

Corantes naturais para têxteis – da Antiguidade aos tempos modernos

Natural dyestuffs from Antiquity to modern days

Maria Eduarda Machado de Araújo

Departamento de Química e Bioquímica,

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

eduaraujo@fc.ul.pt

Resumo

A utilização pelo Homem de corantes de origem animal ou vegetal 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 embelezavam as habitações. Neste texto são apresentados alguns dos corantes naturais que foram mais apreciados desde a Antiguidade até agora e é descrita a estrutura química dos componentes responsáveis pela respectiva cor.

Palavras-chave

Corantes, têxteis, corantes naturais

Abstract

Since a long time that mankind uses of dyes for recreational purposes. They had been used to color different goods but mainly to dye clothes and other textiles. This paper presents some of 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 como adorno pessoal, para decorar objectos, armas e utensílios, fazer pinturas e principalmente tingir os têxteis com os quais cobriram o corpo e embelezaram as habitações.

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 por exposição à luz. Contudo, entre este vasto conjunto de substâncias havia algumas que, pelo facto de originarem cores belas e persistentes, atingiram grande valor económico, levando a cobiça, a guerras, à fortuna de impérios, mas também à desgraça de vários povos.

■ Corantes naturais

Um corante natural é uma substância corada extraída apenas por processos físico-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 [1-3] 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. Também podem ser usados com materiais proteicos de origem animal, como a seda e a lã, em virtude de poderem formar ligações iónicas com os resíduos carboxilato das proteínas. Poucos corantes naturais pertencem a esta categoria. Nos corantes directos pode incluir-se um grupo particular de corantes, os corantes ácidos, os quais são aplicados num banho ácido, em virtude de possuírem grupos ionizáveis na sua constituição.

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 é removido aos poucos com a lavagem sucessiva do tecido.

Corantes que necessitam de mordentes – esta é uma expressão vasta que se aplica tanto a corantes que se ligam à fibra ou 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 os 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 a mesma substância corante dá origem a cores diferentes consoante o mordente que for empregue.

A utilização de mordentes é muito antiga. Sabe-se que as populações da Índia, da América, do Egipto, da Mesopotâmia e da Grécia antiga já usavam o alumínio como mordente [4-5].

Vários compostos, ou misturas de compostos orgânicos, foram usados como mordentes [6]. 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) e no tingimento com o vermelho da Turquia foram usados óleos vegetais, e até o azeite rançoso. Este último era usado num 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 usual era o ácido tânico. O ácido tânico não é uma espécie química bem definida mas uma mistura de compostos da família dos taninos hidrolizáveis. Podia ser extraído da noz de galha, da raiz da ratânia, do pau de campeche, das folhas de hamamelis, das bagas de arando, entre outros [6]. O nome de ácido tânico é muitas vezes usado como sinónimo de ácido gálgico (ou gálico) ou de ácido digálgico (ou digálico) (Figura 1).

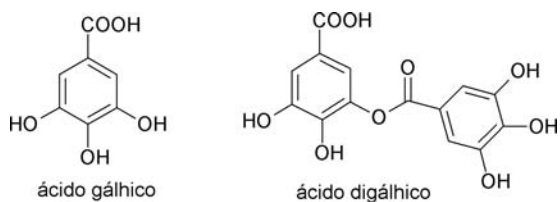


Fig. 1 Estruturas dos ácidos gálgico (ou gálico) e digálgico (ou digálico).

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 [6].

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), os mordentes usados no tingimento das lãs, até meados do século XX, eram 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) que era recolhida junto dos trabalhadores

das fábricas e da população local.

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 de zinco [6-7]. 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, originando o poderio económico dos estados que o extraíam como foi, por exemplo, o caso do papado de Roma. Os estados italianos de Florença e Génova deveram ao comércio do alúmen muito da sua riqueza e poder durante o Renascimento. O monopólio da extracção e comercialização do alúmen terminou quando no século XVIII foi descoberta, e iniciada, a produção de alúmen sintético mais barato, em Liège (França). Esta nova indústria levou ao colapso da extracção do alúmen natural [4].

Para além dos mordentes, várias outras substâncias foram também usadas no tingimento dos tecidos. Funcionavam como auxiliares da 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 [6]. Um destes produtos era o sabão natural que permitia 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, das antraquinonas e dos flavonóides (Figura 2).

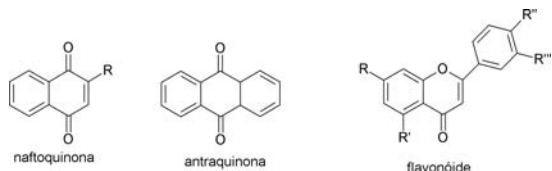


Fig.2 Estrutura geral de uma naftoquinona, de uma antraquinona e de um flavonóide.

■ ■ 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 [8]. 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 Egito e 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 os outros corantes da altura. Era um corante muito popular no Médio Oriente [5], tendo sido identificado em tecidos encontrados em túmulos egípcios e 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 [4].

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

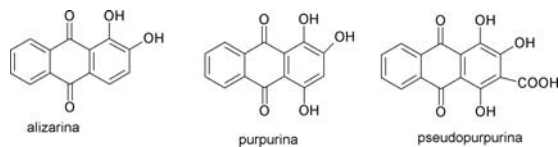


Fig.3 Estrutura química dos constituintes da garança.

A purpurina presente no corante forma-se durante o processo de secagem da planta, sendo diminuta a quantidade que existe naturalmente na planta. É considerada um produto indesejável associado à alizarina extraída da ruiva, diminuindo-lhe o valor comercial.

A alizarina foi obtida por síntese química em 1870 [1], pela fusão do 2-antraquinossulfonato de sódio com bases alcalinas, sendo o processo simples. 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 fogo [9], e indica que a cor obtida a partir deste “pau” é de um vermelho cor de fogo. O nome de ibirapitanga, que os índios lhe dão, significa igualmente árvore ou madeira vermelha [10].

Actualmente o pau-brasil é uma espécie protegida que se encontra em vias de recuperação, tendo sido identificadas ocorrências naturais em vários estados. Existe também em parques naturais na Baía e em PERNAMBUCO.

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 seguia para a Europa. Não se sabe ao certo qual a espécie de *Cesalpinia* comercializada nesta ocasião. 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 elas [11].

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 [10].

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 massa, que eram levados para Lisboa e em seguida partiam para Amsterdão. Nesta cidade os troncos eram raspados até se obter um pó de onde era extraído o corante. Existiam vários processos para o obter, sendo alguns muito complexos. Descreve-se a seguir um dos mais utilizados que originava um produto puro de boa qualidade [12]. 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 era 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 e demonstrou que a substância que originava a cor vermelha era a brasileína e que esta se formava durante o processo de extracção por oxidação da brasilina [10].

Outro químico ilustre, Sir Robert Robinson (prémio Nobel da química em 1947), conseguiu a elucidação inequívoca 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 1974 [13].

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.

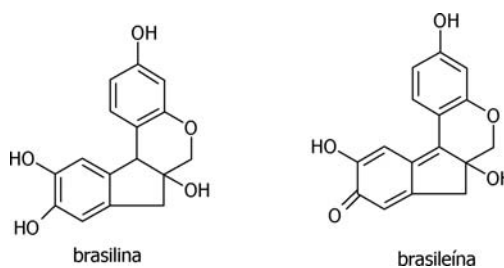


Fig. 4 Corantes provenientes do pau-brasil.

■ ■ ■ Achioté 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* [14]. 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 Amazonas [15]. 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 Náhuati, 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*) [14].

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 vermelha-alaranjada 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 maioritário [16]. A bixina é instável e em solução isomeriza ao isómero *trans*, a isobixina (Figura 5).

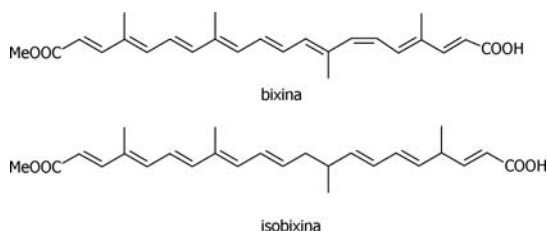


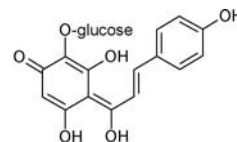
Fig. 5 Estrutura química da bixina.

■ ■ ■ Açafroa

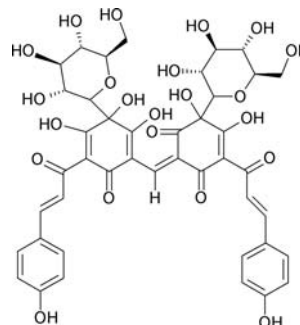
A açafroa, ou açafão bastardo, (*Carthamus tinctorius*) é uma erva de caule esbranquiçado e folhas alternas espinhosas. É originária do Oriente e cultivada em Portugal na zona do Algarve onde é conhecida por açafior [12]. O corante é obtido por lavagem das flores amarelo-avermelhadas com água. A matéria corante é formada pela cartamina, cuja estrutura foi durante muito tempo atribuída a uma calcona glucosilada (Figura 6, I). Em 1979 [17] foi no entanto descoberto que esta substância corante tem uma estrutura muito mais complexa (Figura 6, II). Esta nova estrutura foi confirmada por trabalhos posteriores [18-19].

Para além do corante vermelho, encontra-se presente uma matéria corante amarela, menos importante, que é uma mistura de vários componentes com estruturas derivadas da estrutura da cartamina [19].

Também muito popular na Europa, foi suplantada pela gualda. Continua ainda a ser utilizada na Ásia Menor.



I: estrutura inicialmente proposta para a cartamina



II: cartamina (estrutura actual)

Fig. 6 Estrutura química da cartamina: I) estrutura antiga e II) estrutura actual.

■ ■ Corantes amarelos

■ ■ ■ Gualda ou lírio-dos-tintureiros

A gualda (em inglês, *weld*) é o corante europeu conhecido há mais tempo, sendo usado no tempo de Júlio César [8, 20] por vários povos que habitavam as regiões a norte dos Alpes, como os gauleses. É extraído da planta *Reseda luteola* (gualda ou lírio-dos-tintureiros), que é uma erva bianual geralmente erecta. É frequente nos campos, searas, caminhos e pousios de Portugal [12]. 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 maioritário é um flavonóide, a luteolina (Figura 7).

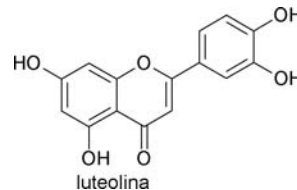


Fig. 7 Estrutura química da luteolina.

A gualda permitia obter vários tons de amarelo, e mesmo alguns tons de verde, consoante o mordente aplicado: amarelo-limão com sais de alumínio e estanho, verde azeitona se forem aplicados sais de ferro [20]. Foi muitas vezes utilizada em conjunto com o índigo para se obter a cor verde [3].

■ ■ ■ Açafão

O açafão é uma substância vermelha-acastanhada ou amarela-dourada, 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 matéria corante existe nos estames. A utilização do açafão como corante já era conhecida na Antiguidade pois é referida em textos sumérios. Contudo, devido há pouca quantidade de material corante produzido por cada planta, a sua utilização no tingimento de tecidos devia ser pouco frequente pois seria certamente um procedimento moroso que exigiria repetições sucessivas do processo [5].

A cor amarela é devida à crocina, que é um carotenóide glicosado cuja aglicona é a crocetina (Figura 8). Para além destes corantes, o extracto de açafão após hidrólise demonstrou a presença das antocianinas delfinidina e petunidina e dos flavonóides miricitina, quercetina e quempferol, que contribuem para a cor amarela característica [21].

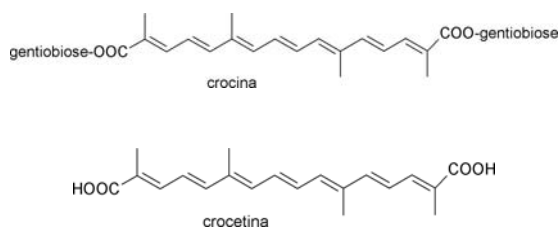


Fig. 8 Estrutura química da crocina e da crocetina.

■ ■ ■ Fustete

O fustete será talvez o corante amarelo para o qual existe na bibliografia maior diversidade de designações. Este nome terá resultado da corrupção da palavra de

origem árabe “fustuq” que originou em inglês o termo “fustic” e em francês “fustet” [22].

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-mora [12]. O pau-de-mora (conhecida apenas por *mora* na Costa Rica, e *palo de mora* na Venezuela, entre muitas outras designações [14]) é uma árvore que pode atingir cerca de 40 m de altura e 1 m 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. 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*, e *Broussonetia tinctoria*.

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 [23]. É utilizada no tingimento

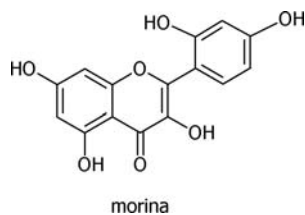


Fig. 9 Estrutura química da morina.

da lã e do algodão. O fustete é obtido da madeira da *Chlorophora tinctoria* com água fervente, a partir de uma solução vermelho alaranjado, que se torna amarela por diluição. É comercializado quer na forma líquida quer em pasta ou granulado.

■ ■ Corantes azuis

■ ■ ■ Anil ou pastel-dos-tintureiros

O anil ou índigo (do lat. *indicum*, «da Índia» [9]), extraído da anileira, é o único corante de tina azul que é conhecido desde tempos remotos. Pensa-se que seja 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, sendo a grande fonte de índigo as plantações de anileira existentes na Índia durante o período da colonização deste continente pelo império britânico. A produção e comércio deste corante foram 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 estavam plantados 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 naturalmente [4].

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, o indicano, 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).

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 valor comercial.

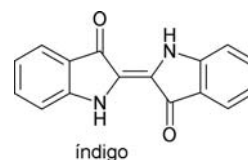


Fig. 10 Estrutura química do índigo.

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 %.



Fig. 11 Estrutura química da indirrubina.

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), em que o material corante se encontra cerca de 30 vezes menos concentrado. 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 em zonas da Europa mais setentrionais, havendo relatos de que quando os romanos chegaram às ilhas britânicas na época de Júlio César, os habitantes o usavam para pintar o corpo. Os gauleses também conheciam esta planta

como fonte do índigo. Já era conhecido na civilização Mesopotâmica, onde era muito apreciado, pensando-se que era produzido tanto de várias espécies de *Indigofera* como de *Isatis* [5].

■ ■ ■ 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 utilizado num banho levemente ácido, levava a que a lã assim tingida tivesse tendência a desagregar-se com o tempo¹. Os taninos são substâncias complexas resultantes da polimerização do ácido gálico ou do ácido elágico (Figura 12). A principal fonte de taninos é a noz de galha [6].

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

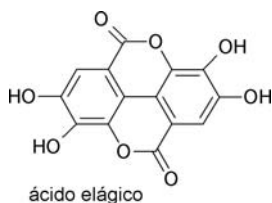


Fig. 12 Estrutura química do ácido elágico.

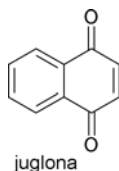


Fig. 13 Estrutura química da juglona.

■ ■ ■ 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 XVI [12]. 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 [24]. 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 densa, 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 hemataína formada por oxidação da hematoxilina durante o processo de produção do corante (Figura 14).

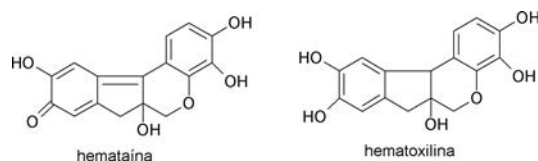


Fig. 14 Estruturas químicas da hemateína e da hematoxilina.

■ ■ ■ Corantes púrpura

■ ■ ■ Urzela

A urzela, orcina, ou ervinha como é conhecida no arquipélago dos Açores, é um líquen, a *Rocella tinctoria*, que se pode encontrar bordejando o mar Mediterrâneo, nas ilhas Canárias, bem como nos arquipélagos da Madeira, dos Açores e de Cabo Verde. O conhecimento da arte de tingir com a urzela é muito antigo, sendo provável que esta já fosse utilizada na Mesopotâmia, e é referida por Teofrasto, filósofo e naturalista grego (371-287 a.C.), como dando origem a uma cor muito mais bela do que a púrpura [25].

A urzela foi introduzida nos Açores no século XV. A sua exploração económica foi uma importante fonte de

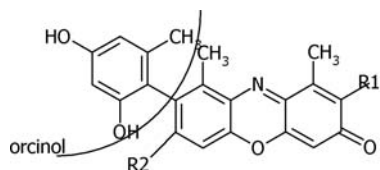
¹ Em Portugal, até à década de 1970 era corrente as famílias menos abastadas mandarem tingir de preto malhas e roupas de fazenda quando entravam de luto. Nas roupas assim tingidas, principalmente as malhas, apareciam de um ano para o outro pequenos buracos, como se tivessem sido comidas pelas traças. A voz popular dizia, para explicar este facto, que “o preto atraía as traças” (experiência pessoal da autora).

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 sem outro tratamento para a Flandres.

A partir da urzela preparava-se uma tintura de cor vermelha-violácea. 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), a urzela era o único corante têxtil com o qual era possível obter esta 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 vermelha-acastanhada, obtida por acção de soluções de amoníaco e do ar (antigamente era utilizada a urina como fonte de amoníaco) sobre a orcinol, 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 [26]. A Figura 15 apresenta as estruturas químicas dos principais componentes da orceína e em que as letras gregas beta e gama são utilizadas para distinguir os dois isómeros conformacionais do radical orcinilo (R1) [26].

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



α amino-orceína: R1=H R2=NH₂
 α hidroxi-orceína: R1=H R2=OH
 β e γ amino-orceína: R1=orcinil R2=NH₂
 β e γ hidroxi-orceína: R1=orcinil R2=OH
 β e γ amino-orceímina: R1=orcinil R2=NH₂,
 e em que o grupo C=O
 é substituído por C=NH

Fig. 15 Estrutura química dos principais componentes da orceína.

■ 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.

■ ■ Quermes e cochinha

São conhecidos dois corantes vermelhos provenientes de insectos, o quermes e a cochinha. O quermes, ou grã, é um corante vermelho escarlate extraído das fêmeas grávidas do pulgão, *Kermes illici* (antes designado por *Kermococcus illici* ou *Coccus illici*), que vive sobre uma espécie de carvalhos e se desenvolve em países da zona mediterrânica [3,6]. 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 babilónios [5]. 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

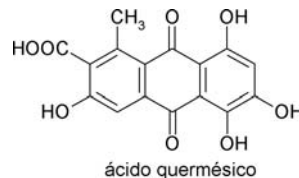


Fig. 16 Estrutura química do ácido quermésico.

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 tingida com quermes em lugar de púrpura como o era à data [4].

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

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

A cochililha (ou cochonilha) é outro corante vermelho escarlate que, como o quermes, é obtido também de um insecto. As espécies que o produzem são a *Nopalea coccinifera* e a *Dactylopius coccus*, originárias do México, que se desenvolvem sobre um cacto da região, a figueira da Índia. Foi utilizado pelos aztecas e há evidência de que foi também usado no Peru durante o período Inca. Os espanhóis reconheceram que o corante obtido da cochililha era, não apenas mais abundante do que o quermes, mas também de qualidade superior. Os espanhóis trouxeram-no para a Europa mas, devido ao seu elevadíssimo valor económico, mantiveram em segredo o local de produção. Foram também os espanhóis que iniciaram a produção de cochililha nas ilhas Canárias, sul de Espanha e parte da América Central [1,6].

O princípio corante é o ácido carmínico [27] (Figura 17), que é quimicamente semelhante ao ácido quermésico.

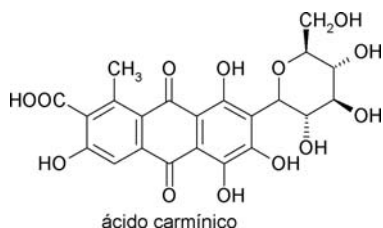


Fig. 17 Estrutura química do ácido carmínico.

Nero determinado que seria a morte a punição para o uso de roupas tingidas com púrpura por outras pessoas que não o imperador. 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* [28]. 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 [1,4].

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 característica [29]. 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 [30].

A indústria foi florescente durante séculos, tendo declinado quando Tiro foi conquistada pelos árabes em 638 d.C. Houve um recrudescimento desta indústria durante a Idade Média, na Sicília e no Próximo Oriente, mas voltou a declinar com a introdução de corantes

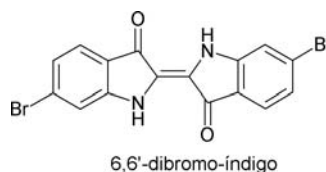


Fig. 18 Estrutura química do 6,6'-dibromo-indigo.

■ ■ Púrpura de Tiro ou “púrpura 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, tendo o imperador

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).

■ 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 cochirilha 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 estanho [31]. 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 cochirilha. 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 exposição [31].

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

■ Referências

- Mills, J. S.; White, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth and Co, London (1987).
- Guarattini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B., 'Corantes têxteis', *Química Nova*, **23** (1) (2000) 71-78.
- Ferreira, E. S. B.; Hulme, A. N.; McNab, H.; Guye, A., 'The natural constituents of historical textile dyes', *Chemical Society Reviews* **33**(6) (2004) 329-336.
- Delamare, F.; Guineau, B., *Colour, making and using dyes and pigments*, Thames and Hudson Ltd, London (2000).
- Levi, M., 'Dyes and Dyeing in Ancient Mesopotamia', *Journal of Chemical Education* **32** (1955), 625-629.
- Bender, M., 'Color for textiles', *Journal of Chemical Education* **24** (1947) 2-10.
- Kumar, J. K.; Sinha, A. K., 'Resurgence of natural colourants, a holistic view', *Natural Product Letters* **18**(1) (2004) 59-84.
- Gilbert, K. G.; Cooke, D. T., 'Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential', *Plant Growth Regulation* **34**(1) (2001) 57-69.
- Dicionário da Língua Portuguesa Contemporânea da Academia das Ciências de Lisboa*, Academia das Ciências de Lisboa e Editorial Verbo, Lisboa (2001).
- Pinto, A. C., *O Pau-brasil e um pouco da história brasileira*, Sociedade Brasileira de Química, <http://www.sbq.org.br/PN-NET/causo7.htm> (acesso em 15-11-2006).
- Thompson, D. V., *The materials and techniques of medieval painting*; Dover Publications, New York (1956).
- Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira*, Editorial Enciclopédia Lda, Lisboa (1978).
- Livingstone, R., 'Anthocyanins, Brazilin and Related Compounds', *Natural Product Reports* **4** (1987) 25-33.
- USDA, ARS, National Genetic Resources Program, *Germplasm Resources Information Network - (GRIN) [Online Database]*, National Germplasm Resources Laboratory, Beltsville, Maryland, <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/index.pl?language=en> (acesso em 8-11-2006).
- Pinto, A. C., *Corantes Naturais e Culturas Indígenas*, Sociedade Brasileira de Química, <http://www.sbq.org.br/PN-NET/causo9.htm> (acesso em 15-11-2006).
- Mercadantea A. Z.; Steckla A.; Rodriguez-Amayab D.; Pfander H.; Brittonc G., 'Isolation of methyl 9'-z-apo-6'-lycopenoate from *Bixa orellana*', *Phytochemistry*, **41**(4) (1996) 1201-1203.
- Obara, H.; Onodera, J.-I., 'Structure of carthamin', *Chemistry Letters* (1979) 201-204.
- Sato K.; Sugimoto N.; Ohta M.; Yamazaki T.; Maitani T.; Tanamot K., 'Structure determination of minor red pigment in carthamus red colorant isolated by preparative LC/MS', *Food Additives and Contaminants*, **20**(11) (2003) 1015-1022.
- Kazuma, K.; Takahashi, T.; Sato, K.; Takeuchi, H.; Matsumoto, T.; Okuno, T., 'Quinonochalcones and Flavonoids from Fresh Florets in Different Cultivars of *Carthamus tinctorius* L.', *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **64**(8) (2000) 1588-1599.
- Goffer, Z., *Archeological Chemistry, a sourcebook on the applications of chemistry to archeology*, John Wiley and Sons, New York (1980).
- Giaccio, M., 'Crocetin from Saffron: An Active Component of an Ancient Spice', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **44** (2004) 155-172.
- Lauand, L. J., 'Palabras de Origen Árabe Dicionarizadas en Inglés y en Español', *Collatio* **4** (1999) 55-98.

- 23 El-Sohly, H.N.; Joshi, A.; Li, X.-C.; Ros, S.A., 'Flavonoids from *Maclura tinctoria*', *Phytochemistry* **52**(1) (1999) 141-145.
- 24 Kahr, B.; Lovell, S.; Subramony, J. A., 'The Progress of Logwood Extract', *Chirality* **10**(1-2) (1998) 66-77.
- 25 Cooksey, C. J., 'Lichen purple an annotated bibliography', *Biotechnic & Histochemistry* **78**(6) (2003) 313-320.
- 26 Beecken, H.; Gottschalk, E.-M.; Gizycki, U. v.; Krämer, H.; Maassen, D.; Matthies H.-G.; Musso, H.; Rathjen, C.; Zdhorszky, U. I., 'Orcein and Litmus', *Biotechnic & Histochemistry* **78**(6) (2003) 289-302.
- 27 Fiecchi, A.; Anastasia, M.; Galli, G.; Gariboldi, P., 'Assignment of the *p* Configuration to the C-Glycosyl Bond in Carminic Acid', *Journal of Organic Chemistry* **46**(7) (1981) 1511-1511.
- 28 Stheinhart, E., 'Biology of the blues: The snails behind the ancient dyes', *Journal of Chemical Education* **78**(11) (2001) 1444.
- 29 Cooksey, C., *Ancient dyes, natural and synthetic*, <http://www.chriscooksey.demon.co.uk/murexide/> (acesso 13-11-2006).
- 30 McGovern, P. E.; Michel, R. H., 'Royal Purple Dye: The Chemical Reconstruction of the Ancient Mediterranean Industry', *Accounts of Chemical Research* **23**(5) (1990) 152-158.
- 31 Crews, P. C., 'The fading rates of some natural dyes', *Studies in Conservation* **32**(2) (1987) 65-72.