

Cláudia C. I. Guaratini e Maria Valnice B. Zanoni

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 7/10/98; aceito em 31/3/99

TEXTILE DYES. A dye is a colored substance used to impart permanent color to other substances. Its most important use is in coloring textile fibers and fabrics. The removal of colour from dyehouse waste waters is currently a major problem in the textile sector. This paper provides an overview of the treatment technologies that can currently be used by the textile processor and the developments over the past decade with respect to the toxicological and ecotoxicological properties of synthetic organic dyes.

Keywords: dyes; organic colorants; textile dyes.

INTRODUÇÃO

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras¹⁻³.

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final^{4,5}. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, e.g., elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencoadadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente.

Em virtude desta demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estimam-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil^{1,2}. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas.

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas^{3,4,5}, cuja estrutura química principal é mostrada na Figura. 1. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) (Fig. 1.1) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos) (Fig. 1.2); presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas (Fig. 1.3) são comercializadas como viscoso (xantato de celulose obtida da madeira) (Fig. 1.4), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira) (Fig. 1.5), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina) (Fig. 1.6), poliéster

(polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) (Fig. 1.7) e acrílico (polimerização da acrilonitrila) (Fig. 1.8).

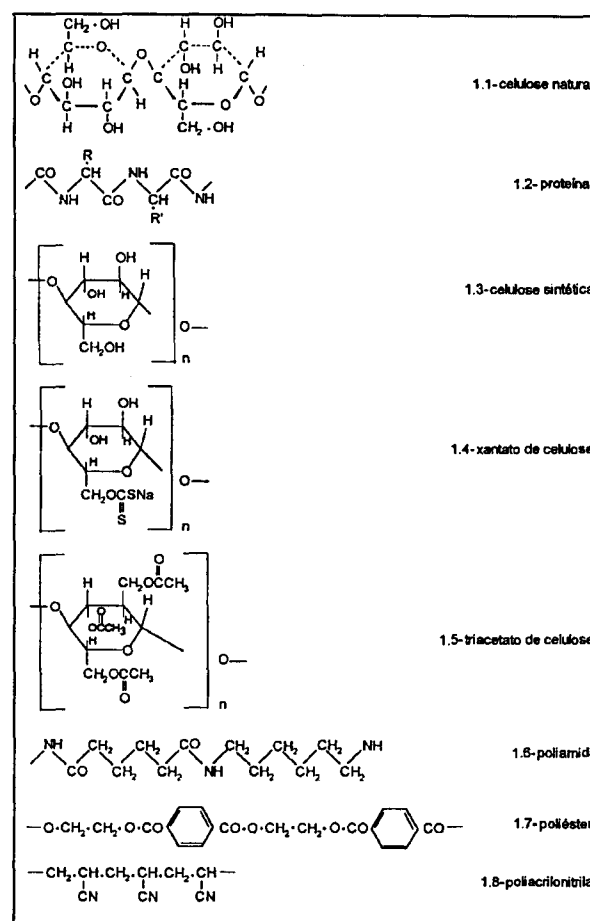


Figura 1. Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.

Fixação do Corante

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente

4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

Interações Iônicas - São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (ver Figura 2). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

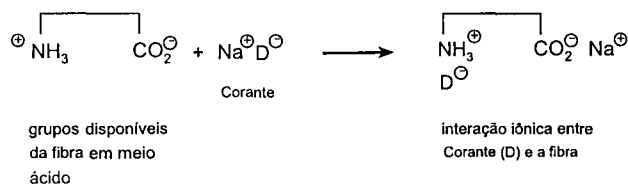


Figura 2. Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.

Interações de Van der Waals - São tingimentos 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 e 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.

Interações de Hidrogênio - São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

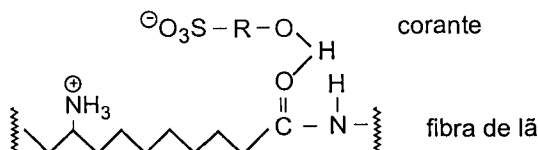


Figura 3. Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.

Interações Covalentes - São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

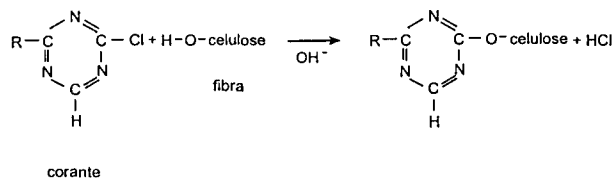


Figura 4. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

Classificação

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o

método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil³⁻⁶. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir.

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. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto abaixo:

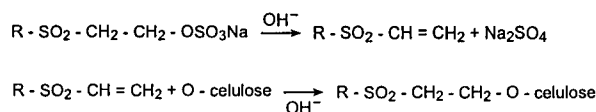


Figura 5. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsulfona como centro reativo da molécula.

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

Corantes Diretos - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

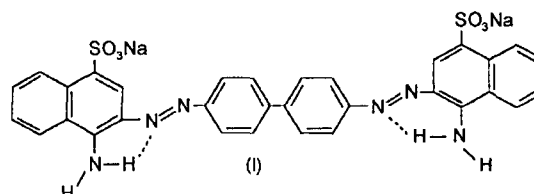


Figura 6. Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes Azóicos - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

Corantes Ácidos - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

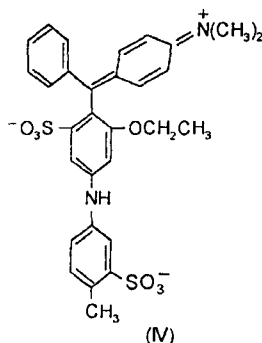


Figura 8. Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.

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

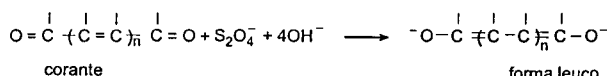


Figura 9. Exemplo do processo de redução do corante à cuba com ditionito de sódio.

Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, onde n= 1: índigo, n= 2: antraquinona, n= 4: piratrona, etc. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

Corantes de Enxofre - É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-S_n-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul

marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

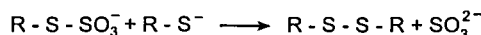
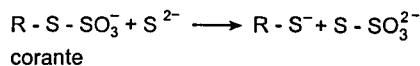


Figura 10. Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiossulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto.

Corantes Dispersivos - Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

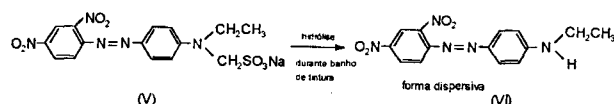


Figura 11. Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA).

Corantes Pré-Metalizados - São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo:corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

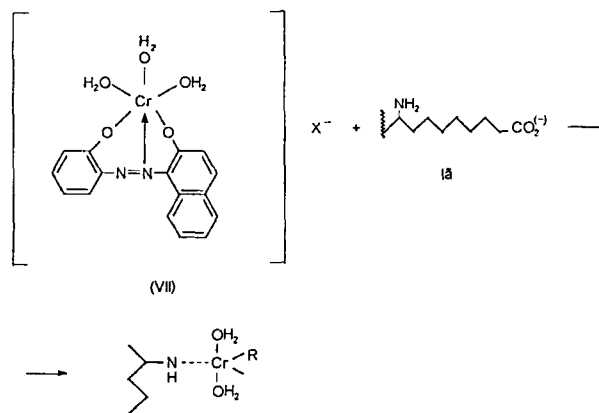


Figura 12. Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromocorante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.

Corantes Branqueadores - As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

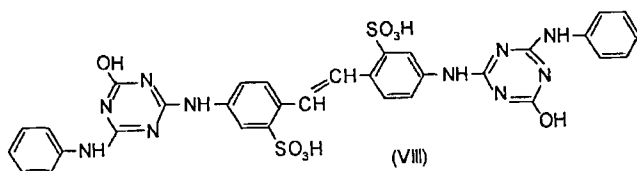


Figura 13. Exemplo de corante branqueador ((VIII) corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.

Rejeitos Industriais

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos¹⁹. De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotométricamente permitido, definido na literatura¹⁰, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios (e.g. Figura 14). Assim, através da comparação direta entre absorbância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto. Entretanto, a níveis não detectáveis em escala espectrofotométrica, o problema é mais sério e envolve acumulação, bio-disponibilidade, etc.

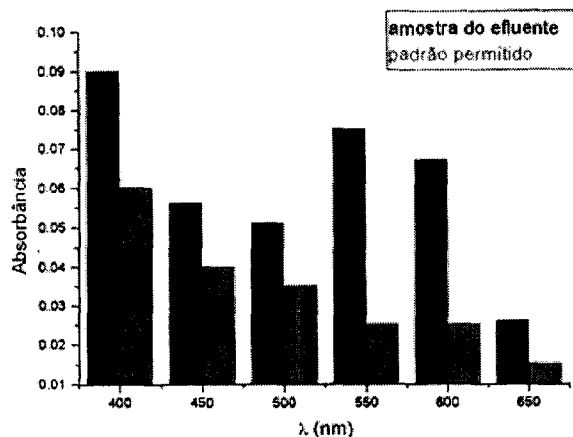


Figura 14. Análise espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil comparada a um padrão definido.

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais^{7,11,12}. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros^{13,10}. Um resumo dessas principais técnicas é descrito a seguir.

As técnicas de adsorção¹³ têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala. O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática.

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil^{10,13}. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ($Al_2(SO_4)_3$, amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente.

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio¹⁴⁻¹⁵. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo.

O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa¹⁶. Neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com a energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído a potencialidade do método. Entretanto, alguns autores têm demonstrado que métodos de degradação destes produtos via oxidação química ou eletroquímica poderiam ser melhor aproveitados através de investimento em novos estudos visando a geração de metabólitos com características menos tóxicas e diminuição no custo.

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta^{17,18}. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento.

Uma área muito promissora para tratamento destes efluentes tem se baseado nos métodos de biodegradação¹⁹. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob

condições aeróbicas (presença de ar), e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente. Entretanto, a possibilidade de desenvolvimento de culturas de microorganismos do gênero *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, tem mostrado a capacidade de mineralização de alguns tipos de corantes selecionados²⁰. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de métodos de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica²¹.

De um modo geral, é possível concluir que o tratamento eficiente das águas de rejeito da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo e alto custo. A implantação destes sistemas certamente requer trabalho substancial de engenharia civil com plantas de grandes áreas de construção e altos investimentos. É importante salientar que, a adequação de qualquer um dos métodos de tratamento escolhido para degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. O aumento da diluição destes compostos na presença de outras descargas de origem industrial e doméstica em sistemas de esgoto comum exigiriam procedimentos muito mais drásticos, sensíveis e caros para identificação e remoção específica destes corantes.

Deste modo, é importante lembrar que o lançamento não-controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população.

INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE CORANTES

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animal. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa desde o século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856 na Inglaterra^{12,42}. Com a intensa inovação tecnológica ao redor de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Hoje a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos.

Desde o descobrimento do Brasil, sua história tem estado relacionada à produção de corantes. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira "Pau-Brasil", fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*). A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da sua demanda doméstica⁴³.

A Tabela 1 ilustra as principais empresas produtoras de corantes no Brasil⁴⁴. Com pequenas exceções, estas indústrias localizam-se basicamente no eixo Rio-São Paulo e a maioria é dependente de produtos intermediários importados tais como: derivados de benzeno, naftaleno, tolueno, etc.

Nos últimos anos, a exportação de corantes no Brasil tem mostrado um aumento anual ao redor de 40%⁴⁴, como mostra a Tabela 2. Nesta tabela é possível observar uma grande demanda interna por corantes ácidos (cerca de 8% da demanda mundial) e corantes reativos (4% do consumo mundial) resultantes da grande produção de couros e algodão no país, respectivamente. Devido às características climáticas, o Brasil tem sua indústria têxtil predominantemente baseada em algodão (70%). Os outros corantes representam um consumo per capita de aproximadamente 110 gramas por ano.

O consumo de fibra têxtil per capita no Brasil é estimado em 7,0 kg por ano por habitante, sendo ligeiramente maior do que a média mundial⁴³. Cerca de 75% das indústrias têxteis estão localizadas na região sul (Santa Catarina), sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e nordeste (Pernambuco, Bahia e Ceará).

Seguindo uma tendência mundial, a indústria de corantes no Brasil, responsável por pelo menos 5.000 empregos e alto rendimento financeiro, tem dedicado grande esforço para atender às regras de proteção ambiental, embora a aplicação destes corantes no processo de tintura constitua efetivamente um grande problema, uma vez que grande porcentagem destas indústrias são pequenas empresas, tornando difícil a atividade de fiscalização.

SAÚDE E MEIO-AMBIENTE

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes^{1,7,8}. Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton por

Tabela 1. Produtores de Corantes e Pigmentos no Brasil.

Empresa	Localização	Tipo de Produto
BANN	SP	corantes à cuba.
BASF	SP	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados, pigmentos orgânicos.
BAYER	RJ	corantes ácidos, corantes diretos, corantes pré-metalizados.
BRANCOTEX	SP	corantes ácidos.
CHIMICAL	SP	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes pré-metalizados.
CIBA Especialidades Químicas	RJ	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes pré-metalizados.
CLARIANT	SP, RJ	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes mordentes, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes pré-metalizados.
DYSTAR	SP	corantes ácidos, corantes azóicos, corantes dispersos, corantes reativos.
ENIA	SP	corantes ácidos, corantes azóicos, corantes diretos, corantes dispersivos, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados.
HOESCHT (atual Clariant)	SP	corantes ácidos, corantes solventes, corantes pré-metalizados.

Tabela 2. Produção e emprego dos principais tipos de corantes têxteis no Brasil.

Tipos de Corantes		Principal Destino do Corante	Quantidade (toneladas)				
			1992	1993	1994	1995	1996
Ácidos	Produção		3.489	4.425	4.339	4.011	4.506
	vendas internas	1	3.168	3.707	3.585	3.375	3.877
	vendas externas		442	840	902	1.167	1.129
Azóicos	Produção		116	171	128	108	180
	vendas internas	2	117	159	133	107	134
	vendas externas		0	0	0	28	46
Básicos	Produção		394	582	411	315	326
	vendas internas	3	458	562	512	355	333
	vendas externas		81	57	67	216	188
Diretos	Produção		1.510	1.544	1.432	1.323	1.038
	vendas internas	4	1.510	1.510	1.397	1.137	1.292
	vendas externas		36	36	51	56	88
Dispersos	Produção		691	763	821	1.057	758
	vendas internas	5	637	747	771	690	795
	vendas externas		86	20	35	352	276
Reativos	Produção		2.755	3.363	3.095	2.790	4.133
	vendas internas	6	2.551	2.918	3.058	2.473	2.882
	vendas externas		350	525	252	257	1.964
Sulfurosos	Produção		2.755	3.363	3.095	2.790	4.133
	vendas internas	7	1.457	1.104	1.120	715	1.100
	vendas externas		78	146	160	100	92
À Cuba	Produção		1.600	1.312	1.329	810	660
	vendas internas	8	250	227	224	174	200
	vendas externas		9	14	26	175	127
Pré-metalizados	Produção				167	185	117
	vendas internas	9	-	-	230	243	217
	vendas externas				0	0	1

1 - couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.

2 - fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.

3 - papel e fibras sintéticas acrílicas.

4 - fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.

5 - fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.

6 - fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.

7 - fibras naturais de algodão.

8 - fibras naturais de algodão.

9 - tintas, plásticos, couro e papel.

dia desta classe de compostos para o meio-ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis⁹.

Uma associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) criada desde 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio-ambiente tem realizado grande esforço para fiscalizar a fabricação mundial de corantes sintéticos²⁵⁻²⁸. A proposta de trabalho desta entidade é baseada na divulgação de artigos periódicos identificando os riscos potenciais causados por corantes específicos e seus intermediários. Os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias são baseados principalmente na avaliação destes corantes envolvendo grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício.

Aspectos Toxicológicos

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, i.e., ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias²⁹.

A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD₅₀) tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (LD₅₀ < 5g/Kg) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos^{7,25,30,31}. Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis^{29,30}.

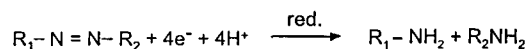
Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas^{29,32-36}.

Nesta classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes,

pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Entretanto, a literatura especializada²⁹ mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não têm cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas (e.g. Congo Red 14) de grande potencialidade econômica.

Os quatro principais mecanismos de biotransformação envolvendo este tipo de corante são baseados principalmente em modificações devido à processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, cuja velocidade de degradação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos^{32,37}. Assim, reações, tais como clivagem da ligação azo e formação de amina nos processos de redução, hidroxilação da molécula ou parte dela em processos de oxidação, podem ser geradas rapidamente, uma vez que estas enzimas contribuem na degradação, sendo incapazes de diferenciar se os produtos gerados são nocivos ou não ao organismo³².

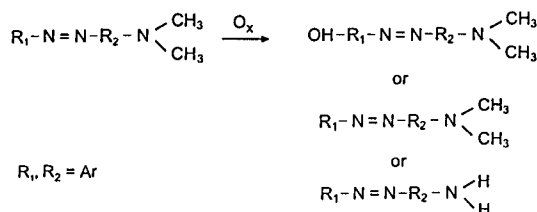
Levando-se em consideração as diferentes rotas metabólicas possíveis destes corantes e as características estruturais dos possíveis metabólitos gerados, é possível fazer uma avaliação superficial do potencial cancerígeno de cada um destes compostos³². Corantes azo bastante solúveis seguem um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática deve ser considerado como principal produto na clivagem da ligação (Esquema 1)³². A natureza carcinogênica desta amina formada pela ação da enzima reductase esta relacionada à formação de produtos finais compostos como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidine, etc.



onde: $R_1, R_2 = Ar$

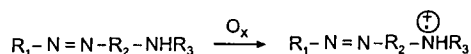
Esquema 1. Processo de redução metabólica de Corantes Azo aromáticos via ação enzimática (azoreductase).

Adicionalmente, corantes com estruturas químicas contendo grupos amino-, aquilamino, ou acetilamino, porém, sem nenhum grupo sulfonado são propensos à ação de um metabolismo oxidativo³². O processo poderia envolver reações de hidroxilação (Esquema 2) ou possível formação de íon nitrenium ($-NH^+$) (Esquema 3), o qual pode apresentar potencialidade mutagênica ou carcinogênica devido a interações com grupos nucleofílicos do DNA.



onde: $R_1, R_2 = Ar$

Esquema 2. Processo de oxidação metabólica de Corantes Azo via hidroxilação (citocromo P-540).



onde: $R_1, R_2 = Ar$

$R_3 = H, CH_3, COCH_3$

Esquema 3. Processo de oxidação metabólica de Corantes Azo via esterilização (glucuronato ou sulfato).

Finalmente, um terceiro grupo de corantes são aqueles portadores de grupos reativos (corantes reativos) e/ou grupos cromóforos diazo portadores de grupos sulfonados. Embora a alta solubilidade deste tipo de corante tenha sido discutida como um meio de minimizar sua absorção no organismo, é importante lembrar que estes corantes são configurados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais, porém presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras⁶.

Adicionalmente, a exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota perigosa, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias^{30,38-41}. Os efeitos mais preocupantes no primeiro caso concernem a processos de dermatites de contato causadas por certos corantes não incorporados totalmente à fibra, comprometendo principalmente os consumidores que mantêm grande proximidade entre o tecido tinto e zonas da pele sujeitas à transpiração⁴¹. Um exemplo deste tipo de reação frequentemente encontrada baseia-se nos casos de corantes do tipo disperso em que a partícula encontra-se adsorvida sobre a fibra.

Entretanto, de um modo geral, o nível de risco à população parece ser pequeno quando comparado à ingestão oral destes compostos. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas^{42,43}. Diversos exemplos de sensibilidade deste tipo tem sido resultado da exposição a corantes do tipo reativo.

Aspectos Ecológicos

Efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água são a preocupação ecológica mais emergente. Deste modo, corantes altamente insolúveis que requerem uma baixa solubilidade no processo de aplicação, apresentam menor biodisponibilidade do que outros corantes contendo grupos sulfônicos, os quais aumentam a solubilidade, embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação.

A abundância de normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos para controle de rejeitos coloridos tem criado um grande impacto na indústria de corantes e seus correlatos, além de ter criado grande confusão aos consumidores. Relativamente, encontra-se na literatura muito pouca informação sobre o impacto desses rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos. Alguns autores^{10,44} têm até defendido a tese de que devido a alta diluição, poucos corantes solúveis poderiam causar efeitos ecológicos agudos em concentrações em que não sejam visíveis à olho nu. No entanto, dependendo do tipo de corante e do modo de aplicação requerido, a etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos de diversas substâncias químicas com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) utilizadas nas etapas de montagem e fixação.

Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos é preocupante, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes constitui-se em um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão. Esta classe de corantes caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil, porém esta reação é estendida na bioquímica para purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes⁴⁵. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. A inativação deste rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm demonstrado

que estes compostos na forma não hidrolisada^{8,14} apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos.

A aplicação e manufaturamento de outros corantes têxteis à base de enxofre, de complexantes metálicos, do tipo disperso e outros com elevada insolubilidade, embora produzam rejeitos mais facilmente removíveis, muitas vezes envolvem substâncias secundárias que demonstram consideráveis problemas ambientais devido à natureza tóxica destes materiais. No entanto, uma análise geral dos estudos encontrados na literatura sobre estes efluentes coloridos tem demonstrado que é necessário aprender muito mais sobre o transporte e a transformação destes compostos.

CONCLUSÃO

É possível concluir que os corantes sintéticos têxteis representam um grande grupo de substâncias orgânicas que podem apresentar efeitos indesejáveis ao meio-ambiente; além disso algumas delas podem apresentar riscos aos usuários. O principal ponto que precisa ser destacado é a conscientização dos fabricantes e utilitários deste tipo de compostos, no sentido de atacar o problema na fonte.

Assim, o investimento na procura por metodologias para tratamentos de efluentes cada vez mais eficazes na porta de saída da indústria, quando a caracterização e quantificação do poluente é facilitada, pode ser muito menor do que aquele gasto em tratamentos terciários para remoção destes produtos em baixo nível de concentração e na presença de inúmeros outros interferentes. Para tal é necessário que a relação custo/benefício seja revista e o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de efluentes capazes de efetiva remoção desses corantes seja intensificada e tornada viável economicamente.

Dentro deste contexto, o incentivo à pesquisa é primordial no desenvolvimento de novos corantes capazes de atender às necessidades do fabricante e de proteção ao ser humano e ao meio-ambiente. Para tal, o grande triunfo seria o desenvolvimento de corantes de fácil recuperação e reutilização ou com extraordinária capacidade de fixação (diminuindo as perdas nas águas de rejeitos). O aprimoramento da capacidade da molécula do corante permanecer na fibra reduziria a quantidade do corante requerido no processo de tintura, diminuindo o custo e certamente melhoraria a qualidade do efluente.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Nelson R. Stradiotto pelas valiosas sugestões ao manuscrito e a FAPESP, CNPq, CAPES e British Council pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Zollinger, H.; *Color Chemistry*, 2^a edn., V. C. H. Publishers, New York, 1991.
2. *The New Grolier Multimedia Encyclopedia* [CD Rom] Novato: Grolier Electronic Publishing, Inc. C 1993.
3. Abrahant, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.
4. Peters, R. H.; *Textile Chemistry*; Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975.
5. Acântara, M. R. e Daltin, D.; *Quím Nova* **1996**, *19*, 320.
6. Venkataraman, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes*; Academic Press; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).

7. Clarke, E. A. e Anliker, R.; *Organic Dyes and Pigments*; O. Hutzinger (Ed.) in *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3A, Springer Berlin.
8. Weber, E. J. e Stickney, V. C.; *Water Res.* **1993**, *27*, 63.
9. Anliker, R.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; **1**, 211, *Chem. Abstr.* **1978**, *88*, 84102n.
10. Cooper, P.; *J. Soc. Dyes and Colour* **1993**, *100*, 98.
11. Holme, J.; *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*; J. Griffiths Ed.; Blackwell Scient. Publ.; Oxford, 1984.
12. Motschi, H.; *Chemical Safety*; M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ.; 1994; 329.
13. Hitz, H. R.; Huber, W. e Reed, R. H.; *J. Soc. Dyes and Colour* **1978**, *94*, 71.
14. Matsui, M.; Shibata, K. e Takase, Y.; *Dyes and Pigments* **1984**, *5*, 321.
15. Gould, P. P. e Groff, K. A.; *Ozone Sci. Eng.* **1987**, *9*, 153.
16. *Encyclopaedia Britannica* [CD-Rom] Chicago: Encyclopaedia Britannica, C 1997.
17. Porter, G.; *Chem. Br.* **1980**, *16*, 455.
18. Guglielmetti, L.; in R. Anliker e G. Müller (Eds.): *Fluorescent Whitening Agents*. Threnie Stuttgart; p. 180.
19. Zimmermann, T.; Kulla, H. G. e Lernsinger, T.; *Eur. J. Biochem.* **1982**, *129*, 197.
20. Ogawa, T.; Yatome, C.; Idaka, E. e Kamiya, H.; *J. Soc. Dyers Colour* **1986**, *102*, 12.
21. Brown, D.; *Chemosphere* **1983**, *12*, 397.
22. Bersier, J.; Bersier, P. M.; Carlsson, L.; Fuchigami, T.; Steckham, E. e Yoshida, J.; *Topics in Current Electrochemistry (170), Electrochemistry V* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994).
23. Falzoni, J.; *J. Soc. Dyes Colour* **1995**, *25*, 67.
24. *ABIQUIM* (Associação Brasileira da Indústria Química e Produtos Derivados), Anuário da Indústria Química, 1997.
25. *Environmental Safety* **1979**, *3*, 59.
26. Anliker, R.; in: *Annual Reprint of ETAD*; Basle, 1986.
27. Anliker, R. e Steinle, D.; *J. Soc. Dyes and Colour* **1988**, *104*, 377.
28. Anliker, R.; Dürig, G.; Steinle, D. e Moriconi, E. J.; *J. Soc. Dyes and Colour* **1988**, *104*, 223.
29. Clarke, E. A. e Steinle, D.; *J. Soc. Dyes Colour* **1995**, *25*, 5.
30. Clarke, E. A. e Anliker, R.; *Rev. Prog. Col.* **1984**, *14*, 84.
31. Anliker, R.; *J. Soc. Dyes Colour* **1979**, *95*, 317.
32. Hunger, K.; *Chimia* **1994**, *48*, 520.
33. Hunger, K. e Jung, R.; *Chimia* **1991**, *45*, 297.
34. Brown, M. A. e De Vito, S. C.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* **1993**, *23*, 249.
35. Levine, W. G.; *Drug. Metab. Rev.* **1991**, *23*, 253.
36. Jung, R.; *Food Chem. Toxicol.* **1992**, *30*, 635.
37. Zbaida, S.; *Drug. Metab. Rev.* **1995**, *27*, 497.
38. Klaschka, F.; *Melliand Textilber.* **1994**, *75*, 193.
39. Feinmann, S. E. e Doyle, E. A.; *J. Toxicol. Cut. Ocul. Toxicol.* **1988**, *7*, 195.
40. Hatch, K. L. e Maibach, H. I.; *J. Amer. Acad. Dermatol.* **1985**, *12*, 1079.
41. Hausen, B. M.; *Contact Dermatitis* **1993**, *28*, 169.
42. Estlander, T.; *Contact Dermatitis* **1988**, *18*, 290.
43. Nilsson, R.; *Brit. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 65.
44. Beckmann, W. e Sewekow, U.; *Textil Praxis* **1991**, *4*, 346.
45. Abeta, S.; Yoshida, T. e Imada, K.; *Am. Dyest. Rep.* **1984**, *73*, 20.
46. *Affinity Chromatography - A Practical Approach*; Dean, P. D. G.; Johnson, W. S. and Middle, F. A. (Ed.); IRL Press; Oxford, 1985.