DESENVOLVIMENTO DE SÍNTESE ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO

Patrícia Cristina Vermelho Neto

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Profª. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Rio de Janeiro
2008

Patrícia Cristina Vermelho Neto

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada por:

_____

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.

_____

Djalva Maria da Nóbrega Santana, D. Sc.

_____

Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D. Sc.

_____

Stella Regina Reis da Costa, D. Sc.

Rio de Janeiro

2008

Neto, Patrícia Cristina Vermelho.
Desenvolvimento de Síntese Alternativa para a Produção de Corante Orgânico / Patrícia Cristina Vermelho Neto. - Rio de Janeiro, 2008.
xix, 117 f.: il.
Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola e Química – EQ, 2008.
Orientador (a): Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.
1. Corantes e Pigmentos.
2. Mercado de Corantes.
3. RMN de ^{1}H e ^{13}C, IV, UV e Cromatografia.
I. Chrisman, Erika Christina Ashton Nunes.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.
III.Título.

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por sempre iluminar o meu caminho!

A meus pais, José e Terezinha (em memória), que foram as pessoas que me proporcionaram a vida e me deram a base para seguir em frente.

Ao meu Irmão, Paulo, que com amor, carinho, compreensão, motivação, me ajudou tanto nos momentos bons como nos ruins, acreditando no meu trabalho e muitas vezes me dando forças para continuar.

A professora Erika Christina Ashton Nunes Chrisman pela orientação, dedicação, motivação, amizade, confiança e oportunidade da realização desta dissertação;

Aos amigos Cláudia, Bianca, Marco Antônio, Raquel, Simone, Rodrigo e família, Viviane e Wagner que sempre torceram e acreditaram no meu trabalho;

Aos professores Márcio Nele, Carlos Riehl, Gil Ernesto e José Figueroa, que possibilitaram a realização das análises apresentadas na tese.

Aos amigos Patrícia Montedo, Tatiana Santana, Luiz Antônio, Eduardo Ferreira e Andréia Viana, que participaram diretamente deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa cedida;

A todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados nesta dedicatória, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Resumo

Os corantes estão em praticamente tudo que nos cerca e representam um dos mais antigos segmentos da indústria química se caracterizando pela alta dependência de intermediários de síntese, normalmente importados, gerando uma conseqüente dependência da política cambial. O presente trabalho envolveu a exemplificação de uma forma de definição de pesquisa tecnológica desde um estudo exploratório de análise mercadológica da área de corantes à proposição e execução de uma rota para a sua síntese.

Utilizando-se os sites RADAR COMERCIAL E ALICE WEB foi realizado um levantamento sobre as importações e exportações, ao longo do período de 2000-2007, dos países que possuem uma maior representatividade no mercado mundial de corantes com a identificação das classes com maior possibilidade de investimento pelas avaliações de demanda interna e externa. Após esta análise, a classe de corantes ácidos azóicos foi a que apresentou maior viabilidade quando associados aos interesses do pesquisador (classe esta em que estão incluídos os corantes alimentícios), dos mercados interno e externo.

Após a definição desta classe passou-se aos estudos de definição de um esqueleto básico de uma rota de síntese envolvendo a diazotação do ácido naftiônico, seguida de acoplamento com substâncias fenólicas (α-naftol, β-naftol, e resorcina), fornecendo corantes que vão do amarelo ao vermelho, tendo suas estruturas comprovadas por análises de caracterização com IV, HPLC, e RMN de ^{1}H e ^{13}C.

Baseado na avaliação dos presentes resultados pode-se dizer que a metodologia apresentada neste trabalho oferece um material focado em um propósito industrial, e é capaz de ser usado por outros pesquisadores que têm o interesse em trabalhos com propósitos industriais.

Abstract of Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M.Sc.)

Dyes are in practically everything that surrounds us and represent one of the oldest segments of the chemical industry, characterized by the high dependence on synthesis intermediates, generally imported, resulting consequently on dependence on the exchange politics. The present work involved the exemplification of a kind of definition of technological research from a exploratory study of marketing analysis of the area of dyes to the proposal and execution of a route for its synthesis.

By using the websites RADAR COMERCIAL AND ALICE WEB, information on the importations and exportations was extracted, throughout the period of 2000-2007, of the countries that possess a bigger representation in the world-wide market of dyes with the identification of the classes with bigger possibility of investment considering the evaluations of internal and external demand.

After the definition of a class, a study of definition of a basic skeleton and a route of synthesis involving the diazotization of the naftionic acid was carried on, followed by the coupling with phenolic substances (α-naphtol, β-naphtol, and resorcine) providing dyes that goes from yellow to red, proved by analyses of characterization with IV, HPLC, and NMR of 1H and 13C.

Based on the evaluation of the presented results, one can say that this methodology assisted in the search for a subject with focus and industrial interest, and it is able to be used by other researchers that have interest in working for technological purposes.

SUMÁRIO

PÁGINA

Capítulo 1 – Introdução 1

Capítulo 2 – Objetivos 3
2.1) Objetivo Geral 3
2.2) Objetivos específicos 3

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica 4
3.1) Corantes 4
3.1.1) História 4
3.1.2) Definição 6
3.2) Classificação dos Corantes 11
3.2.1) Aplicação de Corantes 16
3.3) Métodos de Análise 20
3.3.1) Métodos Óticos 20
3.3.1.1) Ultra Violeta 21
3.3.1.2) Infravermelho 22
3.3.2) Cromatografia 22
3.3.3) RMN 23

Capítulo 4 – Metodologia 26

Capítulo 5 – Resultados obtidos através da Análise Mercadológica 30

Capítulo 6 – Parte Experimental 46
6.1) Procedimentos Experimentais 47
6.1.1) 1° ETAPA – Solubilização do ácido naftiônico 47
6.1.1.1) Primeiro Método 47
6.1.1.2) Segundo Método 47
6.1.1.3) Terceiro Método 48

6.1.1.4) Quarto Método 48
6.1.2) 2° ETAPA – Diazotização do ácido naftiônico 48
6.1.3) 3° ETAPA – Acoplamento da substância escolhida, ao ácido naftiônico diazotizado 49
6.1.3.1) Substância: β-naftol 49
6.1.3.1.1) Primeiro Método 49
6.1.3.1.2) Segundo Método 49
6.1.3.2) Substância: α-naftol 49
6.1.3.2.1) Primeiro Método 49
6.1.3.2.2) Segundo Método 49
6.1.3.2.3) Terceiro Método 50
6.1.3.3) Substância: Resorcinol 50
6.1.3.3.1) Primeiro Método 50
6.1.3.3.2) Segundo Método 50
6.1.4) Etapas de Purificação 50

6.2) Procedimentos das Análises de Caracterização 52
6.2.1) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) 52
6.2.2) Infravermelho (IV) 52
6.2.3) Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 52

Capítulo 7 – Resultados e Discussões 53
7.1) Solubilização do ácido naftiônico 53
7.2) Diazotização do ácido naftiônico 54
7.3) Acoplamento da substância escolhida ao ácido naftiônico diazotizado 54
7.3.1) Substância: β-naftol 55
7.3.1.1) Primeiro método 55
7.3.1.2) Segundo método 55
7.3.2) Substância: α-naftol 55
7.3.2.1) Primeiro método 55
7.3.2.2) Segundo método 56
7.3.2.3) Terceiro método 56

7.3.3) Substância: Resorcinol 56
7.3.3.1) Primeiro Método..... 56
7.3.3.2) Segundo Método..... 56
7.4) Resultados das Análises de caracterização dos produtos..... 56
7.4.1) Produto de Reação com o β–naftol 60
7.4.2) Produto de Reação com o α-naftol..... 76
7.4.3) Produto de Reação com a Resorcina 90
7.5) Comparação das estruturas obtidas com as de corantes comerciais 101

Capítulo 8 – Conclusões..... 104

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas 106

Anexos 109

LISTA DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1.1 - Dados de Importação e Exportação Brasileira de Corantes, Pigmentos e Branqueadores Ópticos de 2002 a 2007 1
Figura 3.1 – Faixa de Absorção do Espectro Eletromagnético 7
Figura 3.2 – Espectro Eletromagnético – Faixa do Visível 8
Figura 3.3 – Estrutura do Corante Vermelho Amaranto 9
Figura 3.4 – Estrutura do Corante Amarelo Crepúsculo 10
Figura 3.5 – Estrutura do Corante Amarelo Tartrazina 10
Figura 5.1 – Gráfico de Importações Brasileiras de corantes ácidos entre os anos de 2002 e 2007 35
Figura 5.2 – Gráfico de Importações Brasileiras de “outras matérias corantes orgânicas sintéticas e preparações” entre os anos de 2002 e 2007 35
Figura 5.3 – Gráfico de Importações Brasileiras de corantes básicos entre os anos de 2002 e 2007 36
Figura 5.4- Gráfico de Importações Brasileiras de “outras matérias corantes orgânicas sintéticas” entre os anos de 2002 e 2007 36
Figura 5.5 – Gráfico de Importações Brasileiras de “outras matérias corantes e preparações” entre os anos de 2002 e 2007 37
Figura 5.6 – Gráfico de Importações Brasileiras de pigmentos e suas preparações entre os anos de 2002 e 2007 37
Figura 5.7 – Gráfico de Importações Brasileiras de “outras corantes a cuba e preparações” entre os anos de 2002 e 2007 38
Figura 5.8 – Gráfico de Importações Brasileiras de corantes diretos e preparações entre os anos de 2002 e 2007 38
Figura 5.9 – Gráfico dos valores totais das importações Brasileiras entre os anos de 2002 e 2007 39
Figura 5.10 – Gráfico de importações totais de corantes ácidos (320412) pelos países selecionados 41
Figura 5.11 – Gráfico de importações totais de corantes diretos (320414) pelos países selecionados 41
Figura 5.12 – Gráfico de importações totais de corantes à cuba (320415) pelos países

selecionados 42
Figura 5.13 – Gráfico de importações totais de “outras matérias corantes” (320649) pelos países selecionados 42
Figura 5.14 –Gráfico de importações totais de “corantes orgânicos sintéticos” (320490) pelos países selecionados 43
Figura 5.15 – Gráfico de importações totais de corantes básicos (320413) pelos países selecionados 43
Figura 5.16 – Gráfico de importações totais de “outras matérias corantes orgânicas sintéticas” (320419) pelos países selecionados 44
Figura 5.17 – Gráfico de importações totais de pigmentos (320417) pelos países selecionados 44
Figura 5.18 – Gráfico dos valores totais de importações dos países mais importantes 45
Figura 6.1 – Fluxograma geral da reação para a síntese de corantes 47
Figura 6.2 – Fluxograma de purificação 51
Figura 7.1– Ácido naftiônico 57
Figura 7.2 – Espectro de IV do ácido naftiônico em pastilha de KBr 57
Figura 7.3 – Cromatograma do ácido naftiônico em 450nm e 225nm 59
Figura 7.4 – Estruturas ressonantes para a reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol 64
Figura 7.5 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol 64
Figura 7.6 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento - fase líquida da amostra 66
Figura 7.7 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento - recristalizado com acetona 67
Figura 7.8 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelos métodos 4 de solubilização e 2 de acoplamento – recristalização com acetona 68
Figura 7.9 – – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelos métodos 4 de solubilização e 2 de acoplamento –

recristalização com álcool 69
Figura 7.10 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelos métodos 4 de solubilização e 2 de acoplamento – sólido retido na filtração com acetona 70
Figura 7.11 – Espectro de IV do produto da reação entre o sal do ácido naftiônico com o β-naftol, pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona, feito em pastilha de KBr..... 71
Figura 7.12 – Espectro de RMN de ^{1}H do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona 72
Figura 7.13 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol com os prótons numerados para a identificação dos valores de RMN 73
Figura 7.14 – Espectro de RMN de ^{13}C do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona 74
Figura 7.15 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN..... 75
Figura 7.16 – Estruturas ressonantes para a reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol 79
Figura 7.17 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol 80
Figura 7.18 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona 81
Figura 7.19 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona 82
Figura 7.20 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona. 83
Figura 7.21 – Espectro de IV do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com

acetona..... 84
Figura 7.22 – Espectro de IV do produto de reação do α-naftol sulfonado com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona 85
Figura 7.23 – Espectro de RMN de ^{1}H do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona 87
Figura 7.24 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os hidrogênios numerados para a identificação dos valores de RMN..... 87
Figura 7.25 – Espectro de RMN de ^{1}H do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona 88
Figura 7.26 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN 89
Figura 7.27 – Estruturas de ressonância para a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina 91
Figura 7.28 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e a resorcina..... 91
Figura 7.29 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado da acetona 92
Figura 7.30 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona..... 94
Figura 7.31 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e acoplamento – sólido recristalizado com álcool..... 96
Figura 7.32 – Espectro de IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona (em pastilha de KBr) 97
Figura 7.33 - RMN ^{1}H do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no

filtro na lavagem com acetona 98
Figura 7.34 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os hidrogênios numerados para a identificação dos valores de RMN 99
Figura 7.35 - RMN ^{13}C do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona 100
Figura 7.36 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN 100
Figura 7.37 – Comparação de estruturas entre alguns corantes comerciais e os sintetizados neste trabalho 102

LISTA DE TABELAS

PÁGINA

Tabela 3.1 – Tabela de classificação de corantes, segundo a classe química 12
Tabela 3.2 – Principais produtores de corantes e seus produtos..... 18
Tabela 3.3 – Exemplos de cromatografias e descrição de suas fases 23
Tabela 3.4 – Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^{1}H e ^{13}C..... 25
Tabela 4.1 – Categorias de corantes e seus respectivos códigos no site Radar Comercial 27
Tabela 4.2 - Categorias de corantes e seus respectivos códigos no site Alice Web 27
Tabela 5.1 – Países de Maior Representatividade nas Importações e Importações de Corantes Ácidos 32
Tabela 5.2 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de corantes ácidos entre os anos de 2002 – 2007 34
Tabela 5.3 – tabela de relatório de produtos relacionando as importações totais do país selecionado, as exportações do Brasil para esse país e as exportações totais do Brasil 40
Tabela 7.1 – Análise dos picos do IV do ácido naftiônico em pastilha de KBr 58
Tabela 7.2 – Análise dos picos do IV do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol pelos métodos 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona, em pastilha de KBr 72
Tabela 7.3 – Análise dos picos do RMN de ^{1}H do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona 73
Tabela 7.4 – Análise dos picos do RMN de ^{13}C do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona 75
Tabela 7.5 – Resumo da análise do IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o α-naftol, pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona 85
Tabela 7.6 – Resumo da análise do IV do produto da reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o α-naftol com o produto sulfonado, pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona, em pastilha de KBr..... 86

Tabela 7.7 – Análise dos picos do RMN de ^{1}H do produto de reação entre o ácido naftiônico e o α-naftol pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona 88
Tabela 7.8 – Análise dos picos do RMN de ^{13}C do produto de reação entre o ácido naftiônico e o α-naftol pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona 89
Tabela 7.9 – Resumo da análise do IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona 98
Tabela 7.10 – Resumo da análise do RMN de ^{1}H do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona 99
Tabela 7.11 – Resumo da análise do RMN de ^{13}C do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona 101

LISTA DE ANEXO

Anexo A – 109

Anexo A.1 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras matérias corantes orgânicas sintéticas e suas preparações entre os anos de 2002 – 2007 .. 109
Anexo A.2 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Corantes Básicos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007 110
Anexo A.3 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras Matérias Corantes Orgânicas Sintéticas entre os anos de 2002 – 2007 111
Anexo A.4 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras Matérias Corantes e Preparações entre os anos de 2002 – 2007 112
Anexo A.5 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Pigmentos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007 113
Anexo A.6 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outros Corantes a Cuba e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007 114
Anexo A.7 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com a importação de Corantes Diretos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007. 115

Anexo B – 116

Figura B.1 – Cromatograma de HPLC do α-naftol 116
Figura B.2 – Cromatograma de HPLC da Resorcina..... 117

LISTA DE ABREVIATURAS

F.E – Fase estacionária

F.M – Fase móvel

FOB – Free on board

GLC – cromatografia gás-líquido

GSC – Cromatografia gás-sólido

HPLC – Cromatografia líquida de alta resolução

IV – Infravermelho

LSC – Cromatografia líquido-sólido

LLC – Cromatografia líquido-líquido

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Capítulo 1 – Introdução

Os corantes representam um dos mais antigos segmentos da indústria química e se caracterizam pela alta dependência de intermediários de síntese, normalmente importados, gerando uma conseqüente dependência da política cambial. A indústria de corantes, para se tornar competitiva, deve investir na utilização de unidades multipropósito.

O Brasil possui um pequeno número de empresas fabricantes de corantes. Com um faturamento que gira em torno US$ 250 milhões FOB, e com o segmento apresentando um déficit da balança comercial recorrente nos últimos anos (http://www.abifina.org.br em 03/08). Em 2002 esse déficit era de US$ 213 milhões FOB e passou para aproximadamente US$ 371 milhões FOB em 2007. Esse fato se deve ao aumento das importações, de US$ 283 milhões FOB em 2002 para US$ 515 milhões FOB em 2007, contra um valor de US$ 70 milhões FOB exportados em 2002 para um pouco mais de US$ 144 milhões FOB em 2007 (www.abiquim.org.br em 06/07), conforme observado na Figura 1.1.

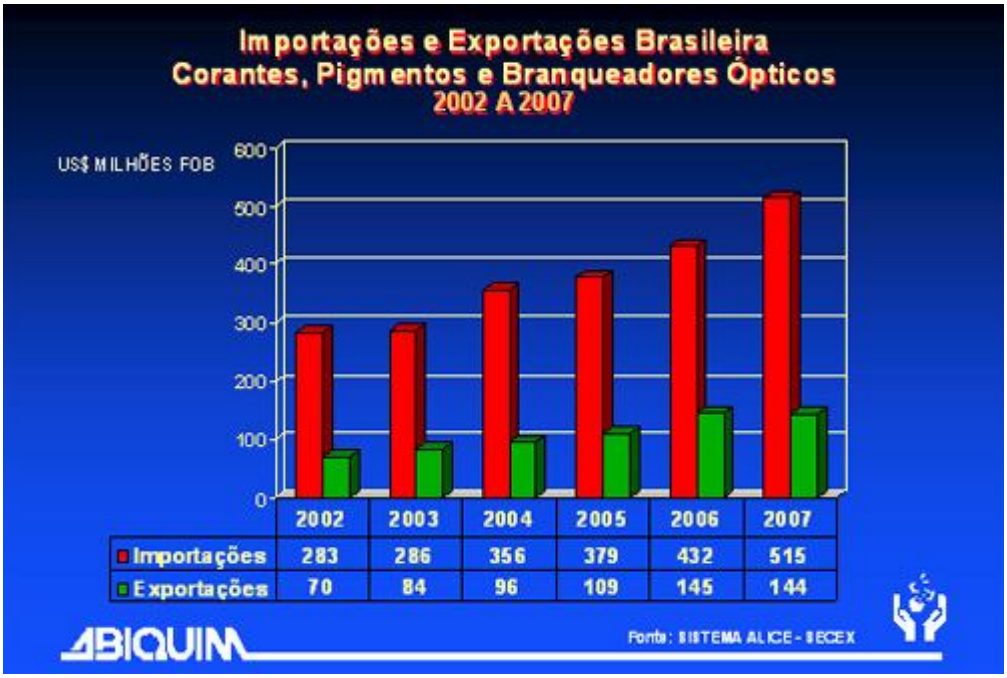


Figura 1.1 – Dados de importação e exportação brasileira de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos de 2002 a 2007 obtidos no site http://www.abiquim.org.br.

A expressão FOB (Free on Board) significa que o exportador deve entregar a mercadoria, desembaraçada, a bordo do navio indicado pelo importador, no porto de embarque. Esta modalidade é válida para o transporte marítimo ou hidroviário interior. Todas as despesas, até o momento em que o produto é colocado a bordo do veículo transportador, são da responsabilidade do exportador. Ao importador cabem as despesas e os riscos de perda ou dano do produto a partir do momento que este transpuser a amurada do navio.

Apesar de o Brasil exportar certos tipos de corantes, em uma escala ainda muito pequena, a sua limitada produção sob um âmbito geral, obriga a importação de uma série de outros corantes. Uma avaliação criteriosa mostra que as importações de corantes superam em muito as exportações, o que gera um quadro economicamente desfavorável para o país. Especificamente a área de produção de corantes orgânicos sintéticos é bastante insipiente no Brasil, resultando em altas taxas de importação. Muitas variações no mercado foram identificadas ao longo dos anos, mostrando a possibilidade de se aumentar a produção interna desses produtos, objetivando a supressão interna e também a exportação.

Os diferentes tipos de corantes e a sua complexidade podem ser atribuídos à diversidade de materiais a serem coloridos, tais como alimentos, medicamentos, cosméticos, graxas, solventes, plásticos, borrachas, filmes fotográficos, papéis, tecidos, entre outros.

Para uma análise mais profunda das relações mercadológicas e as possibilidades de investimentos em corantes no Brasil, é importante que se compreendam as bases de estrutura do parque industrial desse setor no País. Para tanto, pode-se afirmar que persistem como suas principais características:

- acentuada competitividade;
- produção de vários corantes e pigmentos em unidades fabris que possuem grande flexibilidade de produção;
- grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas.
  (www.abiquim.org.br)

Capítulo 2 – Objetivo

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é o de propor um processo de síntese para a produção de uma classe de corantes, baseando-se em uma análise mercadológica do setor de corantes no Brasil e no mundo, e avaliar a influência das condições reacionais envolvidas.

Para que este objetivo seja atingido, o mesmo foi dividido em etapas;

2.2 – Objetivos Específicos

- Avaliação mercadológica do setor de corantes no Brasil e no exterior;
- Definição da classe de corantes a ser estudado, com base em fatores econômicos;
- Escolha de rotas de síntese;
- Escolha de matérias-primas e das condições reacionais a serem testadas;
- Avaliação crítica dos resultados e proposição de melhorias.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 – Corantes

3.1.1 - História

Corantes e pigmentos são substâncias que, quando aplicadas em certos materiais, conferem cor aos mesmos ou alteram sua coloração. No passado, a diferenciação destes dois produtos se baseava no fato de que o corante era uma substância solúvel em água, enquanto que o pigmento era um material insolúvel nesse meio e que para ser utilizado deveria sê-lo em suspensão (disperso no meio a ser colorido). Porém ao longo dos anos, com o surgimento de novas matérias corantes, passou-se a ter tantas exceções a esse simples conceito, que novos critérios tiveram que ser criados para distinguir corantes e pigmentos, dentre os quais pode se citar: solubilidade e natureza química. (BILLMEYER & SALTZMAN, 1966).

A forma de aplicação também pode ser utilizada para diferenciar estes dois produtos. Os **corantes** são **retidos** no material **por adsorção**, **solução**, **retenção mecânica** ou por **ligações químicas**, que de acordo com (GUARATINI & ZANONI, 2000) são: **iônicas,** aquelas em que os tingimentos são baseados em interações entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos que estão presentes no meio e a carga da molécula do corante; **covalentes**, onde há ligação entre grupos eletrofílicos do corante e nucleofílicos do meio; **interações de Van der Waals**, onde os tingimentos são baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante 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 , pode assim, se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose; e, **interações de Hidrogênio**, onde as tinturas são provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante com pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Os **pigmentos**, por serem, geralmente, insolúveis em água, são usualmente **aplicados por meio de veículos** (excipientes líquidos), que podem ser o próprio substrato.

A cor é algo que está em nossas vidas há muitos anos. Estima-se que o homem utilize as cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o **Negro-de-Fumo** (*Carbon Black*), e com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos, muitos deles, nos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias (DALLAGO & SMANIOTTO, 2005; http://server2.iq.ufrj.br/~angelo/corantes.pdf em 05/08; http://alquimistascom.blogspot.com/2008/05/em-breve.html em 07/08).

Até a metade do século 19, as substâncias que proporcionavam cor aos diversos materiais eram constituídas basicamente de pigmentos naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extrações e aplicações eram guardadas secretamente.

O primeiro corante orgânico sintetizado foi o **Mauve**, obtido em 1856, por William H. Perkin (http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html em 09/07). O cientista trabalhava em seu laboratório caseiro, estudando a oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Certa vez, ao fazer a reação entre estes compostos, obteve um resultado surpreendente. Após jogar fora o precipitado, resultante da reação, e lavar os resíduos do frasco com álcool, Perkin admirou-se com o aparecimento de uma bonita coloração avermelhada. Ele repetiu a reação, sob as mesmas circunstâncias, e obteve de novo o corante, ao qual chamou de **Púrpura de Tiro** e que, posteriormente, passou a ser denominado pelos franceses de **Mauve**. Este foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (Zanoni & Carneiro, 2001). Em 1862 Peter Gries descobriu o processo de diazotização e, assim, os corantes azóicos. Até o corante índigo, um dos mais utilizados, foi obtido sinteticamente em 1880, por Karl Heumann (http://server2.iq.ufrj.br/~angelo/corantes.pdf em 05/08; http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html em 09/07**)**.

O período de 1870 a 1910 é chamado de período clássico da química de corantes, pois a origem da maior parte das indústrias de corantes foi durante esse

período. Foram descobertos os corantes azóicos, índigo, diretos e as antraquinonas, forçando um grande investimento na melhoria da qualidade dos corantes já existentes.

No fim do século XIX, fabricantes de **corantes sintéticos** estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel.

Após 1910, a maioria das classes de corantes se estabilizou e os avanços subseqüentes foram mais sobre aperfeiçoamento dos processos do que em descobertas. As empresas que fizeram maiores investimentos no setor se situavam na Alemanha e foram elas Bayer, Basf e Agfa.

Após esse período, houve uma corrida dos químicos para conseguir sintetizar outras matérias corantes, marcando assim, o início da indústria sintética de corantes, que teve sua maior expansão entre as décadas de 30 e 50.

Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia, ocasionando um surgimento destes países como exportadores de corantes, gerando mudanças no mercado que podem ser percebidas nos gráficos apresentados no capítulo de análise mercadológica.

Até hoje se pode dizer que o fascínio pelos corantes é tão intenso que parece ser impossível imaginar as indústrias têxteis, alimentícias e de cosméticos sem corantes (DALLAGO & SMANIOTTO, 2005). Atualmente, são comercializados mais de oito mil compostos corantes, dos quais 90% são sintéticos.

3.1.2 – Definição

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos que quando aplicados a um substrato têm capacidade de criar certa cor, devido à presença de grupos químicos denominados cromóforos. Grupos cromóforos, são grupos covalente não saturado (com duplas ligações conjugadas), introduzidos em moléculas orgânicas do tipo hidrocarbonetos (http://encyclopedie-pt.snyke.com/articles/corantes.html em 05/08), sendo estes grupamentos covalentes os responsáveis pela absorção eletrônica e assim a visualização da cor. Esses podem ser de vários tipos, como por exemplo, os grupos antraquinona, nitro e azo, sendo que os grupamentos azo representam 60% dos corantes existentes. Assim, substâncias que possuem cromóforos em diferentes arranjos

produzirão a sensação de diferentes tonalidades de cor, como por exemplo, o azul claro, azul esverdeado, azul avermelhado, azul marinho e etc. Embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a sua intensidade ou brilho da cor depende da presença de um ou mais grupos químicos, denominados auxocromos. Grupos auxocromos, são grupamentos saturados que, quando ligado a um cromóforo, modificam o comprimento de onda para a intensidade máxima de absorção, promovendo assim o aumento da intensidade da cor (http://encyclopedie-pt.snyke.com/articles/corantes.html em 05/08). Assim sendo, os corantes em si, ou a combinação dos corantes com outros aditivos, contribuem com os cromóforos e auxocromos (http://www.ms.sebrae.com.br em 06/08).

Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas; para tanto, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores observadas nos corantes e pigmentos são devidas à absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos (http://server2.iq.ufrj.br/~angelo/corantes.pdf em 05/08), ou seja, as transições eletrônicas entre os vários orbitais da molécula, e a probabilidade dessas transições, determina a intensidade da cor. As diferenças de energia entre os orbitais determinam onde a "cor" aparece no espectro eletromagnético na faixa do visível. 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^{10}m (Figura 3.1).

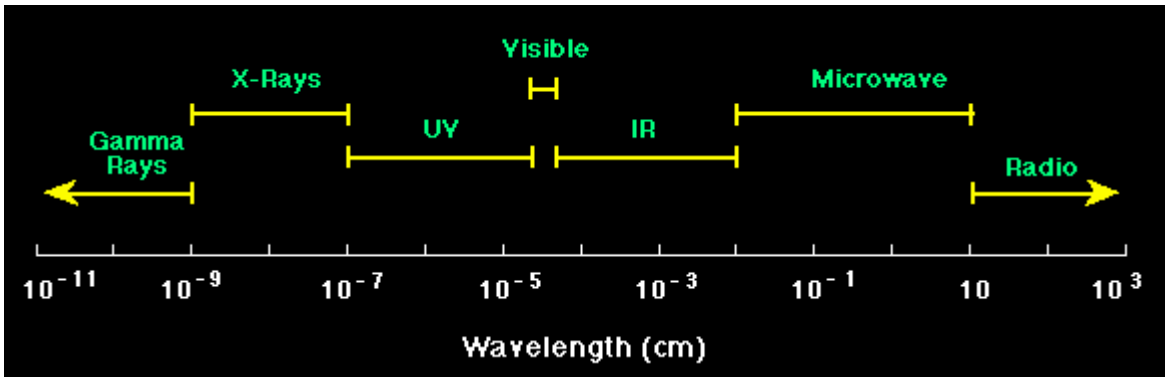


Figura 3.1 – Faixa de Absorção do Espectro Eletromagnético; Fonte: http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/espec/intro.htm

A relativa insensibilidade do olho limita a parte visível do espectro a uma faixa muito estreita de comprimento de onda entre 380 e 750 nm (BILLMEYER & SALTZMAN, 1966).

Na Figura 3.2 podem-se perceber as cores absorvidas e visualizadas (complementares) relacionando-as com o comprimento de onda em toda a amplitude do espectro eletromagnético.

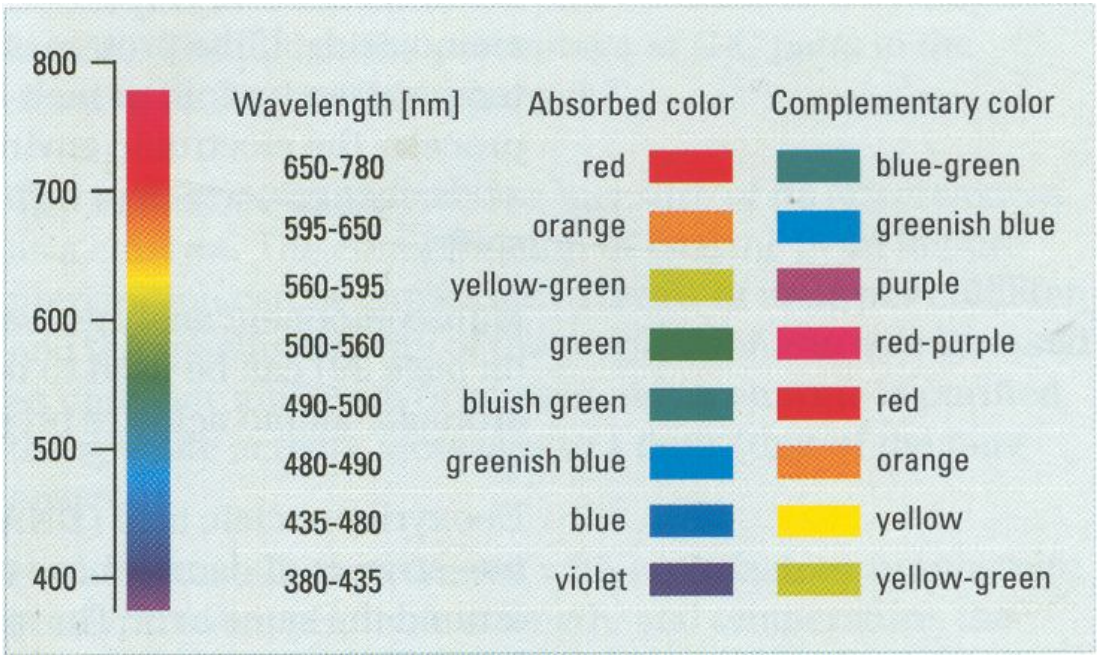


Figura 3.2 – Exemplo do espectro eletromagnético compreendido entre 380 e 780nm (faixa do visível).

Como as cores estão relacionadas a comprimentos de onda particulares, o vermelho, por exemplo, corresponde à faixa entre 490 a 560nm, e o azul, de 595-650nm. Deve-se observar que esses valores podem variar um pouco de acordo com a bibliografia consultada.

As estruturas de vários compostos orgânicos são elucidadas com base na propriedade que os mesmos apresentam de poder absorver radiação eletromagnética. Técnicas como análise de infravermelho e espectroscopia de ultravioleta, são baseadas neste princípio. Entretanto, somente compostos com várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa de luz visível. Portanto, somente moléculas orgânicas de considerável complexidade, contendo sistemas conjugados extensos e substituintes polares ou semi-polares, são usados como corantes.

A maneira e a freqüência onde ocorre a absorção é que define a cor do composto, sendo a cor observada, complementar à cor absorvida; por exemplo, os corantes pretos absorvem radiação 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. Esta propriedade, sem dúvida, contribuiu para a popularidade dos corantes sintéticos, que absorvem em comprimentos de onda bem definidos, diferentemente dos corantes naturais que, em geral, resultam em produtos com uma cor difusa e opaca. (COELHO, 2005; ALMEIDA, 2006; http://quimicadascores.ubbihp.com.br em 08/06).

A parte ou o conjunto de átomos de uma molécula que é responsável por sua cor é chamado de cromóforo ou grupo cromóforo. Existem vários tipos de grupos cromóforos observados em corantes, como por exemplo, os grupos: antraquinona, nitro e azo. No entanto, o grupo mais largamente usado pertence a famílias dos azocorantes, estes grupos caracterizam-se por apresentarem um ou mais agrupamentos –N=N- ligados a aromáticos (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002).

Os corantes azóicos formam o maior grupo de corantes sintéticos. São produzidos pelo processo conhecido como diazotação onde uma amina aromática é dissolvida em ácido resfriado e misturada com uma solução de nitrito de sódio. Formam-se sais de diazônio $Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N-\overset{\ominus}{Cl}$, que rapidamente reagem com outros compostos aromáticos que têm tendência a ceder elétrons, formando compostos Ar-N=N-Ar' em uma reação chamada acoplamento. A coloração observada nos compostos azóicos deve-se ao fato da ligação azo -N=N- provocar a conjugação dos anéis aromáticos, que possibilita a absorção de radiação na faixa da luz visível (http://server2.iq.ufrj.br/~angelo/corantes.pdf em 05/08). Os corantes, vermelho amaranto, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, por exemplo, pertencem à classe dos corantes AZO (COULSON , 1980; PYOSA, 1997), figuras 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente.

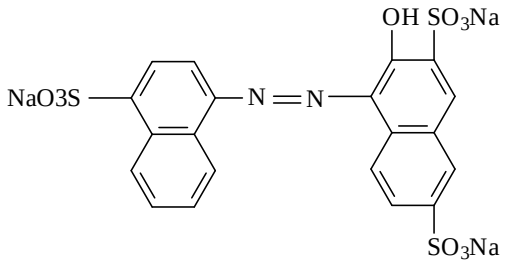


Figura 3.3 - Estrutura do Corante Vermelho Amaranto

C.I. 16185 - Corante vermelho Amaranto, conhecido também como C.I. Food Red 9, podendo ser aplicado em geléias, enlatados, águas minerais, açúcar de confeiteiro, dentre outros, ou C.I. Acid Red 27 podendo ser aplicado em produtos têxteis como seda e lã e outras aplicações não têxteis como couro, papel, madeira, medicamentos e cosméticos (vermelho FD&C no. 2).

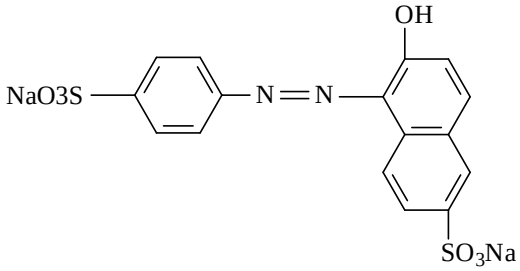


Figura 3.4 - Estrutura do Corante Amarelo Crepúsculo

C.I. 15985 - Corante amarelo crepúsculo, conhecido também como C.I. Food Yellow 3, pode ser aplicado em geléias, enlatados, açúcar de confeiteiro, água mineral e bebidas de fruta, dentre outros, podendo ser aplicado em medicamentos e cosméticos (amarelo FD&C no. 6).

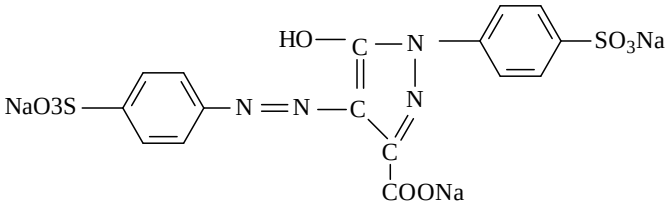


Figura 3.5 - Estrutura do Corante Amarelo Tartrazina

C.I. 19140 - Corante amarelo tartrazina, conhecido também como C.I. Food Yellow 4, utilizados em diversos produtos alimentícios, ou C.I. Acid yellow 23 podendo ser aplicado em produtos têxteis como seda, nylon e lã e outras aplicações não têxteis como couro, sabões moídos, madeira, tintas para escrever, medicamentos e cosméticos (amarelo FD&C no. 5).

Esta classe compreende vários compostos, onde um anel naftênico, normalmente substituído, se encontra ligado através de uma ligação azo (N=N) a um segundo anel benzênico, também substituído, sendo por isso, também chamados de benzenóides. Nesses anéis, para melhorar a solubilidade dos mesmos em água, são colocados um, dois ou até três grupos sulfônicos, transformando estes produtos (corantes azóicos), na

mais importante classe de corantes sintéticos e na mais utilizada em cosméticos medicamentos e em alimentos. (DRAKE, 1975).

3.2 - Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado a fibra têxtil ou com as aplicações a que se destinam (ABRAHANT, 1977; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes e pigmentos podem ser classificados segundo os critérios das classes químicas, e do ponto de vista das aplicações são apresentados na Tabela 3.1. Na Nomenclatura Comum do Mercosul (código NCM), estão classificados nas posições 3204; 3205; 3206 e 3207.

Tabela 3.1 – Classificação dos corantes segundo as classes químicas e aplicações.

CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO AS CLASSES QUÍMICAS	
Classe	**Classificação por aplicação**
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Os corantes podem ser classificados por diversas maneiras, um exame do *Colour Index* mostra que, dentro de uma determinada classe, conforme a sua aplicação, compostos de mesma espécie química tendem a ser predominantes. Não existe relação simples entre a espécie química e método de aplicação, entretanto, o *Colour Index* pode listar o mesmo composto em várias classes de aplicação (BILLMEYER & SALTZMAN, 1966).

Algumas das classes de corantes apresentadas pelo *Colour Index*, segundo a sua aplicação são: corantes ácidos, corantes mordentes, corantes básicos, corantes dispersos,

corantes naturais, corantes alimentícios, corantes para couro, corantes diretos, corantes sulfurosos, corantes azóicos, corantes reativos, pré-metalizados. A seguir são fornecidas maiores explicações sobre algumas dessas classes conforme descrito por (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Corantes Reativos: são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Entre os principais corantes reativos, grupamentos cromóforo azo e/ou antraquinona e grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são observados.

*Corantes Diretos***:** são corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de van der Waals. Estes corantes caracterizam-se por possuir mais de que um grupo azo em sua estrutura.

*Corantes Azóicos***:** são compostos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Neste processo utiliza-se um agente de acoplamento (p.ex., naftol) que se impregna na fibra de celulose e, em seguida, adiciona-se um sal de diazônio que reage com o mesmo.

*Corantes Ácidos***:** são corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, responsáveis por tornar o corante solúvel em água. No processo de tintura, o corante neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo par de elétrons livres do grupo amino reagindo com o grupo carboxilato das fibras protéicas (lã, seda).

Corantes Sulfurosos: são corantes que, após sua aplicação, se caracterizam por apresentarem compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$) os quais são altamente solúveis em água. Estes compostos têm sido utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores: preto, verde oliva e azul marinho.

Corantes Dispersos: são corantes insolúveis em água aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

Corantes pré-metalizados: são corantes que apresentam grupos: hidroxila ou carboxila, na posição *orto,* em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tintura ocorre a partir da interação dos

metais com os grupos portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras protéicas.

Corantes básicos: são corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por interações eletrostáticas.

Nesta dissertação serão discutidos preferencialmente os corantes dos tipos: ácidos e azóicos e, por isso, serão aprofundados os seus conceitos e aplicações.

Os **corantes ácidos** possuem em sua estrutura química um grupo cromóforo e um grupo hidrófilo. Usualmente o grupo hidrofílico é um grupo sulfônico ($-SO_3H$), mas também podem ser grupos hidroxila. A maioria dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico, mas existem alguns que contém grupos carboxílicos, sendo fabricados, na sua maioria, na forma de sais sódicos, o que torna conveniente o seu acondicionamento e estocagem.

O primeiro corante ácido foi feito por Nicholson em 1862, através da sulfonação do azul de Lyons ou azul anilina. Outros corantes ácidos foram subsequentes sulfonados, como por exemplo, a magenta em magenta ácida (C.I. Violeta ácido 19).

O primeiro corante ácido contendo um grupo azo apareceu em 1876, tendo sido preparado pelo acoplamento do ácido sulfanílico diazotado com β-naftol denominado laranja II (C.I.Laranja ácido 7). Este produto foi o percursor do maior grupo de corantes ácidos, chamados assim, porque em primeiro lugar, os membros originais desta classe foram aplicados em banhos contendo ácidos minerais ou orgânicos e, em segundo lugar, por serem, normalmente, sais sódicos orgânicos e apresentarem como ânion um componente ativo colorido. (http://encyclopedie-pt.snyke.com/articles/corantes.html em 05/08).

Os **compostos azo** formam a maior e mais versátil classe dentre todos os corantes. São um grupo bem definido de compostos caracterizados pela formula geral RN=NR', onde R e R' são ambos radicais aril ou alquil e a presença do grupamento do tipo –N=N– é a principal característica deste grupo. Dependendo do número de grupos azo, estes corantes podem ser chamados de monoazo, disazo, trisazo, entre outros. Todos os compostos azo aromáticos são sólidos coloridos, as cores variam do amarelo passando pelo vermelho, violeta e chegando ao azul. Compostos azo podem ser oxidados por ácidos gerando seu correspondente azoxi-composto:

$$RN{=}NR \longrightarrow RN\,(O){:}NR$$

Estes compostos podem ser facilmente reduzidos a compostos hidrazo e, então, a duas moléculas da amina primária correspondente.

$$RN{=}NR \xrightarrow{(H)} RNHNHR \xrightarrow{(H)} 2RNH_2$$

Este procedimento de redução é usado em análises quantitativas de compostos azo, através da identificação da amina (ou aminas) formada(s) durante a mesma, revelando claramente a estrutura dos compostos azóicos. A redução também é utilizada para a obtenção de efeitos de desbotamento de pinturas.

O método mais importante para o preparo de compostos azo aromáticos é realizado através de duas etapas: a reação de diazotização e acoplamento entre a amina aromática diazotizada e uma amina aromática ou ao fenol. Essa reação ocorre em solução aquosa a baixas temperaturas (normalmente abaixo de 10°C) e, é o único método comercial usado para a síntese de compostos azo usados como corantes. (LUBS, 1977).

Diazotização – praticamente toda amina primária é um potencial diazo componente. O valor de uma amina como componente diazo é determinado primeiramente pelas propriedades do corante preparado a partir dela. O custo da amina, a facilidade de diazotização, a estabilidade da amina diazotizada, e o custo final do corante são fatores que influenciam na seleção da amina.

A diazotização envolve tratar a arilamina primária com ácido nitroso para a formação do sal de diazônio.

Acoplamento – todos os componentes de acoplamento usados pelos corantes azo possuem uma característica comum, que é um átomo de hidrogênio ativo ligado a um átomo de carbono. Compostos comumente usados como componentes de acoplamento são compostos que possuem: (a) grupos fenólicos hidroxílicos, como

fenóis e naftóis, (b) aminas aromáticas, (c) cetônicos enolisáveis com características alifáticas, ou seja, compostos que possuem grupos metileno ativos.

$$X\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}Y \leftrightarrow X\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}Y$$

Onde X é um grupo negativo do tipo –COR, -COOH, -CN (sendo R um alquil ou aril) e Y na maioria das vezes, é $–NH_2$. (d) componentes heterocíclicos como os que contêm pirrol, indol, ou anéis similares; por exemplo, 5-pirazolona.

3.2.1 – Aplicações de Corantes

As indústrias estimam que a produção de corantes no mundo esteja na ordem de 10.000 t/ano, dentre as diversas aplicações nas indústrias têxtil, alimentícia, de cosmética, entre outras (FORGACS *et al.*, 2004). Algumas particularidades serão exemplificadas a seguir para as indústrias têxtil e de alimentos.

Os **corantes têxteis** são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir a uma certa fibra (substrato) determinada cor, sob condições de processo pré-estabelecidas. Normalmente, a fixação do corante á fibra têxtil é feita através de reações químicas ou pela fixação da moléculas de uma substância na superfície de outro corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tintura. Por isso, os corantes, conforme citados anteriormente, costumam ser classificados de acordo com sua maneira se fixarem à fibra (Zanoni & Carneiro, 2001). Os componentes têxteis que controlam a fixação da molécula cromófora ao substrato constituem a base para que ocorra a divisão de corantes têxteis em categorias. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (Guaratini *et al*, 2000).

Para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria química tem investido no desenvolvimento de corantes econômicos, com propriedades específicas para cada tipo de fibra, obtendo-se assim boa fixação da coloração nos tecidos,

oferecendo alta resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (Kunz *et al*. 2002).

Para as fibras celulósicas, como o algodão e o rayon (raiom), são aplicados os corantes reativos, diretos, azóicos, à tina e sulfurosos. No caso das fibras sintéticas, deve-se distinguir entre as fibras e os corantes aplicados, principalmente no caso de: Poliéster – corantes dispersos; Acrílicos – corantes básicos; e Nylon (poliamida) – corantes ácidos. Restam, ainda, fibras menos importantes no mercado brasileiro como a seda, para a qual são aplicados corantes reativos, e a lã, que recebe corantes ácidos e reativos.

Outros critérios, além da afinidade por uma certa fibra têxtil, influenciam na aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento é um dos fatores. Em sua maioria, esses processos podem ser divididos em categorias (contínuo, semicontínuo e por esgotamento), o que define a escolha do corante adequado.

Existem também fatores decisivos para a seleção de um corante a fim de adequar suas características técnicas ao que se quer atingir como, por exemplo, em termos de solidez à luz, à fricção, ao suor, etc. Onde a solidez é o grau de resistência do corante aos diversos agentes de alteração e desgaste.

Normalmente para obter uma cor desejada, faz-se a mistura de corantes primários, por exemplo, vermelho, amarelo e azul, nos banhos empregados na etapa de tingimento, ou de corantes de diferentes classes, por exemplo, o emprego de corantes antraquinônicos que dão uma ampla faixa de cores em quase todo o espectro visível, mas são mais comumente utilizados para as cores violeta, azul e verde (FONTENOT *et al*, 2002; CHRISTIE, 2001).

A utilização de corantes têxteis no Brasil concentra-se, principalmente, nos corantes reativos para fibras celulósicas, que hoje respondem por 57% do mercado, seguidos pelos corantes dispersos, com 35%, poliamida, com 3% e acrílico, com 2 %.

No Brasil, atualmente, conforme apresentado na Tabela 3.2, existem cerca de 10 empresas processadoras de corantes artificiais.

Tabela 3.2 – Principais produtores de corantes e seus produtos.

Produtor	**Produtos**
A Chimical	Corantes ácidos, corantes básicos e corantes diretos
Bann Química	Corantes à tina
Basf	Pigmentos orgânicos
Brancotex	Pigmentos orgânicos
Ciba Especialidades Químicas	Branqueadores ópticos
Clariant	Branqueadores ópticos, corantes ácidos, corantes básicos, corantes à cuba, corantes diretos, corantes dispersos, corantes ao enxofre, corantes mordentes, corantes pré-metalizados, corantes reativos, pigmentos orgânicos
DuPont	Dióxido de titânio
Dystar	Corantes ácidos, corantes azóicos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes solventes, corantes à tina
Lanxess	Pigmentos inorgânicos
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

Fonte: http://www.abiquim.org.br/corantes em junho de 2008

A área de corantes é atendida através de importações, de procedências diversas (conforme será mostrado no tópico sobre importação). Ao se analisar os dados verifica-se uma tendência de as empresas concentrarem suas importações em determinados países. Atualmente, as cotas de importações das empresas estão liberadas e os corantes comercializados são somente aqueles permitidos na legislação.

A maior parte das empresas, principalmente as de grande porte, importa seus próprios corantes e realizam as misturas de acordo com suas necessidades. De acordo com Sato *et al* (1992), a maior demanda por corantes artificiais vem da indústria de alimentos, seguindo-se a indústria de bebidas, a indústria farmacêutica e de cosméticos. Na indústria de alimentos, os principais consumidores de corantes artificiais são as indústrias de balas, biscoitos, gelatinas e refrescos.

Corantes em alimentos são utilizados no caso de: restabelecimento do aspecto inicial dos gêneros alimentícios cuja cor foi alterada pelos processos de transformação, estocagem, embalagem e/ou distribuição e cujo aspecto visual encontra-se prejudicado; melhoramento da aparência tornando-a mais atrativa; ou fornecendo uma cor; identificação de aromas normalmente associados a certos ingredientes; padronização da cor dos alimentos. Os corantes, porém não devem ser utilizados para induzir o consumidor ao erro, engano ou confusão (TEIXEIRA C. G, 1969).

Os órgãos dos sentidos do ser humano captam cerca de 87% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e os 4% restantes por meio do olfato, do paladar e do tato. A percepção da cor não se refere apenas à habilidade do homem em distinguir a luz de diferentes comprimentos de onda. A cor é o resultado produzido no cérebro pelo estimulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo a distinção do verde, do azul, do vermelho e de outras cores (ANGELUCCI, 1988). A aceitação do produto alimentício pelo consumidor está diretamente relacionada às suas características sensoriais, principalmente a cor já que embora esta característica sensorial seja subjetiva, é fundamental na indução da sensação global resultante de outras características como o aroma, o sabor e a textura dos alimentos. Desta forma, a aparência do alimento pode exercer efeito estimulante ou inibidor do apetite. Além de necessária para sobrevivência, a alimentação também é fonte de prazer e satisfação. Por essa razão, o setor alimentício preocupa-se tanto com a aplicação de cores e obtenção de alimentos que agradem aos olhos do consumidor (COLLINS e PLUMBLY, 1995; FREUND *et al.*, 1988).

Até 1850 todos os corantes alimentícios provinham de três fontes: vegetais comestíveis (cenoura = laranja, beterraba = vermelho, casca de uva escura = preta, etc.); extratos de origem animal ou vegetal normalmente não consumidos como tais (acido carmínico = vermelho, estigma de açafrão = açafrão, etc.); e resultados da transformação de substâncias naturais (caramelo = marrom), porém segundo o ministério da saúde resolução - CNNPA nº 44, de 1977, os corantes podem ser classificados como:

Corante orgânico natural - aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cuja substância corante tenha sido isolada com o emprego de processo tecnológico adequado;

Corante orgânico sintético - aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;

Corante artificial - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;

Corante orgânico sintético idêntico ao natural - é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;

Corante inorgânico - aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimentos;

Caramelo - o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior a do ponto de fusão;

Caramelo (processo amônia) - é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200mg/kg (duzentos ppm).

As vantagens da aplicação dos corantes em alimentos são inegáveis, principalmente quando se utilizam os corantes sintéticos que apresentam propriedades vantajosas em relação aos naturais como: maior estabilidade à luz, ao oxigênio, ao calor e ao pH; alto poder tintorial, sendo necessários em quantidades inferiores, quando comparados aos naturais; maior faixa de coloração; garantia da uniformidade de coloração dos alimentos produzidos em larga escala (SATO *et al*, 1992); maior durabilidade e, custo de produção relativamente baixo.

Os corantes artificiais fornecem ampla gama de cores, proporcionando praticamente todas as tonalidades do espectro visível de cor. O processador de alimentos dispõe de infinitas variações de misturas de corantes de diferentes composições de acordo com o meio que pretende colorir (LORENA, 1987).

3.3 - Métodos de Análise

3.3.1 – Métodos óticos

Os métodos óticos se baseiam na incidência de uma radiação. A radiação eletromagnética é uma forma de energia que apresenta propriedades tanto de onda quanto de partícula. Uma variedade de fenômenos pode ocorrer quando a radiação eletromagnética passa através da matéria. Se os fótons da radiação têm a energia adequada, eles poderão ser absorvidos pela amostra (matéria) e causar transições eletrônicas, alterações vibracionais ou rotacionais e até mesmo combinações destas. Os átomos e moléculas excitados que resultam da absorção, retornam ao estado fundamental rapidamente, perdendo energia em forma de calor ou reemitindo radiação eletromagnética. Em geral, a absorção de raios-x e radiação ultravioleta e visível

causam transições eletrônicas e, para as substâncias moleculares, também ocorrem alterações vibracionais e rotacionais. Os diferentes fenômenos obtidos na interação da radiação eletromagnética com a matéria podem nos dar informações qualitativas e quantitativas sobre a mesma, sendo avaliados através de métodos analíticos instrumentais, como absorciometria (UV-VIS e IV), espectrofotometria por emissão, difração por raios-x, refratometria, polarimetria, fluorimetria e fosforimetria.

Depois de atravessar a amostra, a radiação de poder radiante $P_{0.}$ passa a ter um poder radiante P, menor que $P_{0.}$ Logo se observa que a radiação incidente sofreu um decréscimo de energia causado pela absorção de parte pela amostra, sendo o restante transmitido. Assim pode-se definir a transmitância (T), que é a razão entre o poder radiante da radiação transmitida e o da radiação incidente e a absorvância (A).

A absorciometria pode ser utilizada para diversas faixas de comprimentos de onda da radiação eletromagnética. Assim, são feitas as análises na região do IV, Visível e UV e outras. Dentre elas, as regiões de interesse são aquelas que compreendem os comprimentos de onda do UV (200-380 nm) e IV (4000 – 400 cm^{-1}) (SILVERSTEIN *et al*, 1994).

3.3.1.1 - Ultra-Violeta (UV)

Para se ter uma noção do comportamento de uma amostra**,** deve-se submeter à amostra aos diversos comprimentos de onda e medir a absorvância da mesma em cada um deles. Este procedimento chama-se “varredura” e o resultado desta, fornece uma tabela de valores de A *versus* λ, que se lançada em gráfico, e compõe o espectro de absorção da amostra.

A análise do espectro de absorção de determinada substância fornece dados para uma análise qualitativa, já que cada substância tem um comportamento diferente frente a mesma radiação. Desta forma o espectro da amostra pode ser comparado com espectros de amostras padrão, a fim de determinar a identidade da substância. Além disso, pode-se verificar o ponto onde (A) se torna praticamente constante e máximo ($\lambda_{máx}$), sendo que esse valor é próprio de cada substância em um dado solvente.

3.3.1.2 - Infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR ou IV) corresponde a parte do espectro situada entre as regiões do visível e do microondas. Em geral a parte de maior interesse na química orgânica está situada entre 4000 e 400 cm^{-1}, porém devem-se considerar também as regiões do infravermelho próximo (14290-4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700-200 cm^{-1}), dependendo da estrutura a ser analisada (SILVERSTEIN *et al*, 1994).

Embora o espectro de IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas, características de cada grupo, que permite ao analista a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis. É neste fato que o analista se baseia para fazer a identificação de estruturas químicas (SILVERSTEIN *et al*, 1994).

Deve-se ressaltar que algumas vezes não é necessária a análise detalhada do espectro, visto que não se depende apenas do espectro de IV para a identificação completa de substâncias, é recomendada apenas a identificação as bandas características em cada uma das regiões de interesse.

3.3.2 - Cromatografia

A cromatografia permite a separação, isolamento, identificação e quantificação de substâncias. Existem várias técnicas cromatográficas dentre as quais pode citar: a cromatografia sobre papel, a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O ponto comum entre estas técnicas, e que caracteriza o método, é o fato dos componentes da mistura, ou amostra, serem distribuídos entre duas fases. Uma delas permanece fixa e, por isso, é conhecida como fase estacionária (F.E.), enquanto a outra percola através desta (F.E.), e então, é chamada de fase móvel (F.M.). Esta situação dinâmica resulta numa migração diferencial, ou seja, de diferentes velocidades, dos componentes da amostra na F.E., dependendo de sua interação com cada uma das

fases, resultando na separação dos componentes. Exemplos de tipos de cromatografia baseados nas diferenças destas fases são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Exemplos de cromatografias e descrição de suas fases

FASE MÓVEL	FASE ESTACIONÁRIA	ABREVIATURAS
Líquido	Sólido	LSC
Gás	Sólido	GSC
Líquido	Líquido	LLC
Gás	Líquido	GLC

Cada uma dessas combinações envolve diferentes mecanismos de separação. Por exemplo, na LSC acontece, em geral, adsorção na superfície do sólido, reação química resultante da troca iônica ou da formação de complexos. Na GSC também ocorre, de maneira geral, o fenômeno da adsorção. Na LLC ocorre a partição do soluto definida pela solubilidade relativa nos dois líquidos. Na GLC dá-se a partição do soluto definida pela pressão parcial de vapor do soluto na solução. A fase estacionária, de forma geral, é acondicionada nas chamadas colunas cromatográficas, que na sua maioria são tubos de vidro ou metal, de dimensões diversas. Quando esta fase é um sólido, basta que a coluna seja preenchida com o mesmo, de acordo com técnicas específicas. Por outro lado, quando a fase estacionária é um líquido, este pode tanto revestir as paredes da coluna, quanto estar aderido a um suporte sólido, com o qual se enche a coluna.

A amostra é introduzida no início da coluna (cabeça) e a fase móvel faz o carreamento dos diversos componentes desta amostra através da coluna. Deve ficar claro que a combinação fase móvel-fase estacionária tem que ser escolhida de maneira a não haver interação entre elas. Assim a separação dos diversos componentes será dada em função de uma maior ou menor afinidade de cada um deles, por cada uma das fases. Logo, o componente que tiver maior afinidade pela fase estacionária, ficará retido mais tempo na coluna, enquanto aquele que tiver maior afinidade pela fase móvel percorrerá a coluna com maior rapidez.

3.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Essa técnica proporciona espectros que são de grande valor para a Química, pois revelam muitos aspectos importantes da estrutura das moléculas. O núcleo magnético é

uma parte muito sensível da estrutura eletrônica molecular. É, portanto, a investigação das propriedades das moléculas que contêm núcleos magnéticos, pela observação das freqüências dos campos eletromagnéticos ressonantes, quando a molécula está em um campo magnético externo (SKOOG *et al*, 2002).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofreqüência de cerca de 4 a 900 MHz, na forma de picos cujas áreas são proporcionais ao número de hidrogênios que eles representam. A contagem dos hidrogênios a partir da integração é útil para determinar ou confirmar fórmulas moleculares, detectar picos sobrepostos, determinar a pureza de amostras e efetuar análises quantitativas (SILVERSTEIN *et al*, 1994). Diferentemente das absorções no ultravioleta visível e infravermelho, os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de absorção. Então, para que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que ocorra a absorção, é preciso colocar o analito em um campo magnético intenso. Portanto, os núcleos absorvem radiação eletromagnética em um campo magnético intenso, como conseqüência do desdobramento de níveis de energia, induzido pelo campo magnético (SKOOG *et al*, 2002).

Os solventes ideais para serem utilizados em ressonância magnética nuclear de ^{1}H não devem conter hidrogênio, devem ser inertes e terem baixo ponto de ebulição, como por exemplo: acetona deuterada, clorofórmio deuterado, DMSO, dentre outros. Os aspectos observados no espectro de RMN de ^{1}H são:

- número de sinais - (mostra quantos prótons diferentes existe na molécula);
- posições dos sinais - (apresenta o ambiente eletrônico de cada tipo de próton);
- intensidade dos sinais - (mostra quantos prótons de cada tipo existe), e;
- desdobramento de um sinal em vários picos - (relaciona a vizinhança de um próton em relação ao outro).

A aplicação química da espectrometria de RMN de ^{1}H tem sido utilizada principalmente para a ajuda na identificação e elucidação estrutural de moléculas orgânicas, bioorgânicas e bioquímicas (SKOOG *et al*, 2002).

O espectro de próton não é por si só suficiente para identificação de um composto orgânico, mas em conjunto com outras técnicas, como infravermelho,

espectrometria de massa, ultravioleta e RMN de ^{13}C, é uma ferramenta poderosa e indispensável para caracterização de compostos puros.

Nas últimas décadas, a ressonância magnética nuclear tem sido muito utilizada como ferramenta para caracterização de misturas, principalmente o RMN de ^{13}C, fornecendo informações relevantes sobre a estrutura de sistemas complexos. O uso simultâneo de RMN de ^{1}H e ^{13}C permite a determinação de uma série de parâmetros estruturais, tais como a fração de carbono aromático, o número médio de carbonos em um grupamento alquila ligado a sistemas aromáticos e o percentual de substituição desse sistema (SKOOG *et al*, 2002).

Na Tabela 3.4 são apresentados os deslocamentos químicos das principais regiões de interesse.

Tabela 3.4 – Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^{1}H e ^{13}C (Hassan *et al*, 1983).

Tipo		**Faixa de Deslocamento Químico (ppm)**	**Assinalamento**	
^{13}C	Alifático	0 - 70	C_{sat}	Carbonos Saturados
	Aromático	110 - 160	C_{ar}	Carbonos Aromáticos
		128 - 136	C_{ar-b}	Carbono em junção de anel aromático (exceto Car, ar, ar)
		129 - 137	C_{ar-Me}	Carbonos aromáticos substituídos por metilas
		137 - 160	C_{ar-alk}	Carbonos aromáticos substituídos por alquilas (exceto metil)
^{1}H	Aromático	6.0 - 9.0	H_{ar}	Hidrogênios Aromáticos
	Alifático	0.0 - 4.0	H_{sat}	Hidrogênios Saturados
		2.0 - 4.0	H_{α}	Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α em relação ao anel aromático

Capítulo 4 - Metodologia

A metodologia foi dividida em duas etapas: inicialmente foi feito um levantamento sobre as importações e exportações dos diferentes tipos de corantes ao longo de um período de 2000-2007, a fim de nos possibilitar um posicionamento sobre o mercado e as demandas e tendências do assunto; e uma segunda parte em que foram sintetizados produtos de interesse com base nas informações anteriormente obtidas.

Os dados sobre importações e exportações apresentados nesta dissertação foram coletados nos sites RADAR COMERCIAL E ALICE WEB.

Primeiramente fez-se um levantamento de dados a respeito dos países que possuem maior influência no mercado mundial, tanto para as importações quanto para as exportações desses gêneros, depois se fez uma avaliação de como o Brasil se posiciona neste mercado avaliando os valores em US$ - FOB importados dos mesmos países anteriormente identificados, como importantes exportadores. A partir destes dados, podem-se identificar aquelas categorias de maior demanda interna, seguida de uma avaliação das tendências mundiais deste mercado, a fim de destacar as classes de corantes com maior possibilidade de investimento tanto pelas avaliações de demanda interna quanto externa.

Para colher estas informações acessar o site Radar Comercial, procura-se informações em análise por produto, entra-se com o código do mesmo (conforme tabela 4.1), o triênio escolhido e todos os países disponíveis para consulta, na tela seguinte em "Comércio (US$ 1000 / part. % na pauta total)", marcar as três opções oferecidas, importação total do país selecionado, exportação Brasil/ país selecionado, e exportação total do Brasil. Com isso é gerado um relatório de produtos relacionando, os países, a categoria e o triênio escolhidos, com as informações anteriormente solicitadas. Dessa forma foi possível identificar aqueles países com maior representação nas importações. Ainda dentro do relatório de produtos, pode-se emitir um relatório de países fornecedores a cada país importador do relatório de produtos, no mesmo triênio.

Tabela 4.1 – Categorias de corantes e seus respectivos códigos no site Radar Comercial.

CÓDIGO SH6	NOME DA CATEGORIA DO CORANTE
320412	Corantes ácidos, mesmo metalizados e suas preparações
320413	Corantes básicos e suas preparações
320414	Corantes diretos e suas preparações
320415	Corantes a cuba e suas preparações
320419	Outros materiais corantes orgânicos sintéticos e suas preparações
320490	Outros materiais corantes orgânicos sintéticos
320649	Outros materiais corantes e preparações
320417	Pigmentos e suas preparações

Já no site Alice Web, no "menu" solicita-se os dados de importação de 1996 a 2007 e se fornece o código do produto, o país e o período de interesse. Deve-se ressaltar que no site Alice, os códigos de identificação dos produtos sofrem um desdobramento (conforme tabela 4.2) especificando com mais detalhes cada categoria, o que não é possível no Radar Comercial. Sendo assim, devem-se tratar os dados obtidos para garantir a igualdade das informações, ou seja, para os valores totais do site Alice Web, é necessário em alguns casos, a junção de algumas sub-classes. Por exemplo, para exemplificar melhor, as sub-classes 32041913, 32041920, 32041930 e 32041990, são compactadas para a análise no site Radar Comercial como 320419.

Tabela 4.2 - Categorias de corantes e seus respectivos códigos no site Alice Web.

CÓDIGO SH6	NOME DA CATEGORIA DO CORANTE
32041210	Corantes ácidos, mesmo metalizados e suas preparações.
32041220	Corantes mordentes e suas preparações
32041300	Corantes básicos e suas preparações
32041400	Corantes diretos e suas preparações
32041590	Corantes a cuba e suas preparações
32041920	Corantes solúveis em solventes (corantes solventes)
32041930	Corantes azóicos
32041990	Outros materiais corantes orgânicos sintéticos e suas preparações
32041913	Outras preparações para colorir alimentos
32049000	Outros materiais corantes orgânicos sintéticos
32064900	Outros materiais corantes e preparações
32041700	Pigmentos e suas preparações

Depois de colocado cada código, o site Alice emite uma tabela contendo o código do produto, o período selecionado, o país, US$ FOB gasto e o peso líquido, em

Kg, do produto importado. Esta etapa deve ser feita para cada categoria e para cada país relatado na busca anterior (site Radar Comercial), como de importância para o estudo.

Ao final, todas as informações são analisadas criticamente a fim de possibilitar a identificação da classe de corantes de maior interesse comercial para o estudo em questão.

Após a escolha da classe de corantes a ser investigada, foi determinada uma rota de síntese básica para obtenção deste tipo de composto, que foi analisada de forma a permitir a busca das condições mais adequadas do procedimento experimental.

Devido à dificuldade de acesso a informações sobre as rotas comerciais utilizadas industrialmente, optou-se por uma rota simples de laboratório, normalmente utilizada na síntese do alaranjado de metila. As quantidades iniciais utilizadas para os reagentes foram baseadas justamente nos valores utilizados nesta síntese do alaranjado de metila, porém ao longo da realização dos experimentos, pôde-se adaptar as quantidades de acordo com reagentes de interesse.

A rota escolhida envolveu a diazotação de uma substância básica com grupamento amina, seguida de acoplamento de substância aromática substituída, que sob determinadas condições, forma uma substância colorida, devido à quantidade de duplas conjugadas, anéis aromáticos e grupamentos presentes.

Várias substâncias coloridas com usos diversos podem ser obtidas, dependendo das matérias-primas utilizadas. Como esta classe abrange corantes alimentícios, resolveu-se buscar opções que possibilitassem o emprego tanto nesta área como em outras áreas de aplicação.

Um ponto importante ao se pretender usar um corante em alimento é garantir a sua alta pureza e não toxidez ao organismo humano. Tomando como base as informações existentes sobre o assunto, foi definido um esqueleto básico, normalmente encontrado em corantes alimentícios desta classe, para ser utilizado como padrão na escolha inicial das substâncias que seriam testadas como agente de acoplamento.

Devido às dificuldades de aquisição de algumas matérias primas, muitas delas importadas, e da opção de buscar uma metodologia única para uma série de corantes de colorações diferenciadas, reações teste foram conduzidas para facilitar a escolha das reações com maior possibilidade de êxito. Ao final destes ensaios preliminares, três matérias primas foram escolhidas por terem fornecido melhores resultados e, assim,

serem viáveis para se proceder a estudos mais detalhados, visando proporcionar melhorias nos processos de síntese de cada produto.

Capítulo 5 – Resultados obtidos através da Análise Mercadológica

A pesquisa aqui apresentada tem como objetivo avaliar o mercado de corantes, visando correlacionar dados de importação e exportação, mostrando que a produção de corantes em suas diversas categorias, e seu mercado no Brasil, ainda que não devidamente explorados, demandam um gasto expressivo na compra destes produtos, desperdiçando oportunidades.

Muitas variações no mercado foram identificadas ao longo dos anos, mostrando a possibilidade de se aumentar a produção interna de corantes, visando a supressão interna e também o atendimento ao mercado externo.

Por exemplo, durante os seis primeiros meses de 2006, a produção de pigmentos orgânicos na China foi de 85,000 ton – um aumento de 13,5% em relação ao mesmo período de 2005, (CHINA CHEMICAL REPORTER, 2006) e o mercado não para de crescer, de acordo com a Freedonia (de Cleveland, Ohio) a previsão do gasto global com corantes e pigmentos orgânicos é de aumentar 4,9% ao ano ($10,6 bn em 2008). O mercado Ásia/Pacífico tem a previsão de crescer 6,8% ao ano ($3,7 bn). O mercado Norte Americano tem a previsão de aumentar 4,1% ao ano ($3,6 bn). Para a Europa Ocidental, o mercado tem previsão de aumento de 6,8% ($2,2 bn). A demanda no resto do mundo (incluindo América Latina, África, Europas Central e Oriental) vai crescer 5,7% ao ano ($1,2 bn) (CHEMICAL WEEK 2005), o que justifica o investimento nessa tecnologia e reforça o objetivo deste trabalho.

Os dados apresentados neste trabalho foram coletados nos sites RADAR COMERCIAL E ALICE WEB. A fim de focar o estudo, foi feita uma busca dos países que possuem uma maior representatividade no mercado mundial de corantes, no período de 2000 – 2005 (dados mais recentes até a data da ultima pesquisa em Janeiro de 2008), sendo os valores das tabelas uma média desses anos, apresentados em US$ mil FOB, conforme mostrado no capítulo 4 de metodologia.

Primeiramente fez-se um levantamento de dados a respeito dos países que possuem maior poder de compra e venda no mercado mundial para cada uma das categorias de corantes, para isso, utilizou-se o site Radar Comercial, e através da “tabela de relatório de produtos”, foram selecionados, dentre todos os países citados, aqueles onde os valores de importação eram mais significativos. Por exemplo: para corantes

ácidos (código 320412), os países de maior representatividade são Alemanha, China, Coréia, Espanha, Estados Unidos, França, Hong Kong, Itália, Japão, Reino Unido, Suíça, Taiwan e Turquia (coluna amarela da Tabela 5.1). Para cada país, foi solicitada uma nova tabela informando quais os seus países fornecedores (linha verde em destaque na Tabela 5.1), e através deste cruzamento de dados (foi feito um somatório geral dos valores exportados para cada país de maior importação), foi possível destacar os países de maior importância na exportação (aqueles marcados em vermelho na Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Países de Maior Representatividade nas Importações de Corantes Ácidos.

CORANTES ÁCIDOS

Resumo dos Países que mais exportam para os principais importadores e os valores gastos em US$ mil FOB de acordo com o Radar Comercial

Países de Maior Representatividade nas Exportações	França	Suiça	Índia	Reino Unido	Taiwan	Coréia	Alemanha	Japão	China	USA	Espanha	Argentina	Tailândia	Itália	Países Baixos	Rep. Tcheca
Principais Importadores																
Alemanha	20.012,33	11.900,33	9.953,33	5.541,67	352,33	1,33	0,00	565,67	3.216,00	3.649,33	3.392,00	3,67	913,67	3.221,68	1.027,33	1.010,67
China	2.285,68	5.309,68	3.240,33	2.525,67	14.676,00	11.288,33	11.245,33	6.413,00	0,00	3.897,67	509,00	2.015,33	1.887,33	1.113,67	395,33	78,67
Coréia	1.214,00	5.163,33	6.698,67	776,00	570,00	0,00	5.450,33	2.135,00	11.614,33	932,00	385,00	0,00	715,67	320,33	554,00	195,67
Espanha	5.398,67	866,33	6.749,67	1.904,33	0,00	246,33	6.907,00	11,67	1.460,67	332,00	0,00	97,67	112,67	1.654,33	1.434,67	222,00
USA	4.922,67	6.231,67	11.014,00	2.902,33	934,00	1.065,33	9.708,00	2.037,00	8.828,67	0,00	1.184,00	670,00	2.314,67	72,67	94,00	45,00
França	0,00	2.435,67	2.404,67	3.337,33	1,00	0,67	6.209,00	0,00	495,00	3.058,00	1.553,00	3.636,00	1.187,00	2.099,00	1.209,67	30,00
Hong Kong	3.395,33	7.882,33	1.089,67	3.025,00	1.580,00	1.090,67	6.293,67	536,33	3.533,00	3.108,00	770,00	1.375,67	432,33	560,00	0,00	21,66
Italia	14.826,67	17.529,67	17.216,00	7.236,67	1.840,00	403,00	24.065,00	71,33	6.325,67	1.009,33	11.763,00	2.532,00	1.060,33	0,00	1.561,33	4.640,67
Japão	2.572,67	2.889,33	3.241,67	1.503,67	1.075,00	705,33	3.429,00	0,00	3.073,67	521,00	844,00	348,00	681,00	318,33	76,00	8,66
Reino Unido	4.174,33	3.564,33	6.999,67	0,00	625,67	114,33	2.086,00	167,00	2.182,00	5.718,33	3.743,66	71,00	0,00	427,33	630,67	374,33
Suiça	17.252,00	0,00	4.610,33	3.834,67	804,67	146,67	9.093,33	277,67	3.928,67	4.279,33	2.131,00	185,67	1.219,33	609,33	85,00	384,67
Taiwan	787,67	2.974,67	3.699,67	596,00	0,00	1.172,67	4.361,33	232,33	1.474,67	137,67	553,00	20,66	7.438,67	56,33	27,33	27,66
Turquia	1.852,00	3.187,67	4.311,67	1.292,67	527,67	78,00	8.079,33	0,00	1.244,00	1.185,00	4.343,67	427,67	196,33	4.639,33	797,33	210,33
Total	78.694,02	69.935,01	81.229,35	34.476,01	22.986,34	16.312,66	96.927,32	12.447,00	47.376,35	27.827,66	31.171,33	11.383,34	18.159,00	15.092,33	7.892,66	7.249,99

Onde se conclui que neste exemplo apresentado focado em corantes ácidos, os países de maior importância, conforme destacado na Tabela 5.1 são França, Suíça, Índia, Alemanha e China.

De posse destes dados, uma nova pesquisa foi feita no site Alice Web, para os anos de 2002, 2003, 2004, 2005, 2006 e 2007 até o mês de Setembro, a fim de mostrar os valores gastos pelo Brasil com a importação de matérias corantes em US$ - FOB**,** apenas nas importações dos cinco países já identificados. (exemplo apresentado na Tabela 5.2, para a categoria de corantes ácidos).

Tabela 5.2 – relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de corantes ácidos entre os anos de 2002 – 2007.

Mercadoria:			
320412 - CORANTES ACIDOS, MESMO METALIZADOS E SUAS PREPARACÕES + MORDENTES.			
Período	**US$ FOB**	**Peso Líquido (Kg)**	**País**
01/2002 até 12/2002	3.063.621	582.732	Alemanha
01/2002 até 12/2002	2.248.494	120.171	Suíça
01/2002 até 12/2002	1.489.809	585.850	Índia
01/2002 até 12/2002	1.124.640	172.776	França
01/2002 até 12/2002	712.280	212.570	China
01/2003 até 12/2003	3.641.639	719.430	Alemanha
01/2003 até 12/2003	1.882.369	544.926	Índia
01/2003 até 12/2003	1.817.872	100.551	Suíça
01/2003 até 12/2003	1.199.324	128.962	França
01/2003 até 12/2003	719.009	183.545	China
01/2004 até 12/2004	4.018.411	874.250	Alemanha
01/2004 até 12/2004	3.041.862	894.380	Índia
01/2004 até 12/2004	1.919.666	155.080	França
01/2004 até 12/2004	1.383.911	72.495	Suíça
01/2004 até 12/2004	967.870	265.075	China
01/2005 até 12/2005	3.624.338	1.062.050	Índia
01/2005 até 12/2005	3.382.739	626.329	Alemanha
01/2005 até 12/2005	1.300.895	100.909	França
01/2005 até 12/2005	1.116.349	327.443	China
01/2005 até 12/2005	971.865	56.185	Suíça
01/2006 até 12/2006	4.454.338	790.152	Alemanha
01/2006 até 12/2006	4.276.497	1.146.457	Índia
01/2006 até 12/2006	1.518.201	82.094	Suíça
01/2006 até 12/2006	1.354.337	521.853	China
01/2006 até 12/2006	1.137.352	88.956	França
01/2007 até 09/2007	4.859.539	1.218.820	Índia
01/2007 até 09/2007	3.921.132	726.860	Alemanha
01/2007 até 09/2007	1.580.502	107.686	Suíça
01/2007 até 09/2007	1.284.104	388.446	China
01/2007 até 09/2007	645.163	48.458	França

A fim de facilitar a leitura dos resultados, os mesmos foram representados na forma de gráficos, que podem ser observados pelas figuras de 5.1 a 5.8 (construídas a partir das Tabelas inseridas no anexo A, para cada corante individualmente), ficando assim bastante evidente a demanda de corantes em cada classe.

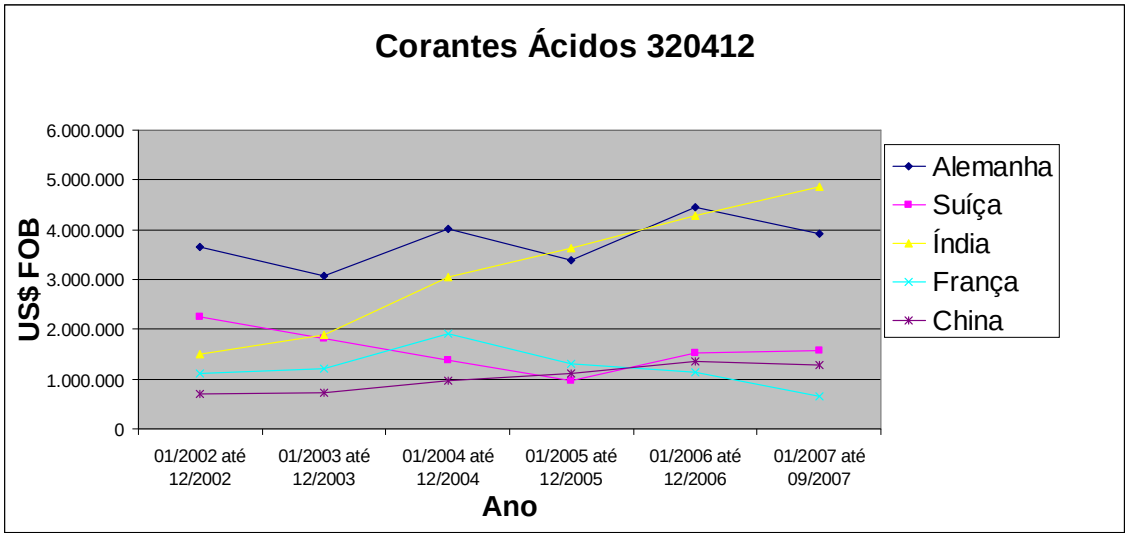


Figura 5.1 – Importações Brasileiras de corantes ácidos entre os anos de 2002 e 2007

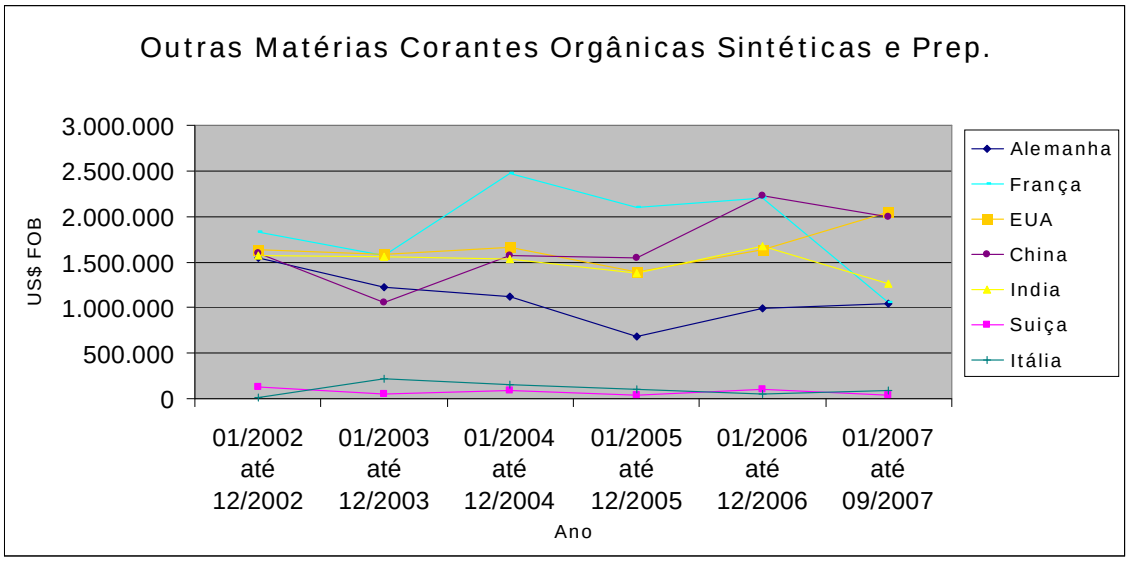


Figura 5.2 - Importações Brasileiras de “outras matérias corantes orgânicas sintéticas e preparações” entre os anos de 2002 e 2007.

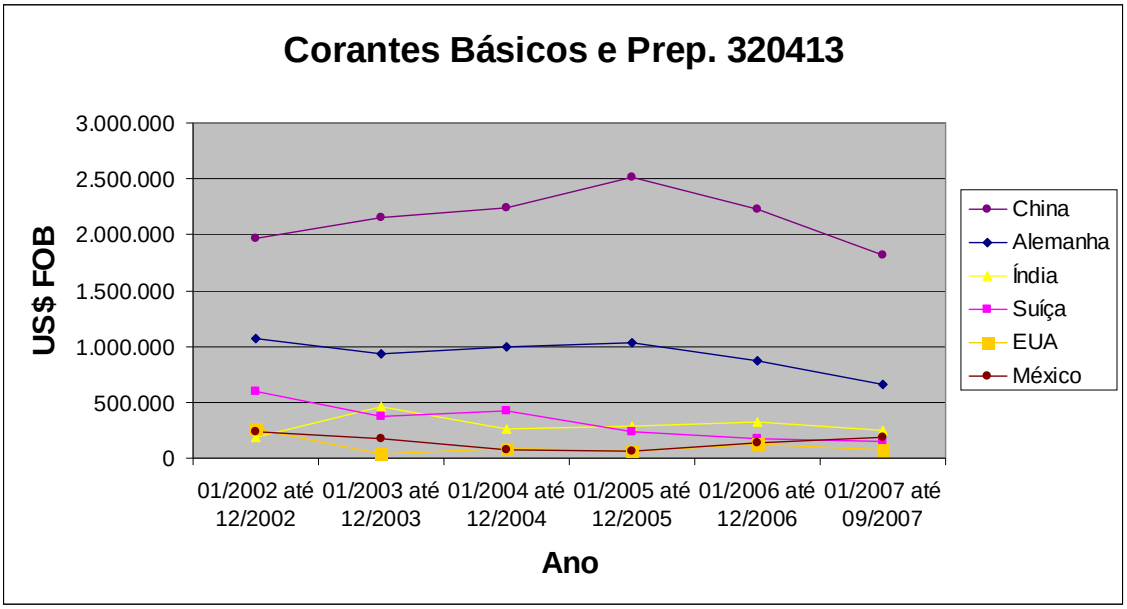


Figura 5.3 - Importações Brasileiras de corantes básicos entre os anos de 2002 e 2007.

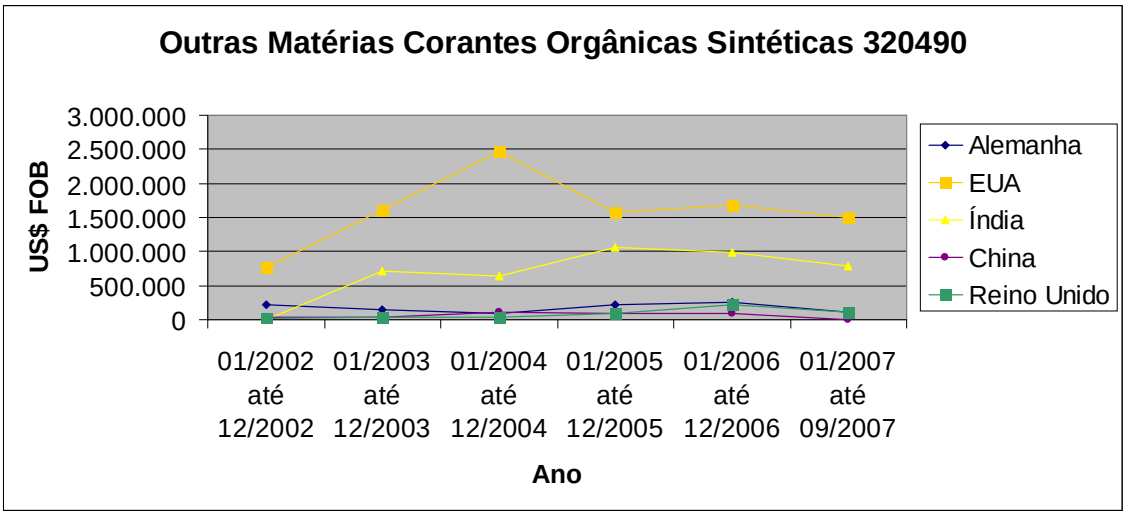


Figura 5.4 - Importações Brasileiras de “outras matérias corantes orgânicas sintéticas” entre os anos de 2002 e 2007.

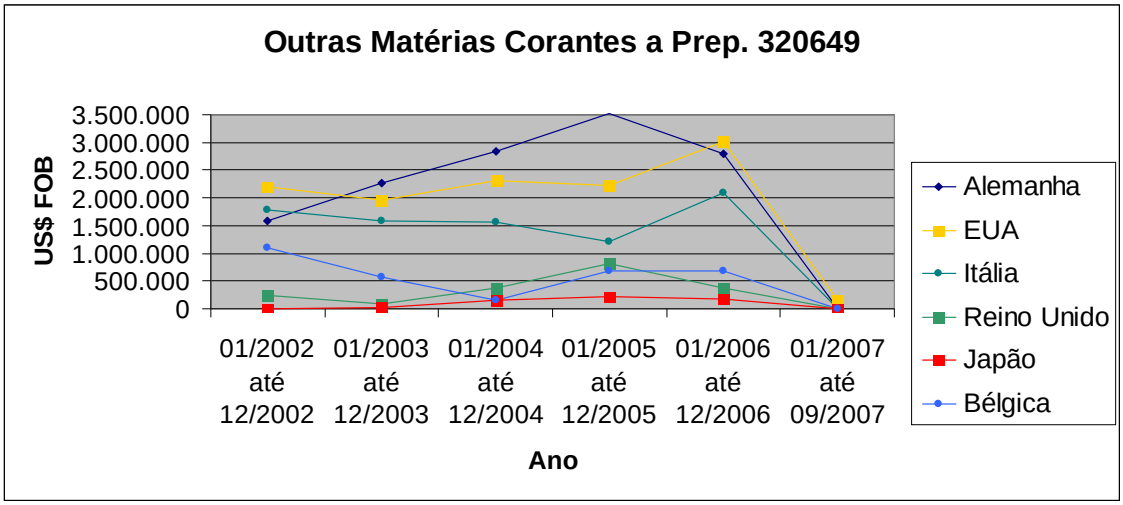


Figura 5.5 - Importações Brasileiras de "outras matérias corantes e preparações" entre os anos de 2002 e 2007.

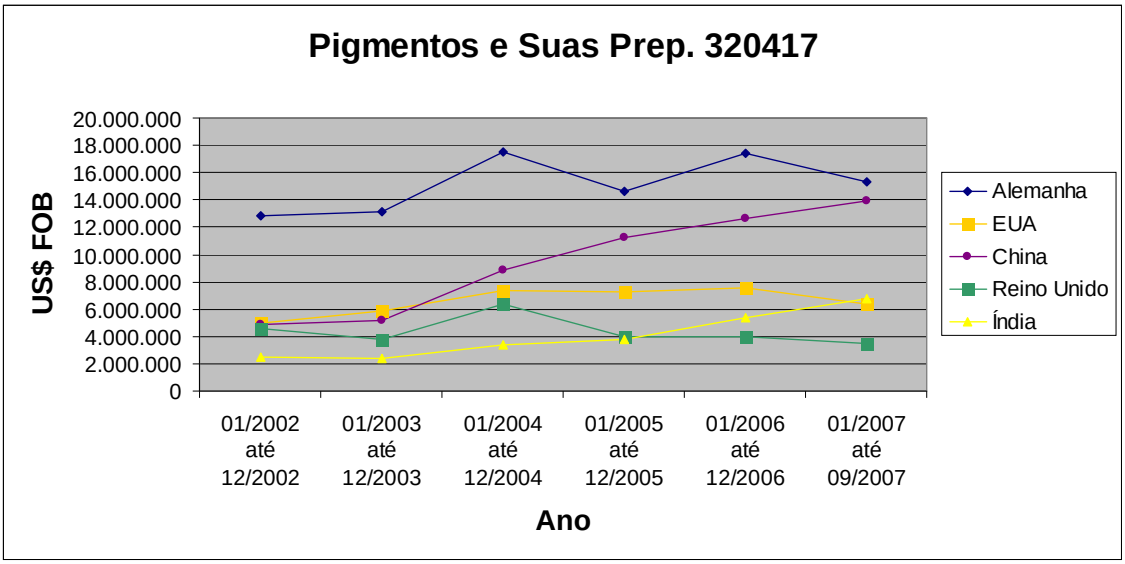


Figura 5.6- Importações Brasileiras de pigmentos e suas preparações entre os anos de 2002 e 2007.

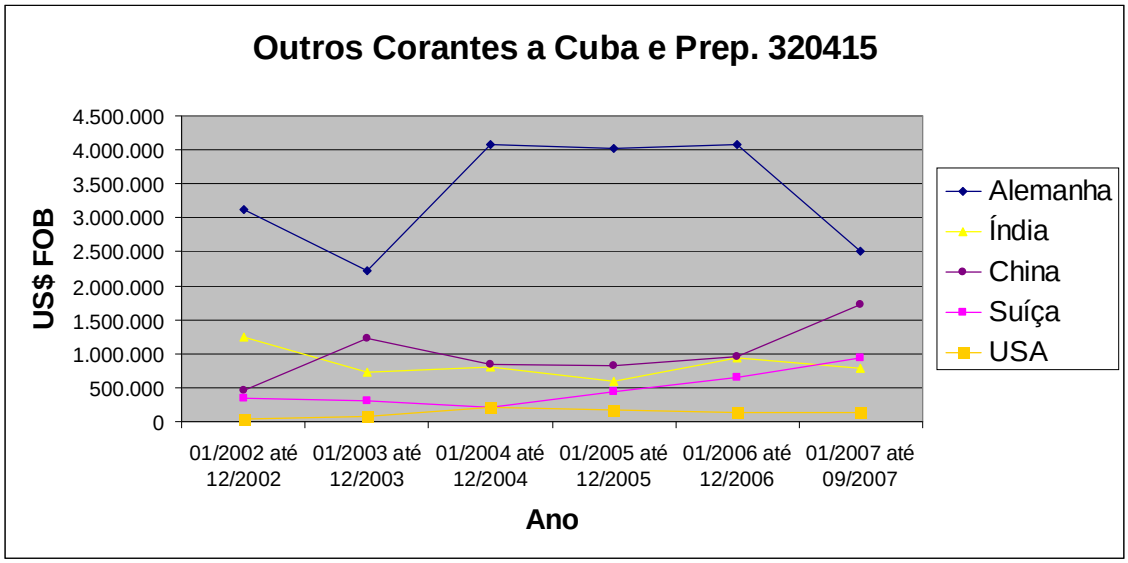


Figura 5.7 - Importações Brasileiras de "outras corantes a cuba e preparações" entre os anos de 2002 e 2007.

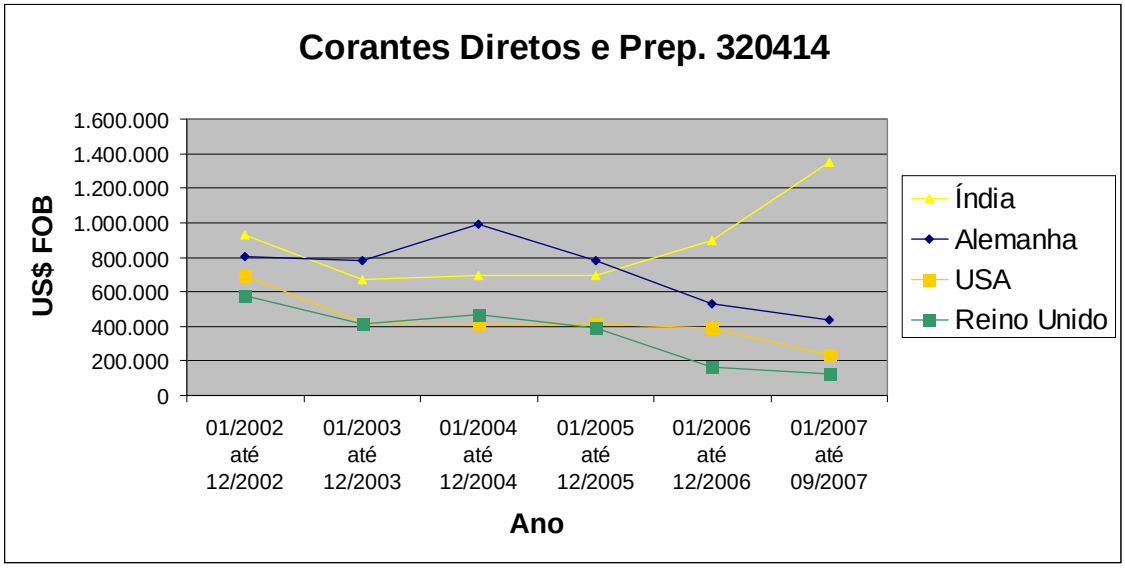


Figura 5.8 - Importações Brasileiras de corantes diretos e preparações entre os anos de 2002 e 2007.

A figura 5.9 mostra a ordem de importância das categorias de corantes de acordo com o valor total importado pelo Brasil entre os anos de 2002 e 2007 (até o mês de setembro). Os valores apresentados foram calculados apenas com as importações feitas pelo Brasil dos países de maior representatividade dentro do mercado internacional.

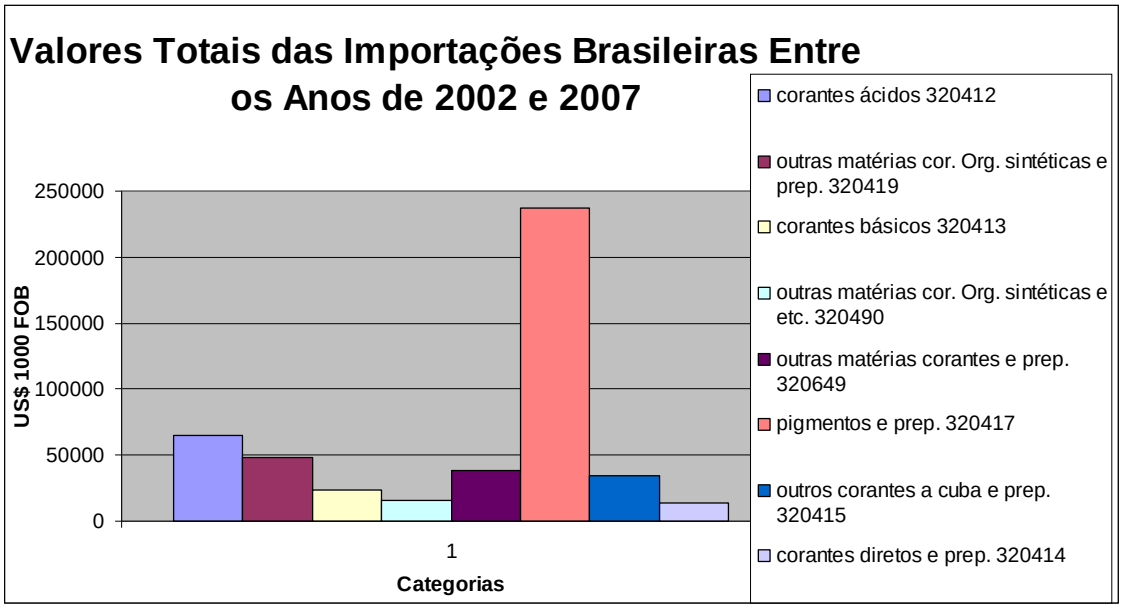


Figura 5.9 – Gráfico dos valores totais das importações Brasileiras entre os anos de 2002 e 2007.

Analisando-se a Figura 5.9, pode-se concluir que as categorias com as quais o Brasil tem maior gasto de importação são as de Pigmentos, com gastos muito acima de todos os outros; Corantes ácidos e; Outras Matérias Corantes Orgânicas Sintéticas e Preparações.

Posteriormente, os valores de importação total desses países foram comparados, os mais importantes em importações com os valores totais de exportação do Brasil na categoria e suas exportações totais em US$ 1000 - FOB (Tabela 5.3). Apesar da tabela exemplificar apenas os valores entre 2003 e 2005 (apenas um triênio), duas tabelas como esta foram geradas para cada classe de corante, uma para os anos de 2000, 2001 e 2002 e outra para 2003, 2004 e 2005.

Tabela 5.3 – Tabela de relatório de produtos relacionando as importações totais do país selecionado, as exportações do Brasil para esse país e as exportações totais do Brasil.

Relatório de Produtos										
Comércio (US$ 1000 - FOB)										
Cód. SH6: 320412 - Corantes ácidos, mesmo metalizados e suas preparações									**Triênio:** 2003 - 2005	
País	**Importações Totais do País Selec.**			**Exportações do Brasil para o País Selec.**			**Exportações Totais do Brasil**			
	2003	**2004**	**2005**	**2003**	**2004**	**2005**	**2003**	**2004**	**2005**	
Alemanha	83.793	68.707	51.019	574	86	366	6.743	2.269	2.741	
China	61.426	74.213	84.396	151	207	231	6.743	2.269	2.741	
Coréia	38.327	37.461	36.362	0	0	0	6.743	2.269	2.741	
Espanha	25.733	27.725	31.028	112	71	171	6.743	2.269	2.741	
Estados Unidos	51.542	57.211	52.949	4.169	80	339	6.743	2.269	2.741	
França	33.328	29.960	26.479	0	0	10	6.743	2.269	2.741	
Hong Kong	38.401	38.860	30.833	20	54	0	6.743	2.269	2.741	
Itália	117.815	115.442	112.684	120	129	132	6.743	2.269	2.741	
Japão	22.825	20.941	20.644	15	12	13	6.743	2.269	2.741	
Reino Unido	32.864	35.943	30.621	0	5	0	6.743	2.269	2.741	
Suíça	50.191	52.254	46.219	0	21	12	6.743	2.269	2.741	
Taiwan	21.920	26.291	23.440	45	36	0	6.743	2.269	2.741	
Turquia	30.870	33.882	34.278	0	17	0	6.743	2.269	2.741	

Site: http://radarcomercial.desenvolvimento.gov.br/radar/

Através da verificação dos gráficos a seguir, que mostram os valores totais de importação somente com os principais exportadores em US$ – 1000 – FOB, fica claro que o Brasil não tem perdido, em termos financeiros apenas pela falta de exploração do mercado interno, visto que os valores de importação de vários países (apresentados na tabela anterior) são muito superiores quando comparados aos apresentados nas exportações totais do Brasil, mas também por importação um valor muito alto em relação a sua exportação o que cria um déficit negativo na balança nacional. Assim, incentivos na ampliação do mercado industrial nacional podem melhorar este quadro reduzindo a diferença observada.

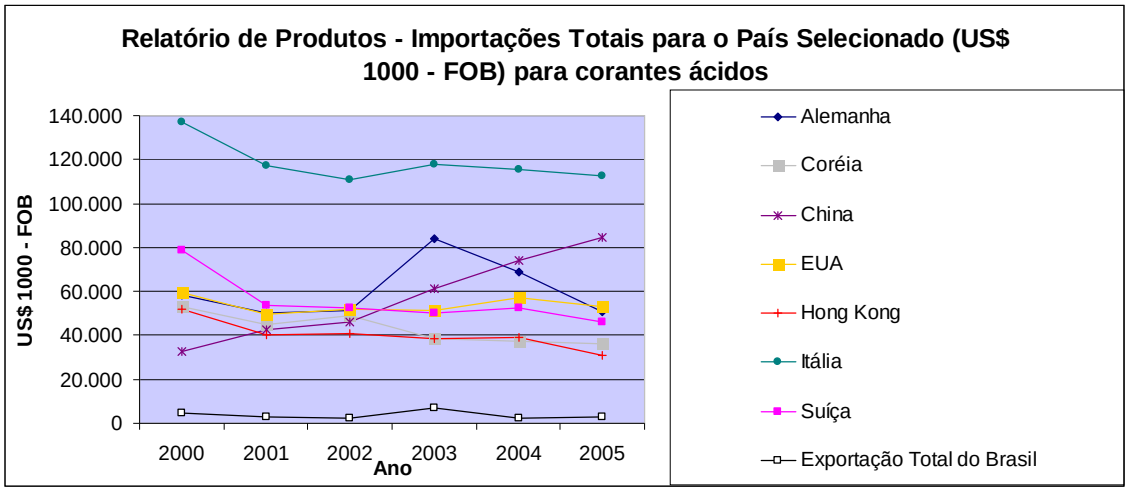


Figura 5.10 – Importações totais de corantes ácidos (320412) pelos países selecionados.

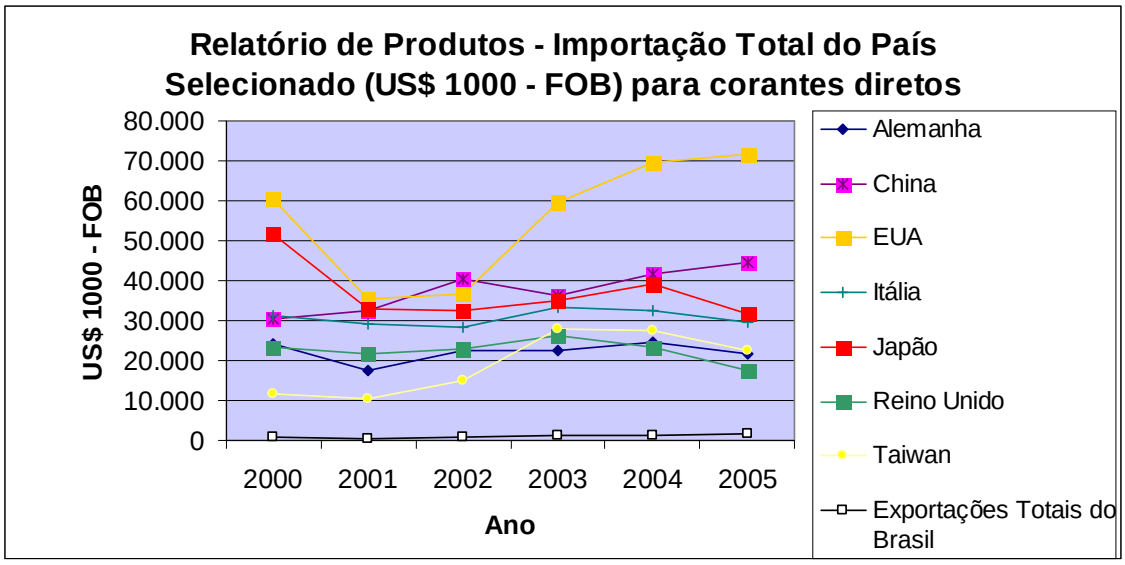


Figura 5.11 - Importações totais de corantes diretos (320414) pelos países selecionados.

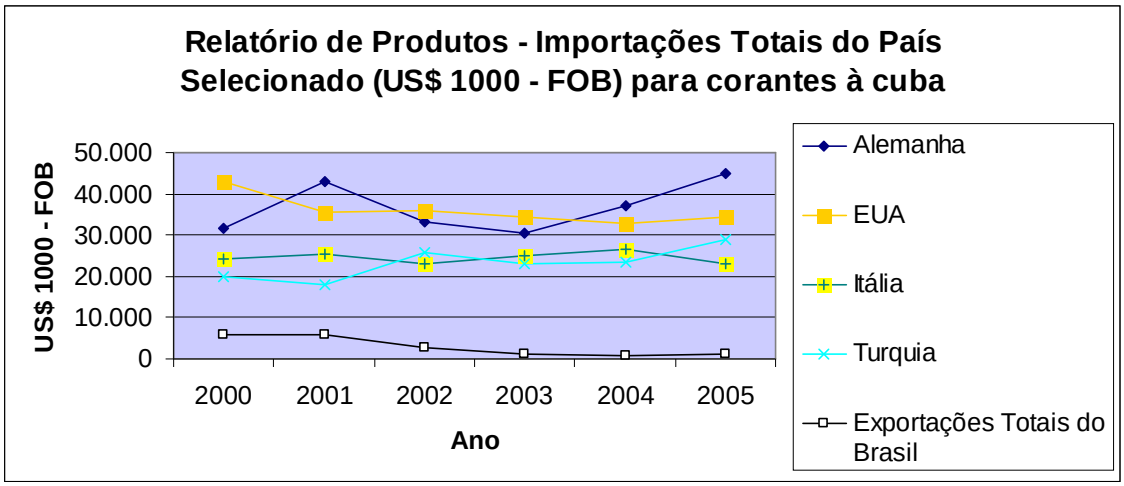


Figura 5.12 - Importações totais de corantes à cuba (320415) pelos países selecionados.

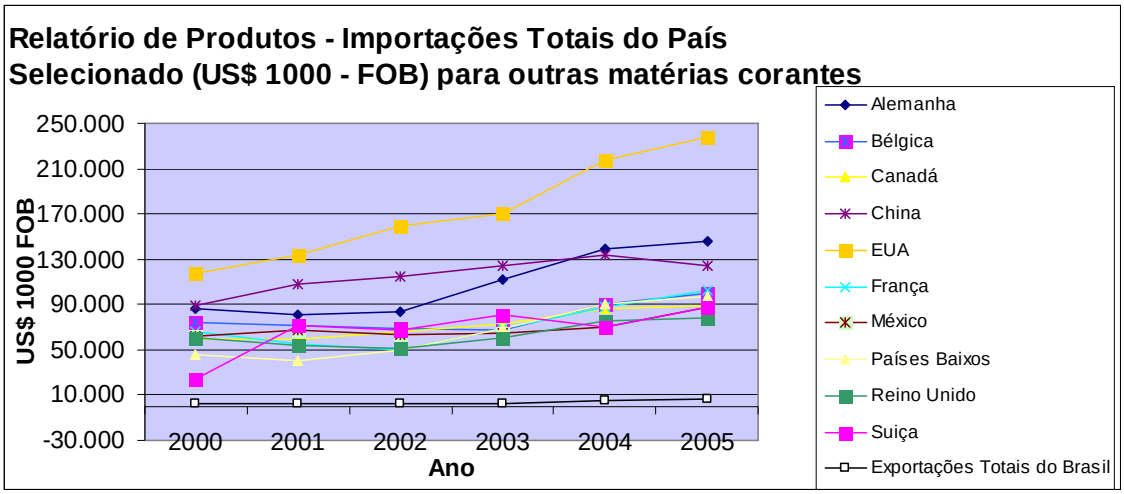


Figura 5.13 - Importações totais de “outras matérias corantes” (320649) pelos países selecionados.

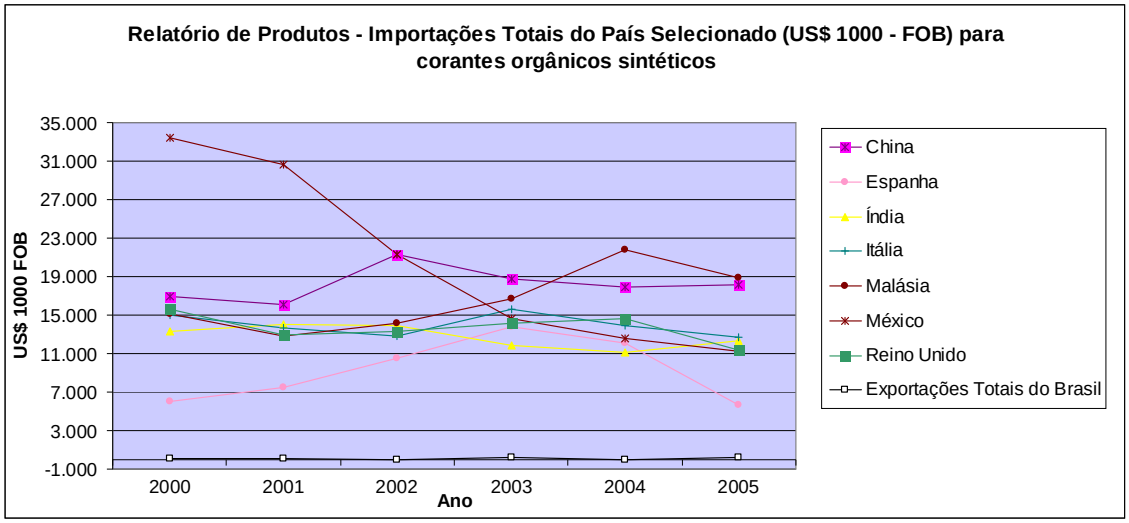


Figura 5.14 - Importações totais de “corantes orgânicos sintéticos” (320490) pelos países selecionados.

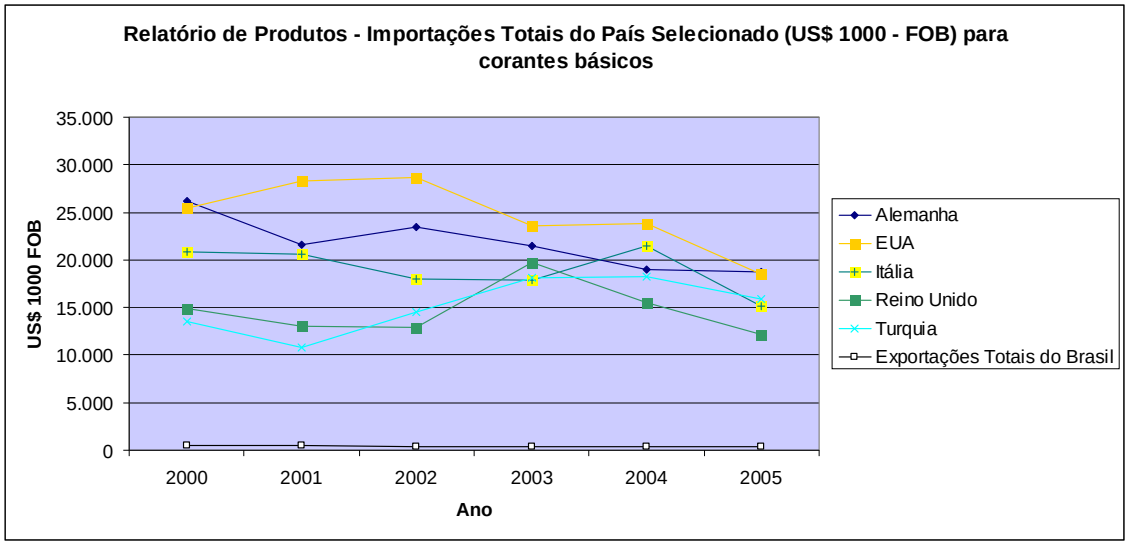


Figura 5.15 - Importações totais de corantes básicos (320413) pelos países selecionados.

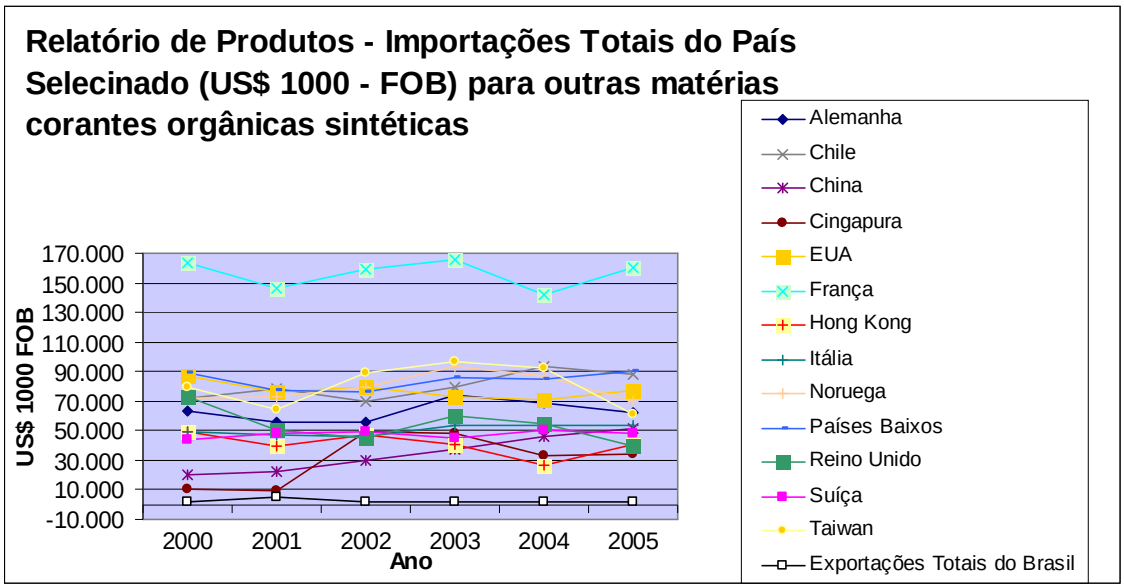


Figura 5.16 - Importações totais de "outras matérias corantes orgânicas sintéticas" (320419) pelos países selecionados.

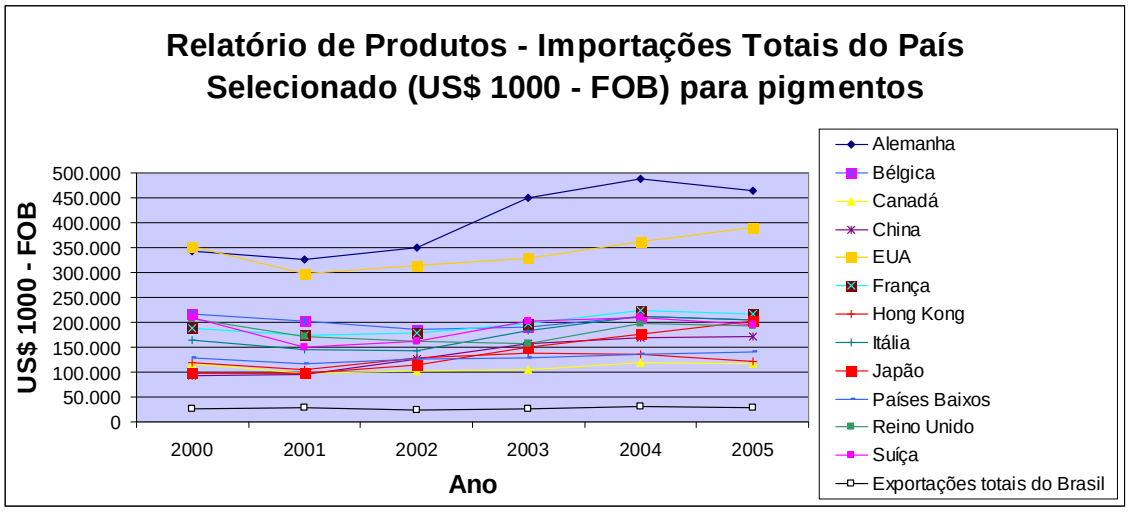


Figura 5.17 - Importações totais de pigmentos (320417) pelos países selecionados.

Deve-se observar que os valores de exportação do Brasil não possuem representação nem mesmo quando se refere aos valores de importação de um único país, o que mostra o quão inexplorado é esse mercado no Brasil, e o quão importante é se investir no mercado interno, a fim de procurar atender melhor este mercado diminuindo a necessidade de busca no mercado exterior, e talvez, se os preços forem competitivos, ampliar este foco de investimento visando a produção para o mercado externo.

O gráfico apresentado na Figura 5.18 mostra um resumo das informações apresentadas nas figuras de 5.10 a 5.17, e mostra o valor total importado pelos países de maior representatividade entre os anos de 2000 e 2005 nas diversas categorias de corantes. A partir dos dados apresentados pelo gráfico, percebe-se que, as quatro categorias de maior importância comercial são as de Pigmentos, Corantes orgânicos sintéticos e suas preparações, Outras matérias corantes e preparações e Corantes ácidos.

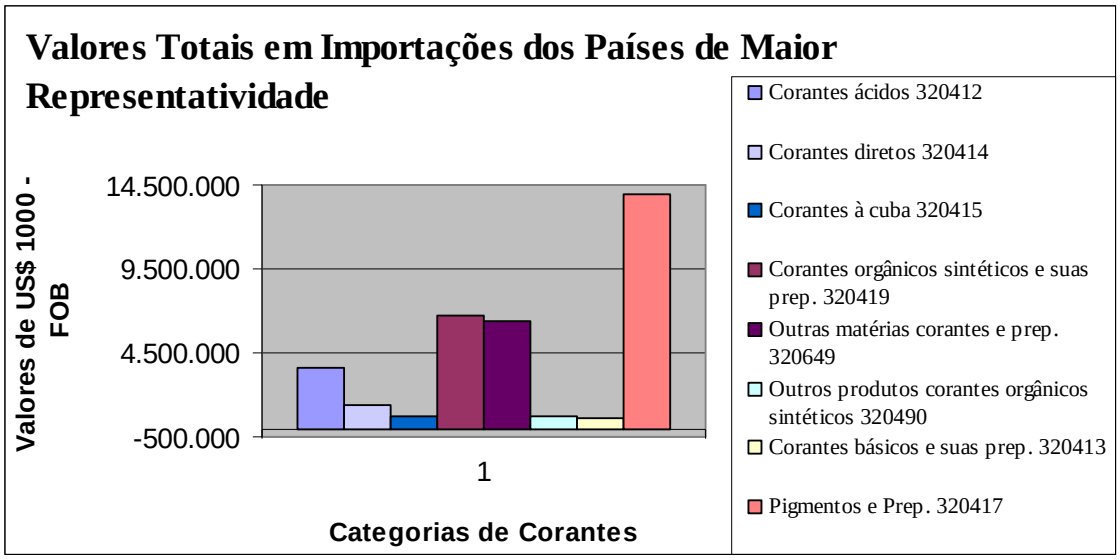


Figura 5.18 – Gráfico dos valores totais de importações dos países mais importantes.

Quando se faz uma análise conjunta dos gráficos de valores totais de importação do Brasil e de importações dos outros países, percebe-se que as categorias de "Pigmentos", "Corantes Ácidos", "Outras Matérias Corantes Orgânicas Sintéticas e Preparações" e "Outras Matérias Corantes e Preparações" são comuns como as de maior importância econômica, o que mostra uma possibilidade para investimentos nessas áreas, pois a partir do momento em que se tem a produção do bem a preços competitivos, a mesma pode ser voltada tanto para o mercado interno quanto externo.

Assim, se percebe que os dados apresentados pelos gráficos 5.1 a 5.8 (de importações brasileiras) apresentam valores bem inferiores em termos de escala quando comparados com os gráficos 5.10 a 5.17 (importação dos outros países), mesmo assim, os valores são bastante representativos para serem ignorados. O que mostra claramente a necessidade de investimento no setor da química fina e, por conseqüência, na produção de corantes.

Capítulo 6 - Parte Experimental

A parte experimental foi dividida em duas etapas: uma com os procedimentos experimentais descrevendo a rota de síntese e purificação e, uma segunda envolvendo a descrição das condições das análises de caracterização.

A rota de síntese dos corantes azóicos proposta foi dividida em quatro etapas importantes: a solubilização de ácido naftiônico, sua diazotação, a reação de acoplamento e separação e purificação dos produtos.

Para a realização de todos os experimentos e análises foram utilizados os reagentes descritos a seguir, provenientes dos fabricantes especificados e nos devidos graus de pureza relacionados:

- água mili-Q;
- clorofórmio PA, estabilizado com amileno (99,8%), éter etílico PA (99,8%), acetona (99,5%), álcool etílico (95%), ácido clorídrico (65,5%), Resorcina PA (99%), Nitrito de sódio (99%), Hidróxido de sódio PA (98%), β-naftol PA (99%), todos marca Vetec;
- Octilamina, marca MP MEDICALS;
- Ácido ortofosfórico 85%, Ácido naftiônico (98%), Sal sódico do ácido nafitiônico (≥ 98%), marca Merck
- α-naftol (≥ 98%) marca Fluka

Utilizando-se como base a metodologia em laboratório de síntese do alaranjado de metila, foram realizadas diversas reações utilizando o ácido naftiônico (sal sódico), também conhecido como ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico, como substância base a ser diazotizada e para o acoplamento, na primeira fase de testes, foram escolhidas as substâncias: β-naftol; α-naftol; 2,4-dinitrofenol; anilina; 2-nitrofenol; resorcinol; 1,3-dinitrobenzol; 1,4-dimetoxibenzeno; 1,2-fenildiamina; tolueno; 3-cloroanilina; clorobenzeno e aminofenol. Dentre todas as reações conduzidas, as que apresentaram melhores resultados, após recristalização foram: β-naftol, α-naftol e resorcinol, sendo, portanto escolhidas para os estudos subseqüentes.

6.1 - Procedimentos Experimentais

A figura 6.1 mostra de forma geral, o procedimento descrito pela reação escolhida como base para a síntese dos corantes. É importante ressaltar que os valores iniciais utilizados em cada etapa são baseados na reação original da síntese do alaranjado de metila.

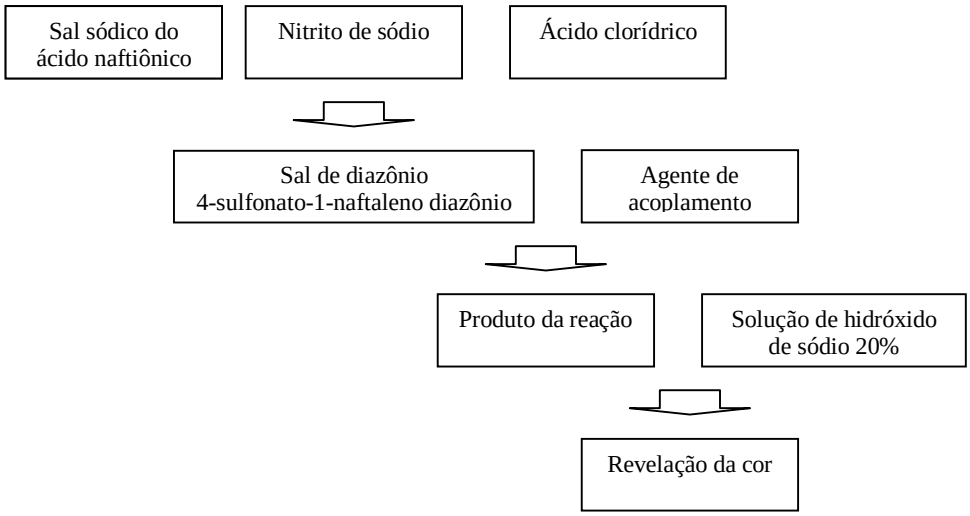


Figura 6.1 – Fluxograma geral da reação para a síntese de corantes.

6.1.1 - 1° ETAPA – Solubilização do ácido naftiônico

6.1.1.1 - Primeiro método

Em bécher de 250 mL colocar 7,5 g (0,03 mols) de sal sódico do ácido naftiônico e 100 mL de água. Misturar até total solubilização do sólido. Se necessário esfriar a solução até cerca de 15°C.

6.1.1.2 - Segundo método

Em bécher de 250 mL colocar 7,5 g (0,03 mols) de sal sódico do ácido naftiônico e 50 mL de água. Misturar até total solubilização do sólido. Se necessário esfriar a solução até cerca de 15°C.

6.1.1.3 - Terceiro método

Em bécher de 250 mL colocar 6,86 g (0,03 mols) de ácido naftiônico e 50 mL de água e acrescentar de forma lenta e com agitação solução de NaOH até pH em torno de 12,7. Misturar até total solubilização do sólido. Se necessário esfriar a solução até cerca de 15°C.

6.1.1.4 - Quarto método

Em bécher de 250 mL colocar 6,86 g (0,03 mols) de ácido naftiônico e 50 mL de água e acrescentar de forma lenta e com agitação solução de NaOH até pH em torno de 10. Misturar até total solubilização do sólido. Se necessário esfriar a solução até cerca de 15°C.

6.1.2 - 2° ETAPA – Diazotização do ácido naftiônico.

Misturar à parte 2,10 g (0,03 mols) de nitrito de sódio, 8 mL de água gelada. Adicionar esta mistura à uma solução preparada na 1° etapa. Verter a solução restante vagarosamente e, sob agitação, num bécher de 300 mL contendo 5,3 mL de HCl concentrado e 30 g de gelo picado.

Observar a temperatura garantindo que a mesma nunca exceda 10°C durante ou mesmo após toda a reação.

Proceder ao teste para verificar a presença de HNO_2 livre com papel de chumbo (II) acetato após 15 min. A verificação é feita a penas mergulhando uma tira de papel na amostra e ser testada e após alguns segundos, tem se o resultado, que deve ser comparado com a tabela de cores (+ ou -) oferecida pelo fabricante do teste.

OBSERVAÇÃO: O sal de diazônio deve ser preparado e utilizado imediatamente devido a sua instabilidade em temperaturas superiores à 10ºC.

6.1.3 - 3° ETAPA – Acoplamento da substância escolhida, ao ácido naftiônico diazotizado

6.1.3.1 - Substância: β-naftol

6.1.3.1.1 - Primeiro Método

Dissolver 4,40 g (0,03mols) de β-naftol em 70 mL de água destilada e gotejar lentamente , sob agitação, solução de NaOH 20%, até um pH aproximadamente entre 13-14, até que não se verifique mais a presença do precipitado, é importante que esta solubilização seja feita no escuro, pois o β-naftol escurece na presença de luz, para isso o processo foi realizado com o becher coberto por papel laminado. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada.

6.1.3.1.2 - Segundo Método

Dissolver 4,40 g (0,03mols) de β-naftol em 55 mL de água destilada e aproximadamente 16 mL de solução de NaOH 20% (pH 12,5) e misturar até que não se veja mais precipitado, é importante que esta solubilização seja feita no escuro, pois o β-naftol escurece na presença de luz. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada.

6.1.3.2 - Substância: α-naftol

6.1.3.2.1 - Primeiro Método

Dissolver 4,40 g (0,03mols) de α-naftol em 220 mL de água destilada e gotejar lentamente, sob agitação, solução de NaOH 20%, até um pH aproximadamente entre 13-14, até que não se veja mais precipitado, é importante que esta solubilização seja feita no escuro, pois o α-naftol escurece na presença de luz. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada.

6.1.3.2.2 - Segundo Método

Dissolver 4,40 g (0,03mols) de α-naftol em 45 mL de água destilada e gotejar lentamente, sob agitação, solução de NaOH 10%, até um pH aproximadamente 12,5, até que não se veja mais precipitado, é importante que esta solubilização seja feita no escuro, pois o α-naftol escurece na presença de luz. Adicionar esta solução, com

agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada. Mais uma vez não foi necessária a adição da soda nesta fase já que a solução adquire cor no momento do acoplamento.

6.1.3.2.3 - Terceiro Método

Nesse caso um controle maior da temperatura foi proposto, reduzindo-se a temperatura máxima para 5°C, durante toda a reação. Para a solubilização e acoplamento dissolveu-se 4,4 g (0,03mols) de α-naftol em 45 mL de água destilada e a quantidade de solução de NaOH 10% necessária à solubilização do α-naftol (pH em torno de 12,5), é importante que esta solubilização seja feita no escuro, pois o β-naftol escurece na presença de luz. Misturar até que não se veja mais precipitado. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada.

6.1.3.3 - Substância: Resorcina

6.1.3.3.1 - Primeiro Método

Dissolver 3,33 g (0,03mols) de resorcinol em 25 mL de água destilada e misturar até que não se veja mais precipitado. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada. Deixar a mistura em repouso por 10 min. Adicionar 18 mL de solução de NaOH 20%, para que assim se faça a visualização da cor da solução.

6.1.3.3.2 - Segundo Método

Dissolver 3,33 g (0,03mols) de resorcinol em 10 mL de água destilada e misturar até que não se veja mais precipitado. Adicionar esta solução, com agitação vagarosa, sobre a solução diazotizada. Deixar a mistura em repouso por 10 min. Adicionar 1,6 mL de solução de NaOH 20%, para que assim se faça a visualização da cor da solução.

6.1.4 - Etapas de Purificação

Para todas as amostras foram feitas purificações envolvendo lavagens e filtrações consecutivas com clorofórmio, éter, álcool etílico e acetona, nesta ordem, para que assim se pudessem separar as diferentes frações da amostra (reagentes não reagidos e subprodutos), conforme apresentado na figura 6.2. Os solventes foram escolhidos de acordo com as características de solubilidade dos reagentes.

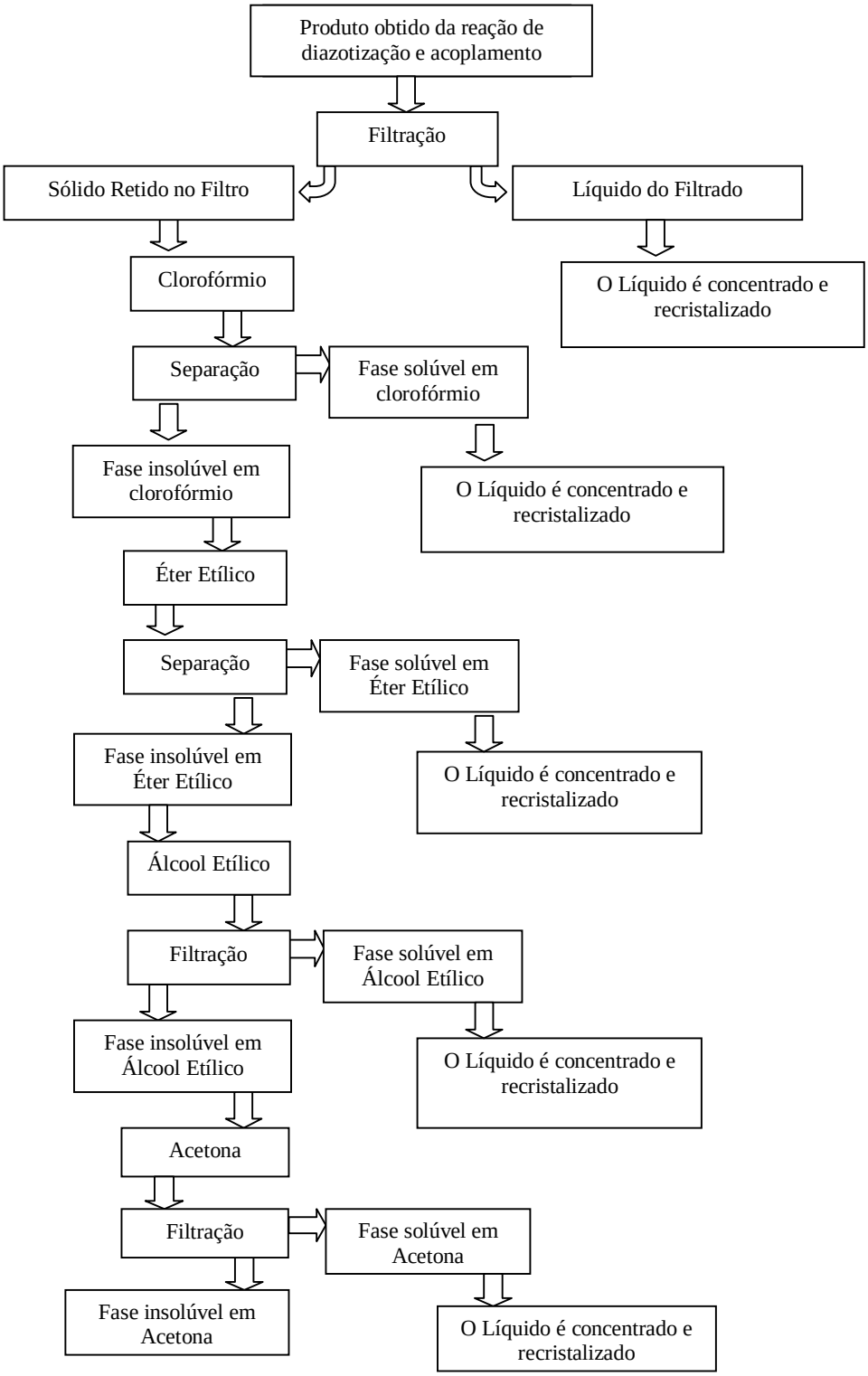


Figura 6.2 – Fluxograma de purificação

6.2 – Procedimentos das Análises de Caracterização

6.2.1 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As amostras foram preparadas na concentração de 0,5 mg de amostra em 5 mL de solução (70:30 v/v) água-acetonitrila.

Foi utilizada coluna Chromspher de 5 µm ODS-2 de 25 cm x 0,46 cm com uma carga de carbono de 12% (0,5 mmol/g) em cromatógrafo Varian (detector Prostar 325, bomba Prostar Dynamax, injetor Prostar 410).

A fase móvel (eluente) consistiu em uma solução de água-acetonitrila (70:30, v/v) e 5,0 mM de solução de octilamina, levada a pH 6,4 com ácido ortofosfórico.

A temperatura da coluna foi mantida constante a 25°C, com uma taxa de fluxo de 1mL/min. (Gennaro, *et al*, 1997).

O sistema cromatográfico foi condicionado se passando o eluente pela coluna até se estabilizar o sinal da linha de base. Foi usado um detector de UV/Visível nos comprimentos de onda de 225nm e 450nm, valores estes baseados em pré-experimentos realizados neste mesmo trabalho, sendo que estes resultados constam da dissertação.

6.2.2 – Infravermelho (IV)

As amostras foram preparadas suportadas em KBr (1% de amostra), sendo maceradas em almofariz e pistilo de ágata e prensadas em um prensador mecânico CARVER modelo 4350.L, sob pressão de 7 toneladas.

O aparelho empregado na análise de infravermelho foi um Espectrômetro FT-IR modelo Nicolet 6700 da Thermo Eletron Corporation, com o programa de leitura de dados chamado OMNIC IR Interpretation, também da Thermo.

Para leitura, foi empregado o acessório Transmission E.S.P., com 64 scans, resolução 4, em formato de percentual de transmitância, tendo sido feito um background inicial a cada medição.

6.2.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Todas as amostras foram pesadas em 30 mg e dissolvidas usando DMSO-d_6 como solvente.

Tanto para o RMN de ^{1}H quanto para o RMN de ^{13}C, as amostras foram analisadas em Espectrômetro VARIAN UNITY- 300.

Capítulo 7 – Resultados e Discussões dos Experimentos

Depois de definida a classe de corantes a ser estudada, com base na análise mercadológica apresentada no capítulo 5, foi definida a rota de síntese e o tipo de esqueleto básico dos produtos.

A classe escolhida foi a de corantes ácidos, por ser a segunda mais importante economicamente devido a seus valores de importação e exportação, e por envolver produtos de aplicações diversas, dentre as quais, o uso em alimentos.

Realizaram-se os experimentos com as diferentes substâncias de acoplamento, em suas respectivas condições, para então, se caracterizar os produtos obtidos, através das análises descritas no capítulo 6.

Este capítulo será subdividido, seguindo a seqüência apresentada na parte experimental, explicando as mudanças ocorridas ao longo de cada etapa, e as particularidades de cada reação e ao final uma proposta de uso em alimentos, mediante similaridade de suas estruturas com as de corantes comerciais.

7.1 – Solubilização do ácido naftiônico.

No primeiro método de solubilização do ácido naftiônico (etapa 6.1.1.1), foi utilizado o sal sódico desta espécie como a substância a ser diazotizada. Como o meio reacional é aquoso e como se trata de um sal de fácil solubilização, esta foi feita apenas se utilizando água (100 mL).

Ao fim da reação foi possível identificar uma falha no processo, já que as etapas de purificação e recristalização até a secagem do produto eram dificultadas pelo grande volume de água. Para minimizar este problema, propôs-se uma modificação neste método, com a redução da quantidade de água de solubilização do ácido naftiônico para 50 mL (etapa 6.1.1.2). É importante se observar que a redução na quantidade de água foi o suficiente para solubilizar sem acarretar o impedimento da ocorrência da reação.

Devido às várias repetições para ajuste de processo, a matéria prima principal inicialmente adquirida em forma de sal sódico do ácido naftiônico acabou e, pela dificuldade e demora para uma nova compra, já que o produto é importado e leva em média três meses para a entrega, resolveu-se utilizar uma alternativa de mais fácil

acesso para o momento, o ácido naftiônico em sua forma ácida, métodos 6.1.1.3 e 6.1.1.4.

Esta mudança acarretou uma diferença para o método de solubilização desta substância, sendo necessária transformar a forma ácida pouco solúvel em água, em sal sódico, pela adição de uma solução de hidróxido de sódio o que interferiu no pH do meio nesta etapa para um pH final de 12,7 (método 6.1.1.3).

Após avaliação crítica do processo anterior, tendo em vista que a reação de diazotização é feita em meio ácido, observou-se que o pH do meio reacional estava sendo alterado por essa nova metodologia de solubilização, sendo o ácido adicionado na diazotação perdido, em parte, reagido com o excesso de base agora existente, sugeriu-se, então, uma redução na quantidade de soda utilizada na transformação do sal, visto que esta poderia interferir no meio. Desta forma, controlando-se melhor o processo de solubilização da substância, conseguiu-se um pH final de 10 (método 6.1.1.4).

7.2 – Diazotização do ácido naftiônico

Nesta parte da reação não foi feita nenhuma alteração na proposta inicial, sendo realizada da mesma forma para todas as repetições da reação. O grande cuidado a ser tomado nesta etapa se restringe ao fato da garantia de manutenção da temperatura abaixo de 10ºC, para evitar a degradação do sal de diazônio formado. É importante observar que as chances de decomposição do sal de diazônio diminuem com a redução da temperatura de 10ºC para 5ºC, garantindo assim um produto mais puro. Nesta parte do processo o ácido naftiônico já solubilizado, é acrescido de nitrito de sódio e vertido sobre um meio ácido gelado, a reação deve ser feita em banho de gelo, pois a temperatura não deve em momento algum se elevar além de 10ºC, pois como o sal de diazônio é muito instável e poderia se decompor em outras sustâncias, sendo uma delas o ácido 4-hidroxi-1-naftalenosulfônico, que apesar de também ser conhecido intermediário de reação, não é de interesse neste processo.

7.3 – Acoplamento da substância escolhida ao ácido naftiônico diazotizado.

A primeira tarefa a ser conduzida nesta reação de acoplamento foi avaliar criticamente a característica de cada um dos produtos utilizados no meio reacional e

com isso garantir que os reagentes pudessem estar totalmente homogêneos e solúveis no meio aquoso.

7.3.1 - Substância: β-naftol

7.3.1.1 – Primeiro método.

O β-naftol, apresenta características bastante peculiares: primeiro deve ser mantido ao abrigo da luz (becher coberto com papel laminado), pois degrada quando exposto a mesma; segundo, por apresentar características ácidas, precisa ser transformado em sal, para facilitar a solubilização no meio, sendo utilizado para isso, solução de hidróxido de sódio.

Esta solução é vertida vagarosamente sobre a solução diazotizada procurando manter a temperatura reacional abaixo de 10ºC.

No procedimento normal, após essa etapa, é necessário acrescentar uma solução de soda 20%, para a revelação da cor, porém como a substância a ser acoplada já possui um pH alcalino (pH de aproximadamente 14), o aparecimento da cor ocorre no momento do acoplamento.

7.3.1.2 – Segundo método.

Uma nova proposta de solubilização do β-naftol foi feita, sendo agora reduzidas as quantidades de água e de soda e, por conseqüência, do pH do meio reacional para 12,5.

Foi observado que, mesmo com a redução do pH, não foi necessária a adição de soda para a revelação da cor

7.3.2 – Substância: α-naftol

7.3.2.1 – Primeiro método

O α-naftol por apresentar características similares ao β-naftol foi tratado pelo mesmo procedimento descrito anteriormente.

7.3.2.2 – Segundo método

Seguindo o mesmo raciocínio anterior, uma nova proposta de solubilização do α-naftol foi feita, sendo agora reduzidas as quantidades de água e de soda e, por conseqüência, do pH (12,5) e não sendo necessária a adição de soda para a revelação da cor.

7.3.2.3 – Terceiro método

O mesmo procedimento realizado anteriormente foi realizado neste método, sendo que um maior controle da temperatura é proposto, neste caso, temperaturas abaixo de 5ºC, a fim de diminuir a quantidade de impurezas presentes no produto.

Um teste foi realizado nesta etapa, com a sulfonação de uma parte da amostra.

7.3.3 - Substância: Resorcina

7.3.3.1 - Primeiro Método

Especificamente no caso da resorcina, a solubilização é um procedimento bastante simples, já que esta substância é solúvel em água.

Neste caso, então, após o acoplamento, se torna necessário o uso da solução de hidróxido de sódio para a revelação da cor.

7.3.3.2 - Segundo Método

Neste método procurou-se avaliar a possibilidade de redução da quantidade de água no meio reacional.

7.4 – Resultados das Análises de caracterização dos produtos

Os primeiros resultados de caracterização são referentes aos reagentes utilizados, como forma de identificação posterior da presença ou não dos mesmos nos produtos analisados.

A primeira substância a ser caracterizada foi o ácido naftiônico (Figura 7.1). As análises utilizadas na caracterização são IV e cromatografia.

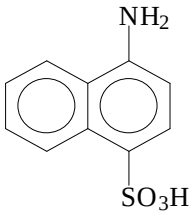


Figura 7.1 – Ácido naftiônico

As análises feitas para o ácido naftiônico incluem análise de IV (Figura 7.2) e HPLC (Figura 7.3).

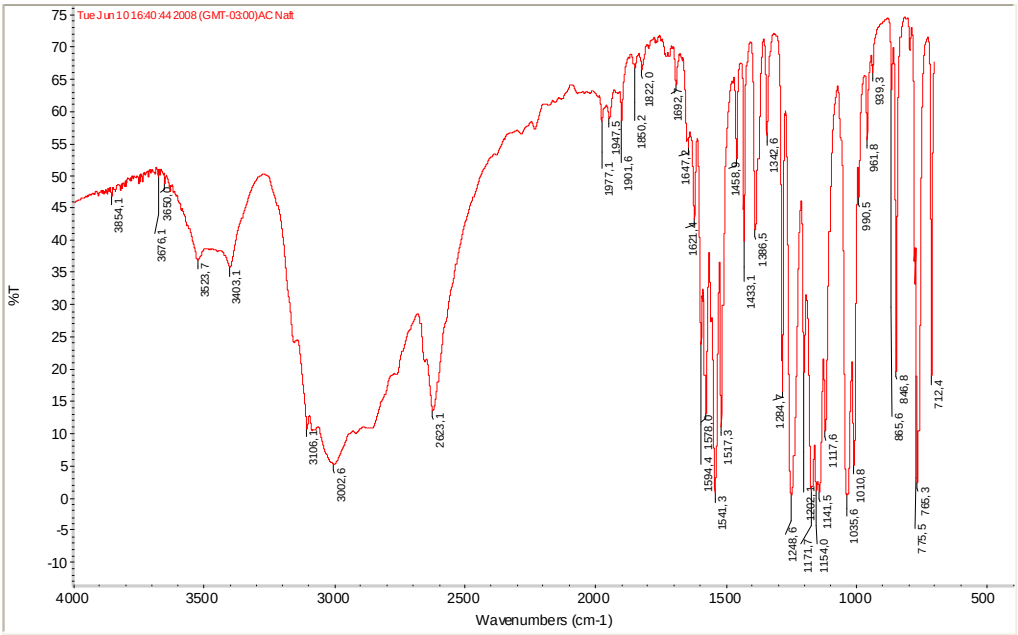


Figura 7.2 – Espectro de IV do ácido naftiônico em pastilha de KBr

A análise dos picos principais do IV do ácido naftiônico está descrita na Tabela 7.1, confirmando a presença dos grupamentos esperados.

Tabela 7.1 – Análise dos picos do IV do ácido naftiônico em pastilha de KBr

Análise de grupamento	Valor do comprimento de onda (cm^{-1})
ν N – H amina primaria	3403,1
δ N – H	1621,4
ν = C – H	3106,1 3002,8
ν C = C	1594,4 1578,0 1517,5 1458,9
ν C – N amina primaria	1284,7
ν S = O de ácido SO_3H	1248,8
δ C – H no plano de aromático δ C – H no plano aromático 1,4-dissubstituído	1202,1 1171,7 1154,0
δ C – H fora do plano de aromático δ C – H fora do plano aromático 1,4- dissubstituído	846,8

Na Figura 7.3 observa-se no HPLC do ácido naftiônico um único pico em aproximadamente 5 minutos, confirmando a pureza do reagente utilizado. Resultado este feito em duas medidas previamente determinadas por análises inicias utilizando detector de UV.

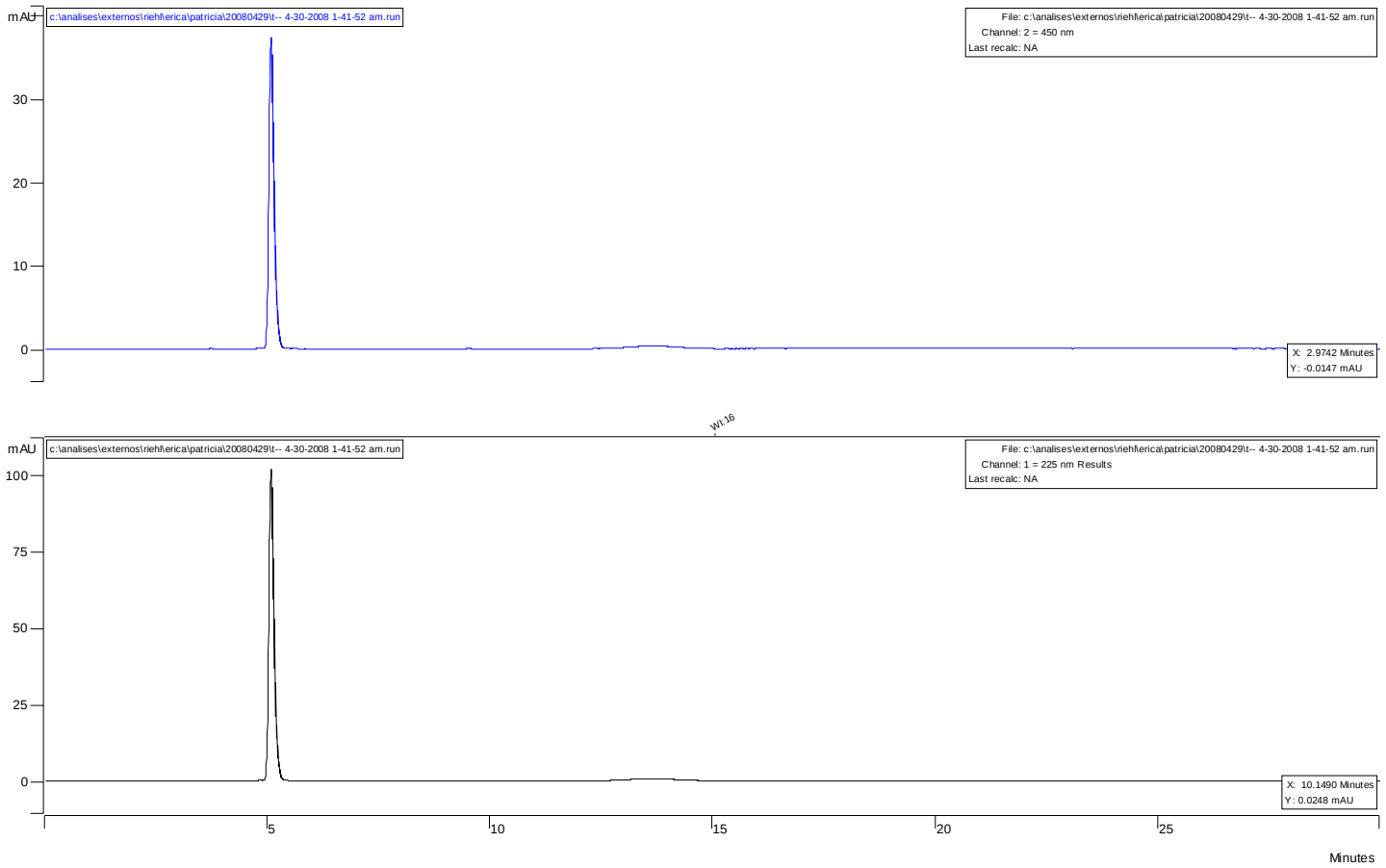
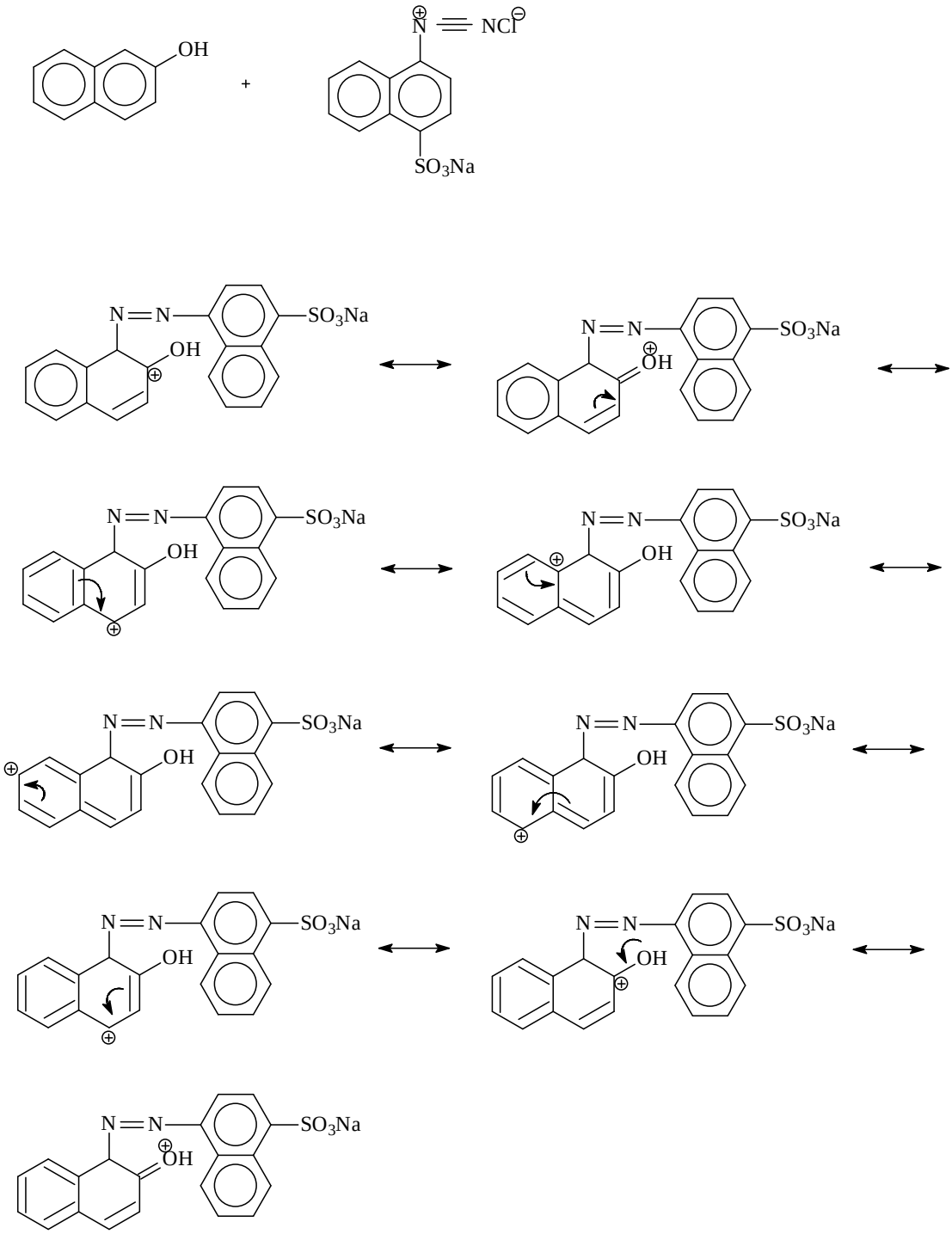


Figura 7.3 – Cromatograma do ácido naftiônico em 450nm e 225nm

Os demais reagentes só foram analisados em termos de cromatografia líquida visto serem substâncias comuns e com seus espectros amplamente divulgados na literatura. Seus respectivos picos serão mostrados nas Figuras apresentadas no anexo B.

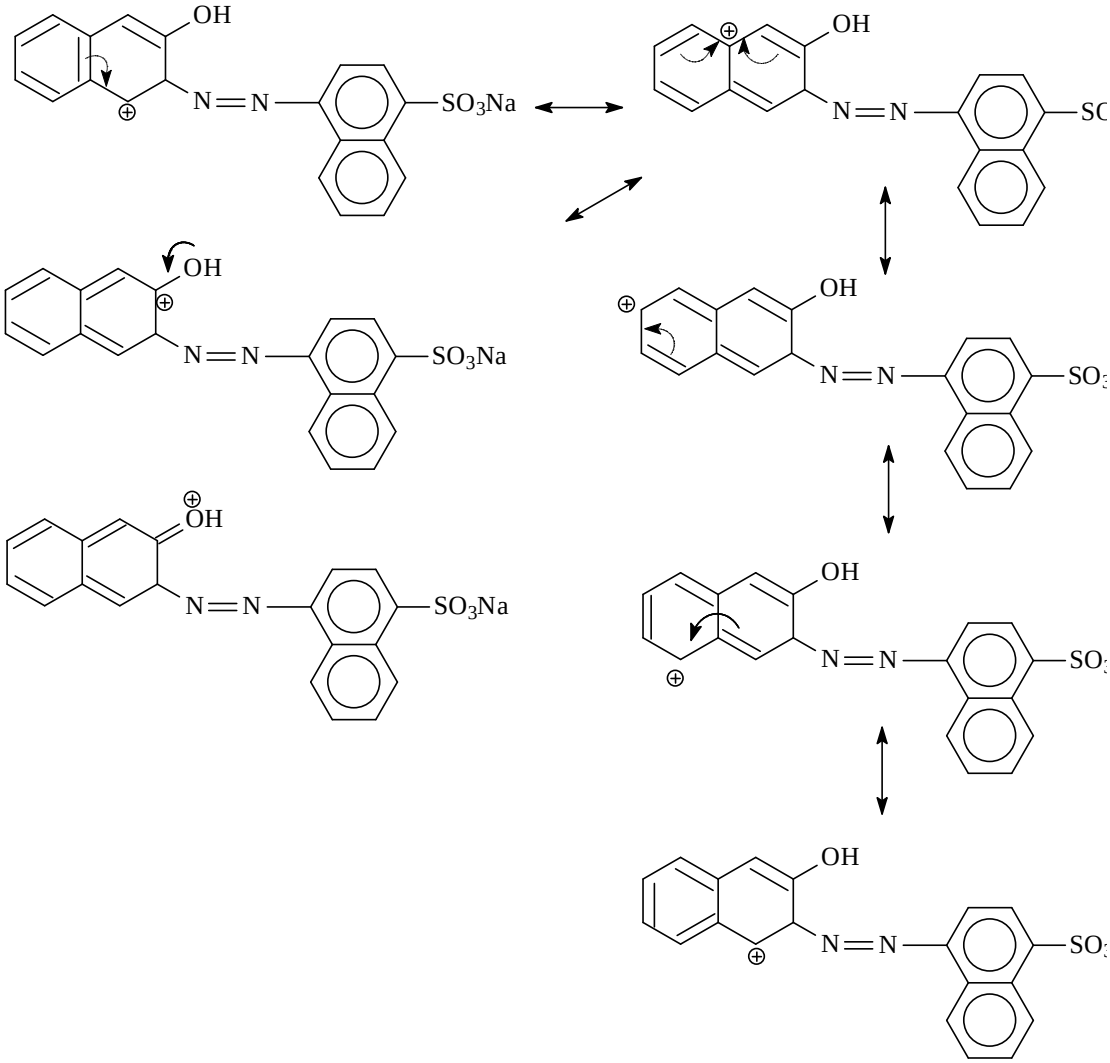
7.4.1 – Produto de Reação com o β–naftol

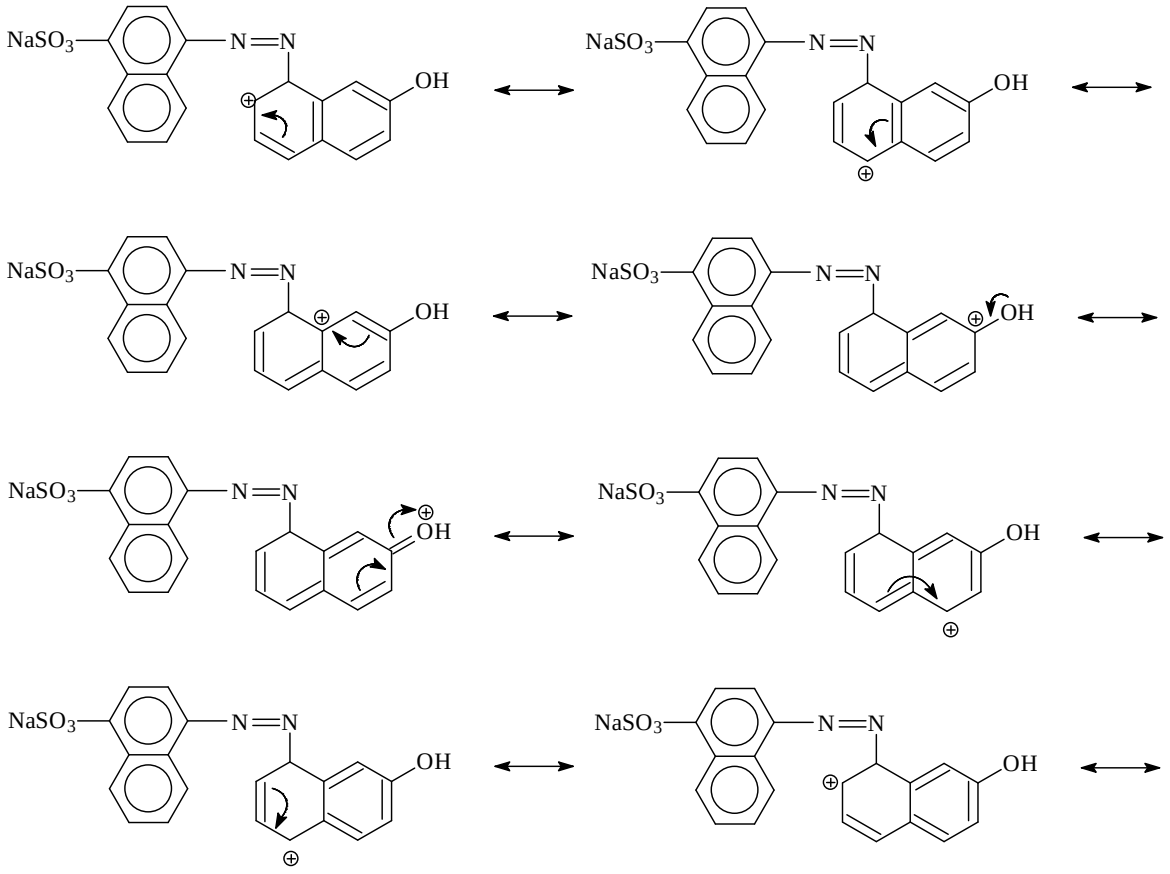
Na Figura 7.4 estão representadas as estruturas de ressonância mais prováveis de ocorrerem segundo a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o β-naftol, sendo ressaltada a estrutura de maior probabilidade, aquela que apresenta a maior quantidade de estruturas de ressonância.



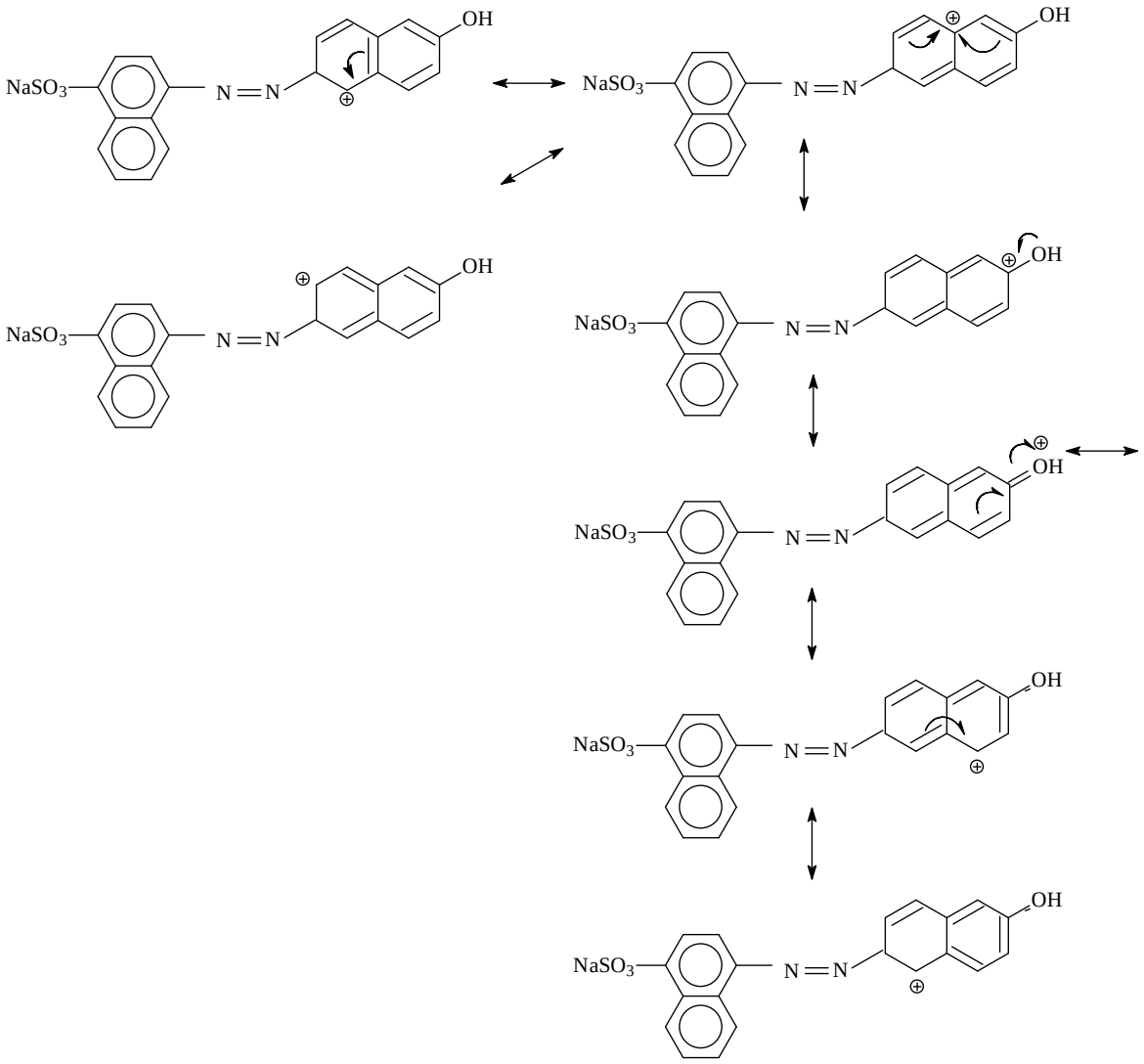
RESSONÂNCIA 1

RESSONÂNCIA 2





RESSONÂNCIA 3



RESSONÂNCIA 4

Figura 7.4 – Estruturas ressonantes para a reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol

Dentre as possíveis estruturas apresentadas a que possui maior probabilidade de ser formada é a apresentada a seguir, já que esta é a que apresenta um maior número de ressonâncias, logo a de maior estabilidade.

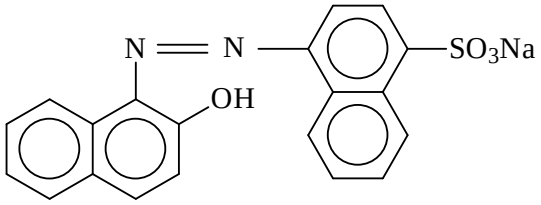


Figura 7.5 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol

Para a caracterização desta reação, a primeira tarefa foi proceder a uma separação e purificação dos produtos obtidos. Após estas, os produtos foram analisados por HPLC (Figuras 7.6 a 7.10) sabendo-se que o pico do reagente ácido naftiônico aparece em 5 minutos, o do β-naftol em 31 minutos HPLC (no anexo B) e o pico do produto esperado em ±4 minutos.

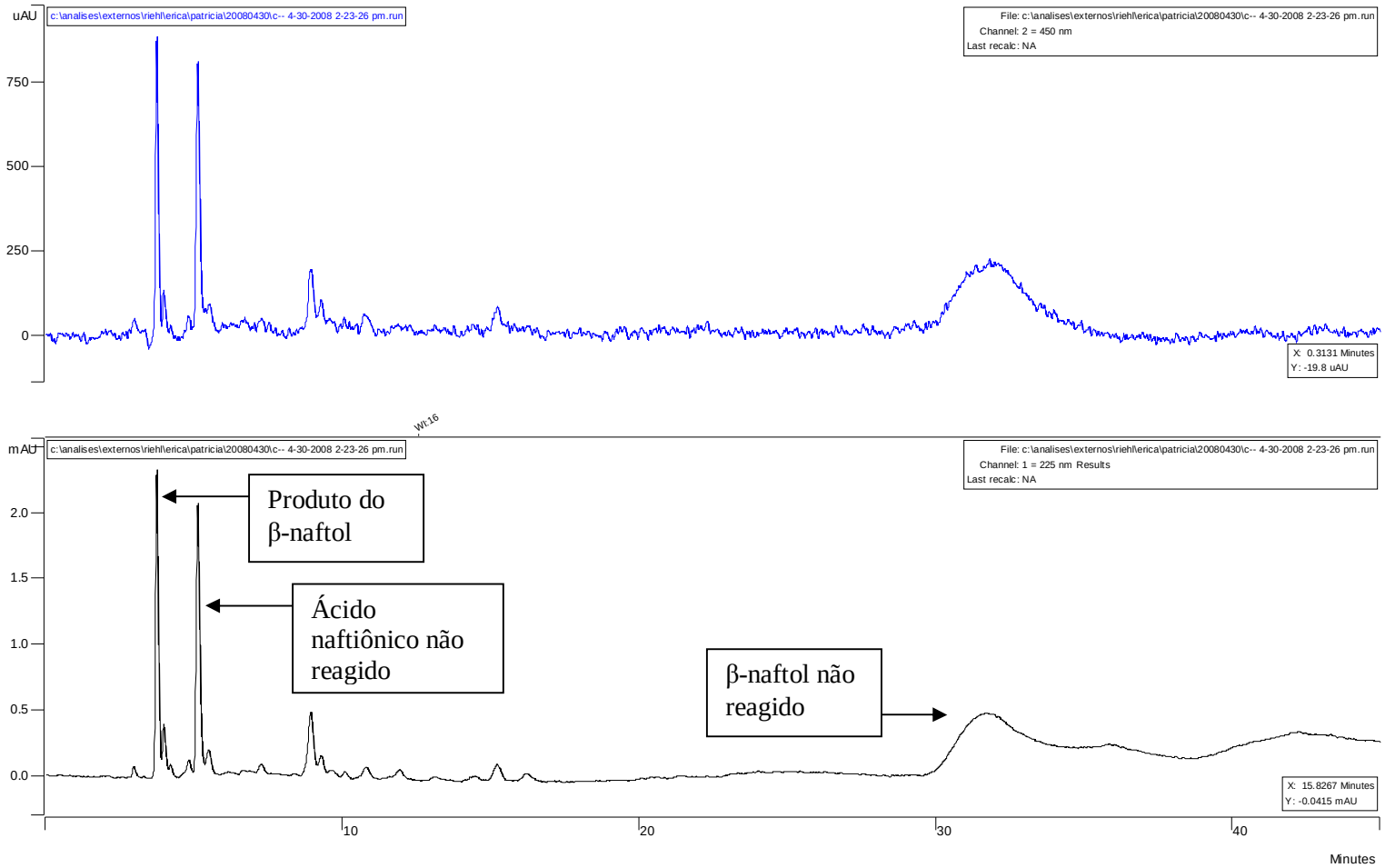


Figura 7.6 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – fase líquida da amostra.

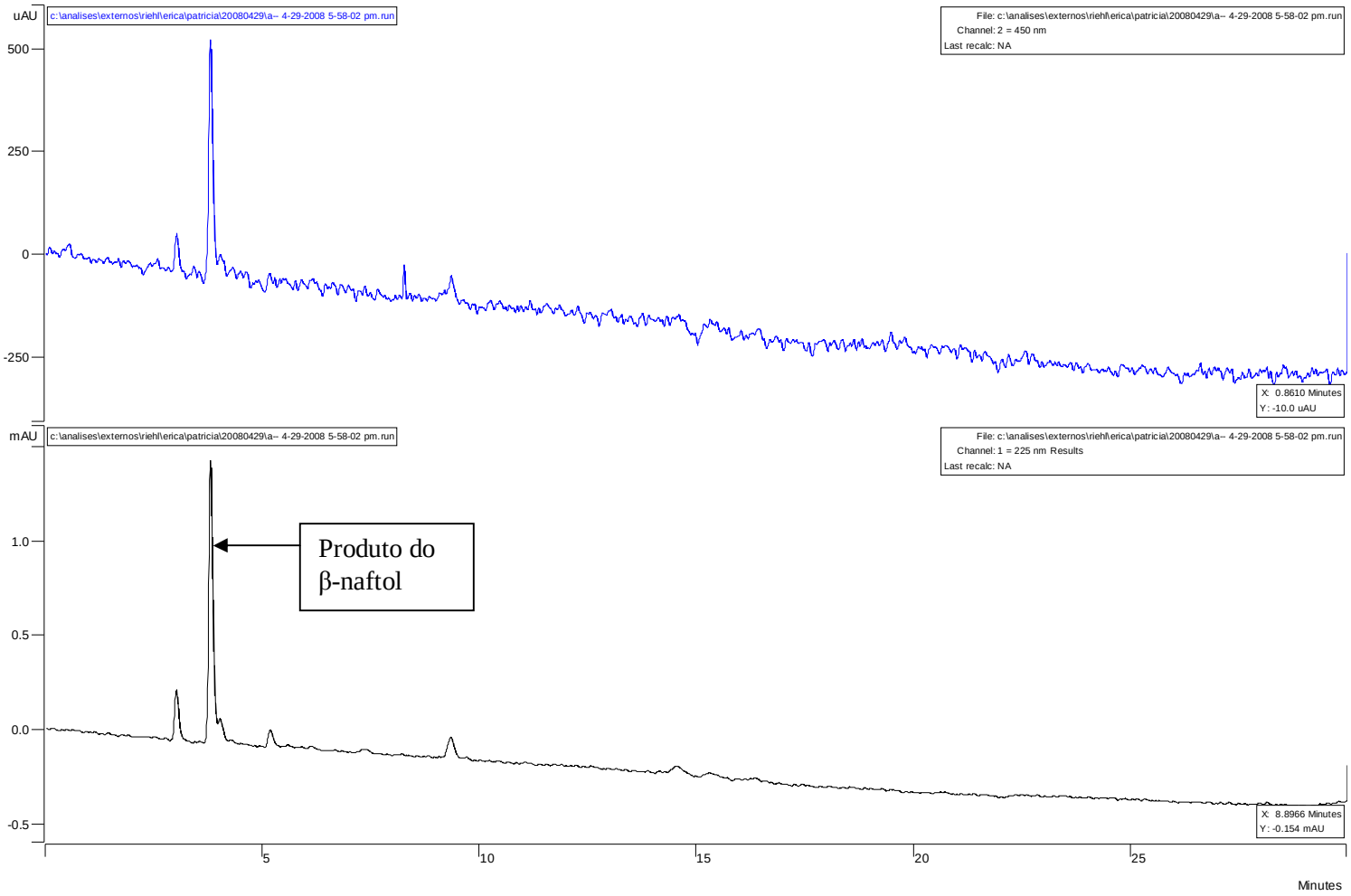


Figura 7.7 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona.

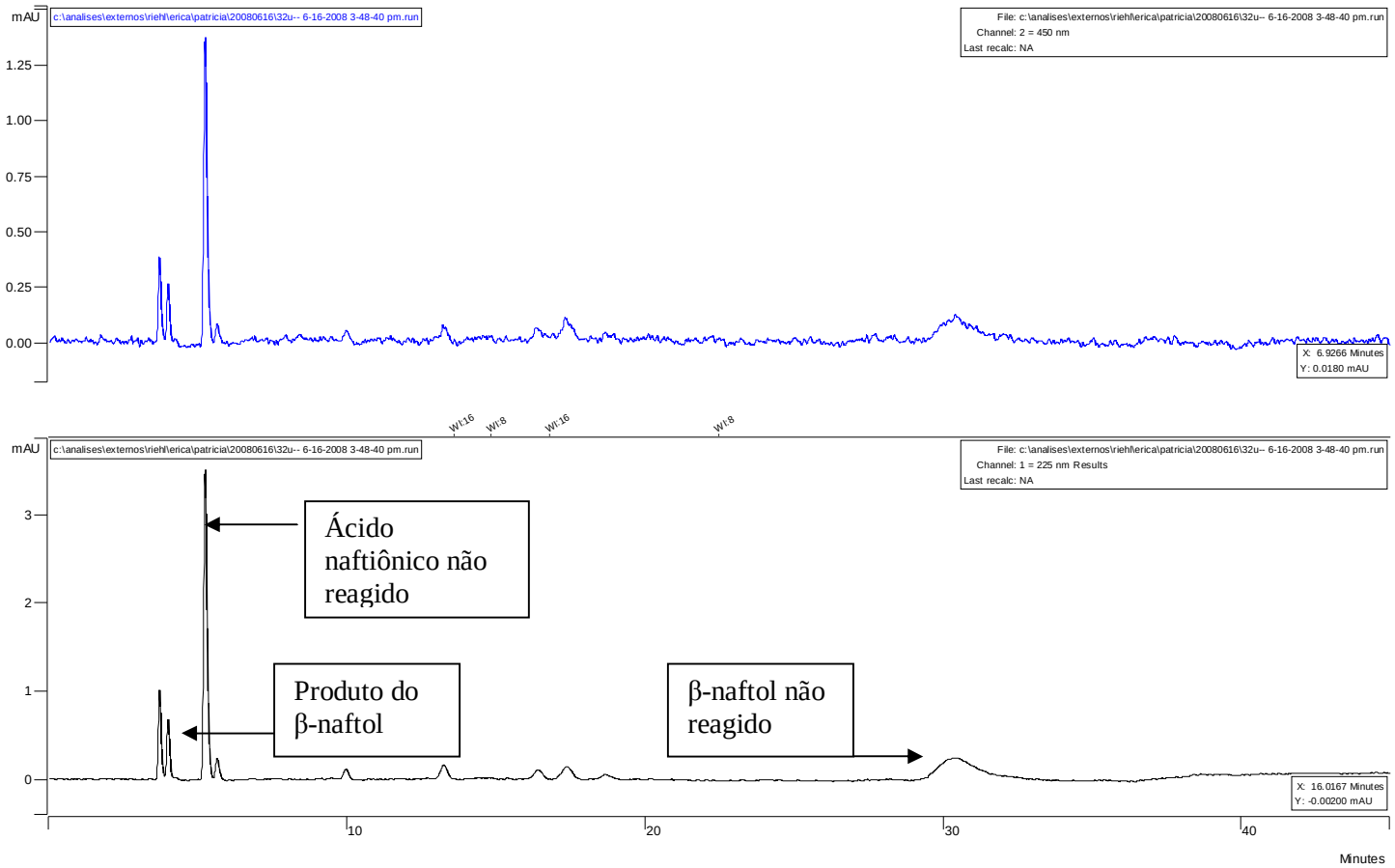


Figura 7.8 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 4 de solubilização e 2 de acoplamento – recristalização com acetona

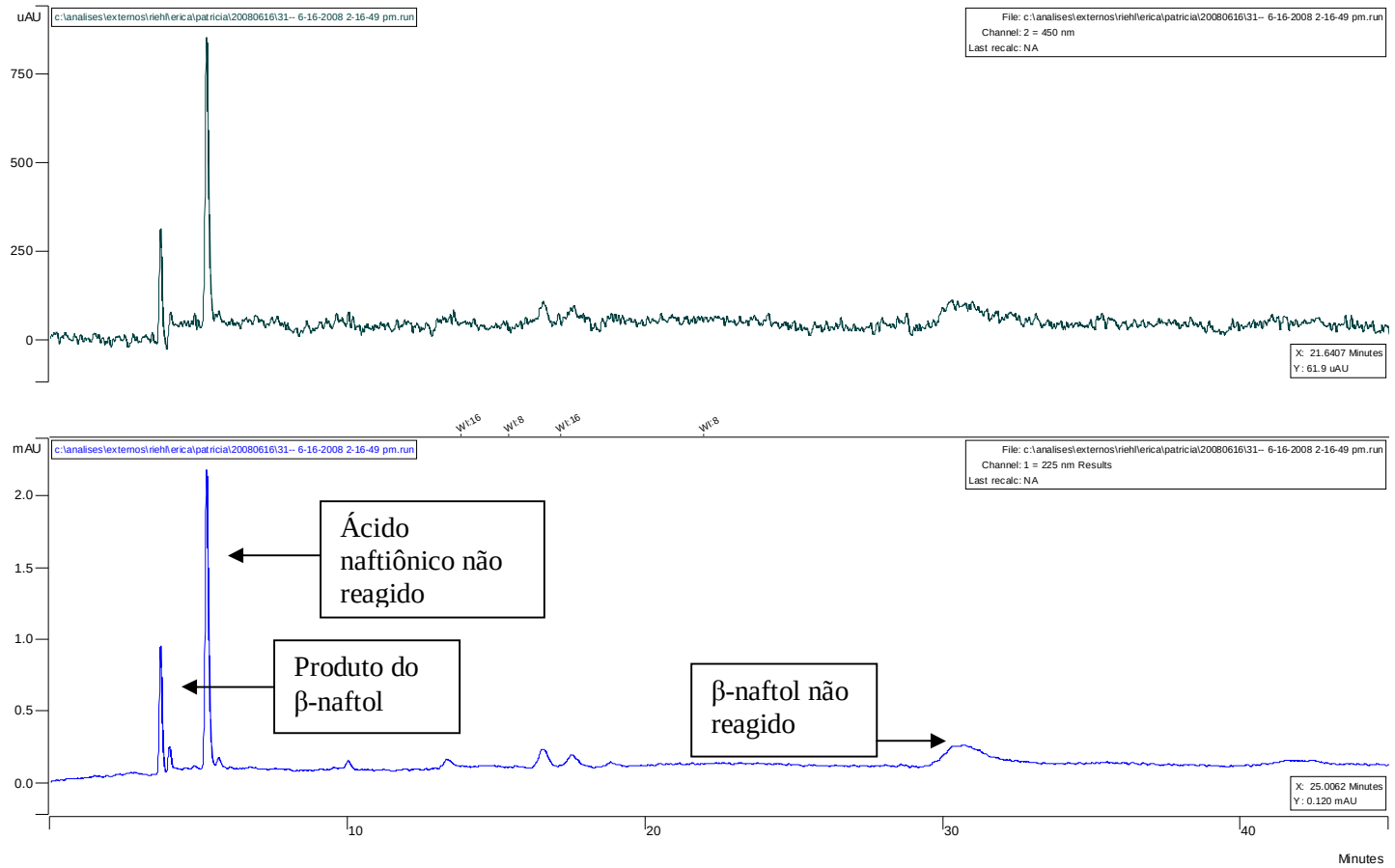


Figura 7.9 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 4 de solubilização e 2 de acoplamento – recristalização com álcool

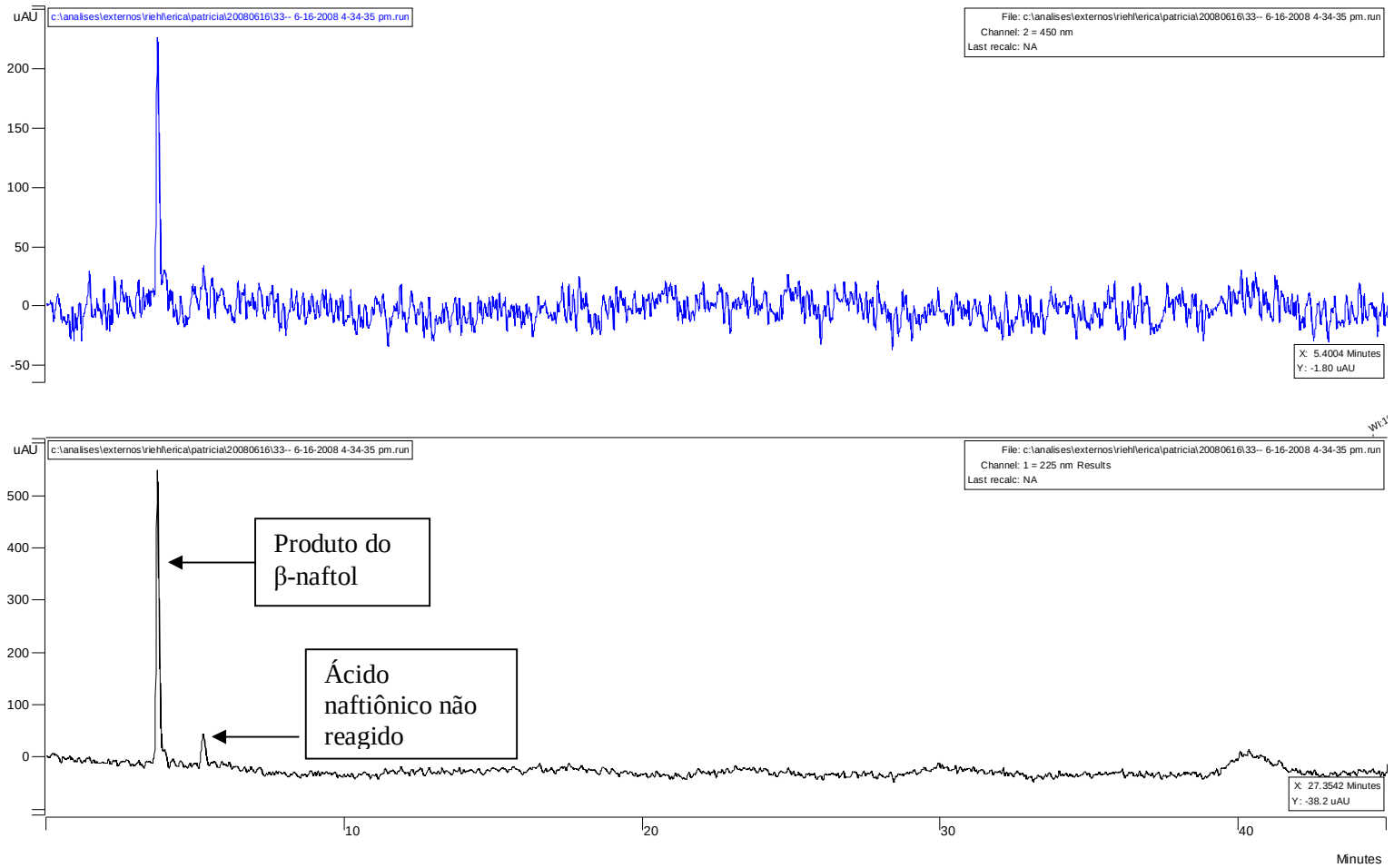


Figura 7.10 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 4 de solubilização e 2 de acoplamento – sólido retido na filtração com acetona.

Pode-se observar que devido ao número grande de opções de produtos de reação (pelo menos 4 opções mais prováveis), o cromatograma apresenta um número de picos maior com intensidades mais reduzidas, mas confirmando que subprodutos podem estar presentes.

O cromatograma com maior grau de pureza para o produto sugerido foi o apresentado na Figura 7.7 e por isso foi utilizado para as análises de IV e RMN.

Na Figura 7.11 está apresentado o IV do produto sugerido como mais estável (mais provável), entre a reação do sal do ácido naftiônico e o β-naftol, com o resumo de sua análise na Tabela 7.2.

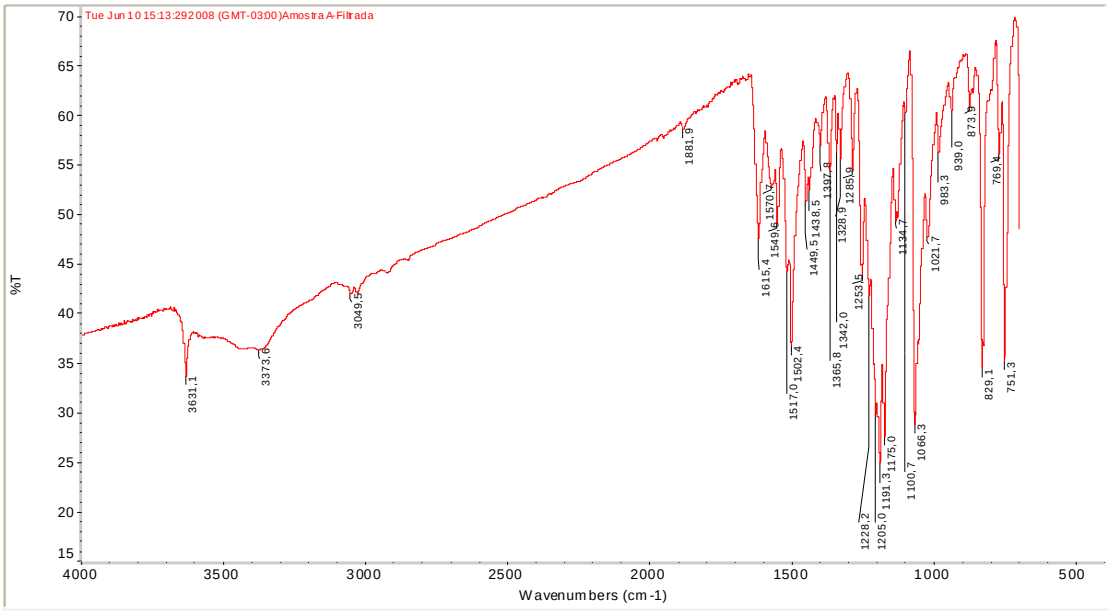


Figura 7.11 – Espectro de IV do produto da reação entre o sal do ácido naftiônico com o β-naftol, pelos métodos 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona, feito em pastilha de KBr.

Tabela 7.2 – Análise dos picos do IV do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol pelos métodos 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona, em pastilha de KBr

Análise de grupamento	Valor do comprimento de onda (cm^{-1})
ν O – H fenol	3373,8
ν N = N	1615,4
ν C = C	1570,7 1549,6 1449,5
δ C – H no plano de aromático ν S = O de ácido SO_3H δ C – H no plano aromático 1,2- dissubstituído	1191,3
δ C – H fora do plano de aromático δ C – H fora do plano aromático 1,2-dissubstituído	829,1 939,0 1021,07 1134,7
ν C – O fenol δ O – H no plano	1365,8 1253,5
δ C – H no plano e fora do plano - aromático 1,4-dissubstituído	1100,7 1228,2

Pela análise do IV são observados grupamentos que podem ser encontrados no produto sugerido pela Figura 7.5.

Para a confirmação do produto necessita-se de análises que auxiliem na identificação de parâmetros moleculares como o RMN de ^{1}H e ^{13}C apresentados nas Figuras 7.12 e 7.14 e com seus resultados analisados nas Tabelas 7.3 e 7.4.

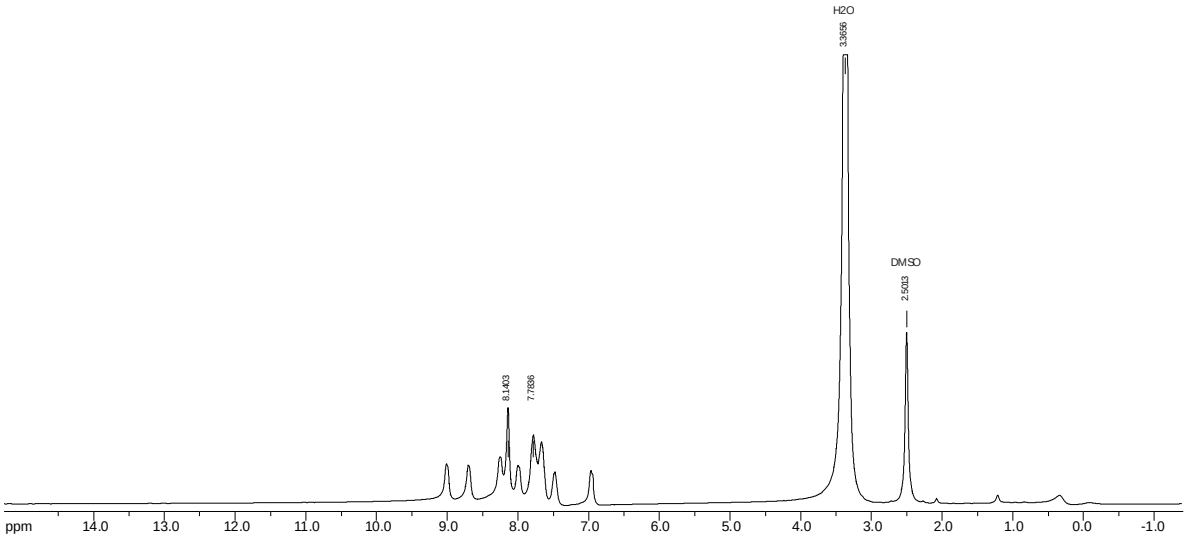


Figura 7.12 – Espectro de RMN de ^{1}H do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona

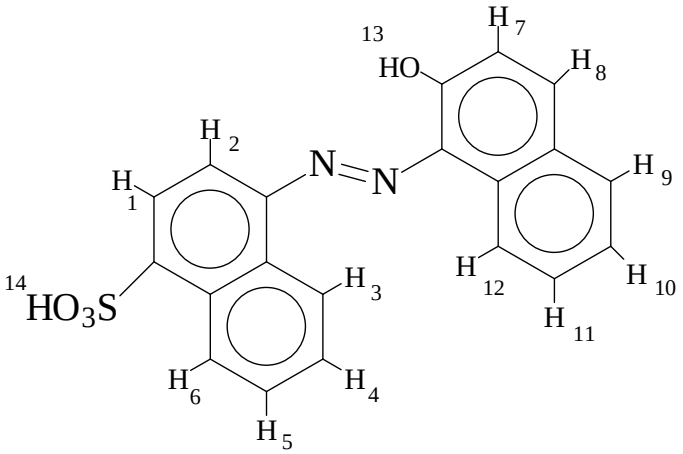


Figura 7.13 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol com os prótons numerados para a identificação dos valores de RMN.

Tabela 7.3 – Análise dos picos do RMN de ^{1}H do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol

Nº DO HIDROGÊNIO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
13	9,83	9,01
6	8,80	8,98
2	8,27	8,70
3	8,21	8,23
1	8,19	8,14
12	8,07	8,00
8	8,03	7,97
9	7,63	7,78
4	7,51	7,73
11	7,49	7,69
5	7,38	7,61
10	7,35	7,44
7	7,15	6,97

A Tabela 7.3 apresenta uma coluna com valores simulados que foram obtidos através de inserção da molécula no programa Spinworks que simula os valores esperados para RMN.

A comparação entre os valores simulados e observados foi feita diretamente com o espectro dentro do RMN e são bastante coerentes, as diferenças existentes, possivelmente, são decorrentes da influência associada dos grupos presentes e/ou a presença de isômeros. Muitos picos não aparecem no espectro original devido o mesmo ter sido tratado em outro programa (coreldraw) para impressão por problemas específicos do local no qual foram feitas as análises.

O hidrogênio do ácido sulfônico possivelmente não foi detectado, pois este grupamento deve estar na forma de sal sódico devido o pH do meio estar muito básico. O hidrogênio da hidroxila ainda apareceu, mesmo sendo um grupamento ácido, por ser mais fraco que o anterior.

Os hidrogênios ligados a grupos retiradores de elétrons se apresentaram em campo mais alto, enquanto os próximos a grupos doadores aparecem em campo mais baixo. Fatos coerentes com os valores obtidos, sendo mais intensa esta influência, por exemplo, quanto mais próximo do grupamento sulfônico este hidrogênio estiver, visto que este grupo é fortemente retirador de elétrons.

Alguns hidrogênios estão com valores muito próximos e podem ter sua análise questionada, sendo necessárias técnicas mais específicas de RMN para confirmar seus valores. A definição deles foi feita considerando-se, portanto, os valores conseguidos na simulação pela credibilidade que estes programas têm.

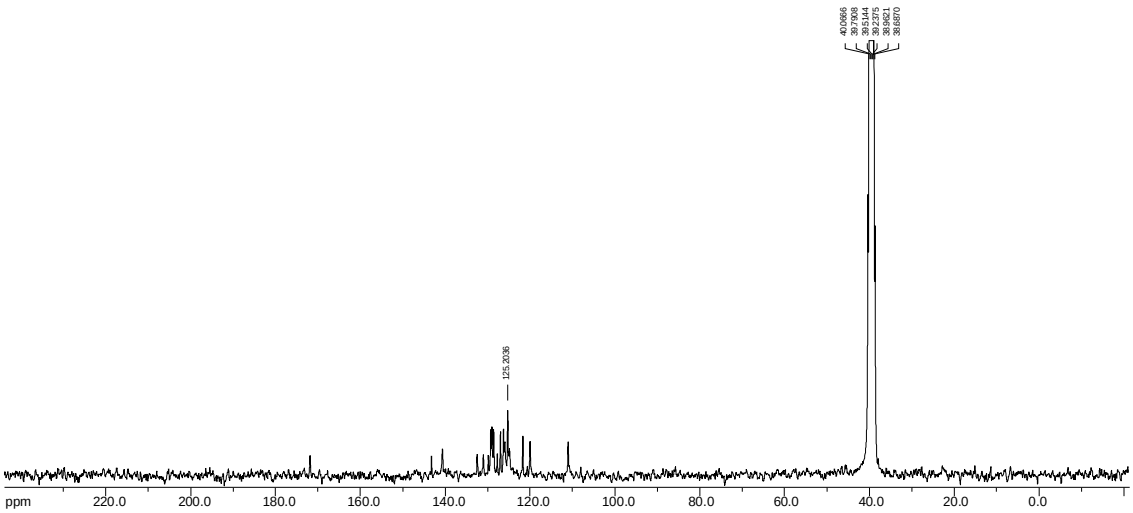


Figura 7.14 – Espectro de RMN de ^{13}C do produto de reação do β-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona

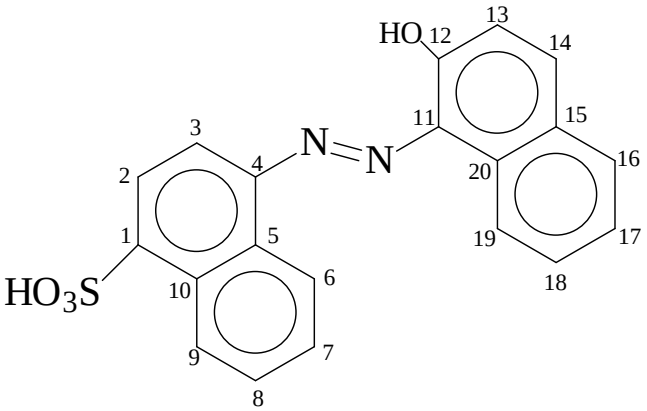


Figura 7.15 – Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o β-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN.

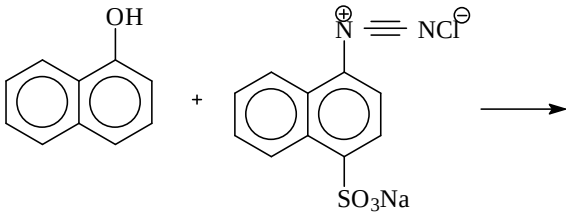
Tabela 7.4 – Análise dos picos do RMN de ^{13}C do produto de reação entre o ácido naftiônico e o β-naftol

Nº DO CARBONO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
12	156,4	158,93
4	154,2	148,77
11	146,5	146,29
1	142,8	141,07
14	132,3	133,53
20	129,4	131,72
15	129,3	130,63
5	129,1	128,65
6	128,7	128,51
16	128,0	127,13
8 E 9	126,9	126,87
18 E 2	126,8	126,23
19 E 10	126,6	125,40
7	126,4	125,08
17	123,9	123,36
13	118,6	115,39
3	114,3	110,80

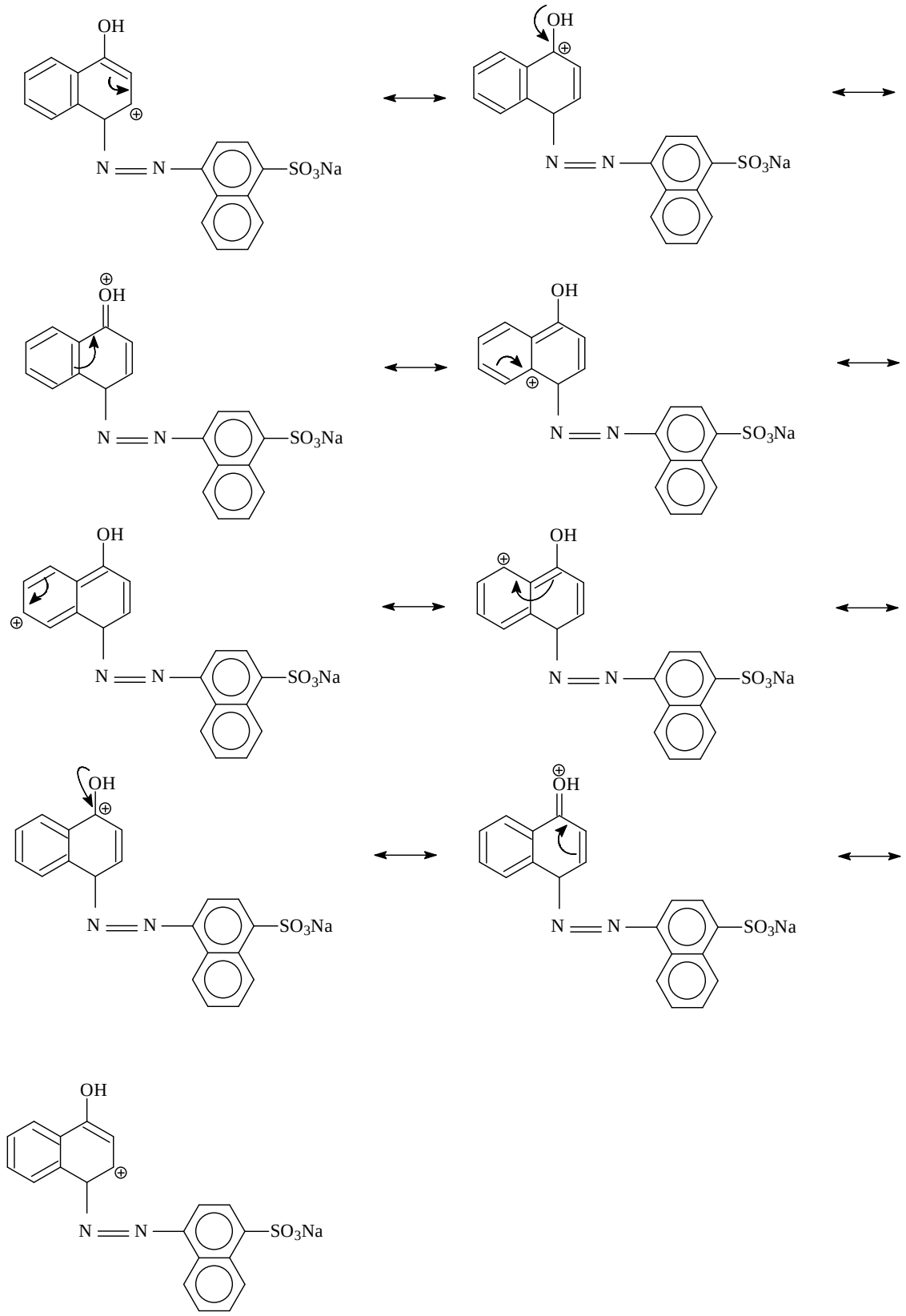
O espectro de ^{13}C serve para confirmar os resultados obtidos anteriormente. Os valores especificados na Tabela 7.4 foram obtidos diretamente dentro do aparelho de análise. Mais uma vez o espectro não representa todos os valores pelos motivos já explicados anteriormente.

7.4.2 – Produto de Reação com o α-naftol

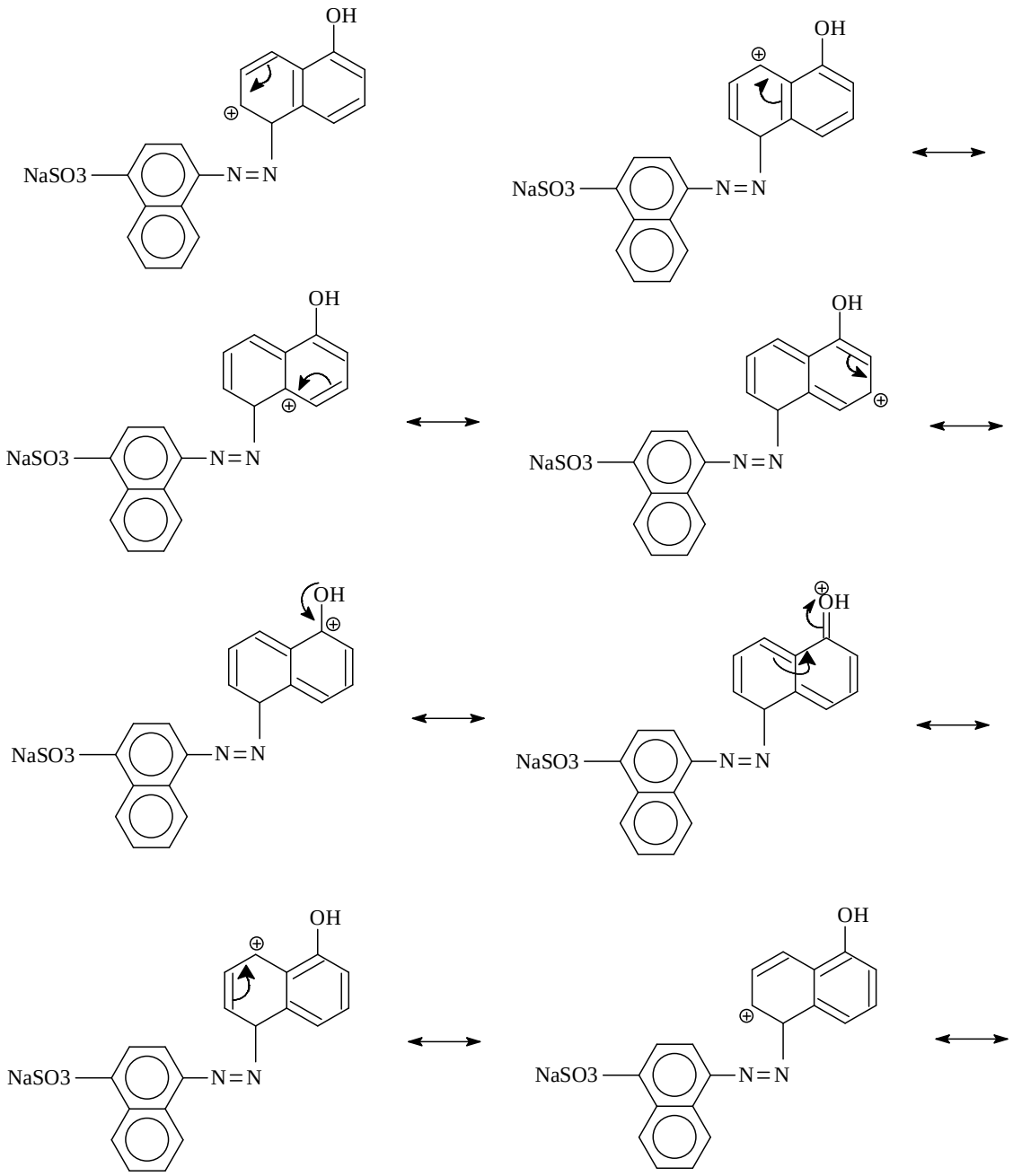
Na Figura 7.13 estão representadas as estruturas de ressonância mais prováveis segundo a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o α-naftol, sendo ressaltada a estrutura de maior probabilidade ao final.



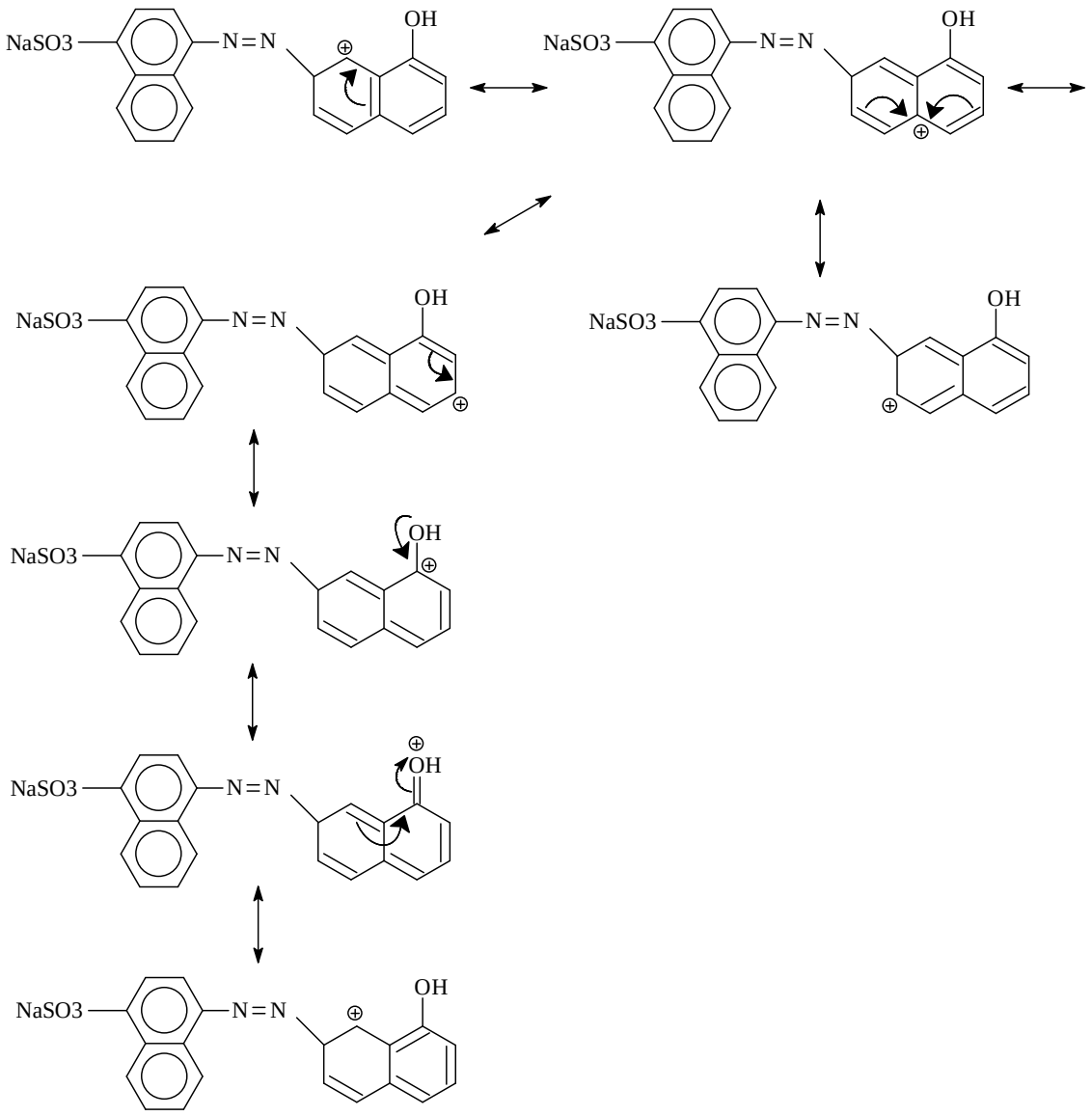
Ressonância 1



Ressonância 2



Ressonância 3



Ressonância 4

Figura 7.16 – Estruturas ressonantes para a reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol

Dentre as possíveis estruturas apresentadas a que possui maior probabilidade de ser formada é a apresentada a seguir, já que esta é a que apresenta um maior número de ressonâncias, logo a de maior estabilidade.

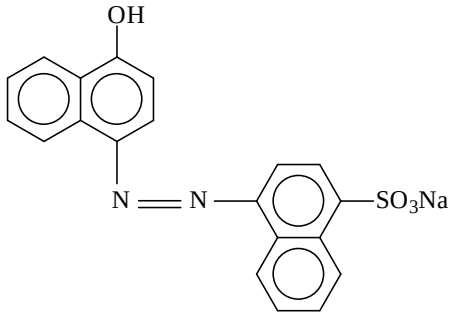


Figura 7.17 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol.

Os mesmos passos relatados para o β-naftol foram conduzidos para o α-naftol, sendo os produtos analisados por HPLC apresentados nas Figuras 7.18 a 7.20. sabendo-se que o pico do reagente ácido naftiônico aparece em 5 minutos, o do α-naftol em 14 minutos HPLC (no anexo B) e o pico do produto esperado em ±18,5 minutos

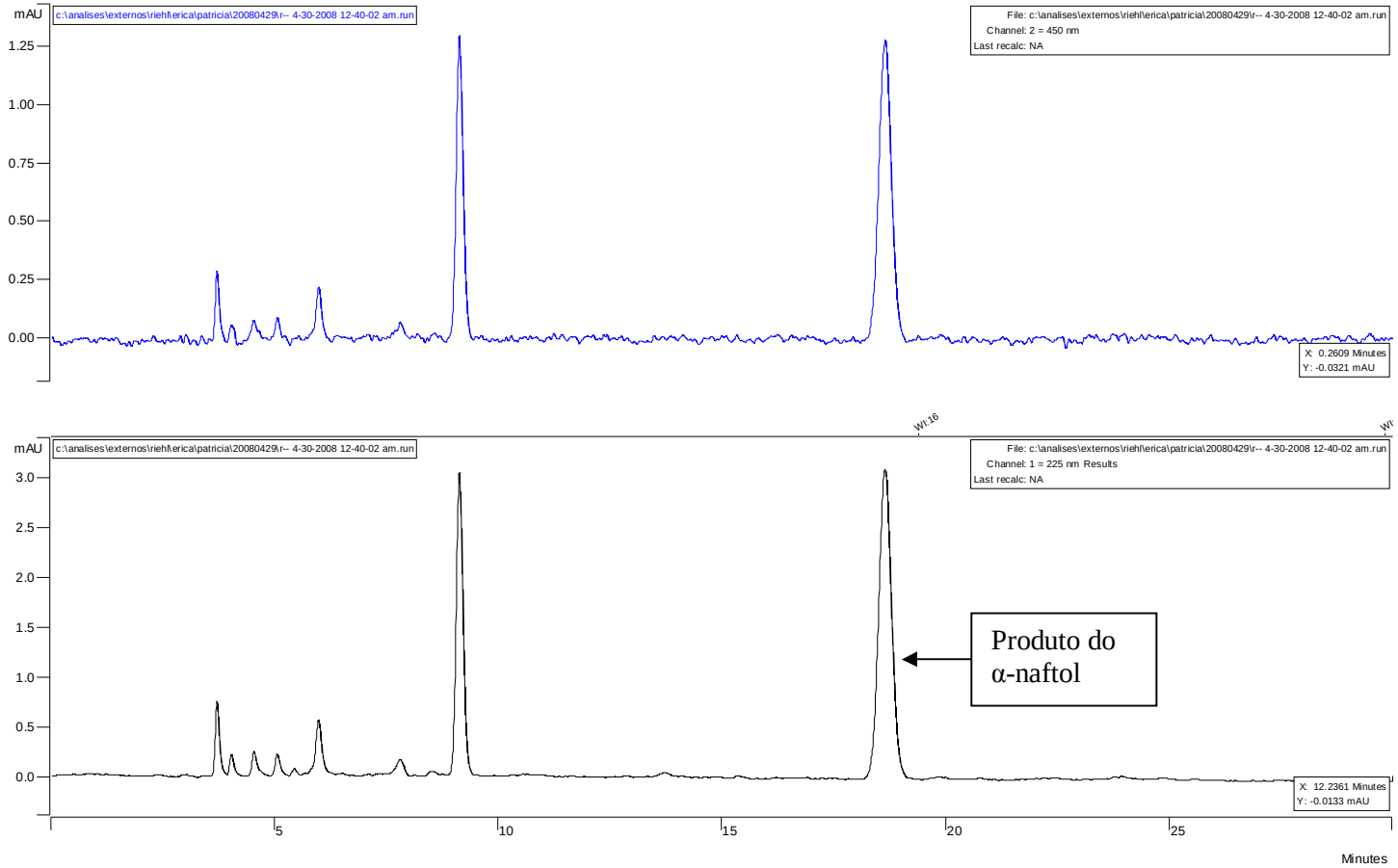


Figura 7.18 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona

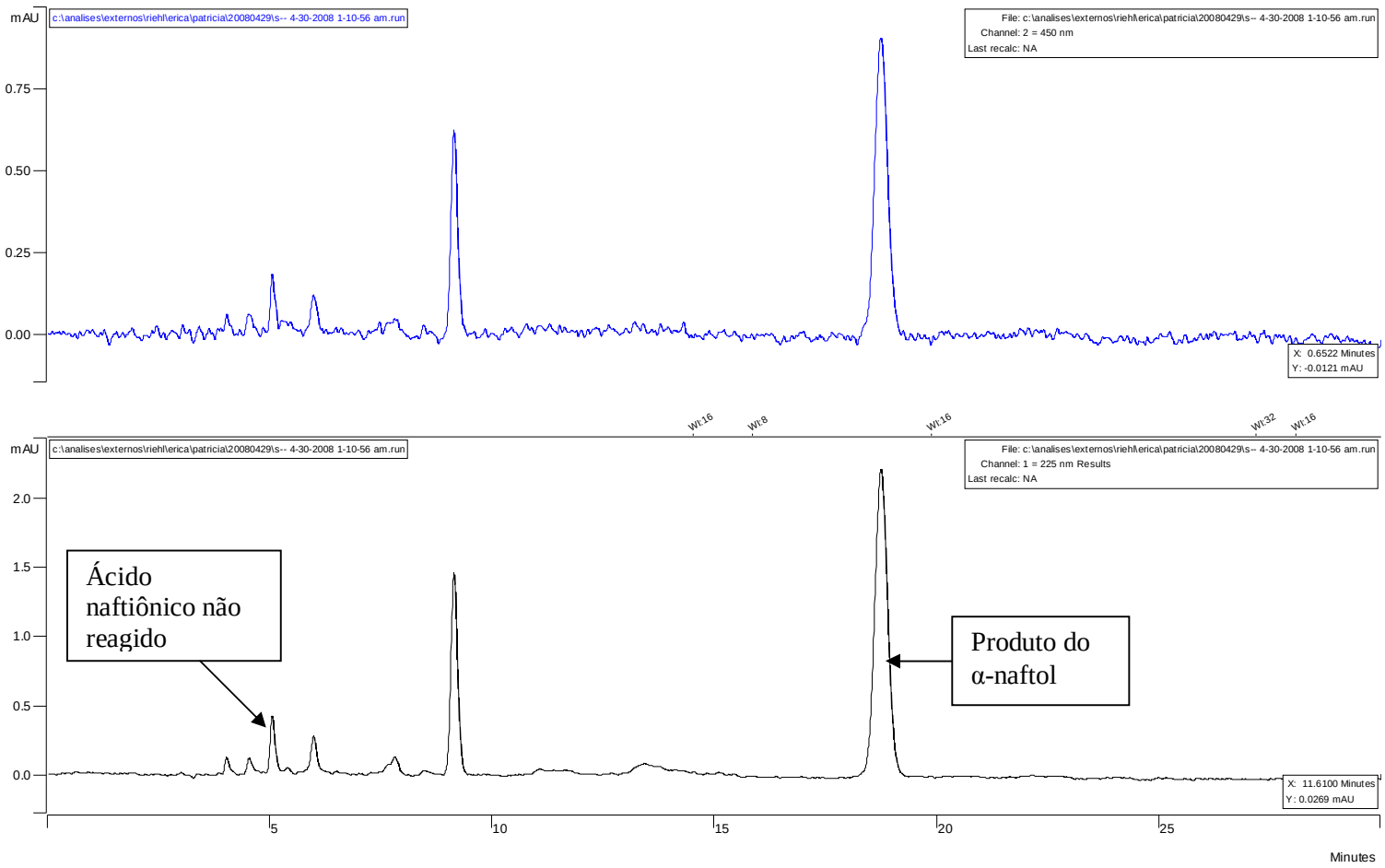


Figura 7.19 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona

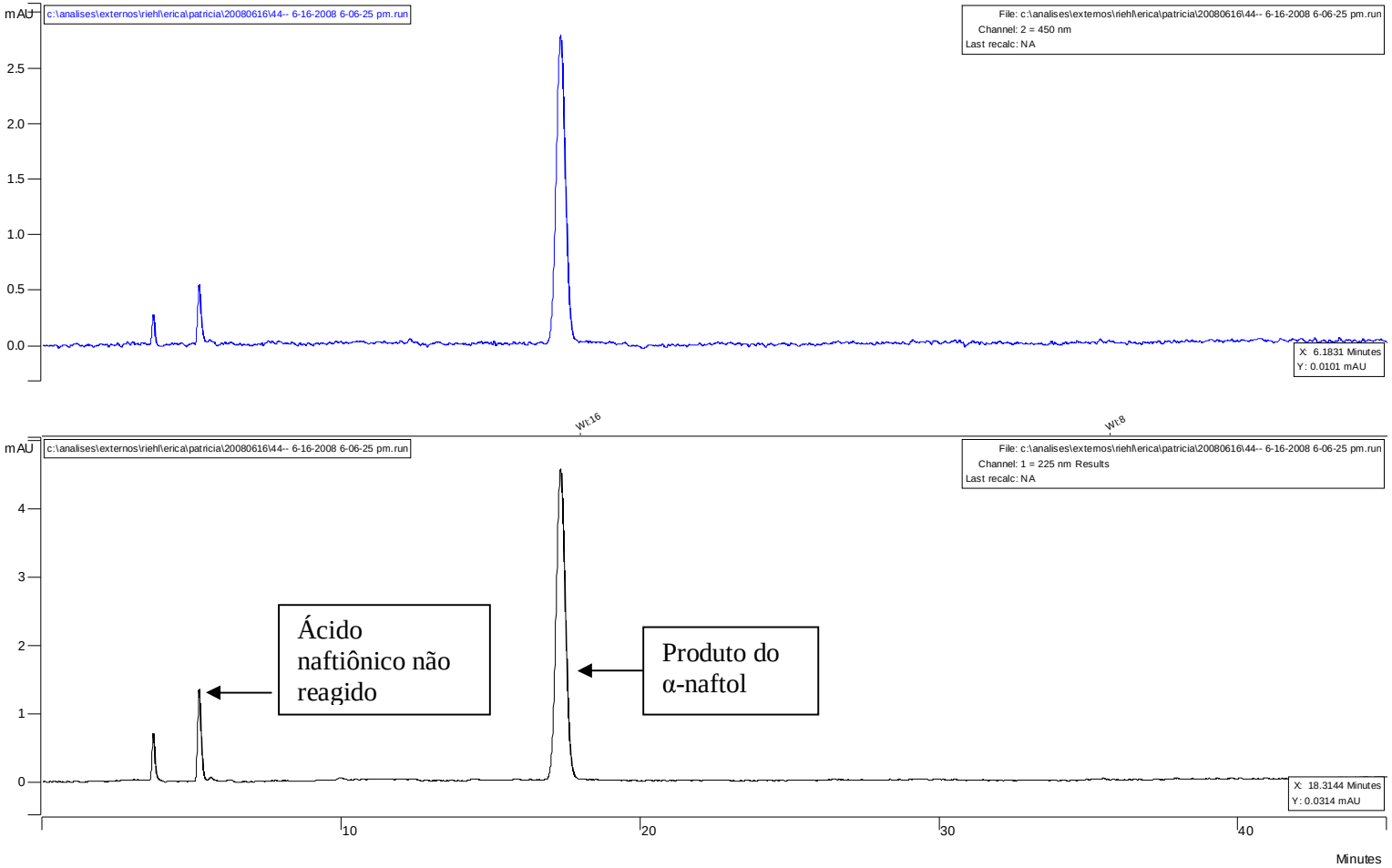


Figura 7.20 – Cromatograma de HPLC do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona

Pode-se observar que neste caso também se observam outros picos de subprodutos, pelo mesmo motivo anterior, do número grande de opções de produtos de reação.

O cromatograma com maior grau de pureza para o produto sugerido foi o apresentado na Figura 7.20 porém apenas a análise de infravermelho foi feita a partir desta amostra, Figura 7.22. Como a amostra correspondente a Figura 7.19 também apresentou bons resultados, a partir desta foram feitas as análises de IV (Figura 7.21) e RMN (Figuras 7.23 e 7.25).

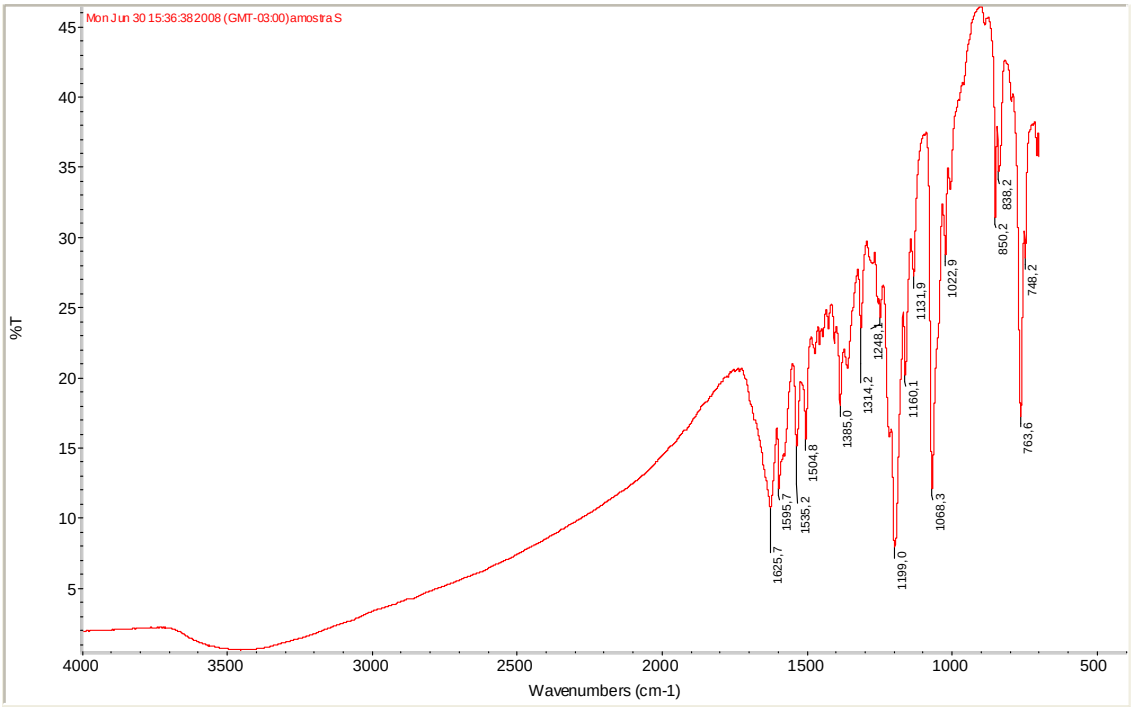


Figura 7.21 – Espectro de IV do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e de acoplamento – recristalizado com acetona.

Tabela 7.5 – Resumo da análise do IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o α-naftol, pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona

Análise de grupamento	Valor do comprimento de onda cm^{-1}
ν N = N	1595,7
ν C = C	1625,7 1535,2
δ C – H no plano de aromático ν S = O de ácido SO_3H δ C – H no plano aromático 1,4- dissubstituído	1199,0 1068,3
δ C – H fora do plano de aromático δ C – H fora do plano aromático 1,4- dissubstituído	838,2 850,2
ν C – O fenol δ O – H no plano	1385,0 1160,1

Pela análise do IV são observados grupamentos que podem ser encontrados no produto sugerido pela Figura 7.13.

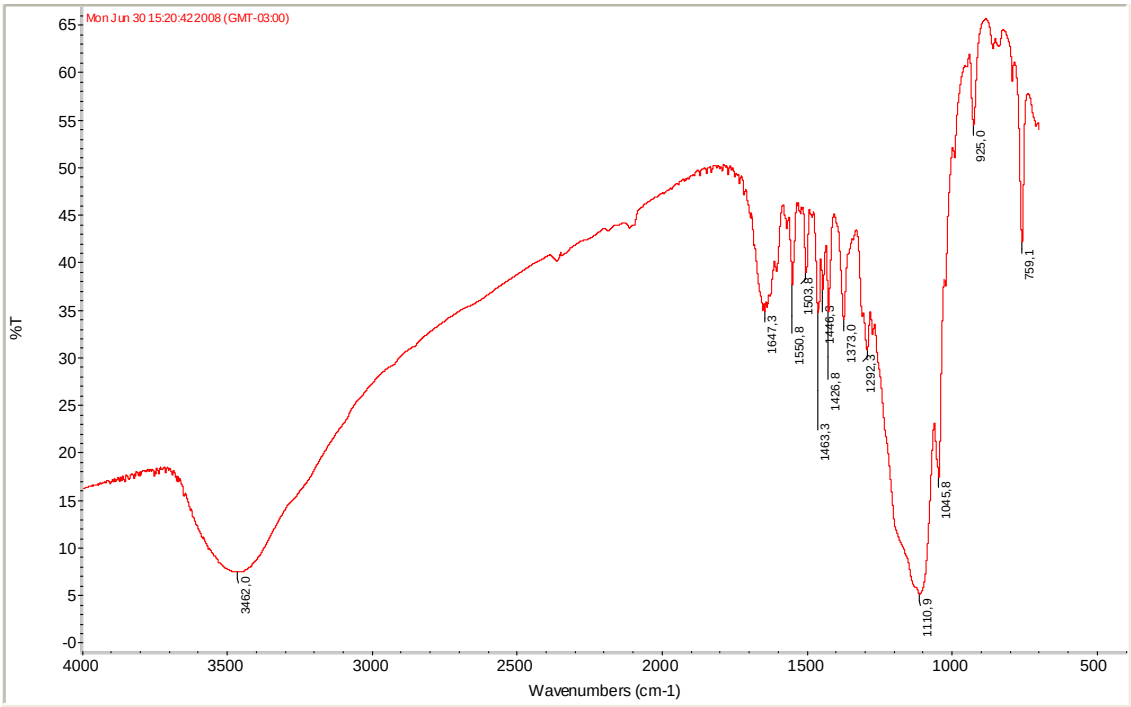


Figura 7.22 – Espectro de IV do produto de reação do α-naftol sulfonado com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona

Tabela 7.6 – Resumo da análise do IV do produto da reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e o α-naftol com o produto sulfonado, pelo método 3 de solubilização e de acoplamento – retido no funil na lavagem com acetona, em pastilha de KBr

Análise de grupamento	Valor do comprimento de onda cm^{-1}
ν O – H fenol	3462,0
	1602,5
ν N = N ν C = C	1647,3* 1463,3 1550,8 1503,8
δ C – H no plano de aromático ν S = O de ácido SO_3H δ C – H no plano aromático 1,2- dissubstituído	1110,9* 1045,8
δ C – H fora do plano de aromático δ C – H fora do plano aromático 1,2-dissubstituído	759,1
ν C – O fenol δ O – H no plano	925,0 1045,8

Os valores marcados com asterisco (*) se referem a picos mais largos que os normalmente apresentados já que podem estar encobrindo outros sinais, com valores muito próximos. Por exemplo, na tabela anterior o valor de 1110,9, pode estar representando os três grupamentos (δ C – H no plano de aromático, ν S = O de ácido SO_3H, δ C – H no plano aromático 1,2- dissubstituído).

Para a confirmação do produto necessita-se de análises que auxiliem na identificação de parâmetros moleculares como o RMN de ^{1}H e ^{13}C apresentados nas Figuras 7.23 e 7.25 e com seus resultados analisados nas Tabelas 7.7 e 7.8.

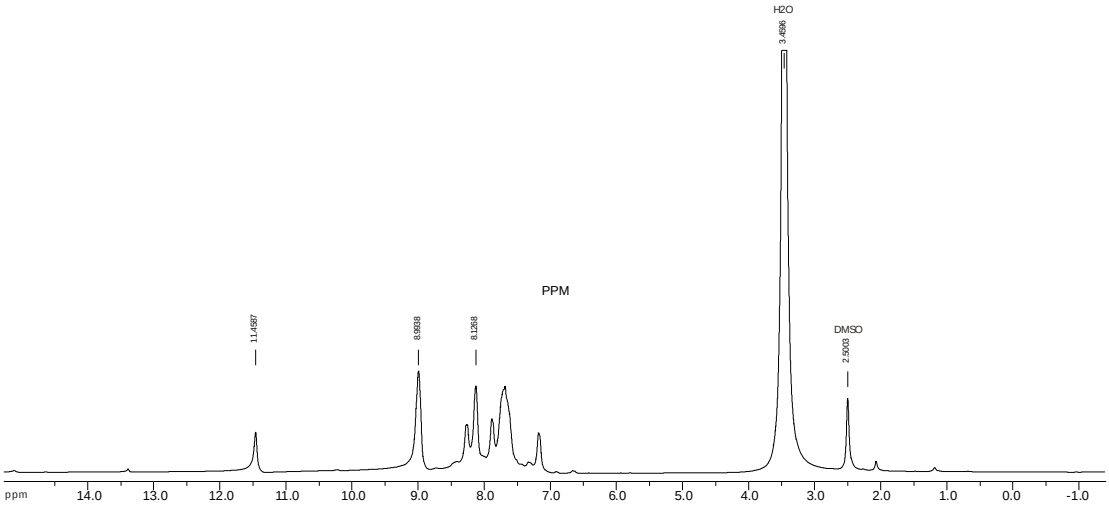


Figura 7.23 – Espectro de RMN de ^{1}H do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona

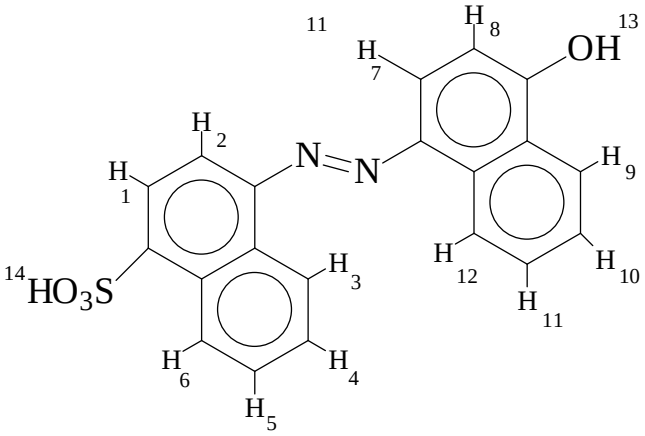


Figura 7.24 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os hidrogênios numerados para a identificação dos valores de RMN.

Tabela 7.7 – Análise dos picos do RMN de ^{1}H do produto de reação entre o ácido naftiônico e o α-naftol pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona

Nº DO HIDROGÊNIO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
13	9,83	11,45
6	8,80	8,99
7	8,71	
2	8,27	8,27
9 E 12	8,22	
3	8,21	
1	8,19	8,12
14	8,00	7,9
10	7,69	
11	7,54	7,6
4	7,51	
5	7,38	7,35
8	7,15	7,15

A correlação com os valores apresentados pelo simulador mostra a ausência de determinados picos. O que poderia ser uma preocupação, é claramente justificada pela largura de determinados picos que, por apresentarem valores muito próximos uns dos outros, podem estar encobertos.

Novamente o pH do meio deve estar sendo o responsável pela estrutura na sua forma de sal sódico o que impediria a visualização do H do grupo sulfônico.

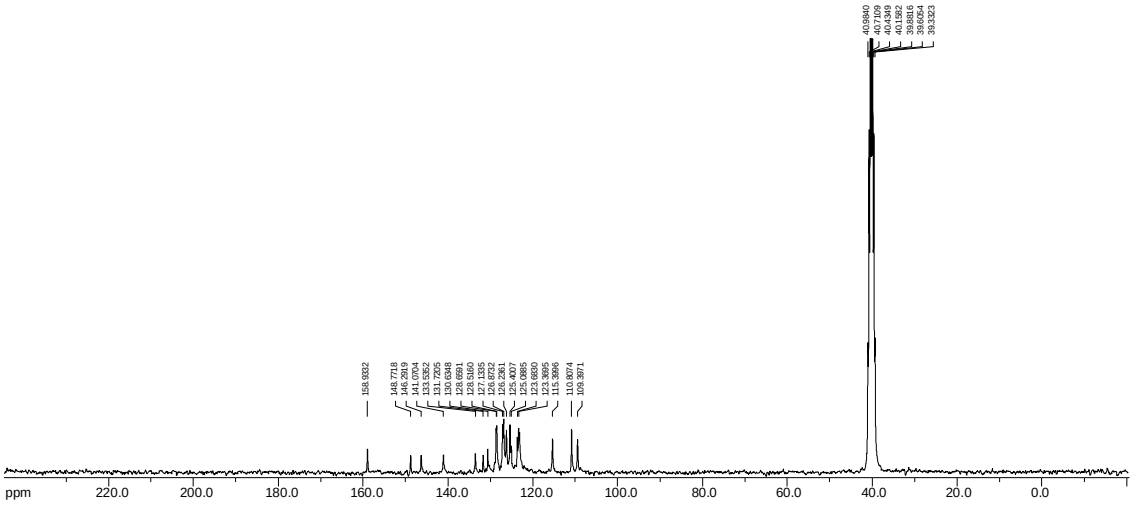


Figura 7.25 – Espectro de RMN de ^{13}C do produto de reação do α-naftol com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona

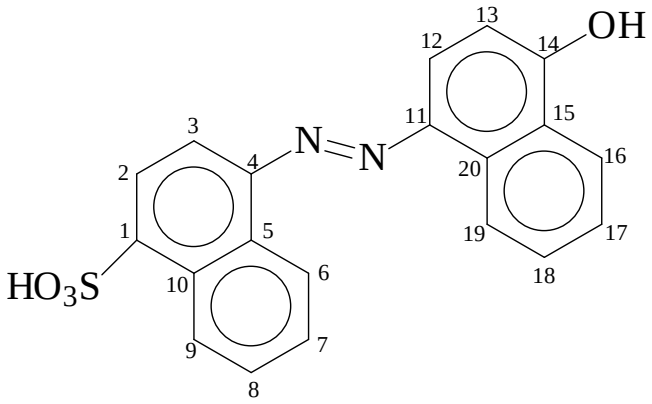


Figura 7.26 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN.

Tabela 7.8 – Análise dos picos do RMN de ^{13}C do produto de reação entre o ácido naftiônico e o α-naftol pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado com acetona

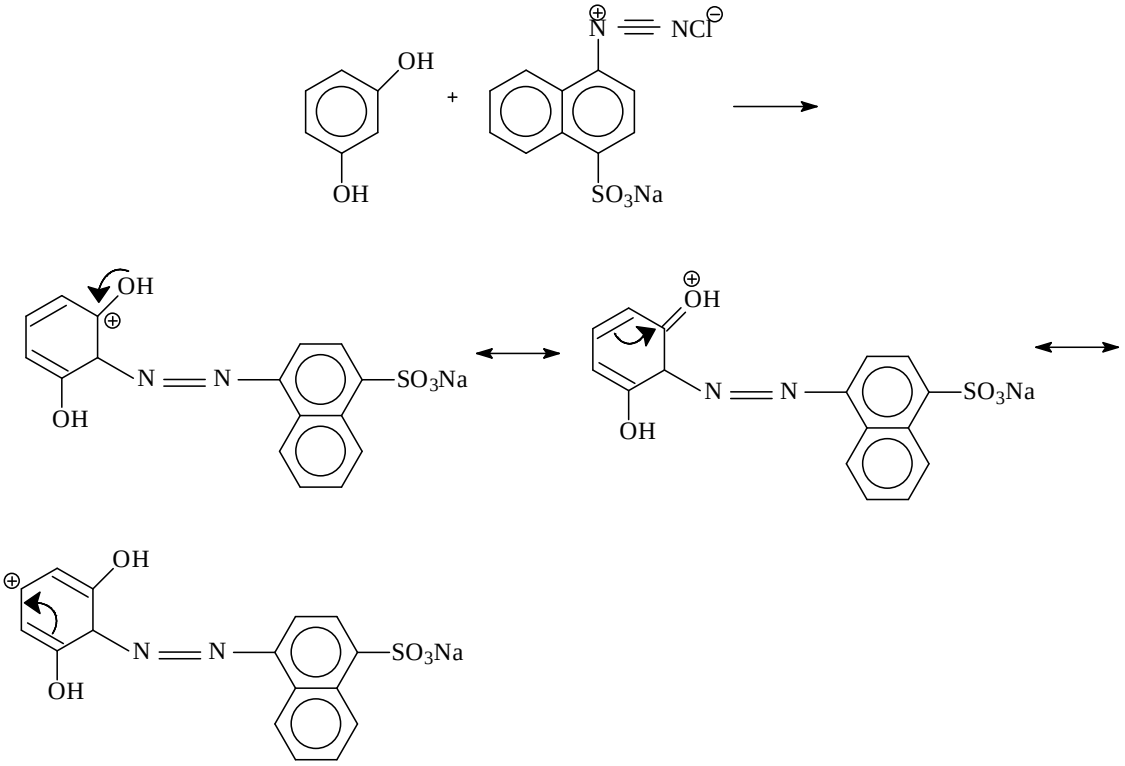
Nº DO CARBONO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
14	160	158,93
4	154,2	148,77
11	143,8	146,29
1	142,8	141,07
10	129,6	133,53
20	129,5	131,72
5	129,1	130,63
6	128,7	128,65
19	127,9	128,51
8 E 9	126,9	127,13
2 E 18	126,8	126,87
17	126,6	126,23
15	126,5	125,40
7	126,4	125,08
16	121,7	123,36
12	115,8	115,39
3	114,3	110,80
13	109,7	109,39

A correlação com a simulação neste caso, parece ter apresentado valores mais distorcidos em relação aos valores reais. Uma explicação para este fato pode estar relacionada com a possibilidade de dois subprodutos isômeros, ambos com relação *orto* em relação ao grupo hidroxila do α-naftol que podem estar presentes e acarretar em distorções deste tipo.

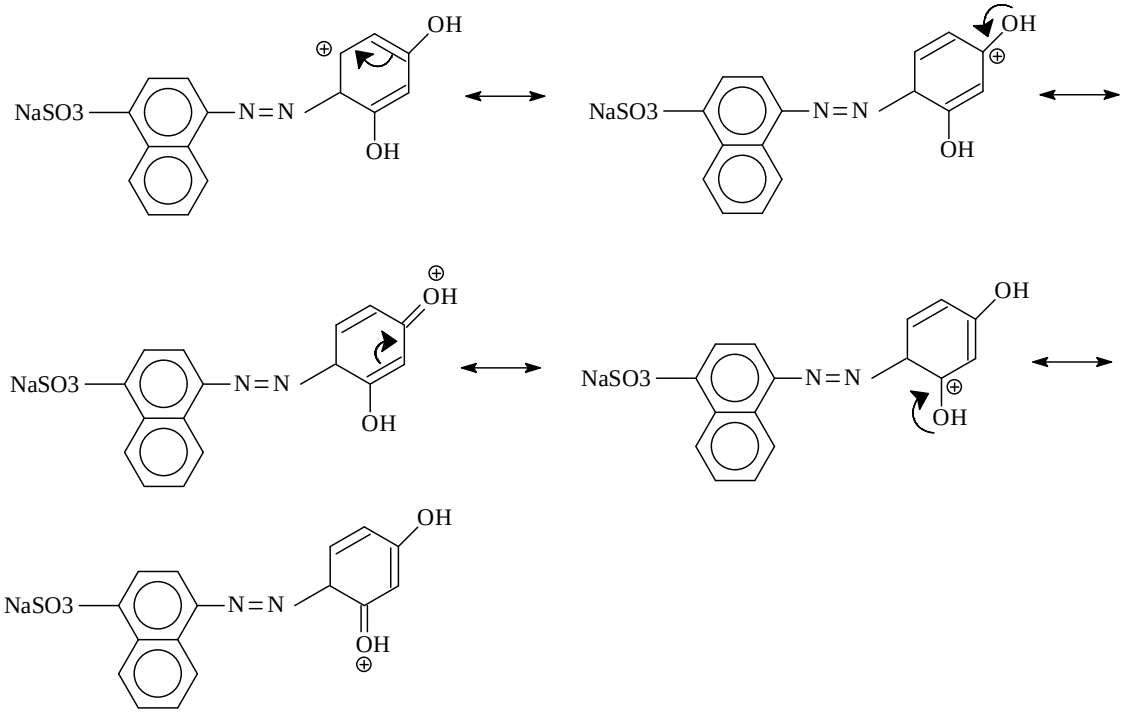
Neste caso valeria a pena um investimento mais aprofundado na purificação deste composto, caso seja necessário o uso deste em produtos que precisem de uma pureza maior, bem como uma caracterização com técnicas de maior detalhamento para uma afirmação da substância final.

7.4.3 – Produto de Reação com a Resorcina

O produto de reação esperado entre o sal de diazônio do ácido naftiônico com a resorcina pode ser explicado segundo o esquema apresentado na Figura 7.27.



Ressonância 1



Ressonância 2

Figura 7.27 – Estruturas de ressonância para a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina

Maior chance de formação da estrutura:

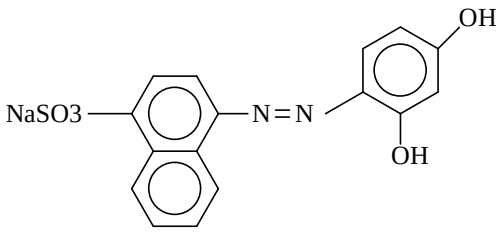


Figura 7.28 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e a resorcina.

Nas Figuras 7.29 a 7.31 têm-se os cromatogramas da reação do sal de diazônio do ácido naftiônico com a resorcina, conforme cada método apresentado na parte experimental, onde os picos em 4,2 minutos e 5 minutos são, respectivamente, os picos dos reagentes, e o pico em 15 minutos, do produto principal, confirmando o produto proposto na Figura 7.28.

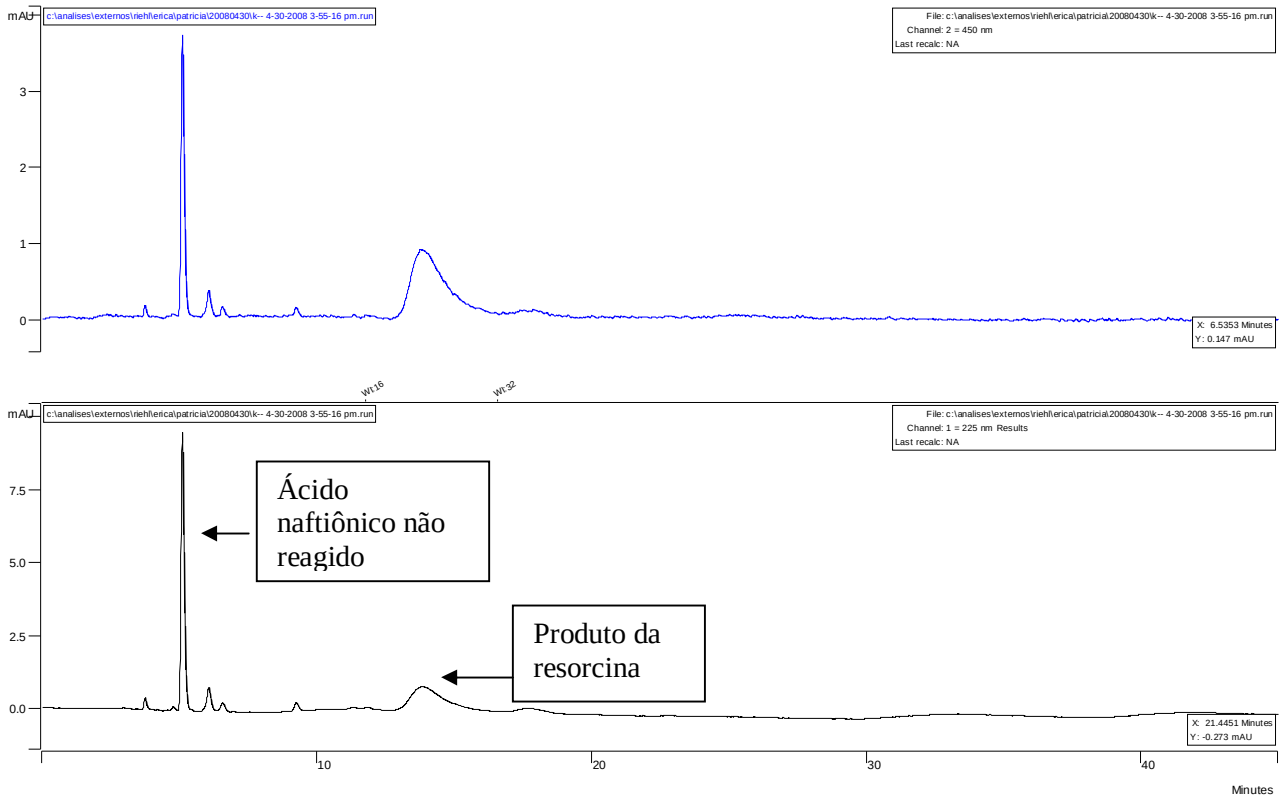


Figura 7.29 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 1 de solubilização e acoplamento – recristalizado da acetona

Pode-se observar que, por este 1º método, ainda se percebe a presença de contaminantes e uma quantidade, ainda reduzida de produto, mostrando que a reação ainda não ocorreu de forma plena.

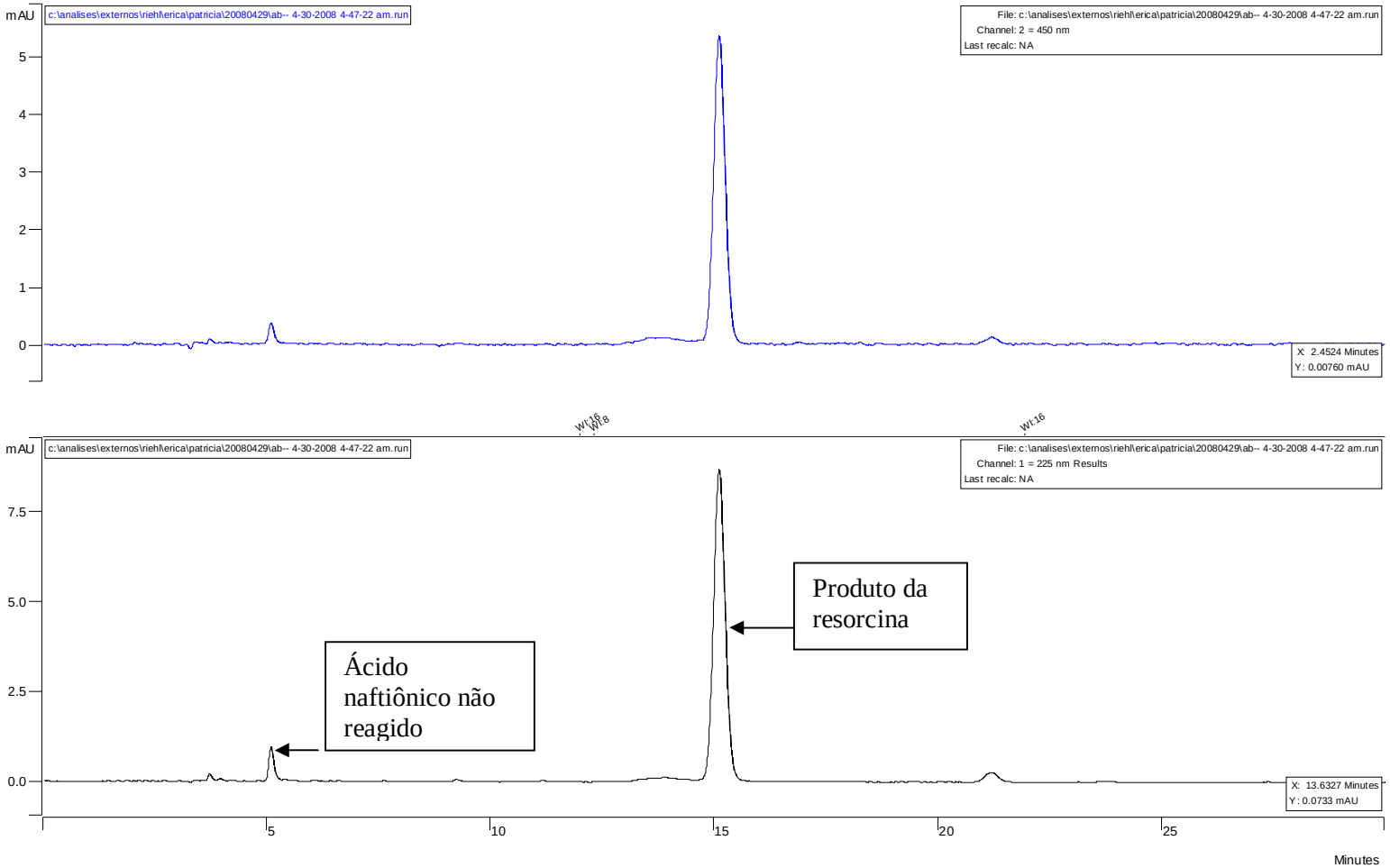


Figura 7.30 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona

Neste cromatograma se percebe a formação do produto desejado com conversão quase que completa com uma quantidade mínima de impurezas.

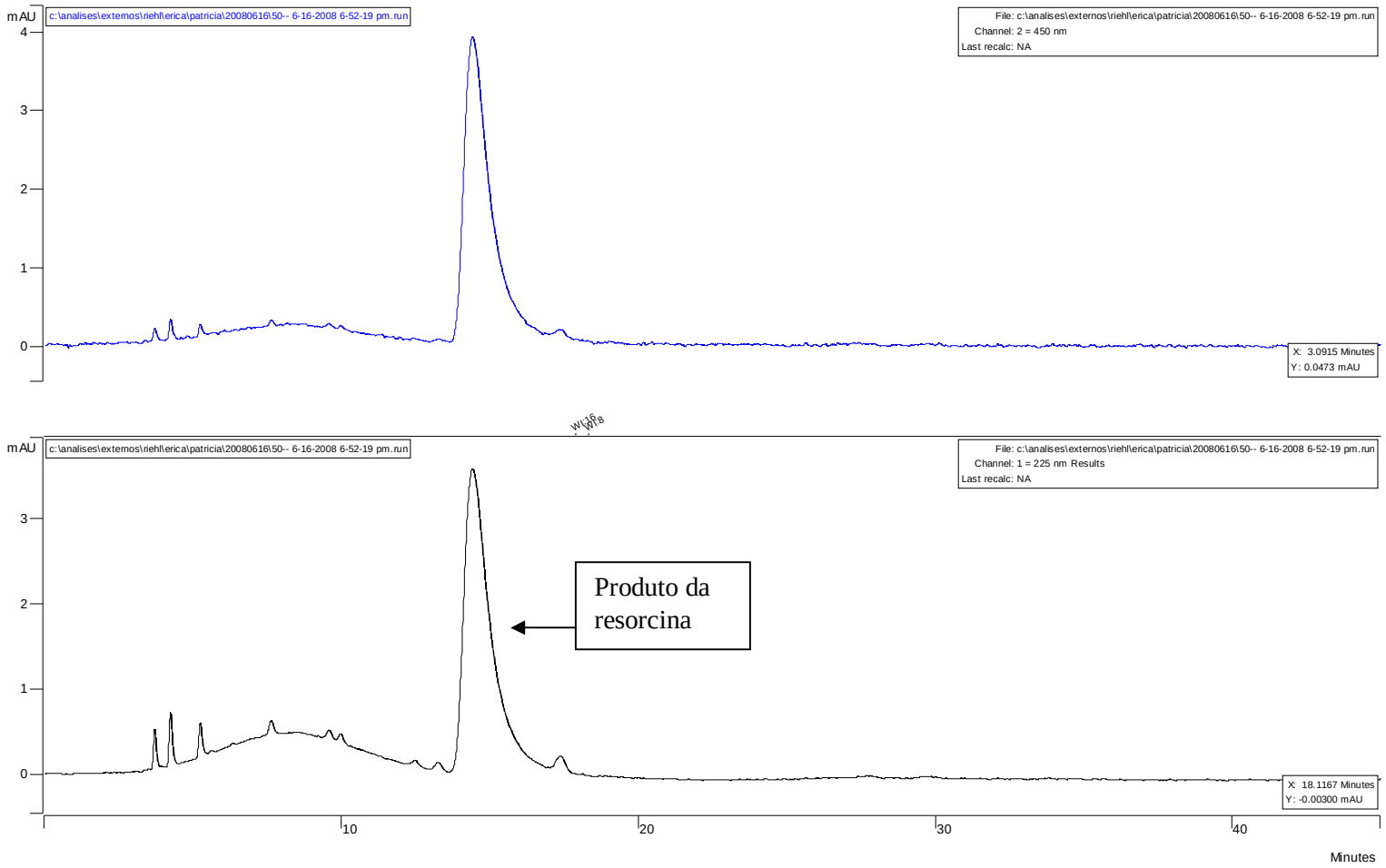


Figura 7.31 – Cromatograma de HPLC do produto de reação da resorcina com o sal de diazônio do ácido naftiônico pelo método 3 de solubilização e 2 de acoplamento – sólido recristalizado com álcool

Neste cromatograma se percebe que a quantidade de impurezas parece ter aumentado. Isto se deve, possivelmente, ao fato de que nesta reação foi utilizado o ácido naftiônico transformado em sal pelo método 4 (6.1.1.4), que por necessitar da adição de NaOH para a sua solubilização, diferentemente do uso direto do sal de ácido naftiônico comercial, pode ter acarretado uma menor taxa de conversão para a formação do sal de diazônio. Deve-se lembrar que a presença da base diminuiu a quantidade de ácido clorídrico livre para a reação com o nitrito de sódio aumentando o pH da reação, diminuindo a formação do intermediário de reação (sal de diazônio) e, conseqüentemente, diminuindo a formação do produto final (Figura 7.31).

Devido ao melhor produto ter sido o apresentado na Figura 7.30, este foi o encaminhado para as análises subseqüentes de IV e RMN de ^{1}H e ^{13}C.

Na Figura 7.32 está apresentado o IV do produto com a sua análise resumida na Tabela 7.9.

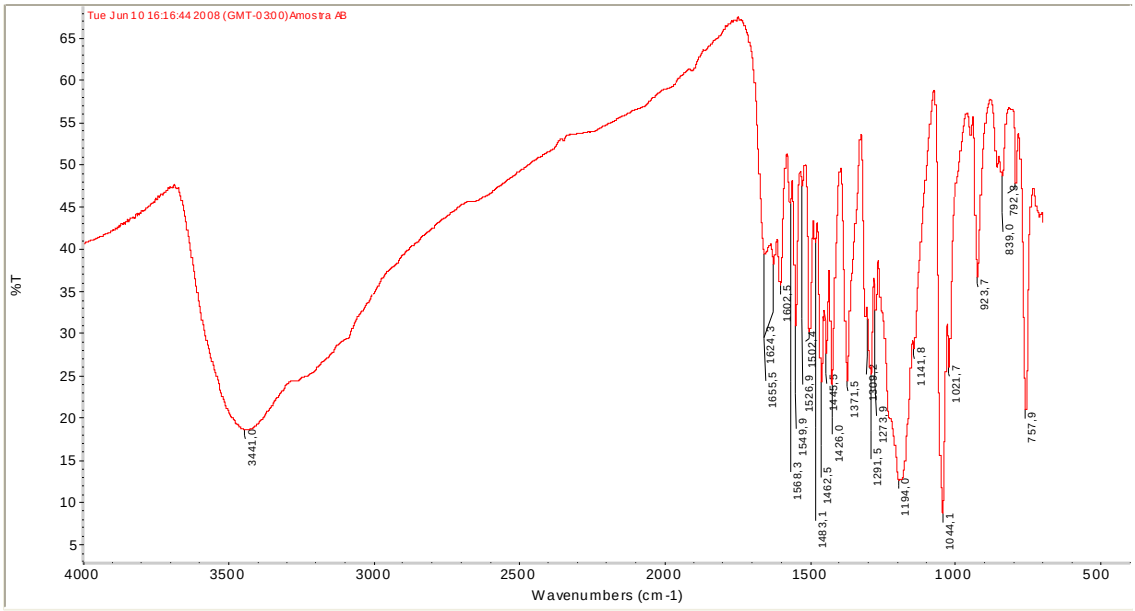


Figura 7.32 – Espectro de IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona (em pastilha de KBr)

Tabela 7.9 – Resumo da análise do IV do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona

Análise de grupamento	Valor do comprimento de onda cm^{-1}
ν O – H fenol	3441,0
ν N = N	1602,5
ν C = C	1624,3 1483,1 1568,3 1462,5
δ C – H no plano de aromático ν S = O de ácido SO_3H δ C – H no plano aromático 1,4- dissubstituído δ C – H no plano aromático 1,2,4-trissubstituído	1194,0
δ C – H fora do plano de aromático δ C – H fora do plano aromático 1,4-dissubstituído δ C – H fora do plano aromático 1,2,4-trissubstituído	839,0
δ C – H no plano aromático 1,2,4-trissubstituído	1044,1 1021,7 923,7
ν C – O fenol δ O – H no plano	1371,5 1141,8

No espectro de IV pode-se perceber a presença dos grupamentos sugeridos na Figura 7.28 (que propõe uma estrutura mais provável dentro das opções de mecanismos que esta reação propicia). Para a confirmação do produto, conforme sugerido, necessita-se de análises mais precisas que propiciem a avaliação de parâmetros moleculares como o RMN.

Nas Figuras 7.33 e 7.35 são apresentados os RMN de ^{1}H e ^{13}C com as suas análises descritas nas Tabelas 7.10 e 7.11.

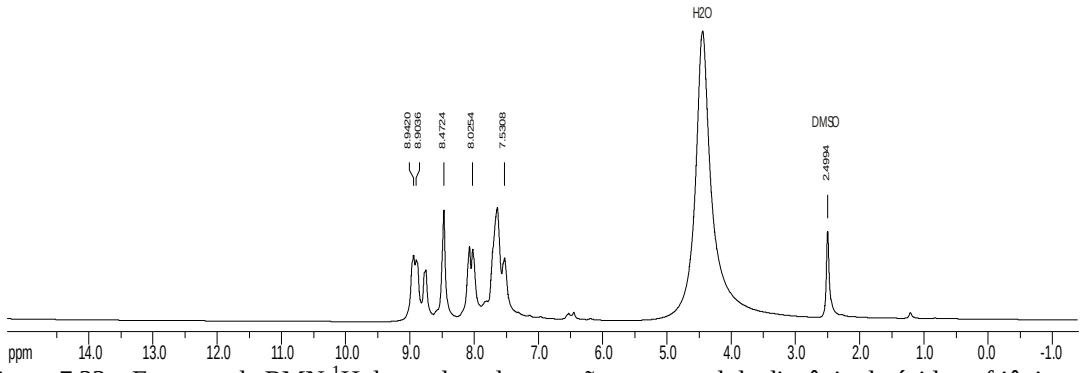


Figura 7.33 – Espectro de RMN ^{1}H do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona

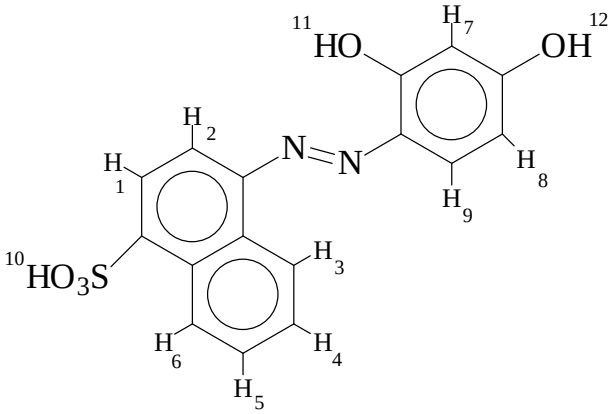


Figura 7.34 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os hidrogênios numerados para a identificação dos valores de RMN.

Tabela 7.10 – Resumo da análise do RMN de ^{1}H do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona.

Nº DO HIDROGÊNIO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
11 E 12	9,83	Possivelmente na forma de sal sódico, não apareceu.
10	-	Possivelmente na forma de sal sódico, não apareceu.
6	8,80	8,94
2	8,27	8,90
3	8,21	8,65
1	8,19	8,47
9	7,59	8,02
4	7,51	7,53
5	7,38	7,53
8	6,49	6,5
7	6,40	6,5

Neste caso, é interessante ressaltar que a acidez destes hidrogênios parece ser mais acentuada e/ou a basicidade do meio estar mais pronunciada. Fato é que não foi identificado nenhum dos hidrogênios ligados aos grupos sulfônico e hidroxila.

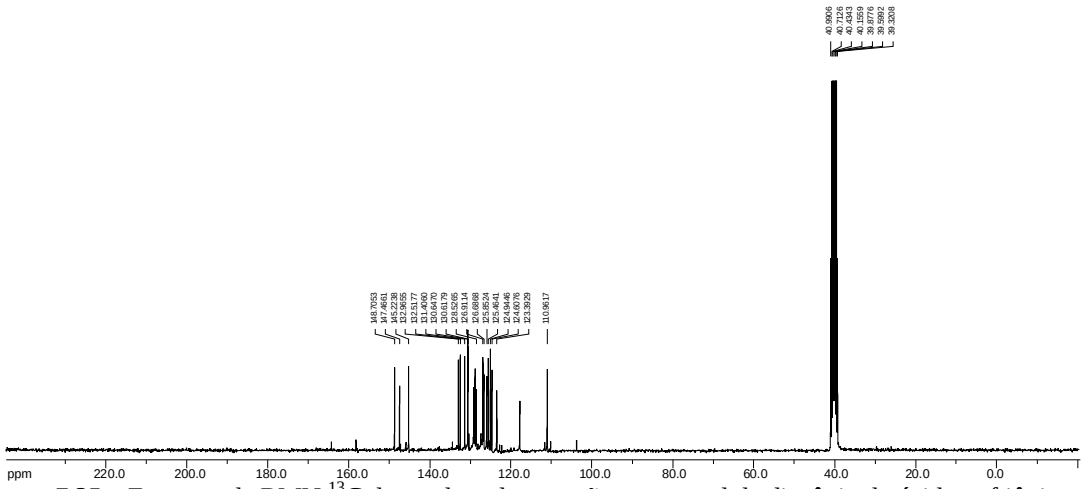


Figura 7.35 – Espectro de RMN ^{13}C do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona.

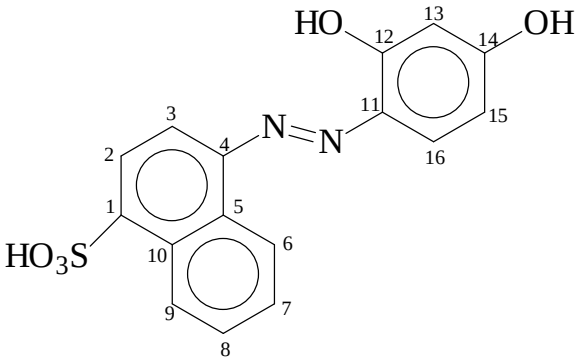


Figura 7.36 - Estrutura de maior probabilidade na reação entre o sal do ácido naftiônico e o α-naftol com os carbonos numerados para a identificação dos valores de RMN.

Tabela 7.11 – Resumo da análise do RMN de ^{13}C do produto de a reação entre o sal de diazônio do ácido naftiônico e a resorcina pelo método 2 de solubilização e acoplamento – sólido retido no filtro na lavagem com acetona

Nº DO CARBONO	VALOR SIMULADO	VALOR REAL NO RMN
14	162,1	164,24
4	154,2	158,19
12	153,6	148,69
1	142,8	145,21
9	129,6	129,19
10	129,6	130,61
5	129,1	128,86
6	128,7	128,51
8	126,9	126,90
9	126,9	126,60
2	126,8	125,84
7	126,4	125,45
16	125,8	124,94
11	117,7	117,7
3	114,2	111,56
15	108,8	110,95
13	103,09	103,72

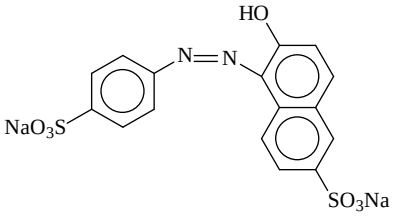
Novamente no espectro de ^{13}C as correlações parecem ficar mais próximas aos valores simulados do que nos espectros de ^{1}H, o que permite dizer que este espectro representa a estrutura proposta.

Outro fato bastante interessante é observar a coerência dos valores demarcados com o tamanho dos picos. Quando se observam carbonos quaternários, os picos são menores do que os picos nos quais se observam ligações com os hidrogênios, isso é facilmente explicado pela abundância natural do hidrogênio que por ser maior faz com que os picos fiquem maiores com o mesmo número de pulsos quando relacionado com carbonos sem hidrogênio.

7.5 – Comparação das estruturas obtidas com as de corantes comerciais.

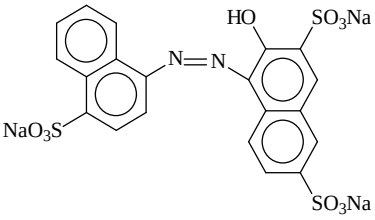
Visando uma proposta de utilização em alimentos para as substâncias obtidas, pôde-se identificar que estas possuem estruturas muito similares a de corantes já comercializados utilizados com esse fim, conforme as estruturas apresentadas na figura 7.37.

Exemplo de corantes comerciais



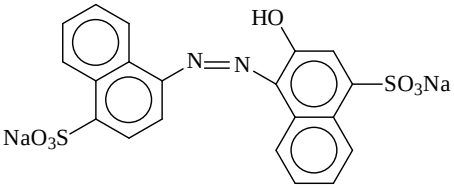
CI FOOD YELLOW 3

INS 110



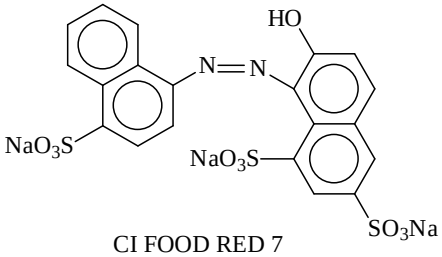
CI FOOD RED 9 - AMARANTO

INS 123



CI FOOD RED 3

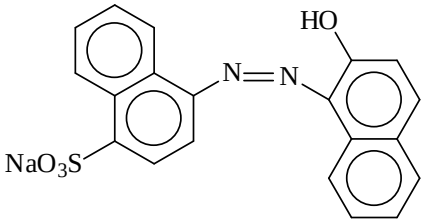
INS 127



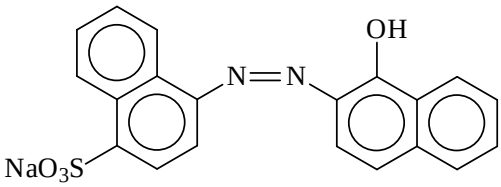
CI FOOD RED 7

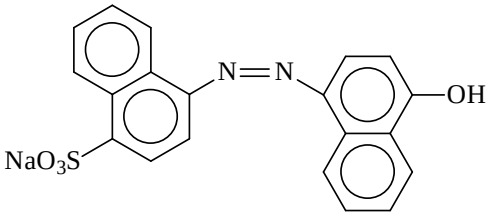
INS 124

Corantes sintetizados nesta dissertação

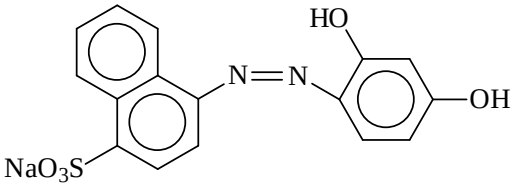


PRODUTO DO beta-NAFTOL





PRODUTOS DO alfa-NAFTOI



PRODUTO DA RESORCINA

Figura 7.37 – Comparação de estruturas entre alguns corantes comerciais utilizados em alimentos e os sintetizados neste trabalho.

A partir dessa comparação pode-se perceber que, por similaridade entre as estruturas, o uso em alimentos passa a ser uma possibilidade (após os devidos testes de toxidez), mesmo tendo estes uma menor quantidade de grupamentos sulfônico, grupos estes responsáveis por aumento de solubilidade dessas matérias em água.

Apesar do fato de poucos grupamentos sulfônicos estarem presentes, a solubilidade destas substâncias em água é suficiente para a sua aplicação em meios que o necessitem, sem o ser limitante para a sua aplicação em outras áreas, por exemplo, em tecidos ou papel, nos quais uma alta solubilidade em água poderia inviabilizar o seu emprego.

Capítulo 8 – Conclusões

Como pôde ser observado pelos resultados apresentados nos capítulos anteriores, os objetivos da tese foram alcançados. Alguns ajustes nas reações sugeridas podem ser feitos visando melhorar o grau de pureza do produto obtido diminuindo-se as etapas de purificação.

Pôde-se visualizar a possível presença dos produtos sugeridos nas sínteses efetuadas a partir do α-naftol, β-naftol e resorcina, sendo que com este último reagente foi obtido o produto com o maior grau de pureza de todos.

Pôde se observar que as reações realizadas com o uso do sal sódico do ácido naftiônico são mais facilmente controladas e resultam num processo mais eficiente, já que quando se utiliza sua forma ácida, é necessário o uso do hidróxido de sódio para a sua solubilização em água. A presença desta soda no meio gera um ponto de possível problema no processo, pois sua quantidade deve ser controlada pelo acompanhamento do pH, de forma a não gerar excesso, que pode interferir no meio reacional, inviabilizando a reação. Assim, nos casos de uso da forma ácida, a soda só deve ser adicionada o, suficiente à solubilização do ácido naftiônico, sem excesso, de maneira a não possibilitar a perda de reagente para a reação seguinte, pela neutralização do HCl necessário à esta reação seguinte.

Os corantes obtidos se mostraram com viabilidade para investigações posteriores quanto a possibilidade de uso dos mesmos em diferentes campos de atuação. A comparação, por exemplo, com as estruturas de corantes alimentícios, proporcionou um outro campo, dependendo obviamente de testes que confirmem a não toxidez destas estruturas e possibilidade de emprego nesta área específica.

O fator limitante para a utilização em áreas como alimentos, têxtil, papel, cosmética, entre outras, é sem dúvida, o grau de pureza necessário para cada área específica, podendo alterar o custo de produção pela supressão, em casos em que a pureza possa ser mais baixa e que os contaminantes não causem problemas, de etapas de purificação.

Como grande contribuição desta dissertação de mestrado pode-se ressaltar a forma de metodologia de encadeamento de idéias apresentada, que mostra como pode

ser concebida, passo a passo, a escolha de um novo trabalho de pesquisa com foco em utilização para fins industriais.

A importância da inserção de dados de análise mercadológica para facilitar na escolha consistente de um campo de pesquisa, como o exemplificado nesta dissertação, para uma classe de corantes com inegável demanda interna e possibilidades de mercado externo, foi chave para o atendimento dos objetivos propostos.

Para trabalhos futuros, pode-se propor:

- Ajustes nas reações sugeridas, direcionados para usos específicos, avaliando-se as etapas de purificação e o custo, a partir da caracterização dos produtos em cada etapa;
- Execução de análises mais específicas dos produtos, como métodos de RMN: HETCOR, COSY; visando uma caracterização inequívoca dos produtos;
- Execução de testes para a verificação e quantificação de grau de toxidez das substâncias sintetizadas, visando emprego em alimentos.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

- ABRAHANT, E. N. (1977); Dyes and Their Intermediates; Edward Arnold Ltd.; London.
- ALMEIDA, V. C. (2006). Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação e Extração de Corantes Têxteis em Efluentes Industriais. Tese (doutorado em Física) - Maringá, Universidade Estadual de Maringá - UEM.
- ANGELUCCI, E. Corantes para alimentos: legislação brasileira. In: CORANTES para alimentos. Campinas: ITAL, 1988. p.1-15.
- BRASIL. ANVISA. Resolução no 44/77, de 1977 (DOU – Seção I, 01/02/78 e 24/04/78). Disponível: http://www.anvisa.gov.br. 2002c. Acesso em 04/2007.
- CHEMICAL WEEK, 5/12 Jan 2005, 167 (1)
- CHINA CHEMICAL REPORTER, 26 Oct 2006, 17 (30), 24 & Nachrichten fuer Aussenhandel, 6 Dec 2006
- CHRISTIE, R. “Colour Chemistry”. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry. 2001
- COELHO, T. M. (2005). “Aplicação de Métodos Fototérmicos para o Estudo de Materiais: Filmes Poliméricos, Corantes Alimentícios e Hidroxiapatita Natural”. Tese (doutorado em Química) - Maringá, Universidade Estadual de Maringá - UEM.
- COLLINS, P.; PLUMBLY, J. Natural colors: stable future? Food Tech Europe, v.49, n.2, p.64-70, 1995.
- Colour Índex”, ver a edição e o ano e páginas
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA P. C.; SANDI D. Corantes Alimentícios. B. CEPPA, Curitiba, v. 20, n. 2, jul./dez, 2002.
- COULSON, J. (1980). “Synthetic Organic Colours for Food”. In: Developments in Food Colours–1- Walford, J.(Ed) Appl. Sc. Publ. Ltd, London.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A., “Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso”. *Quím. Nova.* 28 (3) (2005) 433-437.
- DRAKE, J.J.P. (1975). “Food Colours – Harmeless Aesthetics or Epicurean Luxuries?” Toxicology. 5:3-42

- FONTENOT, E. J., *et al.* “Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinone dyes under methanogenic conditions”. Water Science and Technology, v.45, n.10, p.105-111. 2002.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. “Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters”; review. *Environ. Inter.* 30 (2004) 953-971.
- FRED W. BILLMEYER, JR. AND MAX SALTZMAN, *“Principles of Color Technology”*. New York, 1966.
- FREUND, P.R.; WASHAN, C.J.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. Cereal Foods World, v.33, n.7, p.553-559, 1988.
- GENNARO, M. C.; GIOANNINI. E.; ANGELINO. S.; AIGOTTI. R.; GIACOSA. D., (1997). “Identification and Determination of red dyes in confectionery by íon-interaction high-performance liquid chromatography”; Journal of Chromatography A, 767 – 87-92.
- GUARATINI, C, C, I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Revista Química Nova. São Paulo, n. 1, p. 71-78, fev. 2000.
- HASSAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A.; (1983). “Structural Characterization of Heavy Saudi Arabian Crude by N.M.R. Spectroscopy”, Fuel, Vol.62, 518-523;
- http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/ em 05/06 e 01/08.
- (http://alquimistascom.blogspot.com/2008/05/em-breve.html em 07/08).
- http://encyclopedie-pt.snyke.com/articles/corantes.html em 05/2008
- http://quimicadascores.ubbihp.com.br em 08/2006.
- http://radarcomercial.desenvolvimento.gov.br/radar/ em 05/06 e 01/08
- http://server2.iq.ufrj.br/~angelo/corantes.pdf em 05/2008.
- http://www.abifina.org.br/noticiaSecao.asp?secao=5&noticia=78 em 03/2008
- http://www.abiquim.org.br/corantes em 06/2007
- http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/espec/intro.htm em 05/2008.
- http://www.ms.sebrae.com.br/OrientacaoEmpresarial/def_negocio/ideias_index/tinturaria/ em 06/2008.
- http://www.portaldoexportador.gov.br/ em 05/06 e 01/08
- http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html em 09/2007

- KUNZ, A.; FREIRE, R.S.; ROWEDLER, J.J.R.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento dos efluentes têxteis. Revista Química Nova. São Paulo, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LORENA, W. Corantes artificiais e pigmentos. In: CORANTES para alimentos. Campinas: ITAL, 1987. p. 20-26.
- LUBS, H. A. (1977). "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments." Litton Educational Publishing inc. p 96-109.
- PYOSA, (1997). "***Colores Para Alimentos"*** – CertigramaMR catálogo de especificações de corantes artificiais.
- SATO, G.S.; CHABARIBERY, Y, D.; MAIA, M.L.; CARVALHO, F.C.; NETO, A.N. (1992). ***"Tendências de Mercado para Corantes na Indústria de Alimentos"*. Agricultura em São Paulo,** Marques, S.A. SP, 39 (supl. 1), 1-50.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C., MORRILL T.C. (1994); "Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos". 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro;
- SKOOG, D.A.; HOOLER, F.G.; NIEMAN, T.A., (2002). "Princípios de Análise Instrumental". Bookman, 5a edição, Porto Alegre;
- TEIXEIRA C. G., "**Aditivos em alimentos"**. Boletim do Centro tropical de Pesquisas e tecnologia de alimentos. N18 – junho de 1969. p.1-22.
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A . O descarte dos corantes têxteis. Revista Ciência Hoje. São Paulo. Ago. 2001. Disponível em: <http://www.uol.com.br/cienciahoje/ chmais/ pass/ ch174/ primeira. pdf.>. em: 01/2008.

Anexo A

Anexo A.1 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras matérias corantes orgânicas sintéticas e suas preparações entre os anos de 2002 – 2007

320419 Outras matérias corantes orgânicas sintéticas e suas preparações.			
Período	US$ FOB	Peso Líquido (Kg)	País
01/2002 até 12/2002	1.573.579	288.779	India
01/2002 até 12/2002	1.633.155	199.631	EUA
01/2002 até 12/2002	1.599.390	800.586	China
01/2002 até 12/2002	1.829.395	78.548	França
01/2002 até 12/2002	1.547.089	103.274	Alemanha
01/2002 até 12/2002	123.990	9.125	Suiça
01/2002 até 12/2002	16.843	2.025	Itália
01/2003 até 12/2003	1.572.420	47.650	França
01/2003 até 12/2003	1.217.556	103.274	Alemanha
01/2003 até 12/2003	1.578.639	200.335	EUA
01/2003 até 12/2003	1.058.716	455.188	China
01/2003 até 12/2003	1.562.177	262.823	Índia
01/2003 até 12/2003	48.715	3.305	Suiça
01/2003 até 12/2003	220.102	20.783	Itália
01/2004 até 12/2004	2.476.200	75.067	França
01/2004 até 12/2004	1.119.350	34.341	Alemanha
01/2004 até 12/2004	1.570.296	665.841	China
01/2004 até 12/2004	1.657.943	102.242	EUA
01/2004 até 12/2004	1.528.886	250.615	Índia
01/2004 até 12/2004	85.762	2.209	Suiça
01/2004 até 12/2004	148.467	45.911	Itália
01/2005 até 12/2005	2.102.382	107.672	França
01/2005 até 12/2005	1.551.146	942.089	China
01/2005 até 12/2005	681.352	25.430	Alemanha
01/2005 até 12/2005	1.386.807	129.778	EUA
01/2005 até 12/2005	1.378.669	229.013	Índia
01/2005 até 12/2005	35.625	2.557	Suiça
01/2005 até 12/2005	108.928	29.956	Itália
01/2006 até 12/2006	2.204.701	69.717	França
01/2006 até 12/2006	2.225.267	1.162.104	China
01/2006 até 12/2006	988.321	49.379	Alemanha
01/2006 até 12/2006	1.679.735	311.486	Índia
01/2006 até 12/2006	1.630.681	134.873	EUA
01/2006 até 12/2006	102.490	2.611	Suiça
01/2006 até 12/2006	45.891	8.590	Itália
01/2007 até 09/2007	2.001.950	1.078.071	China
01/2007 até 09/2007	1.037.786	53.977	Alemanha
01/2007 até 09/2007	1.049.654	32.916	França
01/2007 até 09/2007	1.263.960	213.067	Índia
01/2007 até 09/2007	2.046.814	72.337	EUA
01/2007 até 09/2007	44.195	845	Suiça
01/2007 até 09/2007	83.822	13.969	Itália

Anexo A.2 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Corantes Básicos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007

320413 - CORANTES BASICOS E SUAS PREPARACOES			
Período	US$ FOB	Peso Líquido (Kg)	País
01/2002 até 12/2002	1.963.327	694.745	China
01/2002 até 12/2002	1.069.463	104.093	Alemanha
01/2002 até 12/2002	602.695	255.965	Suíça
01/2002 até 12/2002	260.630	29.377	Estados Unidos
01/2002 até 12/2002	234.791	33.724	México
01/2002 até 12/2002	181.645	39.352	Índia
01/2003 até 12/2003	2.148.530	788.510	China
01/2003 até 12/2003	929.718	106.692	Alemanha
01/2003 até 12/2003	466.803	107.696	Índia
01/2003 até 12/2003	376.419	107.077	Suíça
01/2003 até 12/2003	177.159	52.578	México
01/2003 até 12/2003	32.900	4.898	Estados Unidos
01/2004 até 12/2004	2.238.124	981.670	China
01/2004 até 12/2004	998.093	70.917	Alemanha
01/2004 até 12/2004	424.744	51.441	Suíça
01/2004 até 12/2004	265.534	51.322	Índia
01/2004 até 12/2004	88.287	18.797	Estados Unidos
01/2004 até 12/2004	68.552	6.092	México
01/2005 até 05/2005	2.512.762	912.336	China
01/2005 até 12/2005	1.032.119	69.865	Alemanha
01/2005 até 12/2005	284.119	65.379	Índia
01/2005 até 12/2005	240.371	25.519	Suíça
01/2005 até 12/2005	66.086	13.683	Estados Unidos
01/2005 até 12/2005	57.586	4.197	México
01/2006 até 12/2006	2.226.768	848.205	China
01/2006 até 12/2006	876.738	68.343	Alemanha
01/2006 até 12/2006	324.296	81.426	Índia
01/2006 até 12/2006	169.083	14.942	Suíça
01/2006 até 12/2006	136.624	23.202	México
01/2006 até 12/2006	129.456	21.095	Estados Unidos
01/2007 até 09/2007	1.818.460	646.020	China
01/2007 até 09/2007	655.853	109.869	Alemanha
01/2007 até 09/2007	252.710	70.318	Índia
01/2007 até 09/2007	185.483	23.320	México
01/2007 até 09/2007	149.468	12.139	Suíça
01/2007 até 09/2007	74.666	2.779	Estados Unidos

Anexo A.3 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras Matérias Corantes Orgânicas Sintéticas entre os anos de 2002 – 2007

320490 - OUTRAS MATERIAS CORANTES ORGANICAS SINTETICAS,ETC			
Período	US$ FOB	Peso Líquido (Kg)	País
01/2002 até 12/2002	764.319	61.182	EUA
01/2002 até 12/2002	227.278	30.335	Alemanha
01/2002 até 12/2002	30.408	9.000	China
01/2002 até 12/2002	14.471	1.660	Reino Unido
01/2002 até 12/2002	7.315	750	Índia
01/2003 até 12/2003	1.615.416	107.329	EUA
01/2003 até 12/2003	714.971	111.702	Índia
01/2003 até 12/2003	154.594	17.691	Alemanha
01/2003 até 12/2003	39.923	15.650	China
01/2003 até 12/2003	31.678	2.965	Reino Unido
01/2004 até 12/2004	2.475.047	171.732	EUA
01/2004 até 12/2004	637.756	148.882	Índia
01/2004 até 12/2004	105.116	30.510	China
01/2004 até 12/2004	97.595	6.779	Alemanha
01/2004 até 12/2004	39.497	3.202	Reino Unido
01/2005 até 12/2005	1.580.993	106.254	EUA
01/2005 até 12/2005	1.058.461	221.926	Índia
01/2005 até 12/2005	216.822	3.003	Alemanha
01/2005 até 12/2005	100.108	6.243	China
01/2005 até 12/2005	88.757	10.757	Reino Unido
01/2006 até 12/2006	1.675.838	80.343	EUA
01/2006 até 12/2006	979.030	210.682	Índia
01/2006 até 12/2006	257.433	2.002	Alemanha
01/2006 até 12/2006	211.807	18.946	Reino Unido
01/2006 até 12/2006	87.355	5.250	China
01/2007 até 09/2007	1.505.758	85.337	EUA
01/2007 até 09/2007	789.788	189.788	Índia
01/2007 até 09/2007	118.347	3.356	Alemanha
01/2007 até 09/2007	100.952	10.241	Reino Unido
01/2007 até 09/2007	615	600	China

Anexo A.4 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outras Matérias Corantes e Preparações entre os anos de 2002 – 2007

320649 - OUTRAS MATERIAS CORANTES E PREPARACÕES.			
Período	US$ FOB	Peso Líquido (Kg)	País
01/2002 até 12/2002	2.212.025	441.637	EUA
01/2002 até 12/2002	1.777.695	677.194	Itália
01/2002 até 12/2002	1.588.453	279.272	Alemanha
01/2002 até 12/2002	1.110.242	700.246	Bélgica
01/2002 até 12/2002	234.105	61.341	Reino Unido
01/2002 até 12/2002	8.596	812	Japão
01/2003 até 12/2003	2.263.294	491.871	Alemanha
01/2003 até 12/2003	1.950.436	366.348	EUA
01/2003 até 12/2003	1.593.699	715.324	Itália
01/2003 até 12/2003	570.370	387.289	Bélgica
01/2003 até 12/2003	96.373	41.640	Reino Unido
01/2003 até 12/2003	18.849	758	Japão
01/2004 até 12/2004	2.843.950	565.053	Alemanha
01/2004 até 12/2004	2.310.326	364.934	EUA
01/2004 até 12/2004	1.562.184	637.389	Itália
01/2004 até 12/2004	375.345	236.694	Reino Unido
01/2004 até 12/2004	163.310	58.540	Bélgica
01/2004 até 12/2004	154.258	5.312	Japão
01/2005 até 12/2005	3.525.906	770.449	Alemanha
01/2005 até 12/2005	2.219.991	353.303	EUA
01/2005 até 12/2005	1.204.447	468.068	Itália
01/2005 até 12/2005	814.276	461.556	Reino Unido
01/2005 até 12/2005	676.242	291.449	Bélgica
01/2005 até 12/2005	221.302	6.303	Japão
01/2006 até 12/2006	3.015.885	829.004	EUA
01/2006 até 12/2006	2.800.381	448.199	Alemanha
01/2006 até 12/2006	2.082.413	903.315	Itália
01/2006 até 12/2006	688.298	333.490	Bélgica
01/2006 até 12/2006	375.565	157.850	Reino Unido
01/2006 até 12/2006	179.801	4.897	Japão
01/2007 até 09/2007	145.266	134.789	EUA
01/2007 até 09/2007	0	0	Alemanha
01/2007 até 09/2007	0	0	Bélgica
01/2007 até 09/2007	0	0	Japão
01/2007 até 09/2007	0	0	Itália
01/2007 até 09/2007	0	0	Reino Unido

Anexo A.5 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Pigmentos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007

320417 - PIGMENTOS E SUAS PREPARACÕES.			
Período	**US$ FOB**	**Peso Líquido (Kg)**	**País**
01/2002 até 12/2002	12.839.309	1.313.525	Alemanha
01/2002 até 12/2002	4.984.818	430.717	EUA
01/2002 até 12/2002	4.894.955	1.016.102	China
01/2002 até 12/2002	4.579.769	578.367	Reino Unido
01/2002 até 12/2002	2.473.294	471.035	Índia
01/2003 até 12/2003	13.099.834	1.124.253	Alemanha
01/2003 até 12/2003	5.879.656	580.489	EUA
01/2003 até 12/2003	5.176.977	1.181.238	China
01/2003 até 12/2003	3.749.422	417.580	Reino Unido
01/2003 até 12/2003	2.401.330	443.700	Índia
01/2004 até 12/2004	17.494.530	1.617.867	Alemanha
01/2004 até 12/2004	8.833.561	2.309.774	China
01/2004 até 12/2004	7.315.924	720.656	EUA
01/2004 até 12/2004	6.332.857	679.386	Reino Unido
01/2004 até 12/2004	3.431.311	689.685	Índia
01/2005 até 12/2005	14.652.968	1.210.737	Alemanha
01/2005 até 12/2005	11.238.208	2.513.732	China
01/2005 até 12/2005	7.220.580	690.282	EUA
01/2005 até 12/2005	4.000.337	466.683	Reino Unido
01/2005 até 12/2005	3.821.034	727.660	Índia
01/2006 até 12/2006	17.397.467	1.871.320	Alemanha
01/2006 até 12/2006	12.684.703	2.689.065	China
01/2006 até 12/2006	7.572.810	722.691	EUA
01/2006 até 12/2006	5.366.427	923.713	Índia
01/2006 até 12/2006	4.023.459	445.524	Reino Unido
01/2007 até 09/2007	15.325.296	1.438.902	Alemanha
01/2007 até 09/2007	13.942.535	2.676.846	China
01/2007 até 09/2007	6.756.087	1.044.405	Índia
01/2007 até 09/2007	6.353.311	615.370	EUA
01/2007 até 09/2007	3.452.501	381.293	Reino Unido

Anexo A.6 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com importação de Outros Corantes a Cuba e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007

320415 - OUTROS CORANTES A CUBA E SUAS PREPARAÇÕES			
Período	**US$ FOB**	**Peso Líquido (Kg)**	**País**
01/2002 até 12/2002	3.127.071	267.449	Alemanha
01/2002 até 12/2002	1.240.617	73.200	Índia
01/2002 até 12/2002	462.801	90.361	China
01/2002 até 12/2002	346.552	24.223	Suíça
01/2002 até 12/2002	45.998	2.394	USA
01/2003 até 12/2003	2.226.877	183.020	Alemanha
01/2003 até 12/2003	1.220.557	278.350	China
01/2003 até 12/2003	726.767	39.900	Índia
01/2003 até 12/2003	310.782	25.187	Suíça
01/2003 até 12/2003	81.865	1.119	USA
01/2004 até 12/2004	4.076.657	458.425	Alemanha
01/2004 até 12/2004	838.958	159.820	China
01/2004 até 12/2004	805.876	61.801	Índia
01/2004 até 12/2004	226.100	3.450	USA
01/2004 até 12/2004	211.087	16.120	Suíça
01/2005 até 12/2005	4.029.811	379.757	Alemanha
01/2005 até 12/2005	827.418	180.295	China
01/2005 até 12/2005	597.063	50.650	Índia
01/2005 até 12/2005	439.782	42.970	Suíça
01/2005 até 12/2005	175.264	4.829	USA
01/2006 até 12/2006	4.071.113	346.292	Alemanha
01/2006 até 12/2006	948.956	127.795	China
01/2006 até 12/2006	929.099	75.125	Índia
01/2006 até 12/2006	647.972	44.294	Suíça
01/2006 até 12/2006	128.402	4.602	USA
01/2007 até 09/2007	2.513.974	167.106	Alemanha
01/2007 até 09/2007	1.727.970	184.710	China
01/2007 até 09/2007	947.248	51.515	Suíça
01/2007 até 09/2007	784.405	61.430	Índia
01/2007 até 09/2007	139.216	11.830	USA

Anexo A.7 – Relação de US$ FOB gasto pelo Brasil com a importação de Corantes Diretos e suas Preparações entre os anos de 2002 – 2007

320414 - CORANTES DIRETOS E SUAS PREPARAÇÕES			
Período	**US$ FOB**	**Peso Líquido (Kg)**	**País**
01/2002 até 12/2002	926.298	299.093	Índia
01/2002 até 12/2002	800.411	114.773	Alemanha
01/2002 até 12/2002	696.206	142.880	USA
01/2002 até 12/2002	577.473	75.880	Reino Unido
01/2003 até 12/2003	777.314	126.021	Alemanha
01/2003 até 12/2003	670.274	191.912	Índia
01/2003 até 12/2003	423.166	113.099	USA
01/2003 até 12/2003	411.468	62.198	Reino Unido
01/2004 até 12/2004	993.739	138.861	Alemanha
01/2004 até 12/2004	696.216	202.961	Índia
01/2004 até 12/2004	468.464	68.545	Reino Unido
01/2004 até 12/2004	416.102	125.204	USA
01/2005 até 12/2005	784.198	129.990	Alemanha
01/2005 até 12/2005	694.077	196.776	Índia
01/2005 até 12/2005	416.294	106.084	USA
01/2005 até 12/2005	391.770	59.251	Reino Unido
01/2006 até 12/2006	895.353	307.422	Índia
01/2006 até 12/2006	528.468	115.783	Alemanha
01/2006 até 12/2006	388.558	102.261	USA
01/2006 até 12/2006	161.009	24.859	Reino Unido
01/2007 até 09/2007	1.348.593	382.555	Índia
01/2007 até 09/2007	434.579	88.280	Alemanha
01/2007 até 09/2007	235.867	68.229	USA
01/2007 até 09/2007	128.636	8.528	Reino Unido

Anexo B

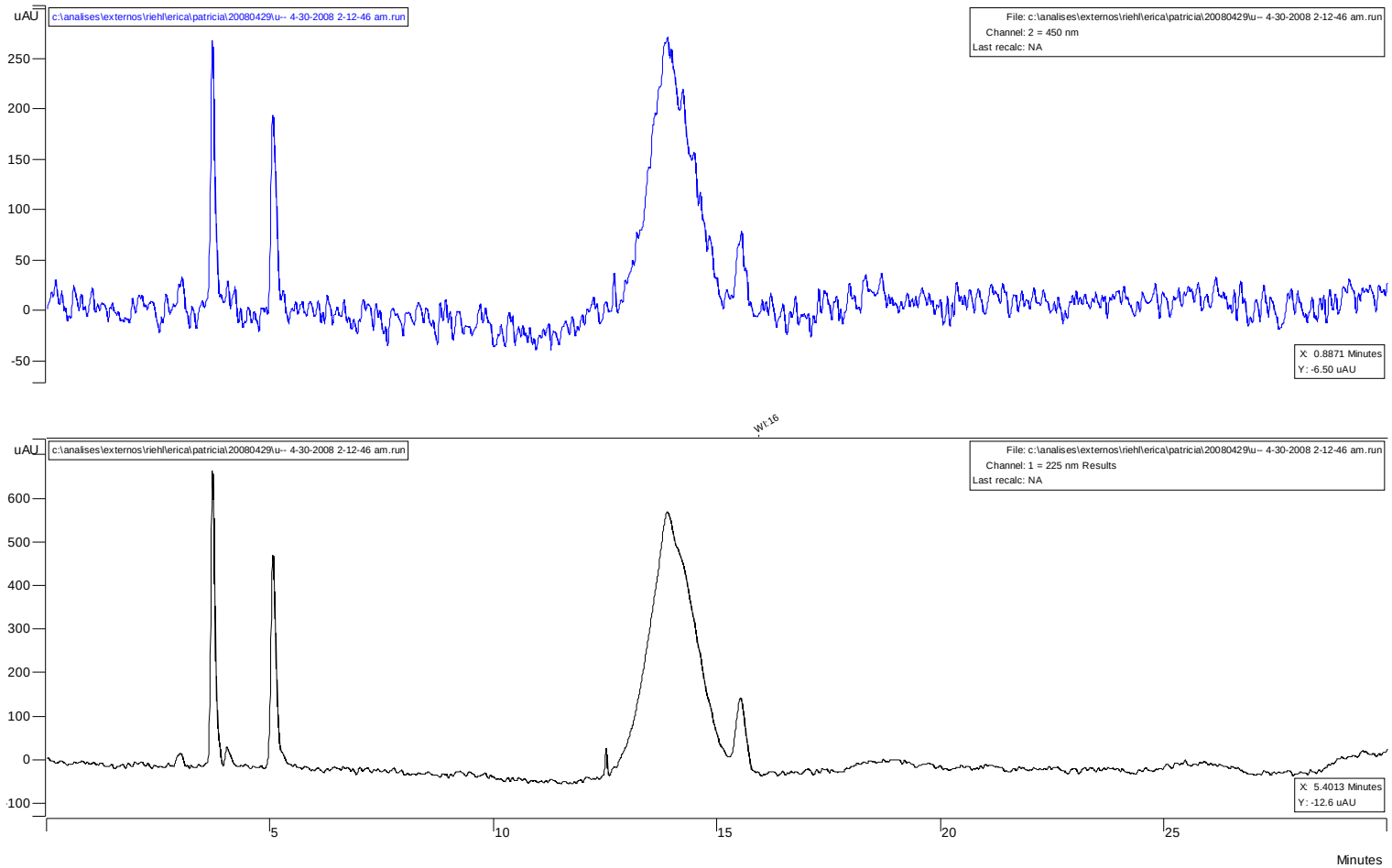


Figura B.1 – Cromatograma de HPLC do α-naftol.

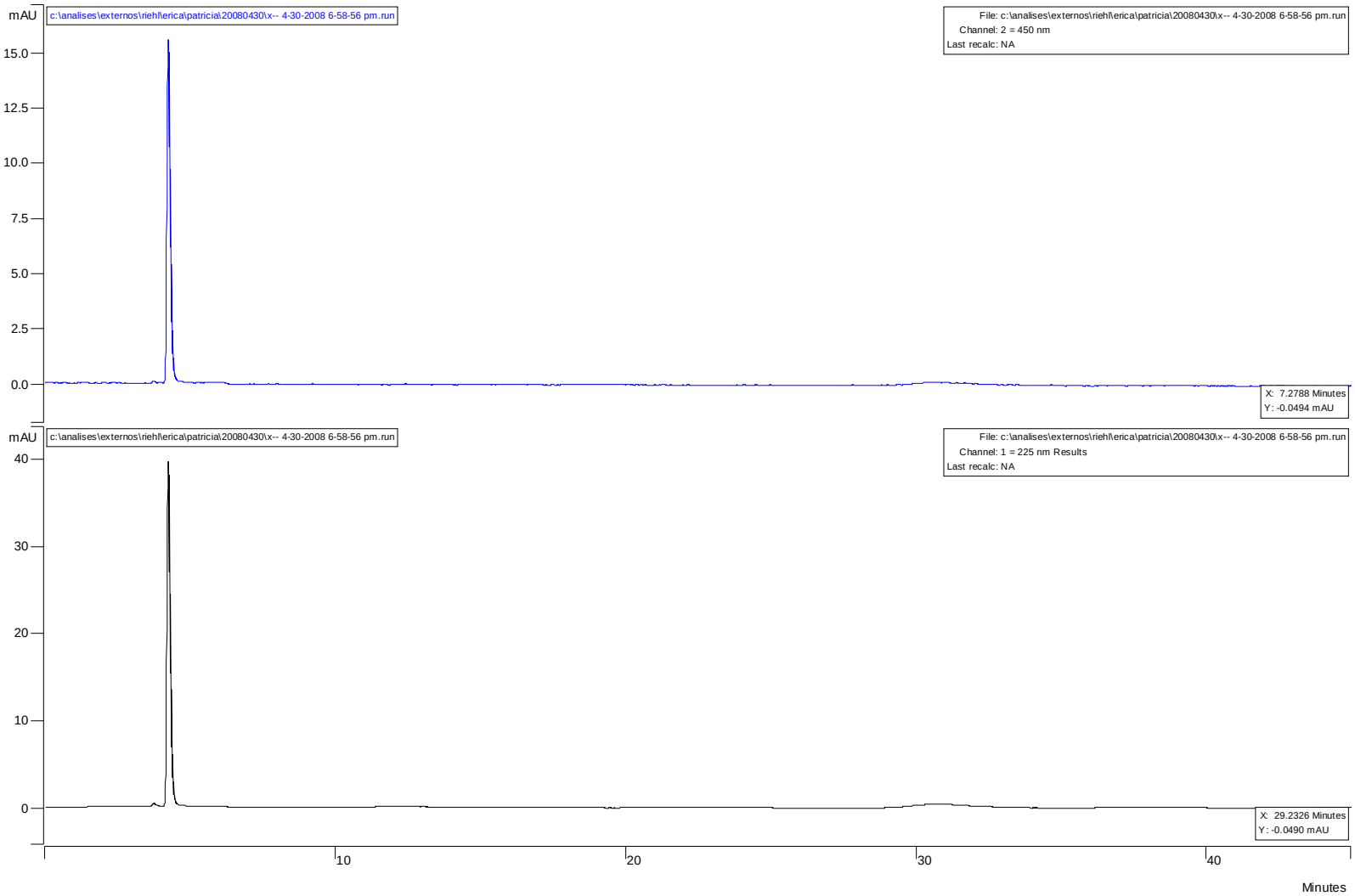


Figura B.2 – Cromatograma de HPLC da Resorcina.