

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)

VÍCTOR BIAGIO ARGENTON SCIOTA

Corantes: Classificações, propriedades, perigos e formas

São Carlos

2025

VÍCTOR BIAGIO ARGENTON SCIOTA

Corantes: Classificações, propriedades, perigos e formas.

Trabalho de conclusão de
curso apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de São
Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química

Orientador(a): Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza

SÃO CARLOS - SP

2025



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 6/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

VICTOR BIAGIO ARGENTON SCIOTA

CORANTES: CLASSIFICAÇÕES, PROPRIEDADES, PERIGOS E FORMAS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 11 de fevereiro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Ariele Cristina Moreira
Membro da Banca 2	Dr. Evandro Pierto



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 11/02/2025, às 13:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1742409** e o código CRC **9CEFDE96**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1742409

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza pela orientação, paciência e acolhimento no LBFE desde o começo da minha iniciação científica.

À Profa. Dra. Arlene Gonçalves Corrêa pela possibilidade de participação em projetos da área de síntese orgânica.

À M.Sc. Lullie Gomes pela imensa ajuda, coorientação e por me acompanhar em toda minha trajetória científica.

A todos do Laboratório de Bioquímica Funcional e Estrutural (LBFE), Kelli, Ariele, Evandro, Maria Isabela, Izabella e Gabriel pela companhia, auxílio e risadas ao longo da graduação

À minha mãe Alessandra pela inspiração científica e apoio em qualquer situação e ao meu pai Rogério pelo auxílio nos momentos mais difíceis.

E a todos os integrantes da república Du Cutucu, por me acompanharem durante toda minha graduação.

RESUMO

Corantes são materiais que fazem parte do dia a dia da sociedade moderna. Estão presentes na alimentação, vestimentas, tecidos no geral e área médica. Sua ampla utilização, porém, vem gerando impactos ambientais e à saúde humana. Este trabalho tem como intuito realizar uma revisão bibliográfica a respeito da classificação, propriedades químicas e mecanismos de reação dos corantes sintéticos com diversos substratos. Também será abordada a forma como essas substâncias interagem com a radiação visível através dos grupamentos cromóforos e a influência da conjugação de duplas ligações. Com estes conhecimentos em mãos será possível a compreensão de como funcionam alguns dos métodos atuais empregados na descoloração destes materiais, como enzimática, através das lacases, via reações de Fenton e adsorção (através dos MOFs), visto os riscos causados pelo seu descarte indevido.

Palavras-chave: Corantes, cromóforos, mecanismos de reação, radiação, impactos ambientais, descoloração, adsorção.

ABSTRACT

Dyes are materials that are part of the daily life of modern society. They are present in food, clothing, fabrics in general, and the medical field. However, their widespread use has been causing environmental impacts and threats to human health. This paper aims to conduct a bibliographic review on the classification, chemical properties, and reaction mechanisms of synthetic dyes with various substrates. It will also address how these substances interact with visible radiation through chromophore groups and the influence of conjugation of double bonds. With this knowledge, it will be possible to understand how some of the current methods employed in the decolorization of these materials work, such as enzymatic methods using laccases, Fenton reactions, and adsorption (through MOFs), considering the risks caused by improper disposal.

Keywords: Dyes, chromophores, reaction mechanisms, radiation, environmental impacts, decolorization, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química dos principais grupos presentes em em fibras têxteis naturais e sintéticas.	2
Figura 2: Classificação de corantes e pigmentos	3
Figura 3: Estruturas química dos corantes naturais Antraquinona, α -Naftoquinona e Indigo.....	4
Figura 4: Estrutura química do tanino Chines.	5
Figura 5: Estrutura química das proteínas da lã.....	7
Figura 6: Estrutura química de vários corantes ácidos.	8
Figura 7: Mecanismo de reação para a formação do cromóforo no corante Malachite Green a partir de tratamento ácido.	9
Figura 8: Exemplos de subclasses de corantes básicos.	11
Figura 9: Estrutura básica de um corante reativo.	13
Figura 10: Estrutura química de corantes substitutivos baseados na triazina (4.12 e 4.13) e reação de substituição nucleofílica com a celulose (4.14)..	13
Figura 11: Estrutura química do corante reativo Remazol Brilliant Blue R.	14
Figura 12: Mecanismo de formação da dupla ligação do sítio reativo na molécula de Remazol Brilliant Blue R, tornando-a pronta para reagir com o substrato.....	15
Figura 13: Estrutura química do corante direto vermelho congo (C.I. 22120).....	16
Figura 14: Estrutura química do corante direto Azo Direct Blue 1, CID 17461	17
Figura 15: Estrutura molecular do corante direto Azo Direct Red 80, CID 75783	18
Figura 16: Foto da planta Indigofera tinctoria, nativa da Índia.	19

Figura 17: Reação de redução do corante Indigo por ditionito de sódio em meio alcalino.	20
Figura 18 : Reações genéricas de redução à forma <i>leuco</i> seguida de oxidação para a forma insolúvel de corantes à cuba.....	20
Figura 19: Espectro eletromagnético, destacando o intervalo de comprimentos de onda visíveis assim como proporcionalidade inversa entre energia e comprimento de onda.	22
Figura 20: Diagrama de energia de orbitais moleculares para transições eletrônicas dos tipos $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$	24
Figura 21: Espectro de absorção de dimetilpolienos $\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}$, com $n(\text{A})=3$, $n(\text{B})=4$ e $n(\text{C})=5$; sendo $\log(I)$ os valores de y e λ (nm) os valores de x	26
Figura 22: Estrutura molecular do corante direto Chrysophenine G, C I Direct Yellow 12, C I 24895, contendo indicação do cromóforo, cromógeno e auxocromo.	27
Figura 23: Híbridos de ressonância do ácido pírico	27
Figura 24: Reações radiculares de iniciação e propagação do processo Fenton para a degradação de corantes.....	30
Figura 25: Reações auxiliares do processo Fenton, que aumentam os níveis do catalisador Fe^{2+} no meio.....	31
Figura 26: Espectro de absorbância do corante azul QR19 com medidas realizadas em 10, 20 e 50 min.	32
Figura 27: Projeção central da estrutura tridimensional do <i>metallo-organic framework</i> ZJU-48.	33
Figura 28: Espectros de absorbância de <i>Methyl Orange</i> e <i>Methylene Blue</i> ao longo do tempo de adsorção ao <i>metallo-organic framework</i> ZJU-48....	34
Figura 29: Espectros de absorbância ao longo do tempo de adsorção dos corantes <i>Methylene Blue</i> (a); <i>rhodamine B</i> (b); <i>Crystal violet</i> (c) <i>basic green</i> (d), pelo <i>metallo-organic framework</i> ZJU-48.....	35

Figura 30: Caminho dos elétrons aceptados entre centros de cobre da lacase.	37
Figura 31: Ciclo catalítico das multicobre oxidases, sendo os quatro elétrons envolvidos pertencentes ao substrato que está sendo oxidado.....	38
Figura 32: Gráfico da descoloração relativa do Remazol Brilliant Blue R pelas lacases, com adição de ácido fenotiazina-10-propiónico (●), VA 5,7 mM (▲); HOBT 11,0 mM (■) e sem nenhum mediador (□).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de transição energéticas em diferentes regiões do espectro.	23
Tabela 2: Lista de corantes comprovadamente causadores de complicações respiratórias e de pele.	29

SUMÁRIO

1. CORANTES: UMA VISÃO GERAL E APLICAÇÕES	1
1.2 CORANTES NATURAIS	4
1.3 corantes sintéticos	5
1.3.1 CORANTES ÁCIDOS	6
1.3.2 CORANTES BÁSICOS	9
1.3.3 CORANTES REATIVOS	12
1.3.4 CORANTES DIRETOS	16
1.3.5 CORANTES À CUBA	18
2. A QUÍMICA DAS CORES	21
2.1 RELAÇÃO ENTRE LUZ E ENERGIA	22
2.2 EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS	24
2.3 CROMÓFOROS E EFEITO DA CONJUGAÇÃO	25
3. PROBLEMAS ADVINDOS DA UTILIZAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS	28
4. MÉTODOS ATUAIS DE DEGRADAÇÃO E ABSORÇÃO	29
4.1 PROCESSO FENTON OXIDATIVO	30
4.2 ADSORÇÃO SELETIVA VIA INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA ...	33
4.3 DESCOLORAÇÃO ENZIMÁTICA	36
5. CONCLUSÕES	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

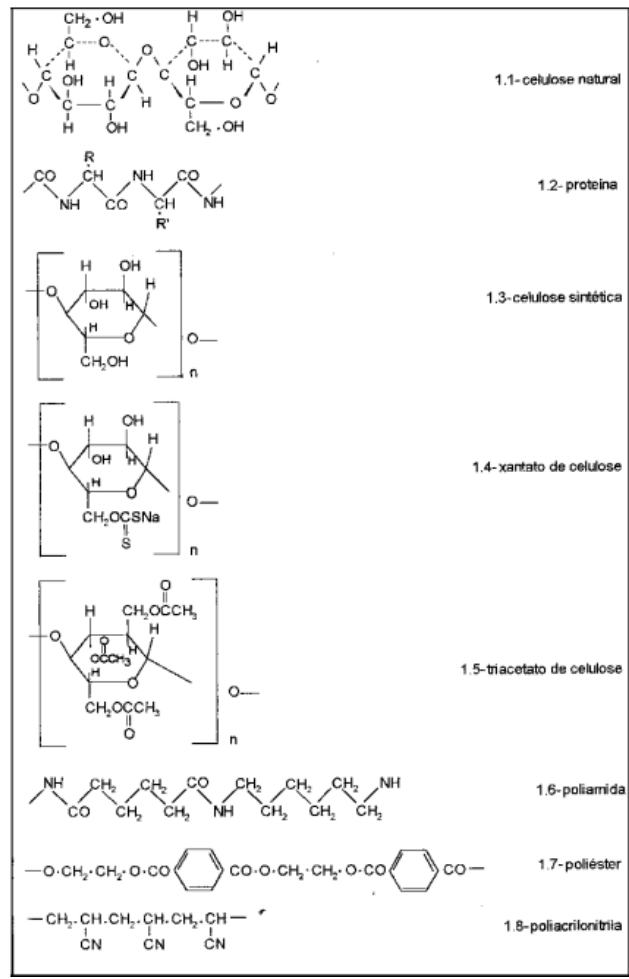
1. CORANTES: UMA VISÃO GERAL E APLICAÇÕES

Corantes são substâncias amplamente utilizadas em bens de consumo duráveis e não duráveis, como por exemplo tintas, tecidos e alimentos. Neste âmbito, as massivas e muito desenvolvidas indústrias têxteis, compõem grande parcela do emprego destes corantes na fabricação de seus materiais. Embora os bens produzidos por estas indústrias sejam de suma importância para a qualidade de vida moderna muitos problemas surgem com sua produção. Segundo Dutta (2024) cerca de 17-20% da contaminação de corpos aquáticos é proveniente de resquícios de corantes reativos não devidamente tratados desta área da indústria, resquícios estes que surgem a partir do tingimento das fibras têxteis dos tecidos.

Os corantes mais utilizados atualmente não são de fácil degradação e o processo de coloração de tecidos também não é majoritariamente sustentável. Isso significa que são empregados reagentes danosos ao ambiente como muitos solventes orgânicos. Além disso os produtos de degradação dos corantes sintéticos podem ser tóxicos.

A escolha de um corante, assim como das condições do processo de coloração, é realizada a depender da composição do tecido. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) as fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos, as sintéticas como poliésteres e poliamidas e as naturais compostas de celulose e seus derivados (Figura 1). É válido ressaltar que não necessariamente deve ser utilizado um corante sintético para coloração de uma fibra sintética, ou um corante natural para uma fibra natural.

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

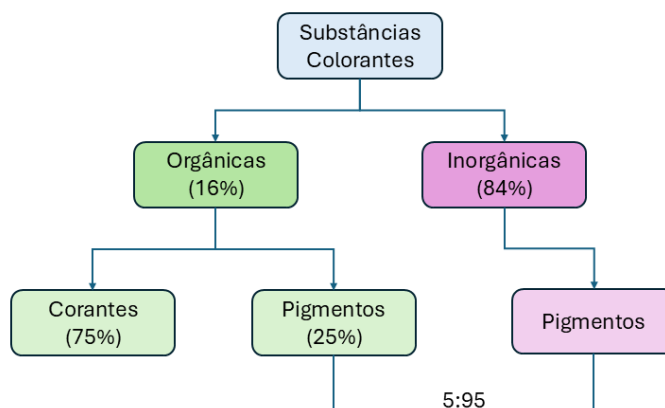


Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

Os corantes, no geral, podem ser classificados de acordo com sua estrutura e propriedades químicas assim como processo que é empregado em sua aplicação num determinado material. É importante ressaltar que existe diferenciação entre um corante e um pigmento (Figura 2). Corantes são substâncias orgânicas coloridas devido a presença de cromóforos em sua estrutura química, capazes de interagir com a luz visível. Porém não necessariamente um composto que possui cromóforo irá interagir com a radiação visível, (Pavia et al., 2010). Este conceito será melhor desenvolvido na Seção 2.

Corantes podem ser solúveis ou insolúveis com o material no qual se deseja aplicá-los. No primeiro caso a aplicação é direta, já no segundo, haverá um tratamento químico necessário para torna-lo miscível com o substrato. Por outro lado, os pigmentos são em sua maioria inorgânicos e não miscíveis com o substrato a ser tonalizado, podendo ser coloridos ou não em forma isolada. A cor característica dos pigmentos é conferida graças a propriedades físicas e estruturais destes compostos, como por exemplo o arranjo cristalino, capaz de refletir a luz de diferentes formas (Gürses et al., 2016). Este estudo tem foco nos corantes em detrimento dos pigmentos.

Figura 2: Classificação de corantes e pigmentos



Fonte: Adaptado de Gürses et al., 2016.

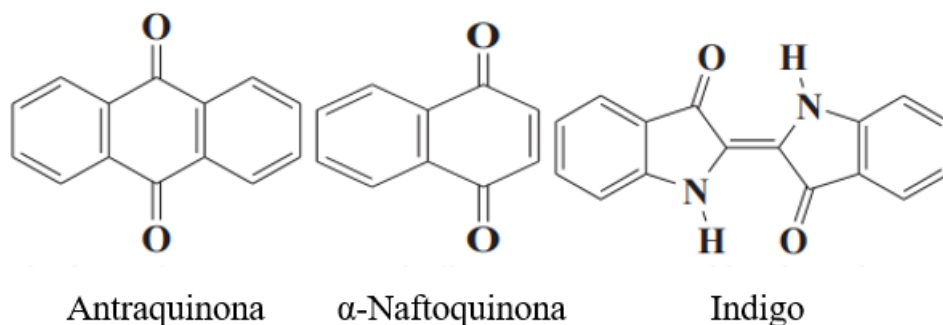
2. CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

De acordo com Younas et al. (2021) os corantes podem ser divididos em dois grandes grupos: Naturais e sintéticos. Dentre estes dois grupos existem múltiplas subdivisões referentes a propriedades e modos de aplicação dos mesmos.

1.2 CORANTES NATURAIS

Esta classe é referente aquelas substâncias provenientes de fontes naturais, ou seja, que podem ser extraídas do meio ambiente. Muito embora sua obtenção seja de caráter verde sua aplicação e fixação em fibras têxteis não necessariamente é. Até a metade do século XIX todos os corantes utilizados em produtos do dia a dia eram de origem natural, fato que se alterou significativamente com o avanço da síntese orgânica entre outros avanços químicos. Os corantes naturais, por si podem ser divididos em dois grupos: os aditivos e os substantivos. Este primeiro grupo é referente aqueles que necessitam de um agente fixador conhecido como mordante ou caustico. Já os substantivos apresentam naturalmente este agente em sua composição. A antraquinona, o índigo e a alfa-naftoquinona são exemplos de corantes naturais (Figura 3).

Figura 3: Estruturas química dos corantes naturais Antraquinona, α -Naftoquinona e Índigo

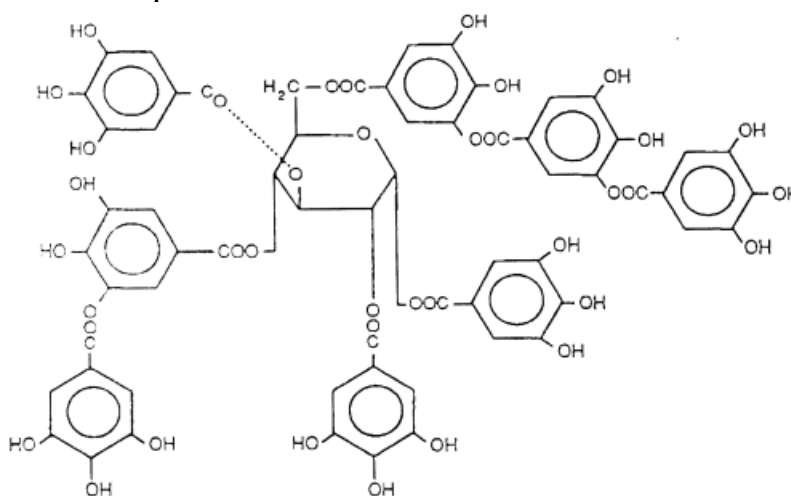


Fonte: Younas et al. (2021).

Uma classe importante de mordantes são os taninos, definidos centro especializado em plantas aromáticas, medicinais e tóxicas como “substancias capazes de combinar com proteínas, formando precipitados...”. Essas são muito frequentes nos frutos verdes e são responsáveis pela sensação de

“aperto” na boca.” Uma outra definição para os taninos conforme Bate-Smith (1962) e Chung et al. (1998) é a que estes são compostos fenólicos solúveis em meio aquoso apresentando tamanho molecular entre 500 e 3000Da e devido a presença de grupamentos hidroxila assim como outros grupos funcionais em sua composição (Figura 4), são capazes de realizar ligações cruzadas com proteínas e outras macromoléculas como por exemplo fibras de celulose.

Figura 4: Estrutura química do tanino Chines.



Fonte: Chung et al., 1998.

1.3 CORANTES SINTÉTICOS

Essa grande classe de compostos é referente aqueles corantes que são sintetizados quimicamente. A síntese apresenta inúmeras vantagens em relação a extração natural, como por exemplo maior facilidade de produção assim como uma maior constância das tonalidades. A subclassificação destas substâncias envolve fatores como a solubilidade, tipo de grupo cromóforo, mecanismo de interação com as fibras e também processo de aplicação/fixação do corante no material.

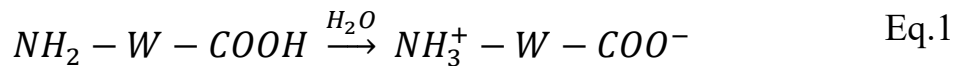
1.3.1 CORANTES ÁCIDOS

Este tipo de corante é caracterizado pela presença de um a três grupamentos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) em sua estrutura (Figura 6) e também boa solubilidade em H_2O (Guaratini e Zanoni, 2000), justamente pelo caráter iônico. Eles são comercializados em forma cristalizada, ou seja, na forma de sais, geralmente de sódio (Na). Para aplicação na fibra é necessário um banho de baixo pH, o que explica a nomenclatura classificativa (corantes ácidos). São principalmente utilizados para coloração de lã, seda e nylon e sua forma de ligação com essas fibras é baseada majoritariamente em ligações iônicas a partir do íon formado pelo sal do corante em solução ácida.

Para melhor compreensão do mecanismo de aplicação e fixação de um corante ácido tomemos como exemplo a lã (Figura 6) como substrato. Embora o emprego de lã esteja diminuindo conforme o avanço das fibras sintéticas, o material ainda ocupa posição mundial elevada da utilização de fibras de origem animal (Kozłowski, 2020; Thomas; Jose, 2022).

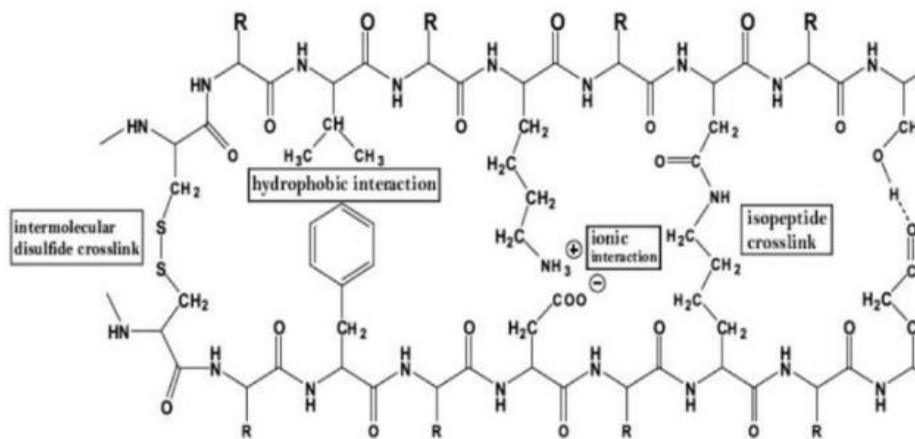
Em termos estruturais, grupamentos $-\text{NH}_2$ (amino) e $-\text{COOH}$ (ácido carboxílico) terminais presentes na estrutura da lã são os responsáveis pela realização de ligações com o corante (Figura 5). Quando este substrato é submergido em meio aquoso, ocorre a desprotonação do grupamento ácido, originando a base conjugada $-\text{COO}^-$ (carboxilato) concomitante a protonação do grupo amino formando $-\text{NH}_3^+$ de acordo com a Equação 1.

Este fenômeno pode ser explicado uma vez que a constante ácida (K_a) dos ácidos carboxílicos é mais elevada em relação as aminas, que por si, se comportam como bases fracas. Este processo de protonação/deprotonação da lã não só ioniza a estrutura assim como a mantém eletricamente neutra (Chakraborty, 2010). Íons desta natureza são conhecidos como íons de *Zwitter* ou de caráter *zwitteriônico*. Na Equação 1, W é referente ao restante da estrutura da lã.



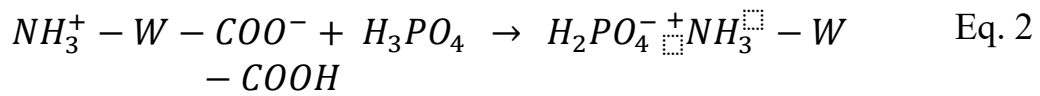
O próximo passo é o banho ácido. Especificamente para lã, é indicado a utilização de ácido fosfórico (H_3PO_4) em baixas concentrações ou também de ácido acético ($H_3C-COOH$), uma vez que estes ácidos fracos danificam menos a estrutura da fibra, sendo que o mesmo princípio se aplica a fibras celulósicas (Chakraborty, 2010).

Figura 5: Estrutura química das proteínas da lã.

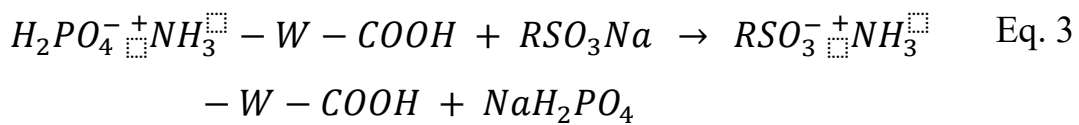


Fonte: Christoe et al., 2002.

A presença do ácido diminui o pH da solução, ou seja, eleva a concentração de prótons (H^+), fazendo com que os grupos carboxilatos absorvam esses prótons e retornem ao estado neutro $-COOH$. As bases conjugadas provenientes do ácido fosfórico ($H_2PO_4^-$) por sua vez irão interagir iônicamente com os grupamentos amino protonados de modo a estabilizar as cargas positivas livres segundo a equação 2. Este processo descreve a absorção do ácido pela lã, (Chakraborty, 2010).

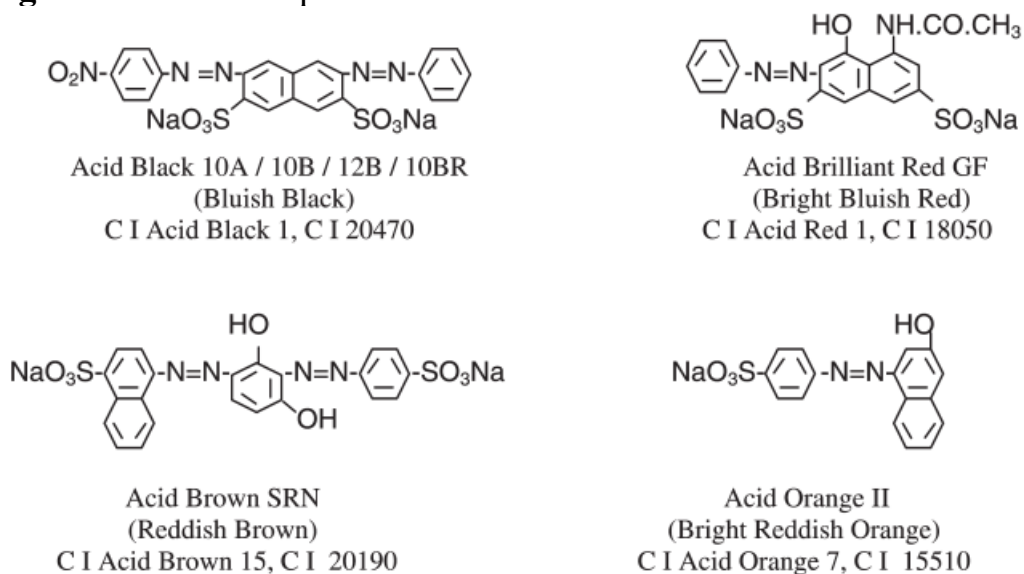


Finalmente, com a adição do corante ácido, aqui denotado genericamente por R-SO₃Na, ocorre uma reação de dupla troca iônica dando origem a lã tingida e um sal (Equação 3).



Embora a fixação do corante descrita acima seja baseada em interações de caráter iônico alguns grupos presentes na estrutura dos corantes ácidos podem realizar ligações de hidrogênio com as proteínas da fibra.

Figura 6: Estrutura química de vários corantes ácidos.

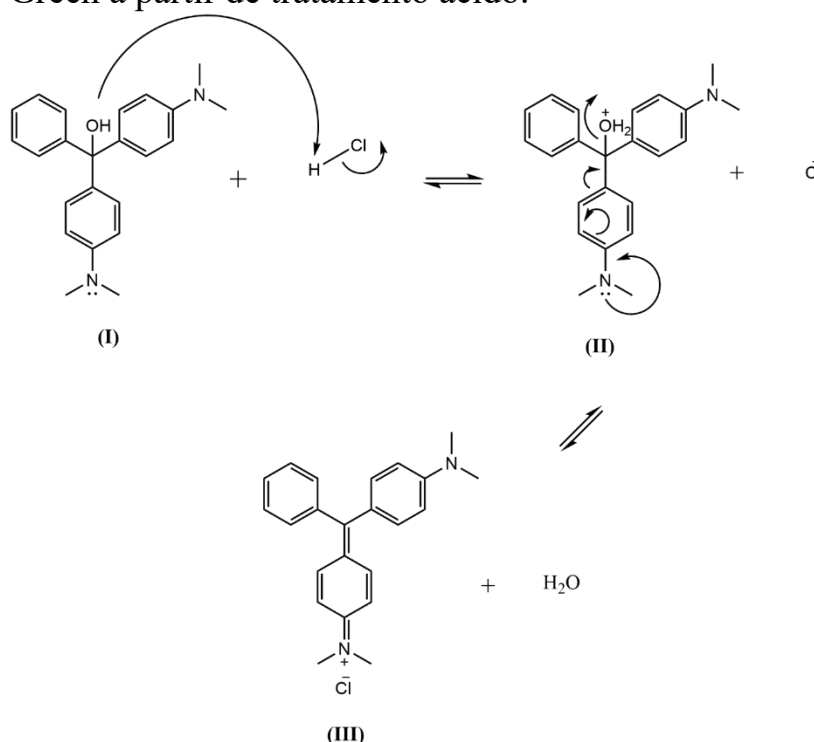


Fonte: Chakraborty, 2010

1.3.2 CORANTES BÁSICOS

Esta classe é caracterizada pela presença de funções básicas em sua composição, geralmente grupamentos amino mono (-NH₂), di (-NHCH₃) ou tri [-N(CH₃)₂] substituídos. Os corantes são insolúveis em água, porém solúveis em álcoois (Chakraborty, 2010). Uma outra propriedade importante é que essas substancias são ausentes de cromóforos por si só, ou seja, não apresentam cor até que sejam transformados em seus respectivos sais. Para melhor elucidação da ativação de um corante básico, na Figura 7 será descrito o mecanismo de transformação do corante Malachite Green (CI basic green 4, CI 42000) em um sal de Cloro.

Figura 7: Mecanismo de reação para a formação do cromóforo no corante Malachite Green a partir de tratamento ácido.



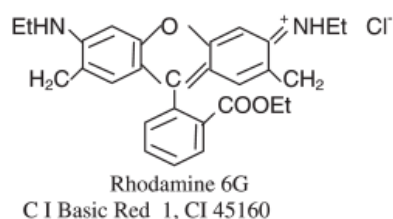
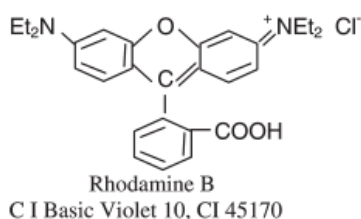
Fonte: Autoria própria.

A hidroxila é protonada na presença de um ácido em meio aquoso (I), tornando-se um bom grupo abandonador (Klein, 2016). A amina terciária ligada ao anel aromático doa densidade eletrônica, auxiliando na saída do grupo abandonador e formando água (II). A aromaticidade é perdida à medida que o cromóforo é formado, sendo caracterizado pelo novo arranjo de duplas ligações (III). O cloreto proveniente do ácido forma par conjugado com o nitrogênio carente de densidade eletrônica dando origem ao sal, que é pouco solúvel em meio aquoso. Como as moléculas do corante apresentam cor visível apenas em forma de um cátion, os corantes básicos são também conhecidos como corantes catiônicos (Chakraborty, 2010).

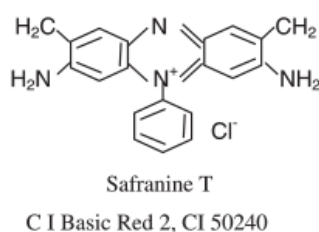
Este grupo, na verdade, abrange uma grande quantidade de subclasses referentes a estrutura química, sendo algumas dessas: Azo, caracterizadas pela presença de uma ou mais ligações $N=N$; Corantes metanos; Difenilmetanos; Trifenilmetanos, como por exemplo o Malachite Green (Figura 7); Xantenos heterocíclicos (Figura 8); Azinas (Figura 8); Oxazinas e Tiazinas (Figura 8).

Figura 8: Exemplos de subclasses de corantes básicos.

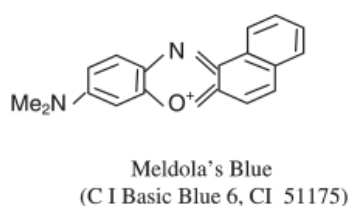
(vi) Xanthene dyes



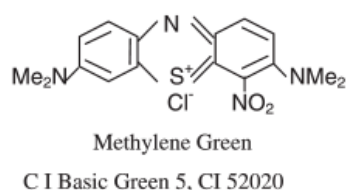
(vii) Azine dyes



(viii) Oxazine dyes



(ix) Thiazine dyes



Fonte: Chakraborty, 2010

Embora a ampla gama de subclasses, é possível notar na Figura 8 que todos são empregados na forma catiônica, e o processo de aplicação é idêntico. Comercialmente já são vendidos na forma de sal.

Os corantes básicos podem ser aplicados em diversas fibras, porém o processo de aplicação varia conforme a estrutura química destas últimas. Na celulose (Chakraborty, 2010), por exemplo, é necessária a aplicação de um

agente mordante, definido na Seção 1.2. Um bom exemplo de agente mordante é o ácido tânico, uma forma comercial do tanino (Figura 4). Também podem ser empregados em lã ou seda.

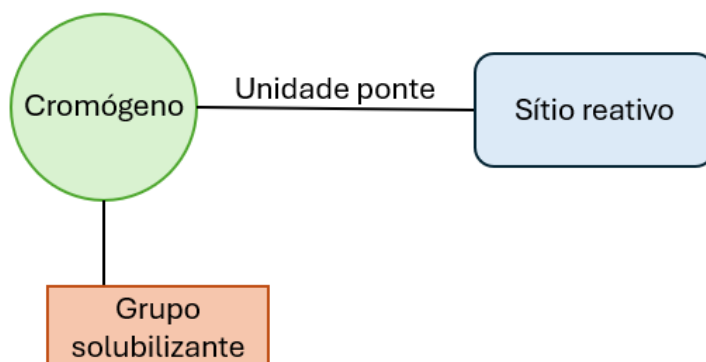
No caso da lã, por exemplo, o grupamento carboxila desprotonado no íon de Zwitter, observado na Equação 1, apresenta grande afinidade por corantes básicos, uma vez que a forma catiônica destes últimos é capaz de realizar ligação iônica com o carboxilato. Essa é uma tendência geral, ou seja, os corantes básicos tem boa afinidade com substratos que apresentam grupamentos $-COOH/-COO^-$, (Chakraborty, 2010).

1.3.3 CORANTES REATIVOS

Esta classe é referente a corantes que realizam ligações covalentes com o substrato durante o processo de aplicação (Farouk; Gaffer, 2013). Essas ligações são formadas via substituição ou adição nucleofílica (Chakraborty, 2010). Sua estrutura segue o padrão apresentado na Figura 9, na qual fica evidente que o sítio reativo, ou seja, a secção da molécula responsável pela ligação covalente com a fibra, não está diretamente relacionada ao cromóforo, o qual não sofre nenhuma alteração durante o processo de aplicação. Isso indica que essa classe apresenta cor visível intrínseca, não adquirindo ou variando durante/após o processo. O terceiro componente, o grupo solubilizante descrito na Figura 9, é responsável por aumentar a solubilidade do corante em meio aquoso.

A depender do mecanismo de reação que se passa durante a aplicação, os corantes reativos podem ser classificados em dois grupos: Aditivos e substitutivos, (Clark, 2011).

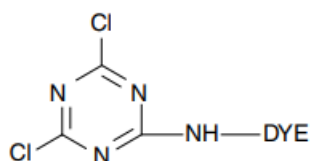
Figura 9: Estrutura básica de um corante reativo.



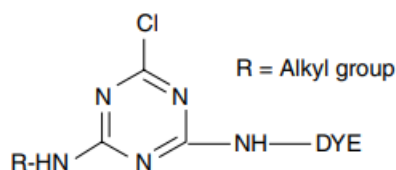
Fonte: Adaptada de Clark, 2011

São exemplos do grupo dos substitutivos aqueles que apresentam o grupamento triazina como sítio reativo da molécula (Figura 10).

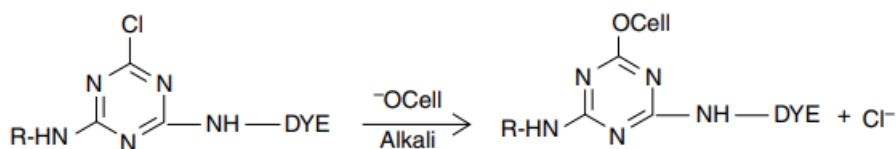
Figura 10: Estrutura química de corantes substitutivos baseados na triazina (4.12 e 4.13) e reação de substituição nucleofílica com a celulose (4.14).



4.12 General structure of cold brand reactive dye.



4.13 General structure of hot brand reactive dye.



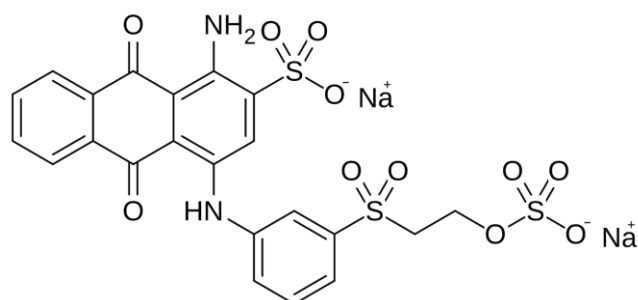
4.14 Reaction of cotton cellulose with reactive dye.

Fonte: Clark, 2011

o grupamento triazina é o anel heterocíclico aromático substituído com três nitrogênios. Os halogênios conectados aos carbonos dos anéis, no caso Cloro (Cl), são bons grupos abandonadores (Figura 10). A celulose em meio alcalino tem seus grupos -OH desprotonados, de modo a se tornarem melhores nucleófilos. Dessa forma ocorre ataque da própria celulose ao corante. R-O⁻ (íon alcóx) é um nucleófilo forte e o cloro é um bom grupo abandonador, mas não excelente como no caso do iodo (I) por exemplo. Estes dois fatores, aliados ausência de um impedimento estérico significativo, tendem a favorecer um mecanismo S_N2 (Klein, 2016).

Em meio aquoso, porém, a água também pode atuar como nucleófilo, substituindo os cloretos por hidroxila. Este processo é chamado de hidrólise do corante e é prejudicial à aplicação dos corantes reativos, pois os carbonos que deveriam ser ligados covalentemente a celulose ou outras fibras simplesmente foram conectados a água. Os diclorotriazina, primeiros da Figura 10, se ligam mais fácil e fortemente a fibra, já que possuem dois grupos abandonadores, necessitando menor temperatura (podendo ser ambiente). Este fator explica o nome “*cold brand*” citado na Figura 10. Caso um dos grupos cloreto seja substituído por água e o outro se ligue a celulose a resistência do corante a lavagens é diminuída. Já o tipo “*hot brand*”, por ter apenas um cloreto requer maior temperatura de modo a catalisar a reação de substituição, (Clark, 2011).

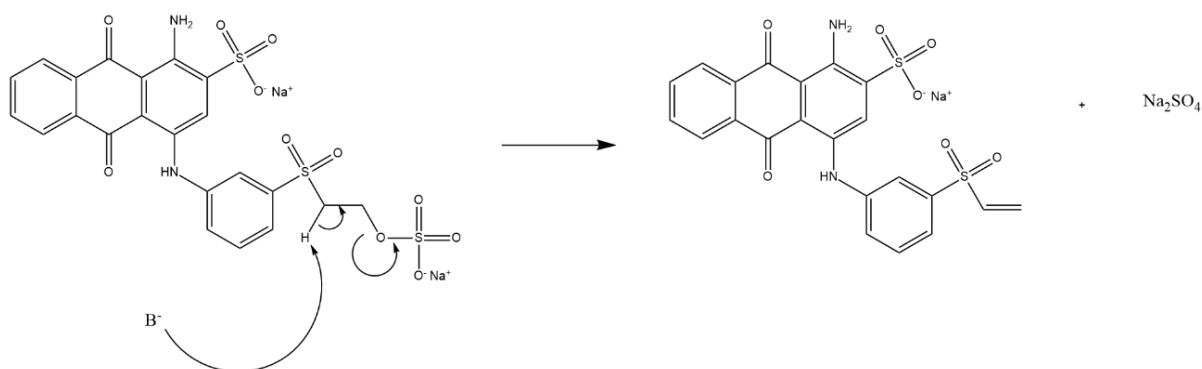
Figura 11: Estrutura química do corante reativo Remazol Brilliant Blue R.



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com>

Por outro lado, os reativos aditivos reagem via mecanismo de adição a dupla ligação (Klein, 2016) como por exemplo o Remazol Brilliant Blue R apresentado na Figura 11. Na presença de meio alcalino, um hidrogênio pode ser abstraído do carbono vizinho do grupamento sulfonila (-SO₂), gerando uma ligação π com o carbono adjacente à medida que o grupamento sulfato (-SO₄⁻) é expulso da molécula de acordo com a Figura 12, onde B⁻ representa a base escolhida para alcalinizar o meio.

Figura 12: Mecanismo de formação da dupla ligação do sítio reativo na molécula de Remazol Brilliant Blue R, tornando-a pronta para reagir com o substrato.



Fonte: Autoria própria.

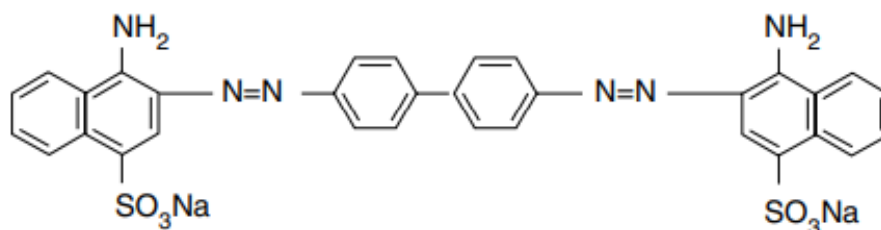
A dupla ligação formada pode agora passar por uma reação de adição diretamente com o grupamento nucleófilo da fibra que será tingida, segundo a regra de Markovnikov (Klein, 2016).

Os corantes reativos são amplamente utilizados para tingir fibras celulósicas e lã e seda em menor escala. Como formam ligações covalentes diretamente com a fibra, apresentam ótima resistência a lavagens e também são característicos por cores intensas (Benkhaya et al., 2020).

1.3.4 CORANTES DIRETOS

O primeiro corante classificado como direto foi o vermelho congo (Figura 13), descoberto em 1883 por Paul Boettinger, um químico da Companhia Bayer (Garg; Nigam, 1981). Geralmente são moléculas planares altamente π conjugadas e possuem alguns grupos sulfonato de sódio ($-\text{SO}_3\text{Na}$) de modo a aumentar sua solubilidade. Diferente dos corantes reativos citados na Seção anterior, os diretos interagem mais fracamente com as fibras, via interações intermoleculares como forças de Van de Waals, dipolo-dipolo e de hidrogênio (Clark, 2011).

Figura 13: Estrutura química do corante direto vermelho congo (C.I. 22120)



Fonte: Clark, 2011

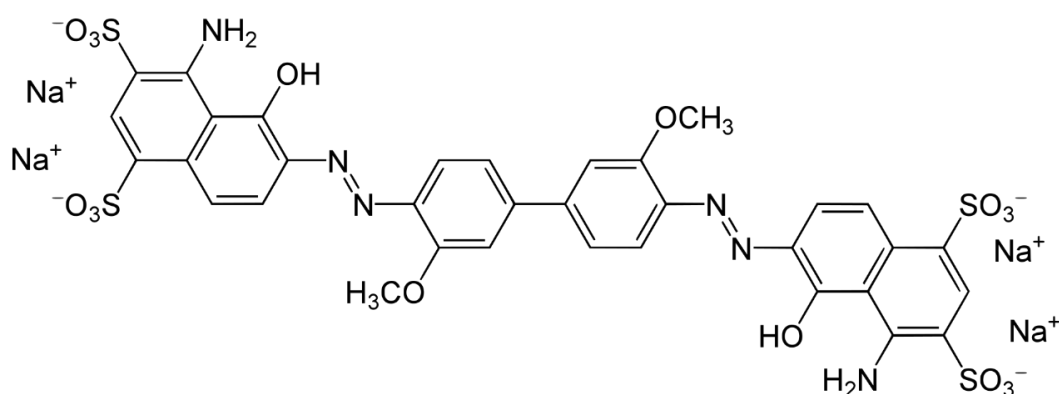
Sua estrutura planar permite uma maior superfície de contato com o substrato, maximizando as interações intermoleculares. Os elétrons π perpendiculares ao plano da molécula dos, no caso da Figura 13, auxiliam nas interações de natureza dipolar com as fibras do substrato. O mesmo efeito se aplica a maioria dos compostos dessa classe (Clark, 2011).

Uma consideração a ser feita durante o processo de tingimento de celulose é que fibras em meio aquoso adquirem cargas negativas devido a

desprotonação de grupamentos hidroxila (Chattopadhyay, 2001). Estas cargas tendem a repelir os corantes diretos devido a presença dos grupamentos sulfônicos solubilizantes ($-\text{SO}_3^-$) presentes em sua estrutura. Este problema pode ser contornado com a adição de um eletrólito na solução durante o banho. O eletrólito pode ser cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na_2PO_4), entre outros. Sua adição neutraliza as cargas negativas das macromoléculas de celulose permitindo a aproximação do corante. Conforme aumenta-se a quantidade de grupamentos $-\text{SO}_3^-$ maior a concentração do eletrólito a ser adicionado.

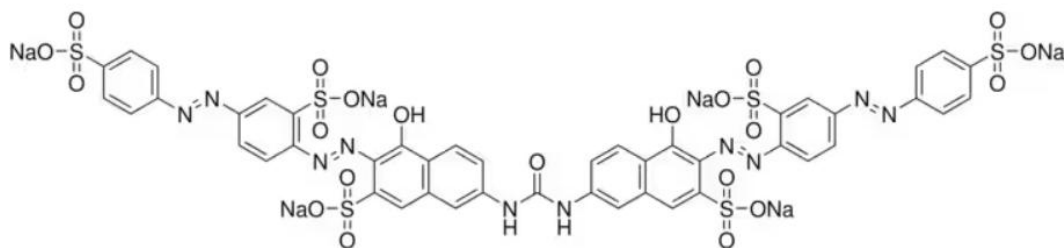
Muitos corantes diretos, como o vermelho congo (Figura 13), podem ser subclassificados como Azóicos (Azo), devido a presença de ligações $\text{N}=\text{N}$ em sua composição molecular. Outros exemplos de corantes Azo diretos são o Direct Blue 1 (Figura 14) e o Direct Red 80 (Figura 15). Nota-se que todos seguem o padrão da presença de grupamentos $-\text{SO}_3^-$ solubilizantes e grupamentos cetona, amino, éter e hidroxila, responsáveis pelas interações intermoleculares com as fibras (Clark, 2011).

Figura 14: Estrutura química do corante direto Azo Direct Blue 1, CID 17461



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com>

Figura 15: Estrutura molecular do corante direto Azo Direct Red 80, CID 75783



Fonte:

https://www.sigmaaldrich.com/AR/©/product/sial/365548?srsId=AfmBOooiJfQBFM3Nzb5f_ODSjvp2dua50eIE3pFI38b9gPHqmSmjDE4J

1.3.5 CORANTES À CUBA

Esta é uma classe ampla e muito utilizada, envolvendo os derivados índigos, tioindigóides e antraquinóides (Guaratini; Zanoni, 2000). O corante azul Indigo (Figura 17) é talvez o mais antigo conhecido da classe, e seu emprego é datado há mais de 5000 anos atrás, na Índia, onde era extraído a partir da planta *Indigofera tinctoria* (Figura 16), (Aspland, 1997). Embora sua origem ancestral seja proveniente dessa planta, os corantes à cuba são atualmente sintetizados.

Figura 16: Foto da planta *Indigofera tinctoria*, nativa da Índia.

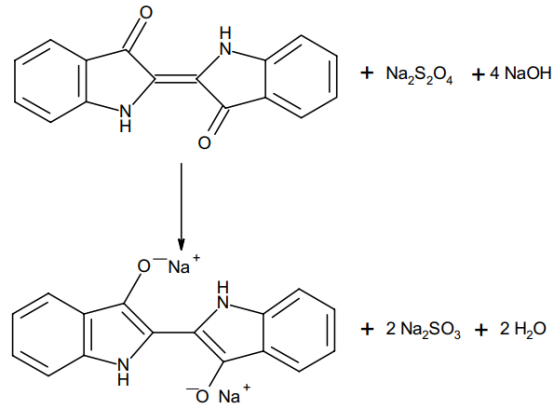


Fonte: <https://seed2plant.in/products/indigo-neela-amari-plant>

Os corantes à cuba possuem um processo de aplicação diferente dos já citados nas seções anteriores. Geralmente são comercializados na forma de pó, pasta ou líquida. São altamente insolúveis em meio aquoso. Para que possam ser solubilizados são necessários solventes orgânicos de baixa polaridade, (Clark, 2011).

Devido à baixa polaridade, o corante deve passar por um processo de redução, tornando-se solúvel em meio aquoso. A este processo se dá o nome “*vatting*”, uma vez que este banho básico redutor se passa num grande recipiente, ou cuba.

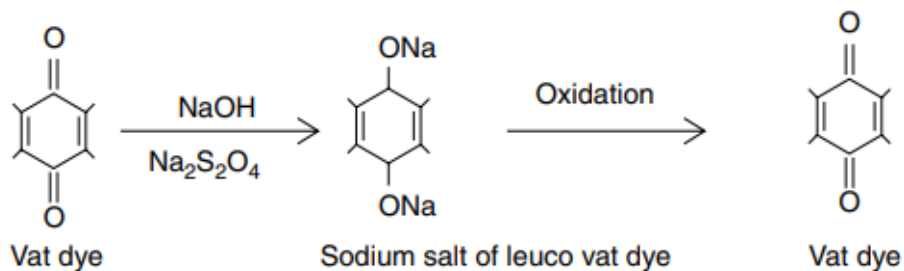
Figura 17: Reação de redução do corante Indigo por ditonito de sódio em meio alcalino.



Fonte: Cordin et al, 2021.

A forma de cima, na figura 17, é referente ao Indigo insolúvel. A reação com o ditonito de sódio ($\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$) em meio alcalino (NaOH) altera a estrutura para a forma salina abaixo, conhecida como “*leuco*”. Esta, por sua vez, é solúvel em meio aquoso tornando-a passível de ser aplicada no tecido. A forma insolúvel tem coloração azul e a forma *leuco* não apresenta coloração visível (Cordin et al., 2021), indicando alteração no cromóforo.

Figura 18 : Reações genéricas de redução à forma *leuco* seguida de oxidação para a forma insolúvel de corantes à cuba.



Fonte: Clark, 2011

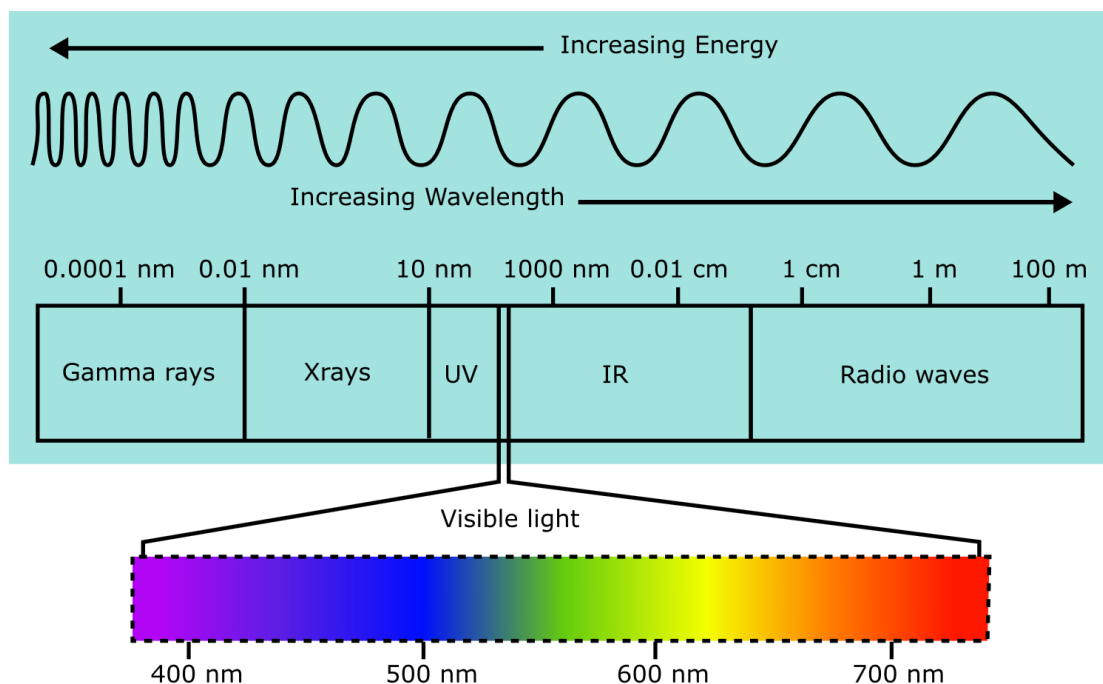
Após a aplicação, o corante passa por uma oxidação voltando para sua forma insolúvel, devolvendo a cor do composto, de acordo com a Figura 18. Esta oxidação pode ser realizada simplesmente pela exposição do tecido tingido ao ar a partir do gás Oxigênio (O_2), porém geralmente são empregados outros agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio, (Clark, 2011).

Finalmente, após oxidação a fibra passa por um processo de lavagem e depois secagem. As moléculas do corante aderem à superfície da fibra por adsorção, via forças de Van de Waals. O entrelaçamento das fibras juntamente ao tamanho das moléculas do corante auxilia na fixação, porém uma parte pode não se fixar de maneira correta. A lavagem elimina a parcela que não está interagindo bem com a fibra, (CLARK, 2011).

2. A QUÍMICA DAS CORES

Este capítulo será dedicado a esclarecer um pouco melhor o porquê dos corantes apresentarem cores visíveis e quais particularidades levam uma molécula a produzir cor. Mais especificamente, o que faz uma molécula orgânica ter cor. Primeiro é importante definir o que é cor. As cores na verdade são radiação eletromagnética, sendo que a parcela visível compreendida entre $\lambda = 400-750$ nm, (PAVIA et al., 2010) onde λ é o comprimento de onda (Figura 19).

Figura 19: Espectro eletromagnético, destacando o intervalo de comprimentos de onda visíveis assim como proporcionalidade inversa entre energia e comprimento de onda.



Fonte: <https://psiberg.com/uv-vis-spectroscopy>

Quando se observa, a olho nu, cor em um composto, ou objeto qualquer, significa que ele está refletindo a radiação incidente num determinado λ de 400-750 nm, (Pavia et al., 2010). O corante Indigo, citado na Seção 1.3.5, é azul, o que significa que ele reflete radiação de $\lambda \sim 500$ nm (Figura 19). Portanto, o composto não produz cor, mas sim reflete tudo aquilo que não é absorvido por ele.

2.1 RELAÇÃO ENTRE LUZ E ENERGIA

Primordialmente, é necessário entender a radiação eletromagnética como uma fonte de energia. A equação de Planck-Einstein (Equação 4) descreve a relação diretamente proporcional entre energia e frequência da onda eletromagnética (Logiurato, 2012).

$$E = h\nu \quad \text{Eq. 4}$$

onde, E (J) é a energia, h a constante de Planck ($6.62607015 \times 10^{-34}$ m² kg/s) e ν a frequência (Hz). A frequência se relaciona com o comprimento de onda de acordo com a equação 5.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. 5}$$

sendo c é a velocidade da luz (299 792 458 m/s). Nota-se, que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, ou seja, cresce da direita para a esquerda no espectro da Figura 19.

A depender de λ , cada onda eletromagnética interage com a matéria de certa maneira. As ondas de raio x (0,01-10 nm; Figura 19) tem energia o suficiente para romper uma ligação química. Já a parcela UV-Visível (10-750 nm; Figura 19), objeto de estudo deste trabalho, provoca transições eletrônicas, que serão discutidas mais à frente. Radiação infravermelho, por outro lado, provoca alteração das frequências vibracionais de uma molécula (Pavia et al., 2010). As diferentes interações entre diferentes tipos de radiação e matéria estão listadas na tabela 1.

Tabela 1: Tipos de transição energética em diferentes regiões do espectro.

Região do espectro	Transições de Energia
Raios X	Quebra de ligações
Ultravioleta/visível	Eletrônica
Infravermelha	Vibracional
Micro-ondas	Rotacional
radiofrequências	<i>Spin</i> nuclear (ressonância magnética nuclear) <i>Spin</i> eletrônico (ressonância de <i>spin</i> eletrônico)

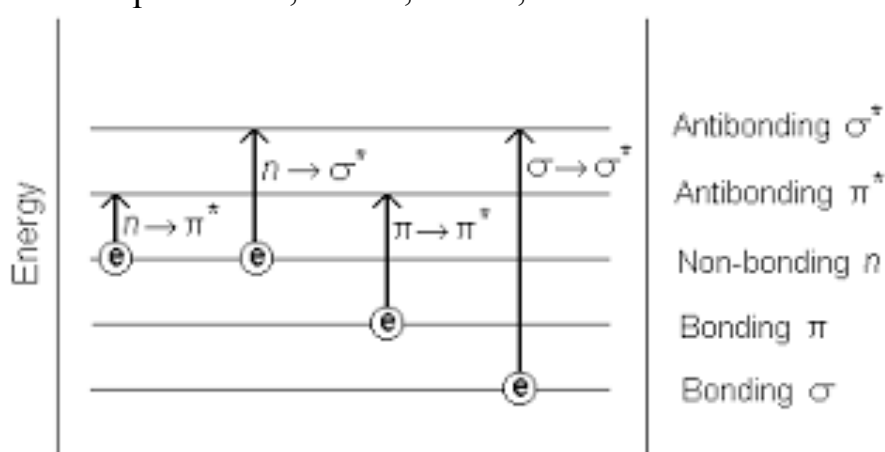
Fonte: Adaptado de Pavia et al., 2010.

2.2 EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS

Como citado na Seção 2, a cor de um corante é referente a radiação de comprimento de onda de 400 até 750 nm que não foi absorvida. Porém existem compostos que são transparentes, ou seja, não interagem com a luz nestes comprimentos de onda. Para a compreensão do fenômeno de reflexão é necessário entender o conceito de absorção. Um composto que reflete luz visível também absorve luz nesta mesma seção do espectro, o mesmo vale para luz ultravioleta. A estrutura química de uma molécula é essencial para determinação do comprimento de onda capaz de com ela interagir.

Quando a radiação UV-Vis atinge uma molécula, um elétron pode ser excitado de um nível de energia menor para um maior. Estes níveis são quantizados (López-Castillo, 2024). No geral, uma transição eletrônica ocorre a partir do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o desocupado de menor energia (LUMO), (Pavia et al., 2010), de modo que o gap de energia é o menor possível.

Figura 20: Diagrama de energia de orbitais moleculares para transições eletrônicas dos tipos $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$.



Fonte:

<https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>

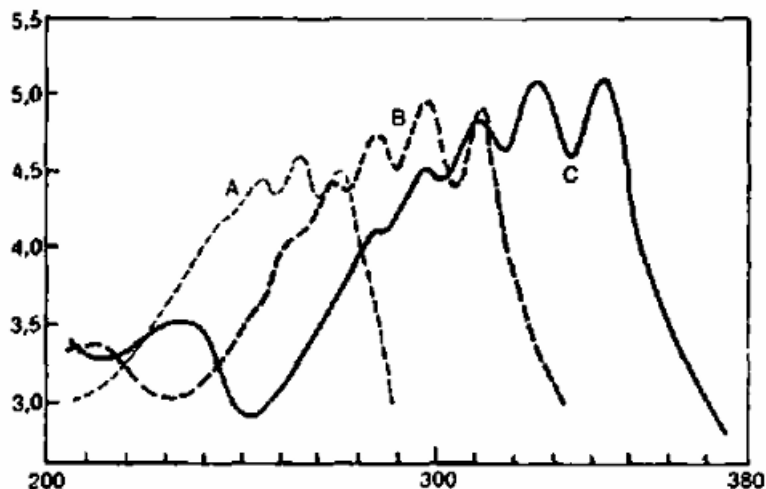
A Figura 20 evidencia alguns tipos de transições eletrônicas possíveis. Como os corantes descritos neste trabalho geralmente são moléculas altamente funcionalizadas é comum que haja muitas transições de elétrons n (não ligantes) pertencentes a átomos Nitrogênio de grupamentos amino ou de Oxigênio cetônicos, carboxílicos, etéreos, etc.

2.3 CROMÓFOROS E EFEITO DA CONJUGAÇÃO

Um cromóforo nada mais é que um grupamento insaturado presente na molécula capaz de absorver e refletir luz numa determinada faixa de comprimentos de onda (Chakraborty, 2010). Corantes, porém, não são compostos apenas por cromóforos. Cromógeno é a nomenclatura do grupamento que retém o cromóforo, por exemplo, um anel benzênico. Já o auxocromo é um grupamento auxiliar, que intensifica a interação da molécula com a radiação (Chavéz et al., 2017), podendo ser de caráter ácido: carboxílico (-COOH), hidroxila (-OH) ou sulfônico (-SO₃H); ou de caráter básico: amino (-NH₂; -NHR; -NR₂).

Um efeito interessante a ser destacado é o da conjugação de insaturações. A deslocalização eletrônica fruto da ressonância de duplas ligações causa um estreitamento entre os níveis de energia dos orbitais moleculares (OMs). Como E é inversamente proporcional a λ (Equações 4 e 5), diminuir a distância energética entre HOMO e LUMO faz com que a molécula interaja com luz de comprimentos de onda maiores, ou seja, de menor energia (PAVIA et al. 2010). Esse efeito é chamado de deslocamento batocrômico.

Figura 21: Espectro de absorção de dimetilpolienos $\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}$, com $n(\text{A})=3$, $n(\text{B})=4$ e $n(\text{C})=5$; sendo $\log(I)$ os valores de y e λ (nm) os valores de x .

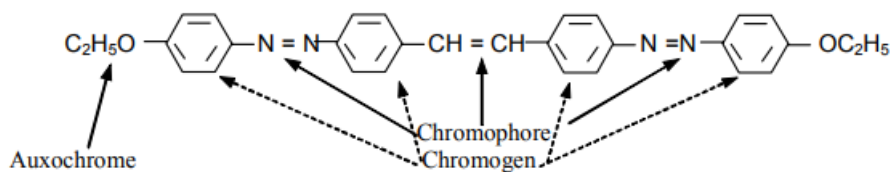


Fonte: Pavia et al., 2010, p. 374.

Na Figura 21, I é a intensidade do sinal. Embora este gráfico referencie compostos que absorvem radiação UV, mais energética que a visível, o conceito de deslocamento batocrômico se mantém para qualquer composto. Os corantes podem ser vistos como uma extensão deste conceito. O Direct Red 80 (Figura 15) por exemplo, além de apresentar uma estrutura extensa, é também completamente insaturada e conjugada. Fica claro o porquê do composto interagir com luz visível de baixa energia.

Agora é possível compreender como os grupamentos auxocromos atuam. Nota-se que todos os grupos citados anteriormente ou apresentam elétrons n ou duplas ligações. Sendo assim, quando conjugados com os cromóforos (Figura 22) diminuem ainda mais o gap entre os níveis de energia.

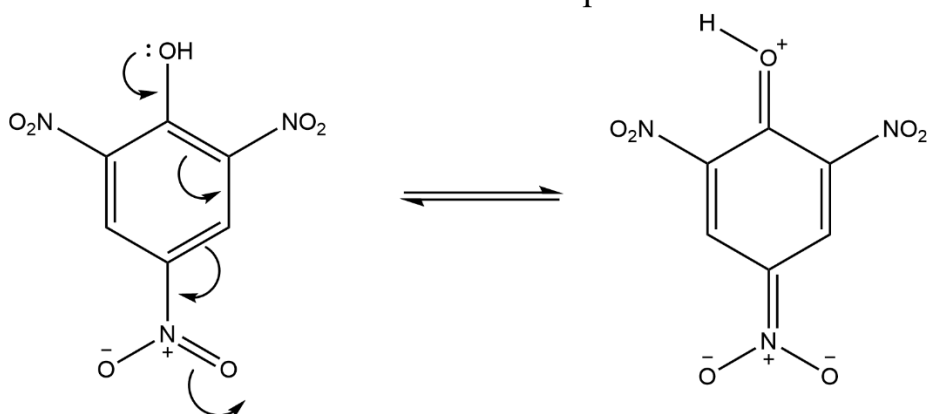
Figura 22: Estrutura molecular do corante direto Chrysophenine G, C I Direct Yellow 12, C I 24895, contendo indicação do cromóforo, cromógeno e auxocromo.



Fonte: Chakraborty, 2010, p. 12

Um outro exemplo interessante de ser estudado é o trinitrofenol, ou ácido pícrico (Figura 23). Um corante ácido (Seção 1.3.1), de tonalidade amarelada, que também é utilizado como explosivo.

Figura 23: Híbridos de ressonância do ácido pícrico



Embora o ácido pícrico tenha um tamanho muito menor que o Direct Yellow (Figura 23), ele detém uma característica muito importante: Um dos grupamentos cromóforos ($-\text{NO}_2$) é um retirador de densidade eletrônica *para*-substituído em relação ao grupo auxocromo ($-\text{OH}$), que é doador de densidade. Essa substituição estratégica gera uma forte deslocalização eletrônica (Figura 23), na molécula (Pavia et al. 2010), fato este que explica a interação deste corante com a luz visível.

3. PROBLEMAS ADVINDOS DA UTILIZAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS

Para a resolução de um problema, primeiramente é essencial entender sua origem. Os capítulos anteriores deste trabalho focaram na compreensão das classificações e mecanismos de atuação de corantes utilizados atualmente. A partir daqui serão citados alguns dos muitos impactos ambientais e fisiológicos advindos da ampla utilização destes compostos atualmente.

Como citado na Seção 1, uma parcela massiva da utilização de corantes sintéticos é advinda de resíduos aquosos de indústrias têxteis. Existem sistemas de tratamento de água residual de indústrias têxteis, porém a maioria não é 100% eficiente, principalmente em países emergentes. É estimado que aproximadamente 280.000 toneladas de corantes sintéticos têxteis sejam resíduos produzidos pela indústria todos os anos (Chavan, 2013).

Segundo Sarayu e Sandhya (2012), a contaminação de corpos aquáticos pelos corantes têxteis causa impacto direto na vida aquática fotossintetizante. A absorção e reflexão da luz visível de 400-750 nm (Figura 19) por estas substâncias bloqueia o caminho até as plantas e algas.

No âmbito da saúde humana, existem inúmeros casos de trabalhadores de indústrias têxteis sofreram complicações como dermatite de contato, rinite alérgica, conjuntivite e até asma devido ao contato prolongado com corantes sintéticos, (Chavan, 2013). Alguns dos compostos causadores desses tipos de doenças estão listados na tabela 2.

Tabela 2: Lista de corantes comprovadamente causadores de complicações respiratórias e de pele.

	Nome CI
Corantes amarelos	Reactive Yellow 25, Reactive Yellow 39, Reactive Yellow 175
Corantes laranjas	Reactive Orange 4, Reactive Orange 12, Reactive Orange 14, Reactive Orange 16, Reactive Orange 64, Reactive Orange 67, Reactive Orange 86, Reactive Orange 91
Corantes Vermelhos	Reactive Red 29, Reactive Red 65, Reactive Red 66, Reactive Red 123, Reactive Red 219, Reactive Red 225
Corante violeta	Reactive Violet 33
Corantes azuis	Reactive Blue 114, Rective Blue 205
Orantes pretos	Reactive Black 5

Fonte: Adaptado de Chavan, 2013.

Aminas aromáticas provenientes da decomposição dos corantes são comprovadamente cancerígenas (Romualdo et al., 2010). Corantes Azo (N=N), muito presentes na classe dos diretos (Seção 1.3.4) também são metabolizados pelo corpo em moléculas cancerígenas, ou mesmo são cancerígenos por si. Na Alemanha, câncer de bexiga é considerado uma doença comum entre trabalhadores da indústria têxtil, justamente por conta das aminas aromáticas. Muitos corantes foram proibidos ao longo dos últimos anos (CHAVAN, 2013).

4. MÉTODOS ATUAIS DE DEGRADAÇÃO E ABSORÇÃO

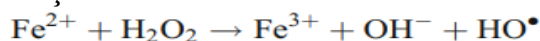
Visto as complicações apresentadas na Seção anterior, bioquímicos vem se dedicando cada vez mais a criação e aprimoramento de métodos voltados para degradação ou absorção de corantes, principalmente de corpos aquáticos, nos quais a contaminação é mais significativa (Seção 1). Esta Seção tem como enfoque a descrição dos princípios de alguns dos métodos empregados atualmente.

4.1 PROCESSO FENTON OXIDATIVO

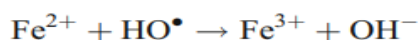
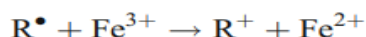
Este é classificado como um processo oxidativo avançado (POA) que se baseia na geração de radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais, muito reativos, possuem elevado potencial oxidante ($E^{\text{ox}} = 2,8$ vsh EPH) onde, EPH é o eletrodo padrão de hidrogênio (Ignachewski; Fujiwara, 2010). Graças a este potencial muitos compostos danosos ao ambiente podem ser facilmente oxidados, gerando compostos benignos para o ambiente.

Neste processo, descrito por Fenton em 1884, Fe é utilizados como catalisador homogêneo, ora reduzindo, ora oxidando, (Nideewsh et al., 2013).

Figura 24: Reações radicalares de iniciação e propagação do processo Fenton para a degradação de corantes.



RH denotes dyes

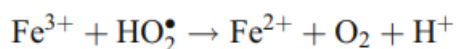
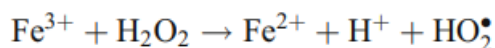


Fonte: Nideewsh et al., 2013

Na primeira etapa da Figura 24, Fe^{2+} é oxidado pelo peróxido, que sofre processo de redução, gerando o radical $\bullet\text{OH}$. Em sequência, o corante (RH) é então oxidado pela hidroxila radicalar de modo a perder um elétron. Então, Fe^{3+} gerado pode sofrer redução pelo corante radicalar ($\bullet\text{R}$), completando o ciclo catalítico e a oxidação completa do corante a R^+ .

Outras duas reações paralelas (Figura 25) também ocorrem durante o processo, aumentando a concentração do catalisador Fe^{2+} , otimizando a reação.

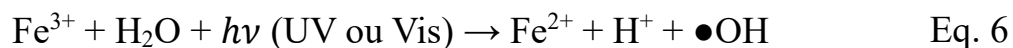
Figura 25: Reações auxiliares do processo Fenton, que aumentam os níveis do catalisador Fe^{2+} no meio.



Fonte: Nideewsh et al., 2013

Em ambas as reações da Figura 25, Fe^{3+} liberado no meio é reduzido novamente a Fe^{2+} , sendo assim, o ciclo catalítico descrito não precisa necessariamente ser completo para a reposição do agente redutor (Nideewsh et al., 2013).

Ignachewski e Fujiwara (2010) utilizaram o processo Foto-Fenton para degradação de corantes sintéticos reativos (Seção 1.3.3). Este derivado do Fenton utiliza radiação UV-Vis (280-750 nm) para regeneração ainda mais efetiva de Fe^{2+} (Equação 6).



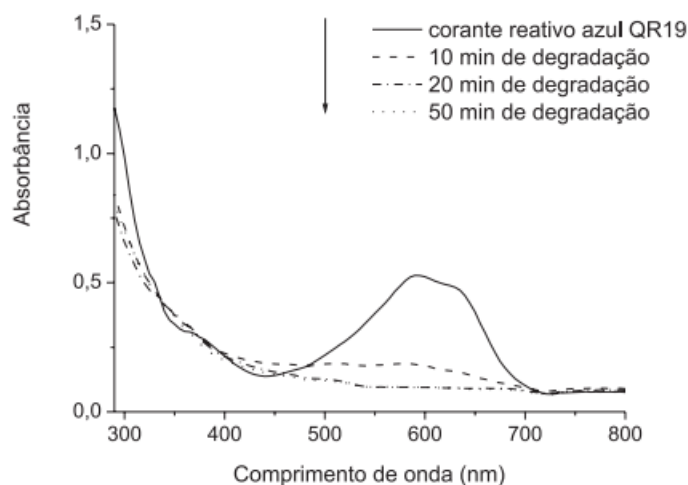
Átomos de Fe^{3+} , gerado de acordo com as reações da Figura 25, são reduzidos pela água através da reação fotoquímica (Equação 6). Além da reposição do catalisador o ciclo é fechado com equivalente de 2 mol de $\bullet\text{OH}$ produzidos para 1 mol de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) consumido, o que intensifica o poder oxidativo do processo.

No trabalho de Ignachewski e Fujiwara (2010), foi empregada uma peneira molecular 4A para a imobilização de íons Fe^{3+} . O pH foi avaliado via planejamento fatorial e encontrou-se que o valor ideal para a reação era de 2-3. Abaixo disso o excesso de cátions H^+ no meio sequestra os radicais hidroxila, prejudicando a reação.

Em um dos experimentos conduzidos, foram realizados testes para degradação do corante Azul QR-19 (C.I. 61200, DyStar) na presença de

ferro, peróxido e luz visível. As medidas de concentração do corante foram aferidas via espectrofotometria durante 50 minutos. A concentração inicial do corante era de 50 mg.L⁻¹, de H₂O₂ 70 mg.L⁻¹ e pH 2.

Figura 26: Espectro de absorvância do corante azul QR19 com medidas realizadas em 10, 20 e 50 min.



Fonte: Ignachewski; Fujiwara, (2010)

A Figura 26 deixa claro a capacidade de degradação do corante, principalmente ao longo do tempo. A queda da absorvância é diretamente proporcional a concentração do azul QR19 no meio, de acordo com a lei de Lambert-Beer (Equação 7), (Lima, 2013).

$$A = \epsilon cl \quad \text{Eq. 7}$$

Onde A é absorvância adimensional, ϵ o coeficiente de absorvidade molar (m² mol⁻¹, no SI), c a concentração (mol.L⁻¹ no SI) e l (m) a distância percorrida pela luz.

4.2 ADSORÇÃO SELETIVA VIA INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA

Técnicas desta natureza podem ser aplicadas principalmente para adsorção de corantes catiônicos ou aniônicos. Caso o corante seja de natureza catiônica uma superfície carregada negativamente pode atuar como material adsorvente e vice versa (Shi et al., 2022). Uma opção de adsorventes são os compostos cristalinos de coordenação organometálicos conhecidos como MOF's (*Metallo-Organic Frameworks*).

XIE et al., (2020) utilizaram do MOF ZJU-48 catiônico (Figura 27) para testes de adsorção com múltiplos corantes. A nomenclatura catiônica do MOF não se refere ao seu caráter catiônico, mas sim sua capacidade de interação com corantes desta natureza, sendo sua superfície carregada negativamente. O material adsorvente foi sintetizado a partir de acetato de zinco ($Zn(Oac)_2 \cdot 2H_2O$), adenina e ácido etilenodiamino diacético (H_2EDDA).

Figura 27: Projeção central da estrutura tridimensional do *metallo-organic framework* ZJU-48.

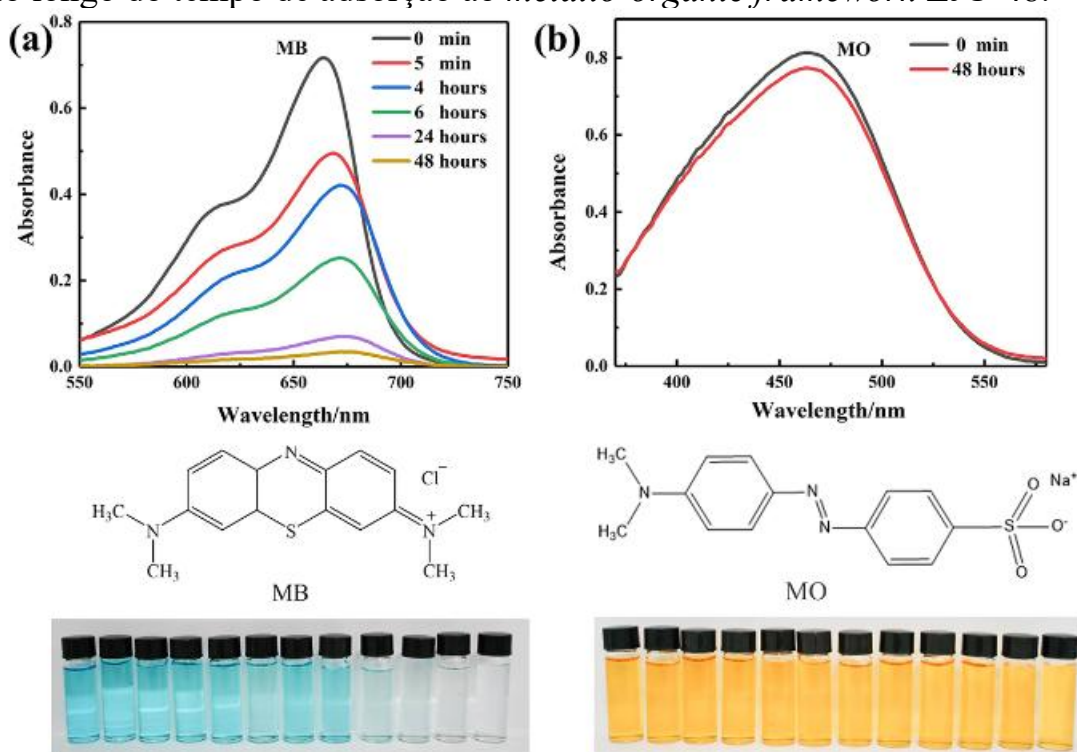


Fonte: Xie et al., 2020.

Num primeiro experimento, Xie e colaboradores (2020) compararam a capacidade de adsorção do corante *Methyl Orange* (MO) versus o corante

catiônico *Methylene Blue* (MB) pelo ZJU-48. MO, devido a seu caráter aniônico, sofre repulsão pelas cargas negativas presentes na estrutura cristalina do MOF, como esperado. Logo sua concentração praticamente não varia durante o experimento (Figura 28-b). Já MB é significativamente removido da solução, com sua absorvância diminuindo quase para zero (Figura 28-a). A ausência de cor na solução de MB após 48h claramente confirma a adsorção quase completa do corante do meio aquoso.

Figura 28: Espectros de absorvância de *Methyl Orange* e *Methylene Blue* ao longo do tempo de adsorção ao *metallo-organic framework* ZJU-48.

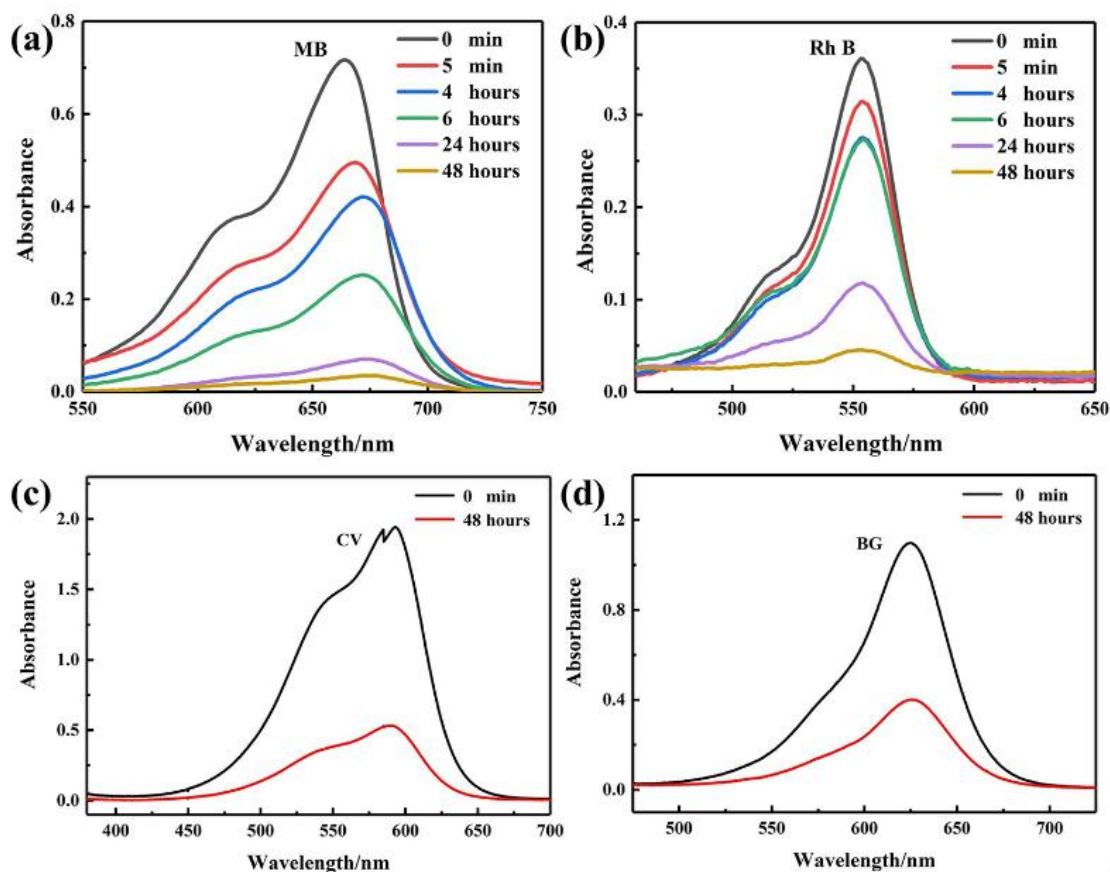


Fonte: Xie et al., 2020.

Em seguida foram realizados outros testes com vários corantes catiônicos sendo eles novamente MB, *rhodamine B* (RhB), *Crystal violet* (CV), e *basic green* (BG). Os resultados são apresentados na Figura 29. MB e RhB foram os mais significativamente adsorvidos pelo ZJU-48 embora CV e BG também apresentaram boa queda de concentração ao fim das 48 h. A

quantidade total de MB adsorvida por 10mg de ZJU-48 foi de 582.44 mg.g⁻¹ de uma solução 10ppm, 10x10⁻³ L.

Figura 29: Espectros de absorvância ao longo do tempo de adsorção dos corantes *Methylene Blue* (a); *rhodamine B* (b); *Crystal violet* (c) *basic green* (d), pelo *metallo-organic framework* ZJU-48.



Fonte: Xie et al., 2018.

Xie et al. (2018) também concluíram que a estabilidade do MOF ZJU-48 é excelente em água. No geral, os resultados foram muito promissores para a adsorção dos corantes. Os MOFs podem ser sintetizados de diversas outras maneiras e de acordo com o tipo de corante a ser adsorvido, se mostrando um composto muito versátil e eficiente.

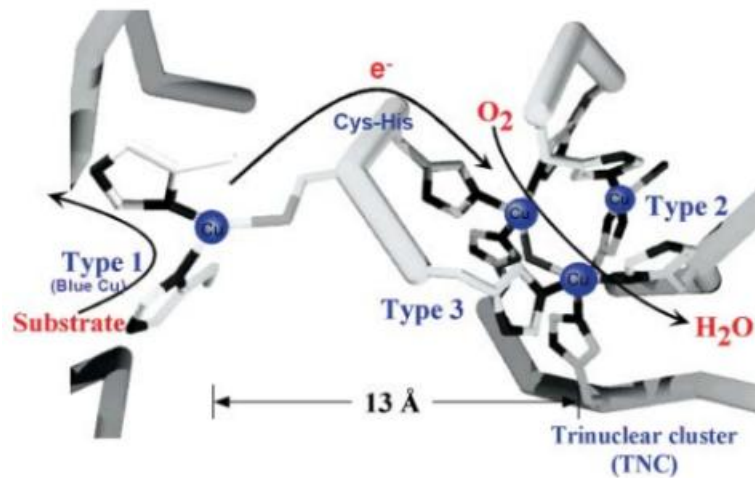
4.3 DESCOLORAÇÃO ENZIMÁTICA

Enzimas são catalisadores proteicos biossintetizados que possuem alta especificidade com seu substrato (Lehninger, 2014). Esta propriedade torna essas biomoléculas de alto interesse para pesquisadores no geral. Existem uma infinidade de tipos de enzimas, mas no âmbito da descoloração de corantes, o emprego das lacases vem crescendo (Soares et al., 2001; Dionizio, 2018)

Lacases (EC 1.10.3.2), comumente produzidas por variadas espécies de fungos como o *Chaetomium Cupreum* URM 5066 e *Mucor racemosus* CBMAI 847, tem o papel natural de deslignificação. Elas rompem as cadeias da lignina, componente natural da parede celular vegetal (Dionizio, 2018). São integrantes do subgrupo das feniloxidasas (estruturalmente, lignina é composta por múltiplos grupamentos fenólicos) e da superfamília das multicobre oxidases (MCOs).

Essas enzimas possuem, portanto, cobre como cofator. Este elemento prove um potencial de redução (E_{Red}) para as lacases. Quando este potencial é maior que a do substrato, elas se tornam bons agentes oxidantes. O processo de transferência eletrônica (Figura 30) do substrato para a lacase, percorrendo um caminho intramolecular, promovendo por fim redução de moléculas de O_2 é chamado de Transferência Eletrônica (ET), (Solomon, 2018; Jones, 2015)

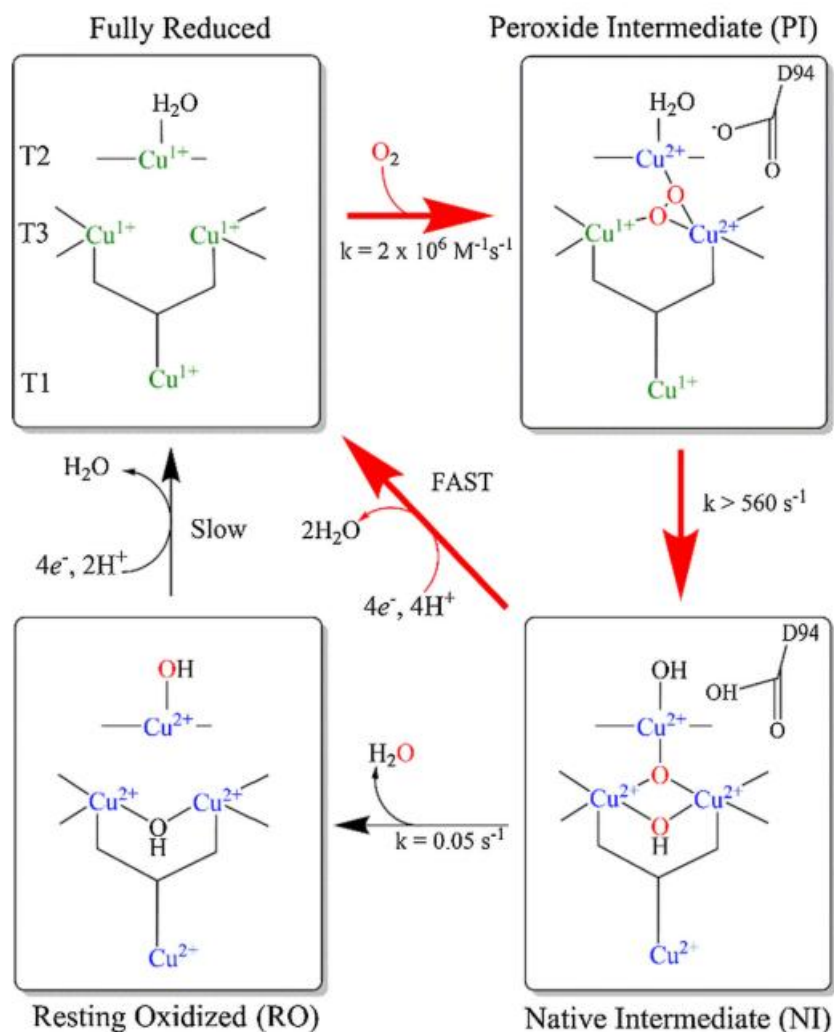
Figura 30: Caminho dos elétrons aceitados entre centros de cobre da lacase.



Fonte: Solomon, 2018

De acordo com a Figura 31, moléculas de oxigênio presentes no meio inicialmente se complexam com os centros de cobre reduzidos (Cu^{1+}) de modo a oxidá-los (Cu^{2+}), formando o intermediário (NI). Deste modo, a lacase está pronta para oxidação de um substrato. Esta reação de oxidação pode ocorrer tanto pelo caminho rápido como pelo caminho lento. Os quatro elétrons que serão aceitados pelos átomos de cobre são provenientes do substrato que está sendo oxidado. Desta forma, a reação se completa com a saída de água e a enzima volta para sua forma totalmente reduzida (Jones, 2015).

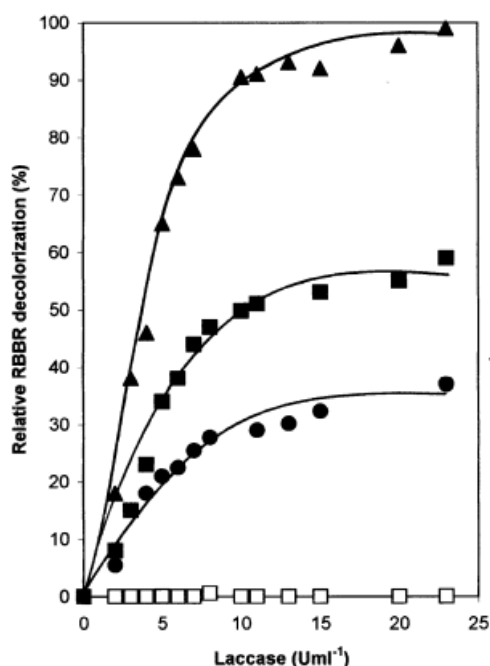
Figura 31: Ciclo catalítico das multicobre oxidases, sendo os quatro elétrons envolvidos pertencentes ao substrato que está sendo oxidado.



Fonte: Jones et al., 2015.

No estudo de Soares et al. (2001) as lacases foram empregadas na descoloração do Remazol Brilliant Blue R (Figura 11). Juntamente às lacases, foi utilizado um reagente mediador redox, que é uma molécula de baixo peso molecular que tem por objetivo facilitar a transferência eletrônica. Os mediadores específicos utilizados foram o ácido violúrico (VA) e o 1-hidroxibenzotriazol (HOBT).

Figura 32: Gráfico da descoloração relativa do Remazol Brilliant Blue R pelas lacases, com adição de ácido fenotiazina-10-propiónico (●), VA 5,7 mM (▲); HOBT 11,0 mM (■) e sem nenhum mediador (□).



Fonte: Soares et al., 2001.

Os resultados de Soares e colaboradores (2001) mostram descoloração do RBBR acima de 90% para lacase auxiliada por VA (Figura 32). Os resultados para HOBT atuando como mediador também foram consideráveis. Por último, fica claro que quanto maior concentração enzimática, proporcional a unidade de atividade enzimática (U.ml⁻¹), maior a taxa de descoloração, até que seja atingido um platô.

As lacases estão sendo cada vez mais empregadas em processos de descoloração de corantes (Vishani, et al., 2022; Vishwakarma, 2012). Sua natureza biológica e geração apenas de H₂O como subproduto do ciclo catalítico, não apresenta risco ambiental, podendo ser empregada para descontaminação de corpos aquáticos por exemplo. Além das lacases, outras enzimas podem ser utilizadas para este mesmo fim, como as azoredutases (Veluchamy, 2024), capazes de reduzir ligações N=N presentes em muitos corantes atuais, como por exemplo o mostrado na Figura 14.

5. CONCLUSÕES

Corantes são compostos amplamente presentes na sociedade. Deste modo, sua compreensão estrutural e de propriedades é extremamente importante para pesquisas modernas. Os riscos à saúde e à natureza devidos a sua ampla utilização torna essencial o desenvolvimento de métodos de tratamento de resíduos destes corantes. O conhecimento de suas propriedades é essencial para todos os métodos e degradação/absorção citados na Seção 4. Muitos dos métodos atuais se provaram extremamente eficientes para realização destas tarefas.

Além dos processos voltados à descontaminação, atualmente muitos corantes ecológicos também vêm sendo desenvolvidos. Uma vez que este trabalho é dedicado a solução de problemas já existentes os corantes ecológicos não foram citados, porém são ótimas alternativas aos corantes sintéticos.

Por fim, este trabalho contemplou as principais classes de corantes sintéticos (ácidos, básicos, reativos, diretos e à cuba). A compreensão de como esses compostos atuam permite o desenvolvimento de métodos de degradação como via reações de Fenton, enzimática através das lacases, e também por adsorção via MOFs.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADO, A., YAHAYA, H., KWALLI, A. A. & ABDULKADIR, R. S. Dyeing of textiles with eco-friendly natural dyes: a review. **International Journal of Environmental Monitoring and Protection**, v. 1, n. 5, p. 76-81, 2014.

ARORA, J., AGARWAL, P. & GUPTA, G. Rainbow of natural dyes on textiles using plants extracts: Sustainable and eco-friendly processes. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 35-47, 2017.

ASPLAND, J. R. Textile Dyeing and Coloration. **American Association of Textile Chemists and Colorists, NC, USA**, p. 243, 1997.

BATE-SMITH, E. C. The phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. I. Dicotyledons. **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 58, n. 371, p. 95-173, 1962.

BENIGNI, R., GIULIANI, A., FRANKE, R., & GRUSKA, A. Quantitative structure– activity relationships of mutagenic and carcinogenic aromatic amines. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 10, p. 3697-3714, 2000.

BENKHAYA, S., M'RABET, S., & EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

CHAKRABORTY, J. N. (Ed.). **Fundamentals and practices in colouration of textiles**. CRC Press, 2015.

CHATTOPADHYAY, D. P. Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing. 2001.

CHAVAN, R. B. Health and environmental hazards of synthetic dyes. **Garment and Fashion Design at the University of Bahir Dar, Bahir Dar, Ethiopia**, 2013.

CHÁVEZ, M. L., SOTO, M. E., MOLEÓN, M. D. C. J., PULIDO, D. G., & REYES, S. G. R. Reducción de color con cloruro de magnesio en soluciones con colorantes comerciales. **CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva**, v. 24, n. 3, p. 253-258, 2017.

CHOUDHURY, A. K. R. Eco-friendly dyes and dyeing. **Advanced Materials and Technologies for Environmental**, v. 2, p. 145-76, 2018.

CHRISTOE, J. R., DENNING, R. J., EVANS, D. J., HUSON, M. G., JONES, L. N., LAMB, P. R. & RUSSELL, I. M. Wool. Encyclopedia of polymer science and technology. 2002.

CHUNG, K. T., WONG, T. Y., WEI, C. I., HUANG, Y. W., & LIN, Y. Tannins and human health: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 38, n. 6, p. 421-464, 1998.

CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Elsevier, 2011.

CORDIN, M., BECHTOLD, T. & PHAM, T. Quantification of aniline and N-methylaniline in indigo. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 21135, 2021.

DIONIZIO, B. S. Isolamento e caracterização de enzimas ligninolíticas expressas pelos fungos *Chaetomium cupreum* URM 5066 e *Mucor racemosus* CBMAI 847. 2018.

DUTTA, S., ADHIKARY, S., BHATTACHARYA, S., ROY, D., CHATTERJEE, S., CHAKRABORTY, A. & RAJAK, P. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, v. 353, p. 120103, 2024.

FAROUK, R.; GAFFER, H. E. Simultaneous dyeing and antibacterial finishing for cotton cellulose using a new reactive dye. **Carbohydrate polymers**, v. 97, n. 1, p. 138-142, 2013.

FERNANDES, F. A., JOSE, S., & THOMAS, S. Introduction to natural fiber composites. In: **Wool fiber reinforced polymer composites**. Woodhead Publishing, 2022. p. 1-13.

GARG, N. K.; NIGAM, S. K. Interaction in chemistry and medicine between India and Europe in 18th-19th century. **Indian Journal of History of Science Calcutta**, v. 16, n. 2, p. 145-155, 1981.

GUARATINI, C. C., & ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNEŞ, K., GÜRSES, M. S., GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M. & GÜRSES, M. S. Dyes and pigments: their structure and properties. **Dyes and pigments**, p. 13-29, 2016.

IGNACHEWSKI, F., FUJIWARA, S. T., CÓTICA, L. F., CARNEIRO, L. M., TAUCHERT, E., & PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺. **Química Nova**, v. 33, p. 1640-1645, 2010.

JONES, S. M. & SOLOMON, E. I. Electron transfer and reaction mechanism of laccases. **Cellular and molecular life sciences**, v. 72, p. 869-883, 2015.

Klein, David R. *Organic chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.

KOZLOWSKI, R. M., & MACKIEWICZ-TALARCZYK, M. **Handbook of natural fibres: volume 1: types, properties and factors affecting breeding and cultivation**. Woodhead Publishing, 2020.

LIMA, L. S. Lei de lambert–beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 2013.

Logiurato, Fabrizio. "Relativistic derivations of de Broglie and Planck-Einstein equations." *arXiv preprint arXiv:1208.0119* (2012).

LÓPEZ CASTILLO, A.; FLAUZINO, E. *L864a Aprendendo a mecânica quântica: equação de Schrödinger em 1D*. São Carlos: EdUFSCar, 2022. 82 p. (Série Apontamentos). Documento eletrônico.

NELSON, D. L., & COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Artmed Editora, 2014.

NIDHEESH, P. V., GANDHIMATHI, R., & RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2099-2132, 2013.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norteamericana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.

PSIBERG. *UV-Vis spectroscopy*. Disponível em: <https://psiberg.com/uv-vis-spectroscopy>.

- SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 167, p. 645-661, 2012.
- SHI, Y., CHANG, Q., ZHANG, T., SONG, G., SUN, Y., & DING, G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108639, 2022.
- SOARES, G. M., DE AMORIM, M. P., & COSTA-FERREIRA, M. Use of laccase together with redox mediators to decolourize Remazol Brilliant Blue R. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2-3, p. 123-129, 2001.
- SOLOMON, E. I., AUGUSTINE, A. J., & YOON, J. O₂ Reduction to H₂O by the multicopper oxidases. **Dalton Transactions**, n. 30, p. 3921-3932, 2008.
- VELUCHAMY, A., JEYABALAN, J., SINGH, A., NARAYANASAMY, S. & VERMA, A. A review on recent insights of azoreductases mediated dye degradation: A sustainable approach for bioremediation of industrial wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 68, p. 106403, 2024.
- VISHANI, D. B., & SHRIVASTAV, A. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes. **Development in Wastewater treatment research and processes**, p. 419-432, 2022.
- VISHWAKARMA, S. K., SINGH, M. P., SRIVASTAVA, A. K., & PANDEY, V. K. Azo dye (direct blue 14) decolorization by immobilized extracellular enzymes of *Pleurotus* species. **Cellular and molecular biology**, v. 58, n. 1, p. 21-25, 2012.
- XIE, X., HUANG, X., LIN, W., CHEN, Y., LANG, X., WANG, Y. & CHEN, J. Selective adsorption of cationic dyes for stable metal–organic framework ZJU-48. **ACS Omega**, v. 5, n. 23, p. 13595-13600, 2020.