

## A QUÍMICA DOS CORANTES: A HISTÓRIA DA CIÊNCIA NO ENSINO DE QUÍMICA.

Lidiane Barbosa de Freitas Souza (IC), Roberto Ribeiro da Silva (PQ) e Cláudio Luiz Nóbrega Pereira (FM, PG).

bobsilva@unb.br

Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70.910-900 Brasília, DF.

Palavras Chave: corantes, contextualização, experimentação.

### Introdução

Este trabalho é resultado das atividades desenvolvidas na disciplina Monografia em Ensino de Química do curso de Licenciatura em Química da Universidade de Brasília. A introdução da História da Ciência o ensino vem sendo recomendada em várias reformas educacionais. Já em 1931, na Reforma Francisco Campos, se falava da importância da história para a civilização contemporânea. Nos dias de hoje, uma das tendências do ensino tem sido enfatizar aspectos sociais relacionados ao desenvolvimento e aplicações da ciência. Com isso busca-se desenvolver no aluno uma concepção de ciência como atividade humana em construção. E para este fim o estudo de aspectos histórico do conhecimento químico tem se mostrado com um caminho fértil

Neste texto faz-se uma incursão na História da Ciência, procurando identificar a importância dos corantes naturais para as sociedades antigas, no que se refere aos aspectos econômicos e culturais. Procurou-se identificar, também, como se deu o desenvolvimento da produção dos corantes artificiais. Enfatizou-se no estudo alguns corantes naturais que tiveram histórica.

### Resultados e Discussão

#### Corantes naturais e a historia da humanidade

Um corante natural é uma substância colorida extraída apenas por processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima de origem animal ou vegetal. Esta substância deve ser solúvel no meio aquoso em que será mergulhado o material a ser tingido.

Há evidências da utilização de pigmentos naturais já com os homens de Neandertal que pintavam o corpo em celebrações de fertilidade, e em cerimônias fúnebres revestiam os mortos com um pigmento vermelho ocre (óxido de ferro III). Seus sucessores, o povo de Cromagnon, faziam pinturas elaboradas nas paredes das cavernas onde viviam, Unicamp, Campinas, SP, de 24 a 27 de Julho de 2006

usando óxidos de ferro (vermelho e amarelo), dióxido de manganês (preto) e argilas brancas.

Por milhares de anos os homens utilizaram exclusivamente pigmentos retirados de rochas e sais, predominando os tons terra. Com o surgimento dos tecidos foram necessárias novas técnicas, pois esses pigmentos não aderiam bem a sua estrutura. A preparação de pigmentos se baseava na combinação de minerais com aglutinantes como óleo ou lama, que permitiam a aderência a superfícies. Esta técnica de tingimento com pigmentos em pasta, tornava os tecidos duros e quando lavados a cor saía rapidamente, pois não se ligavam as fibras. Assim foram desenvolvidas novas técnicas de tingimento que utilizavam corantes, moléculas orgânicas que se ligavam diretamente as fibras dos tecidos.

Entre 3000 e 2000 a.C., podiam ser encontrados na China Antiga trabalhos com tingimento natural. A Índia já dominava a tinturaria e a estamparia e haviam trajes de algodão tingidos com garança ou ruiva (*Rubia tinctoria*), *madder* em inglês. A descoberta da seda pela imperatriz chinesa Hish-Ling-Shi, ocasionou o desenvolvimento de técnicas de tingimento desta fibra, levando os trajes feitos com este tecido serem comercializados com seu preço em ouro. O índigo (*Indigofera tinctoria*) era utilizado em Tebas e no Egito para colorir roupas. Nas estepes asiáticas, cavaleiros nômades usavam calças e casacos de lã feitos à mão. Alquimistas egípcios já combinavam sais metálicos para usá-los como fixador, para tornar as cores permanentes. No Peru, a civilização Chavin, que deu origem ao povo Inca, já utilizava lãs de alpacas, lhamas e vicunhas, detendo um vasto conhecimento sobre o uso de corantes naturais.

Entre 1600 e 1450 a.C. surge o mais importante dos corantes de origem animal, extraído de diversos tipos de caracóis encontrados na costa do Mediterrâneo. A púrpura de Tyrian (*Tyrian Purple*), extraído de um caracol marinho chamado *Murex* sp, foi descoberta pelos fenícios, sendo para as civilizações que se seguiram por 3000 anos, o mais importante dos corantes naturais. Para produzir um grama deste corante púrpura eram necessárias dez

mil conchas. Foi o mais caro de todos os corantes na antiguidade.

Os insetos passaram a ser fonte de corantes naturais a partir de 1400 a.C. O primeiro corante a ser extraído de um inseto foi o carmim, originário do corpo do quermes (*Kermes vermilio*), parasita do carvalho. Este corante foi substituído por um corante similar, descoberto por volta de 1000 a.C., originário da cochonilha (*Dactylopius coccus*), inseto que vive em cactos.

O uso de corantes naturais pode ser observado em afrescos, que datam de 1 - 100 d.C., nas cavernas de Ajanta, na Índia. Entre 23 – 76 d.C. o historiador romano Cecílio Segundo Caio Plínio registrou em seu livro, **Naturalis História**, a história do artesanato, citando diferentes técnicas de estamparia em tecido, e qualificando o violeta e o púrpura como cores de luxo.

Nos anos 300 a 600 d.C., o preço dos tecidos tingidos em púrpura eram 20 vezes mais alto de que o preço dos mesmos tecidos não tingidos. A Índia e o Japão passam a conhecer o segredo da obtenção da seda. Os ovos de bicho-da-seda chegam até Constantinopla (atual Istambul), levados por monges persas. E, em várias regiões do mundo, pode ser encontrada uma notável coleção de tecidos com muitas cores e freqüentemente enriquecidos com fios de ouro e prata.

Com a profissionalização dos processos de tingimento é fundado, em 1.170, em Londres o Grêmio dos Tintureiros.

Marco Pólo, entre 1250 e 1300, chega a Pequim levando uma carta e presentes do Papa Gregório IX para Kublai-Kan, imperador da China. Em seu livro **II Milione** descreve diferentes técnicas têxteis e métodos de tingimento que conheceu no Oriente. Em visita à Índia encontra e posteriormente descreve a manufatura do índigo (Ferreira, 1998). Com a extinção das conchas do Mediterrâneo, um novo corante púrpura é produzido a partir de líquen, o *OchilL*.

Muito antes da Idade Média caravanas de camelos traziam tecidos, jóias e especiarias da China para o Oriente Médio e área do Mediterrâneo pela rota da seda. No século XVI, estas mercadorias passaram a ser transportadas por mar. Barcos portugueses, holandeses e ingleses dominaram o comércio de tecidos e materiais corantes da Índia.

Inicia-se, em 1400, o transporte de corantes da Ásia para a Europa por rotas terrestres. Vasco da Gama, em 1480, contorna a África por mar e chega até a Índia, consolidando a rota marítima do comércio de corantes naturais. Com a descoberta do Novo Mundo, a Europa viu surgir novas fontes de corantes naturais. Entre os Astecas, Maias e Incas, encontraram produtos têxteis de alta qualidade tingidos com o vermelho extraído da cochonilha. Em 1518, os espanhóis levaram este inseto para a Europa, onde substituiu rapidamente o quermes. São

necessários 150 mil fêmeas para obter 1 quilo de corante.

A indústria têxtil européia surgiu por volta do século XVI, empregando corantes naturais importados de Oriente e das Américas. Foi nesta época que o pau-brasil passou a ser o principal produto de exportação extraído do Brasil.

Em 1548, o escritor Giavventura Rosetti, de Veneza, Itália, publica um livro sobre corantes naturais. Descreve o processo de tingimento com o azul, o vermelho e o amarelo, além do negro. Menciona o tingimento com o marrom e o violeta. Demonstra que os sais de metais influenciam na estabilidade da cor e em sua tonalidade. E, apresenta receitas de tingimento para lã, linho, algodão e seda, e para o tingimento de couro.

A demanda cada vez maior por corantes, leva a busca de aperfeiçoamento dos processos de tingimento. O químico francês Jean Colbert, em 1670, aperfeiçoa o sistema de tingimento nas manufaturas parisienses. Em Amsterdã é criada a primeira oficina de estamparia têxtil. O inventor inglês, John Kay, adapta um sistema mecânico ao tear, tornando mais rápido o disparo da lançadeira. E, John Wyatt constrói a primeira carda.

Em 1700 há registro da existência de aproximadamente 20 tipos de corantes utilizados no tingimento, entre os quais garança, cochonilha, açafraão, urucum, lírio-dos-tintureiros, pau-brasil, cúrcuma, pau-campeche e índigo.

Uma fazendeira norte-americana da Carolina do Sul organiza a produção de índigo natural, chegando a exportar 600 mil quilos para a Europa no ano de 1773. O cultivo de índigo na Índia ocorre em alta escala, chegando a exportar aproximadamente 19 mil toneladas entre 1896 e 1897.

Nos anos de 1764 a 1785, o inventor inglês James Hargreaves cria a máquina de fiar conhecida como *spinning Jenny*. O químico francês Berthollet realiza os primeiros experimentos em alvejamento de algodão e lã. O inventor inglês Ark Wright coloca em atividade o primeiro tear movido à energia hidráulica. É fundado o primeiro sindicato de trabalhadores industriais.

O avanço definitivo da indústria têxtil na Inglaterra vem com a introdução do primeiro tear mecânico inventado por James Cartwright em 1785, e com o funcionamento da primeira fiação a vapor. Nos Estados Unidos, Eli Whitney inventa a descaroçadeira, máquina para separar sementes de algodão, e a enfardadeira.

A produção de corantes era extremamente complicada e cara, as cores eram difíceis de serem capturadas e recriadas em corantes e tintas. Essa grande dificuldade levou ao estudo de técnicas de produção de corantes sintéticos.

## Corantes sintéticos

Apesar dos corantes naturais terem sido pioneiros no tingimento dos tecidos, com o surgimento dos corantes sintéticos, suas aplicações foram ficando cada vez mais limitadas. Os corantes sintéticos possuem uma escala de cores mais ampla e superam os corantes naturais em brilho e poder de tingimento.

A indústria sintética de corantes começou com uma descoberta acidental. Em 1856, durante pesquisas sobre a síntese de quinino, uma droga utilizada para o tratamento da malária, substância preciosa para as potências coloniais como a Inglaterra, um jovem estudante da *Royal College of Chemistry* de Londres, Sir William Henry Perkin (1838-1907), descobriu o primeiro corante sintético, a mauveína, obtida por oxidação da anilina com dicromato de potássio. Desta reação obteve uma substância negra, que após análise, forneceu uma substância capaz de tingir a seda, a que chamou de *anilina púrpura*. Esta descoberta foi a base de novas investigações que levaram ao crescimento da indústria de compostos orgânicos. Perkin fundou uma fábrica, e logo estava produzindo outros corantes artificiais. Esta descoberta beneficiou tanto as indústrias têxteis quanto pesquisas em química orgânica, encontrando adeptos tanto na Inglaterra como na França.

Após a descoberta da mauveína, houve uma imensa corrida dos químicos para conseguir sintetizar outros corantes. Perkin montou um amplo laboratório de pesquisa para dar apoio à sua indústria, onde conseguiu sintetizar outros corantes. Para se ter uma idéia do impacto que foi a descoberta deste corante sintético, basta dizer que ainda hoje utilizamos o termo "anilina" para designar qualquer substância corante; apesar da anilina em si não ser um corante, e sim o ponto de partida para muitos destes.

Em 1859 a fábrica francesa *Renard et Frères* coloca no mercado um novo corante sintético, o vermelho Magenta, descoberto por Emmanuel Verguin, que o obtém por oxidação da toluidina misturada com anilina. Além deste processo, o vermelho Magenta podia ser sintetizado por outras vias. Mesmo possuindo uma patente sobre o produto, a *Société Renard et Frères* não conseguiu impedir que outras fábricas produzissem o corante. Ao perder o monopólio, abriu falência em 1868. Outras fábricas francesas que produziam outros corantes sobreviveram a crise, "mas a França, enfraquecida pela perda da Alsácia e Lorena, não conseguiu acompanhar o desenvolvimento da segunda geração de corantes"<sup>1</sup>.

O químico Adolf von Bayer, em colaboração com a BASF, produz o índigo sintético utilizando o naftaleno para obter o anidrido ftálico, oxidando-o com ácido sulfúrico concentrado. O produto é introduzido no mercado em 1897.

O redutor químico hidrosulfito de sódio é obtido industrialmente em 1870, facilitando o processo de tingimento com índigo.

A segunda geração de corantes também é a base de anilina, mas em lugar da oxidação, a síntese inclui a ação do ácido nítrico sobre a anilina, produzindo corantes mais estáveis. Em 1859, o alemão Heinrich Caro, trabalhando na firma *Robert Dalle and Co*, em colaboração com Carl Martius, fabrica dois corantes azóicos: amarelo de Manchester e castanho de Manchester. Os azo-corantes substituem pouco a pouco os primeiros corantes à base de anilina. Surgem, em 1884, azo-corantes à base de naftóis e naftalaminas, representando hoje a metade dos corantes comercializados.

A indústria inglesa dos corantes, tão próspera e inovadora nos anos 1860 ganha a segunda batalha dos corantes, mas com o retorno dos químicos alemães à Alemanha, onde exploram as patentes inglesas livremente, perde o domínio do mercado na terceira geração de corantes.

Apesar da grande variedade de corantes à base de anilina, os corantes naturais ainda eram bastante utilizados. Com a síntese do primeiro corante à base de alizarina, este panorama mudou. Os químicos alemães Karl Graebe e Karl Liebermann criaram, em 1869, a alizarina sintética, cristais laranja avermelhados, componente usado para produzir corantes. *'Enquanto a mauveína de Perkin fora descoberta por acaso, a descoberta dos corantes à base de alizarina fora prevista, programada e fruto de uma longa pesquisa'*<sup>1</sup>.

O mercado dos corantes passa a ser dominado por grandes empresas alemãs. *"Nas vésperas da guerra de 1914, a Alemanha produz 85% dos corantes a nível mundial e a França, que tinha arrancado honrosamente na era dos corantes sintéticos, produz apenas 2%"*<sup>1</sup>. Para manter esse domínio foram tomadas duas medidas políticas: as patentes passaram a proteger os processos de fabricação e não o produto; e foram criados institutos para formar técnicos, geridos pelo Ministério da Educação e financiado pelas empresas. Estas medidas encorajaram as indústrias a novas pesquisas e permitiram uma aliança entre o Estado e os interesses privados. *'Quando se inicia o século XX, a França e a Inglaterra estão já esmagadas, humilhadas perante a escalada da potência alemã na Exposição Universal de Paris em 1900'*<sup>1</sup>.

O desenvolvimento dos corantes sintéticos foi muito rápido. Em 1870 existiam tecidos tingidos com cores impossíveis de serem obtidas com corantes naturais. O *Colour Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) tem registrado atualmente mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil.

Em 1968 movimentos ecológicos começaram a questionar o uso indiscriminado de corantes

sintéticos e de produtos auxiliares químicos. Estima-se que 20% dos corantes têxteis são descartados em efluentes, que se não forem tratados adequadamente podem modificar o ecossistema ou atingir a saúde da população.

Em 1990, Estados Unidos, Inglaterra e França criaram uma lei proibindo o uso de corantes químicos para alimentos e cosméticos. A Dinamarca, o Japão, os Estados Unidos e a França investiram em produção de corantes naturais para uso nas indústrias de alimentos. Foi criado o sistema de qualidade na indústria mundial, no qual se inclui o código ISO 14000 para classificar produtos e processos de produção ecologicamente corretos. Na Europa e nos Estados Unidos, foram adotados selos verdes para diferenciar tais produtos.

Para estabelecer estratégias, foi realizada em 1992, no Rio de Janeiro, a Conferência das Nações Unidas para o Meio-Ambiente e o Desenvolvimento (ECO 92), onde foram definidas estratégias sociais e econômicas para o desenvolvimento auto-sustentável na área do artesanato e do meio ambiente. Mesmo não tendo um caráter impositivo, representou uma postura política definida em assegurar a qualidade ambiental.

## CORANTES QUE MARCARAM A HISTÓRIA

Historicamente as plantas mais utilizadas para extração de corantes foram a garança e o índigo. O processo de extração desses corantes era muitas vezes difícil e caro, chegando alguns a valer seu peso em ouro.

Os corantes vegetais podem ser encontrados na maioria das plantas, mas a dificuldade de se obter corantes diferenciados levou os químicos do século XIX a buscarem novas técnicas de fabricação de corantes. Com a síntese da alizarina, em 1868, e do índigo, em 1880, estabeleceu-se uma potente indústria de corantes sintéticos. Atualmente são os corantes sintéticos que dominam o mercado mundial da indústria têxtil.

Não é exagero dizer que as indústrias têxteis e de corantes mudaram o curso da história. Em 1600 a.C. os Fenícios dizimaram a civilização cretense por estes terem perseguido o segredo dos corantes extraídos de peles. A rota da seda, provinda da China, atingiu 4000 milhas de Xian até o deserto de Takla Malkan e as montanhas Pamir. Na Inglaterra, a Revolução Industrial foi conduzida pelos fabricantes têxteis, os quais foram largamente responsáveis pela supremacia econômica britânica no século XIX. No Brasil, o pau-brasil foi o centro de nossa história durante o primeiro século de colonização e marcou o início da destruição da Mata Atlântica.

Apesar dos corantes naturais terem perdido sua supremacia com o surgimento dos corantes sintéticos, alguns ainda são utilizados até os dias de hoje como o índigo, usado no tingimento dos *blue*

*jeans*. Na indústria alimentícia os corantes naturais são preferidos, pois alguns corantes sintéticos se mostraram carcinogênicos.

Atualmente, a indústria de corantes oferece milhares de produtos diferenciados no mercado, com as mais diversas aplicações.

## Garança

A garança ou ruiva (*Rubia tinctoria*) é uma planta européia que produz um corante de mesmo nome, cujo produto químico responsável pela cor vermelha luminosa é a alizarina que é extraída de sua raiz.

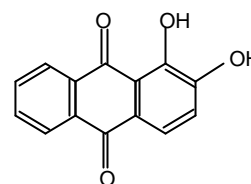


Figura 1. Alizarina.

Embora sua origem seja desconhecida, na antiguidade seu uso foi identificado em trajes de algodão na Índia e em tecidos que envolviam as múmias egípcias. Tecidos tingidos com garança foram encontrados no túmulo do faraó Tutankamon. Este corante ajudou Alexandre o Grande a derrotar os persas em 350 a.C., pois ao tingir as vestimentas de vermelho, seus soldados desconcentravam seus oponentes, que foram assim derrotados.

Este corante foi utilizado como demonstração de status na Roma antiga. Em 60 a.C. "*O imperador Júlio César, ao introduzir reformas estruturais no Império, decreta que só ele poderia usar toga na cor púrpura. Os senadores poderiam usar essa cor apenas nas bordas de suas togas*"<sup>2</sup>. O restante da população era proibida de utilizar roupas com qualquer detalhe vermelho.

Na Europa, a garança começou a ser utilizada no século VII e foi o corante vermelho mais utilizado por mais 1000 anos. Nos Países Baixos, a garança se adaptou bem aos solos arenosos e se tornou parte importante da economia local.

Foi a garança, o corante utilizado pelos soldados ingleses, os famosos *redcoats*, durante a guerra pela independência americana.

A tintura natural perdeu rapidamente seu valor no século XIX quando foi substituída pela versão sintética mais barata do mesmo composto.

Mesmo com a variedade dos corantes sintéticos à base de anilina, vários corantes naturais de origem vegetal ainda eram utilizados. Com a

primeira síntese de um corante a base de alizarina, em 1869, este panorama econômico mudou.

O químico amador e professor Jean Henri Fabre foi o primeiro a conseguir extrair o princípio ativo da garança, a alizarina. Ao concentrá-lo e purificá-lo, com um processo barato e prático, o corante passou a ser utilizado diretamente nos tecidos. Fabre fundou uma fábrica na Provença para explorar este processo industrialmente. Assim que a fábrica entrou em pleno funcionamento, a alizarina foi obtida artificialmente, transformando totalmente a agricultura e a indústria nas regiões de Languedoc e Provença na França, que tinham como principal atividade a produção de garança <sup>1</sup>.

A síntese da alizarina foi resultado de longas pesquisas que resultou em uma competição entre William Henry Perkin (1838-1907), em Londres e Carl Theodor Graebe (1841-1927) trabalhando com Carl Theodor Liebermann (1842-1914) em Berlin.

O processo concebido por Graebe e Liebermann só tornou-se comercial com o emprego do ácido sulfúrico fumegante, idéia de Heinrich Caro. Em 25 de julho de 1869, Caro, Graebe e Liebermann registraram uma patente para a síntese da alizarina na Inglaterra e com um dia de atraso Perkin registrou igualmente sua patente. A vitória de Graebe e Liebermann sobre Perkin levou a queda dos corantes ingleses e a ascensão da Alemanha. As empresas alemãs desenvolveram imediatamente a produção, baixaram os preços pela metade e conquistaram grande parte do mercado de corantes têxteis.

Enquanto as indústrias tradicionais de corantes vegetais se arruinaram, a BASF (*Badische Anilin und Soda Fabrik*) construiu um império sobre a síntese da alizarina. Para proteger os cultivadores e os empresários de Languedoc e da Provença, o governo francês impôs barreiras aduaneiras e passou a fornecer, exclusivamente, garança natural para o exército. Na Primeira Guerra Mundial, 1914, os soldados franceses marchavam na frente de combate, bem visíveis de longe, em esplendidos uniformes com calças avermelhadas.

## Índigo

O índigo é um corante extraído da planta Índigo (*Indigofera tinctoria*), empregado para tingir fios de algodão. Não é possível determinar o início do emprego do índigo, mas há registros que mostram sua utilização deste antes da era Cristã pelos chineses, egípcios, gregos e hindus.

O corante extraído do índigo era bastante cultivado na Índia, no Egito e eventualmente na Europa, aonde chegou por volta de 1200 d.C. Sua introdução na Europa recebeu bastante oposição por parte dos cultivadores da planta pastel dos tintureiros (*Isatis tinctoria*), *woad* em inglês, planta natural do continente europeu, também rica em índigo, muito utilizada na época. Essa oposição levou os países

produtores da planta pastel dos tintureiros a adotarem medidas protencionistas em fins do século XVI. O argumento utilizado era que a *Indigofera* vinha de terras não cristãs, sendo considerada um produto do “diabo”. Para que os europeus aceitassem melhor sua introdução no mercado europeu, o rei George II escolheu o azul extraído da *Indigofera* para o uniforme naval britânico.

Apesar da forte oposição à importação do índigo oriental, os produtores da planta pastel dos tintureiros viram seus negócios decaírem, aumentando ainda mais o fluxo de importação do índigo asiático, dominando o mercado europeu.

A importação do índigo asiático prevaleceu até o surgimento de um novo concorrente, o índigo americano, que era um dos poucos corantes de importância comercial na América. A produção do corante extraído da *Indigofera* neste continente tinha custos e riscos menores do que na Ásia.

Os primeiros a produzir índigo no novo mundo, foram os espanhóis, entre os séculos XVI e XVII. No século XVII esta atividade se consolida na América do Norte. Em 1744, Eliza Lucas Pickney, da Carolina do Sul, recebe de seu pai, um oficial do exército britânico, sementes de índigo trazido das Índias. Com visão empreendedora, persuadiu os proprietários de terra a plantarem índigo e organizou sua produção chegando a exportar 600 mil quilos para a Europa no ano de 1773. Essas grandes quantidades de corantes exportadas à Europa duraram até a introdução do índigo sintético destruir o mercado de índigo natural.

Hoje, o índigo foi substituído, na maior parte, por outros corantes azuis, mas ainda é usado na indústria cosmética, como indicador de laboratório (azul de índigo) e principalmente na indústria têxtil para tingir as *blue jeans*.

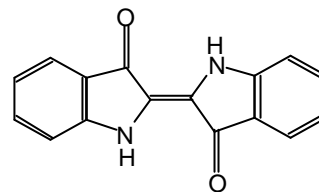


Figura 2. Índigo.

A síntese do índigo envolveu grandes esforços e pesados investimentos. Esta síntese é tão complicada que foram necessários trinta anos de pesquisas para chegar a um produto comercial. Apenas grandes empresas participaram das pesquisas, pois o alto investimento financeiro levava ao risco de falência em caso de insucesso. Esta situação levou a formação de cartéis.

Em 1880, Karl Heumann descobriu uma rota sintética para o índigo que envolvia a fusão cáustica da N-fenil-glicina, que podia ser obtida pela reação de ácido cloro acético com a anilina.

Adolph von Baeyer (1835-1917) deu início a uma nova fase das pesquisas de novos corantes, em que se juntaram a indústria e a universidade. Em 1880, efetuou uma síntese de índigo com a ajuda de um derivado do ácido cinâmico. O processo é comprado pela BASF e pela Hoechst, que passam a financiar as pesquisas. Cento e cinquenta patentes da síntese do índigo são registradas a partir do ácido cinâmico, mas o índigo é obtido apenas em pequenas quantidades. Baeyer, em 1882, sintetiza o índigo num processo à base de ortonitrotolueno, mas o consumo de tolueno é tão alto, que o aumento da destilação do alcatrão de hulha produziria um excesso de benzeno e naftaleno. Só em 1890, o índigo sintético é produzido em escala industrial e comercializado pela BASF. Um segundo método, mais rentável foi explorado pela Hoechst a partir de 1904. Em 1910 o índigo natural já não era encontrado no mercado europeu.

No início do século XX surge uma opção alternativa para o índigo sintético. O químico francês Renè Bohn, em 1901, chegou à síntese de um composto análogo ao índigo, a indantrona. Pela fusão alcalina da 2-aminoantraquinona ele obteve um excelente corante azul, utilizado até hoje.

Um exemplo interessante da relação entre ciência tecnologia e sociedade é o das calças jeans. As *blue jeans* surgiram durante a corrida do ouro na Califórnia que atraiu aventureiros e empreendedores de todo o mundo. Em 1850, Levi Strauss chegou a São Francisco com um carregamento de lona para fazer barracas e ao perceber que os mineiros necessitavam de roupas resistentes, manufaturou alguns pares de calças e as tingiu com índigo. A venda foi imediata. Levi ainda reforçou os bolsos das calças com rebites de cobre. As calças Levis ganharam assim a reputação de duráveis e confortáveis. Os americanos chamavam o tecido de algodão, originalmente fabricado na cidade francesa de Nîmes de *serge de Nîmes* que se modificou para a expressão "*denim*".

Existe uma diferença no modo de tingir os tecidos atualmente. No processo de tingimento do *denim*, os fios que compõem o tecido são mergulhados rapidamente, por vezes seguidas, em tanques contendo índigo até adquirir a cor azul. O processo atual dá-se pelo mergulho do tecido em tanques contendo uma solução incolor, que pode ser obtida pela redução do índigo com hidrosulfito de sódio. Quando o tecido volta a ser exposto ao ar o material reage com o oxigênio e volta a tomar a cor azul, o índigo, então, volta a torna-se insolúvel. Em termos de resultado final, a diferença consiste que no *denim* o fio fica colorido apenas superficialmente.

### Pau-brasil

O pau-brasil (*Caesalpinia echinata*) é conhecido pelos brasileiros pelo fato de ter dado

origem ao nome do nosso país, Brasil. No entanto, poucos têm conhecimento sobre suas implicações históricas.

A Europa, durante o Renascimento, possuía uma demanda de corantes naturais cada vez maior. A origem distante e a preparação artesanal que exigiam, faziam com que alguns desses corantes valessem mais do que seu peso em ouro. Foi nesta época que os europeus passaram a conhecer o índigo, procedente da Ásia e com a descoberta do Novo Mundo, a Europa viu surgir novas fontes de corantes naturais. Foi a partir daí que os europeus conheceram o pau-brasil, de que se extraía uma tintura vermelha, que os índios já usavam para tingimento de fibras do algodão.

O pau-brasil foi o centro da história brasileira durante o primeiro século da colonização, sendo o produto local mais precioso para os portugueses que o vendiam na Europa para o tingimento de tecidos. Antes de 1500 os índios já extraíam o pau-brasil para obter lenha, para pintura de enfeites e fabricar armas, mas com a chegada dos portugueses, começou a derrubada sistemática da espécie. Pero Vaz de Caminha escreveu: "*materia que é tanta, e tão grande, tão densa e de tão variada folhagem, que ninguém pode imaginar*"<sup>2</sup>. Para eles esta riqueza era inesgotável, mas hoje está quase extinta.

A exploração do pau-brasil foi o ponto de partida para a destruição da Mata Atlântica. As árvores eram cortadas e derrubadas pelos índios em troca de bugigangas, e embarcadas para a Europa. O preço do pau-brasil era tão elevado para o padrão da época, que nos primeiros anos de exploração foram derrubadas dois milhões de árvores, ou cinquenta por dia.

A disputa pela derrubada desta árvore foi motivo de várias lutas entre portugueses e franceses. O monopólio da coroa portuguesa sobre o pau-brasil foi curto, pois a França, Inglaterra, Holanda e Espanha passaram a participar das atividades extrativistas ajudados pelos índios.

A atividade dos contrabandistas obrigou Portugal a instituir Capitânias para povoar e defender o território.

O ciclo econômico do pau-brasil teve fim no século XIX e foi determinado pela quase inexistência da espécie nas matas e pela descoberta de corante sintético correspondente.

Muitos químicos trabalharam em pesquisas relacionadas à matéria corante do pau-brasil. Entre eles Michel Eugène Chevreul (1786 – 1889), junto com Gay-Lussac e Vauquelin e William Henry Perkin. Mas quem chegou à estrutura química da substância responsável pela cor vermelha do pau-brasil foi Robert Robinson (1886 – 1975), Prêmio Nobel de Química de 1947. Investigou esta substância de 1906 a 1974 quando publicou seu último artigo sobre a brasilina, nome que deu à substância corante.

A brasilina é o precursor da brasileína, que é o verdadeiro responsável pela cor vermelha do corante, sendo obtida após a oxidação da brasilina.

<sup>4</sup> SOUZA, L. B. F. *A química dos corantes: a história da ciência no ensino de química*. Brasília, 2005. Monografia (Graduação). Instituto de Química, Universidade de Brasília.

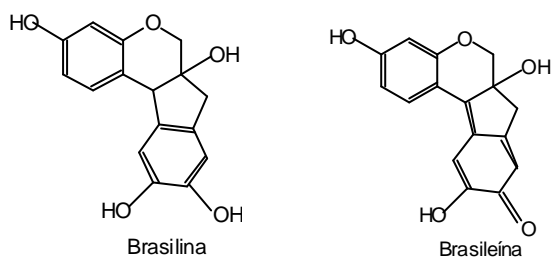


Figura 3. Corante do pau-brasil.

Foram mais de 300 anos de exploração do pau-brasil. Além do corante, que dava cor às roupas da nobreza e tinta para escrever, a madeira do pau-brasil era utilizada nas indústrias civil e naval.

### Conclusões

Observamos na literatura que há vários estudos relacionados à inserção do cotidiano no ensino de Química. Essa visão de uma Química relacionada ao cotidiano, possibilita que os alunos, compreendam a disciplina Química não apenas como um conteúdo obrigatório e sim parte de suas vidas. O tema corantes é aqui apresentado como uma possibilidade de se trabalhar o conhecimento químico de forma mais contextualizada e significativa. A partir do tema é possível desenvolver aprendizagens relacionadas a conteúdos como átomo de carbono, grupos funcionais, cadeias carbônicas, nomenclatura de compostos orgânicos, relação entre estrutura e propriedades, solubilidade de compostos, entre outros. Além disso, o tema permite a oportunidade não só de trabalhar os conceitos químicos, mas também aspectos interdisciplinares, possibilitando um possível aumento do interesse do aluno pela Química, através da compreensão das inter-relações entre aspectos sócio/econômicos e desenvolvimento científico/tecnológico, numa perspectiva histórica.

### Agradecimentos

FINEP

<sup>1</sup> BENSUADE-VINCENT, B. . STEENGERS, I. *História da Química*. Lisboa: Instituto Piaget, 1992.

<sup>2</sup> FERREIRA, E. *Corantes naturais da flora brasileira: guia prático de tingimento com plantas*. Curitiba: Optagraf Editora Gráfica, 1998.

<sup>3</sup> WOOD, C. G. *Natural dyes*. *Chem Matters*, Washington, v. 4, n. 4, p. 4-8, dez 1986.