

Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos

The chemistry of natural dyestuffs from antiquity to modern days

Texto de apoio ao

Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural

DQB, FCUL

2005

Índice

Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos	1
Abstract.....	3
Introdução	4
Corantes naturais	4
Mordentes.....	5
Corantes de origem vegetal	8
Garança ou ruiva	8
Pau brasil	10
Achiote ou anato.....	12
Gualda ou lírio dos tintureiros	13
Açafrão	14
Açafroa	14
Fustete	15
Anil ou pastel dos tintureiros	16
Taninos.....	18
Campeche	20
Urzela	20
Corantes de origem animal	22
Quermes e cochinha	22
Púrpura de Tiro ou “dos antigos”	24
Estabilidade dos corantes	25
Nota Final.....	26
Bibliografia.....	28

Abstract

This paper presents the most used dyestuffs since antiquity to nowadays, obtained from vegetal or animal sources. It also presents the plants, or animals, from where they were extracted, their major components and chemical structures.

Keywords: dyestuffs, textiles, natural dyes

Introdução

A utilização pelo Homem de corantes de origem animal, vegetal e mineral, é muito antiga. Estes corantes foram usados para adorno pessoal, decorar objectos, armas e utensílios, fazer pinturas e principalmente tingir os têxteis com os quais cobriram o corpo e embelezam as habitações. É de 2600 a. c. o primeiro registo escrito conhecido sobre corantes naturais e relata a sua utilização na China.

Muitas substâncias corantes foram obtidas de flores, sementes, bagas, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas. No entanto a maior parte destes materiais tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem ou quando expostas à luz. De entre este vasto conjunto de substâncias havia contudo algumas que, pelo facto de originarem cores belas e persistentes atingiram grande valor económico, levando a cobiça e a guerras, fazendo a sua posse a fortuna de impérios mas também a desgraça de vários povos.

Corantes naturais

Um corante natural é uma substância corada extraída apenas por processos fisico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal. Esta substância deve ser solúvel no meio líquido onde vai ser mergulhado o material a tingir.

É corrente classificar os corantes têxteis em várias categorias consoante o respectivo modo de aplicação^{1, 2}, sendo que os corantes naturais pertencem apenas a um dos seguintes grupos:

Corantes directos – são corantes que se agarram directamente às fibras do tecido, em geral fibras de celulose como o algodão e o linho, sem que estas necessitem de um tratamento especial. Poucos corantes naturais pertencem a esta categoria. Nos corantes directos pode incluir-se um grupo particular de corantes, os

corantes ácidos. Estes corantes são em geral aplicados num banho ácido, em virtude de possuírem grupos ionizáveis na sua constituição. Os corantes directos são, em geral, adequados para os materiais proteicos de origem animal como a seda e a lã em virtude de poderem formar ligações iónicas com os resíduos carboxilato da proteína.

Corantes de tina – Este é um grupo especial de corantes aplicado à lã e ao algodão, mas principalmente a este último. O corante é aplicado numa forma química reduzida, incolor, chamada de forma leuco, e já depois de aplicado ao tecido é transformado na forma corada por oxidação com o oxigénio do ar ou por adição de agentes oxidantes. Nas preparações tradicionais com corantes naturais, como por exemplo o índigo, a forma leuco é obtida por putrefacção da matéria vegetal em meio levemente básico. A forma leuco é solúvel no meio aquoso básico e penetra no material a ser tingido. A oxidação com o oxigénio do ar origina a forma corada, insolúvel, que fica depositada nas fibras do material a tingir. É pelo facto de não haver uma ligação química entre o corante e a fibra que este vai sendo removido com as lavagens.

Corantes que necessitam de mordentes – esta é uma expressão vasta que se aplica tanto a corantes que se ligam à fibra através de um composto orgânico (por exemplo os taninos), ou através de um sal ou hidróxido metálico. A maior parte dos corantes naturais vermelhos e amarelos estão incluídos nesta categoria.

Mordentes

Os mordentes são compostos usados em conjunto com corantes que não podem ser aplicados directamente sobre as fibras têxteis.

Os mordentes são indispensáveis à indústria tintureira uma vez que muitos corantes, quando aplicados directamente, não ficam fixados à fibra a não ser que se aplique um mordente. Esta situação dá-se tanto com as fibras de origem vegetal como com as de origem animal. O mordente pode ser aplicado previamente, antes do corante,

ou pode ser aplicado em conjunto. Os mordentes afectam a cor do corante, uma vez que o mesmo corante conforme o mordente empregue dá origem a cores diferentes. A utilização de mordentes é muito antiga. Sabe-se que populações da Índia, da América, do Egipto e da Grécia antiga já usavam o alúmen como mordente. Vários compostos, ou misturas de compostos orgânicos, foram usados como mordentes. A urina foi utilizada pelos gregos e romanos no tingimento com púrpura de Tiro e com índigo. Sabe-se que os aztecas também a utilizaram no tingimento com índigo. O leite de búfalo foi usado pelos hindús no tingimento com a raiz de xaja (ou ruiva indiana). Óleos vegetais, muitas vezes o azeite rancificado, foram utilizados no tingimento com o vermelho da Turquia. Este último era um processo complicado, que chegava a demorar vários meses, em que se utilizavam vários mordentes com o objectivo de obter uma laca aderente ao tecido, formada por alizarina, alumínio e cálcio. A função do azeite rançoso era o de manter os materiais uniformemente distribuídos sobre a fibra.

O mordente orgânico mais popular foi o ácido tânico. O ácido tânico não é uma espécie química bem definida mas uma mistura de compostos da família dos taninos hidrolizáveis. Era extraído da noz de galha, da raiz da ratânia, do pau de campeche, das folhas de hamamelis, das bagas de arando, entre outros. O nome de ácido tânico é muitas vezes usado como sinónimo de ácido gálgico ou de ácido digálgico (Figura 1).

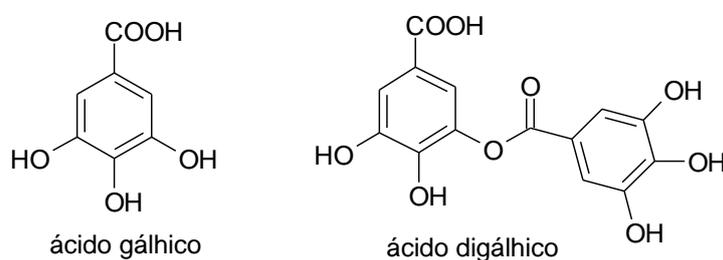


Figura 1 – Estruturas dos ácidos gálgico e digálgico

O ácido tânico foi utilizado por vários povos, de vários continentes, desde os hindús, aos gregos antigos e aos índios americanos sendo muito popular na Europa medieval.

A utilização deste tipo de mordentes manteve-se em muitos países até ao século passado. A título de exemplo refira-se que em Portugal, nas fábricas de lanifícios da Covilhã (Beira Interior), foram usados como mordentes no tingimento das lãs, até meados do século XX, o azeite, o sumagre (*Rhus coriaria* Lin., pequeno arbusto que aparecia espontaneamente em todo o país, de Trás-os-Montes ao Algarve e cujas folhas e caules são muito ricos em taninos), e ainda a urina humana (utilizada pela sua acidez) sendo esta última recolhida junto dos trabalhadores das fábricas e da população local.³

Mas nem só os compostos orgânicos são bons mordentes. Muitos sais inorgânicos têm sido, e ainda o são, utilizados como mordentes. É o caso de sais de crómio, sulfato e acetato de alumínio, e sais de ferro, de níquel e zinco. No entanto o mordente mais popular foi o alúmen, um material constituído principalmente por sulfatos duplos formados a partir de sulfatos de alumínio, ferro e crómio com sulfatos de potássio, sódio e amónio. Na natureza aparece como sulfato duplo de alumínio e de uma das seguintes bases: sódio, amónio, magnésio, manganês ou ferro. O alúmen era extraído de jazidas, e o seu comércio era importante, levando ao enriquecimento de vários estados que o extraíam, como é o caso do papado de Roma. Os estados italianos de Florença e Génova⁴ deveram muito da sua riqueza e poderio económico no período do renascimento, ao comércio do alúmen. O monopólio da extracção e comercialização do alúmen foi destruído quando cerca do século XVIII foi descoberta, e iniciada, a produção de alúmen sintético, mais barato, principalmente em Liège (França). Esta nova indústria leva ao colapso da extracção de alúmen natural.

Para além dos mordentes várias outras substâncias foram também usadas no tingimento dos tecidos. Funcionavam como auxiliares na aplicação da cor aos tecidos e fibras. Algumas actuavam como dispersantes dos corantes no banho de tingimento, outras ajudavam-no a penetrar no tecido e outras ainda faziam com que a cor ficasse uniforme. Um destes produtos era o sabão natural pois fazia com que as fibras ficassem molhadas mais facilmente ao mesmo tempo que ajudava a dispersar o corante. Tinha no entanto o inconveniente de não poder ser usado em meios ácidos nem em águas muito duras.

Corantes de origem vegetal

Muitos têm sido os corantes naturais utilizados para tingir tecidos. No entanto, embora o mundo das plantas esteja cheio de cor, poucas substâncias coradas possuem as características de estabilidade à luz e à lavagem adequadas à sua aplicação aos têxteis. Do ponto de vista químico não existe uniformidade nos corantes de origem natural. Contudo algumas famílias químicas estão mais representadas do que outras. Tal é o caso das naftoquinonas, antraquinonas e flavonóides (Figura 2).

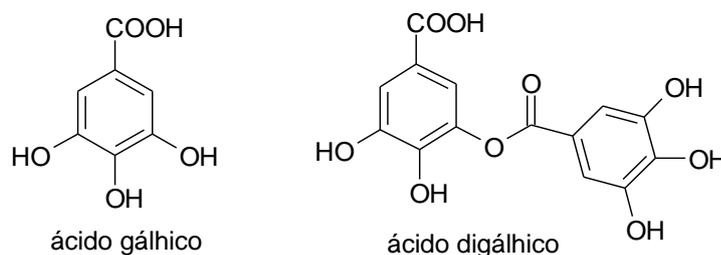


Figura 2 – Estrutura geral de uma naftoquinona, antraquinona e flavonóide

Corantes vermelhos

Garança ou ruiva

O corante vegetal vermelho mais importante foi sem dúvida a garança ou ruiva (em inglês *madder*), extraída da *Rubia tinctorum*, planta conhecida pelos nomes de ruiva dos tintureiros, garança ou ainda granza. A arte de tingir com a garança parece ter tido origem no oriente e, através dos impérios egípcio e persa, ter atingido a civilização greco-romana. Várias espécies de ruiva podem ser utilizadas em tinturaria mas a mais popular é a *Rubia tinctorum*, que se encontra no estado selvagem na Palestina e no Egipto, e que é muito abundante também na Ásia e na Europa. O corante está concentrado nas raízes da planta principalmente nas raízes mais antigas. As raízes eram arrancadas, em seguida lavadas para se retirar a terra

que viesse agarrada, secas e cortadas em pequenos pedaços. O corante era extraído com água e separado da solução. Em seguida era seco.

O tingimento com a ruiva permitia obter tecidos de um vermelho intenso e brilhante conhecido por “vermelho da Turquia” (*Turkey red*), sem comparação com outros corantes da altura. Era um corante muito popular no Médio Oriente tendo sido identificado em tecidos encontrados em túmulos egípcios e em tecidos encontrados no deserto da Judeia. A adição de mordentes diferentes permitia obter várias cores. Assim, aplicando sais de alumínio podiam obter-se vermelhos, com sais de alumínio e ferro a cor castanha, com sais de cálcio azuis avermelhados, com sais de ferro púrpura escuro e com sais de estanho laranja amarelado.

Quimicamente a garança é uma mistura complexa de antraquinonas sendo maioritárias a alizarina, a purpurina e a pseudopurpurina (Figura 3):

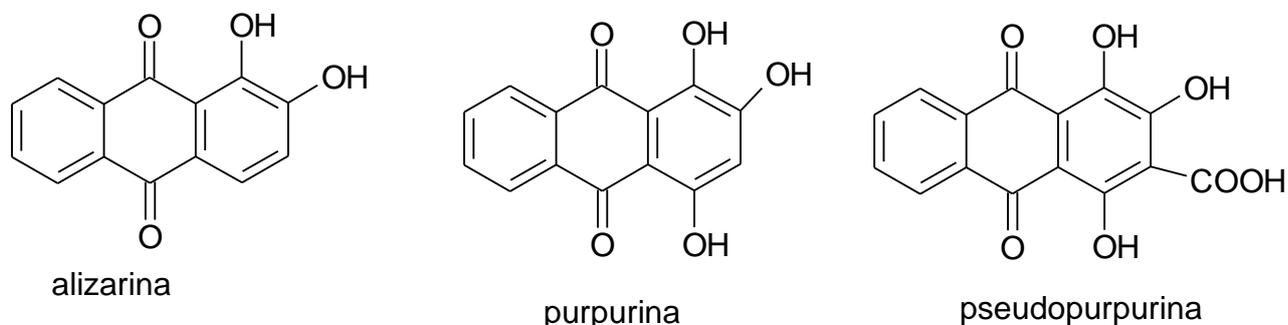


Figura 3 – Estrutura química dos constituintes da garança

A alizarina foi obtida por síntese em 1870. A síntese química é simples podendo ser realizada pela fusão do 2-antraquinossulfonato de sódio com bases alcalinas.

A purpurina presente no corante forma-se durante o processo de secagem da planta, sendo a quantidade que existe naturalmente na planta diminuta. É considerada um produto indesejável na alizarina extraída da ruiva, diminuindo-lhe o valor comercial. A purpurina sintética pode ser preparada a partir da alizarina por oxidação com persulfato de amónio.

Pau brasil

O pau brasil é o nome da árvore, *Cesalpinia echinata* que, pela sua anterior abundância e valor económico, é a árvore nacional do país ao qual deu o seu nome. Extremamente abundante na mata costeira atlântica aquando da chegada dos portugueses ao Brasil, foi sujeita a uma exploração tão intensa que ficou em perigo de extinção. O nome de pau brasil é devido à intensa e brilhante cor vermelha do corante produzido. De facto a palavra brasil provém do termo germânico *brasa*, que significa fogo⁵, e indica que a cor obtida a partir deste “pau” é um vermelho cor de fogo. O nome de ibirapitanga, que os índios lhe dão, significa igualmente árvore ou madeira vermelha⁶.

Actualmente o pau brasil é uma espécie protegida que se encontra em vias de recuperação tendo sido descritas ocorrências naturais em nove estados: Alagoas, Baía, Espírito Santo, Minas Gerais, Paraíba, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Sergipe. Existe também em parques naturais na Baía e Pernambuco.⁷

O pau brasil foi um corante muito apreciado na idade média, sendo o a ilha de Ceilão o grande centro produtor da altura. De Ceilão era enviado para Alexandria de onde então seguia para a Europa. Não se sabe ao certo qual a espécie de *Cesalpinia* comercializada nesta altura. A informação é escassa e é possível que o pau brasil comercializado nos mercados medievais europeus correspondesse mesmo a várias espécies, pois a substância corante, a brasilina, é comum a todas elas⁸.

O nome botânico do actual pau brasil, *Cesalpinia echinata*, foi dado por Lamarck a esta árvore em 1789, em homenagem a André Cesalpino, botânico e médico do papa Clemente VII.

Durante o tempo que durou a exploração do pau brasil, de 1501 até finais do século XIX, este era exportado sem nenhum tratamento. As árvores derrubadas eram cortadas em troncos de aproximadamente metro e meio e cerca de trinta quilogramas de peso, que eram levados para Lisboa e de onde seguiam em seguida para Amsterdão. Nesta cidade os troncos eram raspados até se obter um pó de onde era extraído o corante. Existem vários processos de o obter. Um dos mais utilizados era complexo mas originava um produto puro de boa qualidade⁹. Consistia

em evaporar em calor brando e até à secura um cozimento de pau brasil. O resíduo era dissolvido em água e o líquido resultante filtrado e agitado com óxido de chumbo. A mistura era evaporada à secura em banho-maria. A matéria resultante era então posta em digestão com álcool etílico a 90% durante 24 horas. A solução alcoólica era filtrada e evaporada a lume brando até o líquido obter uma consistência xaroposa. Nessa fase era diluído com água e adicionada gelatina. Procedia-se a uma nova filtração e recuperava-se o corante da gelatina tratando-o com álcool, onde este é solúvel, e que não dissolve a gelatina. Após uma última filtração a solução alcoólica era evaporada à secura obtendo-se finalmente o corante que era utilizado na tinturaria do algodão, da seda e da lã.

Vários químicos importantes dedicaram parte da sua vida ao estudo do corante extraído do pau brasil. Michel Eugene Chevreul, químico francês do século XIX e director (1824) da tinturaria da famosa fábrica de tapetes Gobelins, isolou pela primeira vez este corante, dando-lhe o nome de brasilina. William Perkin, o “pai” dos corantes de síntese também se debruçou sobre ele, mas coube a Sir Robert Robinson (prémio Nobel da química em 1947) a elucidação da estrutura química da brasilina e da brasileína (Figura 4). Sir Robert Robinson dedicou-lhe vários anos de estudo, tendo o primeiro artigo surgido em 1906 e o último em 1974¹⁰.

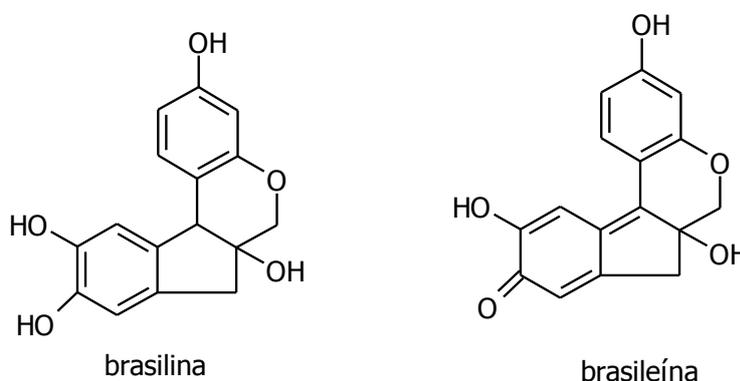


Figura 4 – Corantes provenientes do pau brasil

A obtenção por via química da brasilina foi um processo moroso que ficou completo em 1955 (embora Robinson só o tenha publicado em 1970) e que provou inequivocamente as estruturas apresentadas na Figura 4.

A descoberta e utilização dos corantes de síntese ajudou a evitar o total desaparecimento desta bela e importante árvore.

Achiote ou anato

Estes são dois dos vários nomes por que é conhecido um arbusto que pode atingir o porte de uma pequena árvore, cerca de 10 m, e cujo nome sistemático é *Bixa orellana* L. Para além deste nome botânico outros sinónimos são ainda encontrados na literatura: *Bixa acuminata*, *B. americana*, *B. odorata*, *B. platycarpa*, *B. purpurea*, *B. tinctoria*, *B. upatensis*, *B. urucurana*, *Orellana americana*, *O. orellana*¹¹. O nome botânico desta planta é uma homenagem ao explorador espanhol do século XVI, Francisco de Orellana, lugar tenente de Francisco Pizarro e que foi o primeiro europeu a navegar no Amazonas¹². Originária da América do Sul, sendo o Brasil o principal produtor e exportador, desenvolve-se também na América Central e nas Filipinas, onde foi introduzida pelos espanhóis.

Vários são os nomes comuns desta planta: urucu, de origem Tupi e que por corrupção deu em francês os termos rocu, roucu e roucou, orucu, annatto, de origem Caribe, achiote de origem Náhuatl (México), achicote, tinctoria, urucu-ola-mata, urucuuba, urucuzeiro, uru-uva, bija, bixa e colorau (Portugal). No Brasil é ainda conhecida por açafroa, designação que pode levar a alguma confusão pois em Portugal o mesmo nome é utilizado para designar o açafão bastardo (*Carthamus tinctorius*).

O princípio corante é obtido das sementes que, após serem esmagadas, são mergulhadas em água. Por evaporação desta solução aquosa obtém-se uma massa de intensa cor vermelho alaranjado que é utilizada para tingir tecidos de algodão e lãs. A cor é devida à presença de vários apocarotenóides sendo a bixina (Figura 5) o maioritário¹³. A bixina é instável e em solução isomeriza ao isómero *trans*, a isobixina (Figura 5).

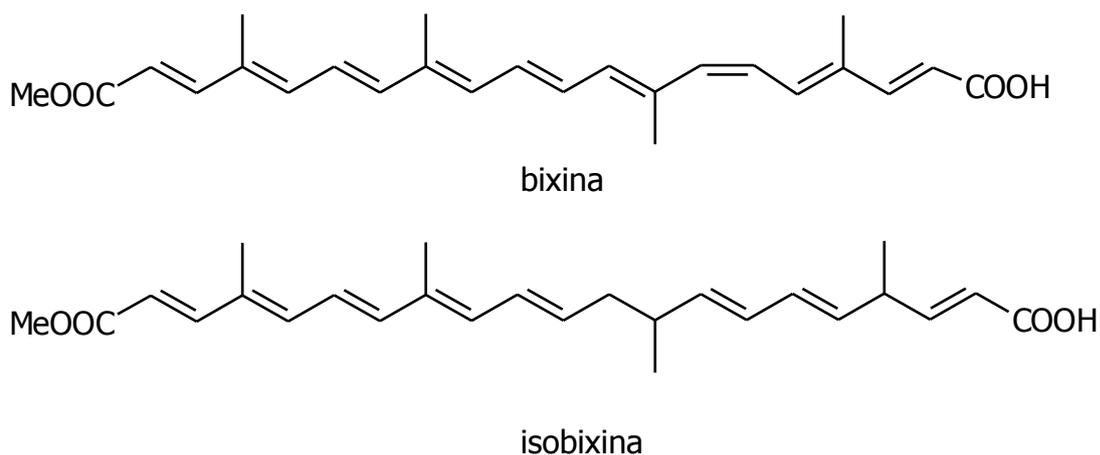


Figura 5 – Estrutura química da bixina

Corantes amarelos

Gualda ou lírio dos tintureiros

A gualda (no inglês *weld*) é o corante europeu conhecido há mais tempo¹⁴. É extraído da planta *Reseda luteola* (gualda ou lírio dos tintureiros), que é uma erva anual geralmente erecta. É frequente nos campos, searas, caminhos e pousios de Portugal⁹. A matéria corante está espalhada por toda a planta mas é mais concentrada nas sementes e ramos superiores.

Produz o amarelo mais puro e mais estável. O princípio corante é a luteolina (Figura 6).

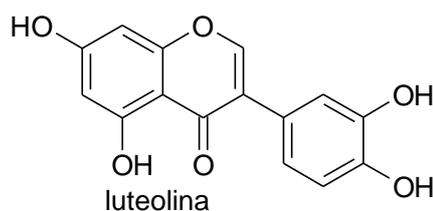


Figura 6 – Estrutura química da luteolina

A gualda permitia obter vários de tons de amarelo, e mesmo o verde, consoante o mordente aplicado: amarelo limão com sais de alumínio e estanho, verde azeitona se fossem aplicados sais de ferro.

Açafrão

O açafrão é uma substância vermelho acastanhado ou amarelo dourado, aromática extraída da planta com o mesmo nome (*Crocus sativa*). Esta planta originária da Grécia e da Itália é cultivada em várias zonas da Espanha, sul de França, Turquia e Itália.

A cor amarela é devida à crocetina (Figura 7) e ao respectivo glicósido, a crocina.

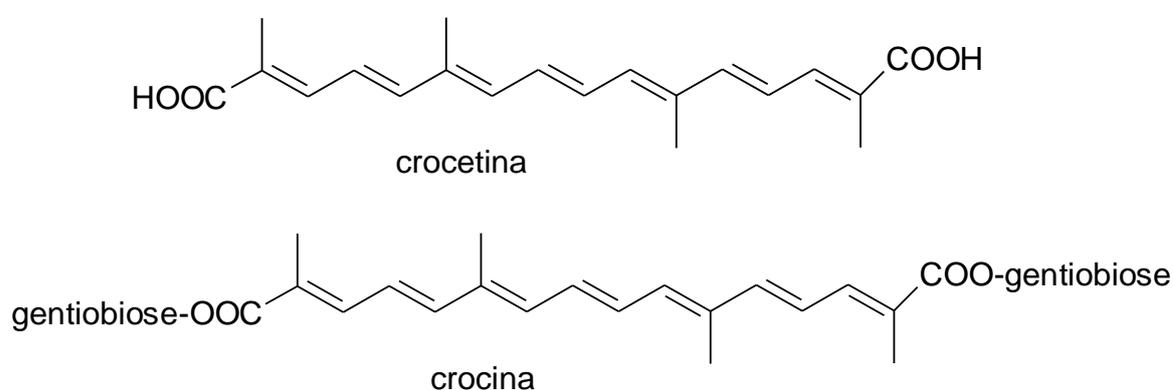
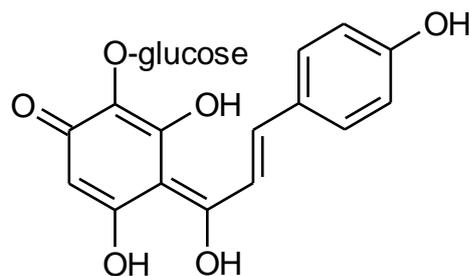


Figura 7 – Estrutura química da crocetina e da crocina

Açafroa

A açafroa, ou açafrão bastardo, (*Carthamus tinctorius*) é uma erva de caule esbranquiçado e folhas alternas espinhosas. É originária do oriente e cultivada em Portugal na zona do Algarve onde é conhecida por açafior⁹. O corante é obtido por lavagem das flores amarelo avermelhadas com água. A matéria corante é formada pela cartamina (Figura 8) e pela cartamona. Também muito popular na Europa, foi suplantada pela gualda. Continua ainda a ser a utilizado na Ásia Menor.



cartamina

Figura 8 - Estrutura química da cartamina

Fustete

O fustete será talvez o corante amarelo para o qual existe maior diversidade de designações na bibliografia. Este nome terá resultado da corrupção da palavra de origem árabe “fustuq” que originou em inglês o termo “fustic” e em francês “fustet”¹⁵. Outros nomes comuns em português são: pau de Cuba, pau de mora ou pau amarelo. O termo inglês “fustic” é um termo pouco preciso que abrange madeiras de diversas origens. Engloba tanto o “young fustic” ou “Hungarian fustic”, extraído do *Rhus cotinus* (arbusto de origem peruana), como o “old fustic”. É esta última designação que corresponde aos nomes portugueses de fustete, pau de Cuba e pau de mora¹⁶. O pau de mora é uma árvore que pode atingir cerca de 40 m de altura e 1m de diâmetro. A sua área de distribuição abrange a América Central e alguns países da América do Sul como o Brasil, a Venezuela e o Peru. Encontra-se ainda nas zonas mais quentes da América do Norte e do Sul da Europa. O nome sistemático desta árvore é também susceptível de originar algumas confusões pois possui vários sinónimos que surgem na literatura isoladamente, sem referência uns aos outros^{9,17}. O pau de mora é a *Chlorophora tinctoria*, que é muitas vezes referida pelos nomes mais antigos de *Morus tinctoria*, *Croton tinctoria*, *Maclura tinctoria*, *Morinda tinctoria*, *Chrozophora tinctoria*¹⁸, e *Broussonetia tinctoria*¹⁹.

O princípio corante é um flavonóide, a morina (Figura 9), substância cristalina amarela que é usada como corante natural na Europa e América do Norte devido à sua cor amarelo brilhante. É utilizada no tingimento da lã e do algodão. O fustete é

extraído da madeira da *Chlorophora tinctoria* com água fervente, originando uma solução vermelho alaranjado, que se torna amarela por diluição. É comercializado quer na forma líquida quer em pasta ou granulado.

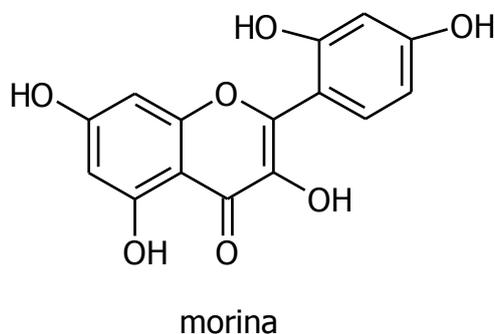


Figura 9 - Estrutura química da morina

Corantes azuis

Anil ou pastel dos tintureiros

O anil ou índigo (do lat. *indicum*, «da Índia»), extraído da anileira, é o único corante azul que é conhecido desde tempos remotos. Pensa-se que é utilizado há mais de 4000 anos, sendo mesmo considerado por alguns historiadores como o corante mais antigo. É produzido a partir das folhas de várias espécies de anileira (*Indigofera*) sendo a mais importante a *Indigofera tinctoria*, uma planta que é nativa na Ásia. A produção de índigo atingiu o seu apogeu durante o século XIX. A grande fonte de índigo eram as plantações de anileira existentes na Índia durante o período da colonização deste continente pelo império britânico, sendo a produção e comércio deste corante uma das fontes de riqueza daquela colónia britânica. A produção de índigo era tão elevada que em 1897 1,7 milhões de hectares de solo indiano estava plantado com *Indigofera*. A produção de índigo natural caiu em colapso após ser descoberta uma maneira económica de o sintetizar quimicamente. von Bayer, em 1880, foi o primeiro químico a conseguir realizar a síntese deste corante, mas foram,

no entanto, necessários mais de 20 anos de pesquisa e colaboração entre as duas grandes indústrias químicas alemãs da altura, a MLB e BASF, até que se conseguisse desenvolver um processo industrial de síntese que permitisse produzir índigo mais barato do que o obtido naturalmente⁴

O índigo é a cor azul por excelência dos fatos de trabalho, serviu para tingir os uniformes dos exércitos franceses e ingleses e actualmente continua disseminado no meio da juventude ocidental através das “blue jeans”, cujo termo é uma corrupção de “bleu de Gênes”, à letra “azul de Génova”, consequência de Génova ter possuído durante vários séculos o domínio do comércio de índigo para a Europa. É o corante azul do vestuário dos trabalhadores chineses, tendo sido popularizado por Mao Ze Dong.

O método de preparação a partir da planta pouco mudou ao longo do tempo. As folhas são mergulhadas em água durante 9 a 14 horas. Dá-se a fermentação do material e o corante, que na planta se encontra na forma de um glicósido, é hidrolisado a glucose e à forma leuco, que é solúvel em água. Este licor fermentado é retirado e arejado para que se dê a oxidação do corante à forma oxidada, corada, que precipita. A camada líquida superior é decantada e o restante aquecido para parar a fermentação. O licor é filtrado e a pasta resultante depois de seca está pronta para ser distribuída.

O índigo é quimicamente formado por dois anéis de indolo unidos entre si (Figura 10).

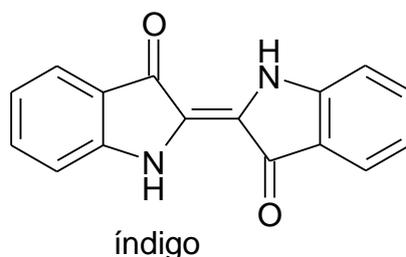


Figura 10 – Estrutura química do índigo

O corante natural, comercializado com o nome de indigotina, é constituído maioritariamente por índigo e uma pequena percentagem de uma substância de cor avermelhada, a indirrubina (Figura 11), que lhe diminui o seu valor comercial.

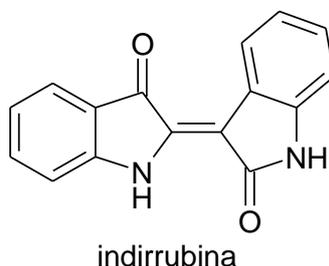


Figura 11 - Estrutura química da indirrubina

Algumas variedades de índigo, como o que é obtido nas plantações de Java, são particularmente ricos em indirrubina podendo a percentagem desta atingir valores elevados, da ordem dos 4 a 5 %.

O índigo também era extraído de outra planta, a *Isatis tinctoria*, que originava uma matéria corante de qualidade inferior, conhecida por pastel dos tintureiros (*woad* em inglês). O pastel dos tintureiros é espontâneo em Portugal nas margens do Douro e foi antigamente muito cultivado. No século XV esta cultura foi muito desenvolvida nos Açores. É também nativo de outras zonas da Europa, havendo relatos de, na época de Júlio César quando os romanos chegaram às ilhas britânicas, os habitantes o usarem para pintar o corpo. Os gauleses também conheciam esta planta como fonte do índigo. O material corante encontra-se cerca de 30 vezes menos concentrado

Corantes castanhos e pretos

Taninos

A maior parte das cores castanhas e pretas são obtidas por meio de taninos, um corante de cor castanha, que, em conjunto com sais de ferro, origina o preto. A

combinação destes dois componentes quando utilizados num banho levemente ácido levava a que a lã tingida desse modo tivesse tendência a desagregar-se com o tempo*. Os taninos são substâncias complexas resultantes da polimerização do ácido gálgico ou do ácido elágico (Figura 12). A principal fonte de taninos é a noz de galha²⁰.

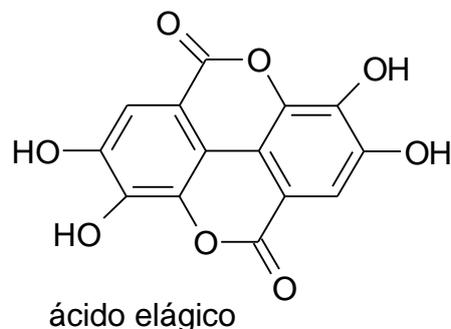


Figura 12 - Estrutura química do ácido elágico

A cor castanha também era obtida da casca da noqueira. Neste caso o composto responsável pela cor é uma naftoquinona, a juglona (Figura 13).

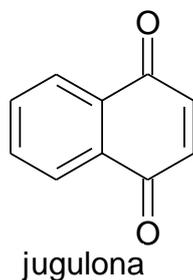


Figura 13 - Estrutura química da juglona

* Em Portugal, até à década de 70 era corrente as famílias menos abastadas mandar tingir de preto malhas e roupas de fazenda quando entravam de luto. Nas roupas assim tingidas, principalmente as malhas, apareciam de um ano para o outro pequenos buracos, como se tivessem sido comidas pelas traças. A voz popular dizia, para explicar este facto, que “o [a cor] preto atraía as traças” (experiência pessoal da autora).

Campeche

O campeche, ou pau de campeche, é uma árvore espontânea da América Central. Foi introduzida pelos espanhóis na Europa, que a trouxeram do México no século XVI⁹. Conforme o mordente com o qual era usado assim se podia obter lã roxa, algodão e lã azul ou preta, e seda púrpura ou preta. Continua ainda a ser utilizado para tingir a seda de preto. O campeche, *Haematoxylon campechianum*, é uma árvore de onde se retira uma madeira dura e pesada, incolor enquanto fresca mas que se torna vermelha com o ar. O corante é obtido por fermentação da madeira, que deve estar previamente na forma de pasta ou aparas.

O princípio corante é a hematoxilina (Figura 14).

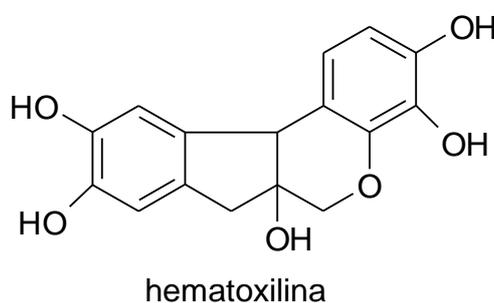


Figura 14 - Estrutura química da hematoxilina

Corantes púrpura

Urzela

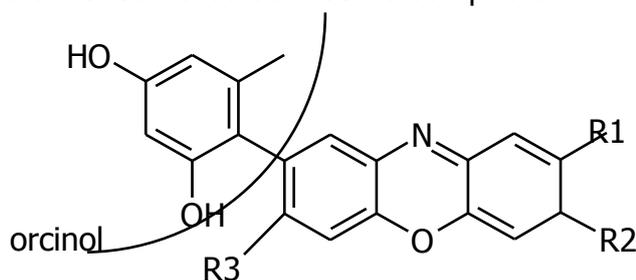
A urzela, orcina, ou ervinha como é conhecida no arquipélago dos Açores, é um líquen, a *Roccela tinctoria*, que se pode encontrar bordejando o mar Mediterrâneo, nas ilhas Canárias, bem como nos arquipélagos da Madeira, dos Açores e Cabo Verde. O conhecimento da arte de tingir com a urzela é muito antigo (possivelmente desde a civilização mesopotâmica²¹) sendo referido por Theophrastus, filósofo e

naturalista grego (371-287 a. c.) como dando origem a uma cor muito mais bela do que a púrpura²².

A urzela foi introduzida nos Açores no século XV. A sua exploração económica foi uma importante fonte de rendimento para os Açores tendo atingido o seu apogeu no século XVI. A urzela, que à vista tinha o aspecto parecido com um musgo, era colhida em rochas e penedos junto ao mar e exportada para a Flandres²³.

A partir da urzela preparava-se uma tintura cuja cor era de um vermelho violádeo. Esta tintura foi muito utilizada em França no início do século XIX, onde era conhecida por “púrpura francesa”, pois, tendo-se perdido o conhecimento da obtenção da púrpura (de Tiro) este era o único corante têxtil desta cor. No entanto este interesse em breve esmoreceu com a introdução no mercado da malveína, o primeiro corante sintético, descoberto por William Perkin em 1856.

O princípio corante extraído da urzela é a orceína, substância cristalina de cor vermelho acastanhado, obtida por acção de soluções de amoníaco e do ar (antigamente era utilizada a urina como fonte de amoníaco) sobre a orcina, ou orcinol, nomes correntes do 3,5-dihidroxi-tolueno, presente no líquen. A orceína é uma mistura de hidroxi-orceínas, amino-orceínas e amino-orceiniminas. A Figura 15 apresenta as estruturas químicas dos principais componentes da orceína e em que β e γ se referem a isómeros do mesmo composto.



α amino-orceína: R1=H R2=O R3=NH₂

α hidroxi-orceína: R1=O R2=O R3=OH

β e γ : amino-orceína: R1=orcinoil R2=O R3=NH₂

β e γ hidroxi-orceína: R1=orcinoil R2=O R3=OH

β e γ amino-orceímina: R1=orcinoil R2=NH R3=NH₂

Figura 15 - Estrutura química dos principais componentes da orceína

A orceína é um corante tóxico o levou a que o seu uso fosse proibido na União Europeia.

Corantes de origem animal

Poucas substâncias de origem animal foram utilizadas como corantes têxteis. No entanto, possivelmente devido à sua raridade e dificuldade de obtenção, estes corantes eram muito valiosos e altamente apreciados. Os mais importantes foram os corantes vermelhos obtidos de insectos e a púrpura de Tiro.

Corantes vermelhos obtidos de insectos

Quermes e cochuilha

São conhecidos dois corantes vermelhos provenientes de insectos, o quermes e a cochuilha. O quermes, ou grã, é um corante vermelho escarlata extraído das fêmeas grávidas do pulgão, *Kermes illici* (antes designado por *Kermococcus illici* ou *Coccus illici*), que vive sobre uma espécie de carvalhos e que se desenvolve em países da zona mediterrânica. Uma variedade deste insecto desenvolve-se em plantas espinhosas como o azevinho. Há indicações de que os fenícios foram os primeiros a reconhecê-lo como corante e que era utilizado pelos antigos babilóneos. A Bíblia refere-o no Antigo Testamento. O império romano apreciava-o tanto que era um dos tributos que as nações conquistadas tinham de pagar. Embora hebreus e árabes reconhecessem a sua origem animal os gregos pensavam que era de origem vegetal, noção errónea que se manteve na Europa até cerca do século XVII. O corante era vendido na forma de pequenas bolas castanho avermelhadas, aproximadamente com o tamanho de ervilhas, que não eram mais do que os ovos dos insectos envolvidos pela carapaça das fêmeas. Estas pequenas bolas estavam agarradas aos ramos das árvores. As fêmeas eram recolhidas antes de largarem os ovos e eram mortas submetendo-as aos vapores do vinagre ou mergulhando-as nele. Depois de secas e trituradas obtinha-se um corante de intensa cor vermelha,

solúvel em água. Era tão apreciado na idade média que o papa Paulo II decretou em 1467 que a indumentária dos cardeais passasse a ser tingido com quermes em lugar de púrpura como o era à data⁴.

O princípio corante presente é o ácido quermésico (Figura 16).

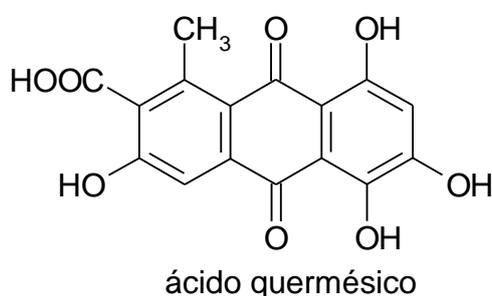


Figura 16 - Estrutura química do ácido quermésico

Com o aparecimento dos corantes sintéticos a sua produção desapareceu quase totalmente.

A cochinha (ou cochonilha) é outro corante vermelho escarlata que, como o quermes, é obtido também um insecto. As espécies que o produzem são a *Nopalea coccinifera* ou a *Dactylopius coccus* originárias do México e que se desenvolvem sobre um cacto da região, a figueira da Índia,. Foi utilizado pelos aztecas e há evidência de que foi também utilizado no Peru durante o período Inca. Os espanhóis reconheceram que o corante obtido da cochinha era, não apenas mais abundante do que o quermes, mas também superior em qualidade. Foram eles que o introduziram na Europa, e o seu valor económico era tanto que o local de produção era um segredo bem guardado. Foram também eles que iniciaram a produção de cochinha nas ilhas Canárias, sul de Espanha e parte da América Central.

O princípio corante é o ácido carmínico (Figura 17), que é quimicamente semelhante ao ácido quermésico.

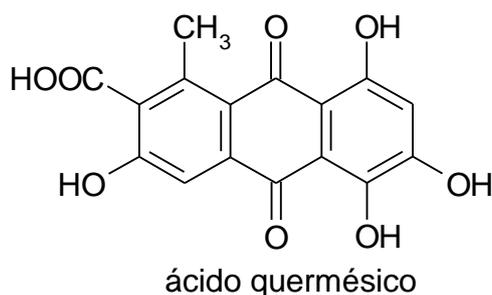


Figura 16 - Estrutura química do ácido quermésico

Púrpura de Tiro ou “dos antigos”

A púrpura de Tiro foi sem dúvida o corante de maior renome e mais caro de todos os corantes antigos. Era um símbolo de riqueza e distinção. Na Roma antiga só o imperador tinha o direito de a usar. O imperador Nero chegou a punir com a morte o seu uso. A indústria da púrpura floresceu na antiga cidade fenícia de Tiro, no Mediterrâneo oriental. O corante era produzido a partir de espécies de um molusco do género *Murex*. Cada espécie do molusco dava a sua variedade de púrpura. Em Tiro a púrpura mais apreciada era extraída da espécie *Murex brandaris*. Na cidade de Sidon a espécie *Murex trunculus* era fonte de uma púrpura cor de ametista.

O corante está presente numa secreção mucosa produzida pela glândula hipocondrial situada junto do tracto respiratório. Esta secreção é incolor enquanto fresca mudando de cor quando exposta ao sol, passando pelo amarelo, em seguida pelo verde e só depois surgindo a cor púrpura característica²⁴. O método geral de produção do corante consistia em esmagar os moluscos inteiros, ou abri-los e retirar a glândula, em seguida salgar essa massa durante três dias e finalmente ferver o conjunto em água durante dez dias. O resultado era uma solução clara, concentrada, do corante. Restos da carne do molusco eram separados por decantação. O tecido era mergulhado na solução do corante e em seguida posto ao sol para que a cor aparecesse.

A indústria foi florescente durante séculos tendo declinado quando Tiro foi conquistada pelos árabes em 638 d.c.. Houve um recrudescimento na Idade Média, na Sicília e no próximo oriente, mas voltou a declinar com a introdução de corantes mais baratos como o quermes, tendo praticamente desaparecido com a conquista de Constantinopla pelos turcos em 1453.

Quimicamente o composto responsável pela cor púrpura é o 6,6'-dibromo índigo (Figura 18).

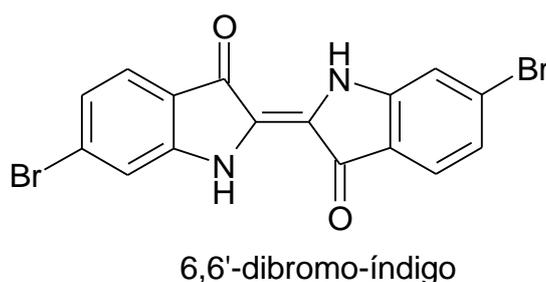


Figura 18 - Estrutura química do 6,6'-dibromo-índigo

Estabilidade dos corantes

Em geral os corantes naturais são menos estáveis do que os modernos corantes de síntese, sendo bem conhecida a sua degradação por acção da luz. A estabilidade destes corantes está relacionada com o tamanho da molécula do corante (o vermelho de cochililha é bastante mais estável do que o da ruiva), com o tamanho dos agregados de corante que se depositam sobre a fibra e, nalguns casos, com o mordente utilizado. Estudos efectuados demonstraram que quando a flanela de lã é tingida com fustete e com um mordente à base de sais de crómio, de acordo com receitas e procedimentos tradicionais do século XIX, é quatro vezes mais estável à luz do que quando o mordente utilizado é o alumen ou sais de estanho²⁵. A degradação dos corantes naturais por acção da luz é um problema importante com que os museus se debatem pois “quinze anos de exposição à luz, mesmo nas

condições mais suaves é o suficiente para destruir os corantes amarelos e diminuir o brilho e luminosidade dos vermelhos da garança e da cochililha. Os algodões tingidos com anil desbotaram e apenas o anil da lã e alguns castanhos e negros sobreviveram. Este é o motivo porque apenas os castanhos, o vermelho intenso e o azul do índigo são as cores dominantes nas tapeçarias (e outros têxteis) expostas [*nos museus*]¹. No entanto, porque a velocidade de degradação por acção da luz dos corantes têxteis naturais não é constante, sendo muito rápida no início da exposição à luz e, em seguida, progressivamente mais lenta, torna-se mais difícil evitar o desvanecimento das cores em tecidos que nunca estiveram sujeitos à exposição do que em têxteis em que este desvanecimento ocorreu em parte, devido a terem sido sujeitos a longos períodos de exposição²⁵.

Perante sumptuosas tapeçarias outrora vistosas e hoje apenas uma pálida sombra do luxo e fausto passado, ao amante da arte e ao simples curioso resta-lhe apenas o olhar da imaginação.

Nota Final[§]

Com o aparecimento e comercialização a baixo preço dos corantes de síntese a utilização dos corantes naturais declinou até à sua quase extinção. Muitos dos procedimentos artesanais e semi-industriais cuja transmissão era feita oralmente foram perdidos para sempre.

Na última década, no entanto, o interesse por estes corantes ressurgiu devido ao aparecimento de movimentos de várias índoles. O desenvolvimento nas sociedades ocidentais, por um lado de grupos que defendem um “retorno à natureza” e que incluem no seu modo de viver o uso de vestuário feito exclusivamente à base de fibras naturais (algodão, linho, lã e seda) tingidas com corantes também de origem natural, e por outro de grupos que invocam razões ecológicas para a sua utilização,

[§] As afirmações proferidas neste ponto resultam de informações que têm vindo a lume nos órgãos de comunicação social bem como da visita a páginas da Internet. Para o leitor interessado em conhecer movimentos e organizações que defendem a utilização dos corantes naturais sugere-se a visita à seguinte página: <http://www.naturaldyes.org/resource.htm> (acessado em Novembro de 2004)

levou a um novo interesse por estes materiais. Infelizmente, se algumas das razões invocadas pelos defensores da utilização dos corantes naturais se baseia na experiência de que os tecidos tingidos com estes corantes não provocam alergias, outras reflectem desconhecimento de causa ao ser invocado que os efluentes das tinturarias que utilizassem apenas corantes naturais não seriam poluentes.

No campo das artes os corantes naturais têm sido preferidos por alguns artistas dedicados à tapeçaria e pintura em seda, uma vez que a variação de tonalidades existente em lotes diferentes do mesmo corante, e que é um problema para a indústria tintureira, é valorizada por estes artistas pois torna única cada obra criada.

Também um pouco por todo o mundo estão a surgir (ou a ganhar maior expressão) movimentos culturais e sociais que procuram preservar o património étnico-cultural dos respectivos países. O registo e recuperação de receitas em que são utilizados corantes obtidos de plantas locais bem como a sua aplicação por artífices no tingimento de fibras utilizadas para a execução de artigos genuinamente regionais (mantas, tapetes, vestuário, alforjes, ...) é outra forma de preservar e defender as respectivas tradições. Por último refira-se a divulgação de programas de desenvolvimento sócio-económico a promover na Índia e em alguns países da América do Sul. Nestes programas pretende-se que populações economicamente mais débeis produzam os seus próprios corantes têxteis a partir de plantas espontâneas locais, ou plantas tintureiras cultivadas em zonas não apropriadas para a agricultura. Deste modo estas populações conseguiriam economizar os seus poucos recursos, não os gastando com os corantes de síntese que são importados. Uma abordagem tecnologicamente mais moderna dos procedimentos tradicionais poderia levar mesmo a uma optimização da produção criando um pequeno excedente cuja comercialização aumentaria um pouco o rendimento local.

Há pelo menos 4600 anos que os corantes naturais são utilizados para tingir tecidos e fibras. Da antiguidade aos tempos modernos acompanharam o nascimento e queda de civilizações mas porventura o mais importante foi terem trazido a cor e a beleza para junto do homem comum.

Bibliografia

¹ Mills, J. S.; *The organic chemistry of museum objects*, Butterworth and Co, London, 1987

² Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V. B., *Química Nova*, **2000**, 23, 71.

³ <http://www.projectobragatempo.net/documentos/20021221ExpR1573.pdf>,
acesso em Junho de 2004.

⁴ Delamare, F.; Guineau, B.; *Colour, making and using dyes and pigments*, Thames and Hudson Ltd, London, 2000.

⁵ *Dicionário da Língua Portuguesa Contemporânea da Academia das Ciências de Lisboa*, Academia das Ciências de Lisboa e Editorial Verbo, Lisboa, 2001.

⁶ <http://www.s bq.org.br/PN-NET/causo7.htm>, acesso em Junho de 2004;
http://www.cq.ufam.edu.br/cd_24_05/pau_brasil_historia_quimica.htm, acesso em Novembro de 2004.

⁷ http://www.globaltrees.org/reso_part.asp, acesso em Julho de 2004.

⁸ Thompson, D. V., *The materials and techniques of medieval painting*; Dover Publications, New York, 1956.

⁹ *Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira*, Editorial Enciclopédia Lda, Lisboa, 1978.

¹⁰ Livingstone, R., *Nat. Prod. Rep.* **1987**, 4, 25,

¹¹ <http://www.rain-tree.com/annato.htm>, acesso em Julho de 2004.

¹² <http://www.s bq.org.br/PN-NET/causo9.htm>; <http://www.tropilab.com/bixa-ore.html>
acesso em Julho de 2004.

¹³ Mercadante A. Z., Stecka A., Rodriguez-Amayab D., Pfander H., Britton G., *Phytochemistry*, **1996**, 41,1201.

¹⁴ Goffer, Z.; *Archeological chemistry, a sourcebook on the applications of chemistry to archeology*, John Wiley and Sons, New York, 1980.

¹⁵ <http://www.hottopos.com/collat4/oxford.doc>, acesso em Junho de 2004

¹⁶ <http://www.ibiblio.org/herbmed/eclectic/kings/rhus-toxi.html>, acesso em Junho de 2004.

¹⁷ <http://www.2k-software.de/ingo/farbe/nflavon.html>, acesso em Junho de 2004.

¹⁸ http://www.ibiblio.org/pfaf/cgi-bin/arr_html?Chrozophora+tinctoria&CAN=COMIND, acesso em Junho de 2004.

¹⁹ <http://www.kremer-pigmente.de/36200.htm>, acesso em Junho de 2004.

²⁰ Bender, M.; *J. Chem Ed.* **1947**, 24, 2.

²¹ <http://dotapea.siteinternet.com/violetsetmauves.htm#lamaurelle>, acesso em Novembro de 2004.

²² <http://www.digitalefolien.de/biologie/pflanzen/faerbe/bio.html>, acesso em Junho de 2004.

²³ <http://web.galaia.pt/SJorge/geografia/flora/urzela.php>, acesso em Junho de 2004.

²⁴ <http://www.chriscooksey.demon.co.uk/murexide/>, acesso em Fevereiro de 2004.

²⁵ Crews, P. C., *Studies in Conservation* **1987**, 32, 65.

Para além da bibliografia anterior sugere-se a visita à seguinte página de Internet onde, para além de informação sobre vários corantes naturais, podem ser

observadas lindas fotografias das plantas de onde são extraídos, e das diversas cores que cada um deles pode originar: <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/> (acesso em Fevereiro de 2004).