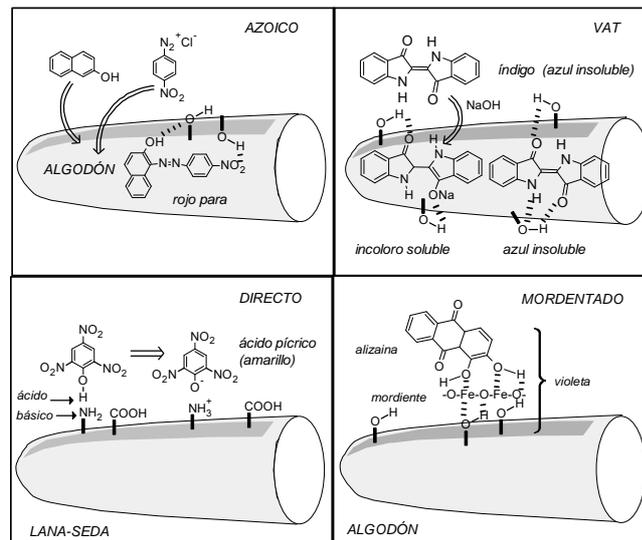


Introducción a la Química de los Colorantes

DEANNA MARCANO



Introducción a la Química de los Colorantes

DEANNA MARCANO

*Colección
Divulgación Científica y Tecnológica*



**ACADEMIA DE CIENCIAS
FÍSICAS, MATEMÁTICAS
Y NATURALES**

2018

Introducción a la Química de los Colorantes
Colección Divulgación Científica y Tecnológica

© Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, 2018

© Deanna Marcano, 2018

Primera Edición. 1989

Segunda Edición 2018

Cita Sugerida:

Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los colorantes*. Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Caracas, Venezuela. 254 p.

Hecho el depósito de Ley

Depósito Legal: DC 2018 0022 70

ISBN: 978-980-6195-59-2

Diseño y Diagramación: Antonio Machado-Allison

Impresión Digital: ACFIMAN

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, por ningún medio, sin la previa autorización escrita del autor y de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.

Impreso en Venezuela-*Printed in Venezuela*

CONTENIDO

Capítulo 1. Moléculas y color

1.1. Color.....	1
1.2. Colorimetría.....	2
1.2.1. Medición del color.....	3
1.2.2. Mezcla de colores.....	5
1.2.3. Interacción luz-objeto.....	6
1.2.4. Análisis colorimétrico.....	7
1.2.5. Metamerismo.....	9
1.3. Fotoquímica y color.....	10
1.3.1. Estados energéticos.....	10
1.3.2. Predicción del color de moléculas orgánicas.....	21
1.3.3. Del solvente y del medio.....	25

Capítulo 2. Constitución química de los colorantes

2.1. Sustancias colorantes. Clasificación.....	26
2.2. Clasificación tintórea.....	30
2.2.1. Colorantes directos.....	30
2.2.2. Colorantes dispersos.....	32
2.2.3. Colorantes transferidos.....	32
2.2.4. Colorantes reactivos.....	32
2.2.5. Colorantes VAT.....	33
2.2.6. Colorantes de azufre.....	34
2.2.7. Colorantes de pigmentación.....	34
2.2.8. Abrillantadores y fluorescentes.....	34
2.3. Constitución química de los colorantes.....	35
2.4. Colorantes azo.....	38
2.4.1. Clasificación de los colorantes azo.....	44
2.4.2. Complejos metálicos de colorantes azo.....	49
2.4.3. Colorantes azoicos.....	52
2.4.4. Colorantes dispersos azo.....	53
2.5. Colorantes antraquinónicos.....	54
2.5.1. Colorantes antraquinónicos ácidos.....	58
2.5.2. Colorantes antraquinónicos dispersos.....	59
2.5.3. Colorantes antraquinónicos mordentados.....	60
2.5.4. Colorantes antraquinónicos VAT.....	61
2.5.4.1. Acilantaquinonas.....	64
2.5.4.2. Indantronas.....	65
2.5.4.3. Otras antraquinonas heterocíclicas.....	67
2.5.4.4. Antraquinonas carbocíclicas condensadas.....	68
2.6. Colorantes Indigoides.....	69

2.7. Colorantes azinas.....	73
2.8. Azometinas.....	76
2.9. Cianinas.....	76
2.10. Ftalocianinas.....	78
2.11. Arilmetanos y relacionados.....	80
2.12. Derivados nitro y nitroso de los fenoles.....	83
2.13. Colorantes de azufre.....	84
2.14. Colorantes reactivos.....	85
2.15. Estilbenos.....	88
2.16. Sustancias intermedias en la síntesis de colorantes.....	91
2.16.1. Equipos.....	98
Capítulo 3. Pigmentos	
3.1. Pigmentos.....	99
3.1.1. Pigmentos inorgánicos.....	101
3.2. Pigmentos orgánicos.....	103
3.2.1. Propiedades.....	104
3.2.2. Terminología.....	106
3.3. Lacas.....	110
3.4. Opacidad.....	112
3.5. Pigmentos dispersos.....	112
3.6. Colores de pulpa (témperas).....	116
3.7. Colorantes al solvente.....	117
Capítulo 4. Aplicación de colorantes a textiles	
4.1. Fibras textiles.....	118
4.2. Clasificación de las fibras.....	120
4.2.1. Fibras celulósicas.....	121
4.2.2. Fibras proteínicas.....	122
4.2.3. Fibras auxiliares.....	124
4.2.4. Fibras sintéticas.....	124
4.3. Teñido de las fibras.....	125
4.4. Métodos de coloración.....	132
4.4.1. Estilos de estampado.....	136
Capítulo 5. Colorantes naturales	
5.1. Colorantes naturales.....	138
5.2. Antocianinas.....	141
5.2.1. Estabilidad del color.....	143
5.2.2. Análisis de antocianinas.....	146

5.2.3. Fuentes de antocianinas.....	149
5.2.4. Compuestos relacionados.....	150
5.3. Carotenoides.....	151
5.3.1. Aislamiento y purificación.....	153
5.3.2. Cuantificación de los carotenoides.....	156
5.3.3. Fuentes naturales y productos sintéticos.....	156
5.3.4. β -Caroteno.....	159
5.3.5. β -Apo-8'-carotenal.....	159
5.3.6. Cantaxantina.....	160
5.3.7. Colorantes de onoto.....	161
5.3.8. Colorantes de ajies.....	162
5.3.9. Azafrán.....	163
5.3.10. Actividad vitamínica de los carotenoides.....	164
5.3.11. Carotenoides para la nutrición animal.....	165
5.4. Betalaínas.....	167
5.5. Clorofilas.....	168
5.6. Quinonas.....	170
5.6.1. Antraquinonas de origen vegetal.....	171
5.6.2. Antraquinonas de origen animal.....	171
5.7. Indigoides.....	173
5.8. Otros colorantes naturales.....	174
5.8.1. Caramelo.....	174
5.8.2. Guanina.....	174
5.8.3. Riboflavina.....	175
5.8.4. Turmérico.....	176
Capítulo 6. Colorante alimentarios	
6.1. Introducción.....	177
6.2. Disposiciones legales.....	178
6.2.1. Terminología.....	187
6.2.2. Especificaciones de los colorantes certificados.....	188
6.3. Naturaleza química y nomenclatura.....	190
6.4. Presentaciones comerciales y sus usos.....	200
6.5. Propiedades de los aditivos de color.....	206
6.6. Evaluación de los colorantes.....	210
6.6.1. Determinación del poder tintóreo.....	215
Referencias generales	217
Nombres comunes de intermediarios	220
Colorantes en el texto, ordenados de acuerdo al CI	223
Índice alfabético	234

PROLÓGO**PRIMERA EDICIÓN**

Quien se asoma por primera vez al mundo de los materiales colorantes queda impresionado por la gran variedad citada en la literatura técnica que, un poco en función de la reserva que hay en cuanto a procesos y práctica en la manufactura y uso de esos materiales, utiliza en la mayoría de los casos, nombres asignados a capricho de los fabricantes no indicativos de una composición particular. Los primeros intentos para dar a conocer la naturaleza química de los materiales cromogénicos se encuentran en las monografías BIOS y FIAT y más tarde, el Colour Index que agrupa a estos materiales de acuerdo a varios criterios, uno de los cuales es su naturaleza química. Asombra también la diversidad de nombres y términos que se asignan a una misma especie química, no sólo en función de la casa manufacturera, sino de la presentación comercial: colorante, pigmento, laca, mezcla de colores, estado físico: polvos, gránulos, soluciones, etc. Todo ello trae como consecuencia confusiones inevitables si no se maneja un criterio unificador como puede ser la estructura química de la sustancia cromogénica que contiene la fórmula comercial. Es evidente entonces, la necesidad de conocer la naturaleza química para el uso y manejo adecuado de los colorantes, y en virtud de la creciente demanda en las diferentes actividades, industriales, comerciales y domésticas, es preciso disponer al menos de una cultura general en esta área. Es por ello que esta obra pretende dar una visión global desde el punto de vista químico, con la esperanza de promover futuras lecturas, en los jóvenes profesionales que de alguna manera se involucran con la manufactura y usos (proceso y práctica) de estos materiales, así como servir de base para estudiantes que se inician en este campo.

Ya que los colorantes son sustancias que “imparten color” es útil intuir el “porqué del color” y el primer capítulo se relaciona a los principios teóricos que rigen este fenómeno. El segundo capítulo trata de agrupar los colorantes de acuerdo a su constitución química destacando los hechos más relevantes en cuanto a las características, síntesis y usos de los diferentes tipos. Para tal agrupación se adoptaron los criterios del Colour Index.

El capítulo tercero consiste de una introducción a los pigmentos en cuanto a sus propiedades físicas y químicas mientras que, el cuarto capítulo aborda las fibras textiles y su coloración, en un intento de dar a conocer los principios básicos y la terminología a los usuarios potenciales.

Uno de los campos de utilidad de estos materiales es la industria alimentaria, y en este caso rigen normas especiales de pureza y dosificación para cada colorante particular. Tales normas que tienen carácter internacional, están reflejadas en el capítulo seis, así como las características de los colorantes destinados a ese fin.

El interés en los colorantes naturales crece a diario como resultado de las continuas eliminaciones de los colorantes artificiales permitidos en alimentos. Sin embargo no todas las fuentes conocidas de colorantes naturales son económicamente importantes por lo que a pesar de las restricciones hacia el uso de colorantes sintéticos en materiales ingeridos o en contacto directo con la piel, éstos se siguen usando bajo vigilancia de las autoridades sanitarias siendo frecuentes las controversias sobre su uso (dosis e inocuidad). La dificultad de producir colorantes naturales con las mismas características en los diferentes lotes limita su utilidad comercial. Ello condujo a la producción sintética de colorantes idénticos a los naturales como es el caso de los carotenoides y son estos productos artificiales los consumidos en dietas humanas y animal con la misma libertad de los análogos naturales. Los colorantes naturales que sin duda tiene la mayor aceptación sanitaria, están contemplados en el capítulo cinco, el cual incluye métodos de detección y análisis.

Para facilitar la identificación de los colorantes, junto con los nombres clásicos o los comerciales más frecuentes, se indican en cada caso las denominaciones: nombre y número de constitución del Colour Index, y al final se dispone de una lista de aquellos contemplados en el texto.

Con la esperanza que este libro pueda servir de introducción a la química de los colorantes deseo hacer votos para que estas sustancias puedan ser entendidas dentro del contexto de ventajas y riesgos de cualquier producto químico.

El interés en los colorantes naturales crece a diario como resultado de las continuas eliminaciones de los colorantes artificiales permitidos en alimentos. Sin embargo no todas las fuentes conocidas de colorantes naturales son económicamente importantes por lo que a pesar de las restricciones hacia el uso de colorantes sintéticos en materiales ingeridos o en contacto directo con la piel, éstos se siguen usando bajo vigilancia de las autoridades sanitarias siendo frecuentes las controversias sobre su uso (dosis e inocuidad).

La dificultad de producir colorantes naturales con las mismas características en los diferentes lotes, limita su utilidad comercial. Ello condujo a la

producción sintética de colorantes idénticos a los naturales como es el caso de los carotenoides, y son estos productos artificiales los consumidos en dietas humanas y animal con la misma libertad de los análogos naturales. Los colorantes naturales que sin duda tiene la mayor aceptación sanitaria, están contemplados en el capítulo cinco, el cual incluye métodos de detección y análisis.

Para facilitar la identificación de los colorantes, junto con los nombres clásicos o los comerciales más frecuentes, se indican en cada caso las denominaciones: nombre y número de constitución del Colour Index, y al final se dispone de una lista de aquellos contemplados en el texto.

Con la esperanza que este libro pueda servir de introducción a la química de los colorantes deseo hacer votos para que estas sustancias puedan ser entendidas dentro del contexto de ventajas y riesgos de cualquier producto químico.

Deanna Marcano

Caracas, 1989

PRÓLOGO

SEGUNDA EDICIÓN

Los materiales que imparten color es un tema siempre de actualidad: nuevas presentaciones, nuevos colores, nuevas mezclas, nuevas fuentes, nuevos métodos de aplicación, nuevos usos. . . ., pero lo que es casi constante es la naturaleza química de las moléculas involucradas en los productos cromogénicos. Para un químico esa es la prioridad: el conocimiento de las sustancias utilizadas como colorantes y el de los objetos que se desea colorear.

Si bien desde tiempos remotos el uso de sales y óxidos inorgánicos era conocido para pintar paredes, y vasijas o como expresiones de arte, estos no se empleaban extensivamente para prendas u otros textiles, en su lugar era frecuente el manejo de colorantes derivados de planta o animales: eran compuesto orgánicos. Esta obra trata de colorantes orgánicos.

La aplicación de los colorantes depende principalmente de los objetos a colorear, ello conlleva una gran cantidad de trabajo artesanal frecuentemente basado en la tradición, pero al mismo tiempo las nuevas aplicaciones ingenieriles que día a día presentan modificaciones más efectivas, son adoptadas por la industria. Estas novedades muchas veces responden a prácticas propias de la empresa particular y son reservadas y protegidas por patentes. No se trata pues de ahondar en este aspecto sino más bien de actualizar el conocimiento químico de las moléculas cromogénicas, como fue el objetivo de la primera edición.

Esta segunda edición sigue la organización de la primera. Consiste en un primer capítulo que trata de entender el “porqué del color”, y se relaciona a los principios teóricos que rigen el fenómeno del color, los elementos que lo constituyen en su percepción, y la dependencia del color con los enlaces y los átomos que conforman las moléculas coloreadas.

El segundo capítulo que puede considerarse el “alma” de la obra, trata de agrupar a los colorantes de acuerdo a su naturaleza química siguiendo las directrices del Colour Index (un catálogo editado por la sociedad de coloristas ingleses en conjunto con la asociación químicos textiles y coloristas de USA) y distingue la síntesis y usos de los diferentes tipos químicos. Siendo moléculas altamente conjugadas, casi siempre aromáticas o conformadas por fragmentos derivados de hidrocarburos aromáticos, es frecuente encontrar moléculas precursoras o sustancias intermedias comunes a varios coloran-

tes, por ello se abordan los intermediarios más representativos en el capítulo 2, pero además, al final de la obra se ofrece una lista de intermediarios con sus nombres comunes (comerciales, industriales) y la nomenclatura química respectiva.

El capítulo 3 introduce las propiedades físicas y químicas de los pigmentos, y en el cuarto capítulo, atendiendo a uno de los sustratos más representativos para el uso de los colorantes orgánicos, se abordan las fibras textiles y su coloración, con la intención de informar acerca de los principios básicos de ésta y la terminología más frecuente.

En el capítulo 5 se dedica a los colorantes naturales que sin duda tienen la mayor aceptación sanitaria. Su interés crece continuamente, en especial para su aplicación a productos alimenticios (humano o animal), farmacéuticos y cosméticos, para los cuales hay serias restricciones de uso de colorantes artificiales. Sin embargo, no todos los materiales de naturaleza vegetal o animal, utilizados para la obtención de colorantes naturales son económicamente convenientes, lo que a pesar de las restricciones hacia el uso de colorantes sintéticos éstos se siguen usando bajo vigilancia de las autoridades sanitarias. Además, la frecuente falta de uniformidad en las características de los lotes fuente de la materia pigmentaria dificulta la uniformidad en la producción de los colorantes naturales. Por ello es aceptado el uso sin restricciones de aquellos colorantes sintéticos idénticos a los naturales, respetando el criterio de pureza.

En el capítulo 6 se dedica a una de las aplicaciones de estos materiales: la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Las normas especiales de pureza y dosificación para cada espécimen particular tienen requisitos internacionales y están continuamente sujetas a revisión en las diferentes legislaciones. En este capítulo se identifican los colorantes permitidos con la denominación más frecuente de la FDA (Federal Drug Administration) además de la asignada por el Colour Index, que se emplea a través de toda la obra, junto con los nombres triviales o comerciales, cuando ello es posible.

Es el deseo que esta obra abra un camino para futuros coloristas o simplemente sirva de introducción a la química de los colorantes orgánicos, percibidos como sustancias que presentan méritos dificultades y riesgos de cualquier producto químico.

Deanna Marcano

Caracas, 2018

CAPÍTULO 1

MOLÉCULAS Y COLOR

1.1. Color

El color es parte de la percepción visual que depende de un estímulo luminoso y del observador. El color que “vemos” es altamente personal pues cada individuo percibe la radiación electromagnética (luz) en la región visible (400-700 nm) dependiendo de sus propios receptores. El observador contribuye con dos tipos de receptores: a) los Conos, que producen un impulso nervioso el cual es enviado al cerebro y reconocido como *visión fotópica* (visión del color) por tener pigmentos fotosensibles para las diferentes longitudes de onda de la radiación, y b) los Bastoncillos, no sensibles al color sino a los niveles de intensidad luminosa, y entran en acción al oscurecer o a niveles bajos de luz. Los conos son abundantes en la zona fovea, ligeramente desviada del punto ciego que conecta la retina con el nervio óptico. En la zona fovea no hay conos azules por lo cual la visión del color en esta zona es diferente al del resto de la retina. Pueden considerarse tres tipos de receptores que reciben señales opuestas: azul-amarillo, rojo-verde y luz-sombra. La combinación de las señales es enviada al cerebro el cual emite una respuesta como interpretación del color y esto es lo que se conoce como *tricromaticidad*. Las deficiencias y diferencias en la percepción dependen de anomalías en la combinación de la tricromaticidad, lo que permite que la combinación de varios estímulos pueda conducir a la percepción del mismo color.

El *estímulo* se describe como el producto de la distribución de la energía espectral de la fuente multiplicado por la curva de reflectancia del objeto y por la respuesta del observador. De esta manera, un objeto se verá de diferentes colores al cambiar cualquiera de los factores mencionados. Así, un mismo objeto será visto por el mismo observador con diferentes colores al cambiar la luminosidad del entorno.

En la percepción del color hay dos tipos de variables, las *acromáticas* que se presentan en todos los colores incluyendo el blanco y el negro y son: a) *brillo*, que se relaciona con la sensación de emisión lumínica y b) *claridad* (*luminosidad*) que se relaciona con la sensación de reflejar la luz incidente. Las variables *cromáticas* comprenden a) el *tinte o matiz* (amarillo,

rojo...), y b) la *coloración* (concentración del tinte, intensidad del color: más amarillo, menos verde...). Estas variables son interdependientes. Si la coloración se juzga con respecto al brillo del objeto, se tendrá una *coloración relativa* conocida como *saturación*. Esto determina la diferencia del *color acromático* (*neutro: blanco-gris-negro*) con el *tinte* más *parecido*. La saturación permanece constante al cambiar los niveles de iluminación porque mide la diferencia entre neutros y tintes, considerando además, que los cambios de coloración son acompañados por cambios en el brillo. Si la coloración se juzga con respecto al brillo promedio del entorno se tiene otra coloración relativa conocida como *percepción cromática o croma*.

En la teoría de la *tricromaticidad* (desarrollada por Young y Helmholtz a finales del *siglo XIX*) se asume que el ojo humano responde a un valor combinado de tres estímulos cromáticos independientes: el azul-violeta, el verde y el rojo, los cuales combinados en varias proporciones producen la sensación de los colores restantes. De acuerdo a esto es posible entonces, construir matemáticamente el proceso teórico del color. *Esto* está estandarizado desde 1931 por la ICI (*International Commission for Illumination*). En su sistema de coordenadas tricromáticas requiere que: a) la muestra esté iluminada por un iluminante estándar, b) sea percibido por un observador estándar y c) bajo las condiciones de inspección parecidas a las usadas por ICI. Los estímulos primarios están basados en datos fisiológicos y psicológicos. El ICI es frecuentemente llamado: CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

La mayoría de los sistemas de medición del color tienen una gran componente empírica ya que deben aplicarse sólo a materiales similares por lo que estos sistemas no son del todo equivalentes cuando se aplican como criterios generales.

1.2. Colorimetría

Es la ciencia cuantitativa del color que establece en términos numéricos, la identidad de dos colores y por ello las diferencias en la apariencia del color. La colorimetría no describe la sensación del *color*, sólo plantea si dos estímulos son iguales. Su metodología está basada en la visión *tricromática* y establece que dos colores son iguales si los valores de cada uno de los tres estímulos (X, Y, Z) son iguales. Estos valores incluyen: *la dispersión* $S(\lambda)$, *la reflectancia* $R(\lambda)$ *y las funciones del color del observador:* $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$, para los valores X, Y, Z, respectivamente. Los valores de x, y, z se calculan a partir de valores experimentales obtenidos mediante el uso de la

región fovea de la retina iluminada con iluminantes primarios: rojo, verde y azul, y representan *las características del observador estándar*.

El diagrama de cromaticidad es la representación gráfica de la colorimetría básica y se construye graficando las coordenadas de cromaticidad las cuales se obtienen por la combinación de los valores X, Y, Z. En términos del diagrama de cromaticidad, se dice que dos colores que tienen la misma cromaticidad y la misma reflectancia, son iguales. Nótese que este diagrama no informa sobre la apariencia de los colores ni de la diferencia entre la apariencia de dos colores no iguales.

1.2.1. Medición del color

Hay dos métodos básicos para especificar los colores, uno consiste en la medición con instrumentos cuyas características físicas son parcialmente responsables del color registrado (*método fotométrico*) y se basa en los principios de la colorimetría, y el otro método utiliza la selección directa por comparación con un arreglo de colores en un medio apropiado que sea compatible con el del objeto a medir. Este último es un método basado en factores psicológicos y fisiológicos y por tanto no contiene el factor observador estándar. En el método fotométrico se desarrollaron dos técnicas básicas: una implica un equipo que contiene un sistema iluminante-filtro-fotocelda, que simula las condiciones estándar de iluminación y de observador. Los equipos están generalmente acoplados a microprocesadores (Hunter Color Difference Meter, Color Eye, Hunter Multipurpose Reflectometer y otros de la línea de Gardner Labs).

La segunda técnica empleada (*método colorimétrico*) consiste en la medición espectrofotométrica de la reflectancia y/o transmitancia de la muestra. En este caso los errores mayores provienen de la reflectancia de la muestra así como de otros factores propios de la naturaleza del objeto (GE Recording Spectrophotometer, Zeiss DMC-26, Kollmorgen MS-2000, etc). Para optimizar los resultados se utiliza el método ASTM D-301-42T, que entre otros beneficios, lista una serie de precauciones para cada caso.

Con el método colorimétrico, cuya ventaja principal es la simplicidad aparente, sólo puede compararse materiales similares (no es posible por ejemplo, confrontar materiales transparentes con superficies opacas). Está limitado a la subjetividad del observador y al deterioro de los patrones, entre otras cosas.

Independientemente del método empleado, los resultados cambian en función del tipo de muestra. Así, en los medios transparentes el color varía si

se observa a través de distintas combinaciones de filtros (bajo un mismo iluminante). Como patrones se emplean combinaciones de vidrios coloreados. Este sistema es el utilizado por el Tintómetro Lovibond para controlar el color de la cerveza, por la APHA (*American Public Health Association*) para controlar el agua y por la Gardner Scale, para medir el color amarillo-ámbar de aceites y barnices. Todos registran los colores en escalas que le son propias por lo que estas escalas no son intercambiables.

Para pigmentos o superficies opacas coloreadas el *sistema Munsell* (una colección de unas 150 muestras en el Munsell Book of Color) es el más ampliamente usado y se basa en la comparación del objeto con papeles pigmentados. El sistema Munsell utiliza tres variables para la percepción del color: 1. *Matiz o tinte* (HUE): amarillo, rojo..., que es una variable cromática. 2. *Valor* (VALUE): blanco, gris, negro, que es una variable acromática y sus valores van desde 0 para el negro hasta 10 para el blanco, e informa de cuánta energía lumínica llega al ojo y 3. *Croma* (CHROMA) que mide la intensidad o concentración del color: por ejemplo, “verde débil”, “rojo fuerte” y sus valores comienzan en 0 para el acromático correspondiente a la serie de los grises en la escala del valor y se extienden fuera de los límites de la percepción. A veces se le identifica como tinte, pero aquí seguiremos usando el término croma. (Figura 1.1).

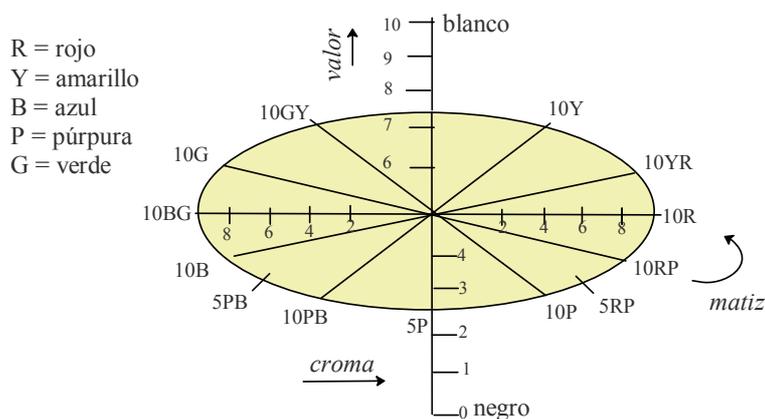


Figura 1.1. Sistema de coordenadas de Munsell.

Para estandarizar el nombre de los colores existe un *lenguaje universal del color* que utiliza abreviaturas que proveen un lenguaje numérico y/ o descriptivo desarrollado por el Inter-Society Color Council-National Bureau of Standards *Color Designation* (ISCC-NBS) que tiene como base el sistema Munsell. En este lenguaje hay varios niveles desde los muy simples, por ejemplo el nivel 1, que se tipifica con dos dígitos, describe el color en 10 matices básicos, rojo, amarillo.... además del negro, gris y blanco; el nivel 2, con tres dígitos, que añade tintes intermedios: verde-amarillo, púrpura-azul, ...y así sucesivamente hasta el nivel 6 que comprende varios millones de muestras coloreadas. Por ejemplo, el 11-R corresponde a un tono básico del primer nivel (R es la sigla de rojo: red, como lo son B de azul: blue, Pk de rosado: pink, P de púrpura: purple, etc). Ejemplos del nivel 2 son el 160-bluish-green = bG es un verde-azulado, pero el 169-greenish-blue = gB es un azul-verdoso, (la letra mayúscula indica el color principal en ese lenguaje). Existen varios sistemas más sencillos y menos visualmente espaciados como son: OSA, Ostwald, Commercial Colorant-Based, Single Number Color Scale, Natural Color System (desarrollado a finales de los años '60 por los suecos para ser usado bajo la visión normal del color sin depender de instrumentos de medida y aplicado en arquitectura, diseños y modas), y otros.

Hay casi una infinidad de nombres comunes para designar colores y en general son escogidos por la empresa que manufactura el color y asignados por razones principalmente comerciales. Por ejemplo, la Textil Color Card Association (USA) proporciona muestras de tarjetas coloreadas con nombres como "limón exótico". El Maerz and Paul Dictionary of Color tiene una lista de más de 4000 nombres de colores arreglados sistemáticamente y utiliza las denominaciones de mayor difusión mundial.

1.2.2. Mezcla de colores

Para alcanzar el matiz-deseado se usa generalmente mezcla de colores. Estas mezclas pueden ser *aditivas* o *sustractivas* y en cada una, los colores o *tintes primarios*: aquellos que se combinan para obtener el matiz deseado, son diferentes. En la combinación aditiva los tintes primarios son: rojo, verde y azul, mientras que en la sustractiva los tintes primarios son ciano (azul-verde), violeta y amarillo. El resultado de la combinación de dos tintes primarios en la mezcla aditiva es un tinte primario para la mezcla sustractiva y viceversa. La mezcla aditiva conduce a la transmisión total y por ello la combinación apropiada de los tres tintes primarios produce blanco, mientras que lo propio en la mezcla sustractiva conduce a la absorción total: negro.

Combinación aditiva		Combinación sustractiva	
rojo-azul	violeta	ciano-violeta	azul
verde-azul	ciano	ciano-amarillo	verde
verde-rojo	amarillo	violeta-amarillo	rojo

1.2.3. Interacción luz-objeto

En la percepción del color existen dos interacciones principales del objeto con el iluminante: la *absorción* y la *dispersión*, y en menor grado la *fluorescencia* y la *reflexión*. La absorción es selectiva en una región del espectro visible y es responsable del tinte. En un sistema transparente sólo la absorción es importante para definir el tinte, mientras que la dispersión, generalmente múltiple, provoca opacidad y ocurre en sólidos o en líquidos densos iluminados. En la dispersión no hay cambios en la longitud de onda de la luz incidente. De acuerdo la ley de Beer-Lambert, en los sistemas transparentes la transmitancia (proporcional al inverso de la absorbancia) depende de la absorptividad, de la distancia recorrida por el iluminante a través de la muestra y de la concentración del colorante en la muestra:

$$\log. 1/T = A = \sum_i a_i b_i c_i$$

T = transmitancia, A = absorbancia, a = absorptividad, b = distancia recorrida, c = concentración.

El matiz, croma y valor (Munsell) dependen de la mezcla de los «i».

En objetos no transparentes la dispersión entra en juego en la relación:

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\sum_i c_i k_i}{\sum_i c_i s_i}$$

R = factor de reflectancia (*reflexión*) c = concentración del colorante

K = factor de absorción s = coeficiente de dispersión

S = factor de dispersión (*scattering*) k = coeficiente de absorción

En estos casos la distancia recorrida por la luz (espesor de la muestra) no es importante porque los objetos son opacos, la luz no pasa a través de ellos sino que es reflejada.

Esta relación se aplica a textiles, cueros y papel y otros materiales para los cuales la estructura de la fibra provee la dispersión cuando se usan colorantes no dispersos. En la coloración de otros materiales opacos, por ejemplo en tintas y pinturas, se usan colorantes dispersos como los pigmentos (ver más adelante) que ofrecen la dispersión apropiada para obtener opacidad. En estos casos se requieren de componentes, cromáticos para obtener el tinte o matiz, y acromáticos para asegurar la opacidad (generalmente blanco o negro).

1.2.4. Análisis colorimétrico

En el análisis colorimétrico de una muestra transparente la intensidad del color se usa para determinar la cantidad de sustancia responsable del color. Las técnicas se adaptan para medir cantidades muy pequeñas, a veces trazas, responsables del color de la muestra. Cuando la sustancia que se desea cuantificar es incolora es frecuente el empleo de reactivos que producen coloraciones específicas las cuales se usan para calcular la concentración del compuesto incoloro.

Como se indicó antes, la ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una muestra transparente es proporcional al coeficiente de extinción (absortividad) multiplicado por la concentración de la sustancia colorante y por la distancia recorrida de la luz que lo atraviesa, a una determinada longitud de onda. Esta ley es aplicada en los métodos colorimétricos instrumentales que se pueden resumir como:

- *Método de dilución.* Consiste en hacer mediciones de la absorbancia a diferentes diluciones del reactivo responsable del color hasta encontrar aquella concentración que reproduce la absorbancia de la sustancia bajo análisis.

- *Método de duplicación* conocido también como titulación colorimétrica, en la cual una solución concentrada del colorante se añade al agua o al medio de la muestra a ser analizada hasta que los colores sean iguales. En este caso debe también igualarse por dilución, el volumen de la muestra y de la solución del colorante, así como el diámetro interno y el espesor del vidrio de los tubos empleados para la comparación. Si el color no se desarrolla inmediatamente o si varía dependiendo de las condiciones de agregado, el método no es aplicable.

· *Método de balance.* Es el más empleado y utiliza un colorímetro comparativo en el cual dos tubos independientes del mismo tamaño contienen soluciones del estándar y del desconocido. La luz pasa simultáneamente a través de ambos tubos y la luz reflejada pasa a través de dos prismas e incide sobre un espejo. Cuando los colores están balanceados no se observa línea divisoria entre las imágenes producidas por los tubos. El instrumento se balancea previamente con agua. Con este método la naturaleza química del color no es importante, solamente se compara la intensidad del mismo.

En los métodos fotométricos el primer problema es obtener un haz de luz monocromática. Esto se logra a través de filtros o con monocromadores. La lectura de la absorbancia se hace a una longitud de onda fija para diferentes concentraciones de colorante. Esto permite elaborar una curva de absorbancia vs concentración que será usada para determinar la misma de la muestra problema. Esta curva puede obviarse si se conoce el coeficiente de extinción, absortividad, del colorante, en cuyo caso basta con aplicar la ley de Beer-Lambert.

La aplicación de la Ley de Beer-Lambert puede extenderse a mezclas de dos o más componentes, teniendo en cuenta que la absorción es aditiva (siempre que no ocurran reacciones químicas entre los componentes). Una solución que contiene dos colorantes 1 y 2 presentará los máximos de absorción correspondientes a cada uno de ellos, así que:

$$A_{1x} = \frac{X \cdot A_1}{C_1} + \frac{Y \cdot a_2}{C_2}$$

$$A_{2y} = \frac{X \cdot a_1}{C_1} + \frac{Y \cdot A_2}{C_2}$$

Siendo A_{1x} y A_{2y} los valores de absorbancia medidos en los máximos de la mezcla de los colorantes 1 y 2, cuyas concentraciones desconocidas son X e Y, respectivamente; C_1 es la concentración conocida del colorante 1 que produce una absorbancia A_1 en su máximo, además de una residual a_1 a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del colorante 2. Paralelamente, la absorbancia máxima del colorante 2, a la concentración conocida C_2 , es A_2 y la residual es a_2 , a la longitud de onda donde se ubica el máximo de absorbancia del colorante 1. Para determinar A_1 , a_1 , A_2 y a_2 , es necesario medir estas absorbancias de soluciones de los colorantes 1 y 2 de concentraciones conocidas C_1 y C_2 . Resolviendo el sistema de dos

ecuaciones es posible evaluar X e Y. Como precaución, en éste análisis es necesario asegurarse que los colorantes formen verdaderas soluciones y que las condiciones de operación para la mezcla y soluciones patrones de 1 y 2 (pH, temperatura, solvente,...) sean las mismas.

Como se mencionó arriba, la principal limitante de la Ley de Beer-Lambert es que se relaciona a radiaciones monocromáticas en sistemas donde no hay dispersión, por ejemplo, en soluciones de tan baja concentración que las moléculas del colorante no están asociadas, lo cual en general, no ocurre. Por otra parte, cuando la luz viaja en un medio que tiene partículas suspendidas (medios turbios, pigmentos,...) cuyo diámetro excede 10 veces la longitud de onda de la luz incidente, ésta se dispersa más o menos dependiendo de la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y del medio. Esta dispersión altera la longitud de onda de la luz emergente, lo que explica por qué un objeto opaco tiene un matiz diferente a uno transparente, teñido con el mismo colorante y a la misma concentración.

Hay dos tipos de instrumentos que se usan para medir la cantidad de luz visible reflejada por objetos opacos: Colorímetros Tricromáticos y Espectrofotómetros de Reflectancia. En los primeros se convierten las curvas de reflectancia en valores *triestímulos* y mediante un sistema computarizado, los colores se miden en función de la diferencia o similitud de cada componente tricromático: X Y Z, de la muestra cuyos patrones son conocidos. En los espectrofotómetros de reflectancia, la reflectancia se mide vs la longitud de onda. El problema surge debido a que el color de las superficies opacas varía dependiendo del ángulo desde el cual se observan, ya que la longitud de onda de la luz emergente depende las características dispersantes de la superficie. En este caso los cálculos toman en cuenta la reflectancia, la absorción y la dispersión; y los relaciona a los valores K y S (ver Sección 1.2.3.) de cada componente. De nuevo, sistemas computarizados permiten obtener las similitudes con patrones y/o predecir la composición de las formulaciones pigmentantes.

1.2.5. Metamerismo

Varios estímulos diferentes pueden conducir al color percibido y como consecuencia, para dos objetos con diferentes curvas de reflectancia cuando se combina la energía de distribución espectral de una fuente específica con la respuesta específica de un observador, pueden producir el mismo color. En este caso se dice que los objetos forman un *par metamérico*. Al cambiar cualquiera de los factores (bien sea la fuente de energía o el obser-

vador) los colores serán distintos y se destruye el metamerismo. Este efecto es tremendamente importante en la coloración industrial donde el color idéntico debe ser preservado en los diferentes lotes.

1.3. Fotoquímica y color

1.3.1. Estados energéticos

Un cuerpo, partícula o molécula, está formado por enlaces químicos, éstos son excitables si se suministra una cierta energía cuantificada (discreta):

$$h\nu = E_1 - E_2$$

h = cte. de Planck, ν = frecuencia, E = energía

La frecuencia de la energía incidente determinará las posibles transiciones, esto es: el paso de un determinado enlace químico a un estado energético diferente, siempre que ocurra la absorción necesaria para promover ese enlace del estado fundamental a uno excitado. Esto se conoce midiendo las intensidades de la luz incidente y emergente a diferentes valores de ν . De modo que, una curva de absorbancia *vs* frecuencia indicará la(s) energía(s) asociada(s) con los cambios energéticos $E_1 - E_2$, $E_2 - E_3$, ..., es decir, las energías asociadas con las posibles transiciones a los diferentes estados excitados.

Cada estado electrónico (excitados y fundamental) contiene varios subniveles vibracionales y rotacionales y la diferencia de energía entre aquellos de un mismo estado electrónico es menor que la energía asociada a los diferentes estados electrónicos. La energía involucrada en cualquier cambio de niveles energéticos es proporcional a la longitud de onda l de la luz incidente, esto es:

$$E = \frac{Nhc}{\lambda}$$

c = velocidad de la luz
 N = número de Avogadro
 h = constante de Planck
 ν = frecuencia = c/λ

La región visible donde ocurre la percepción del color, tiene un rango muy pequeño de 400 a *c.a.* 800 nm (10^{-9} m) y se “verán” aquellas radiaciones correspondientes a las longitudes de onda no absorbidas por la muestra

coloreada. Ello define el tono, tinte o matiz, como se tipifica en la Tabla 1.1. De esta manera a cada radiación visible le corresponde una radiación complementaria absorbida. En la Figura 1.2 se visualiza el espectro electromagnético.

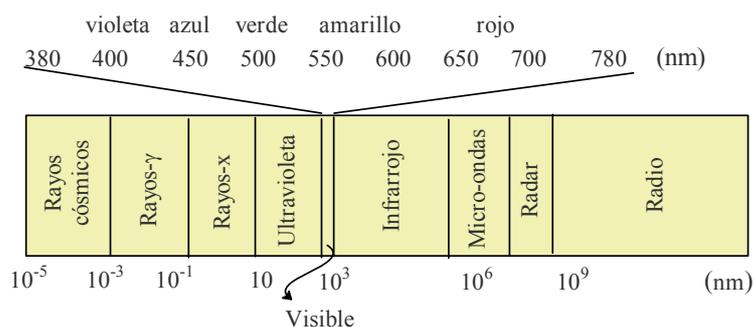


Figura 1.2. Espectro electromagnético.

La mezcla de colores conduce a la oscuridad o a la pérdida de la pureza del color porque la absorción ocurre en un rango más amplio.

Tabla 1.1. Longitud de onda vs tinte.

<i>nm</i>	<i>Absorbe en el</i>	<i>Tinte visible</i>
400-435	violeta	amarillo-verde
-480	azul	amarillo
-490	azul-verde	naranja
-500	verde-azul	rojo
-560	verde	púrpura
-580	verde-amarillo	violeta
-595	amarillo	azul
-605	naranja	azul-verde
-650	rojo	verde-azul
-750	púrpura	verde

Es frecuente asociar la mezcla de azul y amarillo con el color verde, pero cuando se habla de mezclas de colores hay que diferenciar la mezcla de los colores espectrales y la de las sustancias responsables del color. En el primer caso la superposición de una luz amarilla con una azul provocará una

luz prácticamente blanca, esto es el azul y el amarillo son *colores complementarios*, pero si una pintura amarilla se mezcla con una azul se obtiene una pintura verde que corresponde a la zona espectral no absorbida por el azul y por el amarillo. De igual manera si utilizamos la combinación de dos filtros uno amarillo y uno azul interpuestos a una fuente luminosa blanca, el color proyectado sobre una pantalla será verde, debido a que el filtro amarillo previene el paso de toda la luz a excepción del amarillo y el filtro azul equivalentemente, deja pasar sólo el azul y así el color visible será el verde. Podemos entonces concluir que la mezcla de pigmentos origina el color proveniente de la sustracción de las zonas espectrales correspondientes a las de absorción de los pigmentos.

El ojo humano puede distinguir con claridad todos los colores espectrales pero la parte más fácilmente reconocible es la correspondiente al amarillo: aproximadamente 560 nm, a la luz del día, y en la penumbra es el verde-azul (ciano) con longitud de onda aproximada de 510 nm. La zona visible por el ojo humano abarca desde 400 a 700 nm, los límites pueden aumentar a 350 y 835 nm haciendo uso de una fuente luminosa de mayor intensidad o de fuentes luminosas ricas en radiaciones de los extremos, particularmente el rojo para los límites correspondientes a la longitud de onda mayor. Se conoce como *colores primarios* aquellos de los extremos de la región visible que mezclados en proporción adecuada con uno intermedio producen la sensación de blanco.

En el rango visible existen transiciones entre estados energéticos que se manifiestan como absorción (o emisión) de luz de una determinada longitud de onda, que se identifica como *tono*, *tinte* o *matiz*. Las transiciones implican cambios de estado y empiezan con la absorción de energía, es un proceso rápido que tiene lugar sin la alteración de la distancia internuclear del enlace que se excita. Sin embargo, como los enlaces tienen diferente geometría (léase distancia internuclear) en los subniveles equivalentes de los diferentes estados excitados y fundamental, mediante la excitación no se pasa específicamente del subnivel energético "A" del estado fundamental al subnivel energético "A" de un estado excitado, sino a cualquier otro subnivel. Esto es lo que se conoce como principio de Franck-Condon, el cual ilustra cómo la energía de un enlace crece rápidamente al disminuir la distancia internuclear (o al aumentarla bruscamente), pues al comprimir un enlace hay repulsión de los núcleos (y al alargarlo hay rotura del enlace). De modo que, para que se mantenga el enlace la energía oscilará alrededor de un mínimo energético en cada estado. Así, ilustrándonos con el diagrama vemos que la excitación puede por ejemplo, promover una molécula del

primer subnivel del estado fundamental S_{01} al “n” subnivel del primer estado excitado S_{1n} y regresa al subnivel 1 del primer estado excitado y de allí al cuarto subnivel del estado fundamental S_{04} . (Figura 1.3). Las transiciones tienen lugar a las distancias internucleares d_1 y d_2 .

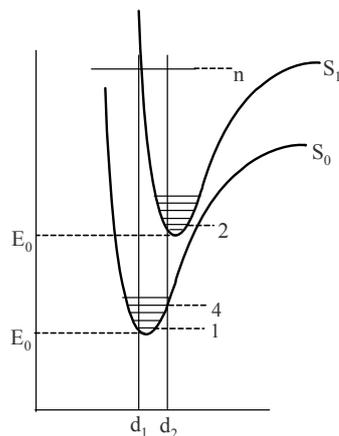
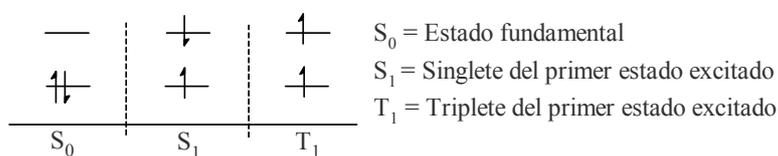


Figura 1.3. Diagrama de energía de Franck-Condon.

Si asumimos un enlace sencillo en el estado fundamental, la excitación puede conducir al estado de *singlete* o al de *tripleto*. En el primero sólo se promueve un electrón del enlace sin cambio de su espín y por tanto, el momento magnético es cero porque no hay cambio neto de espín, la molécula no se orientará de ninguna manera particular si se somete a un campo magnético externo. En el estado de tripleto el electrón promovido cambia de espín y habrán tres posibles momentos magnéticos: $+\hbar/2p$ y $-\hbar/2p$ (cuando el eje del espín es paralelo al campo magnético externo) y 0 (cuando el eje del espín es perpendicular al campo). La energía relativa de los tres estados es: $S_1 > T_1 > S_0$.



La *multiplicidad*: $S = 2s + 1$, define la suma de los números cuánticos del espín ($s = \pm 1/2$) de todos los electrones de la especie. Si los electrones

que forman el enlace están apareados como en los estados fundamental y singlete, la multiplicidad $S = 1$; para el triplete, donde los espines son paralelos $S = 3$ y en el caso de un radical donde hay un solo electrón $S = 2$.

$$S_S = 2(+1/2-1/2)+1 = 1 \text{ (multiplicidad del singlete)}$$

$$S_T = 2(+1/2+1/2)+1 = 3 \text{ (multiplicidad del triplete)}$$

$$S_R = 2(+1/2)+1 = 2 \text{ (multiplicidad del radical)}$$

Estas consideraciones son simplificaciones aplicables a una molécula diatómica con un solo enlace, pero la mayoría son poliatómicas por lo que presentan más de un enlace y aquellos de mayor energía son los más fácilmente excitables. (Hay dos tipos de excitación: electrónica, cuando se irradia con luz de longitud de onda apropiada, y química, cuando ocurre mediante una reacción química).

A cada estado fundamental, molecular o atómico le corresponde uno excitado, donde el electrón pasa manteniendo su espín. Los orbitales moleculares en el estado fundamental son *enlazantes* (están formando enlaces) mientras que en los excitados son *antienlazantes* (el enlace se ha roto). Teniendo en mente que en el estado fundamental puede haber más de un orbital enlazante, aquel de mayor energía se denomina HOMO (**H**igh **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) y correspondientemente, el orbital antienlazante de menor energía y por tanto más próximo en energía al HOMO, se denomina LUMO (**L**ow **U**noccupied **M**olecular **O**rbital). Debido a que las transiciones más probables son aquellas que tienen lugar con el menor cambio energético, al excitar una molécula la transición más probable será HOMO \rightarrow LUMO.

Supongamos una especie química con un enlace doble conformado por un átomo de carbono y uno de oxígeno (por ejemplo el grupo carbonilo: C=O de una cetona). En esta situación tenemos dos electrones conformando un enlace sigma (σ), dos involucrados en un enlace pi (π) y dos pares de electrones que no forman enlace, pertenecientes al átomo de oxígeno (*electrones no enlazantes*): **n**. El contenido energético relativo de estas funciones de onda (considérese los electrones en la dualidad partícula-onda) se ilustra en la Figura 1.4, de la cual podremos generalizar que los orbitales moleculares menos energéticos en el estado fundamental son los σ , le siguen los π y los **n**.

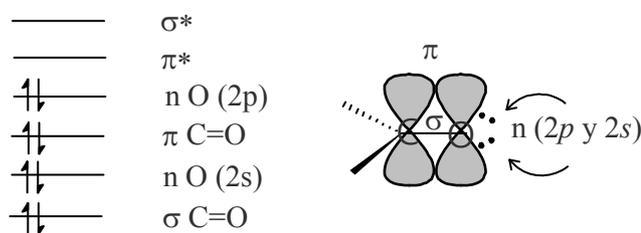


Figura 1.4. Orbitales moleculares del grupo carbonilo: C=O.

En el primer estado excitado los menos energéticos son los π^* y luego a los σ^* , por lo cual las transiciones más probables son las $n \rightarrow \pi^*$, que corresponden al menor salto energético. Si se considera la ecuación de energía:

$$E = \frac{Nhc}{\lambda} = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda \text{ (en nm)}}$$

a 700 nm corresponde una energía de 40 Kcal/mol, y a 200 nm, 143 Kcal/mol.

Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ requieren unas 190 Kcal/mol y ocurrirán a 150 nm.

Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ requieren unas 150 Kcal/mol y ocurrirán a 190 nm.

Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ requieren unas 95 Kcal/mol y ocurrirán a 300 nm.

Así, a una cierta longitud de onda de la radiación, puede predecirse que sólo ocurrirán las transiciones con menor o igual energía.

Otra manera de visualizar las energías relativas es utilizando las funciones de onda y de los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes con un número variable de nodos. Por ejemplo, tomemos una molécula muy sencilla como el butadieno (no tiene orbitales no enlazantes n) en el cual sólo vamos a representar los enlaces π , por ser los que sufren las transiciones más probables. De este modo en el estado fundamental tendremos los cuatro electrones π ocupando dos orbitales moleculares enlazantes ψ_1 y ψ_2 , cada uno con dos electrones, mientras que en el estado excitado de menor energía (primer estado excitado) tendremos las funciones $\psi_1 \psi_2 \psi_3 \psi_4$ correspondientes a dos orbitales enlazantes y a dos antienlazantes (Figura 1.5). De este modo la transición menos energética será $\psi_1^2 \psi_2^2 \rightarrow \psi_1^2 \psi_2^1 \psi_3^1$, que indica que un electrón de ψ_2 se promueve a ψ_3 . Otras transiciones (no representadas en el diagrama) pueden ser $\psi_1 \rightarrow \psi_3$, $\psi_2 \rightarrow \psi_4$, etc.

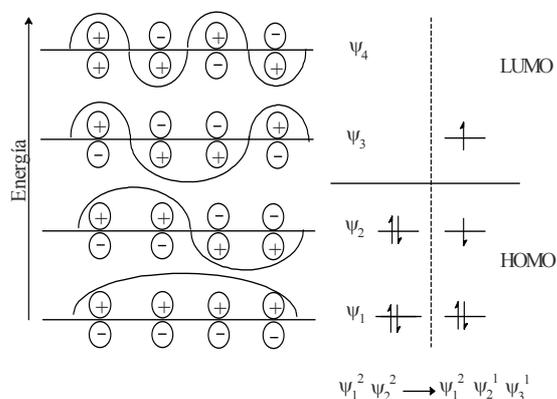


Figura 1.5. Funciones de onda del butadieno: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Para que una transición ocurra debe existir una región en el espacio común, donde el producto de las funciones de onda inicial y final no sea nulo. La probabilidad de encontrar un electrón en un estado 1 es igual al cuadrado de la función de onda correspondiente: ψ_1^2 y, análogamente, ψ_2^2 en el estado 2, de modo que para que un electrón pase de ψ_1 a ψ_2 debe cumplirse que $\psi_1\psi_2 \neq 0$. Si el estado 2 es excitado debe existir absorción de energía, la cual si es luminosa la luz es polarizada en todas las direcciones pero sólo interactuará aquel vector que coincida con la dirección ψ_1 y ψ_2 , de modo que la facilidad de transición dependerá de la integral del momento de transición:

$$\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau \quad d\tau = \text{dirección del vector eléctrico}$$

Análogamente, para un enlace con sus dos electrones la función de onda de un orbital atómico y pasará a la función de onda del orbital molecular Ψ .

La absorción de la luz sólo puede suceder si el vector eléctrico tiene un componente (eje de polarización) paralelo al eje del orbital molecular. Por ejemplo en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ el vector de la luz incidente debe atravesar el espacio ocupado por los orbitales π y π^* . La radiación no será absorbida si pasa por el nodo (donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula). La integral del momento de transición es una medida de la probabilidad de que ocurra la transición y es proporcional al *coeficiente de extinción o absortividad*.

Los electrones n son más fácilmente polarizables, pues no están comprometidos en un enlace y serán solvatados con mayor facilidad, por lo cual en solventes polares aumentan su estabilidad gracias a la solvatación, con esto disminuye la energía de su estado fundamental y por ello serán menos promovidos a estados excitados. Por ejemplo, la acetona en estado gaseoso absorbe a 280 nm ya 265 nm en solución acuosa, para la misma transición $n \rightarrow \pi^*$. En el caso de los electrones π la solvatación es menor y el cambio de la polaridad del medio afecta menos la estabilidad de los electrones y no se tendrán cambios apreciables en la longitud de onda asociada con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Figura 1.6.

Para promover electrones de estados fundamentales a excitados existen las llamadas *Reglas de Selección* que pueden resumirse como:

1. Son permitidas sólo aquellas transiciones donde se preserva la multiplicidad, por ejemplo, $S_1 \rightarrow S_2$; $T_1 \rightarrow T_2$.
2. Son permitidas sólo aquellas transiciones que preservan la hibridación, es decir que preservan la forma y orientación del orbital, por ejemplo, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

De acuerdo a lo anterior no serán permitidas (se conocen como *transiciones prohibidas*) las transiciones $S \rightarrow T$ y $n \rightarrow \pi^*$; sin embargo éstas tienen lugar pero su coeficiente de extinción es pequeño.

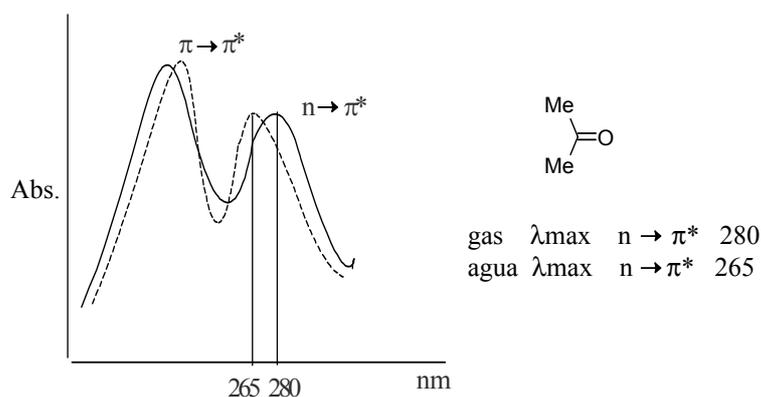


Figura 1.6. Cambios energéticos asociados a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en diferentes medios.

En las transiciones $S \rightarrow T$ el cambio de multiplicidad no ocurre en la absorción sino en la emisión lo que implica el regreso a estados energéticos inferiores. Los orbitales no enlazantes n tienen componentes (interpretéese como “geometría parcial” de los orbitales n) con la misma orientación de los orbitales atómicos s y p (que van a conformar los enlaces σ y π). Son estos los componentes que individualmente interactúan con los orbitales σ^* y π^* , respectivamente. Es por ello que el coeficiente de extinción (absortividad) de la transición $n \rightarrow \pi^*$ es menor que el correspondiente a $\pi \rightarrow \pi^*$. Para el grupo carbonilo ($C=O$) los coeficientes de extinción son *c.a.* 15 y 300, respectivamente.

Las consideraciones anteriores solamente toman en cuenta la absorción de la luz (paso del estado fundamental a un estado excitado). Si además consideramos la emisión, se tendrán transiciones entre los estados excitados y el fundamental. Para ilustrar las posibles transiciones se utiliza el *Diagrama de Jablonski*. Una vez que el electrón (o enlace) absorbe energía hay promoción a un estado excitado sin cambio de geometría, es decir a un estado de singlete. La energía se pierde como calor o luz, al decaer a estados menos energéticos, bien sean excitados (tripletes) o fundamental. Estos cambios energéticos se ilustran en la Figura 1.7.

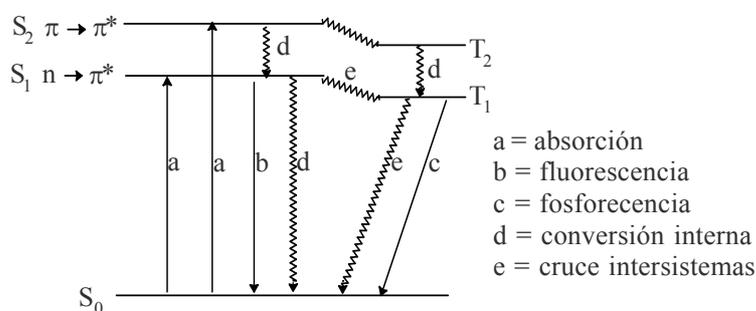


Figura 1.7. Diagrama de Jablonski.

Si se considera la multiplicidad, en la emisión hay dos tipos de transiciones; la *conversión interna* que la mantiene y el *cruce intersistema* que la cambia. En la conversión interna una molécula electrónicamente excitada ($S_0 \rightarrow S_1$), pasa a un estado excitado menor o al estado fundamental vibracionalmente excitado ($S_{1n} \rightarrow S_{0n}$). El proceso es poco probable entre estados excitados pero más rápido entre $S_1 \rightarrow S_0$.

Si decae del estado excitado menos energético al fundamental el proceso se manifiesta como una *fluorescencia*. En este caso el paso de la molécula del estado fundamental de menor energía al primer estado excitado de menor energía representa la mínima energía requerida para la excitación. Cuando la molécula excitada decae al estado fundamental lo hace con máxima emisión de energía por tanto hay dos curvas parcialmente superpuestas y la banda $<0,0>$ es común a la absorción y a la emisión (Figura 1.8).

El tiempo de vida para la fluorescencia es muy corto (10^{-7} a 10^{-10} segundos), es un proceso muy rápido y el coeficiente de extinción es alto. El efecto termina al eliminar la fuente luminosa (excitación). La absorción ocurre en la región UV y la emisión en el visible.

El fenómeno de la fluorescencia es utilizado en las operaciones de *blanqueo físico* de tejidos y papeles, azúcar..., en el cual se añaden sustancias, para hacer que la coloración del material sea invisible al ojo. El *blanqueo químico* consiste en oxidaciones o reducciones de impurezas coloreadas con la formación de productos incoloros.

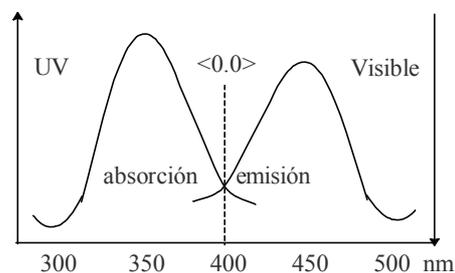


Figura 1.8. Emisión y absorción.

Los procesos de blanqueo físico son el del *azulado* y el del *abrillantamiento óptico*. El primero oculta los tonos amarillentos mediante la adición de colorantes azules o violeta-azules; es el caso del azulillo utilizado en el blanqueo doméstico de la ropa. Con los agentes abrillantadores ópticos, llamados también *blanqueadores fluorescentes*, se obtiene la compensación óptica del tinte amarillento que se produce por absorción a corta longitud de onda (violeta-azul). Esta parte de la radiación es parcialmente remplazada por la emisión de los abrillantadores ópticos que absorben en la

región UV y emiten en el azul o azul-violeta. De este modo, el abrillantamiento óptico se basa en la adición de luz de cierta longitud de onda mientras que el azulado se basa en quitar parte de la luz correspondiente a la longitud de onda del amarillo.

Los *cruces intersistemas* son transiciones prohibidas porque suceden con cambio de la multiplicidad (inversión del espín) como en el caso de $T_1 \rightarrow S_0$. Éste corresponde a la *fosforescencia*. Este proceso es lento (comparado con el de las transiciones permitidas por lo que el tiempo de vida de la fosforescencia es grande de 10 a 10^{-3} segundos (menos moléculas se transfieren por unidad de tiempo), el valor del coeficiente de extinción es pequeño y el fenómeno persiste al eliminar la fuente de excitación).

Los fenómenos de cruce de intersistema del tipo $S_2 \rightarrow T_2$ y $S_1 \rightarrow T_1$ requieren de menos energía que la fluorescencia o la fosforescencia u otras conversiones internas y se aprovechan en procesos de excitación fotoquímica. Esto es, si tenemos un sistema de dos moléculas: A y B, la primera con un bajo S_1 y la segunda con alto S_1 (y por tanto difícilmente excitable), en las cuales sin embargo, el T_1 de A es casi isoenergético con el T_1 de B, al excitar la mezcla de A y B, la molécula A pasará a su primer estado excitado, le sigue un cruce intersistema hasta su T_1 y éste transferirá su energía a la molécula B de modo de excitarla hasta el T_1 de B. Figura 1.9.

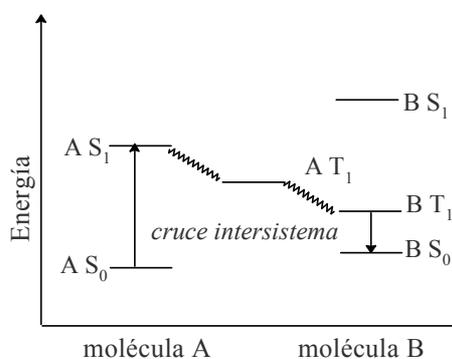


Figura 1.9. Cruce intersistema.

La transferencia de energía ocurre durante las colisiones de los estados de triplete de A y B, para ello es necesario una distancia mínima de unos 10\AA entre las especies y de sus estados triplete isoenergéticos. Este proceso viene controlado por la viscosidad del medio. El desarrollo se puede extender a tres especies: una dadora, una aceptora y una niveladora.

1.3.2. Predicción del color de moléculas orgánicas

Aislándonos de factores ambientales como longitud de onda de la fuente lumínica, reflexión, dispersión, etc., el tinte de un objeto es función del sistema *cromóforo* y *auxócromo* del colorante. Las moléculas orgánicas usadas como colorantes tienen entonces, un sistema de enlaces múltiples que mediante absorción selectiva de la luz, la cual depende de la energía asociada con tales sistemas, presentan colores específicos.

Los procesos fotoquímicos citados en el párrafo anterior están basados en modelos sencillos con pares de electrones n , σ y π conformando orbitales moleculares, en estructuras parciales bien sea como cromóforos responsables de la transición, y por tanto del tinte o tono principal, o como auxóchromos, que son heteroátomos (átomos con electrones no enlazantes n) o grupos de átomos, capaces de conjugarse con el cromóforo y así intensificar o modificar el tinte. Ejemplos de estos grupos son:

- *Cromóforos*: N=O (nitroso), O-N=O (nitro), C=S (tiocarbonilo), C=O, (carbonilo), N=N (azo), N=N-O (azoxi), C \equiv N (ciano), C=N (imino), C=C (etinilo).
- *Auxóchromos*: OH (hidroxi), NHMe (metilamino), NMe₂ (dimetilamino), OR (alcoxi), Cl, Br, I, (halógenos).(*)

Los cromóforos y auxóchromos más eficientes son aquellos que tienen heteroátomos lo que permite las transiciones de menor energía $n \rightarrow \pi^*$ y que además, pueden conjugarse lo cual aumenta el número de las posibles transiciones.

Consideremos la conjugación de orbitales que en este caso los llamaremos enlaces. Para que ésta ocurra deben existir electrones π y electrones n en el caso de heteroátomos, en átomos adyacentes. Estos electrones se deslocalizan a través de la conjugación, de modo que la densidad electrónica puede considerarse casi equivalente en todos los átomos involucrados en la conjugación (si se obvia la electronegatividad de cada átomo particular). Sin embargo hay "sitios" del sistema conjugado que reaccionan de manera diferente frente a un mismo reactivo (por ejemplo una sustitución electrofílica aromática en bencenos sustituidos). Parte de este comportamiento es atribuido a la diferencia de electronegatividad en los diferentes sitios de reacción. Si todos los átomos que conforman una molécula son iguales este

(*) De acuerdo a la definición clásica de los coloristas, los auxóchromos son aquellos grupos que aumentan el valor tintóreo (intensidad del color) y la *sustantividad* que es la capacidad de un colorante de fijarse a un tejido).

comportamiento es más difícil de explicar y esto dio origen a la *teoría de hidrocarburos alternantes (HA)*. Esta teoría establece que un conjunto de átomos de una categoría están unidos solamente a otros de otra categoría de manera ordenada y alterna. Esto implica una diferencia de energía entre los átomos que aun siendo iguales, conforman una estructura conjugada (alternante), lo que se expresa como coeficientes que indican diferencias en densidad electrónica y es por ello que en las estructuras conjugadas hay unos átomos que están más propensos que otros al ataque de una dada especie, cargada o neutra, dependiendo de la magnitud y el signo del coeficiente asignado.

Esta teoría se aplica a sistemas aromáticos, bencenoides y afines, y permite, haciendo uso de los cálculos del PMO (teoría del **O**rbital **M**olecular **P**erturbado), estimar la energía absorbida para pasar del estado fundamental π al primer estado excitado π^* de un determinado sistema aromático que contiene cromóforos y auxócromos y de allí la longitud de onda de la transición y el color, recordando que:

$$\lambda_{\max.} = \frac{Nhc}{E_{\pi^*} - E_{\pi}} = \frac{Nhc}{\Delta E}$$

Siendo π correspondiente al HOMO y π^* al LUMO.

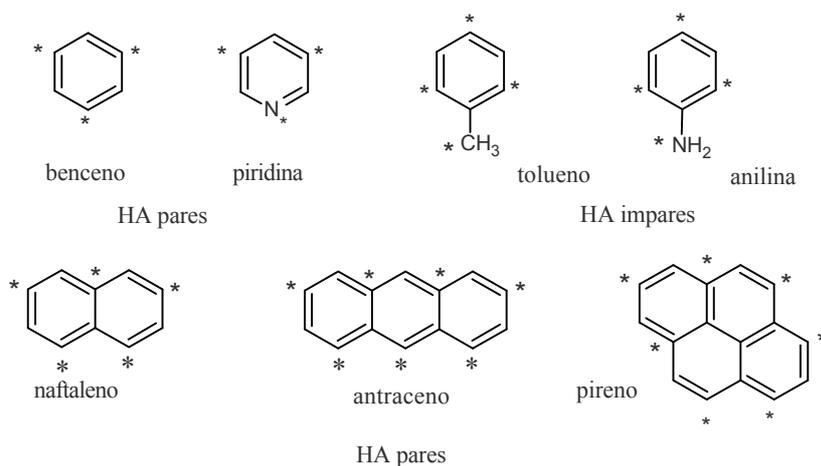
Los valores calculados por este método para sistemas bencenoides con diferente número de anillos son próximos pero no necesariamente coincidentes:

Compuesto	$\lambda_{\max. \text{ obs. nm}}$	$\lambda_{\max \text{ calc. nm}}$
Naftaleno	275	262
Pireno	364	364
Antraceno	375	368

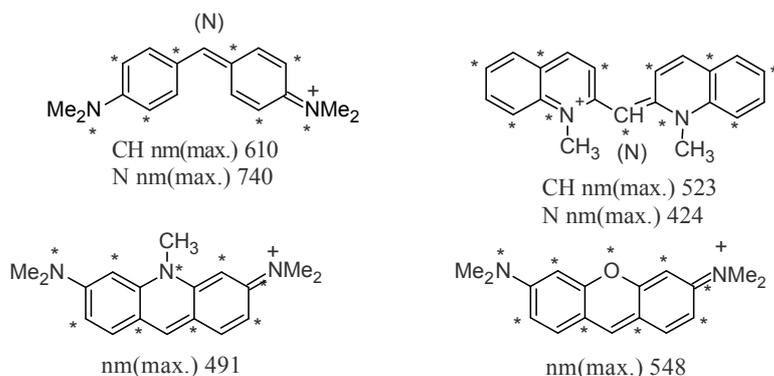
La teoría de HA puede ser extendida a estructuras con heretoátomos, por ejemplo la piridina. En estos casos existen orbitales n, no enlazantes por lo cual la transición menos energética será $n \rightarrow \pi^*$, además de la $\pi \rightarrow \pi^*$. El heteroátomo disminuye la energía del sistema tanto en el estado fundamental como en el primer estado excitado, por lo tanto el cambio neto de energía será muy parecido a aquel de la estructura equivalente conformada solamente por carbono e hidrógeno, es decir el benceno en este caso. De hecho, el máximo de absorción para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del benceno es 254 nm y el de la piridina es 258 nm. (Por excepción, para la

piridina) la banda de la transición $n \rightarrow \pi^*$ coincide con la banda de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

Se conocen dos tipos de hidrocarburos alternantes: los *pares* en los cuales el número de átomos de una categoría es igual al de la otra categoría e *impares*, en caso contrario. Para visualizar esta clasificación en una estructura dada se “marcan” alternadamente los átomos. Así, tanto para el benceno como para la piridina el número de átomos marcados será igual al de los no marcados, son por lo tanto HA pares, pero en el tolueno o en la anilina el número de átomos marcados es mayor que el de los no marcados son, por lo tanto, HA impares.



Esta clasificación tiene importancia para decidir si la sustitución de un heteroátomo por un carbono en un sistema conjugado influye o no sobre la energía asociada con las transiciones del estado fundamental al excitado y por ende, en la longitud de onda y en el color. En los HA pares, como se indicara antes, la sustitución del heteroátomo no tiene prácticamente ningún efecto, pero en los impares la diferencia de energía aumenta si la posición del heteroátomo es marcada (ello implica mayor separación entre los niveles n y π^* , y lo contrario ocurre si ocupa una posición no marcada. Esto se ilustra en los ejemplos a continuación.

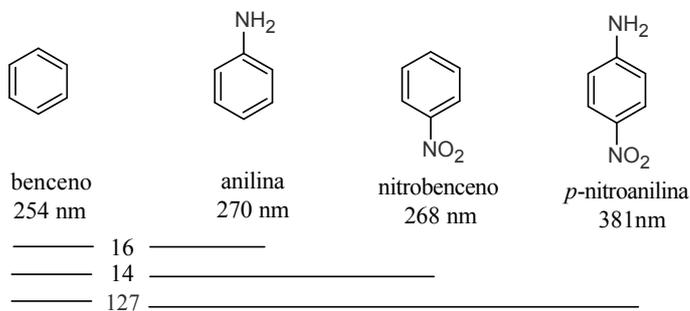


(Los grupos metilos sobre el nitrógeno no se cuentan a efectos de HA porque no están en conjugación con los dobles enlaces.)

Se asocia el átomo marcado con la mayor densidad de carga; un heteroátomo es más electronegativo que el carbono, estabilizará el estado fundamental y hará mayor la diferencia energética con el estado excitado, por ello la longitud de onda asociada con la transición será menor.

Cuando un sistema aromático conjugado tiene más de un sustituyente, puede ocurrir que alguno de ellos no puede incorporarse a la conjugación de los HA, teniendo en cuenta que deben marcarse los átomos de manera de cubrir el mayor número de átomos seguidos que conforman el cromóforo, en estos casos estos sustituyentes se caen dentro del grupo de los auxóchromos.

Predecir *a priori* cuál será la longitud de onda asociada con un sistema conjugado con cromóforos y auxóchromos es muy aventurado por cuanto las contribuciones individuales de los sustituyentes no son aditivas, ver por ejemplo el caso de la *p*-nitroanilina.



1.3.3. Del solvente y del medio

Es frecuente observar variación en el color de un colorante cuando se disuelve en solventes de diferente naturaleza. En el caso de cromóforos polarizados los solventes polares aumentan la estabilidad del estado fundamental aumentando la energía de la transición y por ello ocurre un desplazamiento hipsocrómico (a menor longitud de onda) al añadir sustancias o solventes polares. A veces es difícil determinar *a priori*, la dirección del desplazamiento pues la diferencia en polaridad puede inducir la formación de estructuras iónicas que alteran la distribución de los electrones. Es por ello que el comportamiento mencionado se refiere a moléculas idealizadas, no perturbadas, como si se tratara de moléculas en fase gaseosa con muy baja presión de vapor, es decir “aisladas”.

El efecto del solvente se altera por interacciones electrónicas del colorante con el solvente, del solvente mismo u con otra molécula de colorante, adsorbente etc. Estas interacciones pueden ser de origen dipolar, puentes de hidrógeno, efectos dieléctricos, efectos estéricos o cristalización, es decir “polimorfismo” (diferentes colores para diferentes formas cristalinas) o simplemente agregación. Por ejemplo, si a una solución acuosa de un colorante se le añade un coloide o una sustancia lipofílica, el colorante tiende agregarse o a polimerizarse, cambiando el tinte o matiz. En algunos casos tal agregación se inhibe con la ayuda de agentes dispersantes como glicoles u otros polioles o simplemente alcoholes. El Azul de Metileno en agua es verde pero al agregarse alcohol la solución se torna azul.

El empleo de agentes dispersantes en la aplicación de sustancias que imparten el color tanto orgánicas como inorgánicas es muy frecuente. Los colorantes dispersos se conocen como pigmentos y éstos serán objeto de un capítulo separado.

CAPÍTULO 2

CONSTITUCIÓN QUÍMICA DE LOS COLORANTES

2.1. Sustancias colorantes. Clasificación

Para que una sustancia sea considerada colorante, además de poseer color (o desarrollarlo a través de una reacción química) debe poder transferirlo al medio al cual se aplica; hay así, sustancias cromógenas específicas para diferentes sustratos. Por ejemplo, para colorear materiales que deben someterse a altas temperaturas como el vidrio o la cerámica son necesarios sales y óxidos inorgánicos que desarrollan o retienen el color bajo las condiciones de fabricación y empleo de esos materiales, mientras que en el teñido de fibras o en la coloración de alimentos preparados o productos farmacéuticos y cosméticos alimentarios se emplean colorantes generalmente (no exclusivamente) orgánicos. Dependiendo del criterio que se maneje para su agrupación, existen varias clasificaciones de materiales cromogénicos*. Sin carácter excluyente, pueden considerarse tres enfoques principales para la clasificación:

1. El uso y/o los materiales a los cuales están destinados.
2. Los métodos de aplicación en el teñido de fibras: clasificación tintórea.
3. La constitución química del colorante: clasificación química.

Las superposiciones son inevitables, un colorante con la misma fórmula molecular puede emplearse para alimentos o para teñir fibras y en general se diferenciaran en la composición de la sustancia cromogénica destinada a un uso particular, que se prepara a partir del colorante.

Los dos últimos criterios son empleados por el *Colour Index* (CI): un catálogo de varios volúmenes editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas de Inglaterra y la Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas, el cual es aceptado internacionalmente por los fabricantes y usua-

(*) El termino material (o sustancia) cromogénico (a) se refiere a una preparación que contiene la sustancia que aporta el color junto con otras sustancias auxiliares que sirven para transferir el color al medio que se desea teñir

rios de los colorantes. El CI tiene un nombre y un número para cada sustancia cromogénica (que en este caso generalizaremos como «colorante»), independientemente de la empresa manufacturera, e incluye también el nombre comercial asignado por cada fabricante y el nombre tradicional, cuando éste existe. El nombre CI del colorante es derivado de su clase de acuerdo al modo de aplicación (*clasificación tintórea*), indica además el tono y un número secuencial, relacionado al croma. Por ejemplo CI Acid Yellow 3 es un colorante “ácido” (ver Sección 6.3), amarillo de tonalidad 3. El CI presenta además para cada colorante un número de cinco dígitos que informa sobre la constitución química del cromóforo principal y los colorantes están agrupados de acuerdo a ella en el Volumen 4 del catálogo. Por ejemplo, aquellos colorantes cuyos números están comprendidos entre 50000 y 50999 son del grupo químico *azina*. La numeración del CI va desde 10000 hasta 77999. Ver Tabla 1, Sección 2.3).

Los nombres comerciales están constituidos en general, de tres partes: la marca que usa el fabricante, y que informa sobre la empresa que lo fabrica y la clase según su uso, le sigue el color y después una serie de letras y números que conforman (o indican) el código de la empresa manufacturera para un material colorante y que se relaciona al tono de manera más precisa y a las propiedades que posee. Este código no está estandarizado pero hay algunas letras de amplio uso como R, B, G, Y, (que indican rojo -Red-, azul -Blue-, verde -Green-, amarillo -Yellow-). L denota claro (*light*) y W estabilidad al lavado (*wash*), etc. Los nombres comerciales obvian casi siempre la información sobre la constitución química del cromóforo principal.

En el sistema de identificación internacional se tiene además el CAS Registry Number: el número de registro en el Chemical Abstract, una publicación periódica que contiene prácticamente todo lo que hace y se informa mundialmente en química o relacionado a esta ciencia. Por ejemplo, el colorante rojo Safranina T, conocida también como Safranina Y, fabricada por las empresas Dupon y Sandoz, tiene el número CAS 447-73-6 y en el CI se conoce como Basic Red 2, y su número CI es 50240.

Un pigmento (formado por un colorante y una base o portador) y un colorante pueden tener el mismo compuesto responsable del color, esta doble función se tipifica con el mismo número CI pero con diversos nombres, pues se trata de dos aplicaciones diferentes, y también varían en su número CAS, porque el material utilizado para colorear tiene una composición distinta (el colorante no tiene base o portador y el pigmento sí lo contiene). Los números CI (y por ende, los CAS) también cambian

para un mismo colorante cuando cambia su estado de oxidación, es el caso de los colorantes VAT (ver más adelante), porque varía su constitución química. Esto se ejemplifica con el Verde Brillante (Brilliant Green, Basic Green 1) y su pigmento: Pigmento Verde 1 (Pigment Green 1) y con la Flavántrona (Vat Yellow 1) y su sal soluble (Vat Yellow 1 sol.).

<i>Nombre CI</i>	<i>Número CAS</i>	<i>Número CI</i>
Pigment Green 1	1325-75-13	42040-1
Basic Green 1	633-03-4	42040
Vat Yellow 1	475-71-8	70600
Vat Yellow 1 sol.	6487-09-8	70601

El Colour Index tuvo su primera versión en 1924, la segunda edición en 1955 y la tercera en los años 70 y tiene suplementos consecutivos que actualizan la edición. Incluye procesos de fabricación, estructuras, intermedarios y otras informaciones. El CI en su tercera edición se toma como referencia para las numeraciones y nomenclatura usada a lo largo del texto.

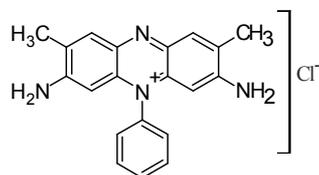
Análogos al sistema CI se tienen los reportes BIOS (**B**ritish **I**ntelligence **O**bjectives **S**ubcommittee) y FIAT (**F**ield **I**nformation **A**gency **T**echnical, de los Estados Unidos) que también presentan información sobre colorantes finales e intermedarios y de las técnicas de preparación. La oficina del Departamento de Comercio de USA ha asignado a varios de estos reportes un número PB (**P**ublication **B**oard Number), por ejemplo los colorantes indigoides aparecen bajo las monografías BIOS 1156 y PB 80346. Estos dos sistemas más antiguos están citados en el CI junto con información sobre números de las patentes, publicaciones en revistas especializadas, etc.

Los colorantes destinados a alimentos, drogas y cosméticos tienen además otros sistemas internacionales de identificación, los cuales asignan número y nombre propios; tales son la clasificación de la Comunidad Económica Europea y de la FDA (**F**oods and **D**rugs **A**dministration) de los Estados Unidos (ver Capítulo 6).

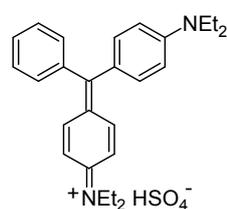
Dentro de los usos podemos agrupar las materias colorantes como aquellas destinadas a:

1. Cerámicas y vidrios
2. Alimentos, drogas y cosméticos

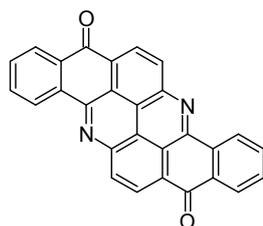
3. Plásticos
4. Pinturas y barnices
5. Textiles y otras fibras
6. Fotografía y sensibilizadores fotográficos
7. Tintas tipográficas
8. Abrillantadores y fluorescentes, etc.



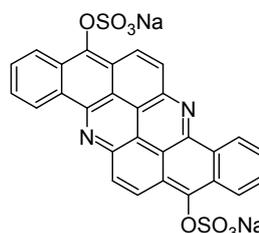
Safranina T
(CI Basic Red 2, 50240)



Verde Brillante
(CI Basic Green 1, 42040:1
cuando el anión es el
fosfotungstomolibdato)



Flavantrona
(CI Vat Yellow 1, 70600)



Flavantrona
(CI Vat Yellow 1 sol., 70601)

Como corolario, aunque una misma especie química colorante puede tener varias aplicaciones, sus características físicas, formulaciones comerciales, pureza, etc. dependen del producto al cual están destinados.

Al final de la obra se anexa una lista de los colorantes mencionados a lo largo el texto, ordenados de acuerdo a la nomenclatura del Colour Index (CI). Se incluye los sinónimos más frecuentes tanto del CI como de los nombres comerciales. Evidentemente un mismo colorante podrá aparecer dos o tres veces en la lista, ya que el CI los agrupa de acuerdo a criterios de empleo. Así tendrán sinónimos en el CI, por ejemplo, un mismo colorante aparecerá entre los ácidos, los pigmentos, los colorantes VAT, o aquellos destinados a alimentos, drogas y cosméticos. Sin embargo, independiente-

mente dentro de cuál grupo se ubique un determinado colorante, tendrá el mismo número CI, ya que su estructura química se preserva.

2.2. Clasificación tintórea

Al utilizar el criterio del CI en la clasificación tintórea de los colorantes se están considerando las técnicas para su aplicación, esto se refiere principalmente a la manera de transferirlos y fijarlos a tejidos, papel, fibras y materiales relacionados. Ello depende de la estructura química del material a teñir y de la sustancia cromogénica: grupos cromóforos, grupos auxóchromos y grupos auxiliares. Los últimos intervienen poco en las características cromáticas del colorante mismo pero ayudan a transferirlo y a fijarlo, lo cual a su vez influye sobre la coloración final del material teñido. La aplicación de los colorantes a textiles se amplía en el Capítulo 4.

Entre los mecanismos de transferencia y adhesión están la formación de puentes de hidrógeno, la insolubilización, la formación de soluciones sólidas, la formación de enlaces salinos y de enlaces covalentes. De acuerdo a la clasificación tintórea los colorantes pueden ser:

2.2.1. Colorantes directos

Aquellos que contienen grupos polares (RNH_3^+ , RSO_3^- , etc.), son aplicables directamente en solución y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. Por costumbre se conocen como colorantes directos aquellos aniónicos que tienen especial afinidad por fibras celulósicas, en este grupo se encuentran:

1. *Colorantes ácidos*, los aniónicos solubles en agua que contienen grupos ácidos como: SO_3H , CO_2H , NO_2 , OH (fenólicos) y por lo tanto pueden teñir fibras con grupos básicos como la seda, la lana y la poliamida, fijándose por formación de sales.

2. *Colorantes básicos*, los catiónicos solubles en agua con grupos básicos como NHMe_2^+ , NH_2Me^+ , NMe_2 , NH_2 ; tienen afinidad por las fibras con grupos ácidos como las de lana, seda, poliacrilonitrilo. Las fibras celulósicas pueden ser teñidas con colorantes básicos pero para fijarlos es necesario pre-tratar la fibra con una sustancia ácida por ejemplo taninos, es por ello que los colorantes básicos para algodón se conocen como *colorantes al tanino*.

3. *Colorantes sustantivos*, tienen como grupos polares las sales sódicas, potásicas o de amonio de un sustituyente ácido sulfónico en la

estructura molecular. Los colorantes sustantivos se denominan a menudo, colorantes *directos*, presentan estructuras alargadas que se adaptan paralelamente a las fibras celulósicas (algodón, lino) a la cual se mantienen unidos por puentes de hidrógeno (colorantes *directos simples*). También se fijan a las fibras proteínicas (lana, seda) por adsorción y se mantienen unidas a ellas por fuerzas y de Van der Waals. Su permanencia sobre el tejido conocida como *solidez al lavado*, es limitada por lo cual es necesario fijarlos (*colorantes directos post-tratados*). Esto se logra mediante:

3a. *Diazotación y acoplamiento sobre la fibra*. Ello aumenta el tamaño de la molécula y la hace más insoluble. En este caso se les refiere como colorantes *azoicos, sobre la fibra, tintes al hielo y Naftol AS*. Los colorantes azoicos se producen por reacciones químicas a partir de los llamados intermediarios sintéticos, incoloros o poco coloreados, los cuales se absorben sobre la fibra, se fijan en ella a través de puentes salinos o de enlaces covalentes y una vez que esto ocurre los intermediarios se diazotan generando sobre la fibra, la sustancia responsable el color (el colorante), de mayor peso molecular, que queda adherido.

3b. *Quelación con metales*. En las fibras sintéticas se introducen metales por: (i) copolimerización (de los monómeros, co-monómeros y catalizadores durante la polimerización que originará la fibra). En este método conocido como de Ziegler; se usa generalmente sales de titanio el cual fija el colorante y forma con él enlaces metal-colorante; y (ii) por metalización de la fibra ya formada. Este es el principio de la tinción con *colorantes mordentados*, que para fijarlos a la fibra ésta se impregna con una solución de la sal de un metal y un agente humectante, luego se trata con el colorante que se fija al formar una sal compleja insoluble: una *laca (lake)*. Los metales más frecuentes empleados para este fin son Al, Cr, Co, Cu y Fe.

3c. *Tratamiento después del teñido con sales de amonio* de alto peso molecular que por reacción insolubilizan el colorante. Estas sales de amonio se conocen como *Solidógenos*. Ejemplos de tales compuestos son el Solidógeno B que es la sal (clorhidrato) de las aminas terciarias obtenidas por reacción de tricloroparafinas y polietilamina, mientras que el Solidógeno BS es la sal cuaternaria resultante de la condensación del Solidógeno B con sulfato de dimetilo. Estos compuestos aumentan la solidez, referida como estabilidad sobre la fibra, de los colorantes directos en el agua pero son inestables a la acción del jabón o de detergentes que pueden alterar el color final del artículo teñido. Los solidógenos se aplican como solución al 1%, seguido de enjuagado con agua.

3d. *Tratamiento con urea* y otros agentes que sirven como condensantes de dos o más moléculas de colorante y lo insolubilizan por aumento del peso molecular.

2.2.2. *Colorantes dispersos*

Son sustancias poco solubles en agua pero solubles en solventes orgánicos y/o en fibras sintéticas no polares. Se aplican a partir de una suspensión acuosa, casi coloidal, con la ayuda de agentes dispersantes, generalmente jabones, que se conocen como *Dye Carriers*; la fibra extrae el colorante de la dispersión y forma una solución sólida.

Los colorantes dispersos pueden ser del tipo de *alta, media o baja energía*. Los de alta energía tienen mucha resistencia a la sublimación, baja velocidad de difusión en la fibra y requieren de altas temperaturas para su aplicación. Es frecuente el uso de mezclas de colorantes para obtener un tono particular y como cada tipo tiene un rango propio de velocidad para ser transferido a la fibra, sólo pueden mezclarse los colorantes de un mismo tipo para lograrse las tonalidades deseadas.

2.2.3. *Colorantes transferidos*

Pueden considerarse una variante de los dispersos. Se usan en procesos en los cuales el color es transferido de un sustrato inerte (papel) que los contiene, al tejido por simple contacto, calentando la superficie del transferidor (papel) de modo que el colorante sublime y se adsorba sobre la fibra y luego se difunda en ella y forma una solución sólida. Generalmente se utilizan los colorantes dispersos de media y baja energía. Algunos colorantes de estructura simple subliman incluso por debajo de 130°C o son arrastrados con vapor a presión atmosférica. Este proceso es aplicable a la mayoría de fibras sintéticas o artificiales que pueden teñirse con colorantes dispersos.

Tienen la ventaja de permitir la reproducción nítida de patrones muy complejos. Es condición indispensable, que el colorante sea volátil y al mismo tiempo, debe ser soluble en la fibra. La volatilidad está asociada al peso molecular bajo (como máximo aprox. 350) y a la presencia de pocos grupos polares que sólo puedan formar puentes de hidrógeno intramoleculares.

2.2.4. *Colorantes reactivos*

Bajo este nombre se engloban aquellos que poseen en su molécula un grupo reactivo que se une a la fibra mediante enlaces covalentes formando ésteres o éteres. En ello se aprovechan las funciones hidroxilo del algodón y

de la lana o el grupo amino de la lana, seda y otras poliamidas. Estos grupos reactivos contienen generalmente halógenos que son sustituidos por las funciones OH y NH de la fibra. Este es el caso de los colorantes *Porción* que utilizan como grupos enlazantes a la fibra, derivados heterocíclicos nitrogenados como 2,3-dicloroquinoxalina, entre otros. (Ver Sección 2.14).

2.2.5. Colorantes VAT

Son llamados también colorantes a la *tina*. Estos son insolubles en agua pero por reducción forman una sal soluble: *compuesto leuco*, incoloro o débilmente coloreado. Con la solución del compuesto leuco llamada «tina» (*vat*), se impregna la fibra y una vez adsorbida la sal, aquella se expone al aire que re-oxida el colorante sobre la fibra y el cromógeno insoluble queda adherido. Una característica estructural común de los colorantes VAT es un sistema quinoideo condensado.

Se conoce como *vateado* la formación de la sal leuco y esto se logra por dos vías principales: (i) reducción de los grupos cetónicos (del sistema quinoideo) a grupos fenólicos. La regeneración del color se efectúa por oxidación (aire, nitrito de sodio, etc.) y (ii) formación de productos de adición de las cetonas con bisulfito de sodio. La regeneración del color se logra por tratamiento con ácidos o álcalis que descomponen el aducto cetona-bisulfito.

Los colorantes VAT presentan coloraciones características en diferentes medios oxidantes (ácido sulfúrico, ácido nítrico, persulfato de sodio, divanadiltrisulfato de sodio, etc.), porque de ellos depende la extensión de la conjugación del sistema cromofórico. Es más, una fibra teñida con estos colorantes al ser tratada con permanganato de potasio y luego con agua oxigenada presenta cambios de colores propios del tipo químico del colorante VAT, como en el caso de las indantronas y benzantronas halogenadas (ver estructuras más adelante). A veces se observan cambios de tono cuando la fibra se rocía con agua o cuando se plancha. Estos cambios son reversibles y se atribuyen entre otros, a reacciones de hidratación y deshidratación, oxidación y cambios en el estado de agregación. Estos efectos se reducen por lavado vigoroso del material teñido, que elimina los residuos superficiales del colorante y ayuda a su cristalización sobre la fibra.

Se conocen como *indigosoles* los ésteres solubles de las formas leuco formados directamente durante el vateado. El término indigosol no se relaciona exclusivamente a los colorantes indigoides (Sección 2.6.) pero toman ese nombre porque los colorantes indigoides fueron las primeras estructuras

químicas utilizadas en la síntesis de los ésteres solubles. Los indigosoles se preparan tratando el colorante insoluble con ácido clorosulfónico en presencia de un metal reductor (Cu) y una base terciaria, durante su aplicación a la fibra. El color original se restablece sobre la fibra por oxidación con ácido nitroso. Se les conoce también como colorantes *VAT solubles*. Los colorantes VAT se usan con frecuencia en la manufactura de pigmentos.

2.2.6. Colorantes de azufre

Son colorantes poliméricos insolubles en el agua que contienen azufre tanto como integrante del cromóforo, o enlazando la cadena del polímero (-S-S-). Son especialmente utilizados con fibras celulósicas y se aplican en soluciones de su forma reducida la cual una vez absorbida por la fibra, es reoxidada por el aire u otro agente oxidante y el colorante insoluble queda adherido.

2.2.7. Colorantes de pigmentación: pigmentos

Son sustancias insolubles tanto en agua como en la fibra a teñir. Por tradición se reservaba la denominación *pigmento* a sustancias cromogénicas inorgánicas, como los óxidos de cobalto, hierro, sales de cromo, etc., pero hoy día se ha ampliado el concepto y se incluyen sustancias orgánicas insolubles, generalmente policondensados que por no presentar afinidad con las fibras, requieren de aglutinantes. Se preparan por precipitación de un colorante sobre un sustrato inactivo: sales de aluminio, de estaño, material silíceo, talco, etc. El colorante utilizado en la preparación de un pigmento puede ser natural o sintético de los llamados *coal-tar dye* (colores de alquitrán). Los pigmentos son tal vez las sustancias cromogénicas más ampliamente utilizadas y de mayor tradición para una gran variedad de materiales. El Capítulo 3 se extiende en este punto.

2.2.8. Abrillantadores y fluorescentes

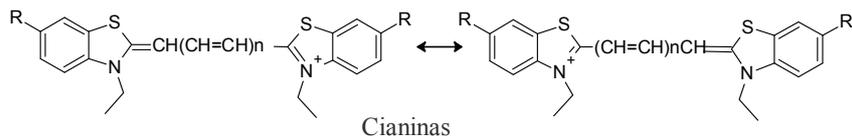
No son colorantes propiamente dichos pero producen el efecto óptico del brillo porque adicionan luz al objeto que los contienen. Estas sustancias absorben en la región no visible (UV) y emiten en la visible, lo cual hace el efecto de blanqueo del objeto tratado con estas sustancias porque aumentan el rango de radiación emitida en el visible. El exceso de abrillantador provoca coloraciones violetas, (ver Capítulo 1). En lavandería se agregan a los detergentes para reemplazar los agentes abrillantadores en los textiles removidos durante el lavado. Su estructura química se asocia principalmente a estilbenos (Sección 2.15).

2.3. Constitución química de los colorantes

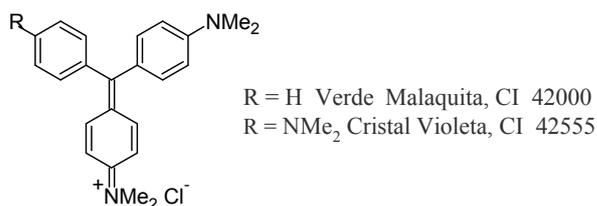
En el capítulo anterior asociamos el color de una sustancia a la energía involucrada en las transiciones electrónicas que pueden sufrir sus átomos y enlaces de las moléculas que la constituyen. Tal energía debe corresponder a la longitud de onda de alguna zona de la región visible en la escala de las radiaciones electromagnéticas. Si consideramos los colorantes orgánicos, prácticamente todos presentan en su estructura molecular un sistema de dobles enlaces conjugados: $A=C-(C=C)_n-B$, que conforman la cadena cromofórica; A y B pueden ser átomos diferentes al carbono: nitrógeno, oxígeno, halógenos, azufre y metales. De manera similar, el color de ciertos compuestos inorgánicos responde a una determinada deformación de su distribución electrónica. Por ejemplo los óxidos y sulfuro de hierro, cromo, níquel, cobalto, cobre, aluminio, etc., que representan los pigmentos para vidrio y cerámica por excelencia, deben sus colores a las deformaciones mutuas de los iones que los conforman, siendo éstas función del medio donde se dispersan y/o de los procesos de cristalización.

La teoría del campo cristalino y la del campo ligante ofrecen cierta explicación a la presencia del color de un compuesto inorgánico. Si un ion metálico presenta orbitales *d* vacíos la promoción de electrones a niveles energéticos superiores implica la absorción de una radiación de cierta longitud de onda y de ahí la presencia del color. En los compuestos de coordinación la simetría, y por ello la energía de los orbitales *d* depende tanto del metal como de los ligandos (moléculas o iones unidos al metal) que forman el compuesto (complejo organometálico). Es por ello que los complejos de un mismo ion metálico variarán el color al cambiar los ligandos involucrados en cada caso.

La conjugación en la estructura de la molécula de un colorante determina su color. Es un hecho frecuente, pero no absoluto, que a medida que aumenta la conjugación se observa un efecto batocrómico (aumenta la longitud de onda de la absorción máxima, se intensifica el tono), tanto si el sistema es no iónico, por ejemplo un polieno: $R-(CH=CH)_n-CH=CH-R'$, o iónico como en el caso de una cianina:

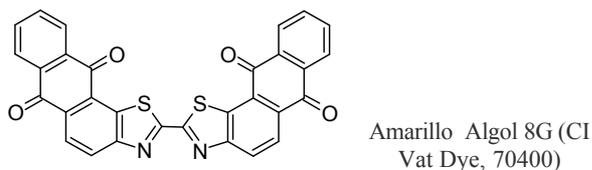


Esta relación, entre la extensión de la conjugación y el máximo de absorción: λ_{max} , sugiere efectos direccionales y se asocian las diferentes bandas del espectro de un colorante a las orientaciones específicas en la polarización de la molécula, lo que ocurre como consecuencia de la conjugación. Se conoce como conjugación X a la de mayor extensión por lo cual se asume que la polarización de la molécula tiene lugar principalmente a lo largo de esa dirección y está asociada al λ_{max} . Las letras Y y Z se reservan para otras direcciones, más cortas, de polarización y por ende de las conjugaciones correspondientes. Por ejemplo la cianina indicada arriba (R = Me, H) tiene un solo eje de polarización y por ello tendrá un solo máximo de absorción. En el caso de Cristal Violeta (un trifenilmetano) la polarización más larga ocurre a través de un eje que une a dos anillos, tendrá así tres ejes con igual conjugación por ser los sustituyentes iguales y debido a esta simetría aparecerá una sola banda de absorción. En el Verde Malaquita uno de los anillos no está sustituido, tendrá entonces dos diferentes direcciones de polarización y por tanto dos bandas de absorción.



Cuando la conjugación entre dos cromóforos se previene con un grupo aislante, por ejemplo -CH₂-, cada sistema conjugado se comporta como una unidad independiente y así habrá una absorción independiente para cada cromóforo.

La clasificación química de los colorantes orgánicos toma en cuenta el grupo cromofórico (ej. colorantes azo, antraquinonas, etc.). En aquellos que poseen más de un grupo cromofórico prevalece el más frecuentemente encontrado en los colorantes. Por ejemplo, el Amarillo Algol 8G (CI Vat Dye 70400) es una combinación de antraquinona y cianina, y se lo clasifica dentro de las antraquinonas



También hay colorantes poliméricos donde el cromóforo se repite, por ejemplo los condensados de antraquinonas o los poli-azo compuestos; éstos se clasifican de acuerdo al monómero. Las polimerizaciones disminuyen la solubilidad en agua, aumentan la intensidad del color y oscurecen el tono, porque aumentan la conjugación y de ahí, que el rango de absorción de luz en el visible es mayor.

Como se indicó antes, la clasificación química está codificada por el Colour Index con un número, en 29 categorías de acuerdo al cromóforo. Éstas se ilustran en la Tabla 2.1. Nótese que en algunos casos la estructura química del colorante definitivo no se conoce con certeza. La numeración del CI no indica que se conocen 77999 colorantes sino que son números que se asignan a colorantes conocidos o por conocer y son indicativos de su estructura química. Algunas categorías tienen un rango de numeración mayor lo que refleja la mayor ocurrencia de esas familias químicas. Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación química de los colorantes.

Categoría	Nº CI	Categoría	Nº CI
nitroso	10000-10299	tiazol	49000-49339
nitro	10300-10999	indamina, indofenol	49400-49999
monoazo	11000-19999	azina	50000-50999
bisazo	20000-29999	oxazina	51000-51999
trisazo	30000-34999	tiazina	52000-52999
poliazos	35000-36999	(*) de azufre	53000-53999
azoico	37000-39999	aminocetona	56000-56999
estilbeno	40000-40799	hidroxicetona	57000-57999
carotenoide	40800-40999	antraquinona	58000-72999
difenilmetano	41000-41999	indigoide	73000-73999
triarilmetano	42000-44999	ftalocianina	74000-74999
xanteno	45000-45999	naturales orgánicos	75000-75999
acridina	46000-46999	(*)bases de oxidación	76000-76999
quinolina	47000-47999	inorgánicos	77000-77999
metino y polimetino	48000-48999		

(*) Los cromóforos no están completamente caracterizados.

Como ya se mencionó, en la constitución química de los colorantes además de los grupos cromóforos y auxóchromos, intervienen otros grupos auxiliares que sirven para fijar los colorantes al material a teñir o hacerlos solubles en el medio utilizado para transferir el color. Este es el caso de los colorantes directos: ácidos, básicos, sustantivos y de los reactivos, de modo que con un mismo cromóforo pueden lograrse varios tipos tintóreos destinados a diferentes materiales, e incluso utilizarlos como las sustancias cromogénicas de colorantes dispersos, pigmentos, etc.

Como todos los colorantes deben ser solubles en alguna etapa de su aplicación deben poseer grupos auxiliares solubilizantes los cuales pueden ser temporales o permanentes; algunos de éstos se ilustran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Grupos auxiliares solubilizantes en agua.

Grupo Solubilizante	Clasificación Tintorea
<i>a) permanentes</i>	
SO ₃ Na	Ácidos, directos, básicos, mordentados, reactivos
NH ₃ Cl, NR ₃ Cl	básicos
OH, NH ₂ , SO ₃ NH ₂	dispersos, mordentados
<i>b) temporales</i>	
ONa	VAT-azo insolubles
SO ₃ Na	VAT

En algunos casos, como en ciertos colorantes metalizados, la presencia de grupos fuertemente ácidos (-CO₂H, -SO₃H) disminuyen su capacidad de fijarse a los tejidos (ver más adelante: colorantes mordentados) por lo cual se emplean grupos solubilizantes no iónicos como SO₃NH₂, SO₃CH₃, SO₂NHR, etc.

De las categorías químicas definidas por el CI se considerarán aquí las más importantes a continuación.

2.4. Colorantes azo

Debido a la facilidad de su síntesis y a su versatilidad son los más importantes; pertenece a este grupo casi la mitad de los colorantes sintéticos.

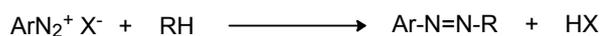
Están caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo: C-N=N-C, en su molécula.

En principio, cualquier amina aromática primaria es capaz de generar azo-compuestos por un proceso llamado de acoplamiento (*coupling*). Esta reacción similar a otras sustituciones electrofílicas aromáticas, requiere de una especie positiva (un átomo de nitrógeno de la sal de diazonio) y un sustrato o acoplante, receptor de la especie positiva que debe estar activado por un grupo dador de electrones (que incrementa su densidad electrónica) y además poseer hidrógenos fácilmente sustituibles. El proceso consta de dos pasos fundamentales:

1. Formación de la sal de diazonio



2. Acoplamiento de la sal de diazonio con el sustrato acoplante

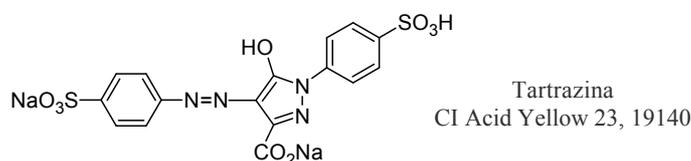


Ar = núcleo aromático de la amina

R = sustrato acoplante

El mecanismo de las reacciones puede encontrarse en cualquier texto de química orgánica. Como en la segunda ecuación se trata del ataque de una especie positiva (ArN_2^+) cualquier sustituyente que incremente esa carga positiva, es decir un atractor de electrones, sobre el sistema aromático hará más positiva la especie y favorecerá la reacción de acoplamiento. Paralelamente, cualquier sustituyente sobre R que incremente la carga negativa (densidad electrónica) es un grupo activante, dador de electrones, y también favorecerá esta reacción. Entre los grupos atractores de electrones se encuentran: COOR, CO, COOH, CN, NO₂, SO₃H, y entre los dadores: NH₂, OH, CH₂, etc.

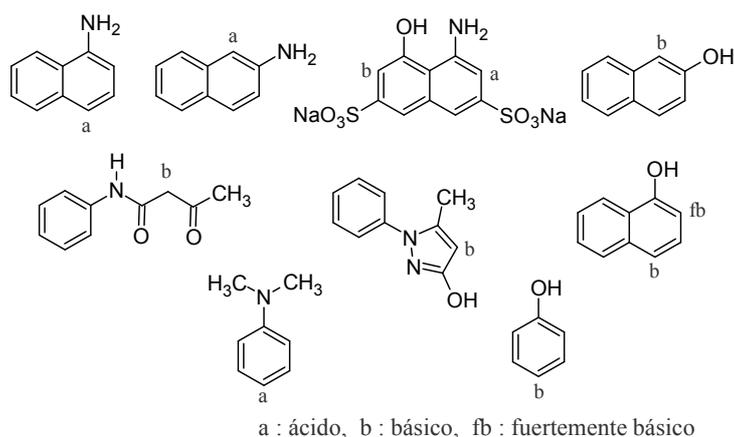
El acoplante RH es generalmente un compuesto aromático, por ejemplo naftoles, naftilaminas, dimetilanilina, pero también se pueden acoplar sales de diazonio con sistemas heterocíclicos conjugados como índoles, pirroles, pirazolonas, o quinolonas. Tal es el caso de la síntesis de la Tartrazina (CI Yellow 23,19140), uno de los colorantes amarillos más difundidos y es conocida con varios nombres en el Chemical Index (aparte de las denominaciones comerciales) de acuerdo a su uso (Tabla 6.3).



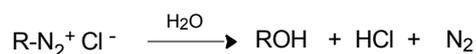
Como el sustrato receptor puede ser atacado en varias posiciones, las reglas de selectividad de las sustituciones electrofílicas aromáticas prevalecen de modo que la posición preferida será *para* (u *orto*, de estar ocupada la *para*) al grupo activante. Es más difícil calcular *a priori* el rendimiento exacto de cada isómero, pues como en otras sustituciones electrofílicas los factores involucrados de selectividad (proporción de cada isómero, que está determinada por su estabilidad relativa) y reactividad de cada posición del acoplante hacia el ataque del ion diazonio, pueden superponerse.

Es más, la cinética de la reacción que depende de la temperatura y de la naturaleza de los catalizadores, la estereoquímica (impedimento estérico) y el pH pueden alterar la selectividad. Existen varios casos donde hay una posición principal (a veces exclusiva) de acoplamiento. Esta información es el resultado de un cúmulo considerable de datos experimentales. A continuación se indican la posición principal del ataque en condiciones ácidas (a) y básicas (b) en varios acoplantes. Tales sustratos son considerados “intermedarios” en la síntesis de los colorantes azo.

Pueden además, ocurrir más de un ataque. Por ejemplo el 1-naftol es acoplado en la posición 4 casi exclusivamente en un medio cercano a la neutralidad, ligeramente ácido o básico, pero en condiciones fuertemente alcalinas se obtienen cantidades apreciables de 2,4-bisdiazocompuesto

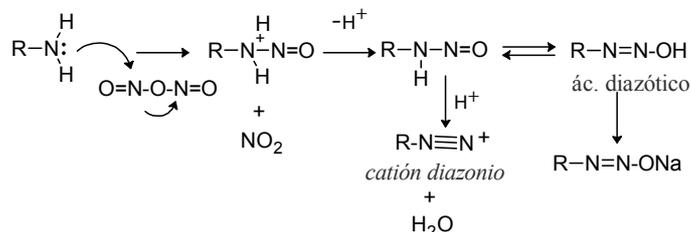


La reacción que compite con el acoplamiento es la hidrólisis de la sal de diazonio lo cual origina fenoles.



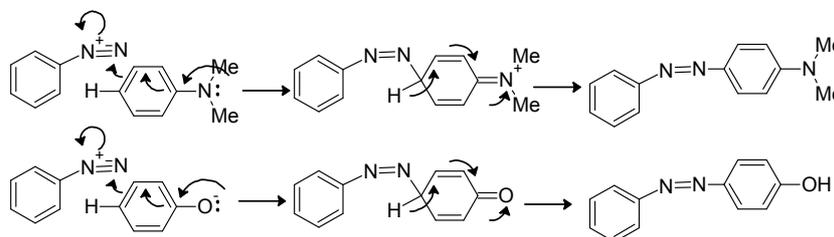
Como esta reacción tiene una energía de activación mayor que la del acoplamiento, el incremento de la temperatura favorecerá más la hidrólisis que la formación del compuesto diazo, y así la síntesis de compuestos diazo debe llevarse a cabo en baños refrigerados y por ello se les conoce como colorantes o tintes *al hielo*.

El efecto del pH sobre esta reacción es un poco más complejo porque tiene influencia tanto en la formación de la sal de diazonio como en la reacción de acoplamiento. En la primera etapa, es necesario controlar el pH de modo que la amina productora de la sal de diazonio no se encuentre protonada y pueda sufrir así el ataque del ion nitrosonio (como tal o como su precursor: N_2O_3). En la segunda etapa el exceso de álcali induce la ionización del ácido diazótico lo cual debe evitarse, puesto que el ácido diazótico no ionizado es la especie que se deshidrata para formar la sal de diazonio.



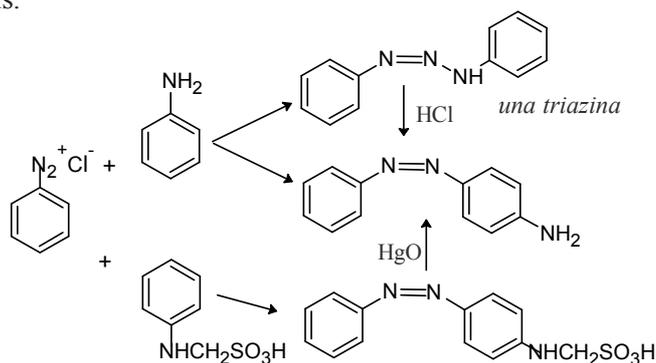
En la reacción de acoplamiento es necesario activar el acoplante aromático. Si se trata de un fenol la velocidad será mayor si éste se encuentra como fenolato lo cual se logra alcalinizando el medio, sin embargo en estas condiciones se forma la sal del ácido diazótico y no habrá la disponibilidad de especies diazonio para el acoplamiento.

En el caso de utilizar aminas como sustratos acoplantes habrá un mayor rango de pH donde la reacción tiene lugar aproximadamente a la misma velocidad por cuanto en las condiciones experimentales no se puede generar una especie negativa a partir de la amina sustrato y la activación estará a cargo de la amina libre; pero si se disminuye el pH por debajo del pK_a de la amina del sustrato acoplante ésta se protonará y dejará de ser un grupo activante con lo cual disminuye la velocidad de la reacción de acoplamiento.



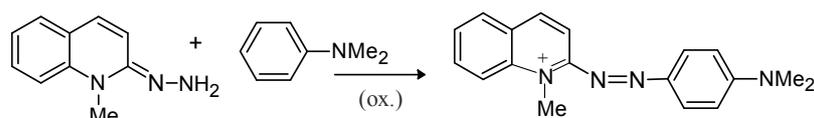
Con respecto a los sustratos hay varias reglas generales:

1. Los fenoles como iones fenolato, acoplan mejor que las aminas.
2. Los grupos atractores de electrones en la sal de diazonio (NO₂, Cl, SO₃H, CO₂H) facilitan la reacción.
3. Los grupos alquilo pequeños (metilo, etilo) sobre el anillo de las aminosustratos favorecen el acoplamiento.
4. Los mejores activadores son -NMe₂ y grupos alcoxi, OR. Tecnológicamente, los sustratos acoplantes más importantes son derivados del naftol y de la naftilamina y se conocen como ácidos H, R, J y γ (gamma) (ver más adelante, Sección 2.16).
5. Cuando el sustrato es una amina el acoplamiento puede tener lugar sobre el nitrógeno de la amina con lo cual se forma una triazina, y aunque ésta se equilibra con el producto de acoplamiento normal, el rendimiento en azo compuesto disminuye. La formación de la triazina puede evitarse si se emplea un protector para el grupo amino del sustrato, por ejemplo un derivado etanoaminosulfónico lo cual dirige el ataque de la sal de diazonio en la posición *para* y después el grupo amino libre puede regenerarse por hidrólisis.



Las triazinas no pueden formarse con aminas N,N-disustituidas.

Otra manera general de sintetizar colorantes azo es mediante el acoplamiento oxidativo de hidrazonas heterocíclicas utilizando con preferencia agua oxigenada en presencia de sales ferrosas: ferrocianuro de potasio, persulfato de amonio, tetra-acetato de plomo, etc. Para homogenizar el medio se utilizan co-solventes como alcoholes de bajo peso molecular, glicoles, dimetilformamida y otros.



una hidrazona

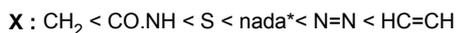
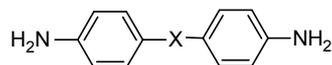
Casi siempre es posible predecir el tinte de los colorantes monoazo de acuerdo a la combinación *componente diazo - sustrato acoplante*, ello se ilustra en el Tabla 2.3, a continuación, en la cual se arregla en orden creciente del tinte ambos intermediarios de modo que la combinación de las unidades superiores origina tintes claros y de las inferiores tintes oscuros.

Tabla 2.3. Intermediarios para colorantes monoazo. *

Componente diazo (precursor de)	Tinte	Sustrato acoplante
ác. sulfanílico	<i>claro</i>	acetanilina
anilina		ác. salicílico
ác. antranílico		1-fenil-3-metil-5-pirazolona
<i>p</i> -toluidina		resorcinol
ác. 6-amino-2-naftoico		sal de Schaeffer
ác. naftiónico	<i>intermedio</i>	2-naftol
ác. 3-amino-4-hidroxi-5-nitrobenzenosulfónico		sal-R
<i>o</i> -anisidina		ác. 1-naftol-4-sulfónico
1-naftilamina	<i>oscuro</i>	ácido-J
ácido-H		ácido-H

(*) Para las fórmulas, ver la Sección 2.16.

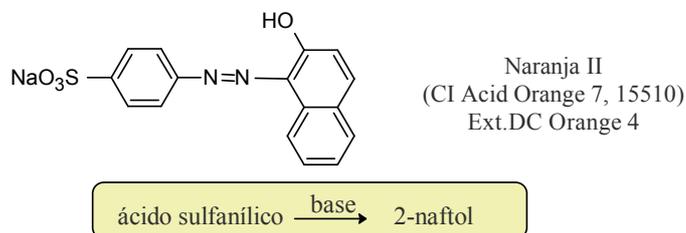
En los colorantes bis-azo se observa un desplazamiento batocrómico mayor en el orden que se indica para el grupo aislante X en el componente diazo.



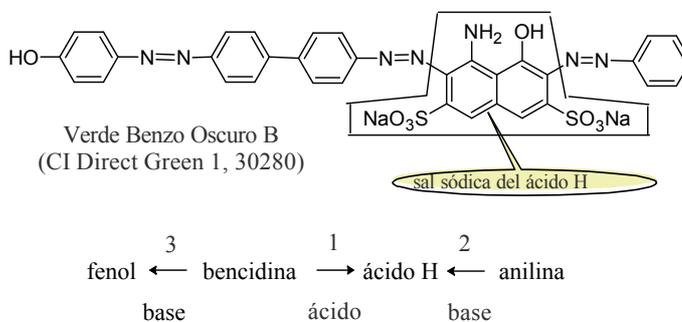
(nada* = bencidinas y bencidinas sustituidas)

2.4.1. Clasificación de los colorantes azo

Considerando el número de grupos azo presentes en la molécula se tienen mono-, bis-, tri-azo compuestos y policondensados, y en cada clase hay representantes de los diferentes grupos tintóreos. Debido a la abundancia de los colorantes de esta familia identificarlos de acuerdo a su constitución química resultaría demasiado complejo, especialmente para los poliazos y por ello el CI ha adoptado una notación adicional que informa acerca de su síntesis: en cuanto a la sal de diazonio, representada por la amina precursora, al sustrato y a las condiciones de reacción (ácida o básica) y utiliza un sistema de flechas para indicar la secuencia de las condensaciones. Las flechas apuntan hacia el acoplante. Por ejemplo, el monoazo Naranja II (CI Acid Orange 7, 15510), se le identifica como:

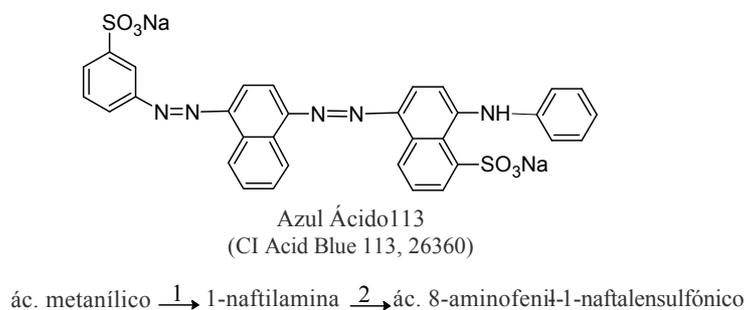
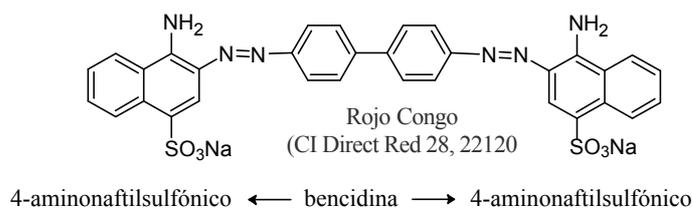


que quiere decir...el ácido sulfanílico diazotado se condensa con 2-naftol en medio básico. El triazocompuesto: Verde Benzo Oscuro B (Benzo Dark Green B, CI Direct Green 1, 30280), se lo identifica como:



que significa que la bencidina monodiazotada se acopla por primera vez con el ácido H en medio ácido y el producto de esta reacción es acoplado con anilina diazotada en medio básico, el resultante al que todavía le queda un grupo amino del fragmento de la bencidina es diazotado y acoplado con fenol.

Para planificar la síntesis de los colorantes azo debe considerarse cuál sistema aromático debe ser el sustrato y cuál el que aporta el grupo diazonio. Como regla general se acepta que la porción aromática que contiene grupos atradores de electrones corresponde a la sal de diazonio y que los dadores de electrones se ubican sobre el sustrato acoplante. Para los poliazocompuestos también debe considerarse la secuencia en la cual se generan los distintos grupos azo que integran el colorante. En este caso el costo y la disponibilidad de los reactivos, son prioritarios. Así, para un colorante bis-azo es preferible que los dos acoplamientos sean simultáneos, y aquí se necesitará una molécula con dos grupos amino generadora de la sal de diazonio doble, los cuales se acoplan a un mismo sustrato en cuyo caso se obtendrá un compuesto simétrico, por ejemplo el Rojo Congo. Estos colorantes se conocen como *bis-azo primarios*. Si se utilizan dos acoplantes diferentes en un solo paso habrá la posibilidad de formación de productos simétricos cada uno constituido por dos restos de un mismo acoplante, es decir son compuestos bis-azo primarios. Los colorantes *bis-azo secundarios* se preparan en etapas de acoplamiento consecutivas, como se ilustró para la formación del triazo Verde Benzo Oscuro, o del Azul Ácido 113 (CI Acid Blue 113, 26360).



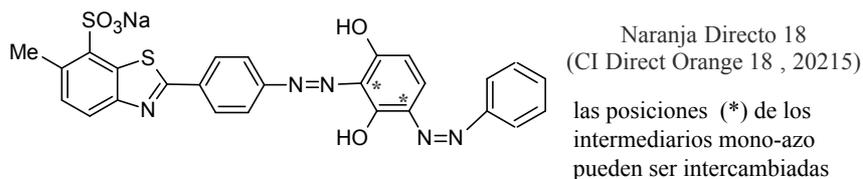
Los colorantes bis-azo están subdivididos según el CI en cuatro grupos, dependiendo de la naturaleza del acoplante azoico y el componente diazo. La nomenclatura en estos casos usa las letras: A (para un componente mono-diazo), D (para un componente bis-diazo), E (para un acoplante azoico con una sola posición atacada por el diazo), M (para un acoplante azoico que además presenta un grupo amino susceptible a transformarse en sal de diazonio y comportarse como componente diazo), Z (un acoplante azoico con más de un sitio para ser atacado por el componente diazo). Las letras se unen entre sí con flechas que indican la dirección del ataque del componente diazo, como en los ejemplos dados arriba. La letra X indica un grupo extensor en la molécula que no corresponde al enlace $-N=N-$, por ejemplo $-NH-$, $-NH.CO.NH-$, etc.

De acuerdo al CI habrá entonces los siguientes casos:

1. $A \rightarrow Z \leftarrow A$
2. $E \leftarrow D \rightarrow E$
3. $A \rightarrow M \rightarrow E$
4. $A \rightarrow Z.X.Z \leftarrow A$

Para los colorantes tri y poliazo se emplea una nomenclatura análoga.

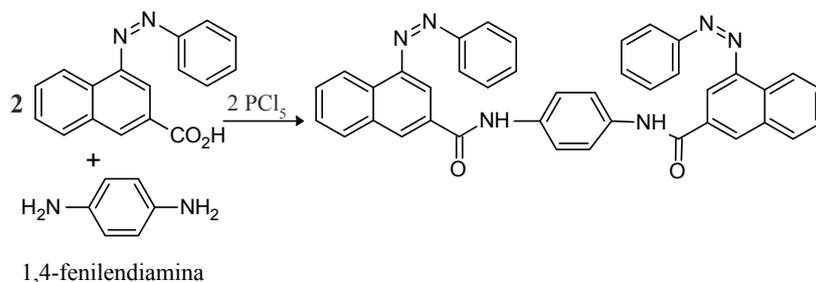
El Naranja Directo 18 (CI Direct Orange 18, 20215) corresponde al grupo 1, el Rojo Congo al grupo 2, el Azul Acido 113 al grupo 3 y el Naranja Benzo Fijo WS (CI Direct Orange 29, 29155) al grupo 4 (ver fórmula al final de esta sección).



ác. 2-(*p*-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-7-sulfónico \rightarrow resorcinol \leftarrow anilina

Una misma letra puede representar dos fragmentos iguales (Rojo Congo) o distintos (Naranja Directo 18) pero con las características indicadas en los paréntesis correspondientes. Los del grupo 2 se conocen también como *colorantes de bencidina*.

Los colorantes bis-azo del grupo 4 se preparan casi siempre por condensación simultánea de dos colorantes mono-azo con una molécula bifuncional como se ilustra en la siguiente ecuación:

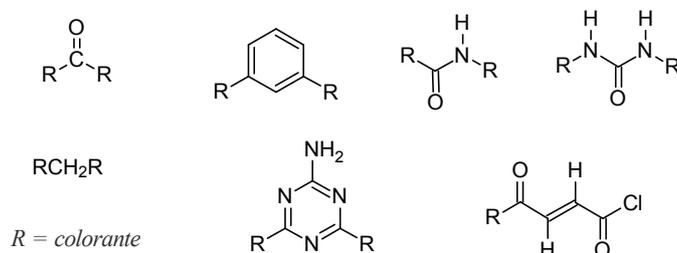


En este caso la 1,4-fenilendiamina no actúa como generador de la sal de diazonio, es una molécula extensora: representa la letra X en los bis-diazo del grupo 4.

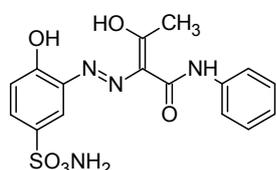
El término *azoico* se reserva en la clasificación tintórea, para los colorantes azo producidos sobre la fibra. Es por ello que para identificar este grupo químico, en ocasiones se usa indistintamente la denominación *colorante azo* o *azoico*, por ejemplo bis-azo o bis-azoico, poli-azo o poli-azoico.

Los colorantes poliazoicos, en su mayoría sustantivos para fibras celulósicas, están divididos en grupos con el mismo criterio que para los bis-azoicos. Debido a la acumulación de grupos azo predominan los colores verdes, azules y negros en contraste con los mono- y bis-azo que exhiben amarillos, naranjas y rojos.

A veces se combinan dos cromóforos por ejemplo uno amarillo y otro azul separados por un *grupo bloqueador* de la conjugación (grupo aislante: grupo X) y el color que resulta es la combinación de los cromóforos presentes, en este caso verde. Tales grupos aislantes o bloqueadores son metileno, éter, amido, urea, fenilo sustituidos en meta, entre otros. Actúan a veces como sustituyentes auxiliares y se utilizan para fijar el colorante a la fibra como en el caso de los colorantes reactivos (Sección 2.14). En la figura se ilustra los grupos aislantes más frecuentes.

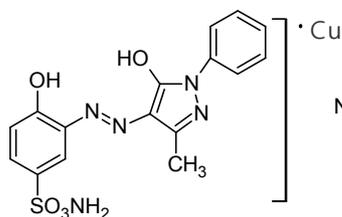


La estructura parcial azo existe en casi todos los grupos tintóreos. Los más importantes son los *directos ácidos* que presentan prácticamente todos los colores, del amarillo al negro. Los amarillos ácidos conforman a su vez, el grupo de mayor producción mundial de colorantes y comprenden principalmente los mono-azo que utilizan como sustrato de acoplamiento moléculas con grupos metilenos activos: núcleos de pirazolonas (Tartrazina) y arilidas del ácido acetoacético como en el Amarillo Irgalan DRL (CI Acid Yellow 151, 13906). Para el año 1975, el mercado americano de estos dos colorantes fue del orden de 1 y 3 millones de dólares, respectivamente.

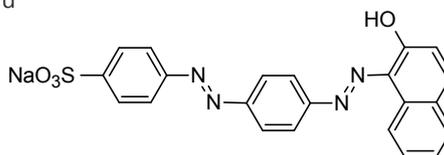


Amarillo Irgalan DRL
(CI Acid Yellow 151, 13906)

Los rojos ácidos siguen en importancia y para estos colorantes la sal de diazonio viene acoplada con derivados de naftoles o naftilaminas, mientras que los naranja ácidos tienen como sustrato de acoplamiento tanto pirazolonas como naftoles o naftilaminas. En éstos se encuentran mono- y bis-azocompuestos. Los indicados en la figura son los de mayor consumo.

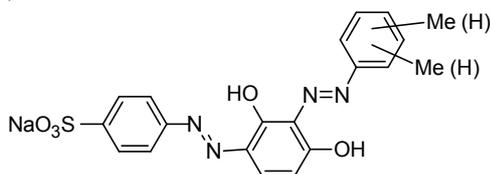


Naranja Irgalan 2RL
(CI Acid Orange 60, 18732)



Rojo Erionilo B
(CI Acid Red 151, 26900)

Marrón Resorcina
(CI Acid Orange 24, 20170)

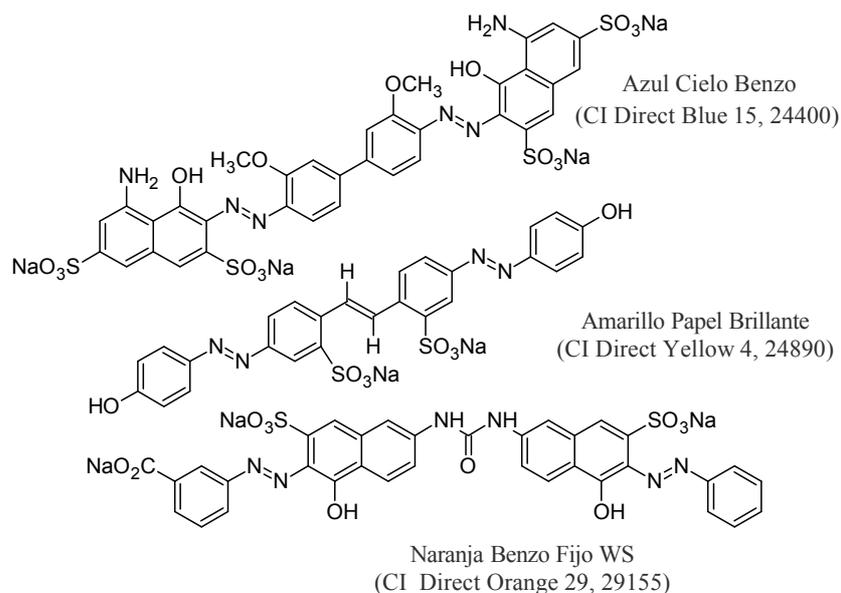


(proviene de una mezcla de toluidina y xilidinas)

El resto de los tonos en los colorantes azo ácidos son comercialmente menos importantes (la elaboración de ciertos colores: violetas y verdes,

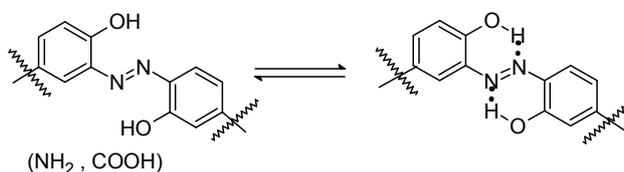
depende fundamentalmente de la moda). Sin embargo, la producción anual de los azo directos (sustantivos) azules cuadruplica a menudo, aquella de los azules ácidos.

Debe entenderse que la mayoría los colorantes azules ácidos son del tipo quinónico y trifenilmetano, mientras que los sustantivos azules son del tipo bis-, tri- y poli-azo compuestos, cuya estructura aproximadamente lineal se intercala bien en la fibra a teñir. En éstos la conjugación de los cromóforos puede estar interrumpida en más de una posición por grupos aislantes como urea, derivados de estilbena y derivados de bifenilo que, por razones estéricas, actúan como bloqueadores de la conjugación. Es el caso de los colorantes directos Amarillo Papel Brillante, Azul Cielo Benzo y Naranja Benzo Fijo WS (CI Direct Yellow 4, 24890; CI Direct Blue 15, 24400; y CI Direct Orange 29, 29155, respectivamente).



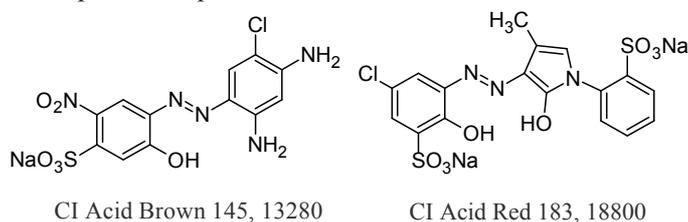
2.4.2. Complejos metálicos de colorantes azo

Los colorantes que pueden formar quelatos con metales se conocen como *metalizables*. De éstos hay dos tipos: a) *Mordentados* si el quelato se forma durante el proceso de teñido y b) *Premetalizados* si el metal forma el quelato con el colorante antes de su aplicación. Los más abundantes pertenecen a la familia de los mono-azo y como hecho estructural común poseen grupos OH, NH₂, CO₂H en las posiciones *orto* al grupo azo.



La presencia de grupos ionizables inducen la formación de quelatos internos en la molécula del colorante, pero su permanencia depende de la acidez del medio, y durante el teñido se observan cambios de color, por lo cual actúan como indicadores. El color se estabilizará una vez que se formen los quelatos con los iones metálicos.

Los complejos metálicos fueron introducidos en 1919 por BASF, ICI y Geigy y estaban constituidos casi exclusivamente de Cr-III. La estructura típica del colorante empleado presenta grupos OH y NH₂ en posiciones *orto* al grupo azo, capaces de formar los quelatos que une el metal con el grupo azo y esos sustituyentes, por ejemplo en el Acid Brown 145 y Acid Red 183. Para ser aplicados al tejido es necesario un grupo solubilizante en las estructuras de los colorantes y el sustituyente sulfonato cumple ese requisito.

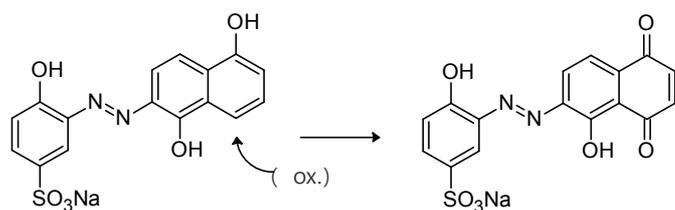


Los complejos pueden ser 1:1 ó 2:1 (relación molécula de colorante o ligando, a metal). El cromo se usa principalmente en los colorantes mordentados para lana. El cobalto, se emplea en colorantes premetalizado para lana y nylon. El cobre (II) se usa en ambos tipos de colorantes metalizables destinados al teñido del algodón. En los complejos de cobre y otros complejos 1:1 hay una molécula de solvente, por ejemplo agua, que actúa como ligando monodentado y el resto de las posiciones están unidas a átomos del colorante. En los complejos 2:1 intervienen dos moles de colorante tridentado que ocupan las seis posiciones (ver más adelante).

Durante el teñido con colorantes mordentados el metal bajo forma de sal soluble, puede incorporarse por impregnación de la fibra antes de suministrar el colorante (proceso cromo-mordiente o *chrome-bottom*) o viceversa: proceso *after-chroming*, en el cual el colorante se suministra antes de impregnar la fibra). También se conoce el proceso *metachrome*, en este el

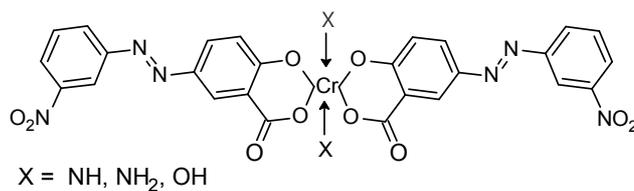
colorante y la sal del metal se incorporan a la fibra simultáneamente. Con el último no se logran generalmente, los tonos azules, violetas y verdes.

En el proceso *after-chroming* se forman complejos del tipo 2:1 y en algunos casos los colorantes ya aplicados a la fibra se oxidan antes de introducir el metal. Estos pueden considerarse colorantes VAT mordentados, por ejemplo el Negro Diamante PV (CI Mordant Black 9, 16500) forma una naftoquinona por oxidación del naftol sin alterar el ligando original tridentado.



Negro Diamante PV
(CI Mordant Black 9, 16500)

En los complejos metálicos los átomos que sirven de anclaje al metal deben ser ricos en electrones tales como oxígeno, nitrógeno, etc. En el caso del Negro Diamante PV uno de los átomos de nitrógeno del grupo diazo cumple esa función, mientras que en el colorante Amarillo de Alizarina GG* (CI Mordant Yellow 1, 14025) son los átomos de oxígeno de los sustituyentes de cada molécula de colorante, diferentes a los grupos diazo, unidos al metal, el resto de las posiciones de coordinación (dos) están ocupadas por grupos polares de la fibra: =NH, -NH₂, -OH, con lo cual se fija el colorante a la fibra. Se ilustra el colorante (dos moléculas) acoplado con el metal y las moléculas de fibra X.

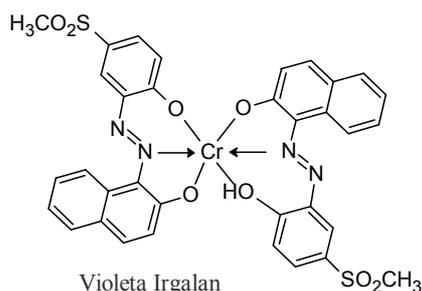


X = NH, NH₂, OH

Amarillo Alizarina GG
(CI Mordant Yellow 1, 14025)

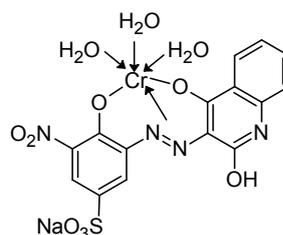
(*) Aunque se asocia el término Alizarina con la antraquinona, por razones industriales el colorante Amarillo Alizarina GG pertenece al grupo de los colorantes diazo.

En los colorantes premetalizados conocidos como *neolan* (CIBA) o *palatinados* (BASF) se encuentran ambos tipos de complejos 1:1 y 2:1, por ejemplo, el Rojo Fijo Palatino BEN (CI Acid Red 214, 19355) y el Violeta Irgalan (CI Acid Violet 78, 12205), respectivamente. También se encuentran en el mercado complejos mixtos: dos colorantes diferentes unidos por un mismo metal.



Violeta Irgalan
(CI Acid Violet 78, 12205*)

(*) Es el nombre de cada unidad de colorante azo. El complejo de cromo (ilustrado) se conoce como Irgaland Brown Violet DL.



Rojo Palatino Fijo BEN
(CI Acid Red 214, 19355 *)

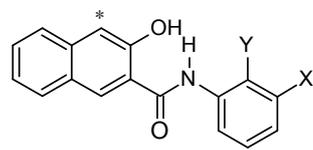
(*) Para el colorante no acomplejado con cromo.

La mayoría de los colorantes metalizados no penetran bien en la fibra a bajas temperaturas lo cual limita la estabilidad del color al lavado y restregado, pero el calentamiento debilita la fibra. Para aumentar la difusión del colorante en la fibra manteniendo la temperatura regulada, se emplean emulsificantes como polialquilfosfatos, alcoholes polietoxilados y otros. Los complejos 1:1 requieren de baños ácidos (pH 1,8-2), pero a esos valores de acidez la fibra sufre degradaciones, mientras que en los complejos 1:2 puede trabajarse en caliente. En los años 80-90, la compañía CIBA propuso el uso de ligandos incoloros de hexafluorosilicatos que reducen al mínimo el daño a la fibra en condiciones cercanas a la neutralidad.

2.4.3. Colorantes azoicos

Forman parte de los colorantes *sobre fibra* o *al hielo*. Son compuestos azo insolubles que se forman sobre la fibra a partir de sustratos impregnados en ella. Tales sustratos reaccionan con el componente sal de diazonio añadido. Se conocen por ello también como *Developing Dyes* (colorantes desarrollados), *colorantes al Naftol AS*, *Rapid Fast Dyes* y *Rapidogen Dyes*. Estos colorantes se suplen al mercado, en dos fases separadas: el acoplante azoico (*azoic coupling component*) o sustrato y la sal de diazonio (*azoic diazo component*) conocido también como *Fast Color Salts*. Éstas se suministran como sales dobles estabilizadas, de las aminas diazotadas.

El acoplante recibe el nombre genérico de Naftol AS, (de ahí que los colorantes azoicos se conozcan como colorantes al Naftol, aunque se trate de otras estructuras químicas diferentes a los derivados del naftol, como las que se indican en la figura a continuación. Entre los acoplantes azoicos más empleados están los derivados del ácido 3-hidroxi-2-naftoico y entre los componentes diazonio son derivados de anilina y de bencidina, sin grupos ionizables (OH, COOH, NH₂) en los anillos bencénicos. El acoplamiento ocurre principalmente en las posiciones marcadas con un asterisco.

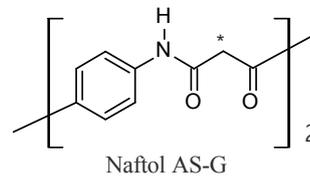


Y = X = H Naftol AS

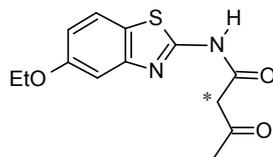
Y = H, X = NO₂ Naftol As-SB

Y = Me, X = H Naftol AS-D

Y = OMe, X = H Naftol AsOL

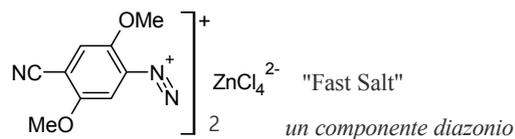


Naftol AS-G



Acoplantes azoicos. Sustratos más comunes

(*) sitio de acoplamiento principal



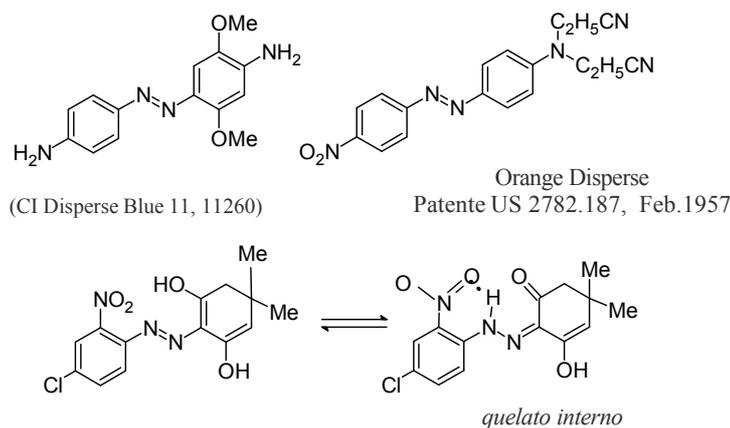
ZnCl₄²⁻ "Fast Salt"

un componente diazonio

2.4.4. Colorantes dispersos azo

Tienen muy baja solubilidad en agua y son apropiados para fibras hidrofóbicas. De los colorantes dispersos, los azo constituyen casi la mitad de la producción, siendo las antraquinonas el otro grupo químico importante de esta clasificación tintórea. Se los utiliza para poliésteres, acetato de celulosa y nylon, porque cubren bien los defectos causados por la tejedura no uniforme, conocido como *efecto barré* (barras o listas en los tejidos). Las estructuras químicas son derivadas de aminoazobenceno con grupos OMe, alquilo, CN, NO₂ o Cl, en posiciones *para* a la función diazo. Si hay grupos

NO_2 , CN, en *orto* al diazo los colorantes son muy estables a la luz, gracias a la formación de quelatos internos. Los grupos N- β -cianoetilo inducen la estabilidad a la luz y a la sublimación.



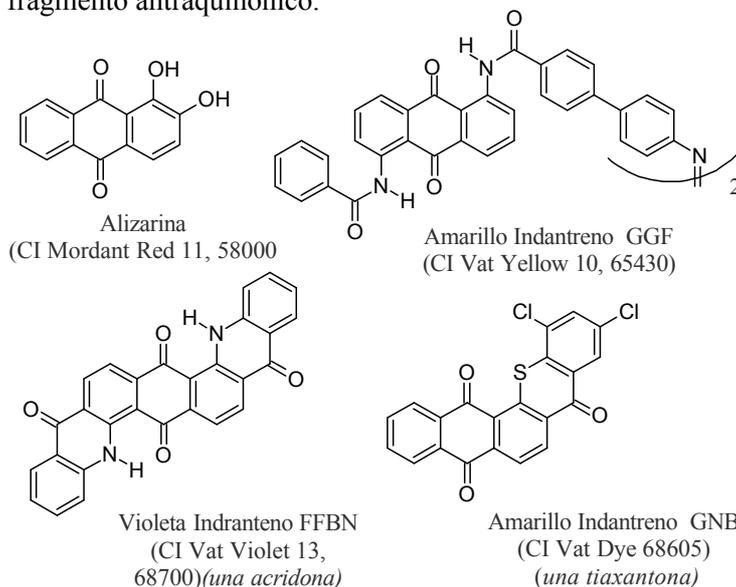
2.5. Colorantes antraquinónicos

Los primeros productos naturales usados para teñir pertenecen a este grupo y como prototipo se tiene el Rojo de Alizarina (o simplemente Alizarina) que se aísla de la rubia (*Rubia tinctorum*), planta utilizada para teñir objetos desde hace más de 2000 años. La característica estructural común es la presencia de uno o más grupos cetónicos asociados a un sistema conjugado que a su vez, presenta sustituyentes en conjugación con los grupos carbonilo, como hidroxilo y/o amino, además de halógenos, azufre, etc.

La antraquinona misma es el compuesto patrón, absorbe a 327 nm por lo cual presenta un ligero color amarillo y no sirve como colorante. Sustituyentes como los mencionados, actúan como auxócromos aumentando la longitud de onda de la absorción y desplazando del color hacia el rojo y el púrpura. Puede generalizarse que, a mayor número de sustituyentes polares en los anillos, mayor es el desplazamiento. Sin embargo, los cambios en longitud de onda producidos por sustituyentes individuales no son aditivos en aquellas moléculas que posean varios auxócromos, gracias a la conjugación que se origina entre ellos.

Las antraquinonas sencillas pueden ser empleadas como colorantes o servir de material de partida para la síntesis de moléculas cromogénicas más complejas, bien sea por repetición de anillos antraquinónicos, en el caso de las quinonas policondensadas como la Violantrona (ver Sección 2.5.4.4), o en la formación de colorantes mixtos, por ejemplo cuando están conjugadas con sales de diazonio: Amarillo Indantreno GGF (CI VAT Brilliant Yellow 10, 65430). Dentro de este grupo también se encuentran estructuras que

presentan anillos heterocíclicos como acridonas, tiaxantonas... , conjugados con el fragmento antraquinónico.

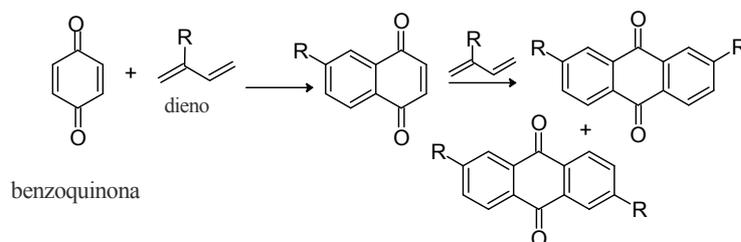


En la síntesis de estos colorantes deben considerarse dos etapas: la formación del sistema antraquinónico y la introducción de los sustituyentes. Para la primera se emplean dos rutas principales de las cuales la más generalizada es la síntesis de Friedel-Craft sobre un sistema aromático con el anhídrido ftálico (ecuación 1) y le sigue en importancia la *ruta del dieno* que implica una adición Diels-Alder de derivados de butadieno y benzoquinona (ecuación 2). Una de las limitantes del último proceso es la tendencia a polimerizarse que tienen los dienos.

ec. 1. Friedel-Craft

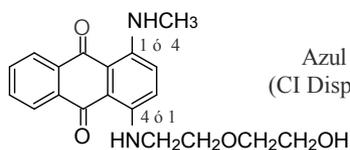


ec. 2. Diels-Alder



La introducción de los sustituyentes, que puede llevarse a cabo antes o después de generar el núcleo antraquinónico, permite lograr una variedad de sistemas cromogénicos a través de las diferentes combinaciones cromóforo-auxóchromos, contar con grupos auxiliares para las diversas aplicaciones de los colorantes y utilizar las monoantraquinonas como intermediarios en la fabricación de poliantraquinonas y de colorantes mixtos.

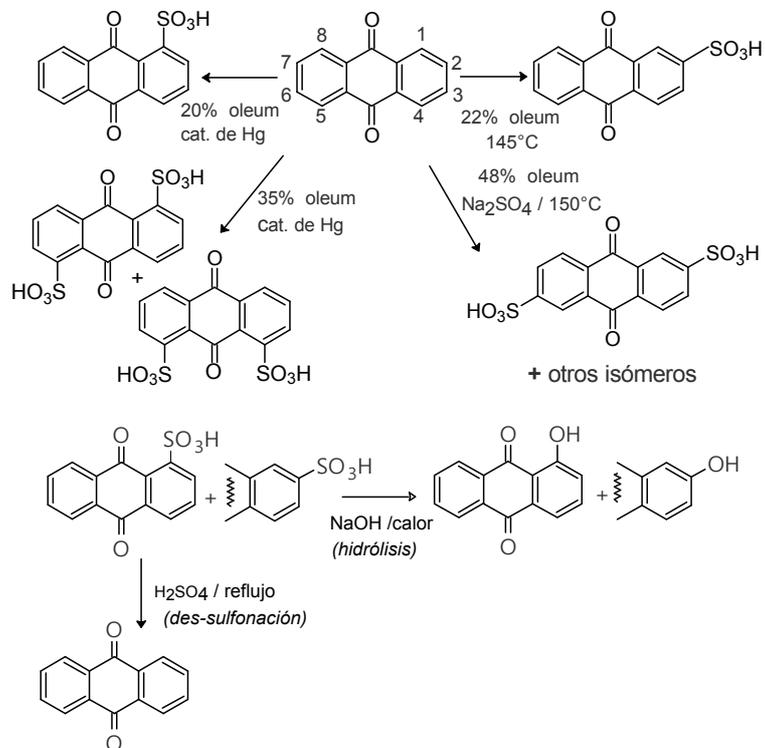
Hay una variedad considerable de antraquinonas que presentan grupos amino en C-1 y C-4, especialmente aquellas asociadas a colorantes dispersos con los tonos: azul, verde y violeta. La introducción del grupo amino en el núcleo antraquinónico se logra por sustitución de grupos lábiles (NO_2 , Cl, etc.) por NH_2 . Las aminoantraquinonas que se obtienen por reducción de nitroantraquinonas, tienden a cambios irreversibles del color y como otras antraquinonas, tienen poca resistencia a la sublimación, por lo cual el color se va perdiendo por exposición del tejido al aire. Este efecto puede aminorarse si se introduce sobre el grupo NH_2 una cadena polifuncional como $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, como en el caso del Azul Fijo Cellitone FW (CI Disperse Blue 34, 61510), o simplemente un grupo metilo, etc. Los derivados 4-hidroxi-2X-antraquinónicos (siendo X= OR, O_2SR , CN, NO, etc.) son más resistentes a la decoloración.



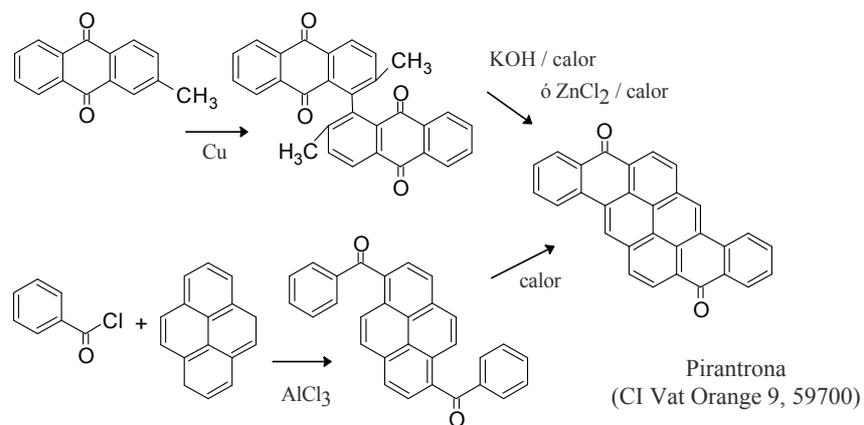
Azul Fijo Cellitone FW
(CI Disperse Blue 34, 61510)

Los derivados de ácidos antraquinosulfónicos se utilizan para introducir nuevos grupos en el anillo antraquinónico, mediante reacciones del tipo Friedel Craft. Téngase en cuenta que la antraquinona misma es poco reactiva hacia la sulfonación (es decir a la introducción del grupo SO_3H); sin embargo, bajo ciertas condiciones puede obtenerse los ácidos antraquino-mono y -disulfónicos como productos principales, según se ilustra en el esquema a continuación. El grupo SO_3H es empleado como auxiliar para promover la solubilidad en agua de los colorantes.

El grupo SO_3H se hidroliza por calentamiento con álcali y forma las hidroxiantraquinonas, que corresponden a las estructuras típicas de los colorantes mordentados. Los ácidos antraquinosulfónicos, como otros ácidos sulfónicos aromáticos, se des-sulfonan por calentamiento con exceso de ácido sulfúrico (las sulfonaciones son reacciones de equilibrio).



Las alquilantraquinonas se usan como material de partida para la preparación de policondensados a través de la oxidación (formación del ácido carboxílico correspondiente y condensación). Los policondensados también se generan por la dimerización de haloantraquinonas, catalizada con cobre, o a través de una reacción de Friedel-Craft, como se ilustra para la síntesis de la Pirantrona (CI Vat Orange 9, 59700).

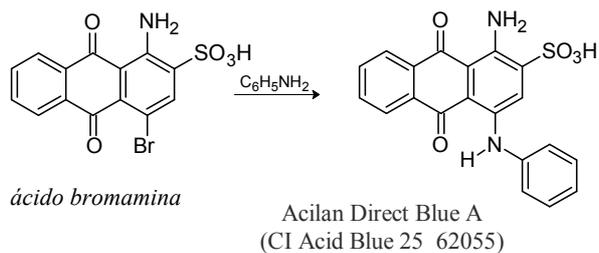


Las antraquinonas condensadas son casi exclusivamente empleadas como colorantes VAT, mientras que las sencillas o monoméricas se encuentran en el resto de los grupos tintóreos.

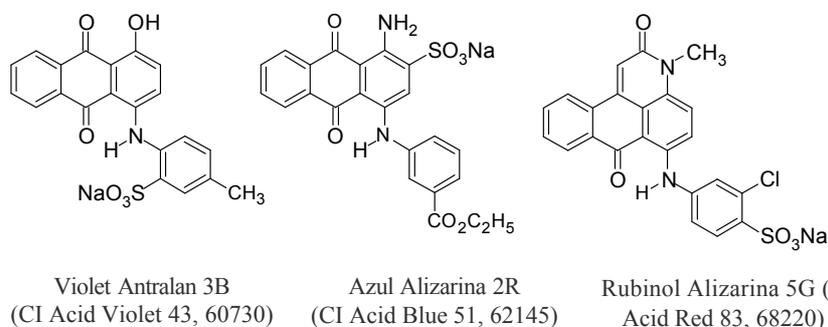
2.5.1. Colorantes antraquinónicos ácidos

Se logran con la introducción de un grupo sulfónico y los tonos que se obtienen son azules, violetas y verdes, no disponibles entre los colorantes azo y de otras familias químicas. Las estructuras más frecuentes son los ácidos sulfónicos de 1,4-diaminoantraquinonas, estables a la luz y al lavado, que se emplean para teñir lanas y sedas. Si ambos grupos amino son sustituidos por un núcleo aromático se logran tonalidades verdes, pero si un solo NH_2 se cambia por NH -Aromático o ambos grupos no están sustituidos el color predominante varía del azul al violeta. La introducción de un grupo alquilo o arilo sobre los nitrógenos aumenta la estabilidad al lavado y a la luz.

La sulfonación que se produce por calentamiento con oleum o ácido sulfúrico concentrado, puede tener lugar sobre el núcleo antraquinónico mismo, como en el Azul Alizarina 2R, (CI 62145) o en el sustituyente arilamino en la etapa final de la síntesis como en el caso de Violeta Antralan 3B (CI 60730). Las antraquinonas sulfonadas pueden a su vez, ser intermediarios de otras aminoantraquinonas, es el caso de la "ácido bromamina" (ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico) y de otros ácidos sulfónicos de haloantraquinonas en las cuales el átomo de halógeno se sustituye por un grupo NH -aromático, como en el caso de la obtención de Acilan Direct Blue A.

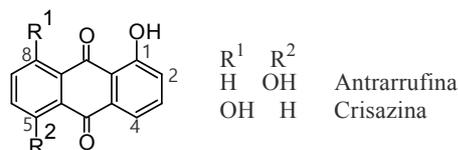


Las sulfonaciones adicionales aumentan la solubilidad; el brillo y la estabilidad se incrementan con sustituyentes en el fragmento anilina. Un grupo amino puede formar un sistema heterocíclico como en el caso de Rubinol Alizarina 5G: una *antrona*. Son empleados generalmente para el teñido de la lana.



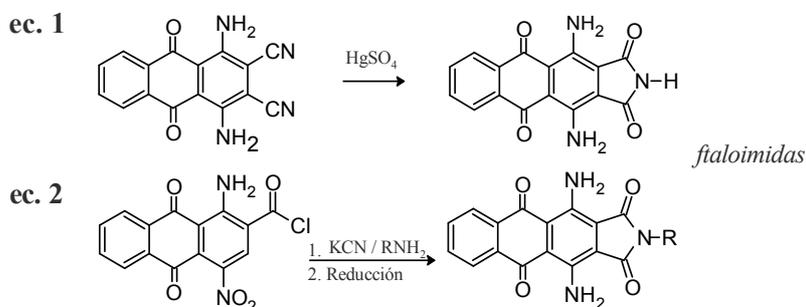
2.5.2. Colorantes antraquinónicos dispersos

Son representados por aminoantraquinonas y contienen sustituyentes alquilo, hidroxilo, arilo, etc. Su mayor uso comprende el teñido de fibras sintéticas principalmente en tintes azules. Las *antrarrufinas* y *crisazinas*, cuyas estructuras de los compuestos base (sin nitrógeno) se indican abajo, conforman una clase importante de colorantes antraquinónicos dispersos.



Los dinitro-derivados de ambas fueron usados por bastante tiempo a pesar de su baja estabilidad. Hay varios ejemplos que poseen grupos nitro en las posiciones 4, 5 y 8, consecuencia del proceso de síntesis. Tales grupos ayudan además a preparar la dispersión apropiada del colorante para teñir acetatos y poliésteres. Su estabilidad es mejorada a través de la reducción del grupo nitro a amino y de allí a la formación de derivados más estables como aquellos provenientes de la sustitución de un grupo nitro por arilaminas con sustituyentes de hidroxialquilo, o por la introducción de un grupo en C-2 como éter, tioéter, ciano, nitro, éster, etc. Las 1,4-diaminoantraquinonas sustituidas en las posiciones 2 y 3 por grupos ftaloimididas producen tonos turquesa muy apropiados para poliésteres.

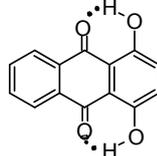
Los derivados ftaloimididas se sintetizan tratando con ácido sulfúrico los 2,3-diciano-1,4-diaminoantraquinonas (ecuación 1) o a partir del cloruro de 1-amino-4-nitro-2-antraquinocarboxilo por reacción con una amina primaria y KCN (ecuación 2). El grupo nitro en C-4 ayuda a la condensación y después de formado el anillo de ftaloimida puede ser reducido al grupo amino.



Dentro del grupo de los dispersos deben considerarse los colorantes transferidos cuya característica estructural es la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares que aumentan su volatilidad. Las amino- y las hidroxi-antraquinonas en las cuales el grupo NHR y/u OH ocupa las posiciones 1, 4, 5 y 8, son estructuras apropiadas para estos colorantes, por ejemplo el Azul Fijo Cellitone R-IG (CI Disperse Dye, 63295). La facilidad de sublimación también está asociada a un PM bajo y la Quinizarina presenta ambas características. Los derivados de Quinizarina (CI Pigment Violet 12, 58050) con grupos en C-2 y/o C-3 son más estables a la luz y producen un desplazamiento batocrómico en el color.



Azul Fijo Cellitone R-IG
(CI Disperse Dye, 63295)



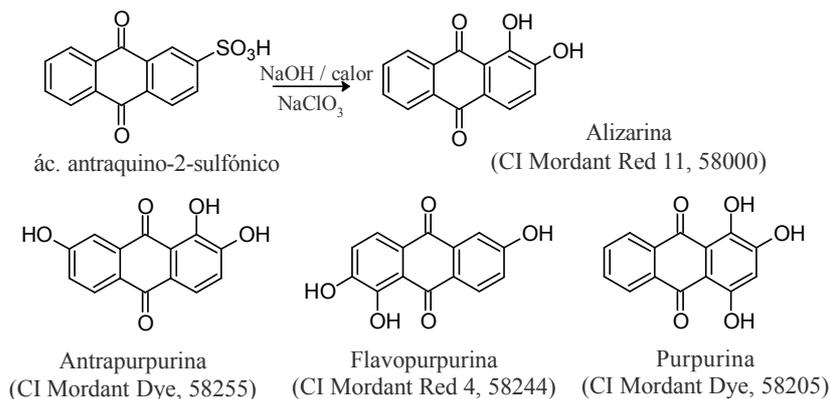
Quinizarina
(CI Pigment Violet 12, 58050)

2.5.3. Colorantes antraquinónicos mordentados

Son poco abundantes debido a su alto costo de fabricación. La Alizarina (que se conoce como CI Mordant Red 11) es el prototipo y por ello esta clase se la denomina a veces *colorantes de alizarina* y se caracterizan por poseer al menos un grupo OH en C-1, con tonalidades rojas. Aquellos con un número mayor de hidroxilo dan tonos azules.

La Alizarina natural obtenida por extracción del árbol de Rubia, ha dejado de ser productiva y la alizarina comercial se sintetiza calentando la sal sódica del ácido antraquino-2-sulfónico (o el ácido mismo) con solución de hidróxido de sodio y nitrato (o clorato) de sodio. El material sintético comer-

cial es una mezcla de Alizarina, Purpurina, Antrapurpurina y Flavopurpurina, los dos últimos provenientes de los ácidos contaminantes 2,4-, 2,7- y 2,6-antraquino-disulfónico, respectivamente, que se forman como productos colaterales de la síntesis del ácido antraquino-2-sulfónico.



El color de los mordentados de Alizarina varía con el metal quelante. Por ejemplo el Rojo Carmesí (Turkey Red) contiene aluminio, mientras que si el metal es magnesio se producen coloraciones violeta, con el bario, púrpura y con el mercurio, negro-violeta. Los mordentados negros más conocidos se obtienen condensando Purpurina con anilina, seguido por sulfonación, lo que aumenta la solubilidad en agua.

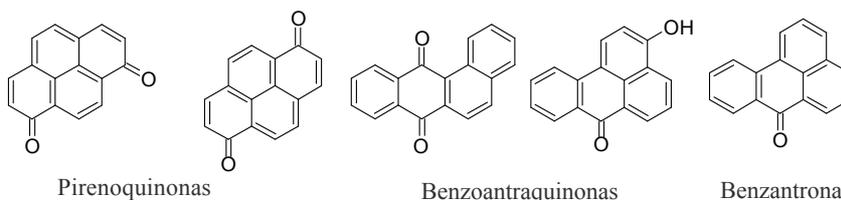
2.5.4. Colorantes antraquinónicos VAT

Tal vez el grupo más importante dentro de las antraquinonas son los colorantes VAT que como se indicara antes, se caracterizan por ser insolubles en agua en su forma coloreada pero forman leuco sales (no necesariamente incoloras, pero con colores menos intensos) por reducción de dos o más grupos C=O. Existe una gran variedad de tonos *fijos* es decir, estables: azules, verdes, marrones, kakis y negros, mientras que los amarillos, naranjas y rojos tienden a degenerar por exposición a la luz y por la acción de agentes blanqueadores.

En el mercado se encuentran tanto como sólidos o como pastas acuosas de su forma coloreada. Se reducen con hidrosulfito de sodio (Na₂S₂O₄)* en una solución fuertemente alcalina y en consecuencia, sólo las fibras que no poseen grupos ésteres o amido, como las celulósicas, pueden ser teñidas por este método, en presencia de un coloide protector

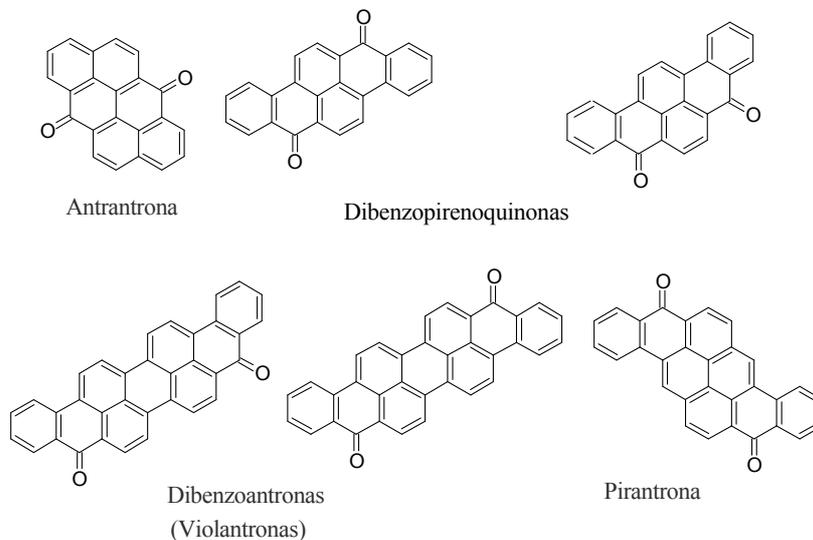
(*) El hidrosulfito de sodio es el nombre comercial del ditionito de sodio, un reductor potente.

Son generalmente antraquinonas condensadas de dos o más moléculas iguales o diferentes. Los más usuales representan la asociación de dos moléculas como las mostradas, que son a su vez, condensados de la antraquinona.

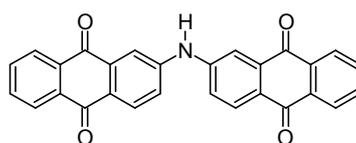


La Benzantrona misma es usada como intermediario para colorantes antraquinónicos condensados, no tiene un color intenso (es amarillo claro o verde marrón, dependiendo de la cristalización), es insoluble en agua y alcohol, y tiene pocas propiedades tintóreas. Es sustancia básica para colorantes como fluorescentes y es empleada en fotosensibilización y en la industria pirotécnica.

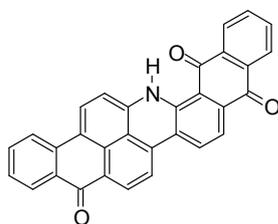
Como condensados de las estructuras anteriores hay un gran variedad. Las condensaciones aumentan el peso molecular y con ello la insolubilidad en agua y en solventes orgánicos, lo que dificulta la obtención de estos materiales puros. Para purificarlos se precipitan con ácido sulfúrico, seguido de vateado (reducción) y reoxidación. En algunos casos se cristalizan en solventes de alto punto de ebullición (fenol, cresoles, nitrobenzono, triclorobenceno, quinolina, etc.). Su gran estabilidad al calor los hace apropiados para colorear plásticos pues resisten sin cambio, la temperatura de moldeo. Su empleo como pigmentos ha sustituido en buena proporción su utilización como colorantes para textiles. Existen muchos grupos quinónicos asociados a los colorantes VAT y comprenden desde estructuras muy sencillas hasta altamente condensadas. En la figura se ilustran las estructuras más representativas, teniendo en cuenta que pueden también existir combinaciones de ellas.



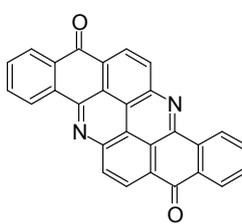
En estas estructuras se encuentran bis-antraquinonas no cíclicas, antraquinonas carbocíclicas y antraquinonas heterocíclicas, por ejemplo los derivados de aminoantraquinonas indicados a continuación. Los más importantes serán considerados de seguido y se califican como derivados de la Antrimida.



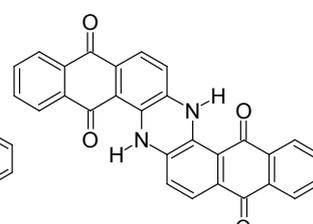
Antrimida



Benzoantronacridina

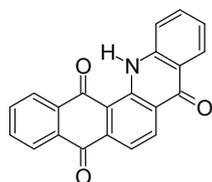


Flavantrona

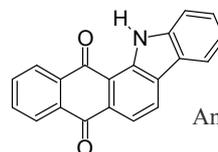


Indantrona

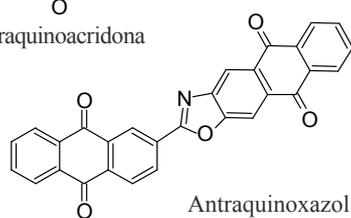
Pero los acoplamientos también pueden ocurrir entre antraquinonas y grupos químicos diferentes, como se ilustra.



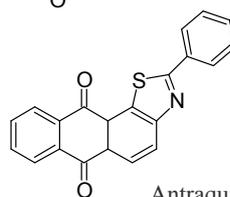
Antraquinoacridona



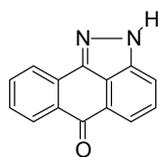
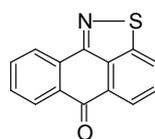
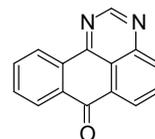
Antraquino carbazol



Antraquinoxazol

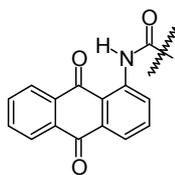


Antraquino tiazol

Antrapirazol
(Pirazoloantrona)Antraisotiazol
(Isotiazolantrona)Antrapirimidina
(Pirimidinantrona)

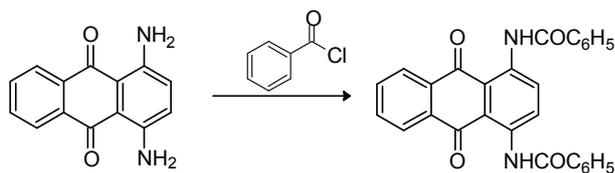
2.5.4.1. Acilaminoantraquinonas

El grupo acilamino (-NH-CO-) puede servir de enlace entre la antraquinona y otro cromóforo, tal es el caso del Amarillo Indantreno GGF (CI Vat Yellow 10, 65430) (fórmula en Sección 2.5), o del Marrón Helindon 3GN-LMB (CI Vat Dye, 66000) en el cual el grupo acilamino lo conforma una unidad de urea.

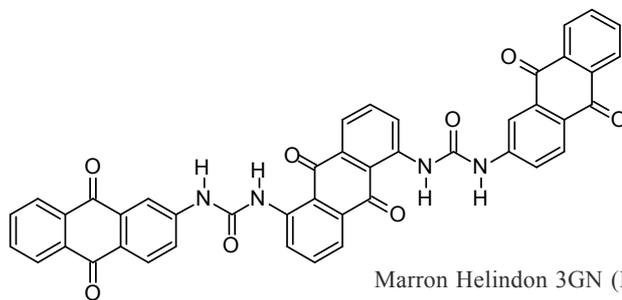


Acilaminoantraquinona

Son las más simples tanto en su estructura como en su síntesis, su vateado es sencillo y son resistentes a la luz y a los agentes químicos. Como ejemplo, el Rojo Indantreno 5GK (CI Vat Red 42, 61650) que se prepara comercialmente por benzoilación (cloruro de benzoilo-acetato de sodio, bajo reflujo de nitrobencono) de la 1,4-diaminoantraquinona.



Rojo Indranteno 5GK
(CI Vat Red 42, 61650)

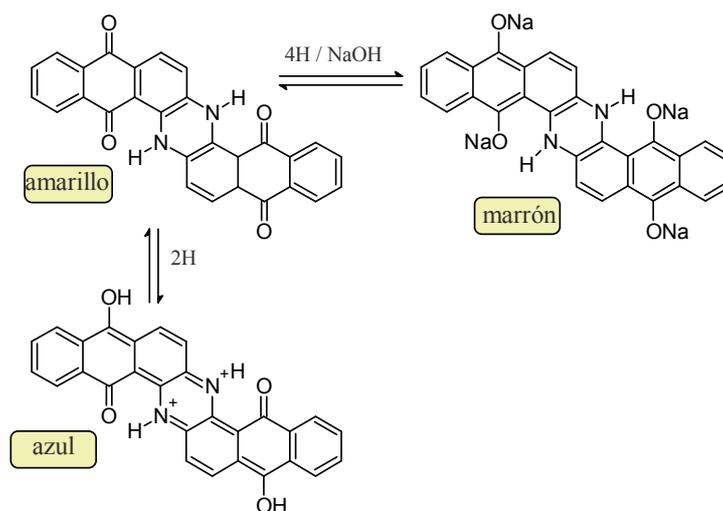


Marron Helindon 3GN (LMB)
(CI Vat Dy, 66000)

2.5.4.2. Indantronas

Contienen anillos heterocíclicos nitrogenados. La Indantrona misma (CI Vat Blue 4, Pigment Blue 60, 69800) fue sintetizada por primera vez en 1902, condensando dos unidades de 2-aminoantraquinona con KOH.

La Indantrona es soluble en H_2SO_4 100% y se reduce con hiposulfito de sodio. Dependiendo del grado de reducción, puede presentar diferente color. Si en la reducción sólo se adicionan dos átomos de hidrógeno el compuesto resultante es azul, llamado forma α (alfa) de la Indantrona en la cual gracias a los puentes de hidrógeno internos, se estabilizan estructuras de resonancia que preservan la conjugación a través de todo el sistema anular; se usa como colorante. Si se adicionan cuatro hidrógenos el compuesto resultante es marrón, menos estable, y en éste la formación de puentes de hidrógeno es menos factible.



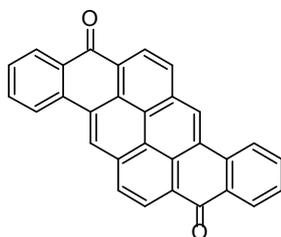
Indantrona: formas oxidada y reducida

Nótese que la N,N-dimetilindantrona solo origina durante el vateado, compuestos marrones por la imposibilidad de generar puentes de hidrógeno. Varios derivados de Indantrona, todos VAT azules, se obtienen por halogenación (Cl o Br) o sulfonación en una o varias posiciones de los anillos antraquinónicos. Estos compuestos presentan polimorfismo.

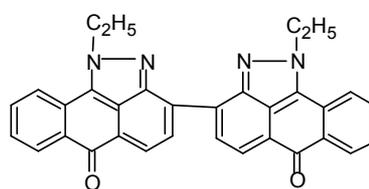
El producto colateral de la síntesis de la Indantrona es la Flavantrona (CI Vat Yellow 1, 70600), que presenta coloraciones amarillo-naranja en su estado oxidado y en las formas reducidas: azul, si la reducción se lleva a cabo con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en solución alcalina, y marrón si las condi-

ciones son más drásticas. La Flavantrona se utiliza como componente amarillo de sustancias cromógenas verdes y olivas, es fototrópico, es decir cambia de tono por exposición prolongada a la luz pero la coloración original puede restablecerse por contacto con el aire y lavado con jabón suave.

Los carbocíclicos análogos: las pirantronas (por ejemplo la Pirantrona misma, CI Vat Orange 9, 59700) presentan colores naranja brillante y rojo cereza. En sus formas leuco, son muy estables incluyendo a la acción de blanqueadores y lavados alcalinos.

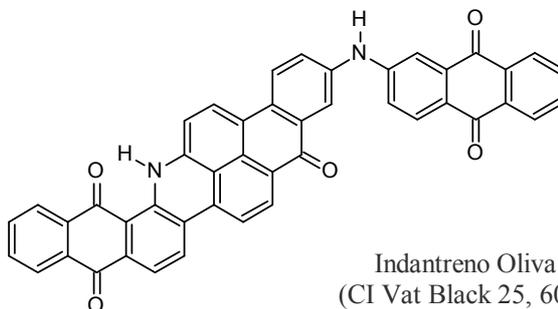


Pirantrona
(CI Vat Orange 9, 59700)



Indantreno Rubina R DLB
(CI Vat Red 13, 70320)

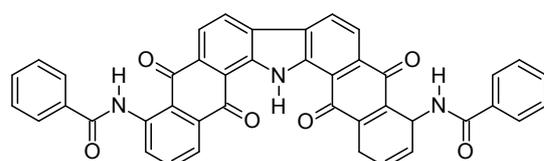
El nombre genérico “Indantreno” (*Indanthrene*) se asocia a colorantes VAT de gran estabilidad al calor y se lo utiliza independientemente de la estructura química. Así, se encuentran carbazoles, antrapirazoles, antracridonas, etc., ver por ejemplo los conocidos Indantreno Oliva T (CI Vat Black 25) que es un derivado de benzantronacrindinas, utilizado para los uniformes militares y el Indantreno Rubina R DLB (CI Vat Red 13 ó CI Pigment Red 195), una piraazoloantrona, emplada como pigmento de impresión para fibras celulósicas con buena estabilidad.



Indantreno Oliva T
(CI Vat Black 25, 60525)

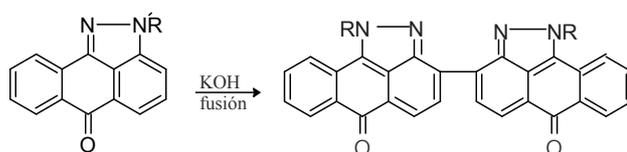
2.5.4.3. Otras antraquinonas heterocíclicas

Como otras antraquinonas heterocíclicas, las del tipo carbazol se consideran derivadas de antrimidas, las cuales por sí solas no son buenos colorantes, a diferencia de los carbazoles que presentan tonalidades naranja, oliva y marrón. Este último color corresponde a compuestos tri y policondensados. Un representante es el Naranja Indantreno 3G (CI Vat Orange 15), donde el átomo de nitrógeno de cada unidad ocupa la posición 1 de la antrimida. Se caracteriza por su solidez.



Indantreno Naranja 3G
(CI Vat Orange 15, 69025)

Entre los antrapirazoles los mejores colorantes están ejemplificados por compuestos diméricos, como el Amarillo de Pirazoloantrona GrE (CI Vat Dye 70315). Estos se sintetizan por fusión alcalina de las antrapirazolonas (pirazoloantronas) correspondientes. Son estables a los blanqueadores clorados y pero no a los álcalis debido a los hidrógenos ácidos sobre los átomos de nitrógeno. Si tales hidrógenos se sustituyen por un grupo alquilo el colorante resultante es estable a los álcalis como en el caso del Indantreno Rubina R DLB (CI Pigment Red 195).

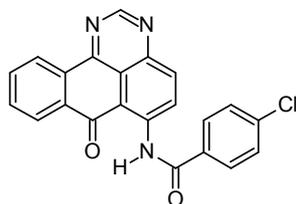


Pirazoloantrona

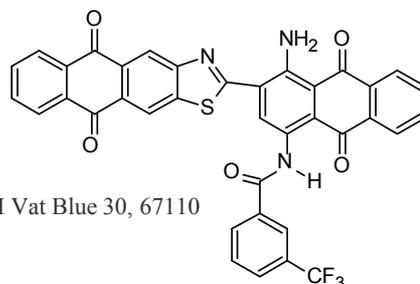
R = H Amarillo de Pirazoloantrona GrE
(CI Vat Dye 70315)
R = Etilo CI Vat Red 13
(CI Pigment Red 195 70320)

Las antrapirimidinas son amarillas y aunque poseen un solo grupo carbonilo pueden igualmente reducirse para generar estructuras dianiónicas análogas a las leuco sales, véase por ejemplo el Amarillo Indantreno 7GK (CI Vat Yellow 29, 68400).

Los antraquinotiazoles son representantes de los azules y amarillos, tienen la estructura semejante a los colorantes indigoides (ver más adelante), por ejemplo, Azul Vat 30 (CI Vat Blue 30, 67110).

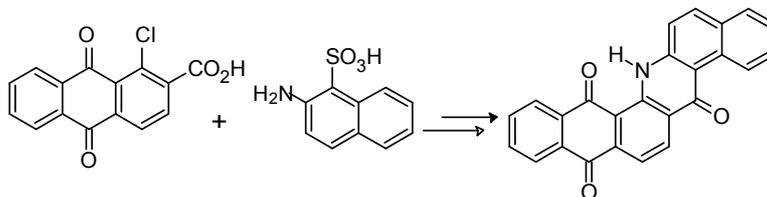


Amarillo Indantreno 7GK (CI
Vat Yellow 29, 68400)



CI Vat Blue 30, 67110

En los derivados de acridonas hay un amplio rango de colores: naranja, rojo, azul, marrón y kaki, forman buenas soluciones de vateado pero su afinidad por las fibras es pequeña. Hay unas cuantas estructuras relacionadas a este grupo, tanto simples como poliméricas. Una acridona simple, por ejemplo, el Rojo Indantreno RK (CI Vat Red 35, 68000) se forma por condensación del ácido 2-amino-1-naftalensulfónico con el ácido 1-cloro-2-antraquino-carboxílico, seguido por la des-sulfonación. Este es el método más generalizado para sintetizar estos colorantes.



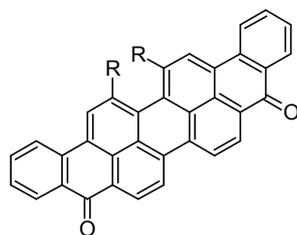
ác. 1-cloroantraquino-
carboxílico

ác. 2-aminonaftalen-
sulfónico (Ác. Tobias)

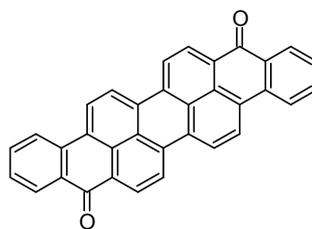
Rojo Indandreno RK (CI
Vat Red 35, 68000)

2.5.4.4. Antraquinonas carbocíclicas condensadas

La Benzantrona (benzoantraquinona, Sección 2.5.4.) es un colorante de pocas propiedades tintóreas, pero su dímero, producto de la fusión con álcali es azul oscuro de excelente estabilidad a la luz, al lavado y a blanqueadores clorados; se lo conoce como Dibenzantrona o Violantrona. *Violantrona* es el nombre genérico de un grupo de dibenzantronas casi siempre halogenadas, que exhiben colores azules y violetas. En general, tienden al violeta aquellas estructuras donde los grupos C=O están opuestos: Isoviolantrona (CI Vat Violet 10, 60000) y al azul las que presentan los grupos C=O del mismo lado de la molécula: Violantrona (CI Vat Blue 20, 59800). Cuando la Violantrona tiene dos OMe en las posiciones indicadas en la figura se produce un pigmento verde muy brillante y con excelente estabilidad al calor luz y bases: Caledon Jade Green (CI Vat Green 1, 59825).

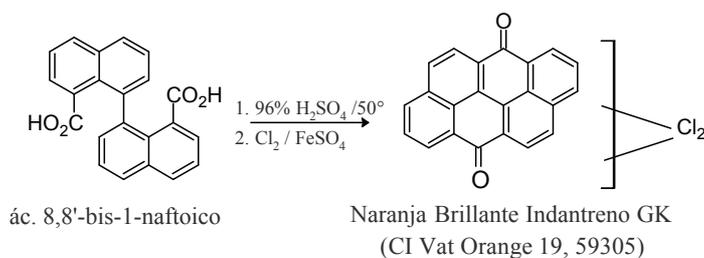
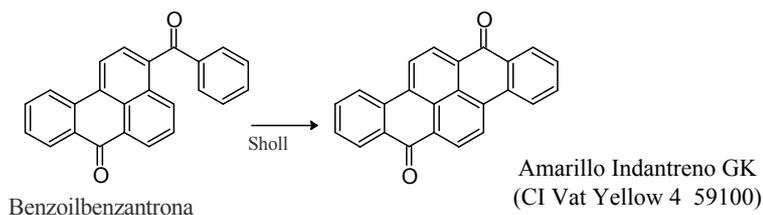


R = H Violantrona
(CI Vat Blue 20, 59800)
R = OMe Caledon Jade Green
(CI Vat Green 1, 59825)



Isoviolantrona
(CI Vat Violet10, 60000)

Por condensación interna de benzoilbenzantronas se producen dibenzopirenoquinonas de tonos amarillos, ej. Amarillo Indantreno GK (CI Vat Yellow 4, 59100) mientras que una ciclación del tipo Friedel-Craft del ácido 8,8'-bis-1-naftoico producen los colorantes isoméricos conocidos como antrantronas como lo es el Naranja Brillante Indantreno GK (CI Vat Orange 19, 59305) con dos átomos de cloro en su molécula.

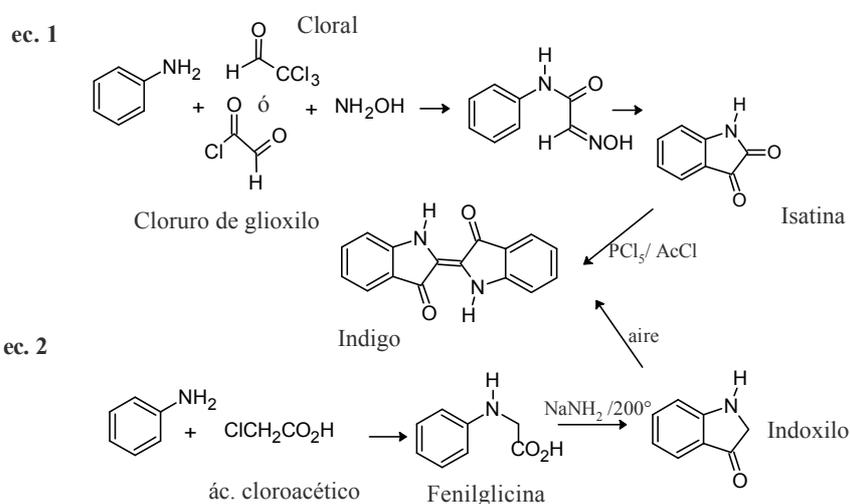


2.6. Colorantes indigoides

Son colorantes principalmente del tipo VAT que se caracterizan por presentar un sistema conjugado del tipo indólico. El prototipo es la Indigotina (índigo, añil, azul índigo). Las estructuras análogas en las cuales el átomo de nitrógeno se sustituye por uno de azufre se denominan “tioindigoides”.

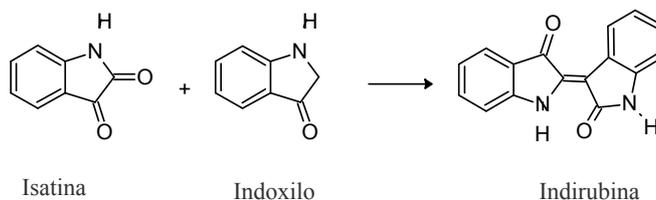
El añil se conoce desde tiempos remotos, es el dímero del indoxilo producido por hidrólisis enzimática de un glucósido: el indicano, extraído de ciertas

plantas como *Indigoifera Sumatra* e *Isatis tinctoria*. Estas plantas fueron fuentes económicas importantes de la India. La mayoría del producto comercial actual es sintético y el método de fabricación más difundido parte de la anilina que por reacción de Sandmeyer (1919) produce isatina como intermediario (ecuación 1), el cual dimeriza a Índigo (CI N° 73000). Desde entonces se han desarrollado varios métodos sintéticos adicionales. También a partir de anilina se obtiene indoxilo, previa formación de fenilglicina. El indoxilo se oxida a Índigo (ecuación 2).

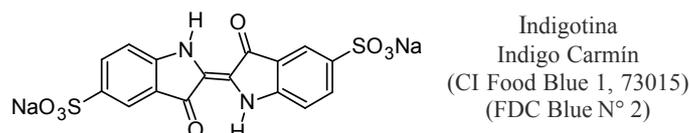


La primera ruta es de gran utilidad en la preparación de indigoides mixtos, pero no es apropiada si la amina de partida es una naftilamina.

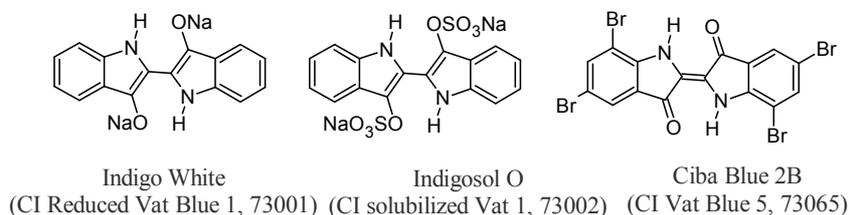
Cuando la isatina condensa con el indoxilo se forma Indirubina, un isómero del Índigo. La Indirubina representa un producto colateral en la síntesis del Índigo cuando las condiciones de reducción de la isatina no son controladas adecuadamente. La Indirubina (CI 75790) también es un colorante pero no puede usarse en baños de vateado pues el medio alcalino destruye el enlace amido.



El Índigo se conoce como como *Indigotina*, *Índigo Carmín* cuando se introducen grupos sulfónicos para ayudar la solubilización. La Indigotina (CI Food Blue 1) es un colorante alimentario y en esta aplicación se conoce como FDC Blue N° 2.



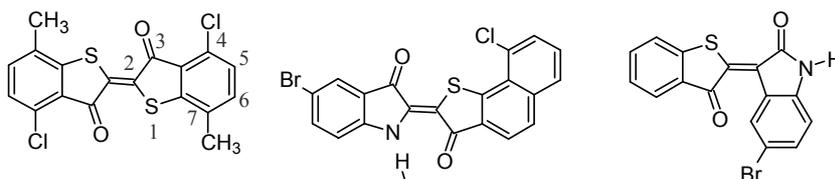
El Índigo se reduce fácilmente con hidrosulfito de sodio bajo condiciones alcalinas muy suaves lo que produce un colorante VAT bastante estable (una forma leuco), destinado a teñir algodón por vateado que se conoce como Indigo White (CI Reduced Vat Blue 1, 73001). El color se desarrolla sobre la fibra en frío con ácido nitroso. Para teñidos de lana, la forma leuco se estabiliza como ésteres de ácido sulfúrico y se conoce como CI Solubilized Vat Blue 1, 73002. Son *indigosoles*, (ver más adelante). El derivado más importante del Índigo es el tetrabromado: Ciba Blue 2B, (CI Vat Blue 5, 73065), por su versatilidad de uso en diferentes métodos de teñido para fibras naturales y sintéticas.



El Índigo presenta el color azul típico a valores de pH por debajo de 11,4 pero a pH 13 el índigo es amarillo. Tiene múltiples aplicaciones además de ser usado en textiles y alimentos: las soluciones de Índigo son indicadores redox, usados en la detección de ozono, en prácticas médicas y otros.

Entre los sustituyentes más frecuentes de los indigoides se encuentran bromo (Ciba Blue 2B) y cloro. Su presencia produce colores más brillantes y con mejores características de vateado que los análogos no halogenados. El uso principal de los indigoides es en el teñido del algodón para ropa de trabajo ("jean") y de las lanas en tintes oscuros como el de los uniformes militares.

Los indigoides y tioindigoides también son utilizados como sustancias cromógenas para plásticos, tal es el Rojo Helidon LMB (CI Pigment Red 198, 73390), que fue desarrollado originalmente como pigmento VAT para textiles. Los tioindigoides producen colores amarillos, rojos y violetas; son en general, más resistentes a la luz que los indigoides. En estas moléculas los sustituyentes en la posición 5 viran el color hacia el azul y en la posición 6 hacia el amarillo.



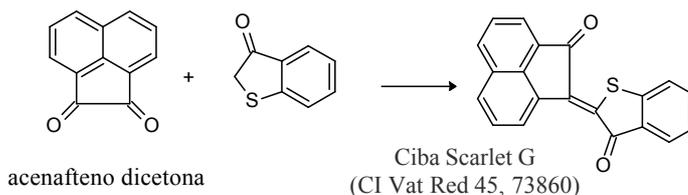
Rojo Helidon LMB
(CI Pigment Red 198, 73390)

Negro Tinta Indantren
(CI Vat Black, 73670)

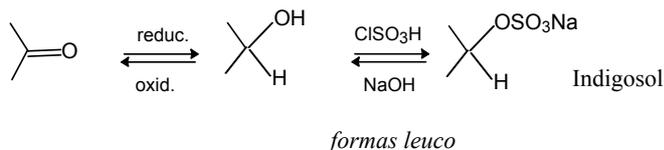
Escarlata Tioindigo R
(CI Vat Dye, 73635)

En los indigoides representados en la figura anterior hay derivados mixtos de indoxilo y tioindoxilo y pueden o no, estar halogenados. Los indigoides donde la unión de las dos unidades es 2,2', como en el Índigo o en el Rojo Helidon, se conocen como *simétricos*; si la unión ocurre en otras posiciones por ejemplo 2,3' como en Indirubina o en Escarlata Tioindigo R, se llaman *asimétricos*. Los derivados mixtos como el Negro Tinta Indantren, presentan tonos apagados, marrones, grises y negros.

Hay algunos ejemplos de indigoides misceláneos como el Ciba Scarlet G (CI Vat Red 45, 73860) colorante insoluble rojo muy claro que se obtiene por condensación del tioindoxilo con acenafteno dicetona.



Los *indigosoles* son las preparaciones solubles en agua de los indigoides y se trata de las sales sódicas (o potásicas) de los ésteres sulfúricos de la forma reducida (leuco).



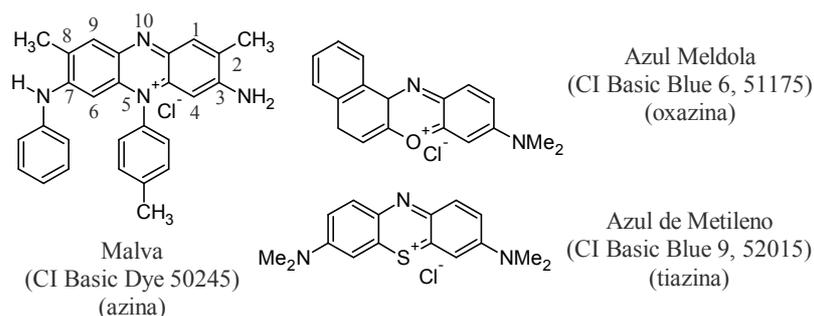
Los indigosoles se conocen con varios nombres comerciales: “Algosol”, “Soledon”, “Anthrasol”, etc. Son bastante costosos y se emplean especialmente para la obtención de tintes pálidos en el teñido de la lana ya que se pueden aplicar en baños ligeramente ácidos, a diferencia del resto de los colorantes VAT. Para tintes oscuros se prefieren otros colorantes más económicos.

2.7. Colorantes azinas

El cromóforo de este grupo es un anillo heterocíclico nitrogenado conjugado. Se incluyen en esta clasificación las *oxazinas* y las *tiazinas*. Malva, el primer colorante sintético, pertenece a este grupo. Las indantronas (Sección 2.5.4.2.) pueden considerarse derivados quinónicos de azinas. Las azinas son conocidas también con el nombre genérico de *Safraninas*.

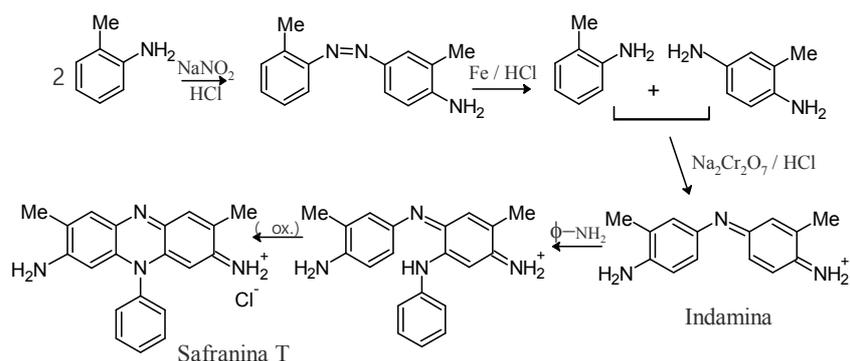
Los sustituyentes ocupan las posiciones 3 y 7 (otras posiciones adicionales pueden también estar sustituidas) y si éstos son grupos amino actúan como buenos auxócromos, lo contrario se observa si el sustituyente es un grupo alquilo, arilo, OH y OR. Aquellas estructuras que presentan 3-OH y 7-NR₃ actúan como colorantes mordentados.

El Azul Meldola, (CI Basic Blue 6, 51175), una oxazina que no contiene grupos OH, fue usado por mucho tiempo como colorante mordentado para algodón. El ejemplo típico de las tiazinas es el Azul de Metileno, que se emplea tanto como sal doble de cloruro de Zn o como cloruro simple, tiene múltiples aplicaciones entre ellas en medicina como inyectable para combatir la cianosis, como antiséptico tópico para mucosas, como indicador de óxido-reducción y para teñir preparaciones biológicas; no es muy estable y se descompone a temperaturas superiores a los 85°C.

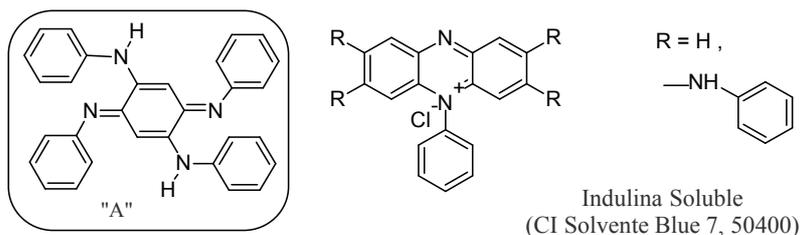


La Malva, (Mouve) fue obtenida por William Perkin (1858) mediante oxidación de una solución diluida de sulfato de anilina, con dicromato de potasio. Este descubrimiento accidental desencadenó las investigaciones sobre colorantes sintéticos.

Hay varios métodos para sintetizar el núcleo de las azinas, por ejemplo las safraninas (diamino-N-fenilazinas) que son las más importantes, se preparan a partir de *o*-toluidina se acuerdo a la secuencia que se ilustra a continuación para la Safranina T, (CI Basic Red 2, 50240), un colorante biológico empleado extensamente en preparaciones histológicas.

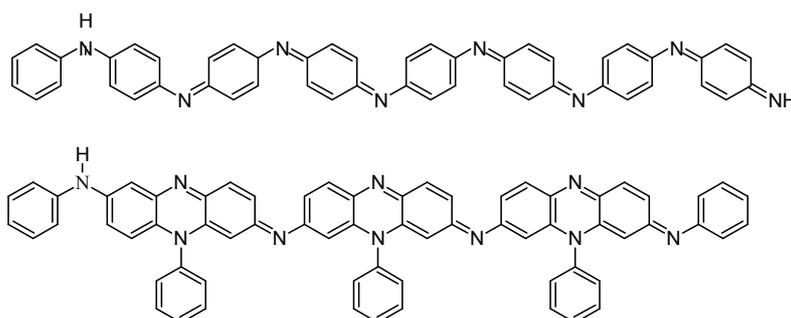


En el grupo de las azinas hay monómeros solos como la Safranina T, monómeros mezclados como las “Indulinas” y polímeros llamados “Nigrosinas”, Negro Anilina, etc. Las Indulinas son mezclas de azinas estructuralmente relacionadas que se obtienen al calentar 2,5-dianilino-N,N-2,5-ciclohexadieno-1,4-di-iliden-bisanilina (“A”) con anilina. También al calentar aminoazobenceno con anilina o anilina-HCl a 150-160°C se obtiene el *espíritu soluble de indulina* (Indulina Soluble, CI Solvent Blue 7, 50400), que es una mezcla de varias azinas.

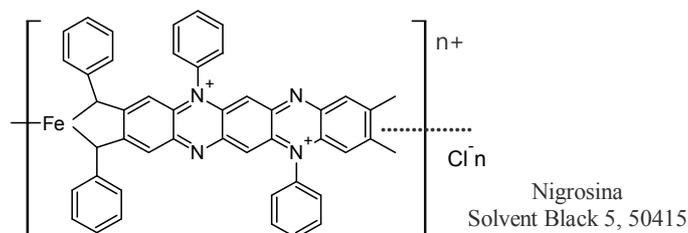


Las azinas son insolubles en hidrocarburos (benceno, tolueno, xilenos) pero solubles en alcoholes de bajo peso molecular. Se emplean para colorar plásticos transparentes en tonos azules muy oscuros con visos violetas. Absorben en la región del rojo y tienen poca o ninguna absorción en el infrarrojo. El producto sulfonado de la Indulina Soluble (CI Acid Blue 20, 50405) se emplea como colorante de papel y cuero.

El Negro Anilina, (Nigralina, CI Oxidation Base 1, 50440), es uno de los colorantes negros más frecuentemente empleados para teñir algodón, rayón y a veces seda, por su bajo costo y excelente fijeza. Su estructura corresponde a un polímero de fórmula $(C_6H_5N)_n$, $n=3-10$. A diferentes niveles de oxidación, actúan como colorantes VAT y los colores se intensifican a medida que aumenta el número de estructuras quinoideas. Aisladamente, la Esmeraldina ($n = 8$) tiene doble estructura quinoidea, la Nigralina misma ($n = 8$) triple estructura quinoidea y la Pernigranilina ($n = 8$) cuádruple estructura quinoidea. Cuando el polímero está totalmente oxidado tiende a tomar tonos verdes (la Pernigranilina es más “verde” que la Esmeraldina). En general son mezclas de polímeros de diferente grado de polimerización y condensación obtenidos por oxidación de anilina y toluidinas. Ejemplos nigralinas se ilustran a continuación



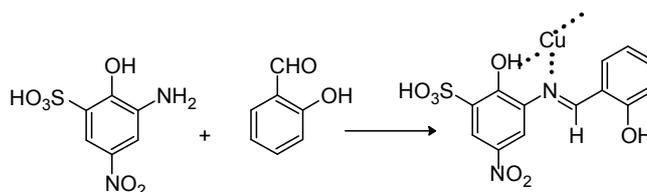
La sobre-oxidación hace que condensen más moléculas y se forman entonces las estructuras de las azinas, representadas en las Nigrosinas. Absorben en todo el rango de la luz visible incluyendo el infrarrojo cercano dando colores negros. Se utilizan para colorear plásticos fenólicos y son mezclas de las cuales pueden separarse por cromatografía, gran variedad de colores (amarillos, rojos, azules, violetas) que corresponden a diferentes grados de polimerización de la estructura base. Las Nigrosinas estabilizadas se presentan como quelatos, generalmente de hierro (más económico que manganeso, cobalto y cobre), y son estos quelatos los responsables de los colores negros. Se las conoce como CI Solvent Black 5, 50415.



Se expenden como soluciones alcohólicas conocidas como “espíritu de nigrosina” y como sólidos: “nigrosina base”, se utilizan en tintas, cremas de zapatos, madera, papel carbón, etc. Se sospecha que las Nigrosinas son carcinogénicas.

2.8. Azometinas

Son colorantes formados por complejos metálicos de Co, Cu y Ni de iminas *orto*-sustituidas con grupos OH. Se emplean para teñir nylon, algodón y seda. A veces el colorante se produce sobre el tejido pues se forman quelatos con los metales previamente incorporados a la fibra: es decir se emplean como colorantes mordentados y a veces como colorantes pre-metalizados en relación 1:1 y 2:1, ligando:metal. El CI Solvent Yellow 32 (amarillo brillante) no metalizado se usa como colorante para plástico, madera y tintas de impresión.



CI Solvent Yellow 32, 48045

2.9. Cianinas

El sistema conjugado de estos colorantes tiene la unidad estructural vinilo, CH=CH, el rango de su absorción espectral cubre desde el UV hasta el IR, aunque el nombre de *cianina* se relaciona al color ciano: verde-azul. De acuerdo al CI pertenecen a la categoría de *metino* y *polimetino*. Estos colorantes son en general de poca utilidad para textiles pero de gran importancia como sensitizadores fotográficos.

De acuerdo a los átomos: oxígeno o nitrógeno, neutros o cargados, que se encuentran al final del sistema polivinílico $-(CH=CH)_n-$ hay 3 grupos cromóforos principales:.

$N=CH-(CH=CH)_n-N$ grupo imidinio (*cianina*)

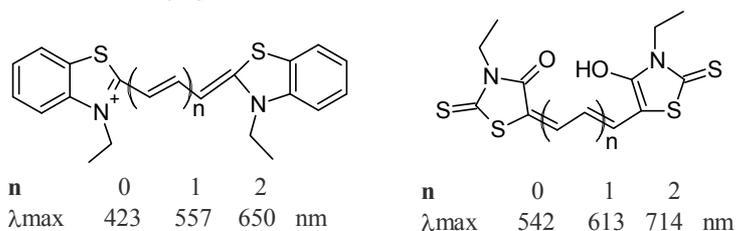
$O=CH-(CH=CH)_n-O$ grupo carbonilo-ion (*oxonol*)

$N-(CH=CH)_n-C=O$ grupo amida dipolar (*merocianina*)

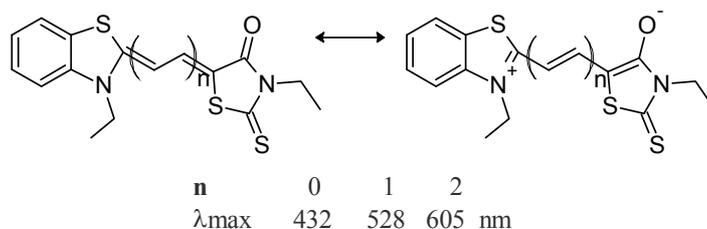
Los CH que forman parte de los heterociclos que generalmente son los terminales del sistema polivinílico, no se cuentan como parte del grupo polivinílico. Los átomos de nitrógeno doblemente enlazados (aza: $-N=$) que remplazan uno o más metinos, en la cadena polivinílica, también se cuentan como grupos metino ya que están directamente involucrados en el sistema conjugado.

Los átomos terminales pueden formar parte de otro sistema cromofórico y éste incluye heterociclos como tiazoles, piridinas, benzotiazoles, benzoxazoles, rodaminas (xantenos derivados de alquilaminofenoles), malonitrilo, etc. De éstos pueden considerarse dos grupos: aquellos dadores de electrones que aumentan la densidad electrónica y el carácter poliénico del cromóforo, por lo cual éste absorbe a menores longitudes de onda y aquellos atractores de electrones que se comportan de manera contraria. En el primer grupo están los heterociclos sin grupos carbonilo (tiazoles, piridinas, oxazoles, imidazoles, índoles, etc.) y entre el segundo, aquellos que los poseen (hindantoínas, rodaminas, iso-oxazolidonas, ácidos barbitúricos, etc).

Como es de esperarse, el máximo de absorción aumenta al incrementar el número de grupos vinilo ($CH=CH$). Se conocen como *vinólogos* aquellos de una misma serie que sólo se diferencian en el número de este grupo. En la figura se ilustra cómo aumenta el máximo de absorción al incrementar n dentro de una misma serie. Al mismo valor de n , el máximo se desplaza a mayores longitudes de onda cuando los grupos terminales son atractores de electrones ya que por resonancia aumenta el número de dobles enlaces conjugados.

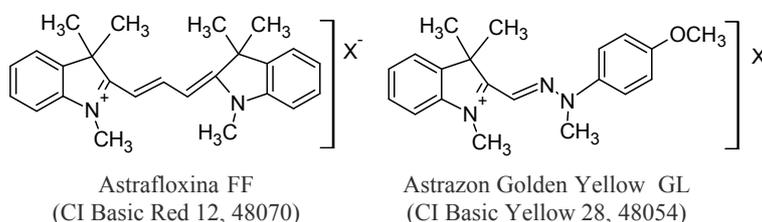


Las estructuras tintóreas preferidas son aquellas que por conjugación generan estructuras polares que permiten una mejor fijación del colorante:



Muchos de estos colorantes son asimétricos (grupos terminales diferentes) y en ellos la longitud de onda de la absorción no responde a la media de las correspondientes a los análogos simétricos (iguales grupos terminales). Las desviaciones de esta media están sujetas a las diferencias en la capacidad de ceder o atraer de electrones de los grupos terminales, los cuales al inducir estructuras dipolares con diferente carácter iónico en los grupos terminales originarán un carácter poliénico no uniforme en el sistema conjugado vinílico, y de ahí que la longitud de onda de la absorción variará.

Entre los colorantes simétrico se encuentra Astrafloxina FF (CI Basic Red 12) y entre los asimétricos el Astrazon Golden Yellow GL (CI Basic Yellow 28).



El uso de los colorantes cianinas está restringido a sensitizadores fotográficos, colorantes para láser y usos medicinales.

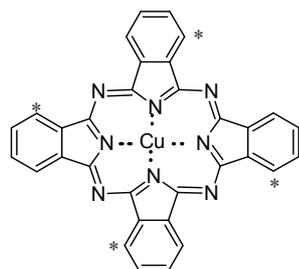
2.10. Ftalocianinas

Comprende una clase de cianinas en las cuales se repite la unidad de diaminoindolinas. En ellas se cumple que un grupo metino (-CH=) se sustituye por un átomo de nitrógeno, y a través de todo el sistema periférico hay deslocalización de electrones formando una estructura de tetrabenzoporfirina, que es estabilizada por un núcleo metálico: cobre (principalmente), cobalto, níquel, estaño, hierro, magnesio, etc. Son estructuras conocidas como [18]-Anulenos (hay 18 átomos periféricos). Mientras que los [18]-Anulenos carbocíclicos no son coloreados, los que incorporan átomos de nitrógeno como en el presente caso, son colorantes naturales de gran importancia para el hombre, animales y plantas. De hecho la hemoglobina y la clorofila tienen el núcleo de tetrabenzoporfirina.

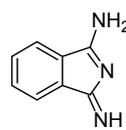
Las ftalocianinas sintéticas presentan colores verde y azules. Las ftalocianinas se presentan en varias modificaciones polimórficas y de ellas depende el color. Esto es aprovechado en la producción de los pigmentos. Aunque el primer colorante sintetizado de este grupo (Monastral Fast Blue B, CI Pigment Blue 16, 74100) no tiene el metal incorporado, los subsiguientes presentan un átomo de cobre: Monastral Fast Blue G (CI Pigment Blue

15:6, 74160). A partir de ellos hay una gran variedad de ftalocianinas con diferentes metales y modificaciones polimórficas; las últimas dependen del método de preparación.

Como método general de la preparación es la reacción del ftalonitrilo con un metal o por reacción del anhídrido ftálico (o una sal del ácido ftálico) con urea, una sal de cobre (o de otro metal) y un catalizador. La introducción de auxóchromos y otros grupos auxiliares (solubilizantes, fijadores del color...) se logra como en otros casos, partiendo de sustratos sustituidos que ciclan para formar el anillo porfirínico o sustituyendo la ftalocianina ya formada. Por ejemplo, la ftalocianina de cobre se sulfona cuantitativamente con ácido clorosulfónico a 140°C. Nótese que la ftalocianina sin el metal, se sulfona solamente en un 60% en las mismas condiciones. Las posiciones marcadas (*) en la figura son atacadas con preferencia por el agente sulfonante.



Tetrabenzoporfirina
(CI Pigment Blue 15:6, 74160)



1,3-diaminoisindolina

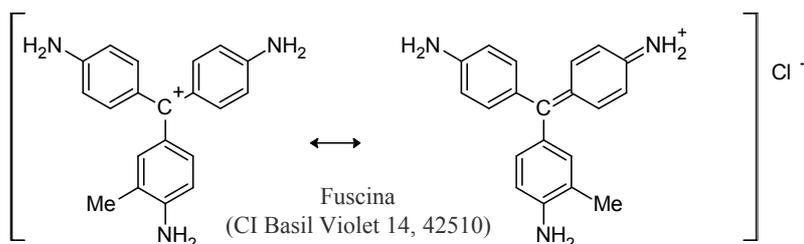
Dentro de este grupo también se han preparado colorantes VAT uniendo al anillo de ftalocianina una aminoantraquinona a través de un enlace amídico; sin embargo, las condiciones de vateado generalmente descomponen el núcleo tetrabenzoporfirina, por lo que representan colorantes de poca utilidad.

Como colorantes directos no poseen suficiente fijez, es por ello que se prefieren para la fabricación de pigmentos con lo que se alcanza mayor estabilidad. También se han logrado ftalocianinas de cobre sobre fibras de algodón el cual se impregna con una pasta acuosa de 1,3-diaminoisindolina, un solvente de alto punto de ebullición (carbitol = mono éter etílico de dietilenglicol) y una sal de cobre. La ftalocianina de cobre se forma y se fija sobre la fibra por calentamiento a 140°C y presenta el brillo y la solidez similares a otros pigmentos generados en la fibra cuya denominación común es "Ingrain". A pesar que este término es aplicable a todos aquellos colorantes fabricados sobre la fibra (azoicos, de oxidación y otros) el CI lo destina sólo a los derivados de tetrabenzoporfirina: las ftalocianinas.

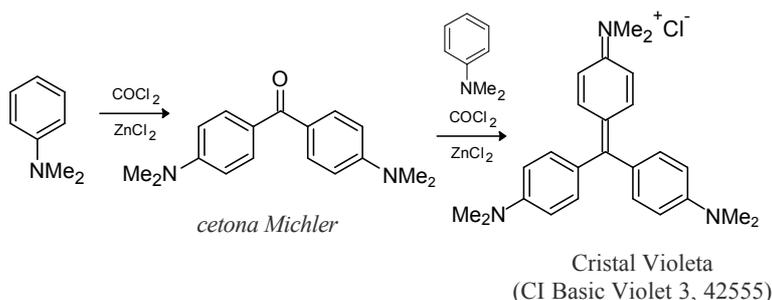
La ftalocianina de cobalto-III (CI Vat Blue 29, 74140), como ácido monosulfónico es usada como colorante VAT para algodón, sedas y tejidos produce color brillante y uniforme, pero también se emplea en la coloración de papel. Las ftalocianinas pueden usarse virtualmente con cualquier resina, producen colores transparentes y brillantes: es un pigmento bien disperso que en acrílico es prácticamente transparente. En la actualidad están principalmente destinados a tintas, plásticos y pinturas acrílicas.

2.11. Arilmetanos y relacionados

Se encuentran di- y tri-arilmetanos formando sales de amonio cuyo anión es un halógeno (cloro). La Fuscina, uno de los primeros ejemplos, fue sintetizada a mediados el siglo XIX. La estructura quinoidea de estos compuestos es la responsable del color.

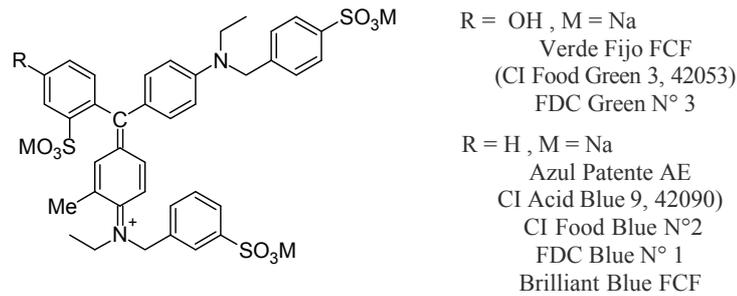


Su síntesis de basa en la introducción de fosgeno a *N,N*-dimetilanilina y tiene como intermediario la cetona Michler, un precursor de los diarilmetanos. Se ilustra con la preparación del Cristal Violeta.

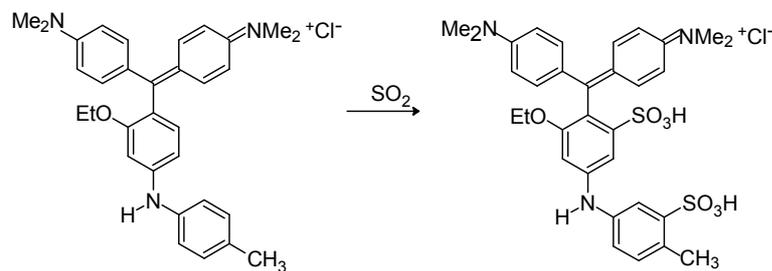


Por contener aminas en su estructura son colorantes básicos, pero la introducción un sustituyente sulfónico en los anillos aromáticos los convierte en colorantes ácidos. A pesar de la variedad de que se dispone, éstos no alcanzan en utilidad a los colorantes azo y antraquinónicos ácidos. Algunos son muy importantes por sus tonos azules y verdes. Como colorantes para alimentos, drogas y cosméticos se emplean como directos. Por ejemplo: Azul Brillante FCF, llamado también Azul Patente AE

(CI Food Blue 2, 42090, FDC Blue No 1), Verde Fijo FCF (CI Food Green 3, 42053, FDC Green No 3), y como lacas: Alfazurina FG, (Erioglaucina, DC Blue No 4), equivalente a la sal de amonio (M en la figura = NH₄) del Azul Brillante FCF.

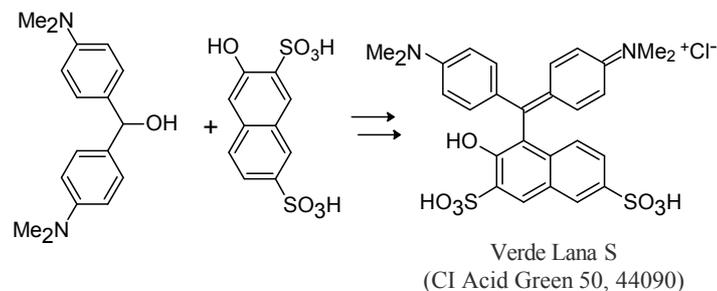


Las sulfonaciones que tienen lugar sobre el triarilmetano ya formado son raras, pero convenientes si el triarilmetano está sustituido como por ejemplo, en la síntesis del Acid Violet 15, 43525, en la cual se usa la cetona Michler como intermediario, que se condensa con 3-etoxi-4'-metildifenilaminilina y el clorhidrato de la base se sulfona con óleum.

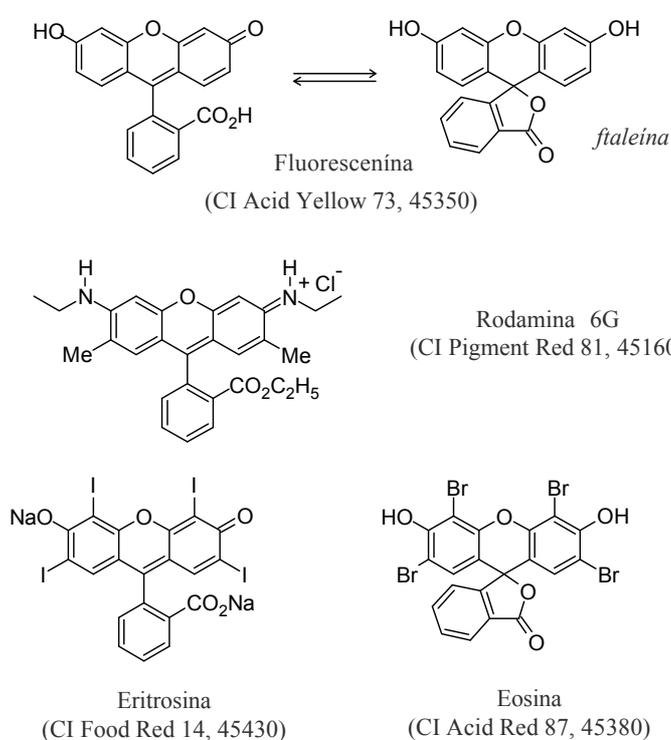


CI Acid Violet 15, 43525

Lo general es partir de sustratos ya sulfonados, pero sin el uso de la cetona Michler la cual es sensible a las altas temperaturas de sulfonación. Por ello se prefiere usar el di-(*p*-dimetilaminofenil)carbinol como atacante de sustratos ya sulfonados. Es el caso de la síntesis de Verde Lana S (CI Acid Green 50, 44090).

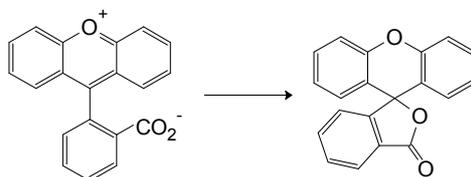


Análogos a este grupo son los xantenos, conocidos a veces como colorantes *Fluoran* (cuando se establece un anillo ftaleína entre el grupo carboxilato y la posición 5 como en la molécula de Fluoresceína). El grupo carboxilato puede estar esterificado (Rodamina 6G) o libre (Fluoresceína, Eritrosina, Eosina). Las dos últimas son los derivados tetra-yodado y tetra-bromado, respectivamente, de la Fluoresceína. Algunos presentan grupos amino: son colorantes básicos (Rodamina) y otros grupos fenólicos: son colorantes ácidos (Fluoresceína). Se usan en pigmentos o como colorantes directos.



La Fluoresceína, fue sintetizada en 1871 y ha servido de base para la preparación de otros xantenos, que se caracterizan por sus colores brillantes, rojo, rosado, amarillo y verde; y debido a la fuerte fluorescencia que exhiben, son frecuentemente utilizados en cosméticos.

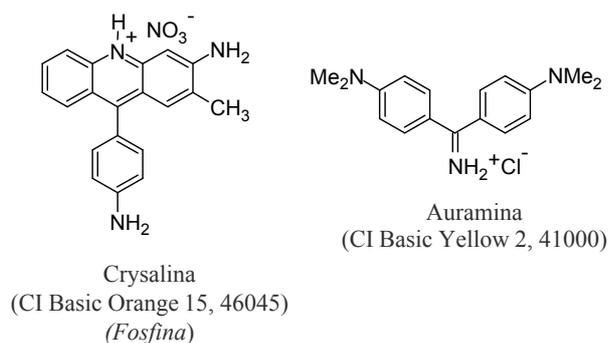
Las ftaleínas, como Eosina representada en la figura anterior, son el resultado del equilibrio de la forma abierta y la cíclica, (núcleo de Fluorán) que proviene de la ciclación de la sal interna de la forma abierta.



Núcleo de Fluorán

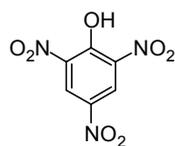
Las *acridinas* relacionadas a di- y tri-arilmetano conforman un pequeño grupo de colorantes básicos con tonos amarillos, rojos y marrones y se usan casi exclusivamente para teñir cueros y plásticos, por ejemplo la Crystalina y sus análogos. Se usan también como antisépticos.

Un derivado de diarilmetano no ciclado es la Auramina una *cetonimida*, que se emplea para teñir papel y algodón mordentado

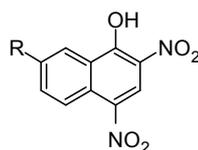


2.12. Derivados nitro y nitroso de fenoles

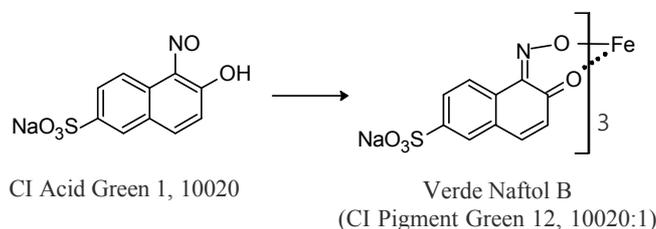
Tal vez el representante más conocido y estructuralmente más sencillo, es el ácido pícrico producido por Woulfe en 1771, mediante la adición del ácido nítrico sobre el índigo. El ácido pícrico es explosivo, colorante y antiséptico para quemaduras. La estabilidad de estos colorantes es limitada con pocas excepciones como en el caso del Amarillo Martius, Amarillo Naftol S y Verde Naftol B. Este último es un colorante metalizado destinado a cuero y papel.



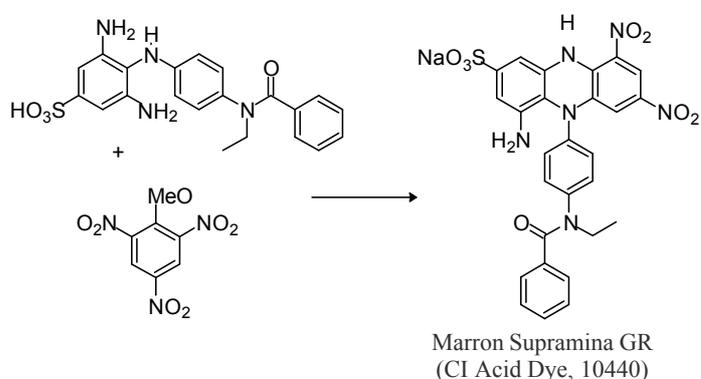
Ac. pícrico



R = H Amarillo Martius (CI 10315)
 R = SO₃Na Amarillo Naftol S (CI 10316)



Estos tienen interés por su uso como intermediarios en la síntesis de otros colorantes como las azinas, por ejemplo, el Marrón Supramina GR.

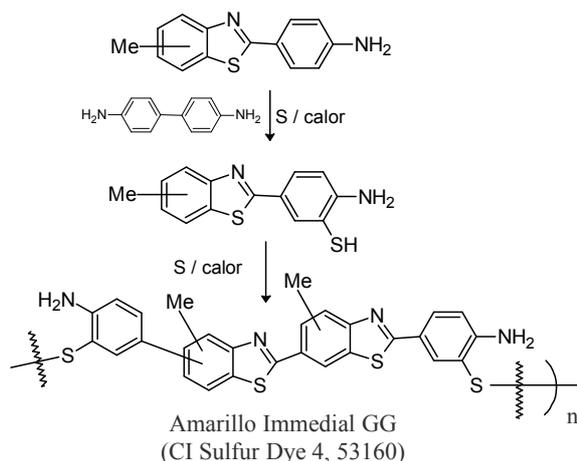


2.13. Colorantes de azufre

Bajo este título se agrupa una serie de sustancias, generalmente poliméricas, que contienen azufre en su estructura. Son altamente coloreados e insolubles en agua, difícil de purificar y su constitución química no está bien definida. Amorfos, a veces coloidales, tienen en común el modo de obtención: la fusión de sustancias orgánicas que presentan grupos OH, NR₂, NO₂, con azufre o polisulfuro de sodio: S_xNa₂. Son colorantes de tina pues el enlace C-S-C (y S-S) se reduce, por vateado con sulfuro de sodio, a C-SH soluble en álcalis, o con bisulfito de sodio que produce tiosulfatos solubles. El color definitivo se restablece *in situ* por oxidación. Son sustantivos para fibras celulósicas.

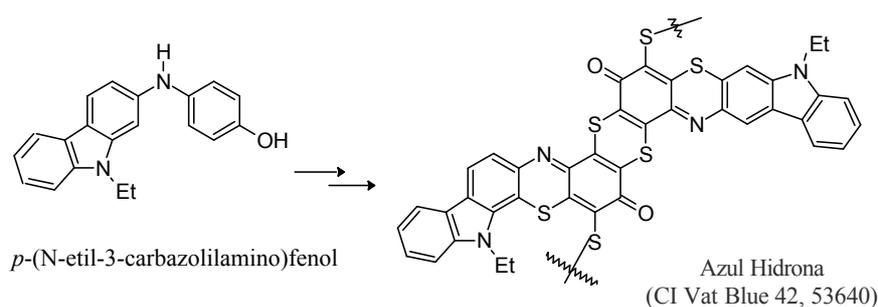
El átomo de azufre se enlaza en tres tipos de estructuras principalmente: a) tiazoles (análogos a los tioindigoides), b) tiazonas y c) tiantrenos. Un ejemplo del primer grupo es el Amarillo Immedial GG, mientras que el Azul Hidrona presenta los tipos b y c. Nótese que ambas son estructuras propuestas (no necesariamente verdaderas) en base a los intermediarios utilizados en las síntesis respectivas. Debido a la incertidumbre en cuanto a sus estructuras el CI los clasifica de acuerdo a sus precursores orgánicos. Así

el Amarillo Immedial GG se conoce como CI Sulphur Yellow 4, 53160 y se obtiene a partir de una mezcla de 2-(*p*-aminofenil)-metilbenzotiazol y bencidina (98:2) por calentamiento a 200°C con azufre en proporción 1:5 (mezcla de precursores a azufre, respectivamente) durante 30 horas.



En este proceso se asume que la bencidina actúa como transferidor de azufre. El azufre se inserta primero en las posiciones *orto* de la bencidina y de allí al 4-aminofenilmetilbenzotiazol. La polimerización ocurre en parte, por la formación de puentes -S-S-.

El Azul Hidrona (CI Vat Blue 42, 53640), por un proceso análogo, se prepara a partir de *p*-(*N*-etil-3-carbazolilamino)fenol.

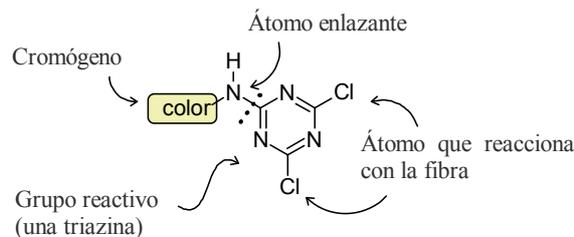


2.14. Colorantes reactivos

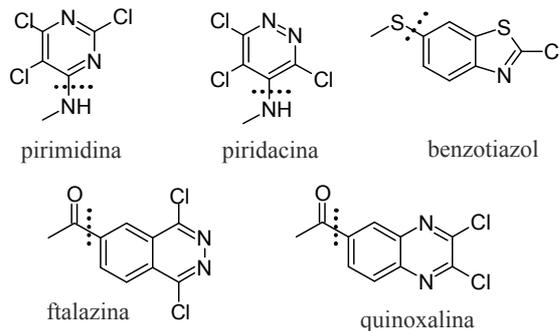
Se ha definido antes a un colorante reactivo como aquél capaz de formar enlaces covalentes de azufre, oxígeno y nitrógeno, con la fibra a la que se aplica. Esta clasificación excluye los colorantes mordentados ya

que el enlace se establece entre el metal y la fibra. La necesidad de desarrollar colorantes de mayor solidez propulsó el estudio de estos sistemas que tuvieron el primer éxito en los años 50.

La molécula de un colorante reactivo consta de una porción de cromógeno (responsable del color, generalmente un azo, antraquinona o ftalocianina), un átomo o grupos de átomos *enlazantes* del sistema cromofórico al *grupo reactivo* que es llamado así por poseer un átomo o grupo de ellos fácilmente sustituibles por un átomo de la fibra y así queda ésta adherida covalentemente a la molécula de colorante. A veces contienen grupos solubilizantes (ácido sulfónico o β -hidroxietilsulfonas). Hay que tener en cuenta que la eficiencia de un colorante depende de: alto poder tintóreo, estabilidad sobre la fibra y solubilidad en el baño de teñido.



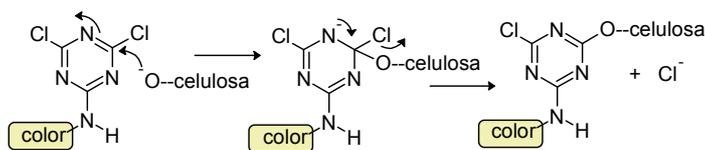
Entre los grupos reactivos se encuentran triazinas, pirimidinas y piridacinas di y tri-halogenadas (conocidos con las marcas: Porción, Cibacrom, Levafix, etc.) utilizados para fibras celulósicas y lana; ftalazinas (Reatex), quinoxalina (Levafix), benzotiazoles (Reatex) para fibras celulósicas; vinilsulfonas, y b-sulfatoetilsulfonas (Remalan y Remazol), acrilamidas, (Porcilan, Lanosol, Lanasy), epóxidos, etc., especialmente para lanas.



La naturaleza del grupo enlazante entre el cromóforo y la porción reactiva, afecta además del tinte y la fuerza tintórea, a la estabilidad del enlace fibra-colorante ya que si este grupo es un éster la unión con el cromóforo puede

romperse debido a su alta tendencia hacia la hidrólisis en el medio básico usado en el teñido. En su lugar se prefiere un grupo amido por ser considerablemente más estable.

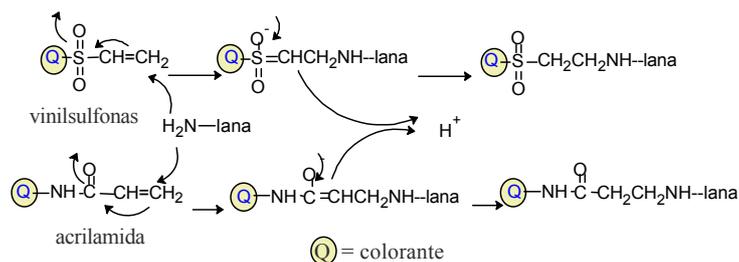
El sistema reactivo se fija a la fibra mediante reacciones de sustitución y de adición nucleofílicas. La primera tiene lugar entre el grupo fibra-OH (para las celulósicas) o fibra-NH₂ (en el caso de la lana), como se ilustra para una triazina.



La eficacia del grupo reactivo en estas sustituciones, cuando éste es un núcleo heterocíclico, aumenta en el orden: cloropirimidina < monoclorotriazina < dicloroquinoxalina < diclorotriazina. Otros grupos reactivos también se usan, por ejemplo los grupos bloqueadores de cromóforos en los poliazocompuestos (Sección 2.4.1).

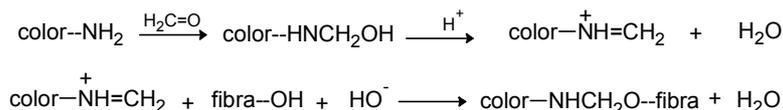
Los grupos reactivos del tipo vinilsulfona y acrilamida se unen a la fibra por adición nucleofílica. Esto es, el centro negativo de la fibra HO-celulosa o H₂N-lana se adiciona al final del grupo vinilo, y la reacción viene ayudada por la capacidad atractora de electrones de la sulfona o de la amida.

En algunos casos el colorante comercial no presenta grupos vinilo sino que éste se genera inmediatamente antes del uso.

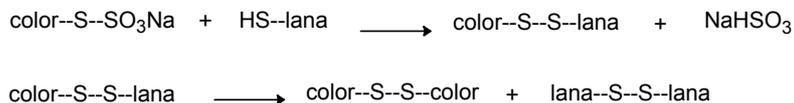


El teñido se efectúa en soluciones acuosas alcalinas, por lo que la reacción de competencia es la hidrólisis del colorante (sustitución de Cl por OH). Además, en el caso de teñido de poliésteres, la fibra también puede degradarse por hidrólisis. Por ello se han desarrollado colorantes que son aplica-

bles bajo condiciones ácidas, conocidos como *Calcobond*. Cuando el colorante tiene grupos amino el uso de formalina (formaldehído) puede generar el grupo enlazante a la fibra a través de la formación de la imina en medio ácido.



Debido a la hidrólisis, los colorantes reactivos clásicos sólo se fijan parcialmente a la fibra lográndose transferencias de un 70% como máximo. Para aumentar la eficiencia pueden utilizarse colorantes con un mayor número de grupos reactivos lo que aumenta la probabilidad de fijación. En los últimos años se han desarrollado un tipo de colorantes reactivos que durante o después de su aplicación, reaccionan covalentemente con ellos mismos para formar compuestos de mayor peso molecular; a éstos se les conoce como *sales de Bunte* (Inthion, Dykolite). Se fijan a lana a través de sus restos -SH, formando uniones disulfuro. Los disulfuros sufren desproporción generando colorantes diméricos con uniones disulfuros insolubles y se sospecha que la solidez de estos colorantes se debe en buena medida, al aumento de su peso molecular más que a la fijación por reacción con la fibra.



2.15. Estilbenos

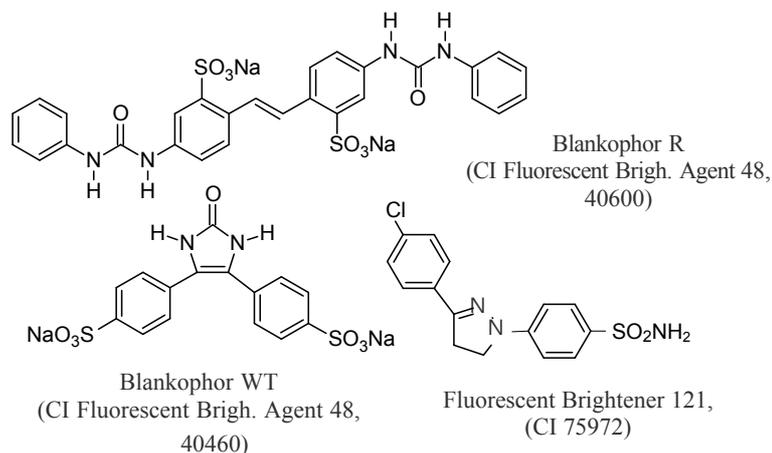
Conforman un grupo de colorantes directos de amplia aplicación. Su color se debe a la presencia de un cromóforo, frecuentemente azo y azoxi sobre un núcleo de estilbeno. El primero fue sintetizado en 1883: Amarillo Diamina Fijo A (CI Direct Yellow 11, 40000), que no presenta el grupo azo.

El Amarillo Diamina Fijo A corresponde a una mezcla de derivados de estilbeno proveniente de la autocondensación del ácido 2-metil-5-nitrobenzenosulfónico, en NaOH y calor. La composición de la mezcla resultante es variable y depende de las condiciones de la reacción: temperatura, pH, tiempo, etc. La estructura que probablemente está en mayor concentración en la mezcla, es el ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico.



Anualmente se preparan grandes cantidades del ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico, por reducción del precursor 4,4'-dinitroderivado, que es utilizado en la manufactura de estilbenos fluorescentes.

Los derivados de estilbeno pueden ser simétricos (por ejemplo el Blankophor R) o asimétricos, en los cuales hay dos grupos diferentes unidos al estilbeno. El doble enlace alifático puede formar parte de otro anillo por ejemplo Blankophor WT.



Los abrillantadores ópticos o agentes fluorescentes (llamados también blanqueadores FWA, anglicismo de **F**luorescent **W**hitening **A**gent), actúan como adiconadores de luz por absorber en el UV y emitir en la región visible del espectro (Capítulo 1).

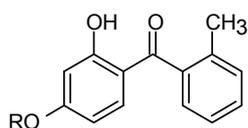
Hay dos requisitos para los abrillantadores ópticos: 1) deben ser incoloros sobre el sustrato y 2) no deben tener ninguna absorción en la región visible. Se ha indicado que para tener una alta actividad fluorescencia y fijeza en las fibras de algodón la molécula: 1) debe ser plana que hace efectiva la intercalación en la fibra, 2) poseer un sistema conjugado con grupos NH y OH para un máximo efecto blanqueador y 3) que re-emita luz a 450 nm. Hay dos tipos fundamentales de blanqueadores ópticos: los que tienen ácido sulfónico y se consideran *ácidos* (para algodón, lana y poliamida) y los blanqueadores *básicos* utilizados con fibras de poliacrilonitrilo.

De las estructuras químicas de los FWA, los estilbenos son los más importantes y están en conjugación con azo, estírilos, bifenilos, etc, pero hay un grupo más reducido conformados por cumarinas y pirenos usados para plásticos y fibras sintéticas. También hay abrillantadores en los cuales el doble enlace es parte de un anillo dihidropirazol (Fluorescent Brightener 121, ver fórmula anterior). Existen más de 2000 patentes para FWA, pero el número de productos comerciales está muy por debajo de la mitad. Están destinados principalmente a polvos de lavar y a papel, le siguen en importancia, la industria textil y la de plásticos

Las estructuras utilizadas como FWA para fibras naturales son muy variadas (hay más de 30), no así para detergentes y fibras sintéticas o plásticos que no alcanzan a 10 en cada caso. Los blanqueadores ópticos para textiles aumentan la blancura y el brillo (que no se alcanza con blanqueadores químicos).

Para el uso en detergentes las estructuras disponibles son pocas por cuanto las condiciones de empleo son muy variables, el tipo de detergente, la carga (telas, tejidos, colores), temperatura de lavado, etc. En general, el calor (referido como temperatura de lavado) no favorece la transferencia del abrillantador que además debe permanecer inalterado durante el planchado del artículo. Es por ello que el tipo de FWA depende de las costumbres de lavado de cada país: composición del detergente (o jabón) blanqueadores químicos (hipoclorito o perborato) y temperatura del baño. Los tejidos de poliamida y algodón aceptan mayor variedad de abrillantadores que otras clases químicas. Los blanqueadores de papel se usan por impregnación de la pulpa de papel o por recubrimiento superficial de la hoja.

Es frecuente el deterioro de objetos plásticos expuestos prolongadamente al sol (luz UV). Algunos fluorescentes tienden a mejorar la estabilidad a la luz si se incorporan durante el proceso de la polimerización del material. Uno muy sencillo es un derivado de la benzofenona que presenta una cadena alquílica para mejorar la incorporación en la masa de poliestireno o polietileno etc.



R = cadena alquílica

2.16. Sustancias intermedias en la síntesis de colorantes

Siendo los colorantes moléculas conjugadas casi siempre aromáticas, sus precursores comerciales deben a su vez, ser aromáticos. Estos precursores se conocen como *colorantes intermediarios* ya que pueden presentar color. Podemos agrupar los intermediarios carbocíclicos en:

-Derivados de benceno.

-Derivados de naftaleno.

Los derivados intermediarios heterocíclicos se incluyen como derivados de los dos anteriores dependiendo del número de ciclos.

Los materiales primarios provienen de la pirólisis del carbón y se obtienen como co-productos en la fabricación del coque metalúrgico, pero su fuente principal es la industria petrolera que suministra benceno, tolueno, xilenos, naftaleno, antraceno, piridina, carbazol, cresoles y fenol. Además de los precursores aromáticos, se emplea una variedad de compuestos alifáticos: ácido y anhídrido acético, bromuro de etilo, óxido de etileno, acrilonitrilo, formaldehído,..., así como una variedad de ácidos, bases y sales inorgánicas: ácidos nítrico, sulfúrico, fosfórico, clorosulfónico, amoníaco, hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio, y varios agentes reductores y oxidantes. En esta sección no se pretende dar detalles de los diferentes procesos, sino más bien se trata de una visión general de las reacciones químicas que involucran la fabricación de los colorantes, teniendo en mente que cada uno es una sustancia química *per se* y por tanto su síntesis presenta características que le son propias.

Las transformaciones de los productos primarios a intermediarios y éstos a colorantes, comprenden:

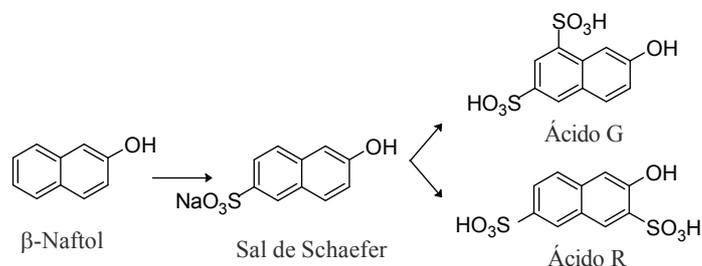
- cambio de un sustituyente por otro
- eliminación de sustituyentes
- reacciones especiales y reordenamientos moleculares
- condensaciones y cierre de anillos que conducen a compuestos policíclicos y heterocíclicos
- dimerizaciones
- oxidaciones y reducciones.

Estos cambios y sus mecanismos se encuentran en cualquier texto de química orgánica, algunos muy específicos. La diazotación y acoplamiento así como las reducciones y oxidaciones de los colorantes VAT, han sido brevemente contemplados en las secciones correspondientes del texto.

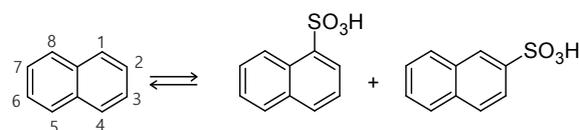
Las transformaciones antes citadas tendrán lugar sobre los sistemas aromáticos característicos de los colorantes, y pueden iniciarse por el ataque de una especie positiva (sustituciones electrofílicas) o negativa (sustituciones nucleofílicas). Entre las primeras se encuentran sulfonaciones, desulfonaciones, halogenaciones, nitraciones, alquilaciones y acilaciones de Friedel-Craft y diazotaciones; y en las segundas: la fusión con álcali, el intercambio de halógenos por OH, SO₃H por grupos amino (*amonólisis*), etc. Sólo algunas reacciones tienen lugar con la transferencia de un electrón, (reacciones de radicales libres) y ellas son ciertas oxidaciones y reducciones que incluyen otras pocas transformaciones de los sustituyentes sobre los sistemas aromáticos.

De las primeras, la sulfonación es una de las más frecuentes, porque significa la introducción de un grupo sulfónico de utilidad, entre otras, para solubilizar el colorante en agua. El agente sulfonante por excelencia es el ácido sulfúrico concentrado, aunque a diario crece la variedad de estos agentes: oleum (solución de SO₃ en H₂SO₄ en diferentes concentraciones), trióxido de azufre estabilizado conocido comercialmente como Sulfan, ácido clorosulfónico (HClSO₃), etc. En todo caso la reacción es reversible y por ello es deseable controlar las condiciones de reacción para evitar la regresión del proceso y para obtener los isómeros sulfonados deseados. Las sulfonaciones pueden llevarse a cabo sobre los hidrocarburos mismos (benceno, naftaleno...) o sobre sus derivados (aminas, fenoles), o aún en los colorantes intermediarios utilizados en las etapas finales de la preparación (ver más adelante la síntesis del CI Acid Yellow 186). En estos casos los sustratos presentan sustituyentes que pueden acelerar o retardar el proceso (con respecto a los hidrocarburos) y además determinar la proporción de diferentes isómeros. En el caso de los sustratos activados (aquellos con sustituyentes dadores de electrones), como lo son los fenoles, pueden formarse isómeros mono y polisulfonados.

Por ejemplo, el 2-naftol produce varios derivados monosulfonados de los cuales el ácido Schaeffer (o sal de Schaeffer, su sal sódica) es el producto principal y es un intermediario importante en la síntesis de colorantes azo. Su sulfonación controlada produce otros dos intermediarios, los ácidos G y R.

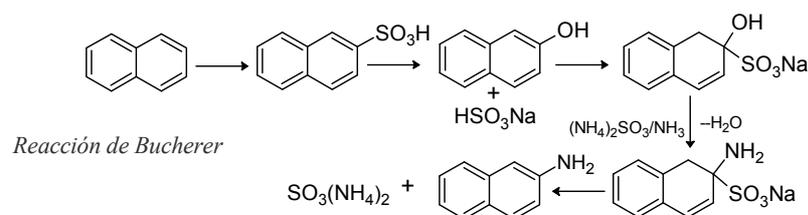


Como se ilustró en la sulfonación de antraquinona (Sección 2.5), las condiciones experimentales gobiernan la proporción de isómeros. Así, el ácido 1-naftilsulfónico se manufactura añadiendo naftaleno en forma de lluvia finamente dividido al ácido sulfúrico a temperatura no mayor de 57°C (a menudo menor de 30°C), mientras que el ácido 2-naftilsulfónico requiere para su síntesis de condiciones más vigorosas (96% H_2SO_4 , a 160°C por 2 horas) y aunque se formen los dos isómeros, la reversibilidad de la reacción desplaza el equilibrio hacia el último por ser más estable. Las condiciones anteriores prevalecen para la síntesis del diácido 1,5 y del 2,7, respectivamente

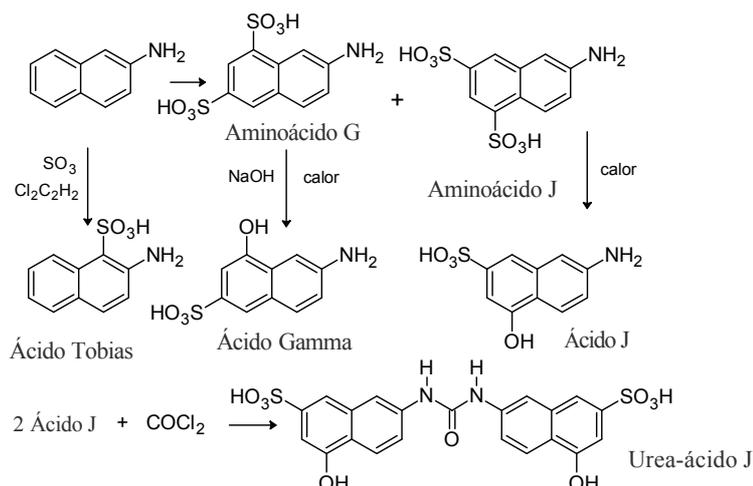


El sustituyente sulfonato, (sales de los ácidos sulfónicos) no solamente sirve como grupo solubilizante del colorante en agua, sino además se utiliza como grupo reactivo en el intercambio de sustituyentes de los sistemas aromáticos y como grupo protector de ciertas posiciones de la molécula que no deben ser sustituidas en reacciones posteriores, gracias a la reversibilidad de la reacción de sulfonación, es decir un compuesto sulfonado puede des-sulfonarse (sustitución del SO_3H por H) cuando se calienta en medio ácido.

De esta manera puede introducirse grupos amino e hidroxilo (NH_2 , OH) como en el caso de la síntesis de 2-naftilamina y de 2-natol. El segundo se prepara por fusión alcalina (sustitución nucleofílica) del ácido 2-naftilsulfónico y, a partir del 2-naftol, la 2-naftilamina se genera por reacción de Bucherer.

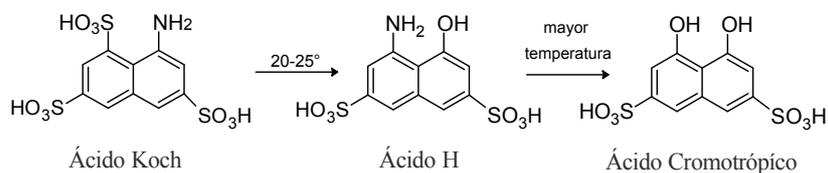


La naftilamina es un intermediario útil para la preparación de otros dos intermediarios: los aminoácidos G y J (7-amino-1,3-naftildisulfónico y 6-amino-1,3-naftildisulfónico, respectivamente) que representan compuestos disulfonados. La monosulfonación de la 2-naftilamina produce otro interesante intermediario: ácido Tobias (2-amino-1-naftilsulfónico).



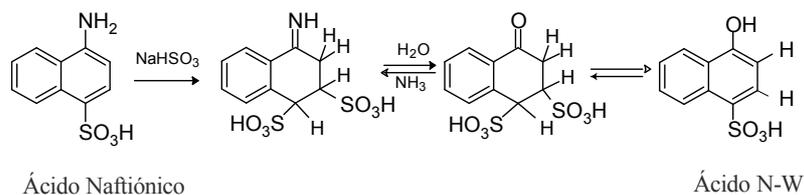
Los grupos amino libres se aprovechan para la fabricación de ciertos intermediarios y / o colorantes condensados. Tal es el caso del Urea-ácido J, que se obtiene por calentamiento de la sal sódica del ácido J con fosgeno.

Prácticamente todo el aminoácido J se emplea en la manufactura del ácido J (6-amino-1-naftol-3-sulfónico) lo que representa el intercambio del grupo sulfonato por hidroxilo. A su vez, el aminoácido G se emplea en la fabricación del ácido Gamma (7-amino-1-naftol-3-sulfónico), ambos por un proceso de fusión alcalina. De igual manera, el ácido Koch, un derivado trisulfonado de la 1-naftilamina se transforma al ácido H, y a mayor temperatura, al ácido Cromotrópico.

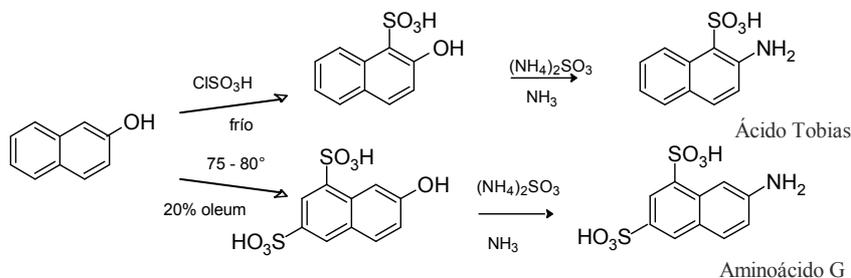


Las aminas primarias (anilina, naftilaminas) se producen frecuentemente por reducción de los nitrocompuestos (nitrobenceno, nitronaftalenos) con hierro. Hay sin embargo, procesos más eficientes que involucran la sustitución

ción nucleofílica como en el caso de la producción industrial de la 2-naftilamina. Este proceso se conoce como reacción de Bucherer y consiste en la interconversión reversible de OH por NH_2 ayudada por sulfito de amonio o bisulfito de sodio y amoníaco (ver arriba). De esta manera una amina se transforma en fenol cuando se trata con bisulfito de sodio y este es el caso de la formación del ácido Neville Winther (ácido N-W) a partir de 4-amino-1-naftosulfónico (ácido Naftiónico).

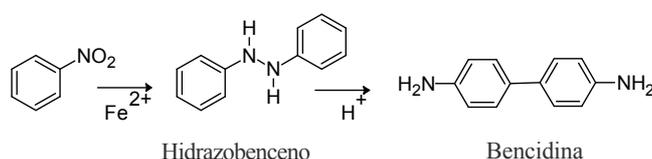


El ácido Tobias es uno de los miembros más importantes del grupo amino-naftilsulfónicos, se obtiene directamente por sulfonación de la 2-naftilamina (ver arriba), pero este proceso es raramente empleado debido a la dificultad de purificación, pues aún bajo condiciones rigurosamente controladas se forman mezclas complejas de varios isómeros mono y polisulfonados. En su lugar, la reacción de Bucherer es una alternativa apropiada para preparar el ácido Tobias y el aminoácido G a partir del 2-naftol.

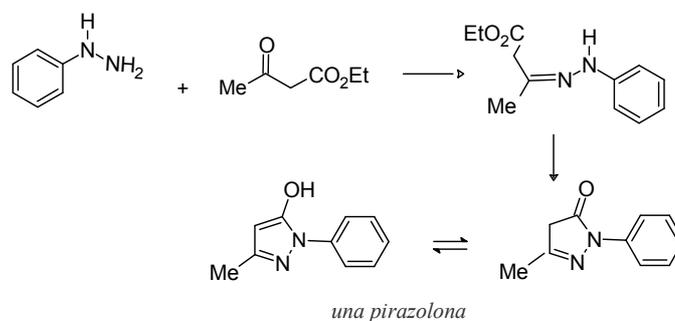


Otros ejemplos de aminoácidos sulfónicos muy utilizados son el ácido Naftiónico (4-amino-1-naftilsulfónico) el ácido Laurent (5-amino-1-naftilsulfónico) y el ácido Peri (8-amino-1-naftilsulfónico). El más importante del grupo de los amino-2-naftilsulfónicos son el 6- y el 7-amino-2-naftilsulfónicos, llamados también ácidos 1,6-Cleve y 1,7-Cleve. Para su preparación se utiliza la reducción de los productos de nitración del ácido 2-naftilsulfónico.

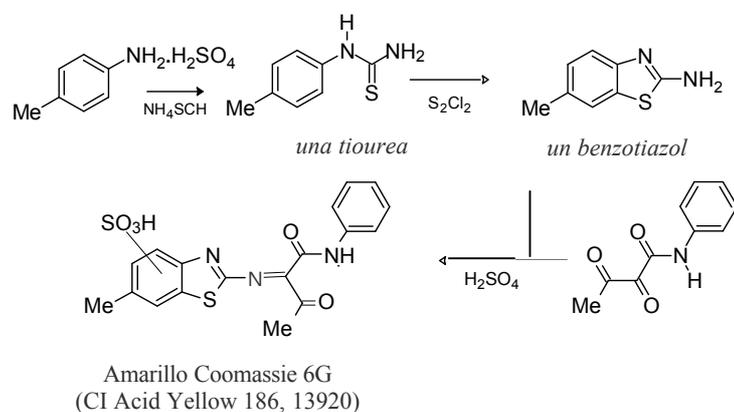
del 2,2'-dimetilhidrazobenceno. Las reducciones comprenden hidrogenación catalítica heterogénea con catalizadores de cobre, paladio, platino, molibdeno (temperaturas entre 70 y 100°C, a 500 psi) y más recientemente las hidrogenaciones en fase homogénea. La reducción con hierro metálico (reducción de Bechamp), muy económica, tiene tendencia a desaparecer debido a la formación de lodos (hidróxidos y sales de hierro) que representan una gran dificultad en el manejo de los desechos. El sulfuro de sodio y el zinc metálico son usados con cierta frecuencia en la síntesis de bencidina que también se obtiene por reducción catalítica.



Los intermediarios heterocíclicos más importantes se obtienen por ciclaciones del tipo Friedel-Craft. Las hidrazonas que son los precursores sintéticos de los carbazoles, pirazoles e indoles y sus derivados oxigenados, como en el caso de la pirazolonas. Se preparan por reacción de cetonas con hidrazinas, las cuales a su vez se sintetizan por reducción selectiva de sales de diazonio.



La formación de benzotiazoles, que conforman el cromóforo de los colorantes tioindigoides, se logra a partir de la tiourea respectiva, como se ilustra para la síntesis del Amarillo Coomassie 6G (CI Acid Yellow 186, 13920).



Así como los mencionados hay muchos otros intermediarios comunes para la síntesis de colorantes y para hacerlo breve se incorpora una lista de nombres comunes con la correspondiente nomenclatura IUPAC de intermediarios al final de la obra.

2.16.1. Equipos

No se pretende evaluar los equipos individualmente, sino solamente indicar las condiciones habituales que deben cumplir los equipos utilizados. Se usan generalmente reactores no forrados para las reacciones en fase acuosa. El calentamiento se efectúa por introducción directa del vapor y el enfriamiento por adición de hielo o intercambiadores de calor. En la transferencia de productos se emplea gravedad, flujo, bombeo, empujado con un gas inerte. Los sólidos se separan de los líquidos por centrifugación, en cajas filtrantes o en fajas filtrantes continuas y los sistemas de filtros son porcelana porosa, placas de algodón, de polipropileno y otras membranas. Se usa a veces el exprimido hidráulico. Los moldes para filtración son de hierro, madera, goma dura y poliéster. El secado es al aire o bajo vacío en hornos en los cuales el producto se coloca en bandejas. También se cuenta con secadores rotatorios, de atomización (*spray*) y de tambor. Los segundos son los más nuevos, requieren poco trabajo manual y el secado se hace soplando suspensiones (*slurry*) con aire, es decir la masa de reacción se pasa a través de un pequeño orificio a un recipiente que contiene un gran volumen de aire caliente. .

Evidentemente el material empleado en la construcción de hornos, reactores, cintas transportadoras, ductos, etc., depende de la naturaleza química

del producto (o productos) que contiene y de las condiciones de manejo o reacción. Así, para las fuertemente acidas, por ejemplo en el caso de las sulfonaciones y nitraciones se requiere de hierro colado o de acero inoxidable, preferentemente vidriado o recubierto de cerámica, mientras que para las reacciones en condiciones acidas diluidas bastan recubrimientos de goma. Cada empresa maneja sus propias condiciones que son el resultado de la experticia particular y que incluyen efectivamente factores económicos.

CAPÍTULO 3

PIGMENTOS

3.1. Pigmentos

Son compuestos incoloros, coloreados o fluorescentes, insolubles, que no son afectados física o químicamente por el medio al cual se incorporan. Están constituidos por una sustancia colorante orgánica o inorgánica y una base o portador, en relación más o menos definida y para aplicarse deben dispersarse en un vehículo sin combinarse con él (por ejemplo las tintas y los barnices). En algunos casos el sustrato a teñir puede servir de vehículo, como en la coloración de la masa de plásticos o de alimentos.

Tradicionalmente, eran referidos como *colorantes* aquellos cuyos cromógenos eran compuestos orgánicos y el término *pigmento* era reservado para designar sustancias coloreadas inorgánicas. Hoy día se identifican a los pigmentos como *orgánicos* e *inorgánicos*. En este capítulo se hará énfasis en los pigmentos orgánicos.

Los pigmentos y los colorantes difieren en sus características de solubilidad y métodos de aplicación. Un pigmento es insoluble en la mayoría de los solventes, mientras que un colorante es soluble en agua y solventes hidroxílicos: alcohol, propilenglicol, glicerina o en solventes lipofílicos (menos frecuente), por lo cual se utilizan los primeros, como una dispersión, mientras que los colorantes se emplean como una disolución. De esta manera, los pigmentos son usados para colorear y opacar permaneciendo insolubles durante todo el proceso de coloración.

Como se mencionara en el Capítulo 2, un pigmento y un colorante pueden estar formados por la misma especie que imparte el color, pero el primero se presenta como un sólido coloreado donde el colorante está absorbido sobre un material insoluble o el colorante mismo es insoluble, debido a su alto peso molecular, a la ausencia de grupos hidrofílicos, o a la formación de sales insolubles.

Los pigmentos además de impartir color y opacidad, contribuyen a modificar o introducir ciertas características químicas y físicas de los revestimientos; pueden por ejemplo, utilizarse como inhibidores de herrumbre, modificar la textura, el lustre, la porosidad, etc., de la superficie revestida.

3.1.1. Pigmentos inorgánicos

Los pigmentos inorgánicos están constituidos por sales y óxidos inorgánicos y su fabricación se basa en la trituración, pulverización, purificación (disolución y precipitación) de los minerales, fusión, lavado, y mezcla apropiada para lograr la tonalidad establecida. Por ejemplo, los *verdes de cromo* se logran por mezclado de *amarillos de cromo* (fabricados a partir de litargirio: dicromato de sodio, en medio ácido -níttrico, acético, sulfúrico-, seguido por neutralización). Los pigmentos inorgánicos son fundamentalmente utilizados en pinturas y barnices así como en la coloración de vidrios y cerámicas.

La clasificación de los pigmentos inorgánicos considera fundamentalmente el color. Así se encuentran blancos opacos, blancos extendedores, rojos y pardos, amarillos y naranjas, además de verdes, azules y negros. (Los extendedores se entienden como sustancias añadidas con color o sin él que modifican ligeramente el color del pigmento o que mejoran su utilización). Se conocen como “pigmentos CP” (*comercialmente puros*) aquellos que no contienen extendedores; por ejemplo el amarillo plomo CP sólo contiene compuestos de plomo, como carbonato, sulfato y otras sales. El color de los pigmentos no sólo depende de la concentración de los diferentes metales que conforman las sales y óxidos, sino también de los estados de oxidación de los metales involucrados. Por ejemplo un pigmento para vidrio constituido por sales de cromo produce colores verde esmeralda si son de Cr^{3+} y amarillo si el cromo es hexavalente.

Los pigmentos más usados son los blancos, de ellos hay *extendedores* y *opacos*, que se diferencian en el índice de refracción. Para los primeros está en el orden de 1,4 a 1,7 y en los segundos varía de 1,8 a 2,3. Los pigmentos blancos se utilizan para obtener tonos más claros y en algunos casos reaccionan con el aglutinante, como lo hace el óxido de cinc, controlando la consistencia, mejorando la penetración y el endurecimiento de la película.

En las pinturas de aceite y en los barnices el índice de refracción del vehículo está en el intervalo 1,5–1,6. Si el material pigmentario tiene un índice igual o menor, como en el caso de blancos extendedores, su poder de recubrimiento es casi insignificante, mientras que los blancos opacos actuarán efectivamente en el recubrimiento.

Entre los blancos opacos más importantes el óxido de titanio es el de uso generalizado por sus excelentes propiedades de recubrimiento, estabilidad e inercia. Se usa con casi todos los aglutinantes orgánicos y mezclado con pigmentos orgánicos por su buen valor en blancura y brillo.

Se expende a veces como sales mezcladas de titanio y sulfato de calcio y/o de bario. Su gran consumo, el mayor de todos los pigmentos, se basa en su utilidad como opacante y en la obtención de tonos pastel. Se le incluye en mezclas con pigmentos orgánicos: *no hay pigmentos orgánicos blancos*.

El índice de refracción del óxido de titanio (c.a. 2,76) varía con la longitud de onda siendo un poco mayor en la región del azul, por ello más luz azul es dispersada y así, el blanco resultante tiene un ligero tinte amarillento lo que se corrige con pequeñas cantidades de colorantes o de pigmentos azules y violetas.

Otros agentes opacantes blancos son ZnO , ZnS y $BaSO_4$, usados también como extendedores, que son empleados como pigmentos difusores en la fabricación de lámparas de plástico (la mayoría de acrílico) en las cuales es deseable la transmisión máxima de la luz y ocultar al mismo tiempo, la fuente lumínica: filamento o tubo fluorescente.

El *Litopon* (ZnS y $BaSO_4$) que se obtiene por reacción y doble precipitación de las soluciones acuosas de BaS y $ZnSO_4$ en proporciones estequiométricas, seguido por calentamiento y enfriamiento bruscos, se utiliza como pigmento blanco en fabricación de cauchos, pinturas, linoleum, acabado de cueros, industria del papel y otros, como sustituto del óxido de titanio.

Entre los blancos extendedores más frecuentes se encuentran el sulfato de bario, de calcio, el carbonato de calcio, los caolines (silicatos de aluminio), el óxido de magnesio, etc.

Los pigmentos amarillos y naranja están formados por óxidos y sales de hierro, plomo, cromo, molibdeno, y zinc, principalmente. Como ejemplos tenemos el *cromato de plomo* ($PbCrO_4$, amarillo), el *anaranjado de molibdeno* (mezcla de $PbMoO_4$ y $PbCrO_4$), el *amarillo del zinc* ($Zn(OH)_2 \cdot ZnCrO_4$). Los pigmentos amarillos tiene la mayor variedad de metales siendo los más frecuentes son K, Ca, Pb, Zn Cd, Se y Ba. Por ejemplo, el *amarillo cadmio* es sulfuro de cadmio, y con adiciones de ZnS o de SeS se logran amarillos más “pálidos” o más “naranja”, respectivamente.

En los pigmentos rojo y naranja son frecuentes los minerales de hierro, cromo y plomo. Por ejemplo el *rojo cromo* es $PbO \cdot PbCrO_4$ y su color varía entre rojo y naranja. El clásico *ocre* se obtiene por molienda de la limonita, que es una mezcla de varios minerales de hierro.

Los pigmentos verdes son en general compuestos de cromo y de cobre: el *verde Malaquita**, $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$, el *verdigris* es el nombre colectivo de varios acetatos de cobre y su color varía de verde a azul, los *verde tierra* son fosfosilicatos de Mg y Fe, del grupo de las micas; el *viridian* es óxido de cromo hidratado, el *verde esmeralda* es acetoarsenito de cobre (II): $(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$, aunque con el mismo nombre se conoce el titanato de cobalto (Co_2TiO_4).

Los azules *ultramarinos* son combinaciones complejas de sílice, alúmina, NaOH y azufre. El pigmento basado en zeolita (tal vez es el más complejo de los pigmentos minerales), contiene pequeñas cantidades de polisulfuro ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) tal como ocurre en el lapis lazuli, mineral del cual se obtenía el pigmento en la antigüedad. Hay varios equivalentes sintéticos orgánicos mucho más económico, del grupo químico de las ftalocianinas. Los ultramarinos se utilizan también como agentes de blanqueo óptico en productos para lavandería y en la elaboración de papel blanco. No deben confundirse con el *azul de prusia* ($\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$).

Los violetas y azules más claros están compuestos por sales de cobalto ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$), de cobre ($2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$, CuS , etc.).

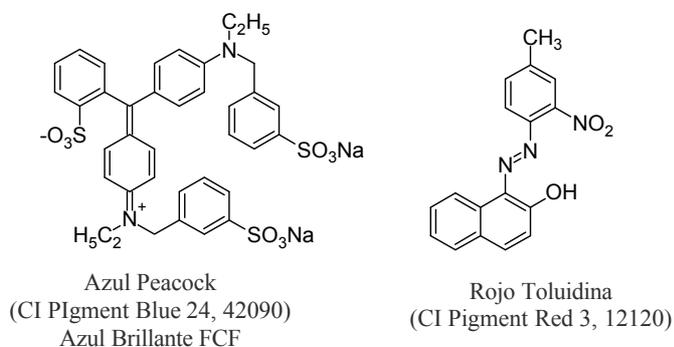
De los pigmentos negros, el MnO_2 se emplea en pinturas pero el carbón, en todas sus variantes (negro humo, negro vegetal, negro animal, etc.) es de uso más extendido e incluye su uso en alimentos, drogas y cosméticos.

3.2. Pigmentos orgánicos

Los pigmentos orgánicos están formados por un material cromogénico orgánico, diluido con un soporte inerte: sustrato o base, como el hidrato de alúmina u otro material incoloro. Tienen mayor poder tintóreo que los inorgánicos. Las bases o sustratos no se consideran adulterantes o abarataadores, por el contrario, tienen por objeto modificar las propiedades físicas y ópticas, como uniformidad, intensidad, brillo y resistencia a la luz.

Los primeros pigmentos orgánicos comerciales se prepararon al final del siglo XIX. De ellos el Azul Peacock (CI Pigment Blue 24, 42090) pertenece al grupo triarilmetano, y con mayor variedad los del grupo azo: Rojo Toluidina (CI Pigment Red 3, 12120), Rojo Para (CI Pigment Red 1, 12070), Amarillo Hansa, Rojo Lithol, etc.

(*) El nombre Verde Malaquita también se asigna a un colorante orgánico sintético su (CI 42000, Sección 2.3)



Alrededor del 25% de la producción mundial de colorantes orgánicos (en 1982 fue de 800.000 Tm) se presenta bajo la forma de pigmentos y anualmente aumenta la relación de los pigmentos con respecto a los colorantes. Los azo tienen el 42% del mercado y las ftalocianinas el 25% al igual que las antraquinonas; el resto lo ocupan los demás grupos químicos. Sin embargo sólo el 4% del total del mercado de pigmentos son orgánicos que, en general, son más transparentes y más costosos que los inorgánicos.

La mayoría de los pigmentos orgánicos son solubles en uno o más de los solventes clásicos: cloroformo, metanol, dimetilformamida y ácido sulfúrico concentrado. El último sólo es buen solvente para la mayoría de los pigmentos inorgánicos. Casi invariablemente, los pigmentos se usan en un vehículo, antiguamente de naturaleza oleosa, que influye en su presentación.

3.2.1. Propiedades

Las propiedades de los pigmentos que definen sus características, engloban estabilidad física y química, tamaño y forma de la partícula coloreada (la cual está constituida por la base y el colorante adsorbido en ella), grado de dispersión o agregación, geometría de la forma cristalina de la partícula, índice de refracción, gravedad específica, región de absorción en el espectro, área superficial y presencia de extendedores o agentes modificantes de la superficie. Entre estas características se incluye:

a. Fuerza tintórea, que está controlada por sus propiedades de absorción en cierta región del espectro visible y ello depende de su estructura molecular y cristalina. Esta característica se ve afectada por el tamaño de las partículas y por el área superficial expuesta a la luz. Todo ello viene controlado por el grado de dispersión, agregación, floculación, etc. La base del pigmento y otros agentes dispersantes también influyen en la fuerza

tintórea porque además, ellos mismos absorben o dispersan la luz, determinan la calidad de la dispersión y, por ende, la agregación y floculación del colorante.

El tamaño de las partículas del pigmento sólido afectará la apariencia del producto terminado. Si las partículas son gruesas la superficie pigmentada se verá manchada, por ello se recomienda un particulado menor de 5 micrones y en algunos casos, menor de un micrón. Sin embargo, debido a las fuerzas cohesivas, las partículas tienden a aglutinarse disminuyendo el poder tintóreo. Un dispersante actúa evitando este efecto.

b. Dispersibilidad. Es una medida del esfuerzo requerido para desarrollar la fuerza tintórea máxima y depende del vehículo dispersante porque afecta la magnitud del área superficial y la homogeneidad del pigmento. La granulometría, dispersibilidad y otras características físicas de un colorante soluble no son importantes. Por ejemplo, dos lotes de Rojo Amaranto pueden aparecer “más o menos” rojos dependiendo de su molienda, pero ambos lotes si tienen igual constitución, al disolverse a igual concentración, originarán soluciones idénticas. Es más, colorantes de diferentes fabricantes, independientemente del modo de fabricación, son intercambiables si tienen el mismo grado de pureza, no así los pigmentos cuya fuerza tintórea depende de su manufactura.

c. Intensidad. Es una medida de su brillo, es decir, de la combinación de *valor* y *croma* en el sistema Munsell, para un mismo *matiz*. En general, un pigmento con dos o más cromóforos es menos intenso que uno análogo con un solo cromóforo, pues absorbe en un rango mayor del visible, lo mismo ocurre con la mezcla de pigmentos. Es por ello que un pigmento de mayor intensidad (que absorbe en un rango pequeño) se adapta mejor a las mezclas puesto que éstas tienden a apagar el brillo.

d. Solidez. Se define como la habilidad del pigmento (o colorante) para soportar sin cambios, es decir, retener el valor cuando están expuestos a la luz, humedad, calor, solventes u otros compuestos químicos, tanto antes o durante la aplicación o por tratamientos post-aplicación que sufre el objeto pigmentado. Aunque el pigmento ideal debe ser inerte químicamente esto no es absoluto en cada caso, téngase en cuenta que la composición química de los mismos materiales dispersantes puede alterar el pigmento acelerando su deterioro. La solidez incluye la resistencia al *sangrado* (*bleeding*), fenómeno por el cual el color se difunde en los materiales teñidos como resultado de la solubilidad de la molécula coloreada en el solvente que impregna

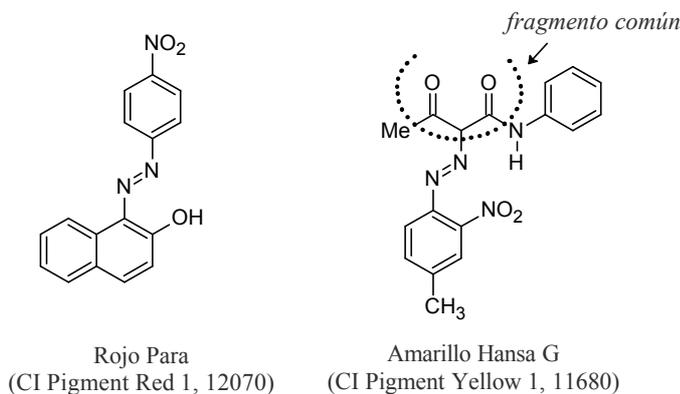
esos materiales. El sangrado también puede ocurrir con pigmentos dispersos, como consecuencia de la solubilidad en el vehículo dispersante, lo mismo que ocurre en la transferencia del color de una superficie pigmentada a otra; por ejemplo, el que se observa cuando dos hojas de vinilo de diferentes colores se prensan juntas durante un cierto tiempo. La solidez a los agentes químicos se refiere principalmente a su resistencia al vehículo, ácidos, bases y contaminantes de la atmósfera como H_2S , limpiadores y detergentes, usados con el material teñido, por ejemplo en el lavado de vajillas, o la estabilidad de las pinturas para piscinas, sometidas a la acción de los hipocloritos de metales alcalinos disueltos en el agua.

3.2.2. Terminología

Para esta clase de materiales hay cierta confusión en la terminología. Así, el mismo vocablo es empleado para diferentes compuestos o situaciones, como resultado de la costumbre y del escaso conocimiento acerca de la naturaleza intrínseca del material cromogénico y del proceso que involucra el teñido. Por ello, es generalmente aceptado diferenciar los pigmentos de acuerdo a su manufactura independientemente de la constitución del material resultante.

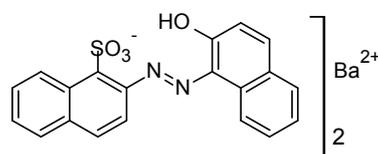
Se denominan *colorantes pigmentarios* (a veces *primarios*) aquellos colorantes, especialmente los azo, que son insolubles en el medio acuoso de la reacción y por ello precipitan directamente durante su fabricación, como en el caso de Rojo Toluidina, Rojo Para, Amarillo Hansa, y otros. Estos no contienen grupos solubilizantes siendo los sustituyentes frecuentes en su estructura molecular: halógenos, grupos nitro y grupos alquilo.

Hay varios amarillos “Hansa” que tienen como hecho estructural común la condensación del grupo diazo con un fragmento β -dicarbonílico (ver fórmula).

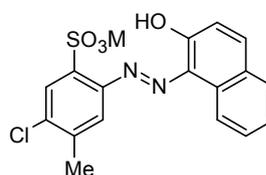


Son pigmentos semi-opacos que tienen buenas propiedades tintóreas para coloración de masa. Se usan especialmente en aquellos casos donde se requieren pigmentos amarillos exentos de plomo.

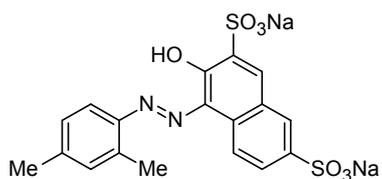
Los pigmentos *precipitados* son aquellos que al presentar en su estructura grupos solubilizantes: ácidos o básicos, precipitan del medio acuoso por formación de sales insolubles. Ejemplo de éstos son Rojo Lithol, Laca Roja C, Laca Escarlata 2R y Azo Burdeaux. Entre éstos puede haber quelatos como en el Amarillo Nickel Azo.



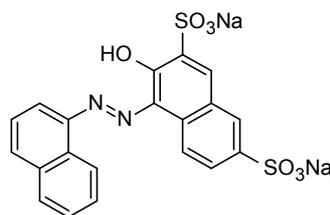
Rojo Litol (sal de bario)
(CI Pigment Red 49, 15630:1)



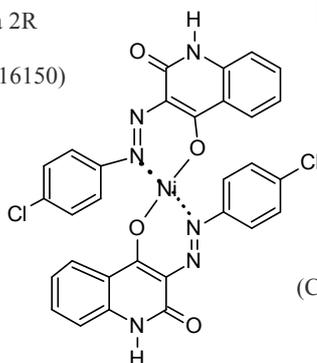
Rojo Laca C (M = Na, Ba, Ca)
(CI Pigment Lake 53, 15585)



Laca Escarlata 2R
Ponceau R
(CI Acid Red 26, 16150)



Azo Burdeaux
(CI Acid Red 17, 16180)

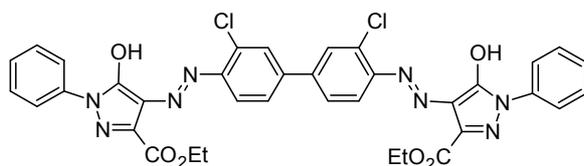


Amarillo Niquel Azo
(CI Pigment Green 10, 12775)

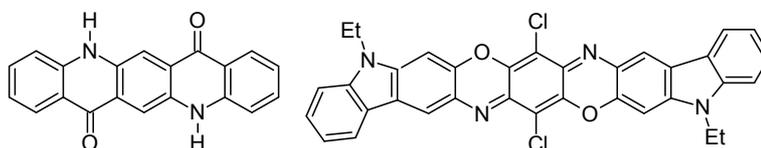
Para la formación de estos pigmentos se aprovecha también la insolubilización por aumento del peso molecular a través de la condensación de dos o más moléculas como en el caso de:

- Poliazo, (Rojo Volcan Fijo B, Rojo Pirazolona, CI Pigment Red 38, 21120).

- Colorantes poliméricos de azufre y anilina, (toluidinas ...). Sus colores varían. El Amarillo Immedial GG (CI Sulphur Yellow 4, 53160) (Sección 2.13).
- Quinacridonas, cuyos colores varían del naranja al violeta a veces dependiendo de la forma cristalina y tamaño de los cristales, (la Quinacridona QA, Pigment Violet 19, 46500, es violeta en la forma cristalina β , rojo-azul si son partículas pequeñas, y en la forma γ es rojo-amarillo, en partículas grandes).
- Carbazoles-dioxazinas, (CI Pigment Violet 23, 51319, en sus tonos violetas, son estables a la luz pero no al sangrado).
- Polímeros de antraquinonas, (Violeta Dibenzantrona, CI Pigmen Violet 31, 60010).
- Derivados de perileno (Marrón Perileno, CI Pigment Brown 26, 71129). Se presentan en tono marrones y violeta. En tonos rojos, el Pigment Red 190, CI 71140 es un derivado del Marrón Perileno.
- Ftalocianinas, económicas, de gran fuerza tintórea y estabilidad a la luz, son empleadas principalmente en la fabricación de tintas verdes y azules, pueden considerarse los pigmentos de mayor relevancia comercial en esos matices. El pigmento más conocido corresponde a la tetrabenzoporfirina acoplada a un átomo de cobre bivalente (Sección 2.10) y se conoce como CI Pigment Blue 15, 74160. La Ftalocianina Verde G que ofrece varios tonos verdes, tiene 15 átomos de cloro en los anillos bencénicos, Hay análogos con átomos de bromo.

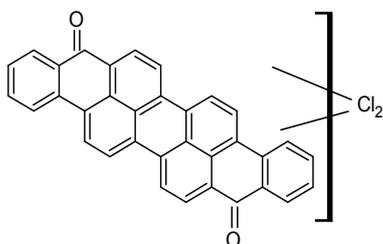


Rojo Volcán Fijo B
Rojo Pirazolona
(CI Pigment Red 38, 21120)

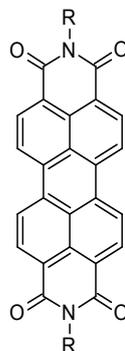


Quinacridona
(CI Pigment Violet 19, 46500)

(CI Pigment Violet 23, 51319)



Violeta Dibenzoantrona
(CI Pigment Violet 31, 60010)

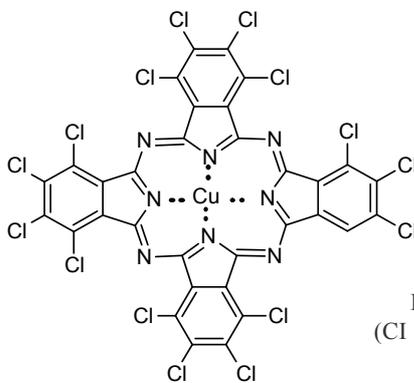


R = H Marrón Perileno

(CI Pigment Brown 26, 71129)

R = *p*-MeO-C₆H₄ = Pigment Red 190

(CI Vat Red 29 71140)



Ftalocianina Verde G
(CI Pigment Green 7, 74260)

Estos compuestos insolubles se conocen a veces como *entonadores* (*toners*) o pigmentos orgánicos de plena intensidad (*dry toner pigments*) y son definidos como pigmentos obtenidos sin la ayuda de diluyentes sólidos o bases. Se denominan entonadores porque se usan para entonar o matizar colores más débiles y la única característica que los diferencia de los colorantes es su solubilidad en agua.

3.3. Lacas

Las lacas (*lakes*) corresponden a la descripción de un pigmento que contiene el material colorante y la base o portador y se preparan por:

a) Extensión o reducción (este último término se usa como sinónimo de dilución y no en el sentido químico) con un sustrato insoluble.

b) Precipitación de un pigmento soluble sobre un adsorbente, generalmente un compuesto inorgánico por ejemplo hidróxido de aluminio.

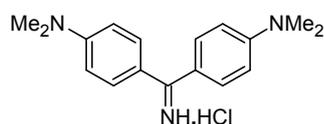
El segundo método incluye la definición de lacas: pigmentos insolubles extendidos formados por precipitación y adsorción de colorantes sobre un sustrato insoluble. En este caso es frecuente preguntarse si durante la precipitación se forma un compuesto insoluble con el metal del adsorbente que queda retenido sobre el adsorbente mismo, o si se trata simplemente de un fenómeno de adsorción, donde el adsorbente no tiene influencia directa sobre la insolubilización del colorante soluble. Esta pregunta no tiene en muchos casos, una respuesta sencilla.

Así, se obtienen lacas por precipitación de las sales insolubles de colorantes ácidos (generalmente ácidos sulfónicos) y básicos (que presentan grupos amino). Se generan mediante la adición de sales de metales alcalinotérreos (bario o calcio) para colorantes ácidos o por precipitación con ácidos orgánicos e inorgánicos (ácido tánico, ácido fosfomolibdico) para los colorantes básicos. De los colorantes básicos de mayor uso industrial en pigmentos y lacas (principalmente para tintas) son del grupo de di- y trifenilmetano (Verde Malaquita y Auramina), tiazinas (Tioflavina T) y xantenos (Rodamina B), que se precipitan como sales de los ácidos fosfomolibdico (PMA), fosfotúngstico (PTA) y fosfotungstomolibdico (PTMA).

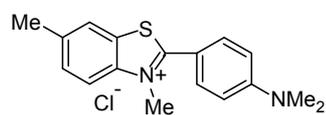
Rodaminas es el nombre genérico de los amino-derivados de xantenos que presentan un grupo carboxilato, bien sea esterificado ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) como en el caso de Rojo Fanal (CI Basic Violet 11), o libre (CO_2H) como en la Rodamina B (CI Basic Violet 10).

Los colorantes metalizables que pueden formar quelatos también se incluyen, como en el caso de la Alizarina y la análoga sulfonada, Helio Fast Rubine 4BL, que producen lacas de aluminio y calcio. Los quelatos se generan con los grupos OH y C=O enlazados al metal.

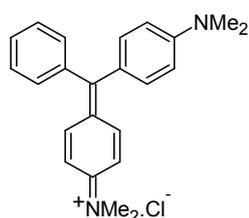
Entre las lacas se encuentran gran variedad de materiales cromogénicos utilizados en múltiples aplicaciones. Tal vez las condiciones más críticas son



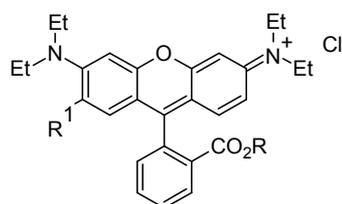
Auramina
(CI Basic Yellow 2, 41000)



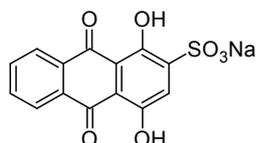
Tioflavina T
(CI Basic Yellow 1, 49005)



Verde Malaquita
CI Basic Green 4, 42000)



R = R¹ = H : Rodamina B
(CI Basic Violet 10, 45170)
R = Et, R¹ = H : Rojo Fanal
(CI Basic Violet 11, 45175)
R = Et, R¹ = Me : Rodamina 6G
(CI Basic Red 1, 45160)



Helio Fast Rubine 4BL
(CI Pigment Violet 5, 58055)

aquellas empleadas para las lacas destinadas a alimentos, drogas y cosméticos (lacas FDC, ver Capítulo 6). La base en éstas es casi exclusivamente el hidróxido de aluminio (*hidrato de alúmina*) cuya naturaleza exacta no es bien conocida, pues el hidróxido de aluminio, material gelatinoso, precipita como un sólido blanco al añadir NaOH lo que constituye el material para adsorber el colorante. La manera de preparar el hidrato de alúmina y las condiciones bajo las cuales se añade o se adsorbe el colorante sobre él, depende de la casa manufacturera, siendo las variables de producción: temperatura, pH y tipo de agitación.

La concentración del colorante puro en una laca varía del 1 al 50% aproximadamente, pero la fuerza tintórea no es proporcional al contenido del colorante. Aquellos del 10 al 20% son los más empleados como pigmentos incorporados a alimentos y drogas, pero para tintas, o plásticos son recomendables concentraciones superiores de colorante en la laca.

Debido a su naturaleza, las lacas son apropiadas para colorear productos donde el contenido de humedad es bajo. Ello evita el sangrado de las lacas formadas con colorantes solubles en agua. El sangrado depende de factores como pH, cantidad de laca, concentración del colorante en la laca, y tipo de iones metálicos presentes en el medio donde se aplica. Por ser higroscópicas deben ser mantenidas adecuadamente y consumidas con prontitud. El contenido de agua absorbida alcanza valores del 15 al 25% y esta humedad puede causar efectos indeseables cuando la laca se dispersa en medios de baja polaridad. Un ejemplo de ellos es la formación de burbujas llamadas *ojos de pescado* en materiales de polietileno cuando éstos son coloreados con lacas húmedas. Este mismo efecto se observa con pigmentos húmedos.

3.4. Opacidad

Uno de los usos de los pigmentos es el de opacar objetos, esto es, utilizar los pigmentos como agentes enmascarantes, paralelamente al teñido. Para lograr este efecto es necesario que la base del pigmento tenga un índice de refracción mayor al del medio al cual aquél se incorpora. Si por el contrario, el índice de refracción es menor al del medio a teñir el resultado será una pigmentación transparente. Este es el caso cuando se emplean bases de alúmina hidratada para teñir plásticos. En las lacas FDC se añade como ocultante adicional, el óxido de titanio lo que produce tonos pastel en la superficie recubierta.

3.5. Pigmentos dispersos

Se les da este nombre a distribuciones uniformes muy finas de un pigmento en un medio o sustancia dispersante (*carrier, wetting*) diferente a la base del pigmento. El dispersante puede ser un líquido o un sólido deformable durante el proceso de dispersión. Este proceso es en general, difícil y costoso, requiere de equipos y técnicas especializadas y casi siempre maneja cantidades limitadas donde la concentración práctica del pigmento es la más alta permisible. El material producido se conoce como *concentrado* el cual debe ser diluido (reducido o adelgazado) para su utilización.

En el proceso, se pulveriza el pigmento hasta lograr partículas del menor tamaño posible, pues la intensidad del color depende entre otras cosas, de la superficie expuesta a la luz. El particulado óptimo es tal que debe preservarse el tamaño de los cristales individuales que deberán estar totalmente rodeados del dispersante (*wetting*) con lo cual el resultado es un sistema estable y uniforme. Sin embargo, las partículas tienden a formar agregados de varios tamaños que llegan a varios milímetros de diámetro, que alteran el color. Los cristales en los agregados se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals, que sólo son efectivas cuando la distancia entre las partículas es menor de un micrón.

En la práctica, la dispersión depende de la naturaleza del dispersante, de los requerimientos del producto y por supuesto, de factores económicos. Por ejemplo, el tamaño de las partículas en los pigmentos dispersos para la industria automotor es unas 40 veces menor al utilizado en pinturas arquitectónicas.

La presentación y características del pigmento disperso dependen también de las propiedades físicas y químicas del dispersante y de su interacción con el colorante y con la base. La mayoría de los pigmentos orgánicos son preparados: a) por precipitación en el medio acuoso del colorante sobre la base (o sin ella); el producto es una pasta coloreada que puede usarse como tal (*pastas acuosas*) o secarse (*pigmentos sólidos*) y rehumedecerse con solvente hidroxílicos (agua, glicerina, propilenglicol, jarabe de azúcar) y b) para polímeros viscosos y medios liposolubles, es necesaria la ayuda de agentes emulsificantes. Cada presentación es un pigmento disperso concentrado. Las pastas acuosas se dispersan frecuentemente en medios viscosos (polímeros), la adsorción de la pasta sobre el polímero es un proceso de humedecimiento (*wetting*), el cual ocurre simultáneamente a la reducción del tamaño de las partículas.

La dispersión debe ser coloidal por lo cual se utilizan coloides viscosos, a veces buffers, para bloquear la aproximación de las partículas. La dispersión puede hacerse por mezclado íntimo con el dispersante: generalmente un compuesto inorgánico como óxido de titanio y el pigmento seco, o por transferencia del pigmento de la pasta a un medio oleoso. Este último procedimiento se conoce como *flushing*, en el cual la pasta acuosa se agita con el vehículo oleoso. Si la superficie del pigmento tiene mayor afinidad por el vehículo oleoso, la mayoría del agua adsorbida en la pasta será expulsada y el aceite remplazará el agua.

Como los pigmentos orgánicos son en su mayoría lipofílicos, se rodearán completamente del solvente lipofílico, es decir, serán humedecidos por el aceite. Los pigmentos polares e inorgánicos deben ser tratados con agentes emulsificantes para hacer lipofílica su superficie. Estos emulsificantes son en general catiónicos. El método de flushing está casi exclusivamente limitado a pigmentos orgánicos pues, debido a la dificultad de la operación y a su costo no se justifica su aplicación a los pigmentos inorgánicos, mucho más económicos y para los cuales se emplea la dispersión seca. El negro humo y el óxido de titanio son las excepciones.

La secuencia del proceso de *flushing* es:

1. Transferencia de fase: movimiento del pigmento de la fase acuosa a la oleosa.
2. Separación del agua desplazada.
3. Deshidratación del pigmento ya transferido (secado de la fase oleosa).
4. Adelgazamiento (dilución) por adición de uno o más vehículos para reducir la concentración y viscosidad.
5. Estandarización: ajuste del color y de las propiedades reológicas, con patrones.

El flushing generalmente produce dispersiones con características de brillo, transparencia y resistencia mejores que los métodos de dispersión seca. La transferencia (primer paso en la secuencia), es el paso clave, se lleva a cabo en agitadores de gran potencia, en los cuales se generan emulsiones aceite-agua, estando el pigmento en la interfase. Los glóbulos de aceite al aumentar su concentración, coalescen y el pigmento se transfiere al aceite, el agua se separa y se decanta. Dentro de la masa oleosa queda un remanente de agua que es eliminado por calor y vacío. Durante la primera etapa hay el peligro que se forme una verdadera emulsión y el pigmento no se transfiera sino que permanezca en la interfase.

Como se indicó antes, los pigmentos y las lacas no sólo se usan como recubrimientos superficiales sino además, como agentes cromogénicos incorporados a la masa a teñir, por ejemplo, de fibras sintética, plásticos, alimentos, etc. La naturaleza del dispersante y la presentación del pigmento (seco, o pasta viscosa con vehículo resinoso, oleoso, o acuoso) dependerá del modo de su utilización y del medio donde se incorpore. Así las lacas FDC dispersadas en glicerina o propilenglicol se emplean para teñir gomas de mascar (el dispersante funciona además como suavizante de la goma), de jarabes y otras preparaciones donde interviene medios acuosos y/u oleosos.

Las dispersiones en pastas se incorporan mejor que la presentación en polvo seco, son fáciles de dosificar y evitan además la contaminación con el polvillo que se acumula en el ambiente de trabajo donde se manejan polvos secos. Así, los principales usos de los pigmentos dispersos incluyen tintas, recubrimientos (pinturas y barnices), plásticos, colores para masas (fibras, alimentos) y otros.

En la coloración de masas de fibra se incorpora el material cromogénico a la masa de fibra sintética antes de formarse el filamento que originará la fibra. El dispersante debe ser compatible con la masa a teñir: para las fibras celulósicas se utilizan dispersiones acuosas, mientras que para las poliolefinas el dispersante es polipropileno de bajo peso molecular.

Para colorear los plásticos hay que tener en cuenta la posibilidad de reacciones químicas entre el plástico y los componentes del pigmento, a la temperatura del proceso hasta la obtención del producto acabado, considerando que en la elaboración del plástico se añaden antioxidantes, retardadores de la inflamación, absorbentes de luz UV y rellenos. El método usual es recubrir los gránulos de resina (del plástico) con la sustancia cromogénica concentrada haciendo uso de mezcladores de alta potencia y en este caso es necesario disponer una cierta cantidad de resina fundida en la superficie del gránulo que sirva de vehículo para la incorporación de la sustancia cromogénica al total de la masa del plástico. Los concentrados de color pueden además presentarse como líquidos y geles muy viscosos que son suministrados directamente a la masa del plástico a teñir, el cual es fundido y moldeado (resinas termoplásticas) o a uno de sus precursores antes de cerrar el proceso de formación del plástico: es el caso de las resinas termoestables.

La presentación en gránulos u hojuelas son las más frecuentes. Idealmente éstos deberían tener las mismas características de fusión del polímero para ser incorporados a la resina a colorear, por lo cual la base del gránulo debe ser la misma resina o al menos, compatible. Así las dispersiones de polietileno servirán para teñir masas de polietileno y polipropileno. La técnica del flushing es usada a veces para preparar dispersiones en polietileno de bajo peso molecular.

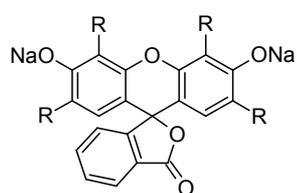
El poliestireno es fácil de colorear por su alta capacidad humectante, por ello se emplean pigmentos directos más económicos que los dispersos. La superficie del pigmento se trata con un estearato metálico que promueve la adherencia.

Los recubrimientos como pinturas y barnices son películas de espesor variable, a veces hasta de varios milímetros, Para su preparación se emplean concentrados: en general pastas livianas, o polvos más o menos gruesos pero fácilmente solubles los cuales se diluyen en agua (principalmente los arquitectónicos) o en aceite y aun, en resinas alquídicas dependiendo del uso al cual están destinados.

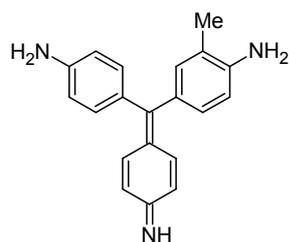
Las tintas son pigmentos dispersos en los cuales la sustancia cromogénica (colorantes o pigmentos) y un vehículo forman pastas de diferente viscosidad, con un contenido en sustancia cromogénica del 35 al 65%. Su composición varía de acuerdo al modo de utilización. Son aplicadas como películas finas sobre papel, tejido, cueros, metales, plástico, vidrio, etc. La sustancia cromogénica, siendo pigmento puede ser orgánico o inorgánico, entre los primeros se destacan los difenilmetanos, antraquinonas, azo y principalmente, ftalocianinas. Los concentrados se preparan casi exclusivamente por el método de flushing y el vehículo contiene dispersantes resinosos, además del solvente (a veces aceites minerales), secantes y sales de ácidos grasos, nafténico, octanoico, etc, de cobalto y manganeso) que catalizan la acción de los aceites secantes (terpénicos) en tintas de secado rápido. Contienen también ceras (vegetales o animales) o aun hidrocarburos (parafinas sólidas) que mantienen suave la superficie de la tinta después de seca, antioxidantes (eugenol, ionol), que retardan la oxidación prematura en las prensas, así como otros aditivos: lubricantes, gelificantes, (gomas de tragacanto, arábica, agar), agentes humectantes, etc.

3.6. Colores de pulpa (témperas)

Son pigmentos o lacas en consistencia de pasta acuosa con un contenido de pigmento seco del 20 al 60%, se utilizan en la impresión de papeles, textiles, cueros, pinturas, glaseado de papeles especiales, impresión de pa-



R = Br : Eosina
(CI Acid Red 87, 45380)
R = I : Eritrosina
(CI Acid Red 51, 45430)



Fuscina
(Magenta)
(CI Basic Violet 14, 42510)

peles de pared, etc. En los colores de pulpa se obtendrá la mayor fuerza tintórea si están compuestos solamente por un pigmento precipitado que forma la pasta acuosa. Pueden extenderse añadiendo una base blanca insoluble durante la manufactura o formar lacas. Los colorantes para las lacas de pulpa más populares son del tipo trifenilmetano (Fuscina, Verde Malaquita), compuestos azo (Ponceau R, Azo Burdeaux) y xantenos (Eosina, Eritrosina, Rodaminas).

3.7. Colorantes al solvente

Son colorantes que no presentan en su molécula grupos solubilizantes, por ello son insolubles en agua, y por esta característica pueden considerarse *toners*. Se les conoce también como *colorantes a la grasa*, pues se expenden frecuentemente como concentrados en soluciones oleosas. El rango de solventes donde se solubilizan cubre alcoholes, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, halohidrocarburos, ésteres, éteres, aceites, grasas y ceras. Se los utiliza en la industria de aceites minerales, productos de limpieza (ceras, pulimentos) en la industria de plásticos (donde se incorporan preferentemente disueltos a la masa del polímero, en la industria de velas y cirios, de jabones transparentes, en compuestos para señales de humo y pirotecnia, pinturas y barnices, tintas de impresión, industria cosmética, papel carbón, tintas para bolígrafos, etc.

CAPÍTULO 4

APLICACIÓN DE LOS COLORANTES A TEXTILES

4.1. Fibras textiles

Son productos macromoleculares (PM del orden de 10^5 – 10^8) donde se repiten más o menos regularmente, las unidades estructurales: monómeros, lo que da origen a polímeros fibrilares. Estos polímeros pueden formarse tanto en la naturaleza (*fibras naturales*) o mediante procesos químicos (*fibras sintéticas*) por:

· *Polimerización*, cuando el encadenamiento entre las unidades se efectúa sin el desprendimiento de moléculas sencillas, de modo que la composición centesimal del polímero es igual a la del monómero. Este es generalmente, una olefina que polimeriza por apertura del doble enlace, bien sea por la vía iónica o por radicales libres. Ejemplos de éstos son las fibras vinílicas, acrílicas, estirénicas, etc.



· *Policondensación*, cuando al formarse el enlace entre las unidades monoméricas se separan moléculas pequeñas: H_2O , HCl , NH_3 ,..., siendo su cantidad una medida del grado de polimerización. Así el polímero presenta una composición centesimal diferente al monómero. Este proceso tiene lugar con monómeros bi- o polifuncionales: diácidos, hidroxiaácidos, aminoácidos..., y entre las fibras: celulosa, poliésteres, poliéteres, poliamidas, etc.



· *Poliadición*, cuando no se pierden moléculas pequeñas en la reacción entre dos monómeros bi- o poli-funcionales, los cuales redistribuyen sus átomos en el polímero, como por ejemplo en la formación del poliuretano por poliadición de di-isocianatos y dioles.



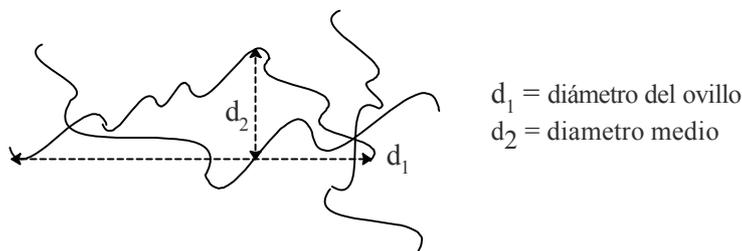
En cada caso el polímero resultante es una mezcla de macromoléculas con diferente grado de polimerización: son series homologas, prácticamente inseparables y se comportan como producto único.

Las *polimerizaciones tridimensionales* se producen cuando los reactantes poseen más de dos grupos funcionales por molécula lo que conduce a estructuras ramificadas. Este tipo de polimerización se complica experimentalmente por la ocurrencia de la *gelación*, que consiste en la formación de una red polimérica infinitamente grande en la masa de reacción, insoluble en todos los solventes, lo cual no permite controlar el polímero.

Si bien las unidades monoméricas se mantienen unidas en el polímero por enlaces covalentes, las macromoléculas entre sí lo estarán por fuerzas de Van der Waals; el estado físico del polímero se puede alterar por separación, desplazamiento, o reordenación de las macromoléculas, mediante fusión, disolución o extensión mecánica.

Las disoluciones en estos casos se presentan con una imbibición previa, dependiendo de la naturaleza del polímero. Si éste es lineal o muy poco ramificado se logran coloides, siempre que puedan solvotarse las moléculas, y al aumentar el grado de reticulación sólo se alcanza una solvatación superficial o intersticial y el polímero se hincha. Cuando el reticulado es elevado la solvatación es insuficiente y el polímero será insoluble.

Las macromoléculas lineales al disolverse adoptan diferentes formas y la totalidad de ellas se conoce como *ovillo estadístico*. El *diámetro del ovillo* es la distancia hipotética entre dos puntas de una cadena dispuesta en arco. Si se asume que la cadena adopta la forma de una semielipse, el diámetro mayor de la elipse corresponde al diámetro del ovillo, mientras que el diámetro menor de la misma se conoce como *diámetro medio*. En las macromoléculas ramificadas ambos diámetros son similares, pero el diámetro medio es menor que el diámetro del ovillo para una macromolécula lineal de igual peso molecular.



Debido a los diferentes pesos moleculares de las macromoléculas que conforman el polímero, la fusión del mismo procede dentro de un intervalo de temperatura que se conoce como *zona de fusión* o *de reblandecimiento*.

cimiento. Las macromoléculas fibrilares son en general termoplásticas, es decir al calentarlas se reblandecen (plastifican) de forma reversible. La termoplasticidad se aprovecha en la elaboración de fibras bien sea por inyección o estiramiento a través de hileras. Los polímeros lineales, más que ramificados, tienden a “cristalizar” y esta tendencia es mayor mientras más regular química- y geométricamente, sea el polímero. El fenómeno proviene de la ordenación paralela de los segmentos de las cadenas macromoleculares lo que produce zonas cristalizadas dentro de la masa del polímero. Tal proceso es menos probable en macromoléculas ramificadas porque las cadenas laterales impiden su ordenación.

Un polímero puede ser usado como *plástico* o como *fibra*, teniendo en cuenta que la clasificación de una sustancia como fibra depende más de su forma que de cualquier otra propiedad. La definición común requiere que ésta sea al menos 100 veces más larga que su diámetro. Con polímeros sintéticos puede lograrse casi cualquier relación diámetro-longitud, pero en los naturales (algodón, seda, etc.) tal relación está entre 100 y 3000.

4.2. Clasificación de las fibras textiles

Desde el punto de vista textil las fibras pueden clasificarse, según su origen, en *naturales*, procedentes del reino vegetal (algodón, lino) y animal (seda, lana); *artificiales* (semi-sintéticas) aquellas que se obtienen por transformaciones químicas de productos naturales (celulosa, araquina), sin que se destruya apreciablemente la macromolécula natural, como por ejemplo en el caso de las fibras de caseína que se fabrican por disolución, precipitación y endurecimiento de esa proteína; y fibras *sintéticas* que se obtiene por polimerización de sustancias de bajo peso molecular (nylon, poliéster,..).

A las fibras artificiales y sintéticas se las conoce también como *fibras químicas* y se obtienen tanto como un filamento continuo muy largo o se las corta en trozos que luego son tejidos en filamentos. Las naturales sólo se obtienen en filamentos de longitud más o menos reducida.

El *denier* es una medida del grosor de la fibra, se define como el peso en gramos de 9 Km de fibra. Esto es proporcional a la densidad de la fibra y a su diámetro.

La *tenacidad* es una medida de la resistencia a romperse y se expresa como la fuerza necesaria por *denier* para romper la fibra y la *fuerza tensil* se define como el producto de la tenacidad multiplicado por la densidad de la fibra.

Todas las fibras retienen humedad, pero las sintéticas lo hacen en mucho menor proporción que las naturales o artificiales. Las fibras sintéticas son hidrofóbicas, esto es una ventaja para el secado rápido (las fibras sintéticas se secan más rápido que las naturales o las artificiales). Todas las fibras deben ser estables a los agentes químicos: ácidos diluidos, blanqueadores, solventes para lavado a seco, álcalis, etc. De todas, la seda y el nylon son las más frágiles. Las fibras hidrofóbicas son las más complicadas de teñir, mientras que los materiales celulósicos naturales o artificiales son más fáciles de colorear.

A efectos de estructuras químicas de las unidades que se repiten en la fibra, éstas se clasifican como:

- celulósicas
- proteínicas
- otras fibras naturales (de asbesto, de vidrio)
- polímeros sintéticos: poliolefinas (aunque la estructura polimerizada no presenta dobles enlaces), poliésteres, poliamidas, poliéteres, poliuretanos, etc.

4.2.1. Fibras celulósicas

La celulosa es un polímero formado por unidades de glucosa que se unen en las posiciones 1,4. Las macromoléculas se acomodan más o menos paralelamente lo que produce polímeros lineales que se mantienen unidos en las fibrillas a través de puentes de hidrógeno. El agua al entrar en los espacios interfibrilares, produce un hinchamiento de la fibra, por imbibición. Debido al estado de orientación de las moléculas, éstas son más resistentes al desgarre transversal que al estiramiento longitudinal.

Las naturales como lino, yute, cáñamo, contienen del 60 al 90% de celulosa mientras que en la madera y la paja el contenido es menor (del 30 al 50%), pero aun así son buenas productoras de celulosa y se las emplea como materia prima en la fabricación de fibras celulósicas artificiales. De las naturales, el algodón y el kapok se conocen como *fibras de semillas* (envuelven a la semilla) y el resto se las llama *fibras del liber*, bien provenientes del tallo: lino, yute y ramio, o de las hojas: sisal y abacá.

De todas, el algodón es la más importante, son fibras relativamente cortas: los pelos que envuelven las semillas alcanzan unos cinco centímetros de longitud, mientras que las fibras de lino llegan hasta 90 cm y las de cáñamo hasta 3 m. Las largas se destinan al hilado y las más cortas, llamadas *línteres*, se usan para la fabricación del rayón. Todas las fibras, además de celulosa:

su componente principal, contienen cantidades variables de lignina, hemicelulosa, pectina, grasa y cera que deben ser eliminadas antes de la hilatura y del teñido.

La celulosa que se extrae de la madera y de la paja recibe el nombre de *celulosa técnica* y se utiliza en la fabricación del papel y de fibras artificiales derivadas de la celulosa como ésteres, éteres y celulosa regenerada. Se obtiene por digestión ácida (con bisulfito de calcio) o alcalina (sulfato de sodio e hidróxido de sodio) en calderas bajo presión. En el proceso se disuelven hemicelulosa, lignina y resinas. La celulosa que queda insoluble se separa, se lava y se blanquea; el sólido remanente tiene un grado de polimerización menor que el de la celulosa nativa.

De la celulosa técnica se obtienen las fibras artificiales conocidas con el nombre genérico de *rayón* y otros productos (éteres) que se caracterizan por su gran resistencia a los álcalis. Otros derivados de celulosa: como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa que se usan en aprestos, encolados y estampados.

El rayón se obtiene haciendo pasar una solución espesa de celulosa modificada (nitrato de celulosa, complejo cobre-celulosa, xantato de celulosa) por *hileras* (dispositivos con orificios pequeños) y se recolecta en baños precipitantes donde la celulosa modificada en forma de fibrillas se regenera por reducción, hidrólisis, etc. Se conoce así el rayón al “nitrato”, de “cobre”, y “viscosa”, respectivamente. El *rayón de acetato*, otro tipo de rayón, contiene fibrillas de acetilcelulosa, no es inflamable (a diferencia del nitrato de celulosa), es soluble en acetona y por eso se hila *al seco*: (no pasa por baños precipitantes), se estira la pasta concentrada formada por acetilcelulosa en un solvente orgánico. El solvente al evaporarse, deja una fibrilla de acetilcelulosa que no requiere posterior tratamiento. El rayón de acetato es el más caro, pero con mejores características para el teñido. El rayón de cobre es más resistente que la viscosa. Estas fibras se las conoce, por su textura y brillo, con el nombre de *sedas artificiales*, aunque pertenecen al grupo de fibras celulósicas y no proteínicas como la seda natural.

4.2.2. Fibras proteínicas

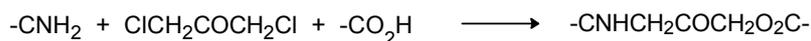
Son policondensados lineales de aminoácidos. Las naturales están representadas por lana, seda, y pelo de diversos animales. Sus componentes principales son dos escleroproteínas fibrilares que actúan como material de sostén: la queratina y la fibroína. La lana está constituida por queratina conformada por cadenas polipeptídicas enrolladas en espiral donde los enlaces

disulfuro -S-S- las mantienen unidas. Estos enlaces pueden romperse con agentes químicos: reductores, oxidantes, o hidrolizantes sin que se destruyan las cadenas. Los agentes reductores como hidrógeno, sulfuros, sulfitos, bisulfitos, originan complejos cisteínicos a través de una reacción reversible de modo que por oxidación se puede regenerar la fibra. Durante el lavado o el teñido las condiciones alcalinas provocan la hidrólisis parcial y la fibra de lana se estira y se hace más frágil. Para aumentar la estabilidad se puede:

- a) Bloquear la rotura de los enlaces de azufre mediante la intercalación de un ditioéter, haciendo reaccionar el producto reducido con dibromometano o formaldehído:



- b) Bloquear los grupos amino y carboxilo libres con reactivos bifuncionales:



La seda, una secreción líquida del gusano *Bombyx mori*, se va solidificando por contacto con el aire dando una fibra que alcanza a veces unos 3 Km de longitud. Está formada por *fibroína* en un 70% envuelta en una capa protectora de *sericina* (20%), ambas proteínas, además de grasas, pigmentos y sustancias minerales. La sericina es una capa dura y opaca que se elimina con baños jabonosos calientes los cuales no alteran la fibroína, responsable del brillo característico de la seda. Esta no contiene cisteína que forma los enlaces disulfuro, es menos resistente a los ácidos fuertes que la queratina, pero la resistencia mecánica de la seda es casi cuatro veces mayor que la de la lana. Si se retícula con reactivos polifuncionales aumenta la estabilidad de la seda.

La manufactura de las fibras proteicas artificiales es similar a la del rayón. Se forma una disolución de proteínas por ejemplo, de caseína (leche), de araquina (maní), o de zeína (maíz), en álcali diluido y se pasa la solución a través de hileras, a baños ácidos que insolubilizan las fibras, las cuales son endurecidas con formaldehído. Le sigue la estabilización por esterificación de los grupos amino y/o hidroxilo libres con anhídrido acético o la desaminación con ácido nitroso. Estas fibras se asemejan a la lana pero cuando están mojadas su tenacidad es baja por lo cual se preparan en fibras cortas y se mezclan con lana, viscosa, rayón y otros.

4.2.3. Fibras auxiliares

Se denominan así aquellas empleadas como material textil auxiliar para ciertos efectos decorativos o para aumentar la resistencia. Como ejemplo, las fibras de alginato, polímero del ácido glucorónico extraído de las algas, se utiliza en la fabricación de encajes en mezcla con otras fibras. La fibra de alginato se retira por extracción con álcali del artículo ya formado y queda el patrón del encaje formado por las otras fibras resistentes al álcali. Las fibras de amianto o asbesto se hilan en combinación con otras fibras vegetales y haciendo arder las últimas se obtiene un material textil incombustible. En este caso las fibras de amianto son las primarias y las fibras vegetales actúan como auxiliares.

Las fibras de vidrio obtenidas por hilado de una masa de vidrio hecha flexible con metilsilicona, se utilizan como soporte para materiales a base de resinas de poliéster. Las fibras metálicas son utilizadas como filamentos auxiliares que al añadirlos a la fibra sintética disminuyen su tendencia a cargarse electrostáticamente. También se emplean para motivos decorativos.

4.2.4. Fibras sintéticas

Pertenece al grupo de los materiales termoplásticos, son polímeros lineales o poco ramificados, que poseen elasticidad, estabilidad a los agentes químicos, al pliegue y al roce. En la fabricación de estas fibras se usan hilaturas secas y húmedas, en el caso de los polímeros solubles, mientras que los insolubles se hilan por extrusión de la masa fundida a través de orificios finos. Para obtener el polímero se utilizan los métodos indicados en la Sección 4.1 y comprenden:

- *Polimerización*, con o sin copolimerizante, como en las fibras vinílicas (PVC, Clevil, Rhovyl, Dynel), acrílicas (Acrilan, Orlon, Dralon), poliestireno (Polyfibre, Algil), poliolefinicas (Bolta, Courlene, Vestolen, Hostalen).
- *Policondensación*, son fibras de poliéster, sustitutos del algodón, como los politereftalatos (Terylene, Diolen, Trevira, Dacron, etc) y poliamidas, sustitutos de lana y seda (Nylon, por condensación de hexametildiamina y ácido adípico; Perlón, por hidrólisis y autocondensación de caprolactama; Rislan, por autocondensación del ácido aminoundecílico que se obtiene del aceite de ricino).
- *Poliadición*, por ejemplo el poliuretano (Lycra, Elastomer, Sarlane, etc.) que se usa principalmente en corsetería, ropa interior y ropa elástica.

4.3. Teñido de las fibras

Los métodos de aplicación de las sustancias cromogénicas dependen de las características físicas y constitución química de éstas y de las del material a teñir. De esta manera, para colorear papel se utilizan los mismos tipos de colorantes que se emplean para el algodón (ambas son fibras celulósicas) y para el pelo o pieles se utilizan colorantes apropiados para fibras proteínicas (lana, seda, poliamidas sintéticas), etc.

La afinidad de las fibras por los colorantes depende grandemente de cómo se ordenan las moléculas en las fibrillas. Por ejemplo, las fibrillas de celulosa: viscosa, algodón,... presentan regiones amorfas y regiones cristalinas; en las últimas las moléculas están ordenadas regularmente lo cual conduce a un empaquetamiento más compacto, que aquél de las zonas amorfas y por lo tanto la penetración de la solución colorante en las zonas cristalinas será más difícil. Las fibras naturales del algodón son más cristalinas que aquellas de las artificiales como viscosa, por lo tanto, la última será más fácilmente teñible. La mayoría de las fibras sintéticas tienen un alto grado de cristalinidad, así los poliésteres y las poliolefinas son difíciles de teñir en baños acuosos. La afinidad por el colorante se modifica estirando y calentando la fibra.

A diferencia de los pigmentos que se fijan por anclaje sobre la superficie de la fibra, los colorantes deben penetrar y mantenerse en ella independientemente del tratamiento posterior que ésta sufra, por ejemplo durante el lavado y el planchado del artículo teñido.

En el transcurso de una coloración se transfiere el colorante desde una solución (baño) al polímero inmerso en ella, y el fenómeno obedece a un equilibrio físico-químico de difusión y sorción de las moléculas o iones del colorante. Estos procesos pueden ser complementados con reacciones químicas que fijan el colorante: es el caso de los colorantes VAT, azoicos, reactivos y mordentados. La representación esquemática de estos procesos se presenta en la Figura 4.1.

Durante el teñido hay una distribución del colorante entre al menos, dos fases: el baño y el sustrato; ésta comprende procesos de transporte, reacción, sorción y desorción en el equilibrio que determina la concentración del colorante en el baño y en el material a teñir. Si se trata de colorantes solubles en agua (colorantes directos) tales fenómenos ocurren entre dos fases, pero con colorantes dispersos, poco solubles, hay al menos una tercera fase presente: las partículas insolubles del colorante. Nótese que a diferencia de los pigmentos, los colorantes dispersos

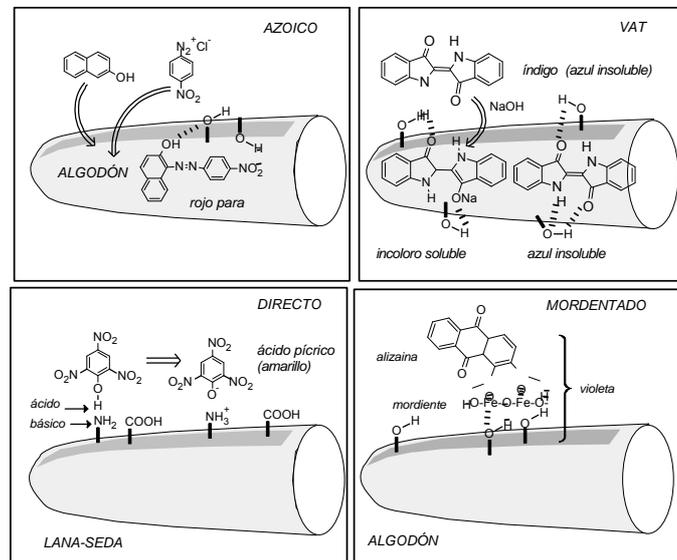


Figura 4.1. Procesos de teñido de las fibras.

presentan una pequeña pero definida solubilidad en agua la cual puede ser incrementada añadiendo agentes dispersantes. En cualquier caso, el resultado es el *agotamiento del baño*, es decir, la concentración del colorante en el baño es tal que ya no puede transferirse más de éste a la fibra, lo que depende de la velocidad del proceso y de las fuerzas que retienen el colorante dentro del polímero.

La transferencia del colorante a la fibra comprende al menos cuatro etapas:

1. difusión en el baño hacia la superficie de la fibra
2. difusión a través de la superficie de la fibra
3. adsorción sobre la superficie de la fibra
4. difusión y sorción dentro de la fibra.

En el caso de los colorantes dispersos, la primera etapa está precedida de la disolución de las partículas dispersas del colorante mientras que con los colorantes reactivos, azoicos, metalizados y VAT ocurre una reacción química después de la cuarta etapa.

La velocidad de la transferencia depende de la difusión del colorante en la fibra, es decir de su movilidad iónica o molecular, y de la constitución de la fibra. La velocidad se expresa por la ley general de difusión de *Fick*:

$$dm/dt = DS dc/dx$$

Siendo: dm la cantidad de colorante que se difunde durante el tiempo dt a través de la sección S , dc/dx es el gradiente de concentración del colorante y D su coeficiente de difusión, que en los colorantes es del orden de 10^{-7} a 10^{-10} .

En el equilibrio, la difusión del colorante cesa; esto ocurre cuando se alcanza la igualdad entre las energías molares parciales del colorante en la disolución y en la fibra.

Simplificando, podemos asumir que las concentraciones relativas del colorante en la fibra y en el baño (o solución) obedecen a una ley de distribución entre dos fases:

- Si el colorante y la fibra son no iónicos, (por ejemplo colorantes a la grasa y poliolefinas) no existen agregaciones moleculares y la ley de distribución será:

$$(\text{col})_s / (\text{col})_f = \text{cte.}$$

Es decir: la relación de las concentraciones del colorante en la solución: $(\text{col})_s$, y en la fibra: $(\text{col})_f$, es una constante. La expresión se modifica si:

- El colorante es iónico y la fibra no iónica (por ejemplo colorantes aniónicos y fibras celulósicas) la migración del colorante hacia la fibra procederá con el contraión, por lo cual al añadir sal al baño aumentará la concentración del colorante en la fibra y la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{(\text{col})_s^{1/z+1} \times (\text{ion})_s^{z/z+1}}{(\text{col})_f} = \text{cte.}$$

siendo: z el número de cargas del colorante y $(\text{ion})_s$ la concentración del contraión, incluyendo la de la sal añadida en la solución.

- Si tanto la fibra como el colorante son iónicos (por ejemplo lana y colorantes aniónicos) el reparto depende de la constante específica de disociación de la fibra (K) y del colorante (K'):

$$\frac{K(\text{col})_s}{K' + (\text{col})_s} = (\text{col})_f$$

La cantidad del colorante adsorbido por la fibra aumenta en forma lineal y luego asintóticamente, hasta llegar a la saturación.

Con el aumento de la temperatura incrementa el grado de desorden en la fibra y la velocidad de adsorción aumenta, lo que facilita la penetración del colorante. Sin embargo, también crece la velocidad de desorción, por lo tanto a un tiempo fijo, habrá una temperatura óptima para la cual existe la máxima nivelación *-agotamiento del baño-*. Por otra parte, la elevación de la temperatura puede descomponer el colorante y destruir parcialmente la fibra, por lo cual hay un compromiso entre el tiempo y la temperatura de exposición de la fibra en el baño colorante. El agotamiento del baño depende entonces, de: la relación licor colorante-fibra, solubilidad del colorante, pH, tiempo, temperatura, y presencia de sales y de sustancias niveladoras.

Existen cuatro tipos de fuerzas que mantienen unido el colorante a las fibras:

- *Electrostáticas*, por ejemplo en aquellas fibras que contienen grupos aniónicos y colorantes catiónicos. En este caso hay una relación casi estequiométrica entre las cargas iónicas de la fibra y del colorante. Las fibras deben ser eléctricamente neutras, es decir cada fibra en solución salina y a un dado pH, intercambia el número correspondiente de iones de la solución para mantener la neutralidad. Estos iones son remplazados por los del colorante en el baño. Esta situación se presenta en el teñido de las fibras animales (proteicas).

- *Fuerzas de Van der Waals*, solamente efectivas para la sorción sobre fibras no iónicas con moléculas de colorante dispuestas a distancias muy cortas de la superficie de la fibra, es el caso de las fibras vegetales *-celulósicas-* y colorantes cuya estructura molecular es plana, de modo que las capas de colorante pueden ordenarse alternadamente con la fibra durante la sorción.

- *Puentes de hidrógeno*, por ejemplo entre grupos carbonilo de la fibra de lana y OH fenólicos del colorante, o entre los grupos OH de las fibras celulósicas y del colorante.

- *Interacciones hidrofóbicas*, como en las asociaciones entrópicamente favorecidas de polímero fibra-colorante, ambos insolubles en agua.

En el caso de colorantes reactivos y mordentados éstos se fijan a la fibra además, por enlaces covalentes, más resistentes. En el primer caso, la fibra a través de grupos OH, por ejemplo en el algodón, reacciona con el

grupo reactivo del colorante formándose un complejo *fibra-grupo reactivo-sustancia cromógena*. Con colorantes mordentados la fibra se metaliza con una sal metálica en presencia de una base débil y un agente humectante, lo que forma un complejo estable *fibra-cación metálico*, luego el colorante es introducido en el baño y se forma una sal compleja insoluble: una laca, sobre la fibra. Los metales más frecuentes para este propósito son Co, Al, Cr y Fe; los colorantes deben presentar grupos capaces de formar quelatos del metal con grupos cercanos como C=O y OH, N=O y OH, etc.

De acuerdo a la naturaleza química de las fibras se seleccionan los tipos tintóreos. De esta manera las fibras celulósicas naturales y artificiales son teñidas con los mismos tipos de colorantes. Tales fibras no pueden formar enlaces electrostáticos, de modo que para fijar colorantes aniónicos (ácidos) es necesario “animalizar” la fibra. Ello implica la introducción de grupos amino, de modo que el colorante es retenido como en la lana. Asimismo, para fijar colorantes catiónicos la fibra deberá ser impregnada con una sustancia ácida no soluble: ácido tánico*.

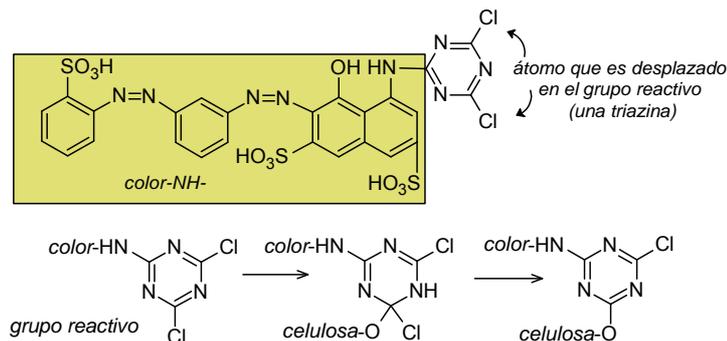
Los colorantes sustantivos son los preferidos para las fibras celulósicas. Se caracterizan por poseer moléculas planas con tendencia a formar agregados moleculares que se intercalan en la fibra. Casi siempre presentan en su estructura, grupos ácidos (sulfónico, carboxílico) y básicos (amino), que se ionizan preferentemente dependiendo del pH del medio. La adición de sales como cloruro o sulfato de sodio, retrograda la disociación de los grupos iónicos y favorecerá su sorción sobre la fibra, como moléculas no disociadas.

La sorción también dependerá de la naturaleza de la estructura fibrilar, esto es, mientras ésta sea menos compacta como por ejemplo la celulosa técnica o el algodón mercerizado (ver más adelante), el colorante se difundirá más fácilmente por las cavidades intermicelares de la fibra, las moléculas de colorante se fijarán por fuerzas dispersivas y coordinativas como puentes de hidrógeno. Para ello es necesario un cierto número de OH libres en la fibra. Si éstos no están disponibles como en el caso del acetato de celulosa, la sustantividad (la solidez o fijeza) del colorante en la fibra disminuye.

Las fibras celulósicas también se tiñen frecuentemente con colorantes azoicos, a la tina (VAT), indigoides y de azufre. La manera de fijarse se

(*) Ácido tánico es el nombre tradicional de soluciones de *taninos*, que son polímeros complejos de alto peso molecular de polifenoles, sin estructura molecular definida, utilizados en la curtiembre y teñido del cuero.

generaliza como el resultado de la insolubilización del colorante una vez sorbido y transformado sobre la fibra. Por otra parte los colorantes reactivos son muy populares para las fibras celulósicas con grupos OH libres pues permiten su fijación a través de reacciones con el grupo reactivo.

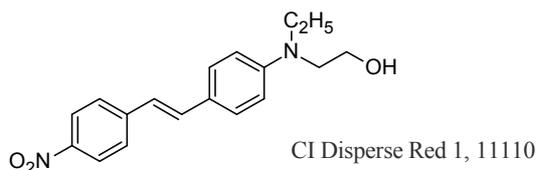


Las fibras proteicas naturales o artificiales fijan preferentemente colorantes ácidos por formación de enlaces iónicos con los grupos amino. La cantidad de colorante sorbido depende del pH: a valores debajo de 0,8 los grupos amido protonados también pueden formar enlaces iónicos con los aniones del colorante. A diferencia de las fibras celulósicas, la adición de sales (cloruro, sulfato) retarda la fijación del colorante pues los aniones de la sal compiten con los del colorante. Los colorantes básicos se fijarán mediante enlaces electrostáticos con los grupos carboxilato libres de la proteína, y los colorantes metalizados, muy poco usado con fibras celulósicas, son fijados a la fibra proteínica a través de enlaces coordinativos entre los grupos amino y el metal. También los grupos amino y $-\text{SH}$ de las proteínas se usan en el anclaje de los colorantes reactivos.

En el teñido del acetato de celulosa, así como en el de otras fibras de mediana polaridad, pero sin grupos que puedan fijar el colorante por fuerzas electrostáticas o formación de enlaces covalentes, los colorantes reactivos no pueden reaccionar; los sustantivos tampoco son fijados (ver arriba). En este caso se emplean colorantes dispersos. Estos se emplean para teñir derivados de poliamida, poliéster, poliuretano, poliacrilonitrilo, poliéter y otras fibras hidrofóbicas. Todas ellas tienen poca afinidad por colorantes hidrosolubles (catiónicos o aniónicos), y por otra parte, los poliésteres y las poliamidas se deterioran al someterlos a las condiciones alcalinas requeridas en los baños VAT. Estas dificultades indujeron al desarrollo de los colorantes dispersos, que en analogía a los pigmentos, tienen muy baja solubilidad en agua pero son solubles en solventes orgánicos por lo que se les conoce a

veces, como *colorantes a la grasa* y pueden ser incorporados a la masa de hilatura de las fibras sintéticas o adsorberse en el tejido (o en la fibra) cuando éste se impregna con una dispersión acuosa del colorante.

Los colorantes a la grasa se presentan en el mercado como sólidos muy finos (que deben ser dispersados en el momento de su aplicación), o como dispersiones acuosas que contienen agentes tensoactivos los cuales retardan la agregación de las partículas y/o el crecimiento de los cristales. Por ello se considera que los dispersantes aumentan la solubilidad del colorante. Por ejemplo, el Disperse Red 1 (CI 11110) cuya solubilidad en agua es apenas de 0,3 mg por litro, llega a concentraciones de 138 mg por litro en una solución al 1% del emulsionante Lissapol (un surfactante aniónico: un alquilfenol etoxilado, que funciona como un agente humectante efectivo). Otros agentes dispersantes empleados son alcoholes grasos, sulfato de alquilo de cadena larga, sulfonatos de alquilarilo, condensados de aminas.



La presencia de agentes dispersantes no es a menudo, suficiente para permitir la incorporación del colorante a la fibra hidrofóbica, es por ello que se usan aditivos conocidos como *carriers*. Estos actúan como “aflojantes” de los puentes interpolímero permitiendo la penetración del colorante, especialmente en fibras sintéticas compactadas e hidrofóbicas. Dada la naturaleza porosa de las fibras naturales en ellas no es necesario el empleo de *carriers*.

Hay varias estructuras químicas características de estos aditivos: *o*- y *p*-fenol, *o*- diclorobenceno, óxido de bifenilo, benzoato de butilo, ftalato de dimetilo y de etilo, etc. Para que el carrier sea efectivo debe dispersarse homogéneamente en el baño de teñido, pero por no ser solubles en agua se requiere de un emulsionante escogido de acuerdo al balance hidrofílico/lipofílico (HLB) necesario para lograr un baño homogéneo en las formulaciones de teñido. El baño de teñido resulta así, una mezcla compleja de muchos ingredientes que incluyen además de los mencionados, solventes para el carrier, controladores de espuma, lubricantes para la fibra, etc.

La eficacia del carrier en la transferencia del colorante al tejido depende, aparte de la naturaleza de la fibra y del colorante, de la temperatura del baño. En general los baños son calientes: el calor ayuda aflojar la fibra y las

dispersiones son acuosas empleadas a presión atmosférica en baños que alcanzan 95-100°C. Sin embargo, el proceso es más eficiente a temperaturas mayores (120-130°C), lo que implica baños a presiones mayores que la atmosférica. En estas condiciones se requiere menor cantidad de carrier, del orden del 1 al 3% en peso con respecto a la fibra seca, mientras que en baños abiertos las concentraciones de carrier alcanzan del 8 al 12%. El exceso de carrier debe ser evitado, pues al ejercer un efecto nivelante, la fibra devolverá el colorante adsorbido en ella al baño. El mismo resultado es producido por el excesivo aumento de la temperatura y de la presión. Este efecto se aprovecha para reparar coloraciones no uniformes, por ejemplo añadiendo el doble o el triple de la cantidad necesaria de carrier, el color se devuelve al baño y el tejido será nuevamente teñido.

4.4. Métodos de coloración de las fibras textiles

Se puede considerar dos grupos grandes de técnicas mediante las cuales una sustancia cromogénica es transferida a una fibra. El primero implica la inmersión del material en una suspensión o en una disolución del colorante con lo cual se logra el teñido, y en el segundo la transferencia del color se hace por contacto del tejido con una tinta o pasta en un proceso análogo a la impresión del papel: este último método es particularmente útil en la impresión de diseños y estampados.

El proceso en cualquiera de las técnicas puede dividirse en tres etapas. En la *primera etapa* la sustancia cromogénica se aplica bien sea como una dispersión del pigmento o del colorante (colorantes dispersos), o una solución, o una pasta (tinta de impresión) que contiene auxiliares para estabilizar la dispersión, para controlar el pH, para lubricar, para aumentar la velocidad de secado y fijación, etc. Estas tintas contienen además, espesantes de naturaleza variada: gomas de tragacanto, arábica, almidón, o resinas sintéticas o naturales, las cuales cumplen con la función de fijadores del pigmento o del colorante, a la fibra. En una *segunda etapa* el colorante se difunde de la superficie al interior de la fibra, sufre cambios físicos y químicos en su unión con la fibra. Este proceso se conoce como *curado* o *envejecimiento*. En la *tercera etapa* se elimina por lavado, el exceso de colorante que no ha sido fijado y los auxiliares que han quedado adheridos a la superficie. En el caso de los pigmentos, al no reaccionar con el tejido, pueden ser utilizados con una gran variedad química de fibras textiles. Sin embargo, con los pigmentos sólo se logra una adhesión superficial, por lo cual no son demasiado fijos (“sólidos”) y por ello no debe someterse la fibra estampada a lavados violentos -restregados- durante las últimas etapas o en tratamientos posteriores.

La fibra, natural o sintética, debe ser preparada antes de someterla al teñido. Esta preparación implica su limpieza y las condiciones de la misma se escogen de acuerdo a la naturaleza química de la fibra. Por ejemplo, los acetatos no deben lavarse con soluciones muy alcalinas ya que la superficie de los mismos sufre modificaciones debido a la hidrólisis de los grupos acetato. Las fibras acrílicas deben lavarse con detergentes suaves y blanquearse utilizando blanqueadores químicos y ópticos. Las fibras de algodón están recubiertas con ceras naturales y pectina que casi siempre son eliminados antes del teñido. Sin embargo, las fibras de algodón crudas, sin hilar, son teñidas sin quitarle la cera pues ésta ayudará la operación del hilado. En este caso la penetración del colorante a través de la capa de cera se ayuda con surfactantes.

El primer paso para la preparación de las telas de algodón es la eliminación de las pelusas superficiales mediante un encolado con almidón suave. El exceso de cola se destruye con una solución que contiene enzimas hidrolizantes del almidón. En procesos más modernos se usa una cola de alcohol polivinílico cuyo exceso se destruye con calor o por adsorción con plantillas apropiadas. El blanqueo se efectúa con peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio; en esta operación que tiene por finalidad oxidar las impurezas, la fibra puede degradarse parcialmente por oxidación de las uniones glicosídicas. Por otro lado, las bases fuertes forman un complejo, de estructura no totalmente conocida con la celulosa llamada: *celulosa sódica* que ayuda a la penetración del colorante, aumenta el brillo y la resistencia de la fibra. Este proceso es conocido como *mercerización*, por el cual se somete la fibra estirada y tensa a la acción de bases concentradas; en la actualidad para este fin se emplea amoníaco líquido.

Nótese que los ácidos fuertes producen la escisión de las uniones β -glicosídicas degradando parte de la fibra. Por ejemplo, si una fibra celulósica se trata con H_2SO_4 al 65% muy frío se produce una *pergaminación* del tejido. Este es el fundamento de la fabricación del organdí.

La seda natural está recubierta por sericina, una goma, la cual es necesario eliminar por lavado con jabón y/o detergentes, ello libera la fibroína con la consecuente promoción del lustre y capacidad de teñido. Los álcalis fuertes hidrolizan las uniones amido de la seda, lo mismo que en la lana, destruyendo parte de las fibras. La lana virgen debe ser cardada y peinada antes de lavarse también con detergentes suaves. Nótese que la lana proveniente directamente de la trasquilada de las ovejas contiene del 30 al 80 % de impurezas: sucio, polvo, palos, semillas, grasa, etc.

Las maquinarias para el teñido de la fibra (tintura textil) son básicamente de tres tipos:

- a) Aquellas donde el material se mantiene estacionario, empaquetado en los tanques de tinción a través del cual fluye la solución de colorante,
- b) Aquellas donde el material textil se mueve a través de baños sucesivos (o a través del mismo baño) de colorante hasta lograr el tinte deseado,
- c) En equipos que funcionan tanto moviendo el licor colorante como el material a teñir.

Todos están provistos de controles de temperatura, pH, velocidad de flujo, etc., para asegurar un teñido uniforme. El teñido que utiliza baños sucesivos es el más satisfactorio para colorear uniformemente las fibras, tejidos y artículos terminados, los cuales son pasados continuamente a través de la solución del colorante hasta alcanzar el tono deseado (*tintura por agotamiento*). En éste método hay variantes que evitan las tensiones excesivas de la fibra o del tejido y/o ayudan la penetración del licor colorante mediante el exprimido en prensas.

El tejido o la fibra pueden ser enrollados en vástagos perforados lo que permite el flujo de la solución colorante hacia adentro o hacia afuera y previene además la formación de arrugas o pliegues que se originan con los sistemas convencionales de teñido. La temperatura de operación puede no ser suficiente para alcanzar colores intensos en tiempos cortos (la lana necesita hasta dos horas) y la exposición prolongada puede degradar la fibra por ello es preferible emplear altas temperaturas por corto tiempo (baños cerrados a presiones mayores a la atmosférica). En estos procesos ocurre una termofijación del colorante. Esto es análogo a lo que sucede si un colorante es transferido por contacto directo desde un soporte (rodillo, mantilla) que lo contiene al tejido a teñir, cuando aquel sublima por elevación de la temperatura (Sección 2.2.3.).

En los últimos años se ha tratado de emplear métodos no acuosos para la tintura textil. El colorante insoluble en agua (colorante a la grasa) o pigmento no extendido, puede ser disuelto en solventes recuperables, de baja toxicidad y representan un método apropiado para el teñido de fibras hidrofóbicas. Estos colorantes, con características de los dispersos, se solubilizan en 1,1,2,2,-tetracloroetileno (*percloroetileno = PEC*) por lo cual no confrontan los problemas de molienda y disgregación que presenta la preparación de los pigmentos. El tejido es impregnado con una solución del colorante (aprox. 1%), el solvente es evaporado y el color es fijado a altas

temperaturas por corto tiempo (190-200°C). El tejido es lavado con el mismo solvente en frío. Este método permite la recuperación del solvente que es reutilizado, aumenta la velocidad de secado y disminuye el problema de los efluentes.

Para el estampado, impresión de diseños en uno o varios colores, se emplean pastas o tintas de estampado, que se aplican utilizando la combinación de técnicas químicas y mecánicas. El color se localiza por zonas preseleccionadas mediante el empleo de auxiliares químicos en las pastas de estampado. Para fijar los estampados, como con el teñido, se usa calor: el tejido se somete a la acción de aire húmedo y caliente (cámara de vapor o equivalente) de modo que la fibra se relaje y los colores penetren y se fijen. Este proceso equivale a la termofijación.

Además para las aplicaciones más modernas, ver por ejemplo, <https://www.pixartprinting.es/blog/tecnicas-impresion-textil/>,

Las técnicas básicas de impresión más frecuentes son:

1. *Impresión por bloques*. El color se aplica por contactos sucesivos de la fibra con bloques de madera (u otro material duro) tallados de modo que el patrón a estampar en cada color, sobresale. Los bloques son impregnados con la pasta colorante del tono respectivo. Se usan en secuencia hasta completar el estampado.

2. *Impresión por rodillos*. Los bloques se sustituyen por rodillos de metal, generalmente cobre, grabados de acuerdo al color que se desea estampar de un dado patrón. El grabado original ha sido sustituido por fotograbado. Este método es el más usado y se complementa con el análogo de estampado con cilindros rotativos, más económico, rápido y de fácil manejo.

3. *Impresión por estarcidor (serigrafía)*. Consiste en transferir la pasta de impresión a través de un estarcidor (pantalla, criba, “esténcil”) al tejido a estampar. El esténcil es una lámina tensa de poliamida, de seda o de poliéster, montada en un marco. El diseño se produce en el esténcil cubriendo aquellas partes del mismo que no han de transferir el color, con un material apropiado por ejemplo gelatina-dicromato, endurecido por la acción de la luz y lavado después de eliminar la gelatina no endurecida de aquellas zonas que serán coloreadas en el diseño final. El esténcil así preparado se pone en contacto con el tejido y el color en pasta se hace pasar por las partes no cubiertas con el material protector con la ayuda de un rodillo o una cuchilla de goma. El esténcil se levanta y se coloca sobre la próxima porción del

tejido el cual debe permanecer inmóvil durante el proceso (se fija previamente a una *mantilla* con goma que se despega al final de la impresión sin dañar el tejido o el estampado). Este método sólo transfiere un color por cada pantalla, de modo que serán necesarias tantas de ellas como colores tenga el estampado que serán aplicados sucesivamente. Existen equipos automatizados.

4. *Impresión por sublimación.* Un método análogo al anterior es la transferencia de colores de un papel o base previamente estampado, al textil por contacto directo, sin solvente. El colorante entra en la fibra como vapor (ver colorantes transferidos). Las condiciones típicas son altas temperaturas (220-210°C) por 30-40 segundos. Solamente los colorantes que puedan sublimar sin descomponerse a las temperaturas altas son apropiados para esta técnica. Son generalmente no polares y por tanto se incorporan bien en fibras poco polares como poliésteres, poliéteres, poliacrilonitrilo, poliolefinas, etc.

5. *Impresión por rociado.* Se aplica la pasta de color por atomización continua sobre el tejido en movimiento. El dibujo se crea bloqueando el acceso de algunas partes de la nube atomizada de la pasta mediante métodos mecánicos o electrostáticos.

4.4.1. Estilos de estampado

Hay varias técnicas para colorear zonas particulares de un textil. Las distintas técnicas originan diferentes estilos. En el estilo *directo*, el estampado se aplica sobre un sustrato blanco y permanece como tal después de fijarlo. Prácticamente cualquier tipo tintóreo de colorantes puede ser usado en el estampado directo siempre que el sustrato sea apropiado o preparado previamente. Por ejemplo, los colorantes básicos podrán utilizarse con fibras celulósicas impregnadas con ácido tánico, en aquellas zonas donde debe fijarse el colorante. Al igual con los colorantes mordentados, el dibujo se estampa sobre el tejido con un mordiente, y todo el tejido se coloca en el baño con la solución del colorante el cual solo se fijará en las zonas del tejido impregnadas con el mordiente (este estilo se conoce como *estampado a la tintura*).

Los estilos por *descarga* o *corrosión* implican que el tejido uniformemente teñido se estampa con una pasta que contiene una sustancia capaz de destruir el color sorbido en el tejido, produciendo diseños blancos (o casi blancos) sobre un fondo coloreado. Si el tejido está recubierto totalmente por varios colorantes de diferente naturaleza química

o tintórea, éstos pueden ser destruidos selectivamente con reactivos apropiados originando estampados multicolores.

Los colorantes usados en esta técnica son azo, quinonas e indigoides, principalmente. Los azo-directos, azo-reactivos y azoicos se destruyen (descargan) por reducción con sulfoxilato de sodio y formaldehído ($\text{NaHSO}_2\text{-CH}_2\text{O}$) que se oxida en el proceso, al complejo soluble bisulfito-formaldehído ($\text{NaHSO}_3\text{-CH}_2\text{O}$) el cual se elimina por lavados. Los agentes reductores como bisulfito de sodio y una base destruyen los colorantes VAT (quinona), mientras que los oxidantes (dicromato de potasio o de sodio y ácido sulfúrico) descargan los indigoides.

El estampado por *resistencia* o *reserva* implica la protección de ciertas zonas del tejido con sustancias que inhiben la fijación del color, como ceras, emulsiones, siliconas..., o que impiden el desarrollo del color. Por ejemplo, si el textil se estampa con un ácido orgánico no volátil (ej. tartárico) y se trata con un colorante reactivo, en las zonas ácidas no podrá reaccionar el colorante y no se fijará. El tejido tratado se tiñe todo menos en las zonas protegidas. Este estilo está relacionado al estampado a la tintura, donde solo se fija el colorante en las áreas previamente tratadas.

CAPÍTULO 5

COLORANTES NATURALES

5.1. Colorantes naturales

Con este nombre se conoce una buena variedad de materiales orgánicos e inorgánicos obtenidos de fuentes vegetales, animales o minerales. Aunque están sujetos a los mismos requerimientos de los colorantes sintéticos, la mayoría son *certificados permanentes* (exentos de certificación) es decir, no tienen restricciones sanitarias para su empleo en alimentos, drogas y cosméticos.

Los productos usados como aditivos pueden incluirse dentro de uno de los siguientes grupos:

- Productos naturales, comprenden polvos o fragmentos de vegetales comestibles o no, zumos de frutas o vegetales, minerales pulverizados, fragmentos de insectos.
- Extractos de productos naturales y sus concentrados. Los polvos obtenidos por desecación también pertenecen a este grupo.
- Colorantes purificados de los extractos (son poco utilizados).
- Equivalentes sintéticos de los colorantes naturales.
- Derivados químicos de los colorantes naturales.

Algunos de estos materiales como el β -caroteno y el óxido de cinc son puros y de composición química constante y conocida. Otros como los de onoto y el carmín (cochinilla), son mezclas obtenidas de fuentes naturales, menos uniformes en su composición química y muchas veces, no totalmente conocida. A menudo los colorantes naturales se suplen al mercado como extractos concentrados, por ejemplo aceite de zanahoria, extractos de onoto, oleorresinas de paprika, oleorresina de turmérico (cúrcuma), extractos de campeche,o bien, como jugos concentrados de frutas (fresas, moras, uvas) o de tubérculos (remolacha). Estos preparados contienen además de las especies químicas que imparten color y de las agregadas durante el proceso de la manufactura, otros compuestos que ocurren en las fuentes naturales de las cuales provienen: grasas, ceras, azúcares, etc., que forman parte del material pigmentario, además de preservantes y otros aditivos agregados a la preparación comercial.

Con la actual tendencia “naturista”, los colorantes naturales parecen adquirir a diario mayor popularidad, debida principalmente a su probada inocuidad, especialmente en productos de consumo humano: alimentos y formulaciones farmacéuticas y cosméticas.

Si bien en sus comienzos los colorantes y pigmentos naturales eran obtenidos de materias animales, vegetales o minerales sin procesos químicos, hoy día están sujetos a la práctica común de extracción y purificación. Además, como se viera arriba, se aceptan como colorantes naturales a equivalentes sintéticos y a derivados químicos y ello hace reflexionar sobre la aceptación sin restricciones de estos colorantes.

Desde el punto de vista económico los colorantes naturales tienen ciertas desventajas comparando con los contraparte sintéticos los cuales cubren el 90% de la demanda global. Entre las desventajas más notorias están su costo más elevado, la menor reproducibilidad en los diferentes lotes, ya que depende de la calidad del material biológico del cual provienen, casi siempre imprimen olores y sabores (ésta sin embargo es una ventaja si se utilizan como condimentos y colorantes simultáneamente para ciertos alimentos), tienen menor poder tintóreo, son poco estables a la luz, calor y cambios de pH y su uso no es general para todos los preparados alimentarios, farmacéuticos o cosméticos.

Los colorantes naturales son frecuentemente degradados durante el procesamiento del material de origen, aunque el grado de descomposición varía. Por ejemplo, las antocianinas son particularmente inestables al calor, mientras que el β -caroteno y la riboflavina se mantienen inalterados hasta 50°C por períodos de 2 horas. Los carotenoides comerciales, a los cuales pertenece el β -caroteno, no se descomponen apreciablemente con cambios de pH de 2 a 7, mientras que las antocininas pierden el color y la riboflavina es estable a pH ácidos pero se degrada rápidamente en medio alcalino. Todos los colorantes son sensibles a la luz. La riboflavina sufre una pérdida en la intensidad en el color de un 86% después de 24 horas de exposición. La actividad del agua juega un papel importante en la intensidad del color: si ésta es mayor (o es mayor la concentración de agua en el producto) el tono es más intenso. Los aminoácidos y otros ácidos (ascórbico, cítrico, málico, etc., generalmente presentes en las aplicaciones alimentarias) afectan diferentemente a los colorantes, es más, su combinación en un artículo terminado guarda una relación única *colorante-artículo*.

Entre los colorantes naturales orgánicos hay varios grupos químicos y los más importantes son:

· *Carotenoides*. Colores amarillos a rojos, se encuentran en alfalfa, zanahoria, onoto, pimentón, tomate..., y en algunos crustáceos y aves. Son los más abundantes y de mayor aplicación en la industria alimentaria humana y animal. Se usan como aditivos de productos grasos y de acuosos. De éstos, los comerciales por excelencia: β -caroteno, cantaxantina, β -apo-8'-carotenal, son productos sintéticos, más económicos pero prácticamente con las mismas características, a excepción de la estereoquímica, de los naturales.

· *Antocianinas*. Colores rojos-azules que se presentan en manzanas, uvas, y en cierta flores. Se usan principalmente en preparaciones acuosas (refrescos, mermeladas).

· *Betalainas*. Colores amarillos muy intensos hasta rojos violáceos, son responsable del color brillante de las flores de los cactus, su fuente principal es la remolacha. Se aprovechan en preparaciones acuosas.

· *Porfirinas*. Colores verde-amarillo, el ejemplo típico es la clorofila, tienen poco valor comercial.

· *Quinonas*. Colores amarillos y rojos, se encuentran tanto en animales como en vegetales, como ejemplo, la cochinilla (ácido carmínico) que se obtiene de un coquito: *Coccus lacae*.

· *Guanina*. Se utiliza como aditivo de otros colorantes para producir efectos iridiscentes, su color es blanco-perlado y se aísla de las escamas de los peces y del guano de ciertos pájaros.

· Otros grupos, que incluyen poliolefinas, como la crocetina, componente principal del azafrán (que en realidad corresponde a un carotenoide degradado), azúcares del color caramelo, fenoles como curcumina del turmérico (o colorante de la cúrcuma), riboflavina, indigoides, etc.

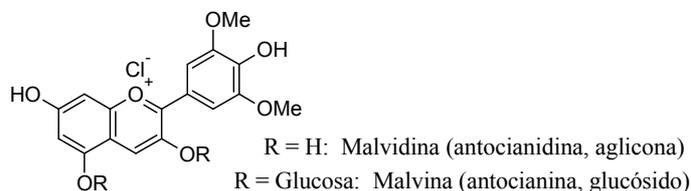
Entre los colorantes naturales inorgánicos se tienen óxidos de cinc, titanio, hierro, además de algunas sales como talco, carbonato de calcio, sulfosilicatos de aluminio (ultramarinos), etc.

Como puede entenderse, la obtención de cada colorante requiere de un proceso de extracción y purificación particular que depende no solo de la naturaleza química del colorante mismo, sino además de las características químicas y físicas de la fuente.

5.2. Antocianinas

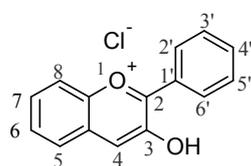
Las antocianinas por su distribución, constituyen el grupo más difundido de pigmentos vegetales. Se localizan principalmente en las flores y frutos de las plantas superiores por lo que están presentes en la dieta humana y animal desde la prehistoria y su inocuidad ha sido por ello, demostrada, al menos en las dosis que se encuentran en las fuentes naturales. Su color varía desde casi incoloro hasta amarillo, rojo, violeta y azul.

Estos compuestos pertenecen al grupo de los *flavonoides*: son polihidroxifenoles, bajo la forma de *sales de flavilio*, que están altamente conjugadas que pueden presentar como sustituyentes más frecuentes: éteres metílicos, enlaces con azúcares (*glicósidos*), ésteres de ácidos orgánicos. Las sales de flavilio exentas de azúcares se conocen como *agliconas* cuya conjugación es la principal responsable del color y cuando forma uniones cetálicas con mono- di- o trisacáridos se les conoce como *O-glicósidos*, mientras que si la unidad de azúcar está formando un éter se denominan *C-glicósidos*. Por ejemplo, la malvina ampliamente distribuida, es un *O-glicósido*, una *antocianina* que tiene una molécula de glucosa unida a los átomos de oxígeno en las posiciones 3 y 5, de la malvidina, su aglicona, una *antocianidina*. En el ambiente natural estas moléculas se encuentran como antocianinas.



Los cationes flavilio más frecuentes se ilustran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Antocianidinas más frecuentes en las antocianinas destinadas alimentos y drogas.



Aglicona (nombre)	Sustituyentes				
	C-5	C-7	C-3'	C-4'	C-5'
Pelargodina	OH	OH	OH		
Cianidina	OH	OH	OH	OH	
Delfinidina	OH	OH	OH	OH	OH
Peonidina	OH	OH	OMe	OH	
Petunidina	OH	OH	OMe	OH	OH
Malvidina	OH	OH	OMe	OH	OMe

La estabilidad de estos compuestos y como consecuencia, su color, es relativa. En soluciones acuosas tiene lugar una serie de equilibrios que conducen a varias especies químicas cuya concentración en el equilibrio depende, para una misma sal de flavilio, principalmente del pH del medio. Las especies que se generan lo hacen a través de al menos tres diferentes equilibrios:

- equilibrio ácido-base
- equilibrio por hidratación (adición-eliminación de una molécula de agua)
- equilibrio tautomérico.

Las especies originadas tendrán diferente color porque presentan sistemas conjugados diferentes. Estos equilibrios pueden resumirse en estructuras representativas como se ilustra en la Figura 5.1.

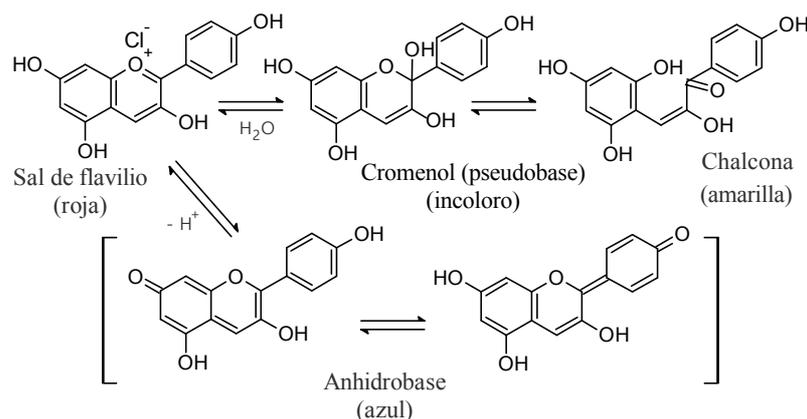


Figura 5.1. Equilibrios que sufren las antocianidinas a distintos valores de pH.

El equilibrio ácido-base está representado por la transformación de la *anhidrobasa* (estructura quinónica) \rightleftharpoons sal de flavilio, el equilibrio de hidratación interviene en la formación del *cromenol* o *pseudobase* y de la *chalcona*, como resultado del equilibrio hemicetal (cromenol) cetona (chalcona), mientras que el equilibrio tautomérico ilustra como los diferentes sistemas conjugados pueden adoptar diferentes estructuras quinónicas. En la Figura 5.1 sólo se indican dos de las posibles estructuras quinónicas.

Dependiendo de los sustituyentes en la sal de flavilio, su pKa variará y en consecuencia, los valores de pH a los cuales ocurren los diferentes equilibrios. En general, a valores bajos de pH (*c.a.* 2) la estructura flavilio

de color rojo) domina al cromenol (inoloro) cuya concentración incrementará cerca de la neutralidad y será máxima a pH básico donde tiene lugar el equilibrio de hidratación. A pH 3-4 tanto el catión flavilio como los tautómeros neutros contribuirán al color, mientras que las estructuras quinoides o anhidro-bases (azules) son mayoritarias a pH 6.

Las especies anhidrobase y sal de flavilio absorben la luz en la región visible, la coloración (intensidad y tono) a cualquier valor de pH depende de la concentración relativa de esas especies. Tanto las chalconas como sus precursores: los cromenoles, presentan colores pálidos: amarillo e inoloro, respectivamente, así que el color amarillo de las soluciones neutras y alcalinas obedecen a la alta proporción de chalconas.

5.2.1. Estabilidad del color

El color de las antocianinas depende, además de su estructura y del pH del medio, de otros factores como concentración, solvente, temperatura y presencia de sustancias que reaccionan reversible o irreversiblemente con las antocianinas. Por ejemplo, el ácido ascórbico en presencia de oxígeno decolora una solución de antocianinas. A su vez, hay compuestos que intensifican (y aún modifican) y estabilizan el color. Tales compuestos se conocen como *copigmentos*, ligeramente coloreados o incoloros que en general son sustancias orgánicas de estructura química análoga: flavonoides y compuestos relacionados, (las antocianinas mismas pueden servir de copigmento a otras antocianinas), polifenoles, así como alcaloides, derivados del ácido benzoico, del ácido cinámico, cumarina, aminoácidos, etc.

Gracias al fenómeno de copigmentación el color de las antocianinas es “más azul”, “más brillante” y “más estable”. Aunque el fenómeno de copigmentación ha sido estudiado principalmente en flores, puede aplicarse a otros materiales, por ejemplo en alimentos.

La copigmentación se conoce desde inicios del siglo XX y se asume que se forma una especie de complejo “flojo”. Un modelo de este complejo es el de una especie de sándwich, en el que se intercalan el copigmento y la anhidrobase (quinona) de la antocianina, por lo cual el valor del pH es importante pues determina la concentración de anhidrobase. El complejo se mantiene unido por puentes de hidrógeno, por transferencia de carga, y otros factores. La presencia de cationes metálicos (Fe^{+2} , Mg^{+2}) actúa como estabilizante del complejo. La relación pigmento-copigmento es más bien específica pues un copigmento puede afectar el color de ciertas antocianinas pero dejar inalteradas otras.

Por otra parte, la concentración relativa pigmento-copigmento también es importante en la estabilización del color. Para una misma antocianina el color y la intensidad del complejo depende de copigmento. Así, la cianidina-3,5-diglucósido muestra diferentes longitudes de onda y de absorbancia A , en su máximo de absorción, para los complejos formados con diferentes copigmentos, como se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Copigmentación de cianidina-3,5-diglucósido a pH 3,32.

Copigmento	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	Aumento de A al $\lambda_{\text{max.}}$
ninguno	508	
cafeína (alcaloide)	513	18%
arginina (aminoácido)	508	20%
alanina (aminoácido)	508	5%
ác. benzoico	509	18%
ác. <i>p</i> -OH-cinámico	513	32%
rutina (flavonol)	528	228%
aureusidina (chalcona)	540	327%

La estabilidad del núcleo antocianidina es menor a medida que aumenta el número de grupos OH libres. Así los derivados glicosidados, antocianinas, serán más estables que las agliconas correspondientes. De esta manera la hidrólisis enzimática o ácida de la unión glicosídica acelerará la decoloración de las antocianinas por su transformación a las antocianidinas.

El calor y concentraciones altas de ácidos afectan la estabilidad de estas moléculas pues favorece la apertura del anillo heterocíclico con la formación concurrente de la chalcona, además de la hidrólisis de las uniones glicosídicas. La velocidad de destrucción de la antocianina crece logarítmicamente con el aumento aritmético de la temperatura, mientras que el efecto de la luz es menos distinguible. Por una parte, favorece la biosíntesis de las antocianinas en las flores y frutos, así como la formación de los complejos moleculares (copigmentación), pero también acelera su degradación especialmente en las bebidas carbonatadas.

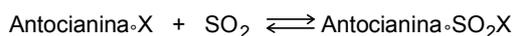
El oxígeno, como otros agentes oxidantes, decolora las antocianinas debido a degradación oxidativa que a su vez es dependiente del pH. A valores

bajos la descomposición es lenta, aún a elevadas temperaturas, pero en ausencia de oxígeno. La decoloración que produce el ácido ascórbico es en parte atribuida a la formación de H_2O_2 cuando aquel reacciona con oxígeno y cobre. La pérdida de color también se atribuye a la formación de compuestos incoloros, productos inestables de condensación entre antocianinas y ácido ascórbico.

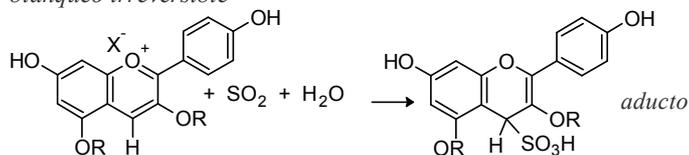
La presencia de metales multivalentes favorecen la formación de complejos con los OH libres del núcleo de antocianina. Ello es la causa del cambio de color en las frutas enlatadas. Por ello las latas son barnizadas con pigmentos sanitarios que además de proteger la lata de la corrosión preserva el color de los alimentos enlatados. Los metales multivalentes también estabilizan el complejo pigmento-copigmento en las flores y frutos. La estabilidad de estos complejos parece persistir en los productos procesados, aunque ella no se ha estudiado sistemáticamente bajo condiciones del procesamiento de los alimentos que contienen los complejos

Hay otras reacciones de condensación que conllevan a la rotura del sistema conjugado lo que causa pérdida del color o cambios en el tono. Es el caso de los cambios de color que se observan durante el envejecimiento del vino, en el cual la formación gradual de polímeros condensados (taninos) modifica el rojo brillante de los vinos jóvenes, al marrón de los vinos maduros, más resistentes a la decoloración con SO_2 , que se usa como “blanqueador” de antocianinas. Este blanqueo puede ser “reversible”, cuando sólo ocurre una reacción ácido-base y la sal formada, incolora, se descompone a antocianina libre, recuperando el color, mediante tratamiento con ácido. En el blanqueo “irreversible” se forman aductos estables.

blanqueo reversible



blanqueo irreversible



El SO_2 en concentraciones de 500 ppm en agua se usa para facilitar la extracción de las antocianinas de los frutos o de la “madre del vino”, fuente comercial principal de estos pigmentos. El SO_2 a muy baja concentración (aprox. 30 ppm), inhibe la degradación enzimática. A concentraciones mayores (0,8 al 1,5%) se utiliza para blanquear frutas, como las cerezas

que serán reteñidas posteriormente con otros colorantes, en la preparación de cerezas marrasquino en las cuales todas beberán exhibir el mismo color; ello no es posible en la fruta fresca.

5.2.2. Análisis de antocianinas

La composición cualitativa de una mezcla de antocianinas puede enfocarse desde varios puntos: el análisis del pigmento mismo, de las agliconas que lo forman, y de la porción de azúcares. Aunque hay varias técnicas, la cromatografía en papel y en capa fina son todavía las más populares por su accesibilidad, además de la abundancia de datos de referencia en diferentes sistemas solvente-adsorbente.

La preparación de la muestra requiere de la extracción en frío, a veces por períodos largos (hasta un día) del material de partida: fuentes naturales o productos procesados, con solución al 1% de HCl en metanol o etanol. La solución filtrada o decantada puede ser analizada por cromatografía como tal, lo que informará sobre las antocianinas que las contiene. Sin embargo, la presencia de otros materiales coloreados por ejemplo carotenoides, clorofilas..., o incoloras como: grasas, azúcares..., puede entorpecer la interpretación de los cromatogramas por lo cual es aconsejable purificar esta muestra cruda antes de compararla con patrones disponibles y/o hacer uso de las tablas de referencia.

La purificación comienza con una extracción de materiales liposolubles con éter o hexano le sigue una cromatografía preparativa en tiras de papel o en estratos de sílica. Las bandas de colores generadas que contienen varios pigmentos similares son cortadas y extraídas. Cada fracción será de nuevo sometida a separación cromatográfica. A veces son necesarias 6 o 7 cromatografías sucesivas con diferentes sistemas de solvente, antes de proceder a la comparación con patrones.

El análisis de la aglicona (antocianidina) y de los azúcares requiere de la hidrólisis ácida previa de la mezcla pigmentante, que contiene la antocianina. Alrededor de 1 mg del pigmentante se disuelve en 2 ml MeOH y 2 ml de HCl 2N, se refluja en baño de agua por 30 minutos, se enfría y la aglicona se extrae con alcohol amílico. Este se evapora y el residuo se retoma con MeOH y se analiza por cromatografía. De la solución acuosa se elimina el HCl por extracción con di-N-octilamina en cloroformo y los azúcares que quedan en el agua son principalmente monosacáridos (si hay disacáridos y otros oligosacáridos en la porción de azúcares de la antocianina, éstos también se desdoblan durante la hidrólisis ácida). Después de evaporar la solución, se

retoma el sólido con una o dos gotas de agua y se analiza por comparación cromatográfica con patrones. La hidrólisis ácida sólo afecta las uniones O-glicosídicas, mientras que las C-glicosídicas quedan inalteradas.

Para determinar el sitio de unión el proceso químico es bastante largo y laborioso; necesita de cierta cantidad de material y experiencia, por lo cual para trabajos rutinarios se hace uso de datos espectroscópicos de los pigmentos originales separados y purificados por cromatografía. En general, el análisis de las agliconas, de los azúcares, de su tipo y del sitio de unión no es necesario en determinaciones de rutina, para establecer la calidad del material pigmentante.

El análisis cuantitativo también va precedido de la extracción de los pigmentos en alcohol ácido: MeOH-HCl 1,5N (85:15, que representa unos 100 gr de muestra por 100 ml de solvente) y el macerado es cuantitativamente transferido a un beacker que se mantiene a 4°C de 12 a 24 horas. La mezcla se decanta (o filtra) y el sólido se lava varias veces con el mismo solvente, los lavados se unen al decantado y se completa a 500 ml la solución de antocianinas. A veces se necesita de centrifugado o filtrado para clarificar la solución. Esta es la solución que somete al análisis UV.

Para muestras que contienen poco o no contienen compuestos interferentes como productos de degradación, otros colorantes, etc., el total de las antocianinas se evalúa por UV a partir de la absorbancia a 535 nm en celdas de 1 cm de paso, tomando una alícuota de 2 ml de los 500 del extracto total y diluyendo en 100 ml de alcohol (factor de dilución $500/2 \times 100 = 25000$).

$$\text{Total antocianinas (mg por 100 g de fruto)} = \frac{\text{Absorbancia}_{(530 \text{ nm})} \times 25000}{98,2}$$

Siendo 98,2 el valor de $E^{(1\%)}$ para el solvente a 535 nm y 1 cm de paso.

La absorbancia a 374 nm de la misma solución permite estimar el contenido de flavonoides amarillos (chalconas), usando para ello $E^{(1\%)}$ 76,6.

El principal problema de estos cálculos es que la absorptividad de los pigmentos en una mezcla particular, puede ser desconocida. Afortunadamente ésta no varía apreciablemente para las diferentes antocianinas, es así que el contenido se expresa en términos de un pigmento conocido.

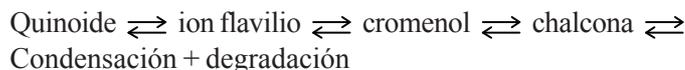
La proporcionalidad en el contenido total del pigmento con la absorbancia y con la intensidad del color no necesariamente, es siempre verdadera debi-

do a los muchos factores que afectan el color visual. Tales factores son productos de degradación, copigmentación, otros colorantes, grado de ionización del pigmento (que depende del pH), etc. Estos interferirán en el rango de absorbancia de las antocianinas, pues los productos de degradación en general, absorben en el mismo rango, por ejemplo una mermelada de fresa o de frambuesa mantiene su color casi inalterado después de almacenarla seis meses a temperatura ambiente, pero a este tiempo el contenido de las antocianinas originales es prácticamente nulo, de modo que en estos casos será el tono y no la naturaleza del pigmento, la medida del color del producto. Considérese además que en los productos comerciales es frecuente la adición de colorantes sintéticos para mantener el color del producto en los anaqueles.

Cuando existen compuestos que interfieren el análisis del contenido de antocianinas éste es precedido por la separación de los pigmentos, de nuevo por cromatografía: papel, plc (cromatografía preparativa en capas de sílica), HPLC (cromatografía líquida de alta presión), columna de absorción y de intercambio, etc. Debido al costo y al tiempo que consumen estas preparaciones previas no son de uso frecuente para evaluación del poder colorante. Su interés es más bien académico o cuando se requiera caracterizar las antocianinas particulares por ejemplo en lotes de *enocianinas* (nombre genérico con el cual se denomina el pigmento proveniente del macerado de uvas). De modo que aún con materiales interferentes, la cuantificación se hace *in situ* con las correcciones necesarias. De los métodos cromatográficos el HPLC es el más difundido por su versatilidad e información de patrones; siendo un método costoso no representa limitantes para la industria vinícola.

Hay dos procedimientos clásicos para la cuantificación.

El primero se fundamenta en los cambios de absorbancia vs pH, aprovechando los equilibrios:



En este procedimiento se asume que los materiales interferentes no son sensibles a los cambios de pH de experimentación entre 1,0 y 4,5. El total de antocianidinas se mide como:

$$\text{total (mg por 100 ml)} = \Delta \text{Abs.} / \Delta E(1\%)_{510\text{nm}} \times 10 = \Delta \text{Abs} / 77,5$$

siendo:

ΔAbs : la absorbancia a pH 1,0 - absorbancia a pH 4,5 al valor λ_{max} de la muestra (a la misma dilución).

$\Delta E(1\%)_{510\text{nm}}$: el promedio de las diferencia de absorbancia de una solución al 1% de las antocianinas más frecuentes, a los valores de pH 1,0 y 4,5 medida a 510 nm (= 77,5).

El segundo método se basa en la diferencia de absorbancia antes y después del tratamiento para destruir tanto los pigmentos como los productos de interferencia (blanqueo por oxidación con H_2O_2). Este método no es muy popular debido a la introducción de errores adicionales. El cociente entre el contenido total de antocianinas a pH fijo, y el contenido por el método del pH diferencial, representa el índice de degradación del pigmento.

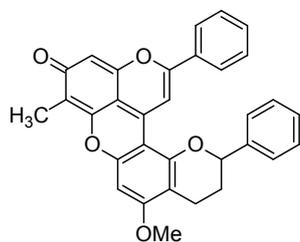
5.2.3. Fuentes de antocianinas

Aunque las antocianinas se encuentran en la mayoría de las plantas superiores sólo algunas especies son utilizadas como fuentes comerciales. Es el caso de las uvas para la producción de enocianinas. Éstas se presentan en el mercado como un líquido rojo púrpura que se prepara por extracción acuosa del residuo del prensado de la uva, destinado a la fabricación del vino, que contiene además de las antocianinas, ácido tartárico, ácido málico, taninos, azúcares, minerales, etc.

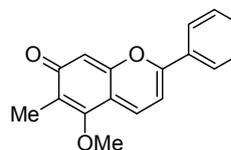
Las enocianinas también se presentan como un polvo proveniente de la desecación a presión reducida del líquido original. Tanto en forma de polvo o de líquido concentrado son utilizadas como colorantes de alimentos. En todo caso, los métodos de extracción y purificación se basan en maceración con agua solamente, o con agua y dióxido de azufre (aprox. 500 ppm), o con etanol-agua acidulado (1% HCl), seguido de filtración y evaporación a presión reducida. Todo el proceso es llevado a cabo preferentemente a bajas temperaturas y en ausencia de oxígeno.

Los arándanos maduros son otra fuente comercial de antocianinas. Otros materiales potenciales pero con menor valor comercial son las especies de la familia botánica de las Rosáceas: grosellas, peras, manzanas, ciruelas y cerezas, de las cuales se ha aprovechado el zumo de la fruta como material colorante.

Las antocianinas también se han utilizado para teñir tejidos: algodón y lana. Es el caso del zumo obtenido de las hojas de *Bignonia chica* usada en Centroamérica con el cual se logran colores brillantes rojo-naranja. El extracto de las flores de *Commelina communis* era usado en Japón para teñir de azul la seda. La Sangre de Dragón es el nombre de dos pigmentos naturales: dracorrubina y dracohordina encontrados en los frutos de *Daemonorops propinguns*, y otras especies del mismo género; son preparados en lacas y barnices; en el CI se les conoce como Natural Red 31 (CI 75200 y 75210, respectivamente).



Dracorrubina
(CI Natural Red 31 75200)

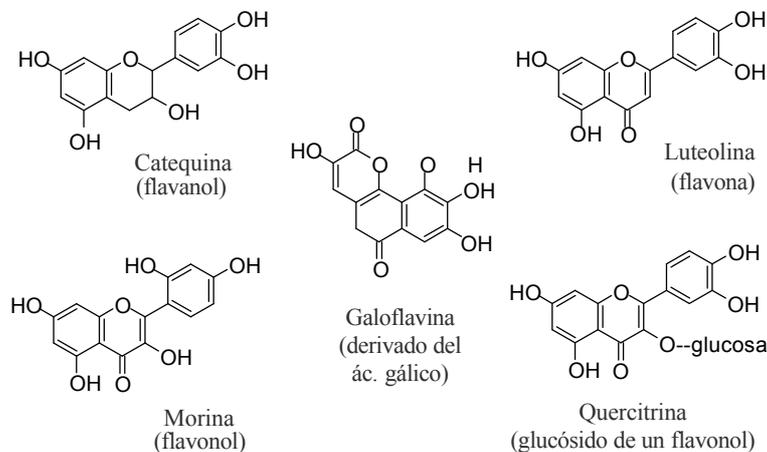


Dracohordina
(CI Natural Red 75210)

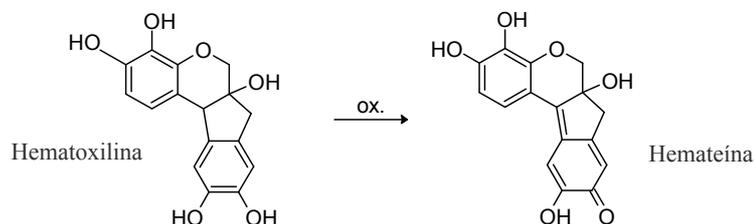
5.2.4. Compuestos relacionados

Hay una serie de compuestos con estructuras químicas relacionadas a las antocianinas, extraíbles de fuentes vegetales, pero con poco valor comercial. Entre éstos las flavonas, isoflavonas, flavonoles y chalconas, son los más frecuentes. Conforman el grupo más variado de amarillos naturales y se encuentran en las plantas como sus glicósidos o ésteres del ácido tánico.

Como ejemplos de éstos tenemos la luteolina, una flavona, (CI Natural Yellow 2, 75590) que se extrae de *Reseda luteola*, planta extensamente cultivada en Europa cuyo pigmento se usaba para teñir de dorado los cordones y otros galones militares. Morina, un flavonol, (CI Natural Yellow 8 y 11, 75660) de color anaranjado y extraído de *Maclura pomifera*. La Morina era usado en los Estados Unidos como colorante mordentado de cromo para teñir lana. Quercitrina, un glucósido del flavonol quercetina, proveniente de la corteza de cierto tipo de roble, da coloraciones rojas: CI Natural Red 1, o amarillas: CI Natural Yellow 10 y 13. Como en el caso de la Morina y en otros similares, la diferencia en color (y por tanto, del sistema conjugado) define el cromóforo pero no altera la secuencia de los átomos que conforman la estructura. La naturaleza del cromóforo depende del método de extracción, por lo cual ambos tienen el mismo número CI = 75670 para la quercitrina, aunque debido a la diferencia en el tono amarillo producto del método de extracción, tiene dos nombres CI: Natural Yellow 10 y Natural Yellow 13. El derivado de ácido gálico: galoflavina (CI Natural Dye, 75220) es utilizado como colorante mordentado de cromo de color verde-amarillento. La catequina, un flavanol, (CI Natural Brown 3, 75250) presenta un característico color marrón cuando está mordentado con hierro, pero luce amarillo pálido si el metal mordiente es aluminio.



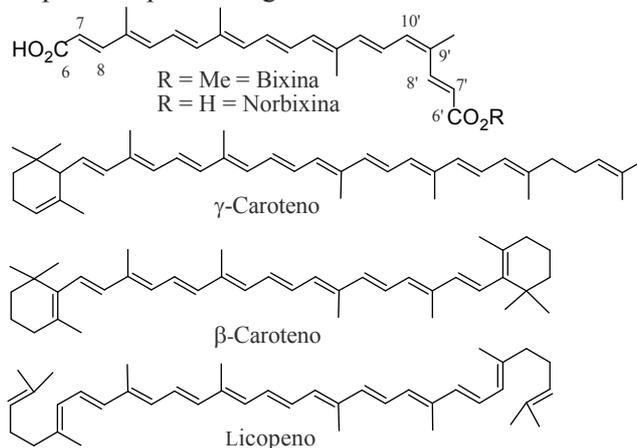
Otros derivados, los isoflavonoides, están representados en la estructura de hemateína y hematoxilina (CI Natural Black 1 y 2, 75290) que son los negros característicos extractos de la madera del palo campeche: *Hematoxylum campechianum*, árbol de la región tropical del continente americano. Durante la extracción con agua caliente la hematoxilina es parcialmente oxidada a la hemateína, responsable del color.



5.3. Carotenoides

Son compuestos olefinicos altamente conjugados en cuya estructura se repiten 8 unidades de isopreno que refleja el modo de su bioformación en las plantas productoras. La estructura básica: un polieno metilado con 40 átomos de carbono, puede presentarse modificada por saturación parcial (hidrogenación), deshidrogenación, formación de ciclos terminales, disminución o alargamiento de la cadena, oxidación, etc. Se conocen como *carotenos* a los hidrocarburos, mientras que los carotenoides oxigenados se agrupan con el nombre de *xantofilas*. Las funciones oxigenadas: hidroxilos, epóxidos, éteres, aldehídos, cetona, ácidos y ésteres, se localizan generalmente, en los extremos de la cadena.

La nomenclatura sistemática es bastante compleja por ello se emplean nombres propios para nombrar los más comunes. En aquella, se designan los grupos terminales del sistema conjugado con letras griegas (por ejemplo: β (beta) identifica un tipo de ciclo y ψ (psi) a la cadena abierta, de este modo el γ -caroteno (nombre común) debería llamarse β,ψ -caroteno, indicando que presenta un anillo del tipo β en un extremo y una cadena abierta en el otro. El β -caroteno, tal vez el más conocido de los carotenoides, debe nombrarse como β,β -caroteno. El prefijo *apo* indica que en la cadena falta uno o los dos grupos terminales. Por ejemplo, la bixina, la xantofila principal del onoto, es el 6-monometiléster del ácido 9-*cis*-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioico. En la bixina, de los 40 carbonos solo quedan 24: es un *carotenoide degradado*. El resto de la nomenclatura obedece a las reglas de la IUPAC para compuestos orgánicos.



Casi todos los dobles enlaces en los carotenoides tienen configuración *trans*, por ello sólo se indican aquellos que la presentan *cis*. Por ejemplo, la bixina tiene un doble enlace *cis* entre C-9 y C-10 y por ello se indica en su nomenclatura sistemática.

Por convención y atendiendo a la bioformación de los carotenoides, que implica la unión cabeza-cabeza de dos unidades de geranil pirofosfato para formar la cadena de 40 átomos de carbono de los carotenoides no degradados, se asignan los dígitos 1,2,3...comenzado por el extremo izquierdo y 1',2',3'...comenzando por el extremo derecho a los carbonos, hasta llegar al centro de la cadena conjugada que le corresponde los numerales 15 y 15'. Los grupos metilo no se cuentan en la numeración de la cadena. Estas complicaciones de la nomenclatura sistemática hace que (como en la mayoría de los casos) el empleo de nombres triviales o propios sea lo usual.

5.3.1. Aislamiento y purificación

El principal problema asociado con el aislamiento y la manipulación de estos compuestos es su inestabilidad frente a la luz, el calor, los ácidos y los agentes oxidantes. Las reacciones químicas más frecuentes que ocurren durante la manipulación de estos colorantes son la isomerización *cis-trans* y la destrucción de la cadena. Es evidente que se necesita un manejo muy cuidadoso (oscuridad, bajas temperaturas, pH neutro) para aislar y purificar las estructuras tal cual se generan en la fuente natural. Tales condiciones son menos críticas para la obtención y manipuleo de los productos comerciales, en cuyo caso a pesar de las modificaciones que puedan sufrir las estructuras originales, el pigmento retiene buena parte de su poder tintóreo.

La estabilidad de los carotenoides libres es en general, precaria. Hay que tomar en cuenta la probabilidad de que la estabilidad del pigmento en tejidos intactos sea función de la permeabilidad celular y de la presencia de compuestos protectores. Por ejemplo el licopeno en los tomates es muy estable, pero inestable en extractos purificados de los mismos.

La mayoría de los carotenoides son particularmente sensibles a la oxidación con el oxígeno del aire cuando se encuentran adsorbidos por ejemplo en sílica gel, la oxidación que comienza generalmente con la epoxidación de un doble enlace, puede llegar hasta el rompimiento de las cadenas, por lo cual el análisis cromatográfico debe llevarse a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando antioxidantes (por ejemplo, etoxiquina) mezclados con los adsorbentes. La luz y los ácidos ocasionan frecuentemente isomerizaciones *cis-trans* y la transformación de anillos epoxídicos a furánicos.

Hay varios procedimientos para extraer carotenoides y su escogencia depende no solo de sus características químicas y por ello de su estabilidad, sino además de la fuente vegetal, y de la calidad y el destino del producto final. Para obtener carotenoides como especies químicas individuales a partir de un pigmento vegetal (o animal, los carotenoides que están presentes en crustáceos y erizos tienen hasta ahora, poca relevancia económica), incluyen métodos de homogenización y maceración del tejido que contiene el pigmento con acetona seguido por partición del homogenizado entre éter (o hexano) y agua (o solución de cloruro de sodio). Si se desea aislar la porción "no saponificable" (muchos de los carotenoides presentan grupos ésteres) se hidrolizan en la oscuridad y bajo nitrógeno, con solución de KOH en baño de agua por 5-10 minutos o a temperatura ambiente por 12-16 horas y se separan las fracciones de diferente polaridad por extracción con solventes

inmiscibles con agua, tomando en cuenta la naturaleza de los productos de hidrólisis.

Estas prácticas producen un crudo pigmentado que además de los carotenoides saponificados o no, contienen otros materiales lipídicos como triglicéridos, o sus derivados, ácidos grasos, esteroides, etc., que interfieren en la purificación y el aislamiento de los carotenoides mismos. Por otra parte, estas moléculas se encuentran en las células asociadas a proteínas formando las *carotenoproteínas*, por los momentos con más interés académico que comercial, que al igual que los *ésteres de carotenol*: carotenoides esterificados con ácidos grasos y/o con azúcares (glicósidos, casi todos de origen bacterial), requieren de métodos de extracción más sofisticados para obtenerlos como tales.

Las especies químicas individuales se obtienen a partir del pigmento crudo por separación cromatográfica, que resulta muy laboriosa porque como se apuntó antes, si no se maneja con mucho cuidado se provocan cambios estructurales en las moléculas, y finalmente, la cristalización de los productos separados debe tener los mismos cuidados anteriores. Los criterios de pureza de las especies químicas individuales son los mismos que para cualquier compuesto orgánico: homogeneidad cromatográfica, forma cristalina, punto de fusión definido, y características espectroscópicas.

Los pigmentos comerciales presentan en general, una mezcla de carotenoides naturales, algunos provenientes de su degradación y/o isomerización, además de otros constituyentes producidos por la misma fuente natural como otros grupos químicos de colorantes, por ejemplo antocianinas, o compuestos no coloreados: terpenos, esteroides, glicéridos, etc. Es por eso que la pureza del producto se relaciona al contenido del pigmento principal debido a la dificultad de separarlo. En el producto comercial se estima la concentración total de los pigmentos como si se tratara sólo del principal, por absorción ultravioleta.

La identificación de los carotenoides se lleva a cabo básicamente por métodos espectroscópicos y cromatográficos de adsorción y partición, sobre estratos: sílica gel (tlc) o en papel o en columnas, además de cromatografía líquida de alta presión (HPLC), de gases (GC), etc. y es facilitada por la amplia información bibliográfica disponible. De los análisis espectroscópicos, el ultravioleta es el más difundido. El sistema conjugado es el responsable de absorción en la región ultravioleta y visible que depende también de su isomería (*cis-trans*), número, tipo y posición de los sustituyentes, presencia

de conjugados (complejos de carotenoides con proteínas o azúcares), de la temperatura y del pH. También se emplean la espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, dispersión óptica rotatoria, etc., pero con bastante menos frecuencia dado al alto costo, mayor complejidad y fundamentalmente, porque en estos análisis espectroscópicos se necesitan muestras puras. Estos métodos tienen más aplicación en el campo académico donde se requiere de la identificación inequívoca de las especies químicas más que de la capacidad tintórea del pigmento.

A pesar del vasto número de datos de absorción ultravioleta de los carotenoides, es siempre aconsejable contar con patrones para comparación directa y lo mismo reza en los análisis cromatográficos. En la Tabla 5.3 se indican los máximos de absorción ultravioleta, en distintos solventes, de los carotenoides de mayor interés comercial.

Tabla 5.3. Principales máximos de absorción (en nm) de algunos carotenoides en varios solventes*.

Carotenoide	Éter de petróleo	Etanol	Cloroformo	Benceno
β -apo-8'-carotenal	459 492	463	477	470 504
bixina	432 456 490	429 457 484	433 470 502	
cantaxantina	463	474	482	480
capsantina	450 475 505	476	483	460 483 518
capsorubina	455 478 510			460 488 523
α -caroteno	422 444 473	423 444 473	433 454	
β -caroteno	425 448 475	427 449 475	435 461 485	435 477 487
γ -caroteno	437 462 490	440 460 489	466 476 509	447 477 510
citranaxantina	463 495	475 489		
α -criptoxantina	421 446 475**			433 459 488
β -criptoxantina	425 446 475**	428 449 473	435 459 485	
crocetina	400 422 450	301 423 447	413 435 462	
licopeno	446 472 505	446 472 503	458 484 518	455 487 522
luteína	421 445 474	422 445 474	435 458 485	433 458 487
zeaxantina	424 449 476	428 450 478	434 459 488	440 463 491

(*) Valores tomados de T.E. Goodwing Ed., *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, Vol 2, Academic Press, 1976. (**) Valores en hexano.

5.3.2. Cuantificación de los carotenoides

Para la cuantificación de los carotenoides también se utiliza la espectroscopia ultravioleta, Este método requiere de muestras cromatográficamente homogéneas y la concentración del colorante se calcula, como en otros casos, a partir de la absorbancia medida al valor de λ_{\max} . en celdas de 1 cm de paso.

$$\text{peso de carotenoide} = \text{abs.} \times \text{vol.} / E^{(1\%)} \times 100$$

siendo:

$$E = \text{abs.} / \text{conc. (en g por 100 ml)} \times \text{paso de la celda (en cm)}.$$

El coeficiente de extinción E está citado para un gran número de especies químicas, Cuando se desea evaluar el contenido total de carotenoides se asumen valores $E^{(1\%)}$, que dependen del solvente; éste es de 2500 (en el caso de éter, hexano, etanol), 2400 (en cloroformo), 2300 (benceno), o 2000 (disulfuro de carbono) y las absorbancia se miden a 450 nm, puesto que la mayoría de los carotenoides tienen su máximo de absorción en esta región. Si se conoce el componente principal del pigmento entonces se utiliza el coeficiente de extinción del mismo. Por ejemplo, el contenido de carotenoides en extractos de onoto se calcula en base a bixina. En la Tabla 5.4 se muestra el coeficiente de extinción y a la longitud de onda del máximo de absorción de carotenoides comerciales, lo cual permite su cuantificación. Nótese que el ancho de las bandas de absorción ultravioleta consiente discrepancias de hasta 5 nm en el valor del λ_{\max} .

La determinación cuantitativa de los carotenoides individuales puede llevarse a cabo durante la separación cromatográfica automatizada de un pigmento. Si el detector continuamente monitorea la absorción a una dada longitud de onda, el área de los picos mide la concentración relativa de las especies químicas individuales en el pigmento, asumiendo que el coeficiente de extinción de cada especie es proporcional, en esa longitud de onda, a la respuesta del detector.

5.3.3. Fuentes naturales y productos sintéticos

Como colorantes naturales alimentarios se utilizan desde hace siglos los alimentos mismos o en forma de extractos concentrados de fuentes vegetales. Aunque la primera fuente reconocida de β -caroteno es la zanahoria, muchos otros surtidores vegetales, más económicos están a la disposición para varios carotenoides. En la Tabla 5.5 se indican las fuentes más frecuentes y el rango en contenido total de carotenoides expresados en mg por Kg de fuente.

Tabla 5.4. Valores de $E(1\%)/1\text{cm}$, para carotenoides comerciales.

Carotenoide	E(1%)	λ_{max}	Solvente
β -apo-8'-carotenal	2640	498	éter de petróleo
	2400	457	ciclohexano
bixina	4200	456	éter de petróleo
	2826	503	cloroformo
	3200	467	cloroformo
cantaxantina	2200	466	éter de petróleo
	2000	469	ciclohexano
capsantina	2072	483	benceno
capsorubina	2200	489	benceno
α -caroteno	2800	444	éter de petróleo
	2180	477	disulfuro de carbono
β -caroteno	2592	453	hexano
	2620	435	etanol
	2505	457	ciclohexano
	2537	465	benceno
	2396	465	cloroformo
γ -caroteno	3100	462	éter de petróleo
citraxantina	2145	463	éter de petróleo
α -criptoxantina	2636	446	hexano
	2355	457	benceno
β -criptoxantina	2386	452	éter de petróleo
crocetina	4320	450	éter de petróleo
licopeno	3370	487	benceno
luteína	2550	445	etanol
	2263	458	benceno
zeaxantina	2350	452	éter de petróleo
	2540	450	etanol

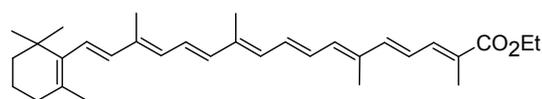
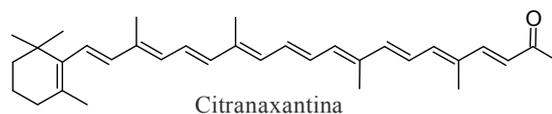
(*) Valores tomados de T.E. Goodwing Ed., *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, Vol 2, Academic Press, 1976.

Es frecuente el uso directo de los vegetales como material pigmentario tanto en alimentación humana (tomates, pimentones) como animal (maíz, alfalfa) o en harinas deshidratadas. Ahora bien, debido a las variaciones inherentes al cultivo, variedad genética, cosecha, manipuleo, etc. el material pigmentario no es siempre uniforme y con las mismas peculiaridades tintóreas. Varios de estos colorantes se han suplantado por equivalentes sintéticos más económicos y con las mismas características de inocuidad que los naturales.

Tabla 5.5. Contenido de carotenoides en varias fuentes.

Fuente	total mg/Kg
Algas (<i>Chlorella</i> sp y <i>Spongiococcum</i> sp)	2000-4000
trébol	500
crustáceos	80-100
<i>Leucaena</i> sp, (acacia forrajera)	1600
alfalfa	100-500
maíz	10-50
paprika, pimentón, ají	300-1600
tagete (flor de muertos)	4000-4500

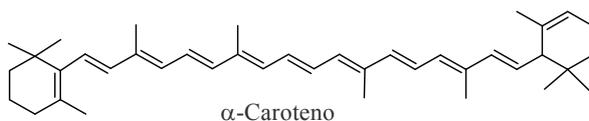
De los equivalentes sintéticos, cinco son los carotenoides comerciales: β -caroteno, cantaxantina, citranaxantina, éster etílico del ácido β -apo-8'-carotenoico y β -apo-8'-carotenal. Su producción mayor está a cargo de las industrias Hoffmann-La Roche y BASF y son presentados al mercado en varias preparaciones comerciales dependiendo del uso para el cual están destinados.



5.3.4. β -Caroteno

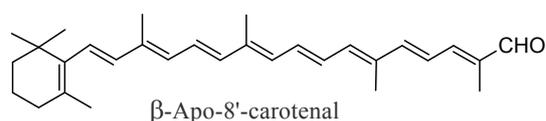
Conocido como CI Food Orange 5, 40800, si el compuesto es sintético o como CI Natural Yellow 26, o Natural Brown 5, 75130, cuando se obtiene de fuentes naturales como una mezcla de α , β y γ -caroteno. El colorante actualmente usado es de origen sintético que, como el resto de los carotenoides sintéticos se obtiene como una mezcla racémica. Se presenta en cristales rojo-violeta (pf 183°C) insoluble en agua, etanol, glicerina y propilenglicol, sólo ligeramente soluble en solventes orgánicos: 0,05% en éter; 0,2% en benceno; 1% en disulfuro de carbono. Su solubilidad en aceites vegetales es del orden del 0,8%. Es particularmente estable si está almacenado a temperaturas inferiores a los 20°C bajo atmósferas inertes: CO₂ ó N₂. La ventaja principal de este pigmento es su valor de vitamina A y su habilidad de duplicar los tonos naturales. Se expende como suspensiones en aceites vegetales y como polvo fácilmente dispersable en agua. Este polvo se obtiene deshidratando una suspensión de la mezcla de carotenos al 10% en una matriz de gelatina y carbohidratos, o como una dispersión de la solución del pigmento en aceite. En un sistema acuoso debe ser estabilizado con goma acacia, maltodextrina y azúcar.

Las suspensiones oleosas se usan para colorear margarinas, aceites y bebidas gaseosas a base de ácido cítrico, mientras que los polvos dispersables se utilizan en alimentos de bases acuosas, helados, jugos de fruta y confitería. La oleoresina de zanahoria contiene una mezcla de α , β y γ -caroteno, se presenta en formulaciones oleosolubles y como polvo dispersable en agua, es de origen netamente natural. La fórmula a continuación, α -caroteno, completa las estructuras de los tres carotenos de la mezcla comercial.



5.3.5. β -Apo-8'-carotenal

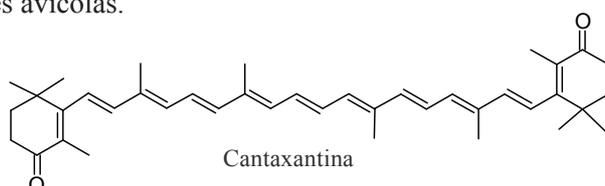
Está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero el producto sintético es el utilizado comercialmente. Su denominación en el CI: Food Orange 6, 40820. Es un polvo gris rojizo que funde a 136-140°C, su solubilidad es ligeramente mayor que la del β -caroteno y sus preparaciones comerciales análogas a las anteriores, son igualmente utilizadas. Imparte tonos naranja-rojizos y se usa en concentraciones de 1 a 20 ppm como color puro.



5.3.6. Cantaxantina

Se conoce como CI Food Orange 8, 40850. Es el pigmento principal del hongo rojizo comestible *Cantharellus cinnabarinus* en el cual se encuentra en una proporción de 12 ppm. También está presente en algas, en camarones y constituye el principio colorante mayoritario de las plumas y carnes de varias aves (flamencos, ibis, cardenales). Son pequeños cristales rojo-violeta que se descomponen a 210°C, con características de solubilidad similar a los dos anteriores. Su propiedad como pro-vitamina A ha sido cuestionada, Es estable en un rango de pH 2-8. El producto comercial es sintético y se suprle como dispersiones oleosas de color rojo a varias concentraciones de cantaxantina. Las suspensiones acuosas varían de tonos del rojo al naranja, dependiendo del tipo de emulsión. El tipo comercial más prometedor son las dispersiones que producen tonos rojo-sangre muy utilizadas para enriquecer el color de los productos a base de tomate. Los polvos dispersables en agua (pigmento en matrices de gelatina y de carbohidratos) tienen buena aceptación para productos a base de agua en matices que no se logran con otros carotenoides, produce atractivos colores al queso, parecidos a los alcanzados con mezclas de onoto y paprika.

Como otros carotenoides, los colores no son transparentes y esto es aprovechado para producir opalescencia en alimentos acuosos (por ejemplo pudines) y opacar productos cárnicos simulados a base de soya, inducir el aspecto de carne curada en las salchichas, o los rojos del salmón. La intensidad en el tono rojo del pigmento aplicado depende de la concentración de grasa que tiene el medio al cual se aplica. La cantaxantina, junto con la citranaxantina y el ester dietílico del ácido β -apo-8'-carotenoico son usados solos o combinados como pigmentantes en las raciones avícolas.



5.3.7. Colorantes de onoto

Los *colorantes de onoto* (Annatto, Annatto Extracts) corresponden a la materia colorante obtenida de las semillas de *Bixa orellana* (semillas de onoto), pertenece al grupo de colorantes “exentos de certificación” de acuerdo a la Food and Drugs Administration, por lo cual puede usarse libremente como aditivo en drogas, alimentos y cosméticos.

La materia colorante, carotenoides en casi su totalidad, se presenta sobre la capa externa de la semilla (aunque el resto de la planta: raíces, ramas, hojas..., también contienen una pequeña cantidad). Está constituida principalmente por bixina (aprox. 70%) y norbixina que corresponde al diácido (las estructuras están en la Sección 5.3) y se acompaña de otros colorantes minoritarios (isómeros de los anteriores, menos estables) y de productos de degradación, que a su vez son colorantes. No presentan actividad de pro-vitamina A. La diferente proporción de las especies químicas origina variaciones en las coloraciones de la semilla y de la materia colorante extraída, que van del naranja al rojo. Ello es consecuencia de los procesos de cosecha, manipuleo, almacenamiento y procedimiento de extracción y purificación como son por ejemplo, el secado y la exposición al aire y luz, y por supuesto, de las variedades botánicas y agrícolas de las cosechas.

Por lo general la cosecha es manual porque la trilla mecanizada tiende a remover el pigmento superficial. Las semillas se deterioran por enmohecimiento (falta de secado apropiado durante el transporte y almacenaje), y por sobresecado, debido a sobrecalentamiento o por tratamiento prolongado a la temperatura apropiada.

De las semillas se extrae la materia colorante por varios métodos y durante el proceso de extracción hasta la formulación del producto comercial, hay también cambios en la composición química original debido a degradaciones, isomerizaciones y otros.

El contenido de materia colorante varía de un 3 al 8% en peso de semilla fresca. El rango depende de: (i) calidad y variedad de la semilla y (ii) de los métodos de evaluación (el peso de una semilla es del orden de 20-22 mg y su volumen de 1,8-2,0 mm³). El poder tintóreo del colorante total o de la preparación comercial depende además de su concentración, de la composición de toda la materia colorante. En ello se considera el *índice de bixina* como criterio en las estimaciones de la calidad de los colorantes de onoto y de la semilla que va a ser sometida al proceso de extracción.

En la semilla tratada industrialmente se ha estimado que la concentración de pigmento útil está entre el 2 y el 5% (en variedades venezolanas, probablemente semillas frescas, no deterioradas, se ha detectado hasta un 8% en peso de materia colorante útil), el cual se destina sin purificaciones ulteriores, al comercio en las diferentes formulaciones. El Colour Index cita tortas de materia colorante del 6 al 12 % de rendimiento. El nombre del CI es Natural Orange 4, 75120.

Junto con las especies químicas colorantes, se extraen otros materiales: azúcares y algo de grasa y ceras que conforman la materia pigmentaria total. En el pigmento extraído con solventes liposolubles, la bixina está en un 70-75%, mientras que la norbixina es el componente mayoritario si la extracción se lleva a cabo con álcalis: la norbixina es un diácido.

Los colorantes de onoto se suplen en varias formas físicas que incluyen:

- Polvos secos: en (i) colorantes puros naranja muy intenso y (ii) lacas de aluminio, cromo y estaño que son apropiadas para teñir las fibras vegetales en los tonos naranja, verde-amarillo y amarillo limón, respectivamente (actualmente estas lacas son sustituidas por aquellas fabricadas con colorantes artificiales).
- Soluciones o suspensiones en aceite y en soluciones acuosas, que contienen del 1 al 30% de colorante activo calculado como bixina.

Los extractos de onoto usados en niveles de 0,5 a 1 ppm de color puro, produce: matices que varían del amarillo mantequilla al rosa durazno y su uso principal es en alimentos: mantequillas, margarinas, aceites vegetales, quesos, cereales, helados, aderezos, etc. La bixina es bastante estable a la oxidación y soporta bien temperaturas de 100-120°C.

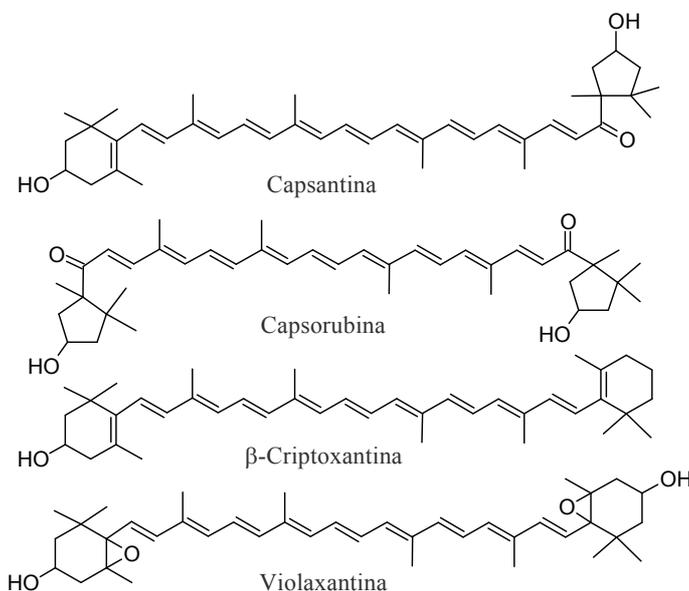
La semilla de onoto despigmentada, que a veces conserva algo de pigmento, o completamente sin pigmento, en el caso de granos de baja calidad tintórea) podría ser suministrada como complemento de dietas animales, por su contenido relativamente alto en carbohidratos y proteínas, si se comprueba la ausencia de un “alcaloide tóxico de naturaleza desconocida” que fue citado una vez en la literatura sin otros detalles.

5.3.8. Colorantes de ajíes

Los principios pigmentarios del género *Capsicum* (ají, pimentón) son primordialmente capsantina, capsorrubina y criptoxantina; son los responsables del color rojo de los pimientos maduros. En alimentos, las especies de

este género, cultivado en diferentes zonas geográficas mundiales, se utilizan como fruto, fresco o seco (entero o en polvo) y en preparaciones comerciales líquidas, conocidas como oleorresinas. La oleorresina de paprika es el ejemplo típico. Tanto las oleorresinas como los frutos secos y molidos (polvo) son empleados también como especias.

La obtención de los pigmentos se lleva a cabo por extracción del fruto seco y molido con acetona, etanol, hexano, tricloroetileno, etc. Dependiendo de la fuente vegetal, el color de las oleorresinas varía de marrón a rojizo, son ligeramente viscosas y se diluyen con aceites vegetales para su evaluación o incorporación a los alimentos. Los niveles de uso son 0,2 a 100 ppm e imparten colores que van desde naranja hasta rojo brillante.



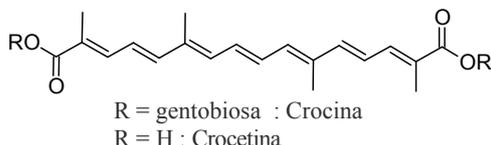
5.3.9. Azafrán

Es un condimento constituido por los estigmas secos de la flor de *Crocus sativus*: la planta de azafrán los cuales se han usado desde tiempos antiguos como material para las tintas color oro (en mordentado con hierro) destinadas a manuscritos, como especia, como aromatizante de baños y en formulaciones medicinales. La primera referencia del cultivo del azafrán data del siglo 23 a.C., cuando se menciona Azupirano, ciudad a la orilla del río Eufrates, conocida como la “ciudad del azafrán”. Hay varias historias y leyendas acerca del uso del azafrán a través de los tiempos y por varias

culturas. El precio del azafrán siempre ha sido muy elevado debido a su escasez y su alta demanda al punto de ser objeto de la "guerra del azafrán" en el siglo 14.

La sustancia responsable del poder colorante del azafrán fue estudiada por Aschoff en 1818, quien la denominó crocina y un siglo más tarde, Dekker demostró que contenía azúcares en su estructura y su fórmula molecular fue asignada como $C_{44}H_{64}O_{24}$. La crocina (el componente principal el pigmento del azafrán) es el diéster de gentiobiosa (un disacárido) de la crocetina. Ambas, crocina y crocetina se originan cuando se secan y tuestan los estigmas de la flor de azafrán, en los cuales el material colorante precursor de la crocina y crocetina es la protocrocina: un caroteoide no degradado que contiene dos moléculas de gentiobiosa.

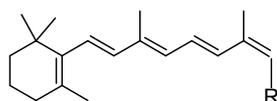
La crocina, amarillo-naranja, es soluble en agua, pero menos en alcohol, propilenglicol y glicerina, se descompone a 186°C . La crocetina ($C_{20}H_{24}O_4$) es un ácido dicarboxílico que se descompone a 285°C , poco soluble en agua pero bastante soluble en solventes orgánicos y en bases. Ambas, crocina y crocetina son responsables del color, no presentan actividad de provitamina A. Como fuente comercial de colorantes, el azafrán no tiene aplicación por su alto costo y se comercializa como costosos estigmas secos. Por ello el azafrán es sustituido por sucedáneos sintéticos Amarillo N° 6 y Amarillo N° 5. (Capítulo 6).



5.3.10. Actividad vitamínica de los carotenoides

Numerosos carotenoides presentes en plantas superiores y hongos al ser ingeridos y absorbidos presentan actividad de vitamina A porque se transforman a ésta por escisión de la cadena. Para que se manifieste la actividad vitamínica es necesario que la estructura contenga al menos un fragmento relacionado a la vitamina A, un compuesto de 20 átomos de carbono. Tal actividad es máxima para el β -caroteno (al romperse por la mitad la cadena se generan dos unidades representadas en la vitamina A. La actividad vitamínica es menos notoria en α -caroteno y otros carotenoides que contiene un solo anillo terminal y está ausente en licopeno (no tiene anillos terminales).

Durante el rompimiento de la cadena de carotenoide se originan varios componentes de la vitamina A que van desde el alcohol al aldehído y al ácido, en el punto de rotura de la cadena. La vitamina A comercial es producida principalmente por síntesis química y para aumentar la estabilidad del conjunto, el alcohol está esterificado con un ácido orgánico (palmítico, acético, etc.)



R = CH₂OH Vitamina A (alcohol)
 R = CHO Vitamina A (aldehído)
 R = COOH vitaina A (ácido)

Se suele aceptar que la presencia de vitamina A en un alimento se determina por la mayor separación cromatográfica de sus carotenoides. Este criterio es erróneo porque no toma en cuenta la posibilidad de las diferencias de polaridades aun para carotenoides no degradados, ni la isomerización *cis-trans*, que ocurren frecuentemente durante la manipulación de los alimentos o de las fuentes que contienen carotenoides, ya que la actividad vitamínica se relaciona en buena parte a la isomería *cis* del doble enlace terminal de la vitamina A.

Por otra parte, la oxidación de las cadenas causada por la elevación de la temperatura, exposición a la luz, almacenamiento prolongado, presencia de metales y otros, causa la pérdida de la actividad vitamínica debido a los cambios químicos que se suceden. Una medida de esa actividades el contenido de β-caroteno. Por ejemplo, en zanahorias frescas varía de 950 a 1800 ppm, pero en zanahorias liofilizadas el margen va de 870 a 1100 ppm, mientras que en las desecadas al aire el contenido máximo es de 900 ppm.

La vitamina A y sus análogos sintéticos se conocen como *retinoides* y su ingesta disminuye los defectos de visión (ceguera nocturna, degeneración de la córnea, etc.). Adicionalmente, los retinoides actúan como reguladores en el mantenimiento y reparación de las células de las mucosas. Los retinoides están asociados a una proteína la opsina y su sensibilidad a la luz induce isomerización de la cadena, la energía liberada en este cambio dispara el impulso nervioso al cerebro.

5.3.11. Carotenoides para la nutrición animal

El color de las yemas de los huevos y de la carne de las aves de corral se utiliza comercialmente como criterio de frescura y calidad. Como el color

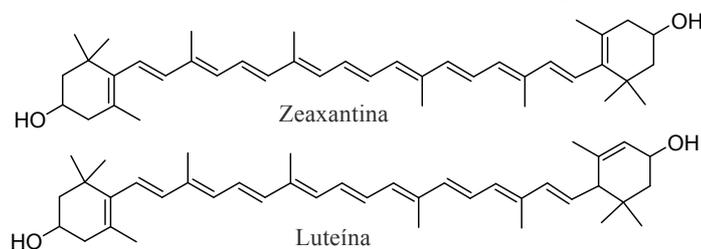
depende del contenido de carotenoides éstos son suplementados en la dieta diaria de las aves para asegurar productos de “calidad”.

El color se debe principalmente a la combinación de carotenoides oxigenados: xantofilas, de los cuales la zeaxantina y luteína están en mayor proporción. Ambas son las xantofilas principales de la dieta convencional a base de maíz, alfalfa y tagete. Estos carotenoides son absorbidos por el intestino delgado y se depositan en el tejido adiposo y subcutáneo (también en el hígado y otras vísceras) dando las coloraciones amarillas características de las carnes de aves y huevos.

El contenido de los carotenoides en las fuentes naturales no es constante como se apuntara antes, en consecuencia, el grado de pigmentación puede variar por lo que los alimentos para aves se suplementan con carotenoides sintéticos, principalmente cantaxantina (rojo), citranaxantina (naranja) y el éster etílico de ácido β -apo-8'-carotenoico (amarillo). Los carotenoides pigmentantes importantes se encuentran principalmente entre aquellos miembros de la familia que no tienen actividad vitamínica y todos son transferidos sin cambios estructurales a la yema y a la carne.

La absorción de las xantofilas es paralela a la absorción de los lípidos por lo cual los ésteres de ácidos grasos de los *carotenoles* (xantofilas con grupos OH) son absorbidos y fijados más eficientemente que los carotenoles mismos, como se ha encontrado en el caso del dipalmitato de luteína, probablemente porque la presencia de las unidades de ácido palmítico facilita la solubilización en los lípidos.

Como la magnitud del color depende de la concentración de los carotenoides no degradados, la presencia de antioxidantes en las dietas mejora la pigmentación. Se utilizan como antioxidantes (d,l)- α -tocoferol, palmitato de ascorbilo, ascorbato de sodio, etoxiquina, etc. Los pigmentos son fijados en matrices sólidas de gelatina, de monosacáridos o de polisacáridos, a los cuales se adicionan los antioxidantes. Se presentan como polvos de concentraciones del orden del 10% en pigmento.



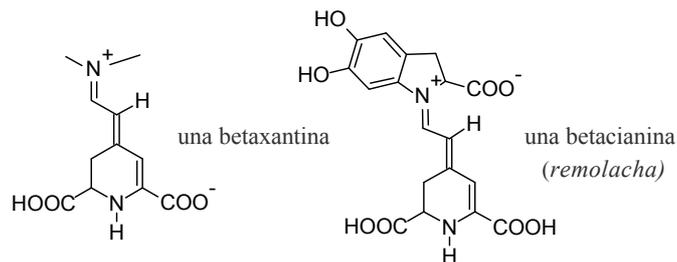
La eficacia del pigmento se mide en función de la proporción del pigmento depositado, por ejemplo en las yemas, en relación a la cantidad de pigmento ingerido. Los carotenoides contenidos en los alimentos tradicionales: luteína y zeaxantina son amarillos, mientras que los carotenoides rojos son derivados de la capsantina (de paprika y ajíes). La deposición cuantitativa de los carotenoides rojos no es comparable con aquellos amarillos. Al aumentar paulatinamente el contenido de pigmentos amarillos en la dieta, puede llegarse a un punto de saturación en el cual no cambia el color visual de la yema por adición posterior y el proceso podría convertirse en antieconómico, mientras que la adición de pigmentos rojos imparte tonos naranja sin llegar a la saturación. Esto significa que con pequeñas cantidades de pigmento rojo (cantaxantina) se alcanzan mayores efectos que con los amarillos. Sobre la base de la percepción del ojo humano, los pigmentos rojos son más efectivos que los amarillos. De esto se concluye que el color de las yemas no depende de la cantidad total de pigmento sino la proporción de pigmentos amarillos y rojos. Así, cantaxantina es más eficiente para pigmentar yemas que el éster etílico del ácido β -apo-8'-carotenoico (amarillo), aunque el primero se deposita en un 20% mientras que el segundo lo hace en un 35%. El β -caroteno no es apto para colorear yemas ya que no se deposita en cantidades significantes.

La pigmentación óptima de las yemas y carnes de aves de corral es cuestión de preferencia visual del consumidor, puesto que desde el punto de vista nutritivo la adición de pigmentos amarillos y rojos no son necesarios en la dieta de las aves. Por otra parte, el color apropiado de las yemas depende de la utilización de los huevos. Para el consumo directo los colores rojizos son menos aceptados que los amarillos brillantes, pero para la elaboración de productos a base de huevos: pastas, pudines, tortas, etc., una pigmentación más rojiza requiere de menos huevos (o de menos colorantes adicionales) para lograr los tonos apetitosos en los productos terminados.

5.4. Betalainas

Es el término genérico de una clase de compuestos nitrogenados que son los pigmentos responsables de la coloración amarilla y rojo-violeta de flores, frutos y hojas de unas pocas especies de la familia botánica Centrospermas. Se las denominan también como *betanidinas* y son los pigmentos principales de la remolacha *Beta vulgaris*, de la cual toman su nombre. Se conocen dos grupos importantes: las *betaxantinas* (amarillas) por ejemplo la vulgaxantina, y las más importantes: las *betacianinas* (rojas). En el vegetal están asociadas a mono y disacáridos que se unen a los OH fenólicos o al carboxilato.

El pigmento principal de la remolacha está constituido principalmente por betacianina unida a azúcares y se conoce como *betanina*, el cual representa del 75 al 95% del contenido total de betacianinas. Las betacianinas son más estables, los dobles y simples enlaces presentan una conjugación más extendida y de ahí su coloración más roja, que las betaxantinas. En la figura se representan las agliconas solamente.



Las betalainas son estables en un rango de pH 4-5, pero el calor, el oxígeno y la luz limitan la vida de estos colorantes.

El jugo de remolacha es usado como colorante de alimentos y se obtiene moliendo los bulbos y prensando a baja temperatura (5-10°C) para reducir la actividad enzimática. El jugo es acidificado (HCl o ácido cítrico) y el oxígeno debe ser eliminado burbujeando un gas inerte. Algunos métodos incluyen el escaldado de las remolachas por corto tiempo antes de la molienda. El jugo desecado bajo vacío produce un polvo que debe ser almacenado a -20°C y en la oscuridad. Se utiliza para lograr colores fresa y cereza en preparaciones acuosas. El tratamiento con ácido provoca la glicólisis parcial. El producto es más homogéneo si antes del secado el resto de los azúcares se elimina por fermentación del zumo. Sin embargo el producto desecado es higroscópico y para presentarlo al mercado se mezcla con dextrosa precalentada en relación 1 a 5 a 40°C por 3 horas. El ácido sórbico al 1% se usa como preservante.

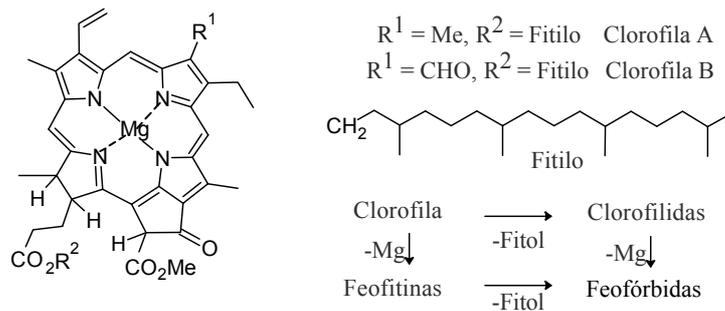
Uno de los inconvenientes de los concentrados de remolacha es que imparten cierto sabor mohoso a los alimentos que los contienen. Este sabor se debe al sulfito de dimetilo el cual debe ser opacado con otros aromatizantes.

5.5. Clorofilas

Se las conoce como CI Natural Green 3, 75810 y están presentes en todas las partes verdes de los vegetales superiores así como en algunas algas. Se encuentran junto con carotenoides y/o antocianinas. Aunque su

uso no está actualmente permitido en alimentos, se emplean en productos cosméticos. No son aptos para colorear textiles, especialmente de las fibras naturales como lana y algodón.

Químicamente, están constituidas por un núcleo porfirínico con un átomo de magnesio coordinado y un fragmento de ácido propiónico esterificado con fitol, un alcohol de 20 átomos de carbono de estructura isoprenoide. La clorofila natural, que se ubica en los cloroplastos, está compuesta por una mezcla 3:1 de clorofila A y clorofila B que se diferencian en un grupo formilo para la clorofila B en lugar de un grupo metilo de la clorofila A, en la posición 3. La moléculas exentas de fitol (y el resto propionato libre) se denominan *clorofilidas* A y B, respectivamente y se conocen como *feofitinas* a las clorofilas libres de magnesio y como *feofórbidas* a las clorofilidas sin magnesio.



Las clorofilidas mantienen el color brillante de las clorofilas pero las feofitinas y feofórbidas presentan colores pardo-oliva. Así la pérdida de magnesio es la alteración más frecuente de la clorofila durante el procesamiento de los alimentos que la contienen. Los máximos de absorción de las cuatro especies y sus derivados varían entre 642 y 667 nm.

Los factores que alteran el color, al igual que para otros pigmentos naturales, son foto-oxidación, calentamiento y medio ácido el cual provoca la sustitución del átomo de magnesio por hidrógeno en el núcleo porfirínico.

Entre los intentos de preservar el color verde de las verduras tratadas con calor se incluyen la utilización de la enzima clorofilasa (sólo a nivel de laboratorio) que forma clorofilidas más estables a la pérdida de magnesio, alcalinización del medio (*proceso Blair*) y escaldado a alta temperatura y por corto tiempo (*proceso HTST*). En todo caso el color sigue atractivo después del calentamiento pero se pierde durante el almacenamiento. Esta

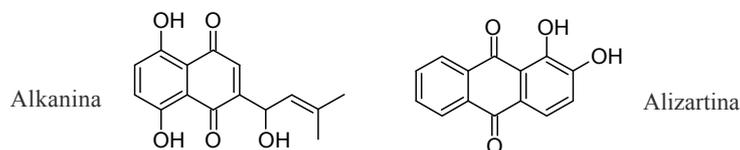
degradación del color puede disminuirse si el producto es almacenado bajo atmósfera inerte (CO₂) y en la oscuridad.

Las clorofilas comerciales se obtiene por procesos de extracción sucesivas con solventes orgánicos a partir de ortigas, espinacas, alfalfa, etc., de las cuales se eliminan los carotenoides, ceras, grasas y otros compuestos liposolubles con éter de petróleo o nafta. También son extraídas con solventes más polares: acetona, alcohol..., particionadas entre solventes de diferente polaridad y precipitadas varias veces. Los pigmentos separados por centrifugación se someten repetidamente al mismo proceso para su purificación.

Otro proceso incluye la extracción de las hojas con etanol en presencia de sulfato de cobre en reactores de cobre. En este proceso parte del magnesio es sustituido por cobre y ello mantiene el color verde de la clorofila. El alcohol es destilado y el residuo se extrae con benceno o nafta para eliminar los compuestos liposolubles. El residuo: una pasta, es utilizado para preparaciones comerciales modificadas que incluyen el cambio del magnesio por cobre o hierro y se las conoce como *conjugados de clorofila*. Los tonos “más azules” se logran quelando el núcleo porfirínico con cobre. La presentación oleosoluble se elabora disolviendo el residuo en aceites vegetales o minerales, mientras que la hidrosoluble (CI Natural Green 5, 75815) se obtiene mediante hidrólisis alcalina de las anteriores.

5.6. Quinonas

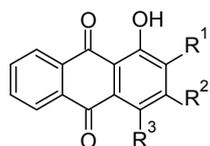
El colorante orgánico natural más antiguo, alizarina, pertenece a este grupo. Si bien hoy día toda la alizarina que se consume es de origen sintético (ver Capítulo 2), en este grupo químico se incluyen principalmente naftoquinonas y antraquinonas. Entre las primeras la alkanina (CI Natural Red 20, 75530) y su antípoda óptico shikonina o Violeta de Tokio (CI 75535) son usados como colorantes rojos para cosméticos; antiguamente las lacas de aluminio o el mordentados de aluminio eran empleadas en papeles y tejidos. La alkanina y la shikonina forman parte del colorante llamado *alkanet* que se obtiene por maceración de las raíces de *Alkanna tinctoria*. la raíz es conocida como *raíz del diablo* porque desarrolla en agua, colores rojos muy llamativos. Es una hierba perenne originaria del sur de Europa y Asia y el extracto era utilizado desde la edad media como cicatrizante y como colorante de tejidos y eventualmente de vinos. Esta última aplicación ya no está actualmente permitida. Las antraquinonas son más representativas y entre las naturales se encuentran los pigmentos de origen animal comercialmente importantes.



5.6.1. Antraquinonas de origen vegetal

De las antraquinonas naturales vegetales, la alizarina se conoce como CI Natural Red 6, 8, 9, 10, 11, 12. Los diferentes números dependen de la fuente vegetal o del método de extracción, aunque tiene un solo número en el CI: 75330. Contiene además una mezcla de isómeros y compuestos relacionados: purpurina (CI 75410), purpuroxantina (CI 75340), psuedopurpurina (CI 75420) y otros.

La denominación como “Natural Red”.... se superpone para varios miembros de la serie, de modo que alguno de los números del “Natural Red” de alizarina (por ejemplo Natural Red. 8) corresponde también a purpuroxantina, rubiadina (CI 75350), munjestina (CI 75370) y varios más. Esta situación se repite con otros números del “Natural Red”. La alizarina fue industrialmente sintetizada en 1871 y a partir de esa fecha se suspendió la demanda del producto natural.



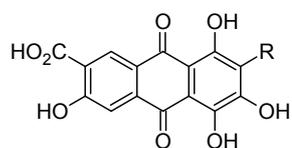
R^1	R^2	R^3	Nombre	Nº CI
OH	H	H	alizarina	75330
OH	H	OH	purpurina	75410
H	OH	H	purpuroxantina	75340
CO ₂ H	OH	OH	psuedopurpurina	75420
CH	OH	H	rubiadina	75350
CO ₂ H	OH	H	munjestina	75370

5.6.2. Antraquinonas de origen animal

El colorante de origen animal más antiguo que tiene registro en la historia es *la laca*: un fluido viscoso exudado por el insecto *Coccus laccae* que se endurece con el aire y recubre el árbol que hospeda el insecto. Esta laca pegajosa contiene como principio colorante una antraquinona: el ácido lacaico (CI Natural Red 25, 75450) en proporciones variables, a veces hasta 40% , que puede recuperarse por extracción con solución de carbonato de sodio en caliente. El colorante precipita con alumbre formando una laca de aluminio color rojo sangre utilizado para textiles. Sin embargo el alto contenido de material resinoso e impurezas minerales hizo abandonar este colorante natural.

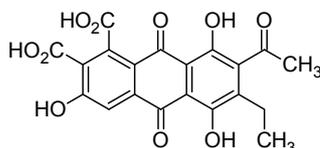
En analogía, el ácido kermésico (CI Natural Red 3, 75460) producido por la hembra de *Coccus illicis*, fue particularmente importante en el teñido rojo escarlata de las sedas (como mordentado de aluminio) que en los siglos XV y XVI y era un renglón de peso entre los comerciantes venecianos. En la obtención del colorante se matan los insectos por exposición a vapores de ácido acético y una vez desecados y molidos, la cera es eliminada por lavados con nafta y luego de acidificado, el ácido kermésico se extrae con solventes orgánicos.

El más importante de este grupo es la “cochinilla”, o extracto de cochinilla, cuyo principio colorante es el ácido carmínico (un derivado glucosidado del ácido kermésico) CI Natural Red 4, 75470. El carmín es la laca de aluminio o de aluminio y calcio, sobre un sustrato de alúmina hidratada. El carmín contiene aproximadamente un 50% de ácido carmínico el cual a su vez representa el 10% del peso del cuerpo seco de la hembra de *Coccus cactis*, (cochinilla) que habita en los nopales mexicanos, en su origen. Fue introducido en otros países tropicales de América, Islas Canarias, Jordania, etc.



Ácido lacaico

R = H: Ácido kermésico
R = Glucosa: Ácido carmínico



Las cochinillas requieren tres meses para crecer y se necesita de un laborioso trabajo manual para su cría y cosecha. Se matan por desecación, se muelen y se extraen con solventes orgánicos. El extracto de cochinilla tiene pH 5-5,3; bajo contenido de sólidos (6%) y necesita de un preservante como el benzoato de sodio. Es insoluble en solventes hidroxílicos pero puede dispersarse en agua. Es estable a la luz, oxígeno y ataques microbianos. El carmín está aceptado como aditivo de alimentos y en preparaciones cosméticas. Produce colores rosas intensos. No debe confundirse con el “rojo carmín” o “rojo cochinilla”, que corresponde a un colorante sintético del grupo azo (CI 16255), mejor conocido como Ponceau R4, ampliamente utilizado en alimentos y cosméticos.

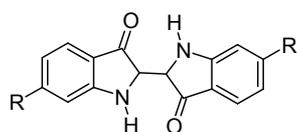
5.7. Indigoides

Con la estructura indigoide se conocen principalmente tres compuestos naturales si bien todos los indigoides actualmente en uso, son sintéticos (ver Capítulo 2).

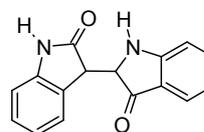
El CI Natural (VAT) Dye, 75800, conocido también como *Púrpura de Tiro*, *Púrpura de Bisancio*, *Púrpura de los Ancianos*, *Púrpura Real*, fue uno de los más costosos de la antigüedad. Se extrae de un caracol del mar Mediterráneo: *Murex brandaris* y fue el color reservado a los emperadores romanos. Se cree que era conocido por los antiguos fenicios en la ciudad de Tiro y que se utilizaba en Creta hacia el año 1600 a.C. El principio colorante 6,6'-dibromoíndigo, se ubica en la glándula hipobranquial del caracol y es expulsado cuando el animal se siente amenazado. Está en muy baja proporción: se requieren de unos 12.000 caracoles para obtener 1,4 g de colorante cuya estructura fue establecida sólo en 1909.

El Índigo se obtiene de las hojas de *Indigoifera tinctoria*, una leguminosa muy distribuida en Asia, América y África. El arbusto se cosecha dos veces al año. El proceso de cosecha y extracción debe ser hecho muy rápidamente. Se recoge en la mañana y se coloca en agua por 12-14 horas, el líquido que contiene el pigmento se drena y el color se desarrolla por contacto con el aire moviendo la superficie del líquido con cañas de bambú. El color amarillo de la solución pasa a verde y finalmente a azul cuando todo está oxidado. El colorante oxidado precipita, se decanta y la suspensión concentrada se calienta para prevenir posteriores fermentaciones, se seca y se presenta como una pasta dura que se corta y se supe en barras.

El índigo natural (*añil*) contiene principalmente indigotina (CI Vat Blue 1, 75780) y está acompañado por cantidades variables de indirubina (CI Natural Blue 1, 75790) un isómero del primero.



R = H, Índigo, Indigotina
R = Br Púrpura de Tiro



Indirubina

El Índigo se encuentra en la planta como un derivado glucosilado: *indicano* (incolore) que durante la extracción con agua se hidroliza liberando glucosa e *indoxilo* el cual es oxidado por el oxígeno del aire hasta el color azul característico del Indigo.

El término “Indigotina” se asigna también al producto sulfonado del índigo sintético, que se destina a alimentos, drogas y cosméticos (ver Capítulo 6). Al Índigo sintético no sulfonado le corresponde el número CI 73000, y se conoce como CI Vat Blue N° 1 y para el sulfonado el número CI es 73015, se le nombra como CI Food N° 1. El índigo natural sulfonado se designa en el CI como Natural Blue 2, 75781. Nótese que los numerales en el CI para los indigoides sintéticos cubren del 73000 al 73999, mientras que los indigoides naturales van del 75000 al 75999.

5.8. Otros colorantes naturales

Dentro de estos se agrupan varios colorantes orgánicos de variada estructura química y pigmentos inorgánicos (óxido de titanio, de cinc, de hierro, pigmentos ultramarinos), los cuales se consideraron en el Capítulo 3.

5.8.1. Caramelo

El color caramelo es uno de los colorantes para alimentos más antiguos y más utilizado. Es un sólido o líquido de color marrón oscuro que se obtiene por calentamiento controlado de carbohidratos alimenticios: es azúcar quemado. El azúcar de caña es poco usado como materia prima debido a su alto costo; la mayoría del caramelo comercial se obtiene a partir de sirop de maíz que contiene aproximadamente el 80% de azúcares reductores expresados en dextrosa. Como los varios azúcares caramelizan a diferente velocidad, para controlar el proceso se añaden pequeñas cantidades de ácido que cataliza la caramelización.

Los polvos se obtienen por deshidratación del extracto líquido a bajas temperaturas lo que evita una posterior caramelización y no se oscurece el producto. Es muy soluble en agua por lo que se usa en preparaciones de base acuosa: refrescos, dulcería, alimentos enlatados, etc., es bastante estable y relativamente barato. Por su proceso de fabricación (alta temperatura, alta presión alta acidez...) tiene una buena estabilidad microbiológica y su color varía de amarillo pálido hasta ámbar oscuro, dependiendo del control en la fase de caramelización.

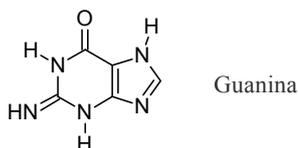
Además de funcionar como colorante por ser un coloide, cumple con otras funciones, por ejemplo estabilizar una emulsión, especialmente útil en alimentos.

5.8.2. Guanina

Estrictamente hablando no es un colorante, es un aditivo empleado para producir colores perlados, casi todo empleado en cosméticos. Sólo cuando

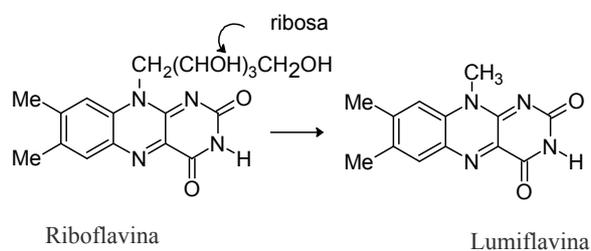
la guanina se emplea sin otros colorantes se logran los blanco perla o los plateados. La guanina en un *nucleótido*, forma parte de las estructuras de los ácidos nucleicos, biopolímeros determinantes en la herencia de los seres vivos y de los virus. Se obtiene comercialmente a partir de las escamas de pescado las cuales son raspadas y levigadas con agua. De esta suspensión se preparan las formas comerciales: pastas o suspensiones: acuosas, en aceite de castor o en nitrocelulosa.

Al igual que para otros colorantes comerciales, el producto natural es menos controlable que el sintético, pues entre otras cosas, depende de los peces usados para su obtención. Para muchos de los colores perlados frecuentemente utilizados en confitería, se emplean pigmentos inorgánicos sintéticos, preparados a partir de oxiclорuro de bismuto.



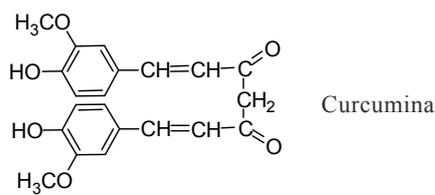
5.8.3. Riboflavina

Conocida como vitamina B2 o lactoflavina. Es un compuesto termoestable que está presente en el complejo vitamínico B, es responsable del color amarillo de la orina y está ampliamente distribuido en la naturaleza: leche, carnes, huevos, vegetales, etc. Es un polvo amarillo brillante de mp 280°C, estable a la luz si está seco. Es muy poco soluble en agua y en solventes lipofílicos, pero muy soluble en soluciones alcalinas dando colores verde pálido. En solución se destruye rápidamente por descomposición fotoquímica. A 420-560 nm, pierde la cadena de ribosa dando lumiflavina, un oxidante capaz de catalizar la destrucción de otras vitaminas, principalmente del ácido ascórbico (Vit. C). Estructuralmente es un derivado de alloxano. La riboflavina que se consume es sintética.



5.8.4. Turmérico

El turmérico o cúrcuma, (CI Natural Yellow 3, 75300) es el polvo obtenido por desecación y molienda de los rizomas de la cúrcuma: *Curcuma longa*. Es una especia de color amarillo y aroma pungente característico. La oleorresina se obtiene por extracción con un solvente orgánico (alcohol, acetona, dicloroetileno, etc.) del polvo de cúrcuma, y se expende como una solución en propilenglicol, mientras que el turmérico se presenta al mercado como polvo o como una suspensión del polvo en aceites vegetales, o mono y diglicéridos. Se utiliza casi exclusivamente en alimentos. Tiene buen poder tintóreo (se añade en el orden de 0,2 a 60 ppm como turmérico o hasta 660 ppm como oleorresina). El principio colorante, es la curcumina, un fenol amarillo ligeramente soluble en agua pero soluble en alcohol y ácido acético. Por sus características estructurales se le atribuye poder antioxidante.



CAPÍTULO 6

COLORANTES ALIMENTARIOS

6.1. Introducción

El aspecto de un producto alimenticio, particularmente el color, ejerce un efecto decisivo en el consumidor al momento de la ingesta o de la compra y aquí contribuye por tanto, al éxito económico del producto. El color a su vez, tiene influencia psicológica en cuanto al sabor del producto porque se asocia con la calidad y frescura del alimento. Por ejemplo, una naranja de piel verde se la califica de “no madura”, sin considerar que hay variedades con la piel más verde que otras, aun cuando la relación azúcar-sólido-ácido responde totalmente a la etapa óptima de maduración del fruto. Es por ello que en algunos países se tiñe la cáscara de las naranjas destinadas al consumo directo, de modo que dentro del lote todas aparezcan homogéneas y apetitosamente amarillas. Esta es una de las aplicaciones de los colorantes alimentarios...*uniformar el color que varía por causas naturales...*, bien sea en el producto mismo como el caso ya descrito, o en productos elaborados como por ejemplo, la mantequilla cuyo tono e intensidad de “amarillo” depende del contenido de β -caroteno en la leche que a su vez es función de la alimentación y metabolismo de la vaca productora. Del mismo modo se utilizan aditivos de color para estandarizar el color amarillo de ciertos quesos o los verdes-azules del queso Roquefort o para opacar el tono amarillento del queso Stilton.

Se mencionó la fragilidad al calor, la luz, pH, etc. de los colorantes naturales que están presentes en los alimentos. El verde brillante de los guisantes se pierde por calentamiento; se añade entonces colorantes verdes a los enlatados para suplementar o “restituir” el color y asegurar un producto comercial uniforme que sugiera frescura. Asimismo, las mermeladas de fresas, frambuesas, los embutidos, los jugos enlatados, etc., son suplementados con aditivos de color.

El mayor uso de los colorantes es en aquellos productos con poco color o incoloros: gelatinas, refrescos, licores, caramelos, etc. En este caso la respuesta psicológica es muy grande: una gelatina roja "sabrán más a fresa" que una amarilla o una verde, aunque contenga la misma proporción de esencia de fresa.

Los colores no son utilizados solamente para hacer atractivo un fármaco al consumidor, sirven como “marcadores” para tabletas, cápsulas, pastillas, jarabes, etc. Además, algunas drogas tienen colores propios y deben enmascararse los diferentes tonos de las materias primas para la fabricación de los distintos lotes. Debido a que cada industria farmacéutica emplea su propio método de identificación para evitar confusiones durante el empaque y el transporte, es factible que un mismo fármaco tenga diferentes colores dependiendo de la compañía manufacturera.

Las tintas para marcar carnes en los mataderos, para imprimir papeles y materiales de empaque en contacto directo con alimentos, drogas o cosméticos, no son aditivos de color pero deben tener las mismas regulaciones para su uso.

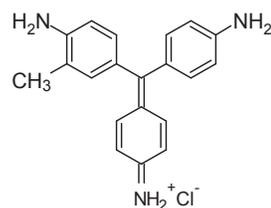
El empleo de colorantes en cosméticos es por demás explícito y comparado con el caso de los alimentos y drogas, las dosis empleadas son considerablemente mayores.

6.2. Disposiciones legales

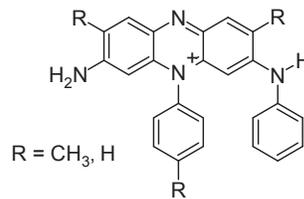
A mediados del siglo XIX ocurrió la síntesis accidental del primer colorante sintético: la Malva (Henry Perkin, 1856). Perkin deseaba obtener quinina por oxidación de la anilina con ácido crómico, pero utilizó una anilina contaminada con toluidina y obtuvo una masa negra de la cual consiguió aislar una sustancia brillante que denominó *purpura de anilina*, posteriormente llamada por los franceses *mauvine* por su semejanza con el color de la flor de lavanda. (La malva de Perkin constituía una mezcla de productos por lo cual no tiene asignado un número CI). La Malva purificada ($R = CH_3$, en la figura), tiene nombre y número CI asignados: Basic Dye, 50245. El éxito de Perkin desató el interés en las sustancias colorantes sintéticas y así entre las primeras figuran Magenta (Fuscina, $R = CH_3$), Verde Malaquita, y otros. Muchos de los colorantes sintetizados para aquella época se incorporaron muy pronto y casi indiscriminadamente a los vinos, como lo fue la Fuscina, y a productos de confitería.

A finales de siglo se reconocieron los colorantes como constituyentes legítimos de una variedad de productos alimenticios: mantequilla, queso, salsa de tomate, caramelos, vinos y otros. La proliferación del uso de colorantes trajo consigo problemas de salud. Al principio no había control sobre la

cantidad, naturaleza, calidad o pureza del colorante utilizado y también se empleaban ciertos pigmentos metálicos (de cromo y de mercurio) definitivamente tóxicos, para incrementar la masa del producto y/o el brillo, y hacer el color atractivo. También se empleaban en los alimentos algunos colorantes que no daban buenos resultados para teñir textiles.



Fuscina (Magenta)
(CI Basic Violet 14, 42510)



Malva
(Malva de Perkin)
(Mauvine)

Entre las primeras acciones legales dirigidas al uso de colorantes para alimentos, en USA se impuso la obligatoriedad de declararlos en las etiquetas de los productos y se destinaron fondos a las investigaciones dedicadas a la relación colorantes-salud, a fin de reglamentar su uso, tipo y cantidad.

En 1906 la “*Federal Food and Drug Act*” puso fin al empleo indiscriminado de colorantes sintéticos de naturaleza dudosa y sólo se permitió el uso de algunos de composición química conocida cuya toxicidad era para esa fecha, muy baja o no era detectada. En 1907 se calificaron como *colorantes certificados* aquellos sintéticos apropiados para el uso alimentario. Sólo fueron siete (7): Amaranto, Ponceau 3R, Eritrosina, Naranja I, Amarillo Naftol S, Verde Claro SF y el ácido disulfónico del Índigo (Indigotina). La necesidad de nuevos materiales pronto incrementó la lista y para 1929 se contaba con 16 colorantes alimentarios permitidos por la FDA (**F**ood and **D**rug **A**dministration). El control era tal que dos colorantes aceptados en 1918 (Sudan I y Butter Yellow) fueron rechazados y sacados de la lista de colorantes certificados al año siguiente. El sistema de certificación era totalmente voluntario en sus comienzos, pero los industriales pronto encontraron el beneficio de tener colorantes certificados y sometieron los diferentes lotes de sus productos para su aprobación, a la FDA.

En 1938 se añadieron a la lista de los colorantes permitidos aquellos destinados a cosméticos (en el acta: “*Federal Food, Drug and Cosmetic Act*” y para 1940 los colorantes certificados se agruparon en:

- *Colorantes FDC* apropiados para alimentos, drogas y cosméticos.
- *Colorantes DC* apropiados para drogas y cosméticos.
- *Colorantes External DC* sólo apropiados para drogas y cosméticos de uso externo; no indicados para preparaciones destinadas a mucosas.

Las denominaciones FDC, DC y External DC se seleccionaron para diferenciar los colorantes permitidos por la FDA, gracias a su nivel de pureza, y distinguirlos así de los menos puros que tienen la misma fórmula química del principio cromogénico (éste es idéntico). Su pureza no era objetada si se destinaba al teñido de textiles u otros usos. Estas denominaciones son usadas en el presente capítulo.

Las presentaciones comerciales de los colorantes para alimentos, drogas y cosméticos se clasificaron y se clasifican, en *colorantes directos* (solubles en agua) y *lacas* (insolubles). Las lacas se preparan a partir de los primeros, con los cuales se forman sales de aluminio o calcio mientras se extienden sobre un sustrato de alúmina hidratada. Para su uso deben ser divididas finamente y mezcladas con una base oleosa (grasa o aceite) para obtener el máximo poder tintóreo y productos uniformemente coloreados (ver Capítulo 3). Para fines cosméticos también se aceptan lacas a base de bario, estroncio y zirconio.

Los colorantes directos se emplean para formulaciones acuosas: gelatinas, bebidas, helados, dulces, caramelos, jarabes, champús, cápsulas, pastas dentales, jabones, alimentos para animales, mezclas deshidratadas, etc., mientras que las lacas son apropiadas para productos de base aceitosa u otro tipo donde la humedad es insuficiente para disolver los colorantes directos. Las lacas se usan frecuentemente como opacantes en cubiertas de confites, pastillas y grageas, en mezclas para tortas y productos de panadería y muy frecuentemente, en cosméticos.

Con las disposiciones de 1938 los colorantes sintéticos no podían usarse en alimentos, drogas y cosméticos a menos que fueran certificados por la FDA como “sin peligro y apropiados para el uso”. Bajo la misma ley era necesario certificar los lotes individuales de los colorantes con o sin diluyentes.

En los años '50 aparecieron casos de intoxicación en infantes que fueron atribuidos al consumo de colorantes incorporados a ciertos caramelos. La FDA implantó nuevas pruebas farmacológicas y en 1960 se impuso que, para proponer el uso de colorantes alimentarios como

aditivos, debía considerarse: (i) consumo probable, (ii) efectos acumulativos, (iii) factores de seguridad, y (iv) disponer de los métodos de análisis para determinar la identidad y la cantidad de:

- a. El colorante principal y de los *colorantes secundarios* (llamados también *subsidiarios*) y de otras impurezas en el aditivo sin incorporar.
- b. El aditivo incorporado en cualquier artículo.
- c. Cualquier sustancia generada en el artículo debido al uso del aditivo.

Bajo estas condiciones se eliminaron de la lista de los permitidos a siete colorantes FDC y varios otros DC. Para aplicar las reformas de 1960 se necesitó de una tregua en el sentido de permitir el uso de los aditivos de color en existencia que tenían pendientes los estudios señalados para poder ser incluidos en la lista de colorantes *certificados permanentes*. Asimismo, era necesario definir las dosis máximas permitidas por cuanto una decisión de la Corte Suprema de 1958 clasificaba a los colorantes sintéticos como tóxicos o no tóxicos, independientemente de la cantidad empleada. Además se diferenciaron los colorantes para drogas alimentos y cosméticos, como *sintéticos* (“*coal tar dyes*”) con certificación temporal o permanente, y aquellos naturales como *exceptuados de certificación*, es decir, los últimos pueden ser usados sin ninguna restricción: ni de pureza, ni de dosis, ni de producto al cual van a ser aplicados, etc.

Los productores y consumidores debían (y deben), suplir los datos científicos necesarios para obtener la certificación permanente de sus productos, pero debido a los gastos que implican tales investigaciones solo se cumplieron para aquellos colorantes de mayor importancia económica. Sólo algunos gozaron de certificación permanente y con el pasar de los años muchos permanecen en la lista de certificación temporal. Los colorantes sintéticos certificados temporales o permanentes de la FDA para 1986, aparecen en la Tabla 6.1. En algunos casos se especifica el consumo diario promedio por persona de acuerdo a datos de 1977.

Es evidente que esta lista cambia a casi a diario, así como el número de colorantes existentes y en diciembre 2016, la FDA sacó la nueva lista de colorantes permitidos que los clasifica cuatro secciones:

- a) Para uso en alimentación humana.
- b) Para uso en drogas.

- c) Para uso en cosméticos.
d) Para uso en material médico

Cada sección incluye dos subsecciones: a) los exentos de certificación de los lotes y b) los sujetos a la certificación de los lotes.

Tabla 6.1. Colorantes alimentarios certificados por la FDA (Enero 1986).

Permanentes		Temporales	
Nombre de la FDA	IDP	Nombre de la FDA	IDP*
FDC Red N°3	24	FDC Red N°3 Lake	15
FDC Red N°4	100	FDC Yellow N°6	37
FDC Red N°40 Lake	27	FDC Yellow N°6 Lake	14
FDC Yellow N°5	43	FDC Yellow N°5 Lake	22
FDC Green N°3	4,3	FDC Green N°3 Lake	***
FDC Blue N°1	16	FDC Blue N°1 Lake	6,6
FDC Blue N°2	7,8	FDC BLue N°2 Lake	3,1
Orange B	7,8**		
Citrus Red	***		

* Ingesta diaria promedio, en mg por persona, datos de 1977.

** Concentraciones no mayores de 150 ppm sólo permitido en tripas para salchchas

*** Concentraciones no mayores de 2 ppm sólo permitido para colorear cáscara de naranja.

Para el uso en alimentación humana, los colorantes exentos de certificación se encuentran casi todos los naturales o pigmentos inorgánicos que no requieren de trabajos químicos para su preparación. Por ejemplo: aceite de zanahoria, azafrán, oleoresina de turmérico, óxido de titanio, etc...). Entre los sujetos a certificación por lote están los colorantes sintéticos de la Tabla 6.1, de los cuales el FDC Rojo N°4 fue pasado a la lista de colorantes para cosméticos (colorantes DC) y se incorporó, el FDC Amarillo N° 6. La información puede ser localizada en www.fda.gov/forindustry/coloraditives/.

Para lograr la certificación permanente se requieren de 5 a 7 años dependiendo del uso al cual se destina el colorante. Se considera: naturaleza

química, almacenamiento, efecto de la luz, álcalis, ácidos, tiempo, calor, humedad, estabilidad y eficacia de los colorantes en los productos a los cuales se incorporan, tipos de envases, empaques etc. Las pruebas toxicológicas incluyen estudios de ingesta en ratas y perros, aplicaciones dérmicas en ratones y conejos y estudios de la reproducción por dos generaciones, de ratas. En los animales se analiza comportamiento, apetito, aspecto, peso de los órganos, estructuras de los tejidos, del esqueleto y otros. Todos esos datos junto con la información suministrada por la empresa fabricante, referente a la manufactura, control, envasado, y los niveles y tipo de uso propuesto, deben ser anexados a la solicitud de certificación.

Para su comercialización los colorantes orgánicos sintéticos deben ser certificados y esta certificación debe ser solicitada para cada lote producido. Los certificados expiran con respecto al lote si el empaque original se abre, excepto si:

- El empaque es abierto por razones de re-empaque, por la persona a quien se le expidió el certificado.
- Por el comprador, al ser usado para colorear un producto para el cual el colorante fue adquirido.
- Por cualquier otra persona a fines de re-certificar un color re-empacado
- Por cualquier otra persona para preparar una mezcla certificada en la cual el colorante certificado es uno de los ingredientes.

Los lotes con certificación expirada no se consideran certificados.

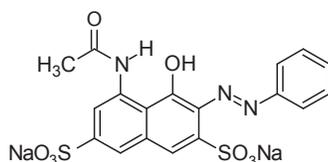
El status de colorante certificado (permanente o temporal) no es inamovible. Por ejemplo, en 1976 la FDA eliminó de la lista el Amaranto como colorante FDC y el Ponceau SX se pasó de la lista de los temporalmente certificados FDC a los permanentemente certificados ExtDC. En 1977 se eliminaron de la lista DC los Rojos N° 10, 11, 12 y 13 y los Ext DC Amarillo N° 1 y Verde N° 1.

Si bien los Estados Unidos dió inicio al control de los aditivos para alimentos, otras naciones pronto siguieron el ejemplo. En 1954-1955 el Ministerio de Agricultura Británico elaboró una serie de recomendaciones reglamentando el uso de los colorantes en alimentos, al igual que la República Federal Alemana, Francia, y otros países europeos. Todo ello condujo a las recomendaciones de la Comunidad Económica Europea y las listas de colorantes alimentarios permitidos fueron elabora-

das de acuerdo a la mayor atención económica que los países daban a determinados compuestos. Al igual que en el caso de la FDA, varios colorantes inicialmente aceptados por países individuales, por ejemplo los seleccionados por el Colour Index (británico) como Food Dyes (colorantes alimentarios), fueron eliminados de las listas después de estudios de toxicidad y pureza.

Así, a través del tiempo hay varias disposiciones que cambian las regulaciones de los colorantes para drogas, alimentos y cosméticos. La FAO (Food and Agriculture Organization) en comisión mixta con la OMS (Organización Mundial de la Salud) tiene un comité de expertos que evalúan los aditivos alimentarios, entre ellos los colorantes, fundamentándose en los datos que facilitan los gobiernos de los estados miembros, incluyen ingestas diarias admisibles (IDA) y especificaciones químicas. Las conclusiones están recopiladas en una serie de monografías de la OMS-FAO: “*WHO-Food Add. Series*”. Esas monografías no son consideradas restricciones o aprobaciones para el uso de los aditivos, sino una reseña de los datos disponibles de fuentes especializadas, forman parte del Codex Alimentarius y se renuevan periódicamente. Así, cada año o dos, se presentan nuevas series de normas (ALINORM) internacionales destinadas a proteger la salud del consumidor, en las cuales se establecen dosis permitidas, criterios de composición, pureza e identificación de los productos, incluyendo métodos de análisis. Estas normas deben concordar con las diferentes legislaciones nacionales de modo de garantizar las prácticas del comercio mundial.

En cada país hay diferencias en la permisibilidad del uso de ciertos colorantes. Por ejemplo el Amarillo Quinolina (CI 47005) está permitido en alimentos por la Comunidad Económica Europea (EEC) pero solo puede destinarse a cosméticos en los países que siguen las normas de la FDA. De hecho el número de colorantes alimentarios permitidos por la FDA es menor de aquellos listados por la EEC y aún dentro de los últimos hay algunos sólo aceptados en ciertos países como por ejemplo el Rojo 2G (CI Food Red 10, 18050), en Gran Bretaña.



Rojo 2G
(CI Food Red 10, 18050)

En las legislaciones locales hay diferencias de requisitos para de colorantes alimentarios (los colorantes para alimentación animal también deben estar autorizados) y para aquellos destinados a drogas y/o cosméticos. Para la FDA los colorantes FDC son incluidos en las clasificaciones restantes (DC y ExtDC). La permisibilidad puede variar en cada clase: la Eritrosina (FDC Red N°3) y el Azul Brillante FCF (FDC Blue N°1) tienen certificación permanente en productos ingeridos (alimentos y drogas) pero sólo son permitidos temporalmente en cosméticos y el FDC Blue N° 2 tiene certificación permanente tanto en FDC, en DC y para uso en material médico, sin embargo en la última categoría sólo se acepta para suturas de nylon y en concentraciones máximas del 1%.

Como la FDA, la EEC, indica que los colorantes alimentarios también son adecuados para productos farmacéuticos los cuales en 1966 se agruparon en dos categorías: Categoría 1, aquellos que pueden ser usados indefinidamente; y Categoría 2, aquellos cuyo uso farmacéutico está restringido a tres años solamente, como por ejemplo el Food Yellow 2 (CI 13015). Actualmente la FDA asigna a cada colorante permitido las especificaciones particulares de uso. En lugar de las excepciones citadas por la FDA para productos cosméticos, la EEC los retiene en cuatro clasificaciones:

- permitidos permanentemente para membranas mucosas.
- permitidos temporalmente para membranas mucosas.
- permitidos temporalmente para membranas no mucosas.
- permitidos temporalmente para contactos cortos con la piel.

Muchas de las normas relativas a la coloración de productos alimentarios incluyen también a los productos que van a ser coloreados y a las dosis de aditivo de color por peso de producto terminado. En el caso de los colorantes permanentemente permitidos o aquellos exceptuados de certificación: naturales, se acepta en general, como limitaciones de las dosis, las impuestas por la “práctica correcta de fabricación”, de modo que el aditivo es autolimitante por razones tecnológicas, organolépticas, etc., muchas veces fundamentadas en la costumbre.

La situación legal es propia y revisada en cada país particular. Por ejemplo, hasta hace poco en los países escandinavos estaba restringida la utilización de cualquier sustancia colorante sintética (*coal tar dyes*); en Noruega están totalmente prohibidos y en Suecia no se permiten la mayoría de los colorantes azo. Para la EEC los colorantes naturales son permanentemente aceptados y la FDA los exceptúa de certificación, pero

para éstos también existen limitaciones de uso en ciertos alimentos. Por ejemplo en Italia, Dinamarca, Noruega, Suecia, Finlandia y Suiza, no se permiten β -caroteno, β -apo-8'-carotenal, cantaxantina, riboflavina y antocianina, para colorear yogurt; en Sud Africa se autoriza sólo el β -caroteno y en Japón: β -caroteno, riboflavina y antocianina son permitidos para el yogurt, pero no el resto. En Alemania solo están admitidos el β -caroteno y la riboflavina mientras que Méjico, Brasil, Gran Bretaña, Francia y Bélgica consienten para ese fin, los cinco colorantes indicados. España prohíbe el uso de antocianina. En Alemania existen normas bastante severas que no aprueban la coloración de productos elaborados con leche, mantequilla, huevos, malta, cacao, chocolate, café y caramelo, así como en Brasil no es lícito colorear productos que contengan cacao o huevos. Las normas están sujetas a revisiones periódicas.

Nótese que los colorantes mencionados en el párrafo anterior, menos las antocianinas, son sintéticos idénticos a los naturales y para todos ellos rige la excepción de certificación.

Si bien los colorantes naturales tienen la ventaja de ser aceptados mundialmente como aditivos de alimentos y cosméticos, su futuro es aún incierto a pesar de que son parte de los alimentos del hombre y animales por millones de años, por lo cual la FAO-OMS los ha clasificado en la lista A-1, es decir, tienen una ingesta diaria admisible, algunas sin limitaciones, o no han sido toxicológicamente limitados. Los colorantes sintéticos están incluidos en la lista A-2: aprobación toxicológica provisional. Hay un grupo en la lista C-1 considerados peligrosos en base a evidencias toxicológicas mientras que la lista B contiene aquellos pendientes de evaluación y cuyo interés desde el punto de vista tecnológico, no ha sido determinado.

Uno de los ejemplos típicos es el "negro carbón" colorante natural no orgánico, el cual en 1976 fue eliminado como aditivo de alimentos y drogas debido a que durante su fabricación pueden quedar ocluidos hidrocarburos aromáticos polinucleares, algunos de los cuales son carcinogénicos. Aunque con los estudios de toxicidad, el negro carbón no ha mostrado efectos adversos, tampoco ha podido demostrarse la ausencia de tales hidrocarburos debido a que las técnicas analíticas disponibles en esa época no eran capaces de detectarlos en ppb (partes por billón) gracias a la naturaleza de las partículas del carbón. El carbón es todavía usado como aditivo en Canadá y otros países.

6.2.1. Terminología

Esta depende de la legislación a que se haga referencia; algunos de los términos han sido mencionados en los párrafos anteriores y otros serán resumidos a continuación. El término *aditivo de color* significa un material que:

- Es un colorante, pigmento u otra sustancia, hecho por un proceso de síntesis o artificio similar, de extracción, de aislamiento, con o sin intermediarios o cambios finales de identidad, y que se obtiene de una fuente animal, vegetal, mineral, u otra.
- Cuando se añade o se aplica a alimentos drogas o cosméticos o sobre el cuerpo humano o similar, puede impartir color, bien sea solo o a través de una reacción con otra sustancia.

El término *aditivo* incluye también a todos los diluyentes. Las sustancias que se usan para colorear los contenedores de alimentos, de drogas o de cosméticos no son aditivos de color a menos que el color del empaque sea el resultado de la difusión del mismo desde el alimento, droga o cosmético al material de empaque.

Los ingredientes naturales tales como tomates, pimientos, chocolate, etc., que contribuyen con su propio color al color final del producto no son considerados aditivos, pero sí lo es una sustancia proveniente de un alimento u otra fuente natural distinta al producto al cual se aplica; por ejemplo, el jugo de remolacha, que se añade para dar color a refrescos.

Es también designado como aditivo de color un ingrediente de la dieta de animales utilizado para dar color a través de un proceso biológico, a la leche, huevos, carnes., (por ejemplo la cantaxantina en raciones para aves).

No son aditivos de color aquellos materiales usados para propósitos diferentes al de colorear, aunque al usarlos impartan un color el cual no debe influir sobre la aceptación del producto, por parte del consumidor. Estos materiales también deben estar sujetos a certificación.

El término *color directo o color primario* incluye los colorantes y las lacas, mientras que *mezcla* indica un colorante hecho por mezclado de dos o más colorantes primarios o uno o más colorantes primarios o uno o más diluyentes.

La denominación *laca* se aplica a una materia colorante preparada con un color directo extendido sobre un sustrato por adsorción, coprecipitación o combinación química. El término *laca* no incluye cualquier combinación de ingredientes hecha por simple mezcla.

Se designa como *diluyente* acualquier componenete de una mezcla de colorantes, añadido con la intención de facilitar el uso o su incorporación en alimentos drogas y cosméticos. Los diluyentes pueden tener también otros propósitos: edulcorantes, emulsificantes, etc.

El término *color puro* significa el color del colorante es excluyente de cualquier intermediario, u otro componente o de cualquier diluyente o sustrato contenido en él.

La expresión *seguro* significa que existen evidencias convincentes de la inocuidad del colorante.

Un alimento se considera *adulterado* cuando contiene cualquier veneno o sustancia no segura para la salud, en cantidades capaces de provocar daños.

Nótese que colorantes diferentes pueden causar efecto farmacológicos similares o relacionados, así que en ausencia de evidencias contrarias se considera que los efectos tóxicos son aditivos cuando se usa mezcla de colorantes.

El término *área de los ojos* circunscribe una circunferencia en la zona orbital superior e inferior e incluye las cejas. (Los colorantes sintéticos para el cabello pueden causar ceguera en algunos individuos cuando son usados en pestañas y cejas por lo que solamente son permitidos si en la etiqueta del producto existe la advertencia al respecto).

El término *aplicación externa* significa que la droga o cosmético es sólo permitida en las partes externas del cuerpo pero no en los labios o cualquier superficie cubierta por membranas mucosas.

6.2.2. Especificaciones de los colorantes certificados

Los colorantes certificados deben ser libres de impurezas a excepción de aquellas propias de la clase a que pertenecen: FDC, DC, Ext DC, lacas FDC, lacas DC y lacas Ext DC, en la clasificación de la FDA, o en las equivalentes de la EEC y las particulares de los países. Las especificaciones para los colorantes certificados caen en dos categorías: *especificaciones generales*, aplicadas a la clase del aditivo de color y las propias del colorante mismo o *especificaciones particulares*, que dependen del proceso de manufactura. Tales especificaciones son establecidas por comisiones de expertos de las organizaciones gubernamentales que, por ejemplo, para los colorantes FDA están a cargo del CFR (Codex of Federal Regulations), el cual lista los usos y restricciones para cada producto

registrado bajo un número CFR (que no corresponde a los del Colour Index o a cualquier otra denominación), dependiendo de su ubicación en una de las diferentes clases. Las especificaciones se refieren a porcentaje máximo de metales los cuales se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Especificaciones generales para metales en colorantes directos.

Metal (es)	% max, FDC	%max, DC y Ext. DC
Plomo	0,001	0,002
Arsénico (como As ₂ O ₃)	0,00014	0,002
Metales pesados (ptado. como S ⁻²)	trazas	0,003
Mercurio	0,0001	
Bario soluble*		0,05

(*) En colorantes que son sales de bario.

En la República Federal Alemana y EEC en 1982, se aprobaron como concentraciones máximas de Pb 0,002%; As 0,0005%; Sb, Cr, Cu, Zn y BaSO₄, individualmente 0,01 y en conjunto 0,02%. El Cd, Hg, Se, Te, Tl, W, e ión cromato y compuestos de bario solubles en HCl diluido no deben estar presentes. Además reglamentaron la presencia de otros compuestos orgánicos. No deben aparecer hidrocarburos aromáticos policíclicos con 3 o más núcleos condensados, ni las aminas: 2-naftilamina, bencidina y 4-aminobifenilo, mientras que para otras aminas aromáticas se acepta una concentración máxima de 0,01%. Otros productos intermediarios sintéticos incluyendo aminas empleadas como material de partida 0,5%; colorantes secundarios (isómeros, homólogos...) no más del 4%, en total.

Abordar aquí las descripciones particulares resultaría muy extenso, por cuanto las "impurezas" permitidas varía en calidad y cantidad para cada colorante, pero a modo ilustrativo se indican las especificaciones que la CFR exige para la Eritrosina (FDC Red N°3, CI Food Red 14, 45430), sintetizada por yodación directa de la Fluoresceína:

Materia volátil (a 135°C) y NaCl, Na₂SO₄: 13% en total

Material insoluble en agua: 0,2%

Yoduro de sodio: 0,4%

Plomo: 10 ppm

Arsénico: 3 ppm

Intermediarios no halogenados: 0,1%
Triyodoresorcinol: 0,2%
Acido 2(2',4'-dihidroxi-3',5'-diyodo)-benzoilbenzoico: 0,2%
Monoyodofluoresceína: 1,0%
Otras fluoresceínas menos yodadas: 9,0%
Color Total: 87,0% mínimo.

Las impurezas permitidas tienen varios orígenes. Pueden ser resultado del último paso de la síntesis, por ejemplo “otras fluoresceínas menos yodadas”, formarse a partir de las impurezas de los intermediarios como en el caso del triyodoresorcinol, el cual se genera por yodación del resorcinol, un material de partida en la síntesis de la Fluoresceína (intermediario de la Eritrosina). También pueden ser impurezas de los materiales de partida que no reaccionan, etc.

En las lacas, que día a día cobran más importancia, los cloruros y sulfatos como sales de sodio no deben exceder del 2%. El material inorgánico insoluble en HCl no mayor del 0,5% y el sustrato permitido es alúmina hidratada o sales de aluminio y calcio.

Para las lacas DC y ExtDC los compuestos extraíbles en éter deben ser menores del 0,4%, los cloruros y sulfatos solubles (de sodio) no deben exceder del 3%, los intermediarios no mayores del 0,2%. Los sustratos pueden ser alúmina, blanco fijo, blanco brillante, arcilla, ZnO, TiO₂, talco, rosina, benzoato de aluminio, CaCO₃, o cualquier combinación de ellos. Las sales pueden prepararse con los metales: Na, K, Al, Ba, Ca, Sr, y Zn.

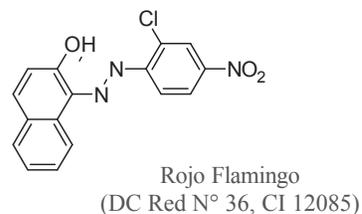
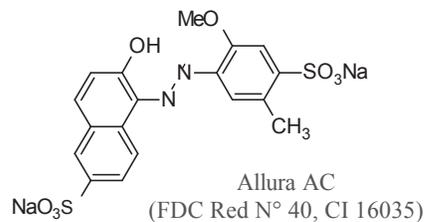
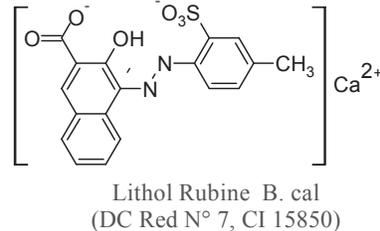
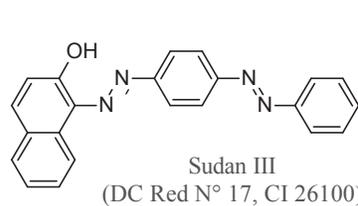
Un colorante exceptuado de certificación también debe cubrir las especificaciones generales y las particulares en cada caso.

6.3. Naturaleza química y nomenclatura

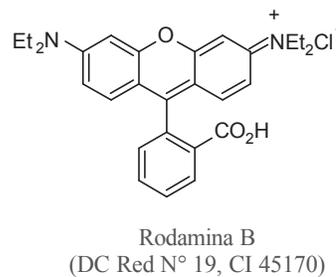
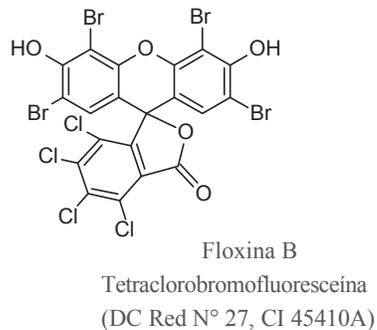
Como se indicó antes, debido a las diferentes legislaciones, la lista de colorantes certificados varía en las distintas comunidades, siendo la más estricta la FDA. De acuerdo a la aplicación de los colorantes aquellos destinados a la alimentación están sujetos a mayor control, independientemente de la legislación. Asimismo la variedad de los últimos es menor que la de las clases restantes.

Los azo-compuestos es la clase química predominante en los colorantes sintéticos y sus colores son amarillo, naranja y rojo, principalmente. Estos se agrupan en:

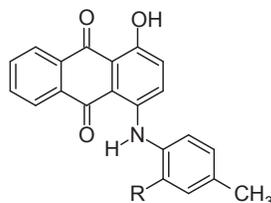
- No sulfonados, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos que pueden precipitar durante la reacción de acoplamiento directamente o por reposo posterior. Ejemplo de éstos son los DC Red N° 17 y DC Red N°36.
- Sulfonados insolubles en agua, por poseer un grupo sulfónico en posición *orto* al grupo diazo y por ello capaces de formar sales insolubles por quelación interna con metales bivalentes: Ca, Mg, Ba, etc., por ejemplo DC Red N° 7.
- Sulfonados solubles en agua, por ejemplo FDC Red N° 40.



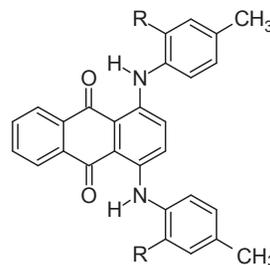
Los xantenos o *colorantes de fluoran* le siguen en importancia, éstos a su vez pueden dividirse en dos categorías: ácidos (DC Red N° 27) y básicos (DC Red N° 19).



Las antraquinonas se subdividen en a) sulfonados, solubles en agua (DC Green N° 5), b) no sulfonados, solubles en aceite (DC Green N° 6); c) hidroxiantraquinonas sulfonadas o no, DC Violet N° 2 y ExtDC Violet N° 2.

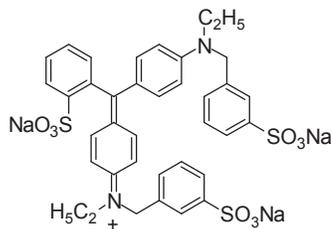


R = H Púrpura de Alizurool SS
(DC Violet N° 2 CI 60730)
R = SO₃Na Alizarina Irisol R
(ExtDC Violet N° 2, CI 60730)

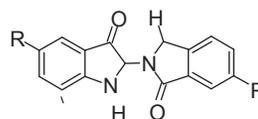


R = H Verde Quinizarina SS
(DC Green N° 6, CI 61565)
R = SO₃Na Verde Alizarina-Cianina
(DC Green N° 5, CI 61570)

Los del grupo químico trifenilmetano sulfonados y le corresponden los colores azules y verdes (FDC Blue N° 1), así como los indigoides sulfonados (FDC Blue N° 2): Indigotina (Índigo Carmín), y no sulfonados: Índigo, (DC Blue N°6).



Azul Brillante FCF
(Azul Patente AE)
(FDC Blue N°1, CI 42090)

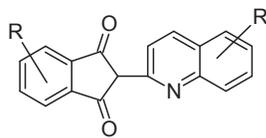


R = SO₃Na Indigotina (Índigo Carmín)
(FDC Blue N° 2, CI 73015) R
R = H Índigo
(DC Blue N° 6, CI 73000)

Hay otros grupos químicos menos representados como son las quinolinas sulfonadas (DC Yellow N° 10) o no sulfonadas (DC Yellow N° 11) conocidas como Amarillos de Quinolina. Los pirenos cubren el rango de verdes (DC Green N° 8), y los del grupo nitro, el amarillo (Ext.DC Yellow N° 7), etc. La nomenclatura indicada entre paréntesis (..) utilizada en el párrafo inmediato anterior se refiere a la FDA. Sin embargo en el mercado se conocen cada uno con los nombres más diversos, algunos de los cuales están indicados en las fórmulas respectivas (en todo caso también se incluyen los nombres y números establecidos por el Colour Index).

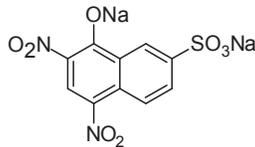
Los nombres comunes son asignados por las industrias fabricantes del colorante primario o de las presentaciones comerciales derivadas de él, así como por las compañías comercializadoras.

Esto vale tanto para colorantes puros como en el caso de las mezclas. Algunos nombres comunes son respetados por un gran número de empresas, por ejemplo Amaranto, Tartrazina...., debido tal vez, a que son de uso antiguo, aunque se acompañe de los sinónimos propios. En la mayoría de los casos es imposible deducir la naturaleza química y por tanto las especificaciones y las normativas de uso a partir del nombre común. Es más, algunas empresas utilizan denominaciones distintas para el mismo colorante dependiendo de la presentación comercial.

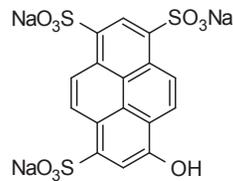


R = H Amarillo Quinolina SS
(DC Yellow N° 11, CI 47000)

R = SO₃Na y H Amarillo Quinolina Sulfonado
(mono- di- y tri-sulfonado)
(DC Yellow N° 10, CI 47005)



Amarillo Naftol S
(ExtDC Yellow N° 7, CI 10316)



Piranina Concentrada
(DC Green N° 8, CI 59040)

Sea el caso del colorante Amarillo Quinolina.

La compañía alemana RIEDEL-AROM la identifica en sus amarillos como:

- “Amarillo Limón” (artículo 23773), si es soluble en agua, destinado a alimentos, drogas y cosméticos.
- “Amarillo de Quinolina” (artículo 19472), si es soluble en agua, destinado a alimentos pero con requisitos especiales.
- “Laca Amarilla” (artículo 61867), si es una laca de aluminio para alimentos, drogas y cosméticos. El material cromogénico de los tres artículos es el mismo: el Amarillo Quinolina SS.

Nótese que con el nombre de “Laca Amarilla”, la misma compañía codifica también una laca de Tartrazina, pero su número de artículo es 19869, con lo cual diferencia los dos productos.

El mismo colorante corresponde a “Amarillo de Quinolina-70” en la identificación de los colorantes solubles SICOVIT de la compañía BASF y como “14031-Yellow” o “19248-Disperse Yellow” para el colorante soluble y la laca, respectivamente en los productos ANSTED de la ICI. Otras empresas diferencian las presentaciones comerciales con prefijos al cual sigue el nombre común por ejemplo “*Dalfcot Quinoline Yellow, Dalfran Quinoline Yellow, Lynlake Quinoline Yellow*”, para las presentaciones de polvo soluble, granulado y laca del Amarillo Quinolina, respectivamente, de la compañía BUTTERFIELD LABORATORIES LIMITED.

También las legislaciones a niveles nacionales o internacionales asignan nombres particulares. Así, el folleto de hojas cambiables para alimentos, drogas y cosméticos de la República Federal Alemana lo designa como Amarillo-L3 si es alimentario, o Amarillo C-11, si es usado en cosméticos.

En la nomenclatura FDA se conoce como DC Yellow N° 10 (CFR 821710) y en el Colour Index como CI Food Yellow 13, o como CI Acid Yellow 3 (si es aplicado a textiles o en otros usos). Ambos tienen el mismo número: CI 47005. En su sal de aluminio el Colour Index lo identifica como CI Pigment Yellow 115, 47005:1. (El CI añade un número a continuación del principal para identificar derivados como lacas, pigmentos, o sales de diferentes metales)

La EEC destina en número E-104 al Amarillo de Quinolina y es interpretado como la mezcla de derivados sulfonados de 2-(2-quinolil)-1,3-indandiona, independientemente que forme parte de una laca o sea un colorante directo y en cualquiera de sus presentaciones comerciales.

De lo anterior se desprende cuán complicado puede resultar identificar un material colorante si no se dispone de nombres o números de referencia universales, bien sea de la FDA, para colorantes de alimentos, drogas y cosméticos, del Colour Index o de la EEC, para todos.

En la Tabla 6.3 se indican los colorantes alimentarios primarios permitidos por la FDA y por la EEC, se incluyen algunos nombres comunes, nombres y números del CI y números de la EEC.

Tabla 6.3. Colorantes sintéticos permitidos en alimentos, drogas y cosméticos.

Nombres comunes	Nombre FDA (a)	Nombres CI	NºCI	Nº EEC (b)
Tartrazina	FDC Yellow N°5(c)	Food Yellow 4 Acid Yellow 23	19140	E-102
		Pigment Yellow 100	19140:1	
Amarillo Ocaso Sunset YellowFCF	FDC Yellow N°6	Food Yellow 3	15985	E-110
		Pigment Yellow 104	15985:1	
Amarillo Quinolina	DC Yellow N°10(d)	Food Yellow 13 Acid Yellow 3	47005	E-104
		Pigment Yellow 115	47005:1	
Naranja B	Orange B(f)	Acid Orange 137	19235	(e)
Ponceau 4R Rojo Cochinilla	(d)	Food Red 7 Acid Red 18	16255	E-124
Ponceau SX	FDC Red N°4	Food Red 1	14700	
Carmoisina Azorrubina	(d)	Food Red 3 Acid Red 14 Mordant Blue 79	14720	E-122
Amaranto	(d,g)	Food Red 9 Acid Red 27	16185	E-123
		Pigment Red 193	16185:1	
Rojo Cítrico	Citrus Red 2 (f)	Solvent Red 80	12156	(e)
Eritrosina	FDC Red N°3	Food Red 14	45430	E-127
Allura AC	FDC Red N°40	Food Red 17	16035	(e)
Verde Lana BS	(d)	Food Green 4	44090	E-142
Verde Sólido FCF	FDC Green N°3	Food Green 3	42053	(e)
Índigo Carmin Indigotina	FDC Blue N°2	Food Blue 1 Acid Blue 74	73015	E-132
		Pigment Blue 63		
Azul Brillante FCF Azul Patente AE	FDC Blue N°1	Food Blue 2 Acid Blue 9	42090	E-133
		Pigment Blue 24 (Ba)	42090:1	
		Pigment Blue (Al)	42090:2	
Marrón Chocolate	(d)	Food Brown 3	20285	E-115
Marrón FK	(d)	Food Brown 1	-	E-154
Negro PN	(d)	Food Black 1	28440	E-151

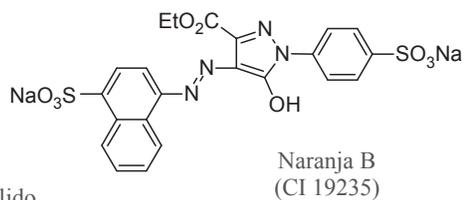
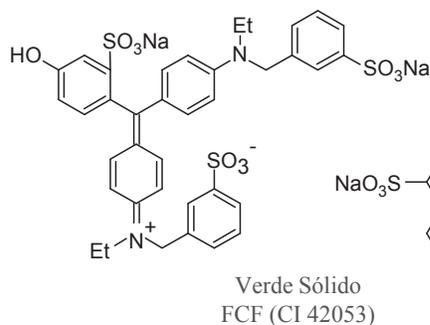
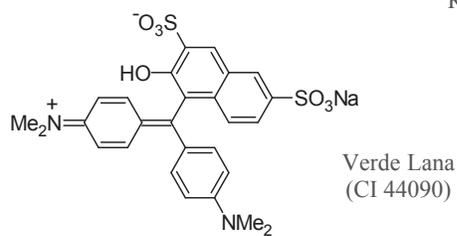
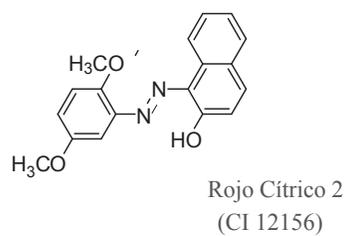
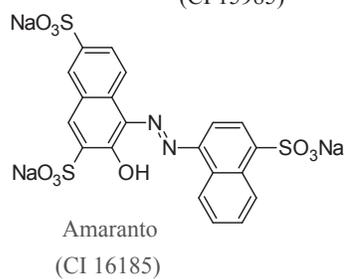
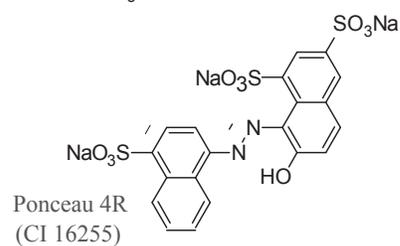
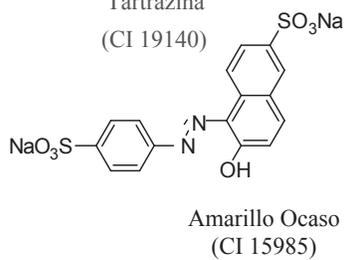
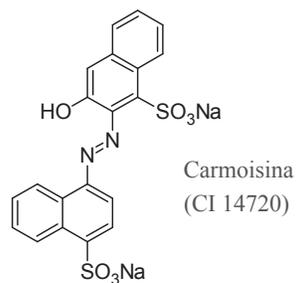
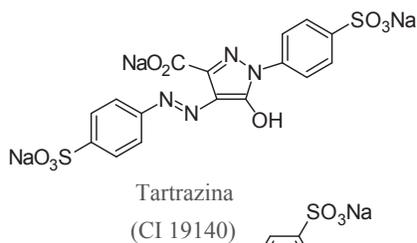
Notas de la Tabla 6.3

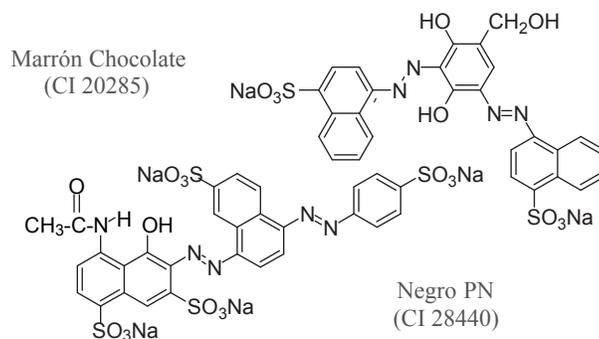
- (a) Permitidos permanente o temporalmente por la EDA para 1986.
- (b) Permitidos por la EEC para 1985.
- (c) El producto puede causar reacciones alérgicas en individuos susceptibles, lo cual debe ser declarado en la etiqueta. No puede emplearse en medicamentos antihistamínicos, analgésicos, preparaciones para la tos y resfrios y antiasmáticos. Estas limitaciones rigen desde 1977.
- (d) No permitidos para uso alimentario por la FDA.
- (e) No permitido para uso alimentario por la EEC.
- (f) Ver limitaciones en la Tabla 6.1.
- (g) El Amaranto (FDC Red N° 2), está prohibido en USA pero no en Canadá o en los países europeos. Su uso se discontinuó en 1975, cuando surgieron resultados contradictorios sobre su seguridad. En 1976 la FDA lo eliminó de la lista de colorantes permitidos porque, aunque se demostrara que no es carcinogénico, no había certeza de su inocuidad. Su inclusión en los colorantes certificados ha sido solicitada varias veces a la FDA, gracias a la falta de pruebas contundentes que no indiquen toxicidad, pero non ha ocurrido una decisión definitiva para su designación como colorante FDC.

De manera análoga, se podrían construir las tablas de los aditivos de color para drogas y cosméticos pero la lista resultaría muy extensa por lo cual se recomienda ir a las fuentes originales para los casos particulares más recientes en vista de la naturaleza cambiante de la permisología.

Hay que recordar que los colorantes permitidos en alimentos también lo están para drogas ingeridas, pero la regulación sobre los aditivos para ungüentos, fricciones u otros usos, o para cosméticos, varían. Por ejemplo FDC Blue N° 2 no puede ser usado en cosméticos, el FDC Red N° 4 solo se permite en drogas de uso externo y en cosméticos; aunque sigue manteniendo la denominación FDC. (Como referencia general ver Marmion, DL., *Handbook of US Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics*, Wiley, 1978). Como se indicó antes, es recomendable revisar las listas de la FDA que periódicamente aparecen en la web en las cuales se incluyen las indicaciones específicas del uso de cada producto.

Las fórmulas correspondientes a la Tabla 6.3 aparecen a continuación (página 197), para aquellos colorantes no mencionados con anterioridad.





Las lacas certificadas se fabrican a partir de colorantes primarios solubles en agua, también certificados, por lo cual presentan las mismas restricciones de sus precursores.

Los colorantes exceptuados de certificación (colorantes naturales) tienen aceptación universal y casi los mismos requisitos en la FDA y en EEC, varían algo en las dosis y tipo de alimentos a los cuales pueden ser aplicados en los diferentes países, y como los colorantes sintéticos, su permisibilidad varía a través del tiempo. Pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos.

En los colorantes naturales orgánicos (ver Capítulo 5) se incluyen extractos de vegetales y animales, vegetales enteros o parte de ellos, desecados, pulverizados, algunos con nombres genéricos y otros con el nombre de la fuente de la cual provienen. Predominan los colores amarillo y rojo e incluyen los sintéticos idénticos a los naturales, e.g. carotenoides. Los más populares se indican en la Tabla 6.4.

Los óxidos de hierro son los aditivos de color inorgánicos exceptuados de certificación, más usados. Su color va del amarillo al negro y por eso se reconocen con varios nombres y números del CI (Negro 77499, Amarillo 77492 y Rojo 77491), pero con el mismo número E-172. Los marrones se logran mezclando los tres anteriores. Así los colorantes pueden ser uno sólo o una mezcla de varios óxidos sintéticos o naturales que incluyen formas hidratadas. Se usan como aditivos en cosméticos para lograr tonos iridiscenes y metalizados.

Los óxidos de cromo (verde) o de cromo, cobalto y aluminio (azul) se usan para cosméticos incluyendo aquellos destinados al área de los ojos; los polvos metálicos (bronce, aluminio, cobre) que contienen metales depositados electroquímicamente puros, se mezclan con pequeñas cantidades de ácidos esteárico u oleico que actúan como lubricantes, y se usan en cosmética para lograr tonos iridiscenes y metalizados.

Tabla 6.4. Colorantes orgánicos exceptuados de certificación.*

Color	Nombre común	Nº CI	Nº EEC
Amarillo	Extracto de onoto (bixina)	75120	E-160b
	Riboflavina (lactoflavina) (s)		E-101
	Turmérico (cúrcuma)	75300	E-100
	Tagete (f)(a)		E-100
	Azafrán (f)		
Naranja	Extracto de endosperma de maíz (a)		
	Oleoresina de zanahoria	75130	E-160a
	Extracto y oleoresina de paprika		E-160c
	β -Caroteno (s)	40800	E-160a
	β -Apo-8'-carotenal (s)	40820	E160e
	Cantaxantina (s)	40850	E-161g
Rojo	Jugo concentrado de remolacha, jugo desecado (polvo)		E-162
	Laca de carmín (c)	75470	E-120
	Extracto de sándalo rojo	75540	E-120
	Jugo concentrado de sauco, de cerezas...		E-163
Rojo-azul	Antocianinas, enocianinas,		E-163
Rojo-marrón	Harina de semillas de algodón (a)		
Marrón	Caramelo		E-150
Verde	Clorofila (n)	75810	E-141
Verde-amarillo	Harina de algas desecadas (a)		
Blanco	Guanina	75170	

(*) (a) Sólo para alimentación animal, (s) producto sintético, (f) flor o parte de ella, (c) sólo para cosméticos, (n) La FDA discontinuó el uso de la clorofila y sus derivados.

El gluconato ferroso, soluble en agua (verde-gris) se usa para uniformar el color de las aceitunas, el violeta de manganeso (CI 77742) en cosméticos, lo mismo que el carbón vegetal (CI 30173, E-153). El último no está permitido por la FDA en productos alimenticios.

De los blancos, el dióxido de titanio (CI 77891, E-171) es el más blanco y brillante que se conoce. Su poder ocultante es unas cuatro veces mayor al del ZnO, por ello es el de mayor aplicación. Se emplea en concentraciones de hasta el 1% en productos alimenticios, especialmente para coberturas, También tiene aplicación en cosméticos, pero el TiO₂ cataliza la oxidación de los perfumes por lo cual debe evitarse el uso en cosméticos perfumados. El óxido de cinc se utiliza preferentemente en polvos faciales. Aunque su color es blanco, el BaSO₄ conocido como “blanco fijo”, es más bien utilizado como extendedor de otros aditivos; lo mismo que los carbonatos de calcio y de magnesio, cuyos usos se extienden rutinariamente como antiapelmazantes. El talco se emplea como “diluyente” y vehículo de drogas y cosméticos. La alúmina (hidróxido de aluminio hidratado) es el más importante por cuanto constituye la base de las lacas alimentarias.

6.4. Presentaciones comerciales y sus usos

Los aditivos de color se expenden como colorantes simples o *primarios* cuando su composición responde a un solo colorante definido, (a excepción de la presencia de colorantes subsidiarios provenientes del proceso de manufactura) y se ofrecen como *mezclas* cuando en su composición entran dos o más colorantes. Las mezclas se formulan para obtener matices que no se logran con colorantes simples o porque, habiendo colorantes simples con los tonos deseados no están permitidos, su costo es elevado, no son estables en las condiciones de empleo, etc. En las mezclas así como en las lacas y pigmentos, todos los colorantes y demás ingredientes deben ser certificados y permitidos para el uso al cual se destine el aditivo de color.

Los tonos verdes, violetas y marrones son frecuentemente obtenidos por mezclas tanto en colorantes solubles como en las lacas y pigmentos. A su vez, los usuarios preparan sus propias fórmulas para lograr los tonos típicos de sus productos terminales. Por ejemplo, algunos emplean Tartrazina y otros Amarillo Quinolina para lograr el “amarillo limón”; el “rojo cereza” se obtiene bien con Carmoisina (CI Food Red 3, 14720) sola o con mezclas de Amaranto (FDC Red N°2, CI 16185) y Ponceau SX (FDC Red N°4, CI 14700), etc.

Las mezclas pueden presentar problemas de uniformidad en el color resultante cuando están confeccionadas con colorantes de diferente solubilidad. Por ejemplo para colorear un pudín de uvas se usan mezclas de rojo (e.g. Amaranto) y azul (e.g. FDC Blue N°2). Al reconstituir el colorante, con agua o leche, la masa blanca del resto de los ingredientes e.g. pudín: azúcar, harina, almidón, etc., se manchará con puntos rojos y azules, debido a la baja solubilidad y la dificultad de dispersión de los colorantes en esa masa y puede requerir de un largo período de agitación para desaparecer el moteado (*specking*). Este efecto también es observable al usar un solo colorante no muy soluble en el medio al cual se incorpora. Para evitar el moteado, ciertas formulaciones contienen algún dispersante y/o antiaglutinante en el cual el colorante se ha diluido lo que facilita su incorporación, especial-mente en el caso de polvos secos.

Las fórmulas comerciales más frecuentes son:

1. *Sólidos en polvo fino con fuerza tintórea total.* Esto es el colorante "puro", como se obtiene del proceso de síntesis o de extracción de una fuente natural, sin otros aditivos.

La concentración del colorante puro varía: para los sintéticos se logran hasta el 92-94%, pero valores del 80% son los frecuentes. El tamaño de las partículas es variable por lo cual el matiz del polvo cambia en los distintos lotes. Esto no es importante si el producto final es líquido, porque el color se desarrolla plenamente en el momento de la disolución y por lo tanto dependerá de la concentración del colorante hidrosoluble en el medio aplicado.

Pueden utilizarse como polvos para mezclas secas o como soluciones concentradas (*soluciones generatrices*) en bebidas, jarabes, etc. Cuando se incorporan a mezclas secas, por ejemplo polvos bases de helados, flanes, gelatinas, etc., para conseguir una distribución uniforme, es frecuente mezclar primero el colorante con una porción pequeña de la mezcla e incorporar el concentrado al total del polvo a colorear. La distribución es más eficiente si se añaden durante la molienda de alguno o de todos los ingredientes de la preparación final.

La concentración del color en las soluciones generatrices depende de la solubilidad del colorante en agua o en otro agente compatible con el producto a colorear. En general, los amarillos, naranjas y rojos son más solubles en agua, que los verdes, marrones, violetas, azules y negros. Las soluciones acuosas generatrices típicas de amarillos y naranjas tienen una

concentración de un 10%, las de verdes y rojos de 3-5%, el resto aproximadamente el 1%. Deben ser empleadas con prontitud (2 ó 3 días) o si se desea conservar por un tiempo más prolongado es necesario añadir un preservante, por ejemplo benzoato de sodio (0,2-0,3%) y almacenarlo en sitios oscuros y frescos. Para su preparación debe utilizarse agua desmineralizada (pues los iones Ca y Mg del agua potable pueden formar sales insolubles del colorante), en envases de porcelana o acero inoxidable (los recipientes de hierro o metales no ferrosos ocasionan enturbiamiento porque el metal de la superficie interna pueden reaccionar con el colorante), calentando a 70-80° y con agitación para lograr una disolución más rápida. A veces se recomienda formar previamente una pasta homogénea del colorante y un poco de agua fría que se vierte en la cantidad de agua necesaria con agitación. La solución generatriz se filtra después de fría y se añade al producto a colorear en la última fase de su preparación.

2. *Sólidos granulados*. Los inconvenientes más frecuentes de los polvos son su higroscopicidad y la facilidad de contaminación, pues el polvo fino puede ser arrastrado por corrientes de aire y se adhiere a superficies lisas. Esto también complica la pesada exacta para pequeñas dosificaciones. La forma comercial granulada es menos higroscópica, tiene menor superficie por unidad de volumen, y es más fluida lo cual aminora los inconvenientes antes mencionados. A su vez, los gránulos se disuelven más lentamente por ello no se recomiendan para preparar mezclas de colorantes (a menos que la mezcla sea utilizada como solución generatriz) tampoco se recomiendan para mezclas secas pues el reparto no es uniforme.

3. *Colorantes diluidos*. La incorporación de colorantes sólidos es un proceso que consume tiempo y para reducir esta fase se utilizan colorantes "diluidos" con cloruro o sulfato de sodio, azúcar, dextrosa, lactosa, o cualquier otro producto compatible con el medio al cual se va a incorporar. Es el equivalente comercial de la dilución previa del colorante de fuerza tintórea total con un poco de polvo seco antes de su incorporación al total del producto a colorear. A veces, junto con el diluyente se adicionan otros aditivos, por ejemplo emulsificantes, para facilitar la incorporación y distribución uniforme del color y evitar el moteado en los productos terminados.

4. *Pastas*. en las cuales el colorante es suministrado como una pasta más o menos fluida. Son de fácil incorporación, manejo limpio y menos contaminante que los polvos o los gránulos. La base de la pasta puede ser

oleosa o acuosa, dependiendo del producto al cual se destina. Las pastas oleosas son en general más viscosas, a veces sólidas y suministradas como bloques, que se emplean en procesos diseñados para temperaturas mayores de 60°, pueden estar acompañadas de compuestos tensoactivos que aumentan la dispersibilidad. Se fabrican con cualquier colorante directo, laca o pigmento. Las pastas acuosas se preparan en general, a partir de pigmentos inorgánicos o de lacas finamente dispersas en el vehículo apropiado como sirop de azúcar y un humectante. Son menos viscosas que las anteriores y en ellas el color está totalmente desarrollado, por lo que no hay cambios en el procesamiento final del producto a cual se aplica.

5. *En base de gelatina.* Especialmente desarrollados para productos de confitería que deben ser calentados durante su fabricación. Son barritas de gelatina que contiene colorantes solubles en agua y pueden ser añadidas en cualquier etapa de la manufactura del producto pero no al final, como en el caso de los colorantes puros. La gelatina ejerce un efecto protector sobre el colorante. Como la cantidad de agua añadida es menor que en el caso de las soluciones concentradas de los colorantes puros, se retarda el proceso de inversión del azúcar cuando el producto final lo contiene. Ofrecen, como los colorantes granulados, ventajas de dosificación y manipuleo.

6. *Lacas.* Contienen como sustrato hidróxido de aluminio, son insolubles en casi todos los solventes. Cuando se suspenden en agua puede ocurrir un pequeño “sangrado”, pero para la mayoría de las aplicaciones son apropiadas, especialmente para medios espesos de baja humedad. Es así como se evita el moteado producido por la dispersión no uniforme del colorante hidrosoluble. Se las usa con preferencia para la coloración de materiales no transparentes y en productos donde debe mantenerse baja la humedad. En la coloración de caramelos, al no ser solubles en agua, no se disuelven en la saliva y no tiñen la boca; como son más estables a la luz que los colorantes directos son ideales para coberturas. Sin embargo las lacas son solo estables en medios no acuosos y a valores intermedios de pH (4-9). A valores extremos la unión entre el sustrato de la laca y el colorante hidrosoluble se rompe produciéndose el sangrado: se separa el colorante del sustrato.

A diferencia de los colorantes puros no hay requisitos de concentración mínima de colorante primario en las lacas y en el mercado se encuentran con diferente concentración. A su vez para aumentar su poder encubridor, necesario en ciertas coberturas, se emplea como diluyente TiO_2 lo cual confiere tonos pastel más claros que la laca original. Los tonos intensos no pueden ser obtenidos de esta manera, pero se logran lacas opacas de colores

intensos, si durante su preparación se combina el TiO_2 con la alúmina. Tales lacas son limitadas a drogas y cosméticos. Las lacas pueden ser de un solo colorante o mezclas de ellos. Se presentan como polvos o dispersiones en varios vehículos: a) aceites comestibles, usados para productos horneados; b) glicerina o propilenglicol; y c) jarabe de azúcar, para glaseados, dulces, caramelos, coberturas de chicles y tabletas. Las dispersiones pueden ser fluidas o pastas. El poder tintóreo de las lacas no depende de la concentración del colorante puro sino de la granulometría (ver Capítulo 3). Las lacas para alimentos contienen menos del 40% en colorante puro, pero si se destinan a plásticos, tintas y envoltorios se requieren concentraciones mayores.

Para los recubrimientos, tradicionalmente se sumergían los productos a recubrir (tabletas, chiclets) en dispersiones de colorantes hidrosolubles en jarabe de azúcar unas 30-40 veces. Con la sustitución de los colorantes directos por lacas el proceso se redujo a unas 5-10 veces y aún menos si la laca se mezcla con dióxido de titanio. Las lacas también se utilizan para colorear la masa de los confites. Estas mismas modalidades se extienden a productos farmacéuticos, bien en cobertura, para las cuales se usa hidroxipropilmetilcelulosa adicionada a la pasta que aumenta la resistencia de la película de recubierta, o en granulados para ser disueltos en agua, usados en tabletas, comprimidos, suspensiones y ungüentos. En estos casos como en los cosméticos para productos externos, pueden emplearse otros opacantes: óxido de hierro u otros pigmentos DC.

En cuanto a materiales cosméticos, debido a la gran variedad de éstos, el número de materiales colorantes empleados es muy grande, no solamente los primarios hidrosolubles sino también aquellos solubles en aceites, que no se destinan a alimentos, así como las lacas correspondientes y una mayor variedad de pigmentos inorgánicos. Siempre es imprescindible determinar la estabilidad de los materiales cromogénicos en el medio a teñir, mucho más variado que en el caso de los productos alimentarios. Es necesario ensayar la posible coloración a textiles para que los cosméticos no manchen la ropa.

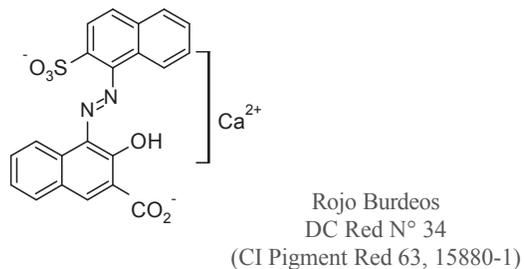
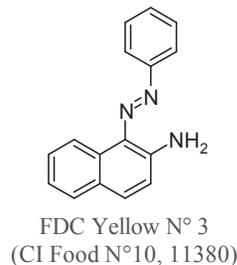
La selección del colorante, pigmento o laca incluye entonces las condiciones químicas y físicas del producto terminado. Muchos colorantes son atractivos al comienzo, pero sus colores no son estables a la luz, o precipitan en presencia de iones, o se descomponen por agentes oxidantes o reductores, de azúcares, perfumes o peróxidos, o son muy sensibles a los cambios de pH.

Los materiales colorantes más importantes para cosméticos, por su estabilidad química y frente a la luz, son las lacas y los pigmentos, los cuales se incorporan por molienda, dispersión, o extensión con el equipo apropiado: molinos de bola, de martillo, de rodillos o molinos coloidales, dependiendo de la textura del producto terminado. Por ejemplo para los polvos faciales el color se muele con talco y otros componentes incoloros hasta que el color (generalmente óxido de hierro matizado con otros pigmentos y lacas) está completamente “extendido”, mediante molinos de martillos o pulverizadores. Para lápices labiales y bases coloreadas, el pigmento debe ser mezclado en un homogenizador o molino coloidal. También para lápices labiales, lápices de maquillaje y coloretes cremosos, los pigmentos se incorporan a la masa fundida y se dispersan por laminado.

Los colorantes liposolubles por ejemplo FDC Yellow N° 3 (CI 11380), (eliminado de la lista de colorantes para alimentos en 1959), y ExtDC Orange N° 4, (CI 15510) (Sección 2.4.1.) se pueden utilizar como soluciones en aceite para ser añadidas al cosmético. No debe usarse para preparar estas soluciones, una cantidad mayor de colorante que la requerida para saturar el aceite a temperatura ambiente.

Para esmalte de uñas el color debe ser molido con una base de nitrocelulosa, se incluyen también bases acrílicas. Los pigmentos más generalizados para este fin son óxido de hierro rojo (CI 77491), azul de prusia (CI 77510), carbón (CI 77266), dióxido de titanio (CI 77891), Tartrazina (CI 19140), Litholrubina (CI 15850) y Rojo Burdeos (CI 15880:1). En los colores perlados, los pigmentos apropiados generalmente inorgánicos, o la guanina, se incorporan al final de la mezcla.

Para cosméticos transparentes, tanto con colorantes solubles en agua o en aceite, se recomiendan concentraciones entre 5 y 500 ppm, dependiendo del tono y de la intensidad del color. Para colorear emulsiones la práctica común es teñir la fase continua, por ejemplo en una emulsión de agua en aceite se empleará un colorante soluble en aceite.



6.5. Propiedades de los aditivos de color

Debido a que las áreas y condiciones de aplicación son muy variadas en constitución y características es casi imposible definir el colorante perfecto, sin embargo hay criterios generales que deben considerarse para la escogencia de un determinado colorante o preparación comercial:

- Debe ser seguro a los niveles y condiciones de uso.
- Debe ser estable.
- No debe impartir características desagradables o de peligrosidad en el producto.
- No debe reaccionar con el producto o sus componentes ni con el recipiente que lo contiene.
- Debe ser fácil de aplicar y de manipular.
- Debe poseer una alta fuerza tintórea.
- Debe ser barato.

Cuando se habla de estabilidad se refiere al colorante en estado sólido, si es almacenado apropiadamente puede permanecer inalterado por muchos años. La mayoría de los colorantes certificados no se degradan por períodos mayores de 15 años; sin embargo, tal estabilidad no está garantizada para el colorante incorporado al producto terminado y es por ello que deben cumplirse las experticias pertinentes que relacionen la estabilidad del binomio colorante-producto terminado. Estos análisis pueden contar con un punto de partida por cuanto hay varios factores conocidos que alteran la estabilidad de los colorantes. Por ejemplo, las trazas de metales, Zn, Fe, Al, Sn, etc., causan la decoloración. Particularmente, los azo compuestos son sensibles en envases de lata, producen la corrosión de éstas con la consecuente decoloración y enturbiamiento del color. Otros colorantes son inestables a agentes reductores y oxidantes por ejemplo al azúcar o a las proteínas, cuando se someten a temperaturas de pasteurización. Unos son inestables a los peróxidos y otros son sensibles a agentes antioxidantes como el ácido ascórbico, empleado para preservar compuestos aromatizantes. Los colorantes ácidos son incompatibles con las sales cuaternarias de amonio utilizadas en cosméticos. Los cambios de pH pueden actuar en varios sentidos, bien sea precipitando los colorantes, o causando cambios en el sistema conjugado debido a la protonación-desprotonación, con el consecuente cambio de color. Así como éstos, hay otros factores que alteran en mayor o menor proporción, la apariencia (función de cambios químicos o físicos) de la materia colorante.

Todos los colorantes son inestables a la luz, sin embargo su comportamiento cuando están solos, mezclados o incorporados a un determinado producto no es predecible. En algunos casos la solidez disminuye y en otros el producto terminado actuando de pantalla, estabiliza el colorante. En general, la estabilidad a la luz, función de su estructura química, disminuye en el orden: quinolinas > antraquinonas > trifenilmetanos > azo > fluoran > pirenos. El conocimiento de las características físicas y químicas, ayudarán a la escogencia del aditivo de color para un producto determinado. A modo de ilustración, las Tablas 6.5, 6.6 y 6.7, exponen la solubilidad y la estabilidad de algunos colorantes FDC permitidos en alimentos de consumo humano.

Tabla 6.5. Solubilidad de colorantes FDC.*

Nombre FDC	Solvente			
	agua	etanol	glicerina	propilenglicol
Yellow N°5	20,00 20,00	0,001	18,00 18,00	7,00 7,00
Yellow N°6	19,00 20,00	0,001	20,00 20,00	2,20 2,20
Red N°3	9,00 17,00	0,01	20,00 20,00	20,00 20,00
Red N°4	11,00 11,00	0,01	5,80 5,80	2,00 2,00
Red N°40	22,00 26,00	0,001 0,001	3,00 8,00	1,50 1,50
Green N°3	20,00 20,00	0,01 0,01	20,00 20,00	20,00 20,00
Blue N°1	20,00 20,00	0,15 0,15	20,00 20,00	20,00 20,00
Blue N°2	1,60 2,20	0,008	1,00 1,00	0,10 0,10

(*) Los valores bajo cada solvente corresponden a las solubilidades a 25°C y 60°C, a la izquierda y derecha, respectivamente, en gramos por 100 ml.

La estabilidad definida frecuentemente como solidez, se tipifica con números en el argot técnico. De esta manera para la solidez a la luz y a los agentes oxidantes se usa la escala del 1 al 8; el valor 5 representa el promedio; 8 = superior, 7 = excelente, 6 = muy bien, 5 = bien, 4 = bastante bien, 3 = regular, 2 = mínimo y 1 = muy poco. La estabilidad frente al calor y otros agentes químicos abarca la escala del 1 al 5, mínimo y máximo de resistencia, respectivamente.

Tabla 6.6. Estabilidad de colorantes FDC en función del pH*.

Nombre FDC	pH3	pH8	10%ác. cítrico	10%ac. acético	10% NaHCO ₃	10% NaOH	ácido ascórbico
Yellow N°5	nc	nc	nc	nc	nc	d	d
Yellow N°6	nc	nc	nc	nc	nc	ld	d
Red N°3	insol.	nc	insol.	insol.	ld	dc	insol.
Red N°4	nc	nc	nc	nc	nc	cly	d
Red N°40	nc	nc	nc	nc	clb	clb	nc
Green N°3	ld	clb	nc	nc	nc	dc	ld
Blue N°1	ld	mld	nc	nc	ld	dc	ld
Blue N°2	d	dc	dc	dc	dc	cy	d

(*) nc = no hay cambios; d = decoloración; ld = ligera decoloración, insol = insoluble insoluble; dc = decoloración total; cly = cambio ligero al amarillo; clb = cambio ligero al azul; mld = muy ligera decoloración; cy = cambio al amarillo.

Tabla 6.7. Estabilidad de colorantes FDC frente a la luz, calor y SO₂.

Nombre FDC	Luz	Temperatura (°C)**	SO ₂ *
Yellow N°5	mb (en agua)	mb a 205	p
Yellow N°6	mb (en agua)	mb a 205	l
Red N°3	l (en agua)	b a 105 / l a 205	b
Red N°4	b (en agua)	mb a 205	mb
Red N°40	b	ex a 135	l
Green N°3	l	—	—
Blue N°1	b	ex a 105 / mb a 205	mb
Blue N°2	l	l a 105 / p a 205	p

(*) b = buena, mb = muy buena, l = ligera, ex = excelente, p = pobre

(**) En grados C. La estabilidad evaluada a 205°C corresponde a condiciones de horneado.

La estabilidad a la luz se determina por los cambios de color que, por exposición a la luz solar o UV, que sufre un papel teñido por inmersión en una solución acuosa al 1% de colorante. Otro método consiste en examinar el cambio de una solución al 0,000001%. En el caso de las lacas y los pigmentos se relaciona con la escala de 8 grados para la estabilidad cuando son aplicados a la lana.

La solidez al calor se mide bien sea sobre el colorante sólido (polvo) o en soluciones, y viene establecida para los niveles de temperatura normales en los procesos de fabricación: ebullición y horneado. Algunos fabricantes la determinan por calentamiento a 150°C por 20 minutos y otros a las temperaturas indicadas en la Tabla 6.7 por cuatro horas. La Tabla 6.8 recoge los valores de estabilidad en escala numérica: 1 corresponde a decoloración y 5 al tono e intensidad inalterados.

Tabla 6.8. Estabilidad de algunos colorantes FDC. Escala numérica.

Nombre FDC	álcalis	ácido de frutas	105°	205°	luz	ácido benzoico	SO ₂
Yellow N°5	4	5	5	5	5	5	4-5
Yellow N°6	4	4	5	5	4	4	3-4
Red N°3	3	1	4	3	3-4	1	5
Red N°2	3	4	5	3	4-5	4	3-4
Blue N°1	5	5	5	4-5	5	5	5
Blue N°2	1	1	1	1	2-3	1	1

La estabilidad a ácidos y álcalis se mide a diferentes concentraciones. Por ejemplo es muy buena (5) si el colorante es estable en una solución de ácido clorhídrico y/o de carbonato de sodio al 10%, buena (4) si se mide para soluciones al 1%, satisfactoria (3) al 0,1%, moderada (2) al 0,01% y mala (1): no es estable en soluciones del 0,01%.

Los valores de solidez (estabilidad) registrados se refieren a colorantes aislados. En el producto terminado las condiciones son distintas. Varios factores afectan simultáneamente la estabilidad y estos efectos no son necesariamente aditivos por lo cual, teniendo en cuenta las características de estabilidad del colorante, es necesario ensayarlo en las condiciones de formulación, procesado y almacenamiento. Esto es imprescindible cuando se utilizan mezclas de colorantes donde uno de ellos puede decolorar afectando todo el producto terminado.

6.6. Evaluación de los colorantes

El análisis de los colorantes alimentarios, a diferencia de aquellos destinados a otros usos, se basa en la identificación del colorante mismo, más que la comparación con muestras patrones. Ello surge de la necesidad de conocer sin ambigüedades, la naturaleza de los materiales ingeridos o aplicados sobre el cuerpo humano.

El análisis de los aditivos de color comprende dos aspectos:

- La identificación de desconocidos para determinar los materiales de los cuales están producidos.
- La evaluación de un aditivo de naturaleza conocida en cuyo caso se trata de comparaciones con patrones.

Aunque en ambos casos son necesarias trabajos de separación, purificación, etc., el primero es mucho más complejo y requiere de una buena dosis de ensayos tentativos. Los métodos son similares a los aplicados a cualquier mezcla de compuestos orgánicos, y de ellos día a día, el análisis instrumental va desplazando las determinaciones por vía húmeda, muchas de las cuales aún persisten por su accesibilidad.

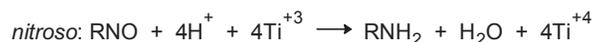
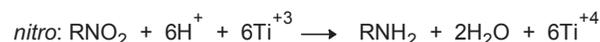
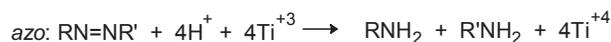
La mayoría de los métodos están registrados en un catálogo de la Asociación Oficial de Químicos Analíticos llamada "*Official Methods of Analysis de la Association of Official Analytical Chemists*" (AOAC) o en las publicaciones periódicas como JAOAC de la Asociación, que incluyen los avances recientes.

El análisis de los colorantes es un proceso distinto si éstos están como compuestos aislados o incorporados a una matriz que conforma el producto coloreado. En los colorantes "puros", es decir no integrados a los artículos de consumo, debe considerarse la presencia de colorantes subsidiarios y de otras impurezas provenientes de la manufactura, así como los sustratos y los "extendedores" o diluyentes, en el caso de las lacas y pigmentos o de los colorantes dispersos.

Para la identificación del principio de color las técnicas espectroscópicas ofrecen ventajas. De éstas, la espectroscopia UV por su bajo costo, sencillez y manejo de pequeñas cantidades, es la más difundida. Sin embargo, como las bandas de UV son anchas y poco definidas es fácil encontrar dos o más colorantes con espectros iguales, pero sus sistemas cromóforos son lo suficientemente diferentes para interactuar de manera distinta con

solventes de variada naturaleza, por ejemplo solventes próticos y apróticos, básicos y ácidos, polares y no polares. Sólo se consideraran iguales dos colorantes, si sus características espectrales coinciden en todos los solventes y condiciones. El espectro infrarrojo es más eficiente para determinar las diferencias, pero de nuevo, la presencia de impurezas puede complicar la identificación. La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear es costosa y no fácilmente accesible y finalmente los métodos más difundidos son los cromatográficos: tlc, papel, columna de adsorción, de partición o intercambio iónico, electroforesis, así como las técnicas HPLC y CG son empleadas tanto para comparación directa como para la separación de los diferentes componentes de los colorantes. Tal vez el método más popular por su sencillez, bajo costo y razonable reproducibilidad, es la cromatografía en capa fina (tlc) al menos para las comparaciones más directas y análisis preliminares de muestras complejas. Como en UV, la identificación cromatográfica de un desconocido debe hacerse por comparación directa con un patrón en diferentes combinaciones de adsorbente-eluyente.

El comportamiento químico de los colorantes también es aprovechado. Por ejemplo la sensibilidad del color a los cambios de pH, es particularmente útil con antraquinonas, o la formación de compuestos de coordinación (con cambios de color) con AlCl_3 , de los flavonoides (Capítulo 5), o las características oxidantes de los azo-, nitro- y nitroso-compuestos los cuales se reducen con TiCl_3 hasta las aminas respectivas. Las aminas pueden ser extraídas e identificadas por separado



Para la cuantificación de los colorantes la reducción debe ser completa y el medio homogéneo por lo que los hidrosolubles se reducen en agua pero los liposolubles deben disolverse en etanol u otro cosolvente miscible con el agua y además, no debe ser reducible.

La evaluación de la pureza de un aditivo comprende varios aspectos:

Materiales insolubles, son simples determinaciones gravimétricas de materias insolubles en varios medios acuosos: neutro (agua), ácido (HCl 10%), alcalino (NaOH 10%) o solventes orgánicos: éter, tetracloruro de carbono, alcohol, etc.

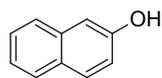
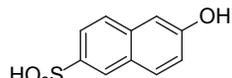
- *Materiales volátiles*, también por métodos gravimétricos. Son generalmente debidos de la humedad, especialmente en los polvos finamente divididos; se determina por calentamiento a 100° hasta peso constante.
- *Sales inorgánicas*, procedentes de los procesos de síntesis (neutralización, aislamiento, yodación, etc.) o porque han sido añadidos deliberadamente (como en los colorantes extendidos). Las sales más frecuentes son cloruro y sulfato de sodio y, en menor grado, acetato de sodio y otros haluros de sodio.
- *Metales*, provenientes del equipo usado o impurezas en los materiales de partida. Debe asegurarse su concentración en los límites permitidos. Hay una gran variedad de métodos, pero, la mayoría -si no todos- incluyen absorción atómica. Los metales frecuentemente analizados son: As, Hg, Pb, Ba, Cr, Sr, Al, Se. Para ciertos elementos como aluminio, debe considerarse si el aditivo de color corresponde a un colorante directo o a una laca o pigmento.
- *Impurezas orgánicas*. La mayoría de los procesos orgánicos no son cuantitativos de modo que el producto final, en este caso un colorante, está acompañado de impurezas, provenientes de reacciones colaterales: isómeros, homólogos y otros colorantes relacionados; impurezas en los materiales de partida, de materiales intermediarios que no han reaccionado, así como otras impurezas de bajo peso molecular. Las últimas son casi siempre incoloras, mientras que las primeras presentan algún color. Las impurezas coloreadas se conocen como *colorantes subsidiarios* y contribuyen al color total del aditivo.

La naturaleza de la mayoría de las impurezas puede pronosticarse en el caso de los colorantes de estructura química y proceso de elaboración, conocidos; pero tales impurezas pueden variar en calidad y más frecuentemente en cantidad, de lote a lote debido a problemas asociados con las síntesis a gran escala y a la calidad de los materiales de partida.

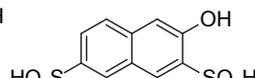
Las técnicas cromatográficas en todas sus variantes son empleadas para la detección y separación de impurezas orgánicas, mientras que la absorción ultravioleta de las diferentes fracciones (mediante curvas de calibración), o el HPLC con detector UV y barrido continuo e integración de áreas, en el aditivo total o en sus fracciones, cuantifican los productos. En todo caso es necesario conocer la longitud de onda en el máximo de absorción $\lambda_{\text{max.}} = \text{nm}(\text{max})$ de los diferentes componentes de la mezcla y relacionarlos con el área del pico correspondiente, es decir, conocer el orden y el tiempo de elución para el sistema cromatográfico empleado.

Una práctica común, menos costosa y menos precisa, consiste en 1) la separación cromatográfica sobre estratos: papel, tlc o columna, 2) la recuperación de las diferentes fracciones absorbidas sobre el estrato mediante extracción con un solvente apropiado y 3) la cuantificación del colorante (o los colorantes) responsable (s) de cada fracción haciendo uso del valor de la adsorbidad de cada componente. Los inconvenientes principales de esta técnica pueden incluir la baja resolución de los cromatogramas (pobre separación de los compuestos) y la baja recuperación de las fracciones adsorbidas. Los intermediarios que frecuentemente impurifican los colorantes alimentarios son:

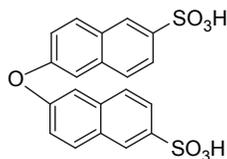
- β -Naftol y sus derivados sulfonados (en colorantes azo solubles). Entre ellos están la sal de Schaeffer, ácido-R, ácido-J, ácido-G, ácido 6,6'-oxibis-(2-naftilsulfónico) = DONS. (Al final de este capítulo se incorpora una lista con los nombres comunes de los intermediarios en las síntesis de los colorantes).

 β -Naftol

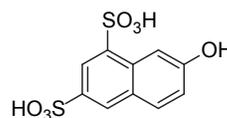
Sal de Schaeffer



Ácido R

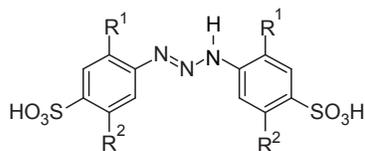


DONS

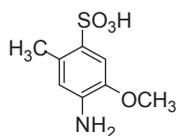


Ácido G

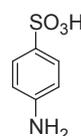
- Ácido sulfanílico y sus derivados, incluyendo aquellos que se forman por acoplamiento durante la diazotación, como el 4,4'-diazamino-bis-bencenosulfónico: DAADBSA o su equivalente DMMA.



$R^1 = R^2 = H$ DAADBSA
 $R^1 = OMe, R^2 = Me$ DMMA



CSA



Ác. Sulfanílico

- Hidroxiantraquinonas, para colorantes de antraquinona como en el ExtDC Violet N°2 (CI 60730).
- Pireno, ácido ftálico, diclorofenol, etc., para colorantes de trifenilmetanos, pireno, colorantes de fluoran, etc.

En el análisis de los intermediarios, el método más rápido es la cromatografía de gases y/o HPLC, utilizando patrones, o bien los más laboriosos: separación cromatográfica en columna o tlc preparativa, recolección de las fracciones y evaluación de su concentración midiendo la absorbancia a los valores de λ_{\max} de los diferentes compuestos. La mayoría de los intermediarios no tienen color o son muy pálidos en cuyo caso la localización visual de las bandas cromatográficas debe hacerse mediante reactivos de coloración, esto complica la recuperación del compuesto absorbido sobre el estrato.

Hay varias técnicas que pueden emplearse en estos casos; para la cromatografía en columna, por ejemplo, se recolectan fracciones de volúmenes constantes y eluyentes específicos (comparando con una columna en blanco) y se determina el máximo de absorción y la absorbancia de cada fracción, de modo de localizar los compuestos y determinar su concentración, utilizando la absorptividad conocida de los diferentes compuestos eluidos. Ello requiere de condiciones experimentales particulares para cada colorante: algunas pueden localizarse en los métodos de análisis estandarizados para algunos colorantes “patrones” y otras deberán ser puestas a punto para casos específicos.

Hay otros métodos de cuantificación de intermediarios, por ejemplo el β -naftol en los colorantes azoicos. El β -naftol, extraído de la mezcla con éter de petróleo se acopla con ácido sulfanílico diazotado y la sal de diazonio se titula con TiCl_3 . Los derivados de ácido ftálico, impurezas frecuentes de los colorantes de fluoran, se liberan de otros compuestos no solubles en agua por lavados sucesivos con solventes orgánicos (por ejemplo, cloroformo) de la solución acuosa que los contiene y se cuantifican espectrofotométricamente.

El análisis de homólogos, isómeros y otros colorantes relacionados, es similar al de los intermediarios. Con la técnica de cromatografía en columna o tlc preparativa o aun cromatografía sobre papel, se aprovecha el color para localizar visualmente las bandas correspondientes a los diferentes colorantes lo que facilita su recuperación de las fracciones cromatográficas.

Para los colorantes sulfonados, los homólogos con diferentes grado de sulfonación se pueden distinguir por su posición relativa en el cromatograma

pues, debido a las diferencias de polaridad, serán menos retenidos por el adsorbente aquellos menos sulfonados (migran más). Los isómeros también pueden presentar diferente movilidad en sistemas apropiados adsorbente-eluyente, pero en general son menos distinguibles entre sí por lo que requieren de condiciones de trabajo más finas. De igual manera, los derivados más o menos yodados (por ejemplo los subsidiarios de Eritrosina, FDC Red N°3) también pueden distinguirse por cromatografía.

Una vez lograda la separación cromatográfica la cuantificación procede por análisis ultravioleta utilizando patrón y/o valores de referencias del máximo de la longitud de onda y de la absorptividad citados en la literatura. Sin embargo, en muchos casos no se dispone de los datos respectivos para homólogos e isómeros por lo que se determinan experimentalmente los máximos de absorción, mediante el barrido UV de las diferentes fracciones. Para el cálculo de la concentración se usa como absorptividad la correspondiente a la del colorante principal. En trabajos de rutina resulta muy laborioso separar cada uno de los colorantes subsidiarios si no se dispone de equipos automáticos, (por ejemplo HPLC, en el cual a su vez, las condiciones deben establecerse para cada colorante) y en este caso es práctica común agrupar los colorantes subsidiarios de acuerdo a su movilidad cromatográfica con respecto al colorante principal, por ejemplo en “más sulfonados” y “menos sulfonados” y su cuantificación se refiere a cada uno de estos dos grupos.

En algunos casos también se emplean métodos de extracción aprovechando las diferencias en las solubilidades de homólogos con diferente grado de sulfonación, y una vez separados la concentración es determinada espectrofotométricamente.

6.6.1. Determinación del poder tintóreo

El *poder tintóreo* de un colorante referido a veces como *fuerza de un colorante* o *pureza* es una medida de la cantidad absoluta del colorante principal en un aditivo de color, en otras palabras, es un criterio de pureza, entendido desde el punto de vista químico. Este difiere del concepto empleado por los coloristas que lo relacionan a la fuerza efectiva relativa al comparar lotes de colorantes de igual composición química pero de diferentes características, por ejemplo distinto tamaño de partículas o diferente concentración sobre un sustrato, como puede ocurrir con los pigmentos y lacas. En este caso la medida del poder tintóreo se hace

comparando visualmente el color de superficies recubiertas con el material cromogénico, mientras que el caso de los colorantes solubles se utiliza gravimetría, volumetría o espectrometría. Como se desprende, las medidas de *fuerza absoluta* para colorantes solubles y *relativa* para lacas y pigmentos, no necesariamente se relacionan.

De los métodos húmedos, la titulación con TiCl_3 es uno de los más populares y se aplica principalmente a compuestos capaces de reducirse a compuestos incoloros: colorantes azo, nitro y nitroso (ver arriba). La titulación debe llevarse a cabo en ausencia de oxígeno (bajo atmósfera de nitrógeno o dióxido de carbono) para evitar la re-oxidación de grupos lábiles como son las aminas y otros.

Los métodos gravimétricos aprovechan la solubilidad mayor de las impurezas, como en el caso de los colorantes de xanteno y fluoran. Por ejemplo, las sales sódicas solubles en agua de los colorantes se extraen con agua y luego el colorante principal se precipita por acidificación. Los precipitados son filtrados lavados y secados hasta peso constante.

La absorción ultravioleta aprovecha la Ley de Beer que relaciona la concentración con la absorbancia de la solución de colorante. Para muchos colorantes el valor de λ_{max} y su absorptividad son valores conocidos en diferentes solventes, de modo que el porcentaje de colorante puro se calcula como:

$$\% \text{ colorante puro} = A \times 100 / a \times b \times c$$

Siendo: A = absorbancia (corregida con un blanco), a = absorptividad en $1/\text{g}\cdot\text{cm}$; b = longitud del paso de la luz en cm; y c = concentración en g/l.

En aquellos casos que la absorptividad sea desconocida se emplean curvas de calibración construidas con muestras puras auténticas del colorante que se analiza.

Hay que tener en cuenta que muchos colorantes subsidiarios se comportan de manera similar al principal. Por ejemplo, un homólogo más sulfonado del FDC Yellow No 6 que a su vez es también un azo compuesto, será reducible con tricloruro de titanio y por ello contribuirá al valor del título de una solución del colorante, contaminado con el homólogo, cuyo poder tintóreo se analiza por titulación con TiCl_3 . Razonamientos análogos son aplicables a los otros métodos, pero como los colorantes subsidiarios contribuyen al color, se aceptan los valores obtenidos por las técnicas mencionadas como la fuerza de un colorante. Para determinar la concentración absoluta de los colorantes principales es más conveniente utilizar técnicas de HPLC o CG que son cada día más difundidas.

REFERENCIAS GENERALES

ABRAHART, E.N.

1977. *Dyes and their intermediates*. Edward Arnold Publ. Pergamon Press, 2nd. ed., ISBN 0-471-04684-1.

BAUERNFIELS, CH. (ED.)

1981. *Carotenoids as colorants and vitamin precursors*. Academic Press, Inc. London, ISBN 0-12-082850-2.

BHALKEAR S., V. AND P. J. DUBASH

1984. Beet pigments as food colours. *Indian Food*, Packer (Ed.), Jan-Feb., 67.

BRAUNLICH, K.

1974. Carotenoids in poultry production, Animal Nutrition Events, XV World Poultry Congress, New Orleans, 1974.

CLIFFORD, P. (ED.),

1986. *The dyeing of cellulosic fibres*. Dyers Company Publications Trust, (England), 1986, ISBN 0-901956-43-0.

SOCIETY OF DYERS AND COLUORISTS

1976. *Coluor Index* 3a. edición. (revisión de 1976), Bradford, England y American Association of Textile Chemists and Colorists, North Carolina USA.

DISERENS, L.

1951. *The chemical technology of dyeing and printing*. Vol. 2, Reinhold Publ. Co (NY).

COOPER C. A. AND N. D. CROCKAT, (EDS).

1988. Dyers' Company Publication Trust, Publicación de la Society of Dyers and Colourist, Bradford, Inland, ISBN 0901956 45 7.

EEC (PUBLICACIONES)

1999. Food additives and consumers. Boletines de la Comisión de la Comunidad Económica Europea.

OTHMER, K. (ED.)

1983. *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley 3a. edición. ISBN 0-471-52696-7.

FALCÓN, M. A.

1980. *Extracción de pigmentos a partir de semillas de onoto por lixivigación alcalina*. Ediciones Fundación CIEPE.

FENNEMA, O. R.

1982. *Introducción a la ciencia de los alimentos*. Editorial Reverté, SA., ISBN 84-291-7162-2.

- FIESER, L. AND M. FIESER
1963, *Topics in Organic Chemistry*. Reinhold Publishing Co. (London) Library of Congress Catalog, Card Number 63-13444 .
- GOULDEN, H. D., G. KLARMANN, D. H. POWERS AND E. SAGARIN (EDS.)
1957. *Cosmetic science and technology*. Interscience, Publ. Inc.
- MUSPRATT (ED.),
xxxx. *Gran enciclopedia de química industrial*. Editorial Seix, Tomo VI.
- GOODWING, T. W., (ED.),
1976. *Chemistry and biochemistry of plant pigments*. vol. 1 y 2, Academic Press Inc, London, ISBN 0-12-289902-4.
- HALL, H. J.
1978. *The standard handbook of textiles*. Newnes-Butterworths, (London), ISBN 0-408-70458-6.
- JACOBS, M. B.
1951. *The chemistry and technology of food and food products* (2a. edición), vol.1 y 3, Interscience, Publ. Inc., 1951.
- KARUNAJEEWA, H., HUGHES, R. J., MCDONAL, M. W. AND F. S. SHENSTONE
1984. A review of factors influencing pigmentation of egg yolks, *World Poultry Sci. J.*, 1: 52-56.
- KEARSELEY, M. W. AND N. RODRÍGUEZ ,
1981. The stability and use of natural colours in food, anthocyanin, carotene and riboflavin, *J. Food Technology* 16:421-431.
- LUBS, H. A.
1955. *The chemistry of synthetic dyes and pigments*, Reinhold Publ. Co. (NY).
- MARCANO, D Y L. CORTES
2010. *Química orgánica*, (3ª. Edición), Editorial EBUC, UCV, Venezuela, ISBN 078-980-00-2640-3.
- MARCANO, D Y M. HASEGAWA
2002. *Fitoquímica orgánica*. Ediciones CDCH-UCV, Venezuela, 2ª. Edición, ISBN 980-00-2066-7.
- MARCANO, D.
2011. *La Química en los Alimentos*. Ediciones de la Academia de Ciencias Físicas Matemáticas y Naturales y Fundación Polar, Caracas, ISBN 978-980-6195- 15-8.
- MARKAKIS, P. (ED)
1982. *Anthocyanins as food colors*. Academic Press (London), ISBN 0-12-47250-3,
- MARMION, D. M.
1979. *Handbook of U.S. colorants for foods, drugs, and cosmetics*. John Wiley and Sons, Inc., ISBN 0-471-04684-1.

- MARTÍNEZ DE LAS MARÍAS, P.,
1976. *Química y física de las fibras textiles*. Editorial Alhambra, 1976, ISBN 84-205-0582-X.
- MATTHEWS, J. M.
1954. *Textile fibers*. John Wiley and Sons, Inc. (NY) and Chapman & Hall (London), 1954. DOI: 10.1126/science.120.3119.566
- MCDONALD, R.,
1997. *Colour physics for industry*. Society of Dyers and Colourists, 1987, 1997, ISBN 0 901956 70 8.
- PONTING, K. G.
1980. *A Dictionary of dyes and dyeing*. Bell and Hyman Ltd., London, ISBN 0-7135.1311-X.
- PRESTON, C. (ED.)
1986. *The dyeing of cellulosic fibres*. Dyer's Company Publications, Trust Society of Dyers and Colourists, ISBN 0-901956-430.
- TEDDER, J. M., A. NECHVATAL AND A. H. JUBB
1975. *Basic organic chemistry*. (Vol. 5), Industrial, products, John Wiley and Sons, ISBN 0-471-85018-0.
- TROTMAN, E. R.
1975. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. 5a. edición, Charles Griffin and Co. Ltd, ISBN 0 85264 165 6.
- VICKERSTAFF, T.
1954. *The Physical Chemistry of Dyeing*. 2ª. Edición, Imperial Chemical Industries LTD, Interscience Publishers (NY)Inc.,
- VUILLEUMIER, J. P.
1969. The Roche yolk colour fan, an instrument for measuring yolk colour. *Poultry Science J.*, 3: 767-779.
- ZOLLINGER, H.,
1987. *Color chemistry, synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, ISBN 3-527-26200-8 (Weinheim, Germany,) ISBN 0-89573-4 (NY-USA).

Ver también

<http://colourlex.com/pigments/pigments>

Revisión sinóptica de fibras naturales (<http://www.naturalfibres2009.org>)

Revisión sinóptica de técnicas de impresión textil

<http://www.pixartprinting.es/blog/tecnicas-impresion-textil/>,

NOMBRES COMUNES DE INTERMEDIARIOS DESTINADOS A LA SÍNTESIS DE COLORANTES

Los nombres comunes o triviales se generan para comodidad en los lugares de trabajo y a veces representan el uso casi universal para identificar compuestos químicos ya que la nomenclatura sistemática no es en general asequible, por no decir engorrosa de utilizar, para un público no químico. Estos nombres triviales son particularmente aplicados a usos co-merciales, pues representan una manera rápida de comunicación, pero no identifican el compuesto químicamente. Por ello es importante ver las equivalencias químicas que están representadas en la tabla a continuación. La tabla solo sirve de guía en cuanto a los intermediarios utilizados en la preparación de los colorantes. Algunos están ya mencionados en el texto. Nótese que a pesar que se nombran en la tabla como ácidos sulfónicos, éstos son utilizados para fines sintéticos, como sus sales de metales alcalinos.

Nombre trivial	Nomenclatura IUPAC
ácido-1,2,4	1-amino-2-naftol-4-sulfónico
ácido A	3,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfónico
<i>m</i> -Aminobenzoil ácido J	6-(<i>m</i> -aminobenzamido)-1-naftol-3-sulfónico
Amino epsilon ácido	8-amino-1,6-naftalenodisulfónico
Amino G ácido	7-amino-1,3-naftalenodisulfónico
Amino J ácido	6-amino-1,3-naftalenodisulfónico
Amino R ácido	3-amino-2,7-naftalenodisulfónico
Andresen ácido (Epsilon ácido)	1-naftol-3,8-disulfónico
Armstrong & Wynne ácido	1-naftol-3-sulfónico
B ácido	8-amino-1-naftol-4,6-disulfónico
Broenner ácido	6-amino-2-naftalenosulfónico
Bromamine ácido	1-amino-4-bromo-2-antraquinona-sulfónico
C ácido (Cassella ácido)	3-amino-1,5-naftalenodisulfónico
Chicago ácido SS	8-amino-1-naftol-5,7-disulfónico
Chromotropic ácido	4,5-di-hidroxi-2,7-naftalenosulfónico
1,6-Cleve ácido	5-amino-2-naftalenosulfónico

Nombre trivial	Nomenclatura IUPAC
1,7-Cleve ácido	8-amino-2-naftalenosulfónico
Croceina ácido	2-naftol-8-sulfónico
D ácido	6-amino-1-naftalenosulfónico
Dehidrotio- <i>p</i> -toluidina	2-(<i>p</i> -aminofenil)-6-metilbenzotiazol
Diantrimide	imino-di-antraquinona
Dioxy S ácido	4,5-dihidroxi-1-naftalenosulfónico
Diphenyl Epsilon ácido	6,8-dianilino-1-naftalenosulfónico
Epsilon ácido (Andersen's ácido)	1-naftol-3,8-disulfónico
Etilcetona	4,4'-bis(dietilamino)benzofenona
F ácido	2-naftol-7-sulfónico
Fenyl Gamma ácido	7-anilino-1-naftol-3-sulfónico
Fenyl J ácido	6-anilino-1-naftol-3-sulfónico
Fenyl Peri ácido	8-anilino-1-naftalenosulfónico
Fischer aldehído	1,3,3-trimetil- Δ^2 α -indolinacetaldehído
Fischer base	1,3,3-trimetil-1-2-metilenindoline
Freund ácido	4-amino-2,7-naftalenodisulfónico
G ácido	2-naftol-6,8-disulfónico
Gamma ácido	7-amino-1-naftol-3-sulfónico
H ácido	8-anilino-1-naftol-3,6-disulfónico
Indoxyl	3(2H)-indolone
J ácido	6-amino-1-naftol-3-sulfónico
J ácido urea (Urea J ácido)	6,6'-ureileno-bis-1-naftol-3-sulfónico
K ácido	8-amino-1-naftol-3,5-disulfónico
Koch ácido	8-amino-1,3,6-naftalenotrisulfónico
L ácido	1-naftol-5-sulfónico
Lake Red C base	2-amino-5-chloro- <i>p</i> -toluenosulfónico
Laurent ácido	5-amino-1-naftalenosulfónico
M ácido	5-amino-1-naftol-3-sulfónico
Mischler cetona	4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona
Nevile & Winther ácido (N-W ácido)	1-naftol-4-sulfónico

Nombre trivial	Nomenclatura IUPAC
<i>m</i> -Nitrobenzoil J ácido	6-(<i>m</i> -nitrobenzamido)-1-naftol-3-sulfónico
Oxy Koch ácido	1-naftol-3,6,8-trisulfónico
Peri ácido	8-amino-1-naftalenosulfónico
R ácido	2-naftol-3,6-disulfónico
RG ácido (Violet ácido)	1-naftol-3,6-disulfónico
Rhodulina ácido	6,6'-imino-bis-1-naftol-3-sulfónico
RR ácido	7-amino-1-naftol-3,6-disulfónico
S ácido	8-amino-1-naftol-5-sulfónico
Schaeffer ácido	2-naftol-6-sulfónico
Silver sal	2-antraquinonasulfónico
Tioindoxilo	3(2H)-tianaftofenona
Tobías ácido	2-amino-1-naftalenosulfónico
Violeta ácido (RG ácido)	1-naftol-3,6-disulfónico

COLORANTES en el TEXTO ORDENADOS de ACUERDO al CI

Nombre	CI	NºCI	Sinónimos
Acid Yellow	1	10316	Amarillo Naftol S
			FDC Yellow No 1
Acid Yellow	3	47005	CI Food Yellow 13
			DC Yellow No 10
			Amarillo Quinolina
			CI Pigment Yellow 115
Acid Yellow	23	19140	Tartrazina
			FDC Yellow No 5
			CI Pigment 100
Acid Yellow	24	10315	Amarillo Martius
Acid Yellow	73	45350	Fluoresceína
			Uranina
Acid Yellow	151	13906	Amarillo Irgalan DRL
Acid Yellow	186	13920	Amarillo Coomassie
Acid Orange	7	15510	Naranja II
Acid Orange	20	14600	Naranja 1
			FDC Orange No 1
Acid Orange	24	20170	Tropaeolina RNP
			Marrón Resorcina
Acid Orange	60	18732	Acid Orange M
Acid Orange			Naranja Irgalan 2RL
Acid Orange	137	19235	Naranja B
Acid Red	1	18050	Rojo 2G
			CI Food Red 10
Acid Red	14	14720	Carmoisina
			Azorbina
			CI Food 3
			CI Mordant Blue 79
Acid Red	17	16180	Azo Burdeaux

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Acid Red	18	16255	Rojo Cochinilla
			Rojo Carmín
			CI Food Red 7
			Ponceau 4R
Acid Red	26	16150	Ponceau R
			Laca Escarlata 2R
Acid Red	27	16185	Amaranto
			CI Food Red 9
			FDC Red No 2
			CI Pigment Red 193
Acid Red	51	45430	Eritrosina
			CI Food Red 14
			FDC Red No 3
Acid Red	83	68220	Rubinol Alizarina 5G
Acid Red	87	45380	Eosina
			Tetrabromofluoresceína
Acid Red	92	45410	Floxina
			DC Red 27
Acid Red	151	26900	Rojo Erionilo B
Acid Red	183	18800	Neolan Red
Acid Red	214	19355	Rojo Palatino Fijo BEN
Acid Green	1	10020	Verde Naftol B
			Ebest Green GB
Acid Green	5	42095	Verde Claro SF
			FDC Green No 2
Acid Green	25	61570	Verde Alizarina Cianina
			DC Green No 5
Acid Green	50	44090	Verde para Lana BS
			CI Food Green 4

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Acid Blue	9	42090	Azul Brillante FCF
			Azul Patente AE
			CI Food Blue 2
			FDC Blue No 1
			Pigment Blue 24
			Peacock Blue
Acid Blue	20	50405	Indulina sulfonada
Acid Blue	25	62055	Acilan Dorset Blue
Acid Blue	51	62145	Azul Alizarina 2R
Acid Blue	74	73105	Indigotina
			Indigo Carmín
			CI Food Blue 1
			FDC Blue No 2
			CI Pigment Blue 63
Acid Blue	113	26360	Acid Navy Blue 5R
Acid Brown	145	13280	Erganil Medium Brown C
Acid Violet	15	43525	Acid Violet 6BN
Acid Violet	43	60730	Violeta Antralan 3B
			Aliazrina Irisol R
Acid Violet	78	12205	Violeta Irgalan
Acid Dye		16155	FDC Red No 1
			Ponceau R3
Acid Dye		10440	Marrón Supramina GR
Basic Yellow	1	49005	Tioflavina
Basic Yellow	28	48054	Astrazon Golden Yellow
Basic Orange	15	46045	Crysalina
			Fosfina
Basic Red	1	45160	Rodamine 6G
Basic Red	2	50240	Safranina T
			Safranina Y

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Basic Red	12	48070	Astrafloxine
Basic Green	1	42040	Verde Brillante
Basic Green	4	42000	Verde Malaquita
Basic Blue	6	51175	Azul Meldola
Basic Blue	9	52015	Azul de Metileno
Basic Violet	3	4255	Cristal Violeta
Basic Violet	10	45170	Rodamine B
			DC Red No19
Basic Violet	11	45175	Rojo Fanal
Basic Violet	14	42510	Fuscina
			Magenta
Basic Dye		50245	Malva
Direct Yellow	4	24890	Amarillo Papel Brillante
Direct Yellow	11	40000	Amarillo Diamina Fijo
Direct Orange	18	20215	Direct Orange 32 (mezcla)
Direct Orange	29	29155	Naranja Benzo Fijo WS
Direct Red	28	22120	Rojo Congo
Direct Green	1	30280	Verde Benzo Oscuro B
Direct Blue	15	24400	Azul Cielo Benzo
Disperse Red	1	11110	Dispersed Scarlet B
Disperse Blue	11	11260	
Disperse Blue	34	61510	Azul Fijo Cellitone FW
Disperse Dye		63295	Azul Fijo Cellitone R-IG
Fluoresc. Bright	48	40600	Blankophor R
Fluoresc. Bright		40460	Blankophor WT
Mordant Yellow	1	14025	Amarillo Alizarina CG
Mordant Red	4	58244	Flavopurpurina

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Mordant Red	11	58000	Alizarina
			Rojo Alizarina
Mordant Blue	79	14720	Carmoisina
			Azorrubina
			CI Food Red 3
			CI Acid 14
Mordant Black	9	16500	Negro diamante PV
Mordant Dye		58205	Purpurina
Mordant Dye		58255	Antrapurpurina
Natural White	1	75170	Guanina
Natural Yellow	2	75590	Luteolina
Natural Yellow	3	75300	Curcumina
Natural Yellow	8.11	75660	Morina
Natural Yellow	26	75130	Caroteno
Natural Yellow	27	75125	Licopeno
Natural Orange	4	75120	Bixina
Natural Red	3	75460	Ácido Kermésico
Natural Red	4	75470	Ácido Carmínico
Natural Red	6,9,10, 11,12	75330	Alizarina
Natural Red	8.16	75410	Purpurina
Natural Red	8.16	75340	Purpuroxantina
Natural Red	8.16	75350	Rubiadina
Natural Red	8,9,14	75420	Pseudopurpuroxantina
Natural Red	8.16	75370	Munjestina
Natural Red	20	75530	Alkanina
Natural Red	25	75450	Laca
Natural Red	31	75200	Dracorubina

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Natural Red	31	75210	Dracohordina
Natural Green	3	75801	Clorofila
Natural Green	5	75815	Clorofila
Natural Blue	1	75790	Indirubina
Natural Blue	2	75781	Índigo
Violeta de Tokio		75535	Shikonina
Natural Brown	3	75250	Catequina
Natural Brown	5	75130	α,β,γ -caroteno
Natural Black	1	75290	Hematina
Natural Black	2	75290	Hematoxilina
Natural Dye		75220	Galoflavina
Natural Vat Dye		75800	Púrpura de Tiro
			Púrpura de los Ancianos
			Púrpura de Bisancio
			Púrpura Real
Pigment Yellow	1	11680	Amarillo Hansa
Pigment Yellow	24	15985	Amarillo Ocaso
			CI Food Yellow 3
			FDC Yellow No 6
Pigment Yellow	100	19140	Tartrazina
			Acid Yellow 23
			CI Food Yellow 4
			FDC Yellow No 5
Pigment Yellow	115	47005	Amarillo Quinolina
			CI Food Yellow 13
			CI Acid Yellow 3
Pigment Red	1	12070	Rojo Para
Pigment Red	3	12120	Rojo Toluidina
Pigment Red	4	12085	Rojo Flamingo

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Pigment Red	4	12085	DC Red No 36
Pigment Red	38	21120	Rojo Volcán Fijo B
			Rojo Pirazolona
Pigment Red	49	15630	Rojo Lithol
Pigment Red	53	15585	Rojo Laca C
Pigment Red	57	15850	Lithol Rubina B
			DC Red No 7
Pigment Red	63	15880	Rojo Burdeos
Pigment Red	81	45160	Rodamina 6G
Pigment Red	190	71140	CI Vat Red 29
Pigment Red	193	16185	Amaranto
			CI Food Red 9
			CI Acid Red 2
			FDC Red No 2
Pigment Red	198	73390	Rojo Helindon MLB
Pigment Green	7	74260	Ftalocianina Verde G
Pigment Green	10	12775	Amarillo Níquel Azo+
Pigment Green	12	100200:1	Verde Naftol B
Pigment Blue	15:06	74160	Monastral Fast Blue G
	16	47100	Monastral Fast Blue B
Pigment Violet	5	58055	Helio Fast Rubine 4BL
Pigment Violet	12	58050	Quinizarina
Pigment Violet	19	46500	Quinacridona
Pigment Violet	23	51319	—
Pigment Violet	31	60010	Violeta de Diisobenzantrona
Pigment Brown	26	71120	Marrón Perileno
Pigment Black	1	50440	Negro Anilina
			CI Oxidation Base 1

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Sulfur Yellow	4	53160	Immedial Yellow GG
Solvent Yellow	14	12055	Suedan I
Solvent Yellow	32	48045	
Solvent Yellow	33	47000	Amarillo Qunolina SS
			DC Yellow No 11
Solvent Red	23	26100	Sudan III
			DC Red No 17
Solvent Red	80	12156	Citric Red
Solvent Green	3	61565	Quinizarine Green SS
			DC Green No 6
Solvent Green	7	59040	Piranina
			DC Green No 8
Solvent Blue	7	50400	Indulinas
Solvent Violet	13	60725	Púrpura de Alizuroil
			DC Violet No 12
Solvent Black	5	50415	Nigrosina
Vat Yellow	1	70600	Flavantrona
Vat Yellow	1. sol.	70601	
Vat Yellow	4	59100	Amarillo Indantreno GK
Vat Yellow	10	65430	Amarillo Indantreno GGF
Vat Yellow	29	68400	Amarillo Indantreno 7GK
Vat Orange	9	59700	Pirantrona
Vat Orange	15	69025	Indantreno Naranja 3G
Vat Orange	19	59305	Indantreno GK
			Naranja Brillante
Vat Red	13	70320	Indantreno Rubina R DLB
Vat Red	35	68000	Rojo Indantreno RK
Vat Red	42	61650	Rojo Indantreno 5GK
Vat Blue	1	73000	Índigo

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Vat Blue	4	469800	Indantrona
Vat Blue	20	59800	Violantrona
Vat Blue	29	74140	Ftalocianina de CoIII
Vat Blue	30	67110	
Vat Blue	32	67910	Indanthren Turquoise Blue GK
Vat Blue	42	53640	Azul Hidrona
Vat Green	1	59825	Violantrona
Vat Violet	10	60000	Isoviolantrona
Vat Violet	13	68700	Violeta Indantreno FFBN
Vat Black	25	69525	Indantreno Oliva T
Vat Dye		66000	Marrón Helindon 3GN (LMB)
Vat Dye		70400	Amarillo Algol 8G
Vat Dye		68605	Amarillo Indantreno GNB
Vat Dye		70315	Amarillo Pirazolona GrE
Vat Dye		73670	Indantreno Negro Tinta
Vat Dye		73635	Escarlata
Vat Dye		73860	Ciba Scarlet G
Food Yellow	3	15985	Amarillo Ocaso
Food Yellow			FDC Amarillo No 6
Food Yellow			Pigment Yellow 124
Food Yellow	4	19140	Tartazina
Food Yellow			FDC Yellow No 5
Food Yellow			CI Acid Yello 23
Food Yellow			Pigment Yellow 100
Food Yellow	13	47005	Amarillo Quinolina
Food Yellow			DC Acid Yellow 10
Food Yellow			CI Acid Yellow 3
Food Yellow			Pigment Yellow 115
Food Orange	5	40800	β -Caroteno

Nombre	CI	NºCI	Sinónimos
Food Orange	6	40820	β -Apo-8'-carotenal
Food Orange	7	40825	éster del ácido β -apo-8' carotenoico
Food Orange	8	40850	Cantaxantina
Food Red	1	14700	Ponceaux SX
Food Red	3	14720	Carmoisina
			CI Acid Red 14
			CI Mordant Blue 79
Food Red	7	16255	Rojo Carmin
			Rojo Cochinilla
			CI Acid Red 18
			Ponceaux 4R
Food Red	9	16185	Amaranto
			CI Acid Red 27
			FDC Red No 2
			Pigment 193
Food Red	10	18050	Rojo 2G
			CI Acid Red 1
Food Red	14	45430	Eritrosina
			FDC Red No 3
			CI Acid Red 51
Food Red	17	16035	Allura AC
			FDC Red No 40
Food Green	3	42053	Verde SólidoFCF
			Verde Fijo
			FDC Green No 3
Food Blue	1	73105	Índigotina
			Índigo Carmín
			FDC Blue No 2
			Pigment Blue 63

Nombre	CI	N°CI	Sinónimos
Food Blue	2	42090	Azul Brillante FCF
			Azul Patente AE
			FDC Blue No 1
			CI Acid Blue 9
			Pigment Blue 24
			Peacock Blue
Food Brown	3	20285	Marrón Chocolate
Food Black	1	28440	Negro PN

INDICE ALFABÉTICO

A

- Abrillantadores y fluorescentes, 34
 Abrillantamiento óptico, 20
 Absorción, 6,18
 Absortividad, 16
 Ácido 1,6-Cleve, 96
 1,7-Cleve, 96
 Bromamina, 58
 Carmínico, 140, 172
 Cromotrópico, 94 G,
 92, 94, 213
 Gamma, 94
 H, 42, 94
 J, 42, 94
 Kermésico, 172
 Koch, 94
 Lacaico, 172
 Laurent, 96
 N-W, 95
 Naftiónico, 95
 Peri, 96
 R, 42, 93, 213
 Tánico, 129
 Tobias, 68, 94
 Acilan Direct Blue A, 58
 Aditivo de color, 186
 Aglicona, 141
 Agotamiento del baño, 127
 ALINORM, 184
 Alizartina, 170
 Alizarina Irisol R, 192
 Alkanet, 170
 Alkanina, 170
Alkanna tinctoria, 170
 Allura, 188
 Amaranto, 179, 183, 197
 Amarillo Algol 8G, 36
 Coomassie 6G, 98
 de Alizarina GG,51
 de Pirazolantona GrE, 67
 Diamina Fijo A, 88 Hansa
 G, 103, 106
 Idantreno 7GK, 68
 Indantreno GNB, 55
 Indantreno GGF, 54, 64
 Indantreno GK, 69
 Inmedial GG, 84, 108
 Irgalan DRL, 48
 Martius, 83
 N° 5, 164
 N° 6, 164
 Naftol S, 83, 193 Niquel
 Azo, 107 Ocaso, 197
 Papel Brillante, 49
 Quinolina, 183, 192
 Aminoácido G, 94
 Aminoácido J, 94
 Análisis colorimétrico, 7
 Anhidrobases, 142
 Antocianidinas, 141
 Antocianinas 140
 análisis de 146
 blanqueo de, 145
 copigmentación, 143
 equilibrios, 142
 estabilidad del color, 143
 fuentes de, 149
 Antraisotiazol, 63
 Antrantrona, 62
 Antrapirazol, 63
 Antrapirimidina, 63
 Antrapurpurina, 61
 Antraquinoacridona, 63,
 Antraquinonas animales, 171
 carbocíclicas condensadas, 68
 vegetales, 171
 Antraquinotiazol, 63
 Antraquinoxazol, 63
 Antrarrufinas, 59
 Antrimida, 63
 AOAC, 210
 Añil, 173

APHA, 4
Área de los ojos, 188
Arilmetanos, 80
Aschoff, 164
Astrafloxina FF, 78
Astrazon Golden Yellow GL, 78
Auramina, 83, 111
Auxocromo, 21
Azafrán, 163
Azo Burdeaux, 107
Azometinas, 76
Azul Alizarina 2R, 59
 Brillante FCF, 81, 103, 192
 Cielo Benzo, 49
 de Metileno, 25, 73
 de Prusia, 103
 Fijo Cellitone FW, 56 Fijo
 Cellitone R-IG, 60
 Meldola, 73
 Patente AE, 81, 192
 Peacock, 103

B

Beer-Lambert, ley de, 6
Benzantrona, 62
Benzoantraquinonas, 62
Benzoantronacridina, 63
Betacianina, 168
Betalaínas, 140, 167
Betaninas, 168
Betaxantina, 168
Beta vulgaris, 168
Bignonia chica, 149
BIOS, 28
Bixa Orellana, 161
Bixina, 152, 161
Blankophor R, 89
Blankophor WT, 89
Blanqueadores fluorescente, 20, 89
Blanqueo físico, 19
 químico, 19
Bombyx mori, 123
 β -Naftol, 213
Brillo, 1
Bucherer reacción de, 93
Butter Yellow, 179

C

Calcobond, 88
Caledon Jade Green, 68
Cantaxantina, 160
Cantharellus cinnabarinus, 160
Capsantina, 162
Capsorrubina, 162
Caramelo, 174
Carmin, 172
Carmoisina, 197
Carotenoides, 151
 actividad vitamina A, 164
 fuentes naturales, 140, 157
 aislamiento y purificación, 153
 cuantificación, 156
 nomenclatura, 151
 UV, 155, 157
 nutrición animal, 165
Carotenos, 151
Carotenoles, 166
Carotenoproteínas, 156
CAS Registry Number, 27
Catequina, 150
Celulosa, 121
 técnica, 122
 sódica, 133
CFR, 188
C-glicósidos, 141
Chalcona, 142
CI (Colour Index), 26
CI Acid Blue 113, 45
CI Acid Blue 20, 74
CI Acid Blue 25, 58
CI Acid Blue 51, 59
CI Acid Blue 74, 195
CI Acid Blue 9, 81
CI Acid Brown 145, 50
CI Acid Dye (10440), 84
CI Acid Green 1, 84
CI Acid Green 50, 81
CI Acid Orange 24, 48
CI Acid Orange 60, 48
CI Acid Orange 7, 44
CI Acid Red 87, 82, 116
CI Acid Red 151, 48

- CI Acid Red 17, 107
CI Acid Red 183, 50
CI Acid Red 214, 52
CI Acid Red 26, 107
CI Acid Red 51, 116
CI Acid Red 83, 59 CI
Acid Violet 15, 81 CI
Acid Violet 43, 59 CI
Acid Violet 78, 52 CI
Acid Yellow 23, 39 CI
Acid Yellow 3, 27 CI
Acid Yellow 151, 48 CI
Acid Yellow 186, 98 CI
Acid Yellow 73, 82 CI
Basic Blue 6, 73 CI
Basic Blue 9, 73
CI Basic Green 1, 28,
CI Basic Green 4, 111
CI Basic Orange 15, 83
CI Basic Red 1, 111
CI Basic Red 12, 78
CI Basic Red 2, 29, 74
CI Basic Violet 10, 110
CI Basic Violet 11, 110
CI Basic Violet 14, 80, 116, 179 CI
Basic Violet 3, 80
CI Basic Yellow 1, 111
CI Basic Yellow 2, 83, 111
CI Basic Yellow 28, 78
CI Direct Blue 15, 49
CI Direct Green 1, 44
CI Direct Orange 18, 46
CI Direct Orange 29, 46, 49
CI Direct Red 28, 45
CI Direct Yellow 11, 88
CI Direct Yellow 4, 49
CI Disperse Blue 11, 54
CI Disperse Blue 34, 56
CI Disperse Dye(63295), 60
CI Disperse Red 1, 131
CI Natural Orange 4, 162
CI Natural Yellow 3, 176
CI Fluorescent Bright Agent 48, 89
CI Food Blue 1, 71, 174
CI Food Blue 2, 81
CI Food Green 3, 81
CI Food Yellow 10, 205
CI Food Red 14, 188
CI Food Orange 5, 159
CI Food Orange 8, 160
CI Food Red 10, 183
CI Food Red 14, 82
CI Food Yellow 2, 185
CI Mordant Black 9, 51
CI Mordant Dye (58205), 61
CI Mordant Dye (58255), 61
CI Mordant Red 11, 55, 60
CI Mordant Red4, 61
CI Mordant Yellow1, 51
CI Natural (VAT) Dye (75800), 173
CI Natural Black 1 y 2, 151
CI Natural Blue 2, 174
CI Natural Brown 5, 159
CI Natural Brown 3, 150
CI Natural Yellow 26, 159
CI Natural Dye (75220), 150
CI Natural Green 5, 170
CI Natural Red 20, 170
CI Natural Red 25, 171
CI Natural Red 31, 150
CI Natural Red 4, 172
CI Natural Yellow 10 y 13, 150
CI Natural Yellow 8 y 11, 150
CI Natural Yellow 2, 150
CI Oxidation Base 1, 75
CI Pigment Blue 15:6, 79
CI Pigment Blue 16, 78
CI Pigment Blue 24, 103
CI Pigment Brown 26, 108 CI
Pigment Green 1, 28
CI Pigment Green 10, 107
CI Pigment Green 12, 84
CI Pigment Green 7, 109
CI Pigment Lake 53, 107
CI Pigment Red 63, 205
CI Pigment Red 1, 103
CI Pigment Red 190, 109
CI Pigment Red 195, 66
CI Pigment Red 3, 103
CI Pigment Red 38, 107
CI Pigment Red 49, 107
CI Pigment Red 81, 82

- CI Pigment Violet 12, 60
- CI Pigment Violet 19, 108
- CI Pigment Violet 23, 108
- CI Pigment Violet 31, 108
- CI Pigment Violet 5, 111
- CI Pigment Yellow 115, 194
- CI Pigment Yellow 1, 106
- CI Solvent Black 5, 75
- CI Solvent Yellow 32, 76
- CI Solvente Blue 7, 74
- CI Sulphur Yellow 4, 85, 108
- CI Vat Black, 72
- CI Vat Black 25, 66
- CI Vat Blue 1, 174
- CI Vat Blue 20, 68
- CI Vat Blue 30, 67
- CI Vat Blue 4, 65
- CI Vat Blue 42, 85
- CI Vat Blue 5, 71
- CI VAT Brilliant Yellow 10, 54
- CI Vat Dye (70400), 36
- CI Vat Dye (66000), 64
- CI Vat Dye (68605), 55
- CI Vat Dye (70315), 67
- CI Vat Dye (73635), 72
- CI Vat Green 1, 61
- CI Vat Orange 15, 67
- CI Vat Orange 19, 69
- CI Vat Orange 9, 57, 66
- CI Vat Red 13, 66
- CI Vat Red 42, 64
- CI Vat Red 45, 72
- CI Vat Violet 10, 68
- CI Vat Violet 13, 55
- CI Vat Yellow 1, 28, 65 CI
- Vat Yellow 10, 55, 64 CI
- Vat Yellow 29, 68
- CI Vat Yellow 4, 69
- Cianidina, 141
- Cianinas, 35, 76
- Ciba Blue 2B, 71
- Ciba Scarlet G, 72
- CIE, 2
- Citranaxantina, 158
- Citrus Red, 182
- Citranaxantina, 158
- Citrus Red, 182
- Clorofilas, 168
 - conjugados de, 170
- Clorofilidas A y B, 169
- Coal-tar dyes, 34, 181, 185
- Coccus cactis*, 172
- Coccus illicis*, 172
- Coccus lacae*, 171
- Cochinilla, 138, 172
- Coefficiente de extinción, 16
- Color, 1
 - acromático, 2
 - directo, 186
 - predicción de, 21
 - primario, 186
 - puro, 188
 - medición de, 3
 - mezcla de, 5
- Coloración relativa, 2
- Colorantes azo, intermediarios de, 43
 - FDC, 180
 - seguros, 188
 - al hielo, 31, 41, 52
 - al Naftol AS, 52
 - al solvente, 117
 - alimentarios, 177
 - alimentarios, disposiciones legales, 178
 - alimentarios, estabilidad, 208
 - alimentarios, evaluación, 210
 - alimentarios, solubilidad, 207
 - alimentarios, terminología, 187
 - alimentarios, presentaciones, 200
 - a la grasa, 131
 - antraquinónicos, 54, 58
 - antraquinónicos dispersos, 59
 - antraquinónicos mordentados, 60
 - antraquinónicos VAT, 61
 - azinas, 73
 - azo, 38
 - azo, clasificación de, 44
 - azo mordentados, 49
 - azo premetaliados, 49
 - azoicos, 31, 52
 - bis-azo primarios, 45

- bis-azo secundarios, 45
 - categorías según CI, 37
 - clasificación tintórea, 27, 30
 - certificados, 179
 - certificados, metales en, 188
 - certificados permanentes, 181
 - certificados temporales, 181
 - CD, 180
 - de ajíes, 162
 - de azufre, 34, 84
 - de bencidina, 46
 - de fluoran, 188
 - de onoto, 161
 - directos, 30, 180
 - directos básicos, 30
 - directos post-tratados, 31
 - dispersos, 32
 - dispersos azo, 53
 - exceptuados de certificación, 181,198
 - Exd DC, 180
 - grupos auxiliares, 38
 - indigoides, 69
 - mordentados, 31
 - naturales, 138,
 - permitidos FDA, 195
 - poli-azoicos, 47
 - reactivos, 32, 85, 130
 - sobre la fibra, 31
 - subsidiarios, 181, 212, 215
 - sustantivos, 30
 - transferidos, 32
 - VAT, 28, 33
 - Colores (tintes) primarios, 5, 12
 - complementarios, 12
 - de pulpa, 116
 - Colorimetría, 2
 - Commelina communis*, 149
 - Componente diazo, 43
 - Compuesto leuco, 33
 - Conversión interna, 18, 21
 - Criptoxantina, 162
 - Crisazinas, 59
 - Cristal Violeta, 36, 80
 - Crocetina, 164
 - Crocina, 164
 - Crocus sativus*, 163
 - Croma, 2, 4
 - Cromenoles, 142
 - Cromóforo, 21
 - Cruce intersistema, 18, 21
 - Crysalina, 83
 - CSA, 13
 - Curcuma longa*, 176
 - Curcumina, 176
- D**
- DAADBSA, 213
 - Daemenorops propinguns*, 149
 - DC Blue N°2 Lake, 182
 - DC Blue N°6, 9
 - DC Blue N°1 Lake, 182
 - DC Green N°5, 192
 - DC Green N°6, 192
 - DC Green N°8, 193
 - DC Red N°17, 191
 - DC Red N°27, 188
 - DC Red N°36, 188
 - DC Red N°7, 188
 - DC Red N°19, 191
 - DC Red N°3, 182, 185
 - DC Red N°34, 205
 - DC Violet N°2, 192
 - DC Yellow N°10, 193,
 - DC Yellow N°11, 193
 - DC Yellow N°10, 192
 - Delfinidina, 141,
 - Denier, 120
 - Developing Dyes, 52
 - Diámetro del ovillo, 119
 - Dibenzoantronas, 62
 - Dibenzopirenoquinonas, 62
 - 6,6'-Dibromoindigo, 173

- Diels-Alder, 55
Diluyente 187
DMMA, 213
Dispersión, 6
DONS, 213
Dracohordina, 1 50
Dracorrubina, 150
Dry toner pigments, 109
- E**
- EEC, 183
Efecto *barre*, 53
Enocianinas, 149
Eosina, 82, 116
Eritrosina, 82, 179, 188
Escarlata Tioíndigo R, 72
Esmeraldina, 75
Espectro electromagnético, 11
Estado singlete, 13
Estado triplete, 13
Estados energéticos, 10
Éster etílico ác. β Apo-8'-carotenoico, 158
Estilbenos, 88
Estímulo, 1
Ext DC Amarillo N°1, 183
Ext DC Verde N°1, 183
Ext DC Yellow N°7, 193,
Ext DC Violet N°2, 192
- F**
- FAO, 183
Fast Color Salts, 52
FDA, 28, 179
FDC Blue N°1, 81, 182, 185
FDC Blue N°2, 71, 182,
FDC Green N°3 Lake, 182
FDC Green N°3, 81
FDC Red N°40, 188
FDC Red N°3 Lake, 182, 188
FDC Red N°40 Lake, 182
FDC Rojo N°4, 182
FDC Yellow N°3, 205
FDC Yellow N°5 Lake, 182
FDC Yellow N°5, 182
FDC Yellow N°6 Lake, 182
FDC Yellow N°6, 182
Feofitinas, 169
Feoforbidas, 169
FIAT, 28
Fibras artificiales, 120
 auxiliares, 123
 celulósicas, 121
 de semilla, 121
 de líber, 121
 naturales, 118, 120
 roteínicas, 122
 químicas, 120
 sintéticas, 118, 120, 124
 textiles, 118
 textiles, clasificación, 120
 textiles, tenacidad, 120
 estampado por descarga, 136
 estampado directo, 136
 estampado por reserva, 137
 impresión por bloques, 135
 impresión por rociado, 137
 impresión por rodillos, 135
 impresión por sublimación, 136
 métodos de coloración, 112
 teñido de, 125
Fibroína, 123
Fick, ley de, 126
Fitol, 169
Flavantrona, 29, 63, 65
Flavonoides, 141
Flavopurpurina, 61
Floxina B, 188
Fluoresceína, 82, 190
Fluorescencia, 6, 18
Fluorescent Brightener, 121,
Fosforescencia, 18, 21
Fotoquímica y color, 10
Franck-Condon, principio de, 12
Friedel-Craft, 55, 92, 97

Ftalocianina Verde G, 109
Ftalocianinas, 78
Ftaloidinas, 60
Funciones de onda del butadieno, 16
Fuscina, 80, 116, 178
FWA, 100

G

Galoflavina, 150
Gelación, 119
Gluconato ferroso, 200
Grupo aislante (bloqueador), 36, 44, 47
 reactivo, 32, 86, 93, 129
Guanina, 140, 174

H

Helio Fast Rubine 4BL, 111
Hemateína, 151
Hematoxilina, 151
Hematoxylum campechianum, 151
Hidrocarburos alternantes, 22
HOMO, 14
Helindon 3GN-LMB, 64

I

ICI, 2
Idantreno Naranja 3G, 67
 Oliva T, 66
 Rubina R DLB, 66
Indantrona, 63, 65
Indicano, 173
Índice de bixina, 161
Índigo, 70, 192
 Carmin, 192
 White, 71
Indigoides, 173
Indigoifera Sumatra, 70
Indigoifera tinctoria, 173
Indigosoles, 33, 71
Indigotina, 71, 173

Indirubina, 70, 173
Indoxilo, 70, 173
Indulina Soluble, 74
Indulinas, 74
Ingrain, 79, I
Interacción luz-objeto, 6
Intermediarios, 91

Isatina, 70
Isatis tinctoria, 70
ISCC-NBS, 5
Isotiazolantrona, 63
Isoviolantrona, 69

J

Jablonski, diagrama de, 18

L

Lacas, 31, 112, 129, 180, 187, 203, 214
Laca Amarilla, 193
 Escarlata 2R, 107
Licopeno, 152
Línteres, 121
Lissapol, 131
Lithol Rubine B, 188
Litopon, 102
Luminosidad, 1
LUMO, 14
Lumiflavina, 175
Luteína, 166
Luteolina, 150

M

Maclura pomifera, 150
Magenta, 116, 178
Malva, 73, 178
Malvidina, 141
Marrón Chocolate, 198
 Helindon 3GN-LMB, 64
 Perileno, 108
 Resorcina, 48
 Supramina GR, 84

- Matiz, 1, 4
Mauvina, 178
Mercerización, 133
Metamerismo, 9
Método colorimétrico, 3
 de balance, 8
 de dilución, 7
 de duplicación, 7
 fotométrico, 3
Mezclas aditivas, 5
 sustractivas, 5
Michler cetona, 80
Monastral Fast Blue B, 78
Monastral Fast Blue G, 78
Morina, 150
Multiplicidad, 13
Munjestina, 171
Munsell, 4
Murex brandaris, 173
- N**
- Naftol AS, 31, 53
 AS-D, 53
 AS-G, 53
 AsOL, 53
 As-SB, 53
Naranja B, 197
 Benzo Fijo Ws, 46, 49
 Brillante Indantreno GK, 69
 Directo 18, 46
 I, 179
 II, 44
 Irgalan 2RL, 48
Natural Red, 171
 Red 1, 150
Negro anilina, 75
 Diamante PV, 51
 PN, 198
 Tinta Indantreno, 72
Nigralina, 75
Norbixina, 152, 161
Núcleo de Fluorán, 83
- O**
- O-glicósidos, 14
Ocre, 102
OMS, 183
Orange B, 182
Orange Disperse, 54
Orbitales moleculares, 14
 moleculares de C=O, 15
Ovillo estadístico, 119
Oxazinas, 73
- P**
- Par metamérico, 9
Pelargonidina, 11
Peonidina, 141,
Perkin, William, 73
Pernigranilina, 75
Petunidina, 141
Pigment Blue 60, 65
 Green 1, 28
Pigmentos, 34, 100
 dispersos, 112
 inorgánicos, 101
 orgánicos, 103
 propiedades de, 104
Piranina Concentrada, 193
Pirantrona, 57, 62, 66
Pirazoloantrona, 63
Pirenoquinonas, 62
Pirimidinantrona, 63
PMO, 22
Poder tintóreo, 103, 161, 180, 204, 215,
Ponceau 3R, 179
 R, 107,
 SX, 183
 4R, 197
Porfirinas, 140
Proceso after-chroming, 50
 Blair, 169
 Chrome-bottom, 50
 de flushing, 113
 HTSH, 169
 Metachrome, 50

Pseudobase, 142
Pseudopurpuroxantina, 171
Púrpura de Alizurool SS, 192
 de Tiro, de Bisancio, de los Ancianos,
 Real, 173
 de anilia, 178
Purpurina, 61, 171
Pururoxantina, 171

Q

Quercitrina, 150
Quinacridona QA, 108
Quinizarina, 60
Quinonas, 140, 170

R

Rapid Fast Dyes, 52
Rapidogen Dyes, 52
Reflectancia, 3
Reflexión, 6
Reglas de selección, 17
Reseda luteola, 150
Riboflavina, 175
Rodaminas, 110
Rodamina 6G, 82, 111
Rodamina B, 110, 188
Rojo 2G, 183
 Burdeos, 205
 Cítrico, 197
 Congo, 46
 de Alizarina, 54
 Erionilo B, 48
 Fanal, 110
 Fijo Palatino BEN, 52
 Flamingo, 188
 Helindon LMB, 72
 Indandreno RK, 68
 Laca C, 107

Lithol, 103, 106
Indantreno 5GK, 64
Para, 103, 106
Pirazolona, 107
Toluidina, 103
Volcan Fijo B, 107,
Rubia tinctorum, 54
Rubiadina, 171
Rubinol Alizarina 5G, 59

S

Safraninas, 73
Safranina T, 27, 74
Sal de Schaeffer, 43, 93, 213
 de Bunte, 88
 de flavilio, 141, 143
Sandmeyer reacción de, 70
Sangrado, 105
Saturación, 2
Sedas artificiales, 122
Sericina, 123
Serigrafía, 135
Shikonina, 170
Solidez, 105
Solidógenos, 31
soluciones generatices, 201
Sudan I, 179
Sudan III, 191
Sustancias colorantes, clasificación, 26
Sustantividad, 21
Sustrato acoplante, 43

T

Tartrazina, 39, 197
Témperas, 116
Tiazinas, 73
Tinte, 1, 4

Tintura por agotamiento, 134
Tioflavina T, 111
Transiciones permitidas, 17
Transiciones prohibidas, 17
Tricromaticidad, 1
Turmerico, 176

U

Ultramarinos, 103, 174
Urea-Ácido J, 94

V

Valor (value), 4
Variables acromáticas, 1
Variables cromáticas, 1
Vateado, 33
Verde Alizarina-Cianina, 92
 Benzo Oscuro B, 44
 Claro SF, 179
 Fijo FCF, 81
 Lana S, 81, 197
 Malaquita, 36, 103, 111, 178
 Naftol B, 84
 Quinizarina SS, 192
 Sólido, 197
Verdigris, 103
Violantrons, 62, 68
Violaxantina, 163
Violeta Antralan 3B, 59

de Tokio, 170
Dibenzoantrona, 109
Indranteo FFBN, 55
Irgalan, 52
Viridian, 103
Visión fotópica, 1

X

Xantofilas, 151, 166

Z

Zaxantina, 166
Zona de fusión, 119

(*simbol*)

α - Caroteno, 159
 β -Apo-8'-carotenal, 159
 β -Caroteno, 9, 152, 159
 γ -Caroteno, 152, 159
 β -criptoxantina, 163