composto obtido e, repetindo a reação, desta vez adicionando anilina ao meio reacional, obteve o primeiro corante sintético, a conhecida anilina púrpura ou mauveína.

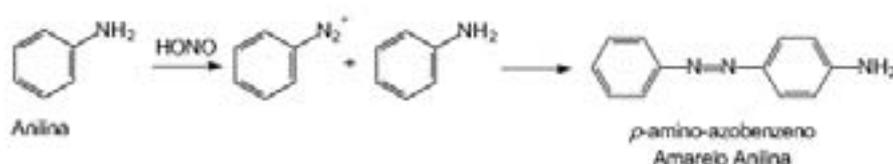


Malveína

A partir desta descoberta, os corantes sintéticos ganharam nova dimensão e três anos mais tarde já eram conhecidas várias substâncias com propriedades de corantes como: pararosalina, verde de malaquita, cristal violeta aurina etc. O primeiro corante do tipo azo foi sintetizado por Peter Gries no laboratório de Kolbe, em 1858, através de estudos e observações sobre a reação de diazotização de aminogrupos em compostos aromáticos.



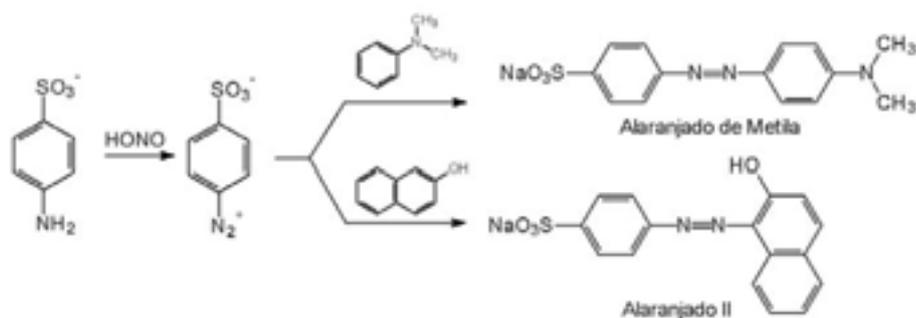
Gries fazendo esta reação na própria anilina obteve o amarelo anilina, o qual foi introduzido no comércio, quatro anos mais tarde.



Bem, você acabou de ver que os corantes são compostos azo (Ar-N=N-Ar), preparados pela interação de um sal de diazônio com outro composto aromático ativado na presença de uma base. Entretanto, você precisa agora fazer uma leitura prévia sobre os mecanismos envolvidos na preparação dos sais de diazônios.

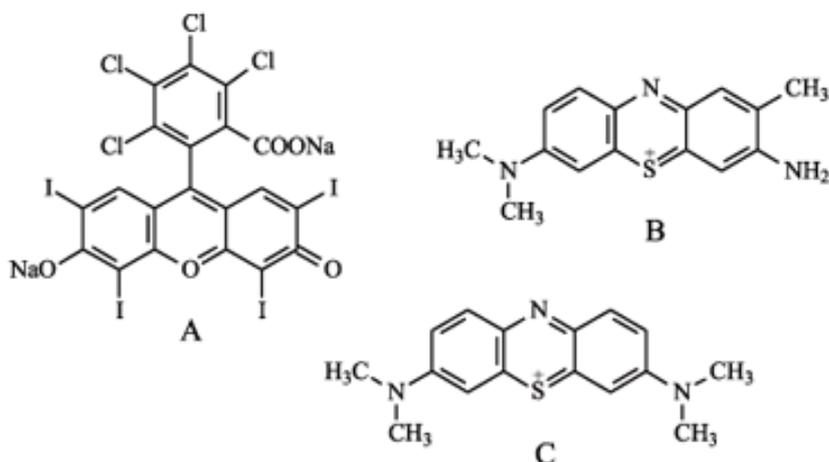
Compostos azo por si só não têm qualquer valor prático, em virtude de sua pequena solubilidade em água. Daí emprega-se um derivado aromático substituído contendo um grupo ácido sulfônico ou seu sal, o qual não apresenta nenhum efeito sobre a cor, para aumentar a solubilidade do produto em água e, conseqüentemente, sua utilidade. Os corantes do tipo azo são amplamente indicados e utilizados para tingimento de fibras de algodão, papéis, como corantes de solventes (óleos, ceras, vernizes, graxas de sapato) etc.

O alaranjado de metila e alaranjado II são corantes de grande importância na indústria de tintas, sendo o primeiro utilizado também como indicador de pH (ponto de viragem pH 3,1-4,4). Eles são sintetizados a partir do ácido sulfanílico, conforme o esquema abaixo:



INTERAÇÃO FIBRA CORANTE

Os corantes interagem com as fibras, através de: atração eletrostática, pontes de hidrogênio e até ligações covalentes. Quando não são possíveis estas interações, podem-se utilizar fixadores (mordantes) que são íons complexos de metais de transição como, por exemplo, o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ o qual se fixa no corante para facilitar a atração com o tecido, bem como acentuar a cor.



Estrutura química da Rosa de Bengala (A), Azul de toluidina O (B) e azul de metileno (C) (Fonte: <http://www.scielo.br>).

Agora que já reviu a teoria envolvida nas reações de sais de diazônio, você certamente está apto a preparar corantes do tipo azo através da reação de obtenção de sais de diazônio do ácido sulfanílico. Mãos a obra!

ATIVIDADES

1. Preparação do sal de diazônio

Procedimento

Num Erlenmeyer de 125 mL, coloque 1,05 g de ácido sulfanílico, 0,3 g de carbonato de sódio anidro e 10 mL de água e aqueça até que se obtenha uma solução límpida. Esfrie a solução até cerca de 15°C e adicione uma solução de 0,4 g de nitrito de sódio em 1 mL de água. Derrame a solução resultante, vagorosamente e com agitação, num béquer de 125 mL contendo 1,05 mL de ácido clorídrico concentrado e 12 g de gelo picado. Faça um teste para verificar a presença de ácido nitroso livre, com papel de amido-iodeto de potássio após 15 minutos. Logo se precipitam os cristais finos de sulfonato de diazobenzeno. Não filtre, pois se dissolverão na próxima etapa. Divida a solução em duas partes iguais (parte A e B).

2. Preparação do Alaranjado de metila

Procedimento

Dissolva 0,3 g (0,6 mL) de dimetilanilina em 0,3 mL de ácido acético glacial e adicione com agitação vigorosa a suspensão de sal de diazônio (parte A). Deixe a mistura em repouso por 10 minutos, gradativamente, processa-se a separação da forma vermelha ou ácida do alaranjado de metila. Adicione, então, vagorosamente e com agitação, 1,5 g de uma solução de NaOH a 20% e, depois, aqueça a mistura até próximo ao ponto de ebulição. Adicione cerca de 1,0 g de NaCl e deixe a mistura esfriar durante 15 minutos num banho de gelo. Filtre os cristais num funil de Büchner, lave os cristais com um pouco de etanol gelado (3,0 mL) e deixe escorrer bem. Após cerca de 15 minutos, transfira os cristais para um vidro de relógio previamente tarado. Deixe secar ao ar, pese os cristais e faça os cálculos de rendimento.

3. Preparação do Alaranjado II como corante de tecido (algodão, lã, etc.)

Procedimento

A síntese será feita na própria trama do tecido. Dissolva 0,15 g de β -naftol em 1,5 mL de uma solução de NaOH 5% num béquer de 50 mL. Mergulhe um pedaço de tecido de algodão ou lã e deixe durante 2-3 minutos. Dilua a parte B (segunda parte 1), com 5 mL de água gelada. Retire o



tecido da solução de β -naftol, deixe escorrer bem e então mergulhe com agitação na solução diluída de sal de diazônio. Deixe o tecido imerso com agitação ocasional durante 5 minutos, em seguida retire-o e enxague bem com água. Leve para casa seque e cole no relatório.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Lembre sempre que você deverá estar atento durante todo o experimento para observar e anotar todas as possíveis mudanças que podem ocorrer durante uma reação química, tais como: coloração, odor, desprendimento de gás, temperatura e etc.

CONCLUSÃO

Esta aula foi importante porque nela você teve a oportunidade de acompanhar na prática todo o procedimento envolvido na síntese de um corante que tem um largo emprego industrial. Neste experimento você sintetizou o alaranjado de metila e alaranjado II que são corantes de grande importância na indústria de tintas, sendo o primeiro utilizado também como indicador de pH (ponto de viragem pH 3,1-4,4).

RESUMO

A prática do uso de corantes é uma arte que vem desde a antiguidade. Os egípcios, fenícios e romanos já empregavam alguns corantes, que eram compostos químicos em estado puro como o índigo, a alizarina e a henna. Até meados do século XIX, os principais corantes eram de origem vegetal como, por exemplo, o índigo, isolado da planta *Indigofera tinctoria*, conhecido há mais de 4000 anos na Ásia. Os corantes são compostos azo (Ar-N=N-Ar), preparados pela interação de um sal de diazônio com outro composto aromático ativado na presença de uma base. Os corantes do tipo azo são amplamente indicados e utilizados para tingimento de fibras de algodão, papéis, como corantes de solventes (óleos, ceras, vernizes, graxas de sapato), etc. Esta aula teve como objetivo a preparação de dois corantes largamente utilizados na indústria de tintas, o alaranjado de metila e o alaranjado II, sendo o primeiro também utilizado como indicador de pH (ponto de viragem pH 3,1-4,4).



PRÓXIMA AULA

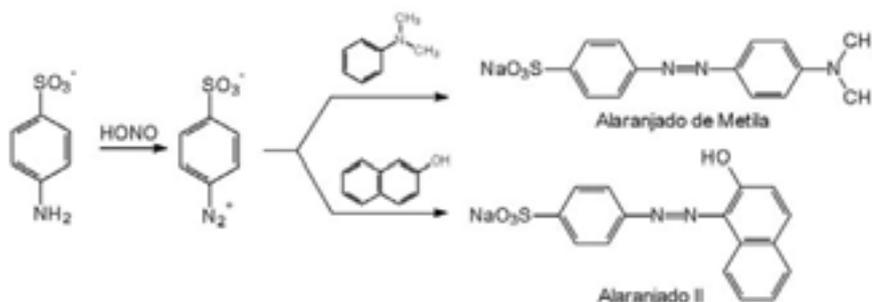
Na próxima aula o seu experimento envolverá reações de condensação aldólica.

AUTOAVALIAÇÃO

1. Imagine uma solução de sal de diazônio preparada a partir de 1,0 g de ác. Sulfanílico e dividida em duas partes iguais (parte C e parte D). A parte C foi adicionada a uma solução contendo 0,5 g do composto A e a parte D foi adicionada a solução contendo 0,5 g do composto B.

(a) Calcule a massa de alaranjado de metila obtida se o rendimento foi de 90%.

(b) Calcule a massa de alaranjado II, obtida se o rendimento foi de 70%.



2. Busque na literatura pelo menos dois outros corantes e proponha as suas sínteses.

3. Agora que você já sabe que os compostos azo Ar-N=N-Ar são preparados pela interação de um sal de diazônio com outro composto aromático ativado na presença de uma base, explique a necessidade de se usar um derivado aromático substituído contendo grupo ácido sulfônico ou seu sal.

REFERÊNCIAS

1. Voguel, A.I. “Química Orgânica – Análise Orgânica Qualitativa”, Ao Livro Técnico S.A., Vol. 2, 1971, 656-661.
2. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.J. “Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach”, 2nd ed., Saunders Coll. Publ., 1982, 271.

