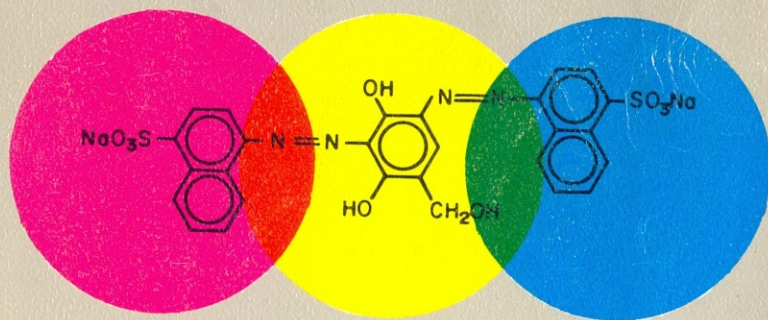


INTRODUCCION a la QUIMICA

de los

COLORANTES



Deanna Marcano

Editorial Reverté Venezolana, S.A.

INTRODUCCION a la QUIMICA

de los

COLORANTES

Deanna Marcano

© DEANNA MARCANO, 1990.

© EDITORIAL REVERTE VENEZOLANA, S.A.

Peligro a Pele el Ojo, Edif. Torre Carabobo, Local 2.

Teléfonos: 572.44.68 - 572.66.70

Fax: 572.25.98.

La Candelaria - Caracas.

ISBN: 980-294-038-0

Reservados todos los derechos. Ninguna parte del material cubierto por este título de propiedad literaria puede ser reproducida, almacenada en un sistema de informática o transmitida de cualquier forma o por cualquier medio electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros métodos sin el previo y expreso permiso por escrito del editor.

IMPRESO EN VENEZUELA POR:
EDITORIAL TORINO - CARACAS

*El autor expresa su reconocimiento especial a **Industrias Lavital, C.A.** por el patrocinio de la presente obra.*

Índice Analítico

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.	4
1.2.3.	Interacción luz-objeto.	5
1.2.4.	Análisis colorimétrico.	6
1.2.5.	Metamerismo.	8
1.3.	Fotoquímica y color.	8
1.3.1.	Estados energéticos.	8
1.3.2.	Predicción del color de moléculas orgánicas.	18
1.3.3.	Del solvente y del medio.	22

Capítulo 2. Constitución química de los colorantes.

2.1.	Sustancias colorantes. Clasificación.	23
2.2.	Clasificación Tintórea.	26
2.2.1.	Colorantes directos.	26
2.2.2.	Colorantes dispersos.	27
2.2.3.	Colorantes transferidos.	28
2.2.4.	Colorantes reactivos.	28
2.2.5.	Colorantes VAT.	28
2.2.6.	Colorantes de azufre.	29
2.2.7.	Colorantes de pigmentación.	29
2.2.8.	Abrilantadores y fluorescentes.	30

2.3.	Constitución química de los colorantes.	30
2.4.	Colorantes azo.	33
2.4.1.	Clasificación de los colorantes azo.	38
2.4.2.	Complejos metálicos de colorantes azo.	44
2.4.3.	Colorantes azoicos.	47
2.4.4.	Colorantes dispersos azo.	48
2.5.	Colorantes antraquinónicos.	48
2.5.1.	Colorantes antraquinónicos ácidos.	53
2.5.2.	Colorantes antraquinónicos dispersos.	53
2.5.3.	Colorantes antraquinónicos mordentados.	55
2.5.4.	Colorantes antraquinónicos VAT.	56
2.5.4.1.	Acilaminoantraquinonas.	58
2.5.4.2.	Indantronas.	59
2.5.4.3.	Otras antraquinonas heterocíclicas.	61
2.5.4.4.	Antraquinonas carbocíclicas.	63
2.6.	Colorantes Indigoides.	64
2.7.	Colorantes azinas.	66
2.8.	Azometinas.	69
2.9.	Cianinas.	69
2.10.	Ftalocianinas.	71
2.11.	Arilmetanos y relacionados.	72
2.12.	Derivados nitro y nitroso de los fenoles.	74
2.13.	Colorantes de azufre.	75
2.14.	Colorantes reactivos.	77
2.15.	Estilbenos.	79
2.16.	Síntesis de colorantes y sustancias intermedias.	80
2.16.1	Equipos.	88

Capítulo 3. Pigmentos.

3.1.	Pigmentos.	89
3.2.	Pigmentos orgánicos.	91
3.2.1.	Propiedades.	92
3.2.2.	Terminología.	93
3.3.	Lacas.	96
3.4.	Opacidad.	98
3.5.	Pigmentos dispersos.	98
3.6.	Colores de pulpa. (Témperas).	101
3.7.	Colorantes al solvente	102

Capítulo 4. Aplicación de colorantes a textiles.

4.1.	Fibras textiles.	103
4.2.	Clasificación de las fibras textiles.	105
4.2.1.	Fibras celulósicas.	106
4.2.2.	Fibras proteínicas.	107
4.2.3.	Fibras auxiliares.	108
4.2.4.	Fibras sintéticas.	108
4.3.	Teñido de las fibras.	108
4.4.	Métodos de coloración de las fibras textiles.	114
4.4.1.	Estilos de estampado.	118

Capítulo 5. Colorantes naturales.

5.1.	Colorantes naturales.	119
5.2.	Antocianinas.	121
5.2.1.	Estabilidad del color.	124
5.2.2.	Análisis de antocianinas.	126
5.2.3.	Fuentes de antocianinas.	128
5.2.4.	Compuestos relacionados.	129
5.3.	Carotenoides.	131
5.3.1.	Aislamiento y purificación.	132
5.3.2.	Cuantificación de los carotenoides.	134
5.3.3.	Fuentes naturales y productos sintéticos.	136
5.3.4.	β -Caroteno.	137
5.3.5.	β -Apo-8'-carotenal.	138
5.3.6.	Cantaxantina.	138
5.3.7.	Colorantes de onoto.	139
5.3.8.	Colorantes de ajíes.	140
5.3.9.	Azafrán.	141
5.3.10.	Actividad vitamínica de los carotenoides.	142
5.3.11.	Carotenoides para la nutrición animal.	143
5.4.	Betalainas.	144
5.5.	Clorofilas.	145
5.6.	Quinonas.	147
5.6.1.	Antraquinonas de origen vegetal.	147
5.6.2.	Antraquinonas de origen animal.	148
5.7.	Indigoides	149
5.8.	Otros colorantes naturales.	150
5.8.1.	Caramelo.	150

5.8.2.	Guanina.	150
5.8.3.	Riboflavina.	151
5.8.4.	Turmerico.	151

Capítulo 6. Colorantes alimentarios.

6.1.	Introducción.	153
6.2.	Disposiciones legales.	154
6.2.1.	Terminología.	160
6.2.2.	Especificaciones de los colorantes certificados.	162
6.3.	Naturaleza química y nomenclatura.	164
6.4.	Presentaciones comerciales y sus usos.	173
6.5.	Propiedades de los aditivos de color.	177
6.6.	Evaluación de los colorantes.	181
6.6.1.	Determinación del poder tintóreo.	185
Referencias generales		187
Colorantes en el texto ordenados de acuerdo al CI		189
Indice General		197

Prólogo

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 FLAT 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 "por que 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.

*Deanna Marcano
Caracas, 1989*

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 así con dos tipos de receptores: a) 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) 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 “fóvea”, ligeramente desviada del punto ciego que conecta la retina con el nervio óptico. En la zona fóvea 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 puedan 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 ya que, mide la diferencia entre neutros y tintes y debido a 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 principios del siglo 19) 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 ICI (International Commission for Illumination) en su sistema de coordenadas tricromáticas, requiere que la muestra esté iluminada por un iluminante estandar, sea observado por un observador estandar y bajo las condiciones de observación 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 pues deben aplicarse sólo a materiales similares por lo que estos sistemas no son del todo equivalentes.

1.2. COLORIMETRIA

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, pero 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 estandar”.

El diagrama de cromaticidad es la representación gráfica de la colorimetría básica y se obtiene graficando las coordenadas de cromaticidad los 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 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 tiene el factor “observador estandar”.

En el primer método (fotométrico) se desarrollaron dos técnicas básicas; una implica un equipo que contiene un sistema iluminante-filtro-fotocelda, que simula las condiciones estandar 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). Otra técnica empleada en este método 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 y otros factores intrínsecos 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 un serie de precauciones para cada caso.

En el segundo método (colorimétrico) la ventaja principal es la simplicidad aparente, pero sólo pueden compararse materiales similares (no puede por ejemplo, compararse materiales transparentes con superficies opacas), está limitado a la subjetividad del observador y al deterioro de los patrones, entre otras cosas.

En los medios transparentes el color varía si se observa a través de distintas combinaciones de filtros (bajo un mismo iluminante). Se pueden emplear vidrios coloreados como modelos, 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-ambar de aceites y barnices. Estas escalas no son intercambiables.

Para pigmentos o superficies opacas coloreadas el sistema Munsell 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..., es una variable cromática. 2. Valor (VALUE): blanco, gris, negro, es una variable acromática y sus valores van desde 0 para el negro hasta 10 para el blanco y nos informa de cuanta energía lumínica llega al ojo. 3. Croma (CHROMA) mide la intensidad o concentración del color: ej. "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".

El sistema Munsell es una colección de una 150 muestras en el MUNSSELL BOOK OF COLOR.

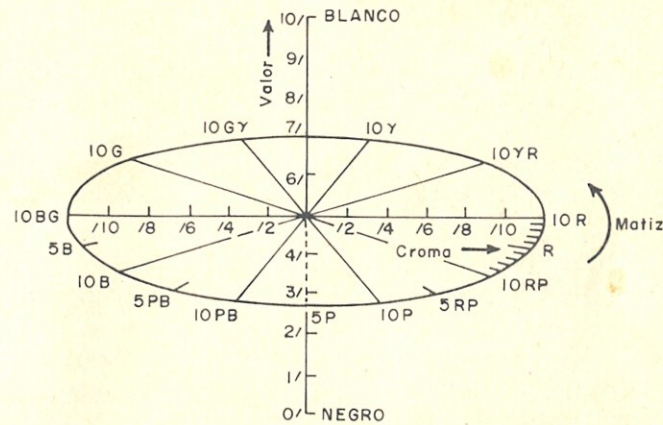


Fig. 1. Sistema de coordenadas de Munsell. R = rojo, Y = amarillo, G = verde, B = azul, P = púrpura.

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, además del negro, gris y blanco, el nivel 2, con tres dígitos, que añade tintes intermedios, 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); el 160-bluish-green = bG es un verde-azulado, pero el 169-greenish-blue = gB es un azul-verdoso, en el nivel 2 del lenguaje, etc.

Existen otros sistemas más sencillos y menos visualmente espaciados (OSA, Natural Color System, Ostwald, Commercial Colorant-Based, Single Number Color Scale).

Hay casi una infinidad de nombres comunes para designar colores y en general son escogidos por la empresa que fabrica el color y asignados por razones principalmente comerciales. Por ejemplo, la Textil Color Card Association of the U.S., 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 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 o traslucencia y ocurre en sólidos o en líquidos densos iluminados, en la cual no hay cambios en la longitud de onda de la luz incidente.

De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, en sistemas transparentes la transmitancia (proporcional al inverso de la absorbancia) depende de la absortividad, 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 = absortividad, b = longitud, c = concentración.

El matiz, cromía 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 = " " absorción s = coeficiente de absorción
 S = " " dispersión (scattering) k = " " dispersión

En estos casos la distancia recorrida por la luz (espesor) no es importante porque los

objetos son opacos.

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, es el caso de tintas y pinturas, se usan colorantes dispersos como son 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 y se usa particularmente en trabajos de rutina. La muestra original puede ser un sólido, un líquido o un gas, y algunas veces es necesario hacer algún trabajo previo para separar el principio responsable del color de otras sustancias que también pueden ser parcialmente responsables del color de la muestra. A veces la sustancia que queremos cuantificar es incolora y en este caso es frecuente el empleo de reactivos que producen coloraciones específicas las cuales se usan para calcular la concentración del compuesto que queremos analizar.

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 pigmentante 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 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, 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 o 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 ellos).

Una solución que contiene dos colorantes 1 y 2 presentará los máximos de absorción correspondientes a cada uno de ellos, así que

$$A_{1x} = \frac{X \cdot A_1}{C_1} + \frac{Y \cdot a_2}{C_2} \quad A_{2y} = \frac{X \cdot a_1}{C_1} + \frac{Y \cdot A_2}{C_2}$$

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 A_1 (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 de 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, 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 que un objeto opaco tiene un matiz diferente que uno transparente, teñido con el mismo colorante 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 observador) los colores serán distintos y se destruye el metamerismo. Este efecto es tremendamente importante en la coloración industrial donde el tono debe ser preservado en los diferentes lotes.

1.3. FOTOQUIMICA Y COLOR.

1.3.1. Estados energéticos.

Un cuerpo, partícula o molécula, está formados 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 $E_1 - E_2, E_1 - E_3, \dots$, es decir las energías asociadas con las posibles transiciones a los diferentes estados excitados.

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

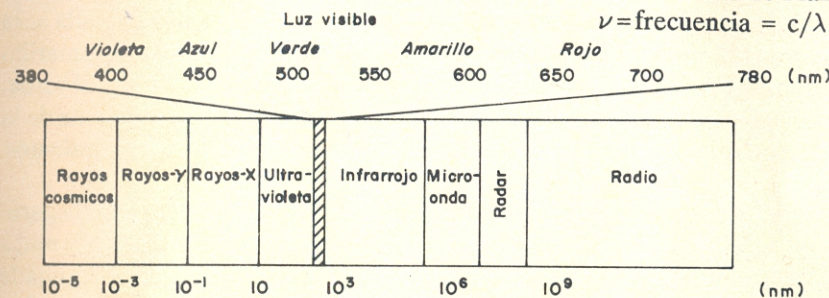


Fig. 2. Espectro electromagnético.

La región visible donde ocurre la percepción del color, tiene un rango muy pequeño de 400 a 800 nm (10⁻⁹m) y se "verán" aquellas radiaciones correspondientes a las longitudes de onda no absorbidas por la muestra coloreada y ello define el tono, tinte o matiz, como se tipifica en la tabla 1. De esta manera a cada radiación visible le corresponde una radiación complementaria absorbida.

Tabla 1. Longitud de onda vs tinte

nm	absorbe	tinte visible
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

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.

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 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 del subnivel energético "A" del estado fundamental al subnivel energético "A" de un estado excitado sino a cualquier otro. Esto es lo que se conoce como principio de Franck-Condon, el cual ilustra como 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 regresar al subnivel 1 del primer estado excitado y de allí al cuarto subnivel del estado

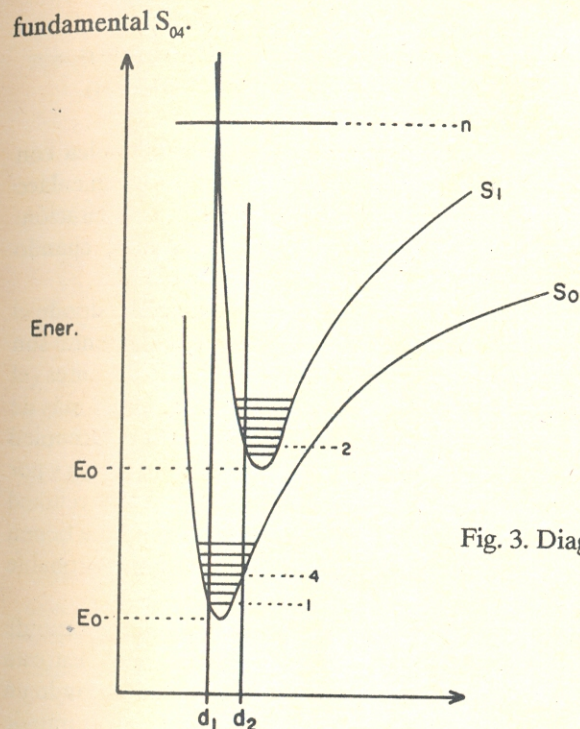
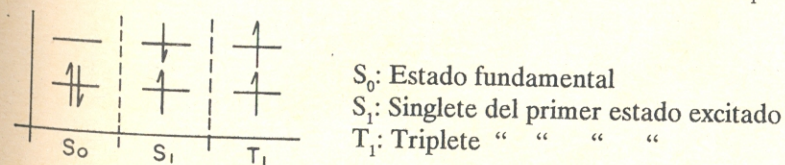


Fig. 3. Diagrama de energía de Franck-Condon

Si asumimos un enlace sencillo en el estado fundamental la excitación puede conducir al estado de "singlete" o al de "triplete". En el primero sólo se promueve un electrón del enlace sin cambio de su spin y por tanto el momento magnético es cero porque no hay cambio neto de spin, la molécula no se orientará de ninguna manera particular si se somete a un campo magnético externo. En el estado de triplete el electrón promovido cambia de spin y habrán tres posibles momentos magnéticos: $+h/2\pi$ y $-h/2\pi$ (cuando el eje del spin es paralelo al campo magnético externo) y 0 (cuando el eje del spin 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 spin ($s = \pm 1/2$ de todos los electrones de la especie. Si los electrones que forman el enlace están apareados como en los estados fundamental y singlete, $S = 1$; para el triplete, donde los espines son paralelos $S = 3$ y en el caso de un radical donde hay un solo electrón $S = 2$.

$$\begin{aligned}
 S_S &= 2(+1/2-1/2)+1 = 1 \quad (\text{multiplicidad del singlete}) \\
 S_T &= 2(+1/2+1/2)+1 = 3 \quad (\text{ " " " triplete}) \\
 S_R &= 2(+1/2)+1 = 2 \quad (\text{ " " " radical})
 \end{aligned}$$

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 spin. 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 (High Occupied Molecular Orbital); correspondientemente el orbital antienlazante de menor energía y por tanto más próximo en energía al HOMO, se denomina LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital). 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 → 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 conformando un enlace pi (π) y dos pares de electrones que no forman enlace pertenecientes al átomo de oxígeno (electrones no enlazantes). El contenido energético relativo de estas funciones de onda (considérese los electrones en la dualidad partícula-onda) se ilustra en la figura de la cual podremos generalizar que los orbitales moleculares menos energéticos en el estado fundamental son los σ , le siguen los π y los no enlazantes "n". En el primer estado

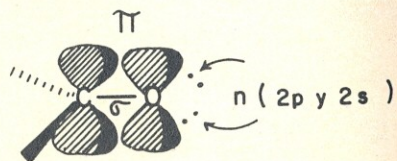
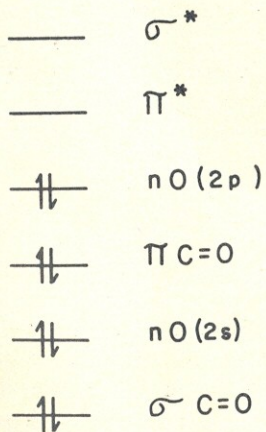


Fig. 4. Orbitales moleculares del grupo carbonilo : C=O

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 de 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 69 nm 300

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 Ψ 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 solo 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 (ver diagrama). 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.

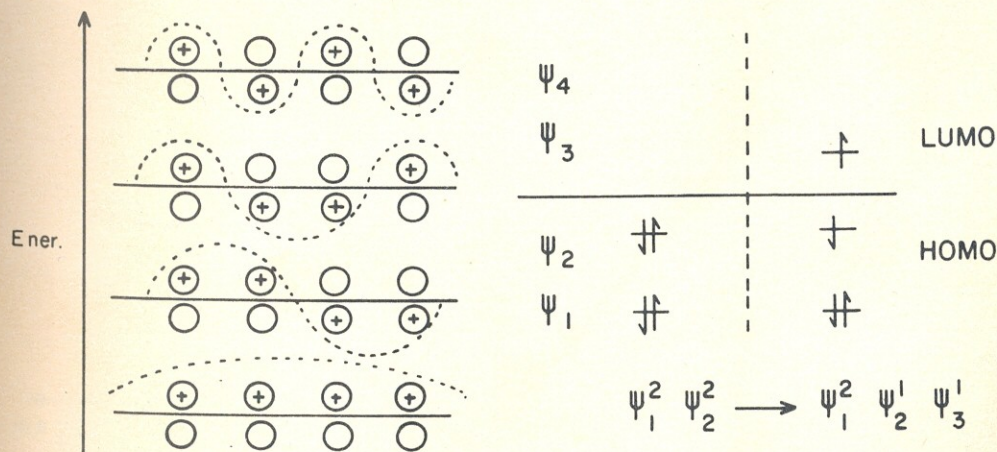


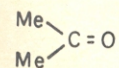
Fig. 5. Funciones de onda del butadieno: $H_2C=CH-CH=CH_2$.

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 $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ 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 y la luz es polarizada en todas las direcciones 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 ψ 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 280nm y a 265nm 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 $\pi \rightarrow \pi^*$.



gas $\lambda_{\text{max.}} n \rightarrow \pi^*$: 280 nm
 agua $\lambda_{\text{max.}} n \rightarrow \pi^*$: 265 nm

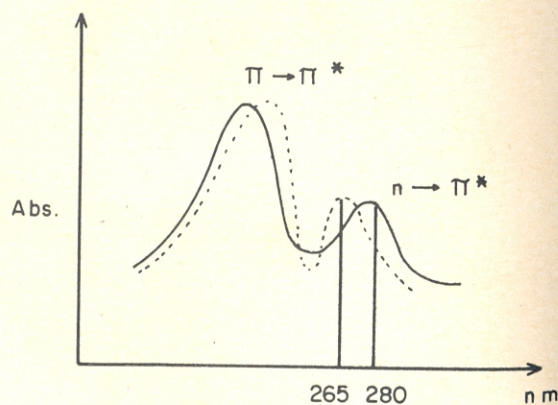


Fig. 6. Cambios energéticos asociados con las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en diferentes medios.

Para promover electrones de estados fundamentales a excitados existen las llamadas "reglas de selección" que pueden resumirse como:

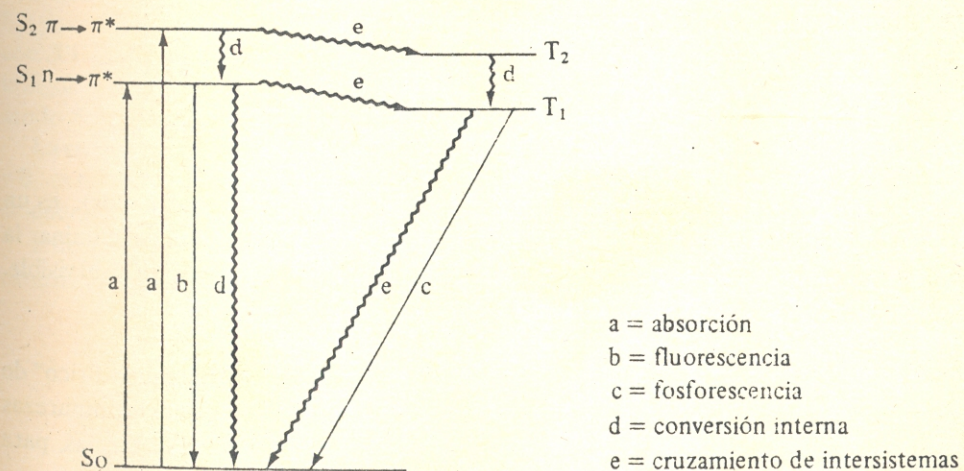
1. Son permitidas sólo aquellas transiciones donde se preserva la multiplicidad, ej. $S_1 \rightarrow S_2$; $T_1 \rightarrow T_2$.
2. Son permitidas sólo aquellas transiciones que preservan la hibridación, es decir que preservan la forma y orientación del orbital, ej. $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi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

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.

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 (interpretéase 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 ($\text{C}=\text{O}$) 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 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: estado de singlete) ésta 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.

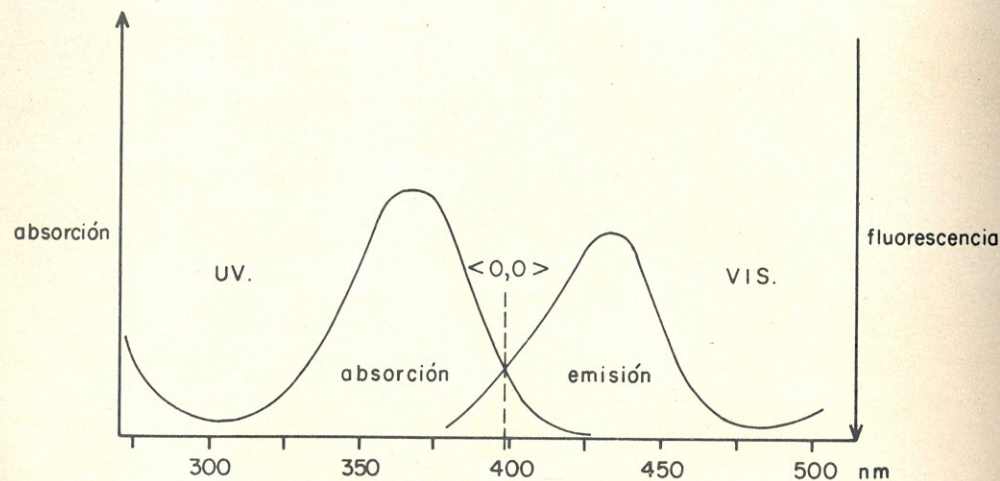


a = absorción
 b = fluorescencia
 c = fosforescencia
 d = conversión interna
 e = cruzamiento de intersistemas

Fig. 7. Diagrama de Jablonski.

En la emisión hay dos tipos de transiciones, si se considera la multiplicidad, "conversión interna" la mantiene y "cruce intersistema" la cambia.

En la conversión interna una molécula electrónicamente excitada ($S_0 \rightarrow S_1$), pasa a un estado excitado menor o al fundamental vibracionalmente excitado ($S_1, n \rightarrow S_0, n$). 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 (ver figura).



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 (el blanqueo químico consiste en oxidaciones o reducciones de impurezas coloreadas con la formación de productos incoloros), en el cual se añaden sustancias, para hacer que la coloración del material sea invisible al ojo.

Los procesos de blanqueo físico son el del "azulado" por ejemplo de tejidos, papeles, azúcar, etc, y el del "abrillantamiento". 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, llamados también blanqueadores fluorescentes o abrillantadores ópticos, 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 azuleo se basa en quitar parte de la luz correspondiente a la longitud de onda del amarillo.

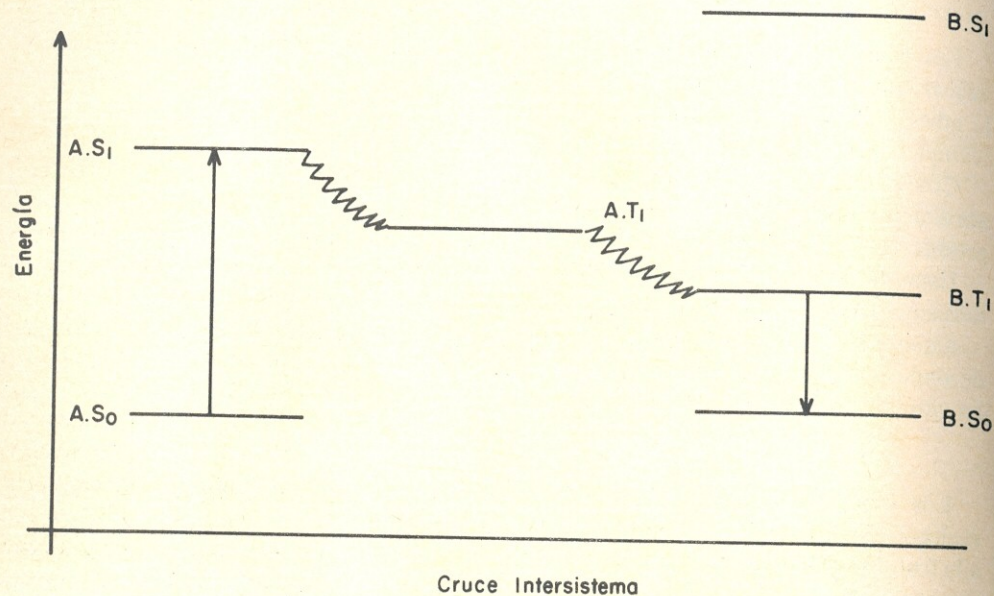
Los cruces intersistemas son transiciones prohibidas porque suceden con cambio de multiplicidad (inversión del spin) como en el caso de $T_1 \rightarrow S_0$. El último caso corresponde a la fosforescencia, para este proceso lento el tiempo de vida es grande 10 a 10^{-3} segundos (menos moléculas se 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 intersistemas 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 dos moléculas A y B, la primera con un bajo S_1 y la segunda con alto S_1 (y por tanto difícilmente excitable), donde 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 al 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 T_1 .

La transferencia de energía ocurre durante las colisiones de los estados de triplete de A y B, es necesario una distancia mínima de unos 10 \AA entre las especies y de 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 auxóchromo" 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: nitroso: $-N=O$, nitro: $-N=O$, tiocarbonilo: $-C=S$, carbonilo: $-C=O$

azo: $-N=N-$, azoxi: $-N=N \rightarrow O$, ciano: $-C \equiv N$, imino $-C=N$, etinilo $-C \equiv C$

Auxóchromos: hidroxilo: $-OH$, metilamino: $-NHMe$, dimetilamino: $-NMe_2$,
alcoxi: $-OR$, halógenos: Cl, Br, I .

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

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" 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 comportamiento es más difícil de explicar y esto dió 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 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 orbital molecular perturbado), estimar la energía absorbida para pasar del estado fundamental π al primer estado excitado π^* de un determinado sistema aromático que contiene cromóforos y auxóchromos y de allí la longitud de onda de la transición y el color, recordando que:

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

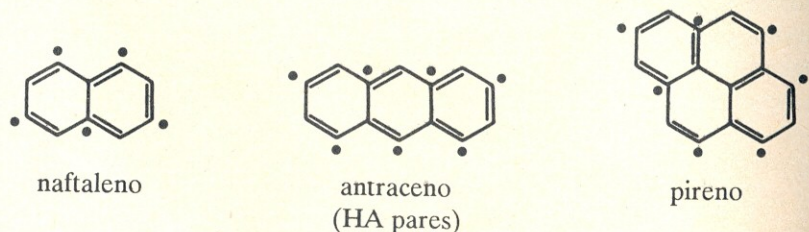
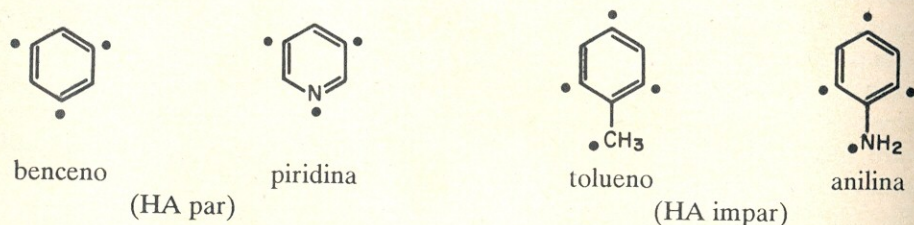
siendo π correspondiente al HOMO y π^* al LUMO.

Los valores calculados por este método son próximos pero no necesariamente coincidentes:

compuesto	λ obs. *	λ calc. (en nm)
naftaleno	275	262
pireno	364	364
antraceno	375	368

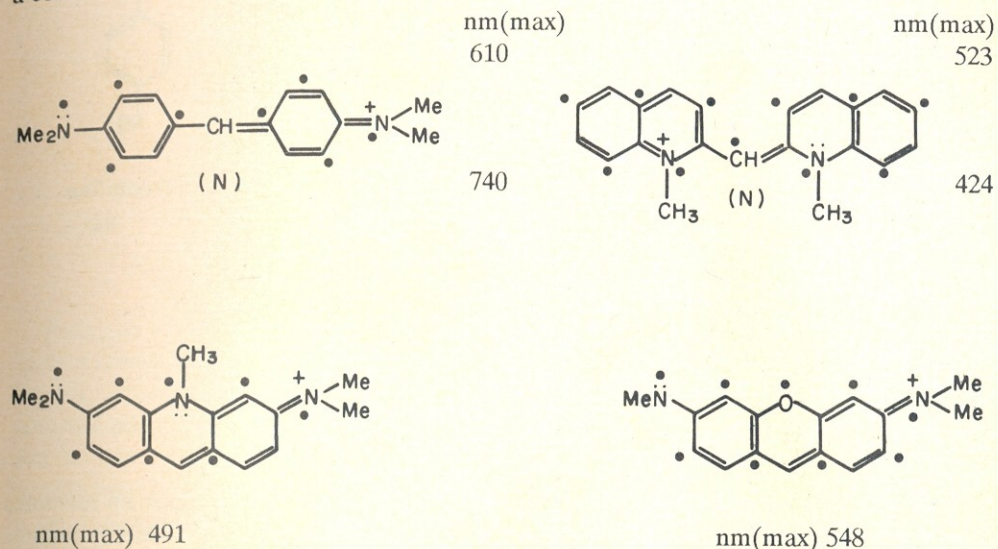
La teoría de HA puede ser extendida a estructuras con heteroátomos, por ejemplo la piridina. En estos casos existen orbitales n , no enlazante por lo cual la transición menos energética será $n \rightarrow \pi^*$, además de la $\pi \rightarrow \pi^*$. El heteroátomo disminuye la energía del sistema tanto en el estado fundamental como en el primer 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, la banda $n \rightarrow \pi^*$ de la piridina coincide con la banda de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ para esta molécula.)

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 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:

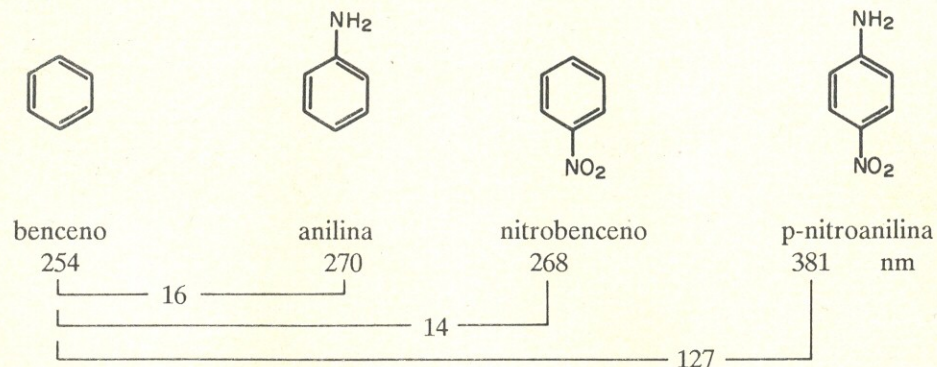


(los metilos sobre el nitrógeno no se cuentan a efectos de HA porque no están en conjugación con los dobles enlaces)

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 consideran como tales y caen dentro del grupo de los auxómeros.

Predecir *a priori* cual será la longitud de onda asociada con un sistema conjugado con cromóforos y auxómeros 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 si es disuelto 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 menores 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 con el solvente mismo u 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, 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. CLASIFICACION.

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 preparados alimentarios se emplean colorantes generalmente orgánicos. Dependiendo del criterio que se maneja para su agrupación, existen varias clasificaciones de materiales cromogénicos. Sin carácter excluyente pueden considerarse:

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 diferenciarán 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 usuarios 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 cromóforo. Por ejemplo CI Acid Yellow 3 es un colorante "ácido" (ver más adelante) amarillo de tonalidad 3. El CI presenta además para cada colorante un número de cinco dígitos. El número CI informa sobre la constitución química del cromóforo principal y están agrupados de acuerdo a ella en el Volumen 4. 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.

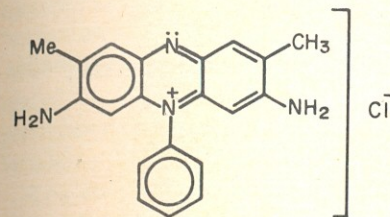
Los nombres comerciales están constituidos en general, de tres partes: la marca que usa el fabricante, y que informa sobre la empresa que lo fabrica y la clase según su uso, le sigue el color y después una serie de letras y números que conforman (o indican) el código de la empresa manufacturera para 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 indica "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.

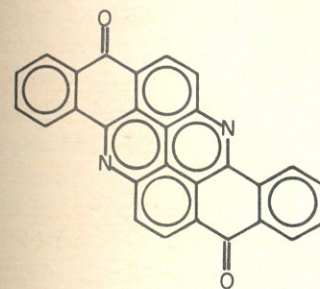
Por ejemplo, el colorante rojo Safranina T, conocida también como Safranina Y, fabricada por Dupon y por Sandoz, tiene el número CAS 447-73-6 y en el CI se conoce como Basic Red 2, y su número CI es 50240.

Un pigmento (formado por un colorante y una base o portador) y un colorante pueden tener el mismo compuesto cromogénico, esta doble función se tipifica con el mismo número CI pero con diferente nombre, 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 y el pigmento sí). Los números de CI (y por ende los CAS) son también diferentes para colorantes con diferente 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, CI Basic Green 1) y su pigmento: Pigmento Verde 1 (Pigment Green 1) y con la Flavantrona (CI Vat Yellow 1) y su sal soluble (Vat Yellow 1 sol.).

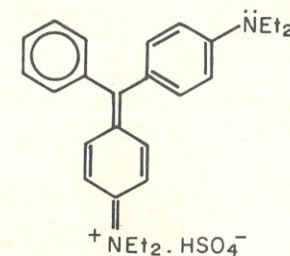
nombre CI	número CAS	número CI
Pigment Green 1	1325-75-3	42040:1
Basic Green 1	633-03-4	42040
Vat Yellow 1	475-71-8	70600
Vat Yellow 1 sol.	6487-09-8	70601



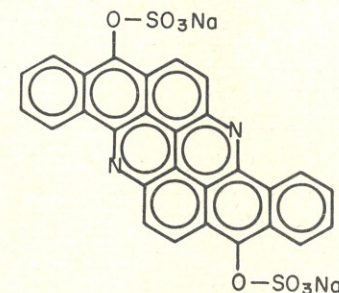
Safranina T
(CI Basic Red 2, 50240)



Flavantrona
(CI Vat Yellow 1)



Verde Brillante
(CI Basic Green 1)
CI Pigment Green 1 es la sal del ácido
fosfotungstomolibdico.



Flavantrona
(CI Vat Yellow 1 sol.)

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

Análogos al sistema CI se tienen los reportes BIOS (British Intelligence Objectives Subcommittee) y FIAT (Field Information Agency Technical, de los Estados Unidos) que también presentan información sobre colorantes finales e intermediarios y de las técnicas de preparación. La oficina del Departamento de Comercio de USA ha asignado a varios de estos reportes un número PB (Publication Board 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 (Foods and

Drugs Administration) de los Estados Unidos (ver Capítulo 6).

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

- Cerámicas y vidrios
- Alimentos drogas y cosméticos
- Plásticos
- Pinturas y barnices
- Textiles y otras fibras
- Fotografía y sensibilizadores fotográficos
- Tintas tipográficas
- Abrillantadores y fluorescentes, etc.

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

2.2. CLASIFICACION TINTOREA

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, auxócromos 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. 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. La aplicación de los colorantes a textiles se amplía en el Capítulo 4. De acuerdo a la clasificación tintórea los colorantes pueden ser:

2.2.1. Colorantes directos

Aquellos que contienen grupos polares (NH_3^+ , SO_3^- ; etc), son aplicables directamente en solución y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. Dentro de 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 tienen grupos básicos como NHMe_2^+ , NH_2Me^+ , NMe_2 , NH_2 , tienen afinidad por las fibras con grupos ácidos como 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

(*) Por costumbre se conocen como colorantes directos aquellos aniónicos que tienen especial afinidad por fibras celulósicas, por lo cual no se consideran dentro de ellos los colorantes ácidos y básicos.

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 amónicas de ácidos sulfónicos; se fijan a las fibras de celulosa (algodón, lino) y algunas proteínicas (lana, seda) por adsorción y se mantienen unidas a ellas por fuerzas de Van der Waals.

Los colorantes sustantivos se denominan a menudo, colorantes "directos", presentan estructuras alargadas que se adaptan paralelamente a la fibra (celulósica) a la cual se mantienen unidos por puentes de hidrógeno (colorantes directos simples).

Su permanencia sobre el tejido ("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 cromogénica -colorante- de mayor peso molecular, que queda adherida.

3b. Quelación con metales, en las fibras sintéticas se introducen metales por: (i) copolimerización (co-monómeros o catalizadores durante la polimerización), método conocido como de "Ziegler"; se usa generalmente 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: laca ("lake"). Los metales más frecuentes son Al, Cr, Co, Cu, Fe.

3c. Tratamiento después del teñido con sales de amonio de alto peso molecular que por reacción insolubilizan el colorante. Estos 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 de los colorantes directos en el agua pero no a la acción del jabón o de detergentes. Pueden alterar el color final del artículo teñido. Se aplican como solución al 1%, seguido de enjuagado.

3d. Tratamiento con úrea 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. Como cada tipo tiene un rango de velocidad para ser transferido, sólo pueden mezclarse los 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. Se adsorben sobre la fibra y luego se difunden en ella y forman una solución sólida. Generalmente se utilizan los colorantes dispersos de media y baja energía.

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 (máximo 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 las amino de la lana 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 más adelante).

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", 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 procesos principales: (i) reducción de los grupos cetónicos a 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 y la regeneración se hace por tratamiento con ácidos o álcalis que retrogradan 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 más adelante). A veces se observan cambios de tono cuando se plancha la fibra o se la rocía con agua. Estos cambios son reversibles y se atribuyen entre otras, a reacciones de hidratación y deshidratación, oxidación y cambios en el estado de agregación. Estos efectos se reducen por lavado vigoroso del material teñido lo 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 indigol no se relaciona exclusivamente a los colorantes indigoides (ver más adelante) que fueron las primeras estructuras químicas utilizadas en la síntesis de 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 "pigmentos" 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 para una gran variedad de materiales.

2.2.8. Abrillantadores y fluorescentes

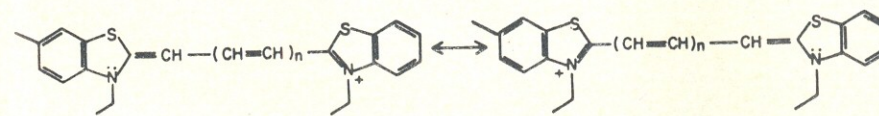
No son colorantes propiamente dichos pero producen el efecto óptico del brillo porque adicionan luz al objeto que los contienen. Estas sustancias absorben en la región no visible (UV) y emiten en la visible, lo cual hace el efecto de blanqueo por aumentar el rango de radiación emitida en el visible, del objeto tratado con estas sustancias. El exceso de abrillantador provoca coloraciones violetas. (ver Capítulo 1).

2.3. CONSTITUCION QUIMICA DE LOS COLORANTES

En el capítulo anterior asociamos el color de una sustancia cromogénica a la energía involucrada en las transiciones electrónicas que pueden sufrir sus átomos y enlaces. 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 responden 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.

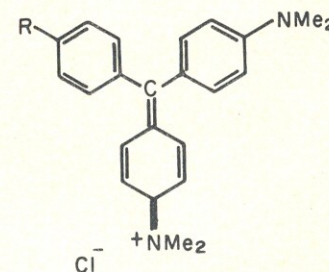
La teoría del "campo cristalino" y la del "campo ligante" ofrecen cierta explicación a la presencia del color de un compuesto inorgánico. Si un ión metálico presenta orbitales "d" vacíos la promoción de electrones a niveles energéticos superiores implica la absorción de una radiación de cierta longitud 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 (se intensifica el tono o aumenta la longitud de onda de la absorción máxima), 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:



Cianinas

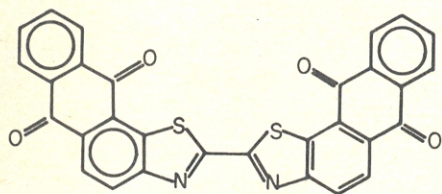
Esta relación entre la extensión de la conjugación y el máximo de absorción: λ_{max} . sugiere efectos direccionales y se asocian las diferentes bandas del espectro de un colorante a las orientaciones específicas en la polarización de la molécula, lo que ocurre como consecuencia de la conjugación. Se 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 conjugación. Por ejemplo la cianina indicada arriba 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, 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.



R = H, Verde de Malaquita
= NMe₂, Cristal Violeta

Cuando la conjugación entre dos cromóforos se previene con un grupo "aislante" por ejemplo $-CH_2-$, 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, se lo clasifica dentro de las antraquinonas.



Amarillo Alcol 8G
(CI Vat Dye, 70400)

También hay colorantes poliméricos donde el cromóforo se repite, por ejemplo los condensados de antraquinonas o 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. Estas se ilustran en la tabla 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 tiene un rango de numeración mayor lo que refleja la mayor incidencia de esas familias químicas.

Tabla 1. Clasificación química de los colorantes.

Categoría	Número CI	Categoría	Número 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
poliazo	35000-36999	(*)de azufre	53000-53999
azoico	37000-39999	aminocetona	56000-56999
estilbena	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 fijarlos al material a teñir o hacerlos solubles en el medio a colorear. 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.

Tabla 2. Grupos auxiliares solubilizantes en agua.

Grupo solubilizante	Clasificación tintórea
a)Permanentes	
-SO ₃ Na	ácidos, directos, básicos, mordentados, reactivos básicos
-NH ₃ ⁺ Cl ⁻ , -NR ₃ ⁺ Cl ⁻	básicos
-OH, -NH ₂ , -SO ₃ NH ₂	dispersos, mordentados
b)Temporales	
-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 -SO₂NH₂, -SO₃CH₃, -SO₂NHR, etc.

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

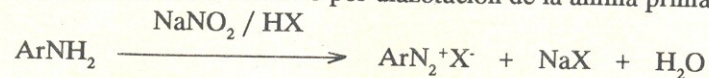
2.4. COLORANTES AZO

Debido a la facilidad de su síntesis y a su versatilidad son los más importantes, perteneciendo 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 por diazotación de la amina primaria:



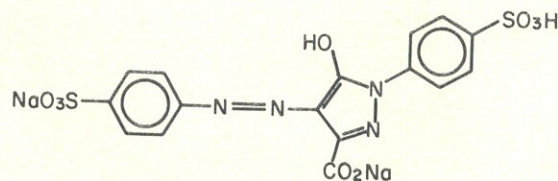
2. Acoplamiento de la sal de diazonio con el sustrato acoplante:



(Ar: núcleo aromático de la amina, R-H sustrato acoplante)

El mecanismo de las reacciones puede encontrarse en cualquier texto de química orgánica, ahora 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) también favorecerá esta reacción. Entre los grupos atractores de electrones se encuentran: COOR , CO , COOH , CN , NO_2 , SO_3H , y entre los dadores: NH_2 , OH , CH_3 , etc.

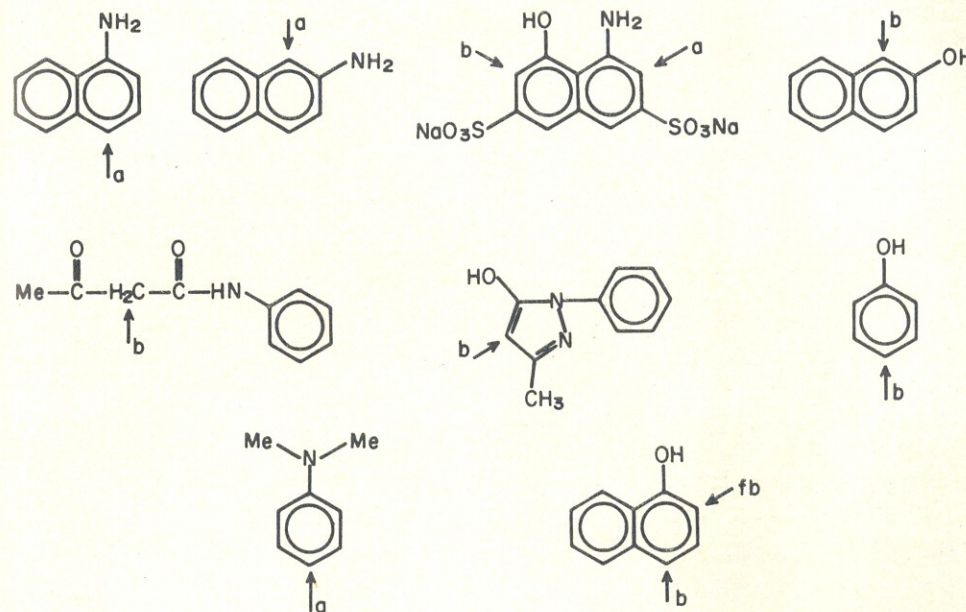
El acoplante RH es generalmente un compuesto aromático, por ejemplo naftoles, naftilaminas, dimetilaminas, pero también se pueden acoplar sales de diazonio con sistemas heterocíclicos conjugados como indoles, pirroles, pirazolonas, o quinolonas. Tal es el caso de la síntesis de la Tartrazina (CI Yellow 23, 19140), uno de los colorantes amarillos más difundidos.



Tartrazina
(CI Acid Yellow 23, 19140)

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

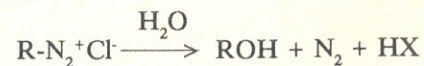
por su estabilidad relativa) y reactividad de cada posición del acoplante hacia el ataque del ion diazonio, pueden superponerse. Es más, la cinética de la reacción es dependiente de la temperatura y de la naturaleza de los catalizadores, la estereoquímica (impedimento estérico) y el pH pueden alterar 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 intermediarios acoplantes.



fb: fuertemente básico, a: ácido, b: básico

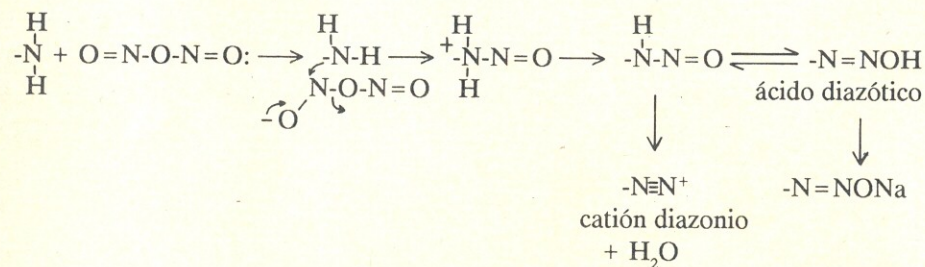
Pueden además, ocurrir más de un ataque. Por ejemplo el 1-naftol es acoplado en la posición 4 casi exclusivamente en medio cercano a la neutralidad, ligeramente ácido o básico, pero en condiciones fuertemente alcalinas se obtienen cantidades apreciables de 2,4-bisdiazocompuesto.

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

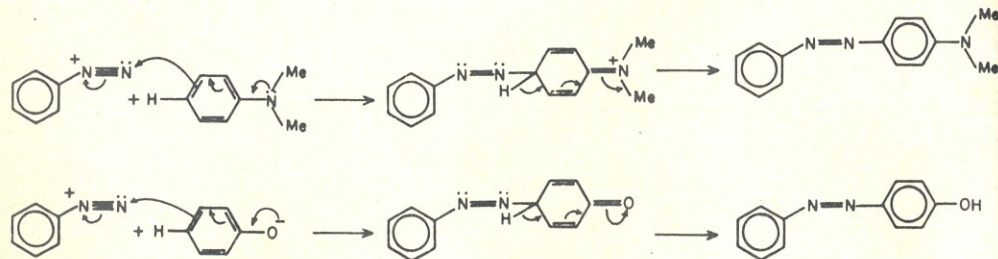


Como esta reacción tiene una energía de activación mayor que la del acoplamiento, el incremento de la temperatura favorecerá más la hidrólisis que la formación del compuesto diazo, por esto, la síntesis de compuestos diazo deben llevarse a cabo en baños refrigerados y por ello se les conoce como colorantes 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 ión 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 es el ácido no ionizado la especie que se deshidrata para formar la sal de diazonio.

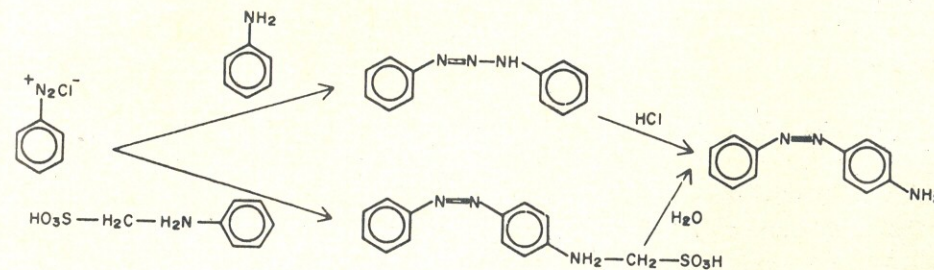


En la reacción de acoplamiento es necesario activar el acoplante aromático. Si se trata de un fenol la velocidad será mayor si éste se encuentra como fenolato lo cual se logra alcalinizando el medio, sin embargo en estas condiciones se forma la sal del ácido diazótico y no habrá la disponibilidad de 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 pKa de la amina sustrato ésta se protonará y dejará de ser un grupo activante con lo cual disminuye la velocidad de la reacción de acoplamiento.

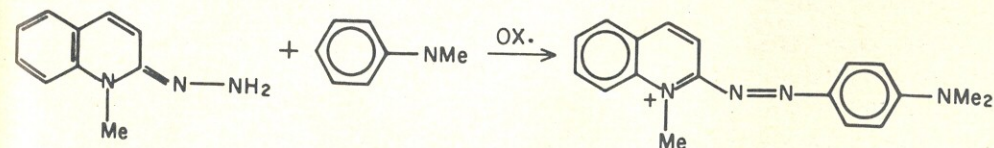


Con respecto a los sustratos hay varias reglas generales:

1. Los fenoles como iones fenolato, acoplan mejor que las aminas.
2. Los grupos atractores de electrones en la sal de diazonio (NO_2 , Cl , SO_3H , CO_2H) facilitan la reacción.
3. Los grupos alquilo pequeños (metilo, etilo) sobre las aminas-sustratos favorecen el acoplamiento.
4. Los mejores activadores son $-\text{NMe}_2$ 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 en la sección de intermediarios).
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 metanoaminosulfónico 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 si la amina es N,N-disustituída.



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, ferricianuro de potasio, persulfato de amonio, tetra-acetato de plomo, etc. Para homogenizar el medio se utilizan cosolventes como alcoholes de bajo peso molecular, glicoles, dimetilformamida y otros.



una hidrazona

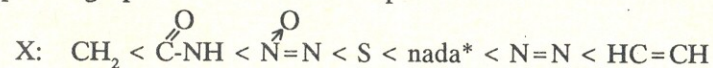
Casi siempre es posible predecir el tinte de los colorantes monoazo de acuerdo a la combinación componente diazo - sustrato acoplante, ello se ilustra en el cuadro a continuación en el cual se arregla en orden creciente ambos intermediarios de modo que la combinación de las unidades superiores origina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

Cuadro. Intermediarios para colorantes monoazo.*

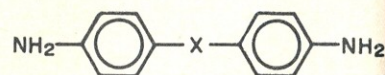
Componente diazo (precursor de..)		Sustrato acoplante
	tintes	
Ac. sulfanílico		Acetoacetanilida
Anilina	claros	Ac. salicílico
Ac. antranílico		1-Fenil-3-metil-5-pirazolona
p-Toluidina		Resorcinol
Ac. 6-amino-2-naftilsulfónico		Sal de Schaeffer
Ac. naftiónico	intermedios	2-Naftol
3-Amino-4-hidroxi-5-nitrobenzenosulfónico		Sal R
o-Anisidina		Ac. 1-naftol-4-sulfónico
1-Naftilamina	oscuros	Acido J
Acido H		Acido H

* Para las fórmulas, ver la sección de intermediarios.

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.



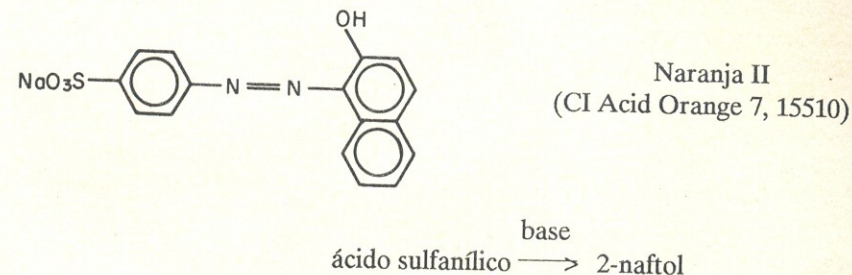
*: bencidina y bencidinas sustituidas.



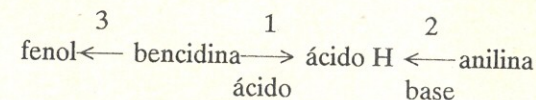
2.4.1. Clasificación de los colorantes azo

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); utiliza un sistema de flechas para indicar

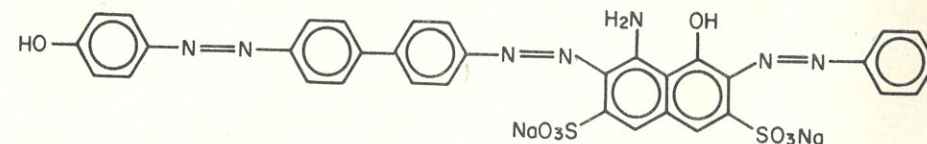
la secuencia de las condensaciones. Por ejemplo, el monoazo Naranja II (CI Acid Orange-7, 15510), se le identifica como:



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:



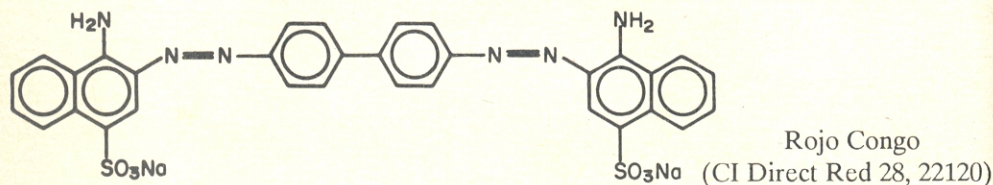
que significa que la bencidina monodiazotada se acopla por primera vez con el ácido H en medio ácido y el producto de esta reacción es acoplado con anilina diazotada en medio básico, el resultante al que todavía le queda un grupo amino del fragmento de la bencidina es diazotado y acoplado con fenol.



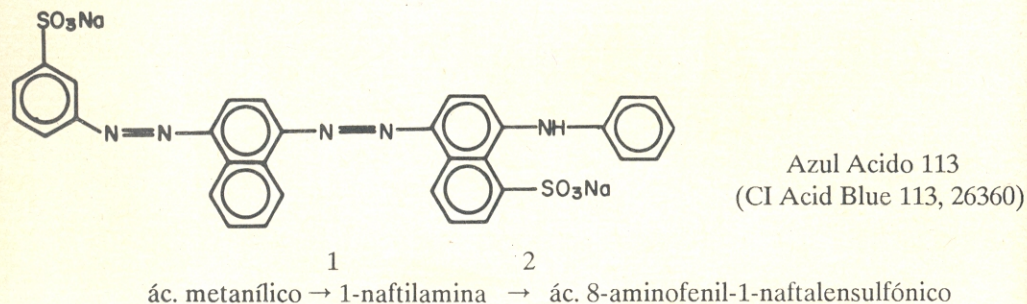
Verde Benzo Oscuro B
(CI Direct Green 1, 30280)

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 atractores de electrones corresponde a la de 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, 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. 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. Estos colorantes se conocen como "bis-azo primarios". Los colorantes bis-azo "secundarios" se preparan en etapas de acoplamiento consecutivas, como se ilustró para de formación del triazo Verde Benzo Oscuro, o al Azul Acido 113 (CI Acid Blue 113, 26360).



ác. 4-aminosulfónico ← bencidina → ác. 4-aminosulfónico



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.

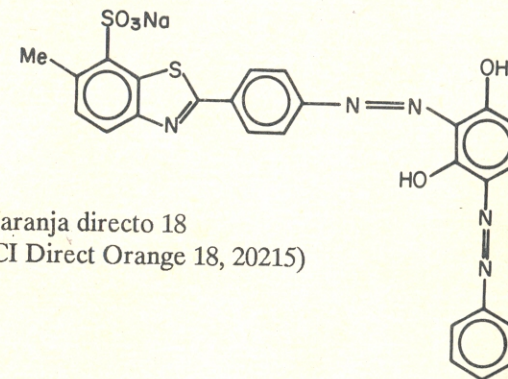
De acuerdo al CI habrán entonces:

1. A → Z ← A
2. E ← D → E
3. A → M → E
4. A → Z.X.Z ← A

(Para los colorantes tri y poliazos se emplea una nomenclatura análoga.)

Así 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 página 44).

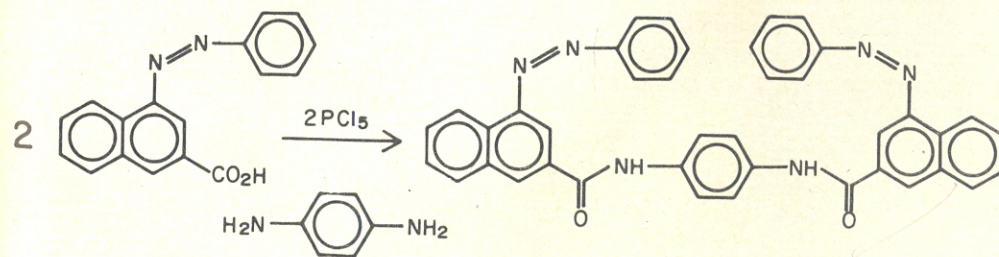
Una misma letra puede representar dos fragmentos distintos pero con las características indicadas en los paréntesis correspondientes. Los del grupo 2 se conocen también como colorantes de "bencidina"



ácido 2-(p-aminofenil)-6-metilbenzo-tiazol-7-sulfónico → resorcinol ← anilina

Las posiciones de los componentes monodiazo pueden estar intercambiadas.

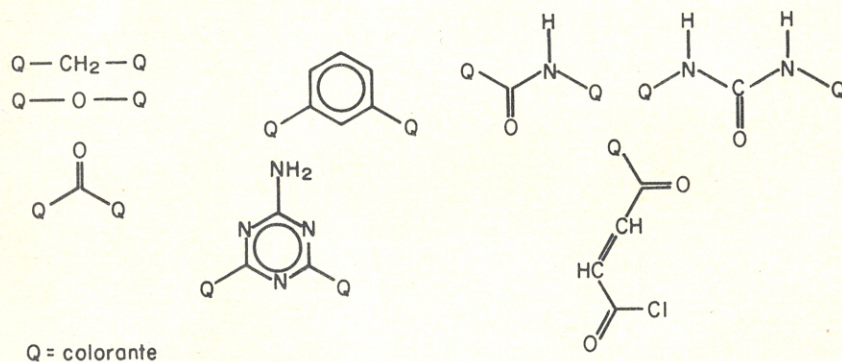
Los colorantes bis-azo del grupo 4 se preparan casi siempre por condensación simultánea de dos colorantes mono-azo con una molécula bifuncional como se ilustra en la siguiente ecuación.



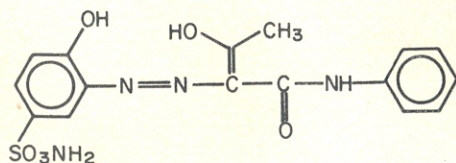
El término "azoico" se reserva en la clasificación tintórea, a los colorantes azo producidos sobre la fibra. Es por ello que para identificar este grupo químico, en ocasiones se usa indistintamente la denominación "colorante azo" o "azoico", por ejemplo bis-azo o bis-azoico, poli-azo o poli-azoico.

Los colorantes poliazóicos, 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 son metileno, éter, amido, úrea, fenilo sustituidos en meta, y otros. Estos grupos bloqueadores actúan a veces como sustituyentes auxiliares y se utilizan para fijar el colorante a la fibra. Tal es el caso de los colorantes reactivos.

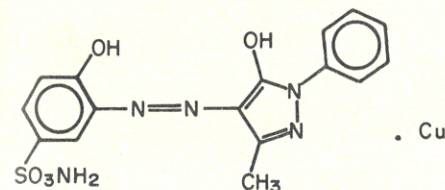


La estructura parcial azo existe en casi todos los grupos tintóreos. Los más importantes son los directos ácidos que presentan prácticamente todos los colores, del amarillo al negro. Los amarillos ácidos conforman a su vez, el grupo de mayor producción mundial de colorantes y comprenden principalmente 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). El mercado americano de estos dos colorantes fue en 1975, del orden de 1 y 3 millones de dólares, respectivamente.

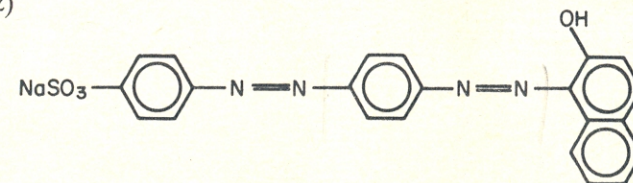


Amarillo Irgalan DRL
(CI Acid Yellow 151, 13906)

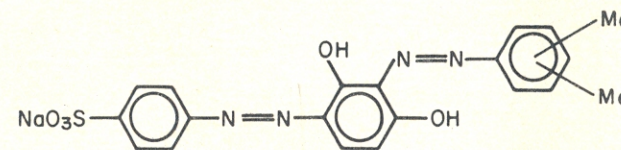
Los rojos ácidos siguen en importancia y para estos colorantes la sal de diazonio viene acoplada con derivados de naftoles o naftilaminas, mientras que los naranjas tienen como sustrato de acoplamiento tanto pirazolonas como naftoles o naftilaminas. En éstos se encuentran mono- y bis-azocompuestos. Los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



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



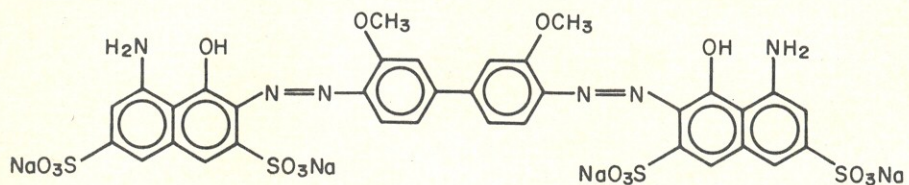
Rojo Erionilo B
(CI Acid Red 151, 26900)



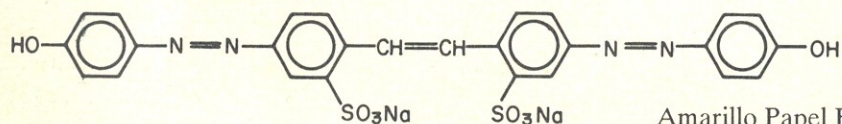
Tropaeolina RNP
(CI Acid Orange 24, 20170)
(proviene de una mezcla de toluidinas y xilidinas)

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

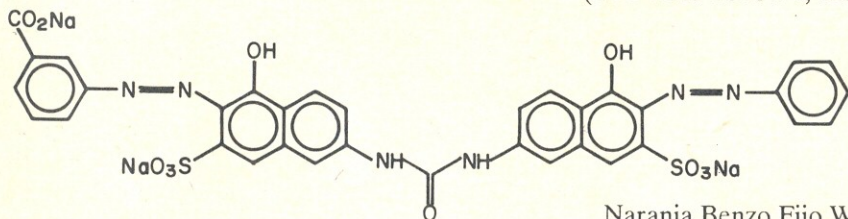
puede estar interrumpida en más de una posición por grupos aislantes como úrea, derivados de estilbena y derivados de bifenilo que, por razones estéricas, actúan como bloqueadores de la conjugación. Es el caso de los colorantes directos Amarillo Papel Brillante, Azul Cielo Benzo y Naranja Benzo Fijo WS (CI Direct Yellow 4, 24890; CI Direct Blue 15, 24400; y CI Direct Orange 29, 29155, respectivamente).



Azul Cielo Benzo
(CI Direct Blue 15, 24400)



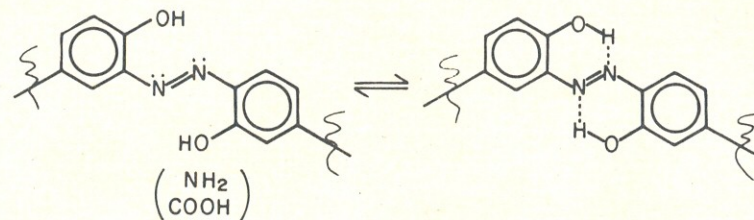
Amarillo Papel Brillante
(CI Direct Yellow 4, 24890)



Naranja Benzo Fijo WS
(CI Direct Orange 29, 29155)

2.4.2. Complejos metálicos de colorantes azo

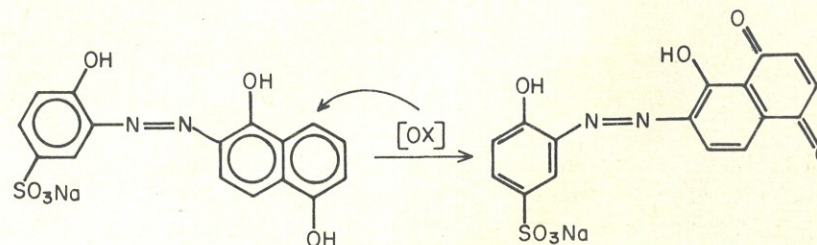
Los colorantes que pueden formar quelatos con metales se conocen como "metalizables". De éstos hay dos tipos: a) Mordentados si el quelato se forma durante el proceso de teñido y b) Premetalizados si el metal forma el quelato antes de su aplicación. Los más abundantes pertenecen a la familia de los mono-azo y como hecho estructural común poseen grupos OH, NH₂, CO₂H en las posiciones orto a los anillos que limitan el grupo azo. La presencia de grupos ionizables inducen la formación de quelatos internos en la molécula de colorante, pero su permanencia depende de la acidez del medio, por lo cual actúan como indicadores y durante el teñido se observan cambios de color; éste se estabilizará una vez que se formen los quelatos con los iones metálicos.



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 o junto con el cobalto, 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).

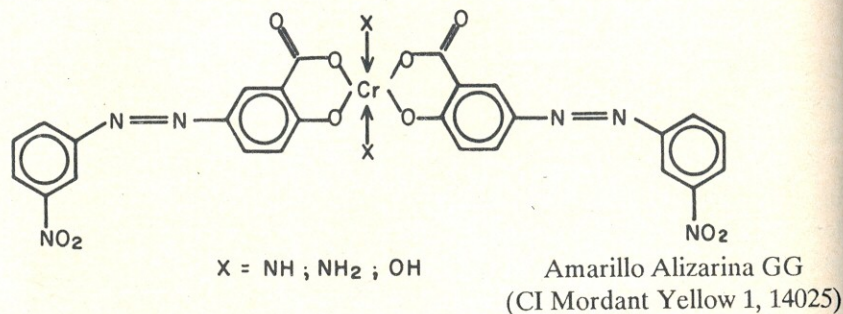
Durante el teñido con colorantes mordentados el metal bajo forma de sal soluble, puede incorporarse por impregnación de la fibra antes de suministrar el colorante (proceso cromo-mordiente o "chrome-bottom") o viceversa (proceso "after-chroming"); también se conoce el proceso "metachrome" en el cual el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

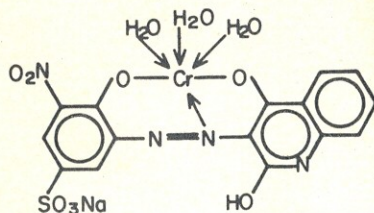
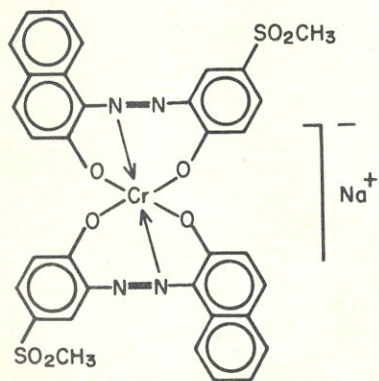


Negro Diamante PV
(CI Mordant Black 9, 16500)

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 dos sustituyentes de cada molécula de colorante, diferentes a los grupos diazo, los que se unen 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.



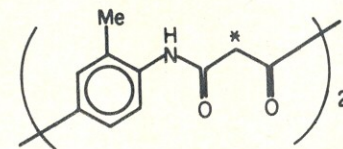
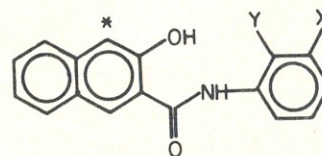
En los colorantes premetalizados conocidos como NEOLAN (CIBA) o PALATINADOS (BASF) se encuentran ambos tipos de complejos 1:1 y 2:1, por ejemplo, el Rojo Fijo Palatino BEN (CI Acid Red 214, 19355) y el Violeta Irgalan (CI Acid Violet 78, 12205), respectivamente. También se encuentran en el mercado complejos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



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

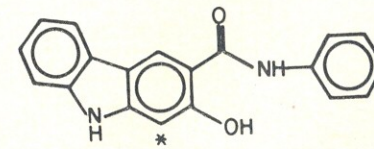
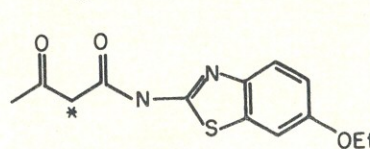
2.4.3. Colorantes azoicos

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, que 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". Estas se suministran como sales dobles estabilizadas de las aminas diazotadas. El acoplante recibe el nombre genérico de Naftol AS, aunque se trate de otras estructuras químicas diferentes a los derivados del naftol, como las que se indican en la figura. Entre los acoplantes azoicos más empleados están los derivados del ácido 3-hidroxi-2-naftoico y entre los componentes diazonio, los 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.

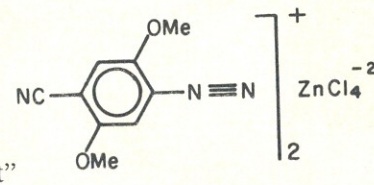


Y = X = H Naftol AS
Y = H, X = NO₂ Naftol AS-SB
Y = Me, X = H Naftol AS-D
Y = OMe, X = H Naftol AS-OL

Naftol AS-G

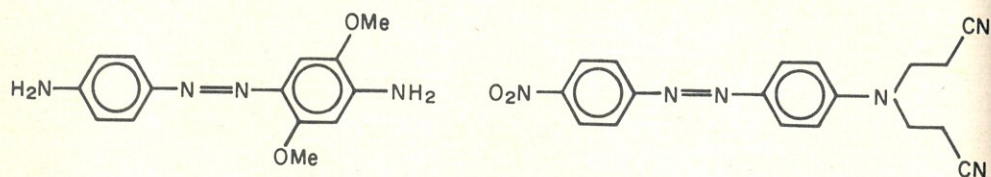


Acoplantes azoicos -sustratos- más comunes

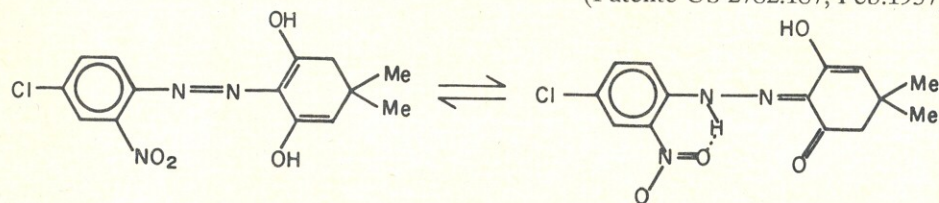


2.4.4. Colorantes dispersos azo

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 NO₂, 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.



(CI Disperse Blue 11, 11260)

Orange Disperse
(Patente US 2782.187, Feb.1957)

2.5. COLORANTES ANTRAQUINONICOS

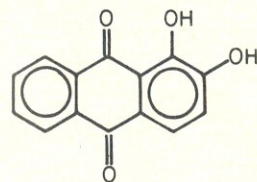
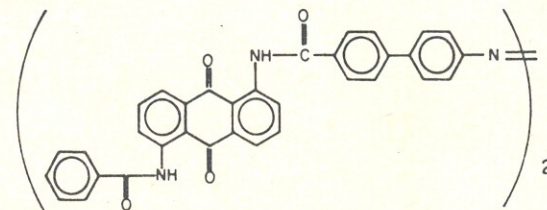
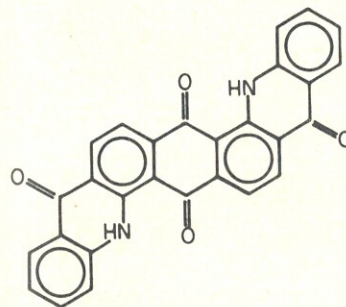
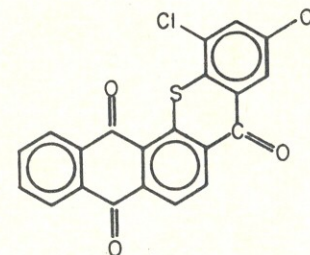
Los primeros productos naturales usados para teñir pertenecen a este grupo y como prototipo se tiene el Rojo de Alizarina (o simplemente Alizarina) que se aísla de la rubia (*Rubia tinctorum*), planta utilizada para teñir desde hace más de 2000 años. La característica estructural común es la presencia de uno o más grupos cetónicos asociados a un sistema conjugado que a su vez presenta sustituyentes 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 el color hacia el rojo y el púrpura. Puede generalizarse que, a mayor número de sustituyentes polares mayor es el desplazamiento, pero los cambios en longitud de onda producidos por sustituyentes individuales no son aditivos en aquellas moléculas que posean

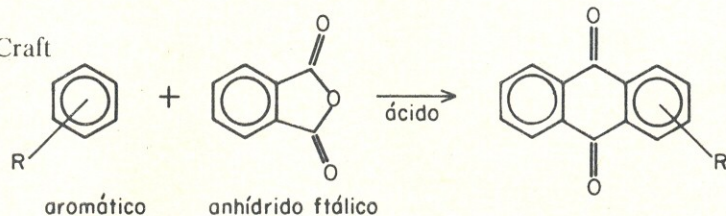
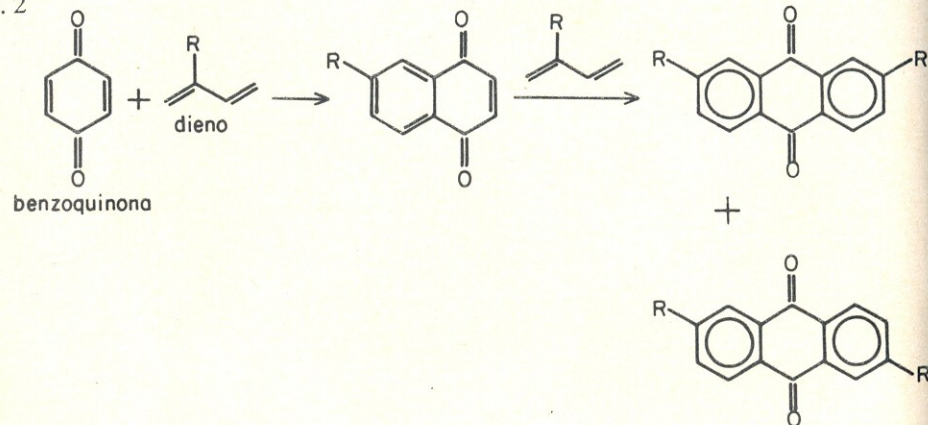
varios auxócromos, gracias a la conjugación que se origina entre ellos.

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 más adelante), o en la formación de colorantes mixtos, por ejemplo 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, etc.

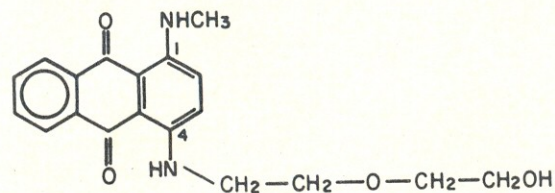
Alizarina
(CI Mordant Red 11, 58000)Amarillo Indantreno GGF
(CI Vat Yellow 10, 65430)Violeta Indantreno FFBN
(CI Vat Violet 13, 68700)
(acridona)Amarillo Indantreno GN(B)
(CI Vat Dye, 68605)
(tiaxantona)

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.

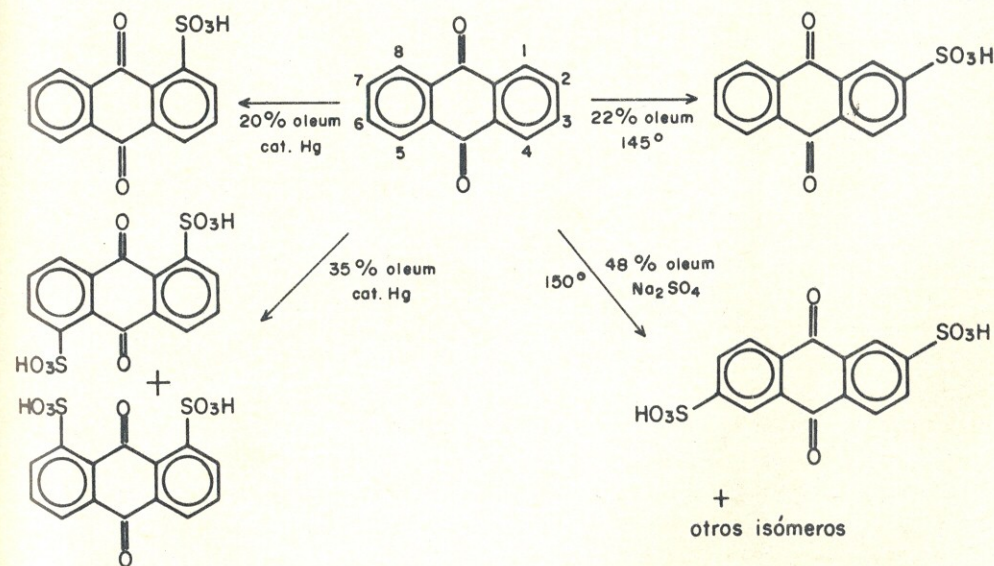
Friedel-Craft
ec. 1Diels-Alder
ec. 2

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-auxócromos, 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.

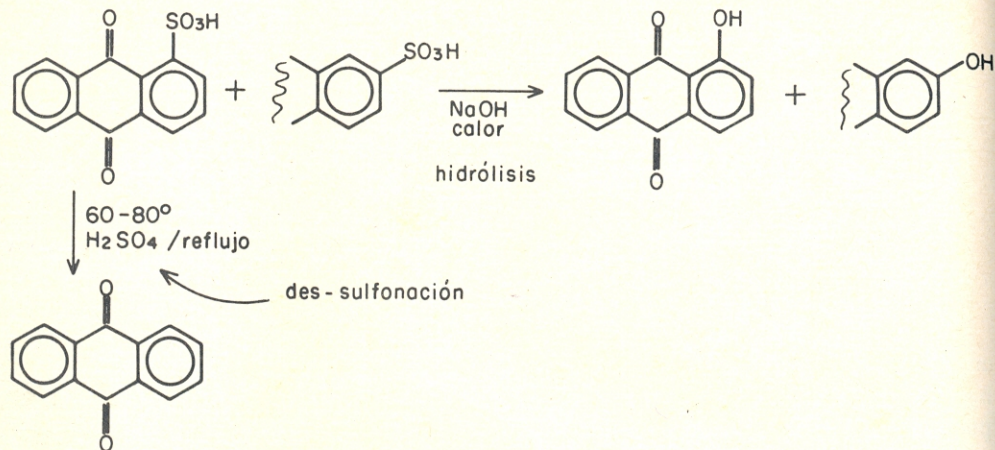
Hay una variedad considerable de antraquinonas que presentan grupos amino en C-1 y C-4, especialmente aquellas asociadas a colorantes dispersos con los tonos azul, verde y violeta. La introducción del grupo amino en el núcleo antraquinónico se logra por sustitución de grupos lábiles (NO_2 , Cl, etc) por NH_2 . Las aminoantraquinonas que también 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 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NHR}$, $-\text{Me}$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_n\text{NH}$, etc, como en el caso del Azul Cellitone FW (CI Disperse Blue 34, 61510). Los derivados 4-hidroxi-2X-antraquinónicos (siendo X = OR, O_2SR , CN, NO_2 , etc.) son más resistentes a la decoloración.

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

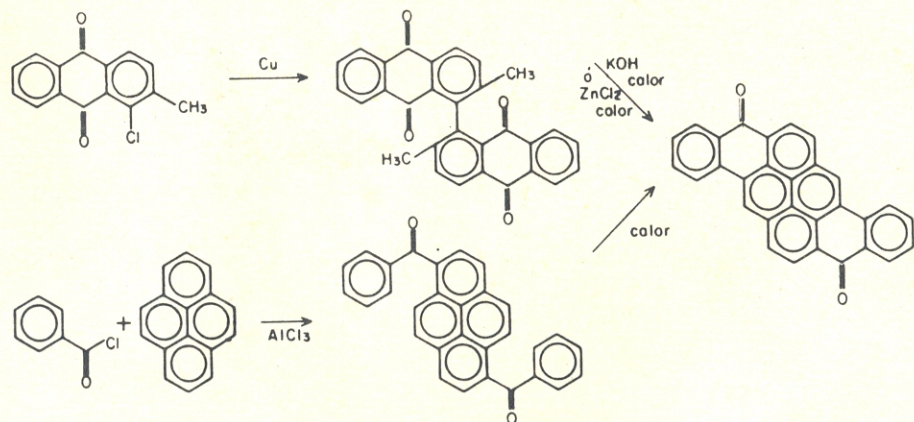
Los derivados de ácidos antraquinosulfónicos se utilizan para introducir nuevos grupos en el anillo antraquinónico. Téngase en cuenta que la antraquinona misma es poco reactiva hacia la sulfonación (introducción del grupo SO_3H), sin embargo bajo ciertas condiciones, puede obtenerse los ácidos antraquino-mono y -disulfónicos como productos principales según se ilustra en el esquema.



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 alquilanttraquinonas se usan como material de partida en la síntesis de policondensados a través de la oxidación (formación del ácido carboxílico correspondiente y condensación). Los policondensados también se generan por la dimerización de haloanttraquinonas, 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).



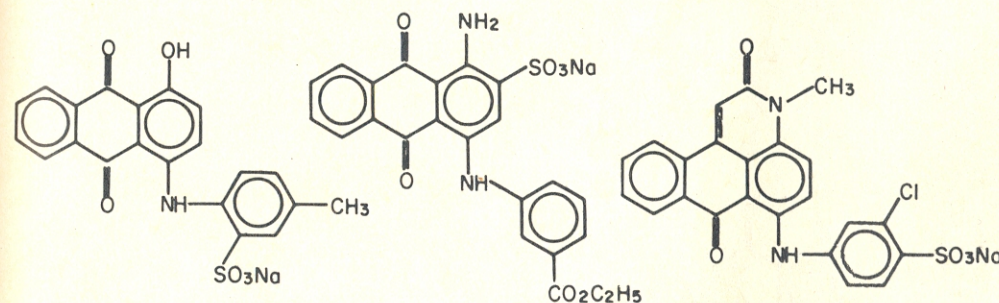
Pirantrona
(CI Vat Orange 9, 59700)

Las anttraquinonas 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 anttraquinónicos 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 los de otras familias químicas. Las estructuras más frecuentes son los ácidos sulfónicos de 1,4-diaminoanttraquinonas, 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, por calentamiento con oleum o ácido sulfúrico concentrado puede tener lugar sobre el núcleo anttraquinónico 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 anttraquinonas sulfonadas pueden a su vez ser intermediarios de otras aminoanttraquinonas, es el caso del "ácido bromamina" y de otros ácidos sulfónicos de haloanttraquinonas en las cuales el átomo de halógeno se sustituye por un grupo NH -Aromático. Las sulfonaciones adicionales aumentan el brillo y la estabilidad. Un grupo amino puede formar un sistema heterocíclico como en el caso de Rubinol Alizarina 5G: una anttrona.



Violeta Antralan 3B
(CI Acid Violet 43, 60730)

Azul Alizarina 2R
(CI Acid Blue 51, 62145)

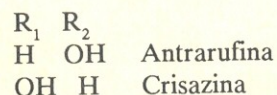
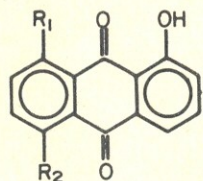
Rubinol Alizarina 5G
(CI Acid Red 83, 68220)

2.5.2. Colorantes anttraquinónicos dispersos

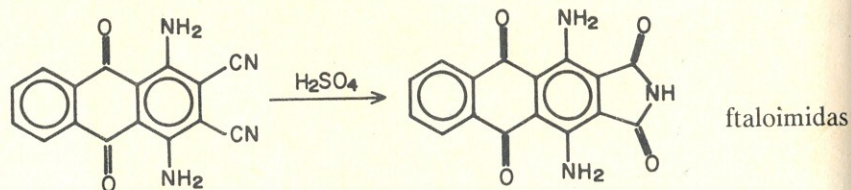
Son representados por aminoanttraquinonas y contienen sustituyentes alifáticos, hidroxilo, arilo, etc., y su mayor uso es en el teñido de fibras sintéticas principalmente en tintes azules. Las "antrarufinas" y "crisazinas", cuyas estructuras de los compuestos bases se indican abajo, conforman una clase importante de colorantes anttraquinónicos dispersos. Los dinitroderivados de ambas fueron usados por bastante tiempo a pesar de

su baja estabilidad. Hay varios ejemplos que poseen grupos nitro en las posiciones 4,5,8, 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.

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

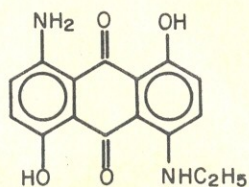
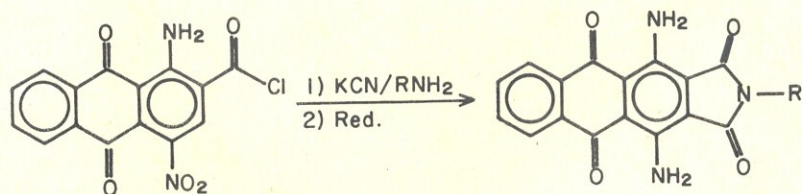


ec. 1

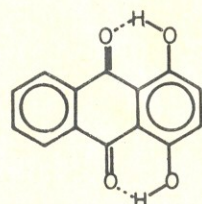


ftaloimididas

ec. 2



Azul Fijo Cellitone R-1G
(CI Disperse Dye, 63295)

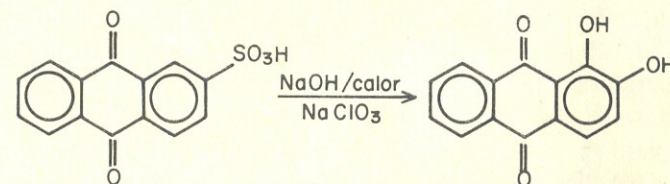


Quinizarina
(CI Pigment Violet 12, 58050)

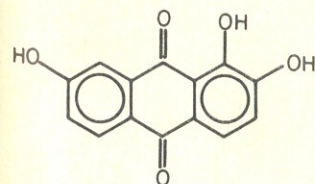
Dentro del grupo de los dispersos deben considerarse los trasferidos cuya característica estructural es la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares lo que aumenta su volatilidad. Las amino- e hidroxiantraquinonas en las cuales el grupo -NHR y/u OH ocupa las posiciones 1,4,5,8 son estructuras 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 con grupos en C-2 y/o C-3 son más estables a la luz y producen un desplazamiento batocrómico en el color.

2.5.3. Colorantes antraquinónicos mordentados

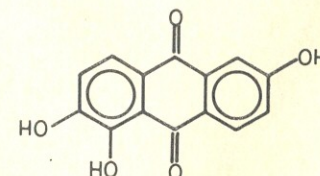
Son poco abundantes debido a su alto costo de fabricación. La Alizarina (que se conoce como CI Mordant Red 11) es el prototipo y por ello esta clase se la denomina a veces "colorantes de alizarina". Se caracterizan por poseer al menos un grupo OH en C-1, aquellos con un número mayor de grupos hidroxilo dan tonalidades azules. La extracción de la Alizarina natural ha dejado de ser productiva y en su lugar ésta 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 es una mezcla de Alizarina, Antrapurpurina y Flavopurpurina, los dos últimos provenientes de los ácidos contaminantes 2,7- y 2,6-antraquino-disulfónico, respectivamente, que se forman como productos colaterales de la síntesis del ácido antraquino-2-sulfónico.



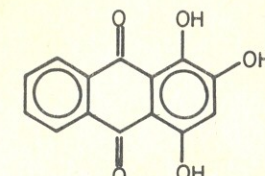
Alizarina
(CI Mordant Red 11, 58000)



Antrapurpurina
(CI Mordant Dye, 58255)



Flavopurpurina
(CI Mordant Red 4, 58244)



Purpurina
(CI Mordant Dye, 58205)

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

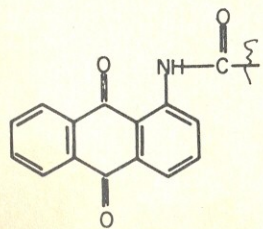
Tal vez el grupo más importante dentro de las antraquinonas son los colorantes VAT que como se indicara antes, se caracterizan por ser insolubles en agua en su forma coloreada pero forman leuco sales (no necesariamente incoloras) por reducción de dos o más grupos C=O. Existe una gran variedad de tonos fijos: 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en solución fuertemente alcalina y en consecuencia sólo las fibras que no poseen grupos ésteres o amido, como las celulósicas, en presencia de un coloide protector, pueden ser teñidas por este método.

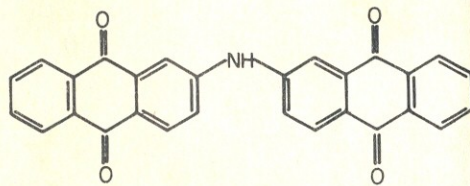
Nota: El hidrosulfito de sodio es el nombre comercial del hiposulfito de sodio, un reductor potente, no debe confundirse con el bisulfito de sodio.

Son generalmente antraquinonas condensadas. Las condensaciones aumentan el peso molecular y 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 hacen 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.

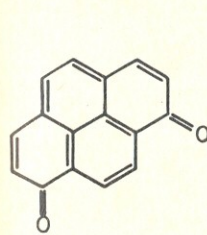
Existen muchos grupos quinónicos asociados a los colorantes VAT y comprenden desde estructuras muy sencillas hasta altamente condensadas. En la figura se ilustran las estructuras más representativas, teniendo en cuenta que pueden también existir combinaciones de ellas. En estas estructuras se encuentran antraquinonas no cíclicas, antraquinonas carbocíclicas y antraquinonas heterocíclicas. Los más importantes serán considerados a continuación.



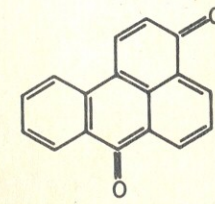
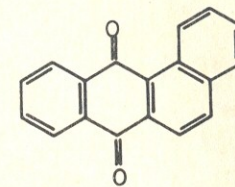
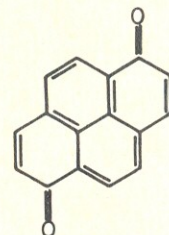
Acilaminoantraquinonas



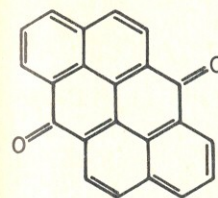
Antrimida



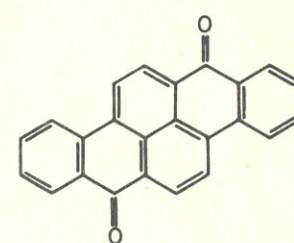
Pirenoquinonas



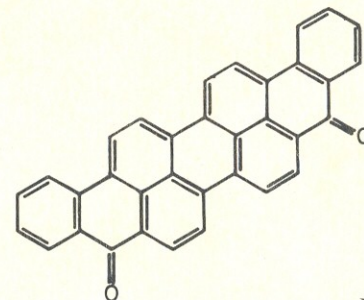
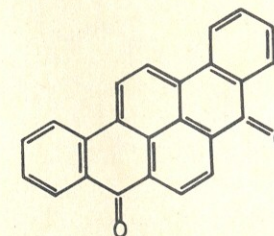
Benzoantraquinonas



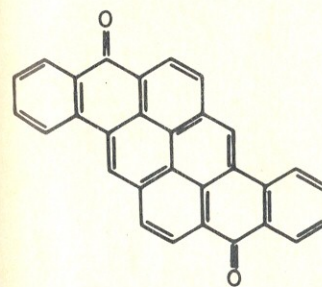
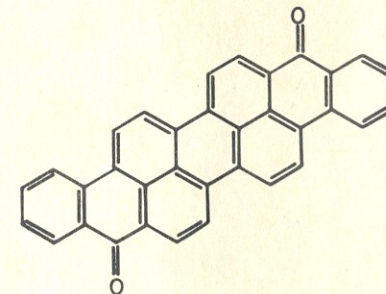
Antrantrona



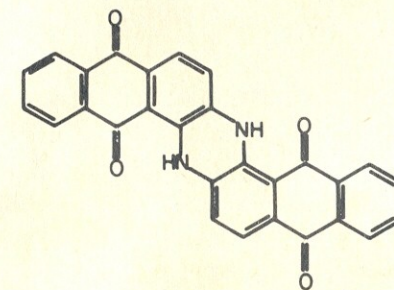
Dibenzopirenoquinonas



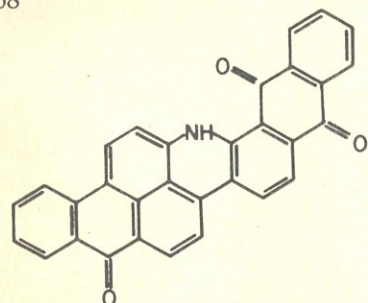
Dibenzoantronas
(Violantronas)



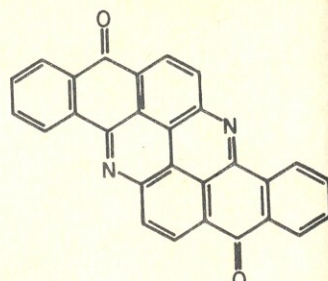
Pirantrona



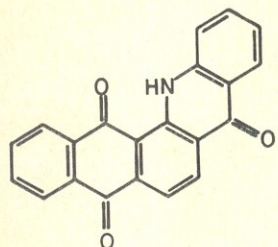
Indantrona



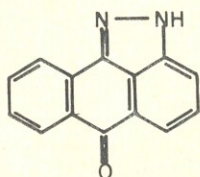
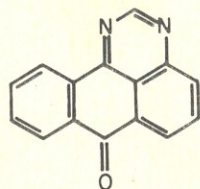
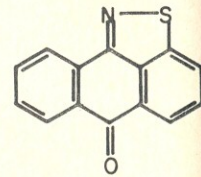
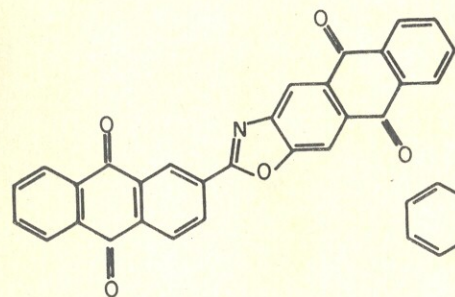
Benzoantronacridina



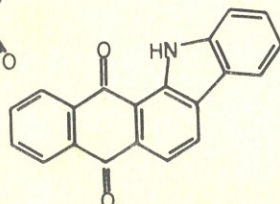
Flavantrona



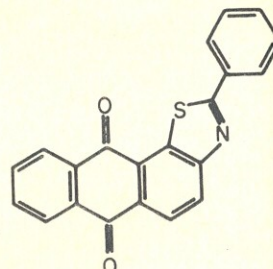
Antraquinoacridona

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

Antraquinoxazol



Antraquinocarbazol

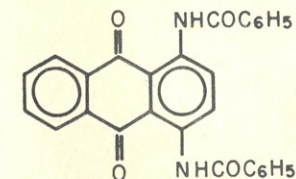
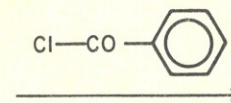
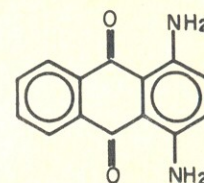
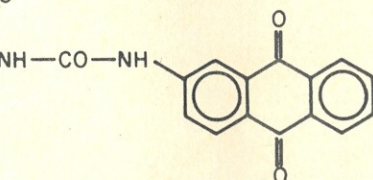
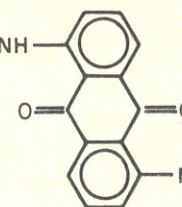
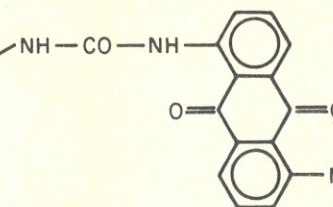
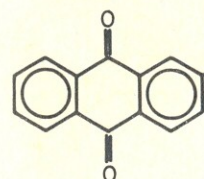


Antraquintiazol

2.5.4.1. Acilaminoantraquinonas

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 nitrobenzono) de la 1,4-diaminoantraquinona.

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 página 49), o del Marrón Helindon 3GN-LMB (CI Vat Dye, 66000) en el cual el grupo acilamino lo conforma una unidad de úrea.

Rojo Indantreno 5GK
(CI Vat Red 42, 61650)Marrón Helindon 3GN(LMB)
(CI Vat Dye, 66000)

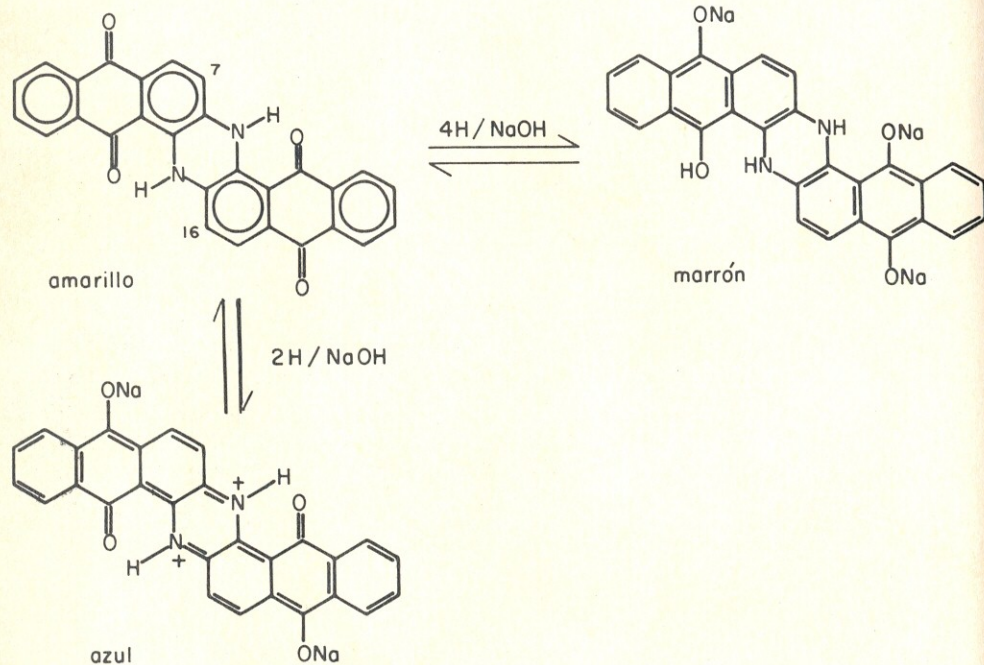
2.5.4.2. Indantronas

Contienen anillos heterocíclicos nitrogenados. La Indantrona misma (CI Vat Blue 4, 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 y 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 de la Indantrona en la cual gracias a los puentes de hidrógeno internos, se estabilizan estructuras de resonancia que se 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.

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.

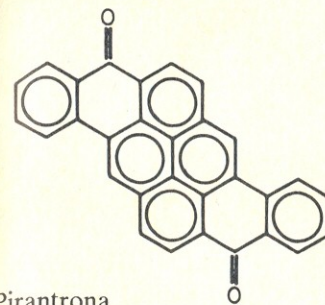
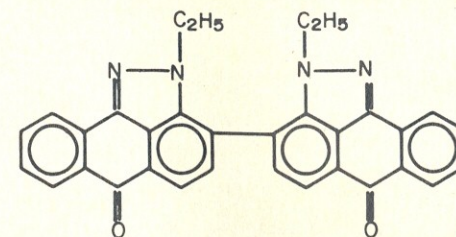


Indantrona, formas oxidada y reducidas.

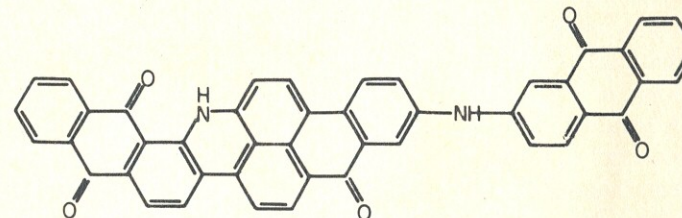
El producto colateral de la síntesis de la Indantrona es la Flavantrona (CI Vat Yellow 1, 70600), que presenta coloraciones amarillo-naranja en su estado oxidado y en las formas reducidas: azul ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en solución alcalina) y marrón si las condiciones son más drásticas.

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 naranjas brillantes y rojos cerezas en su 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) derivado de benzantronacridinas, utilizado para los uniformes militares y el Indantreno Rubina R (CI Vat Red 13), una pirazoloantrona.

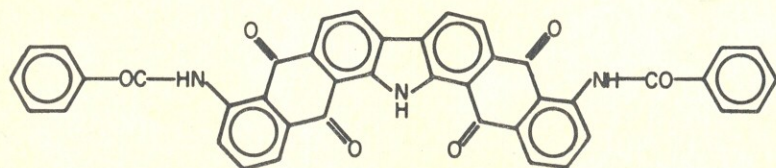
Indantreno Oliva T
(CI Vat Black 25, 69525)

2.5.4.3. Otras antraquinonas heterocíclicas

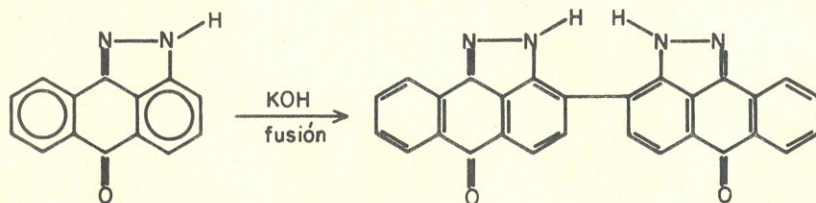
Las del tipo carbazol se consideran derivadas cíclicas de antrimidias las cuales por sí solas no son buenos colorantes a diferencia de los carbazoles que presentan tonalidades naranja, oliva y marrón. Este último color corresponde a compuestos tri y policondensados. El Naranja Indantreno 3G (CI Vat Orange 15) se caracteriza por su solidez.

Entre los antrapirazoles los mejores colorantes están representados por compuestos diméricos, como el Amarillo de Pirazoloantrona GrE (CI Vat Dye 70315). Estos se sintetizan por fusión alcalina de las antrapirazolonas 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, ver arriba.



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

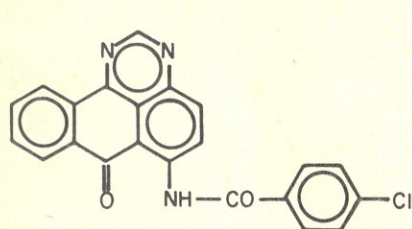


Pirazoloantrona

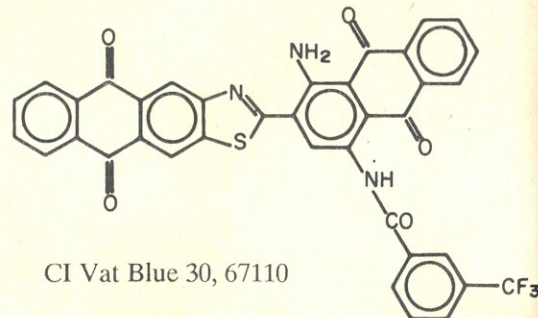
Amarillo de Pirazoloantrona GrE
(CI Vat Dye, 70315)

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).



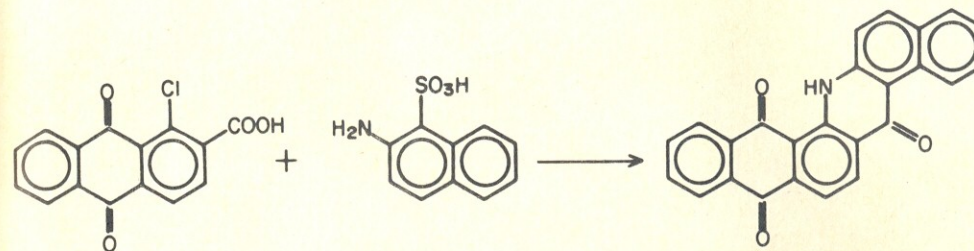
Amarillo Indantreno 7GK
(CI Vat Yellow 29, 68400)



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-antraquinocarboxílico. Este es el método más generalizado para sintetizar estos colorantes.



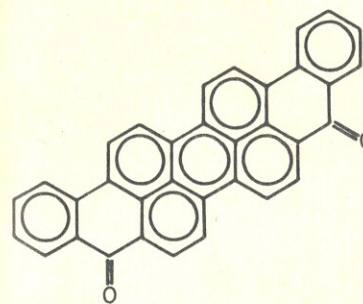
Ac. 1-cloroantraqui-
no carboxílico

Ac. 2-aminonaftalen-
sulfónico (Ac.Tobias)

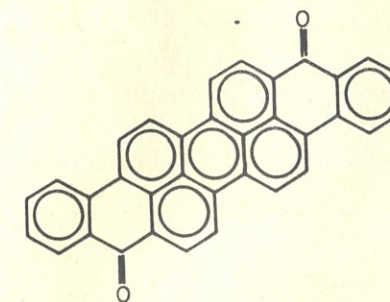
Rojo Indantreno RK
(CI Vat Red 35, 68000)

2.5.4.4. Antraquinonas carbocíclicas

La Benzantrona (benzantraquinona) es un colorante de pocas propiedades tintóreas, pero su dímoro, 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).



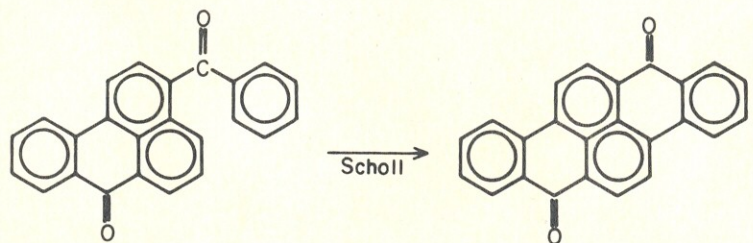
Violantrona
(CI Vat Blue 20, 59800)



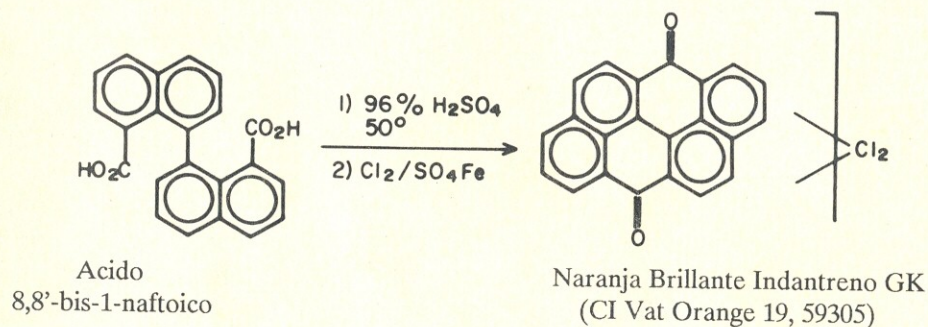
Isoviolantrona
(CI Vat Violet 10, 60000)

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.



Benzoilbenzantrona

Amarillo Indantreno GK
(CI Vat Yellow 4, 59100)Acido
8,8'-bis-1-naftoicoNaranja Brillante Indantreno GK
(CI Vat Orange 19, 59305)

2.6. COLORANTES INDIGOIDES

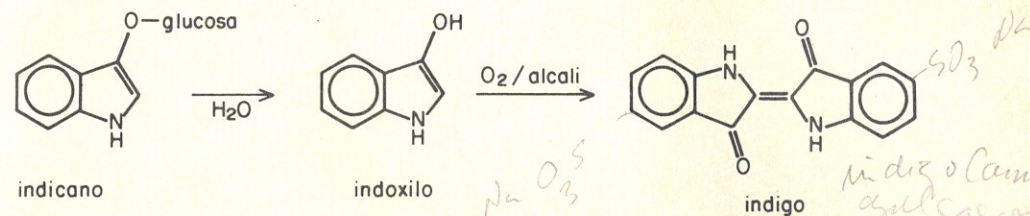
Son colorantes principalmente del tipo VAT que se caracterizan por presentar un sistema conjugado del tipo indólico. El prototipo es la Indigotina (índigo, añil, azul índigo). Las estructuras análogas en las cuales el átomo de nitrógeno se sustituye por uno de azufre se les denomina "tioindigoides".

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. La isatina se forma por reacción de Sandmeyer, como intermediario, según se esquematiza a continuación.

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

Si la isatina condensa con el indoxilo se forma Indirubina, un isómero del Indigo. La Indirubina representa un producto colateral en la síntesis del Indigo cuando las condiciones de reducción de la isatina no son controladas adecuadamente. La Indirubina también es un

colorante pero no puede usarse en baños de vateado pues el medio alcalino destruye el enlace amido.

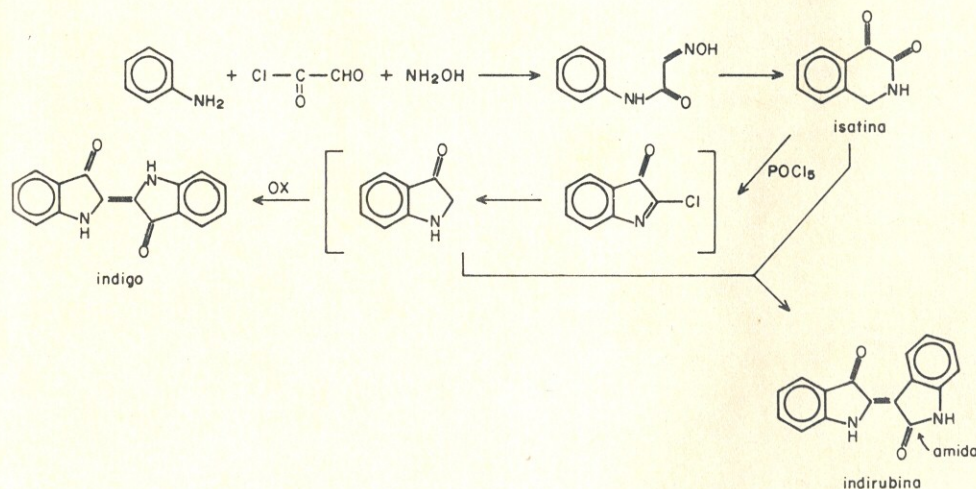


indicano

indoxilo

indigo

Entre los sustituyentes más frecuentes de los indigoides se encuentran bromo 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.

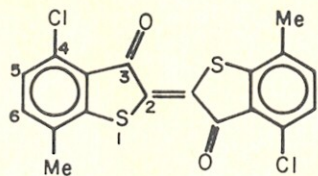


indigo

indirubina

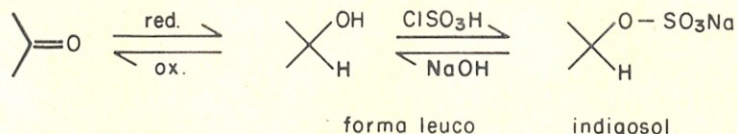
Síntesis del Indigo

Los indigoides y tioindigoides también son utilizados como sustancias cromógenas para plásticos como el Rojo Helindon MLB (CI Pigment Red 198, 50245) que fue desarrollado originalmente como pigmento Vat para textiles. Los tioindigoides producen colores amarillos, rojos y violetas y 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 Helindon MLB
(CI Pigment Red 198, 73390)

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).



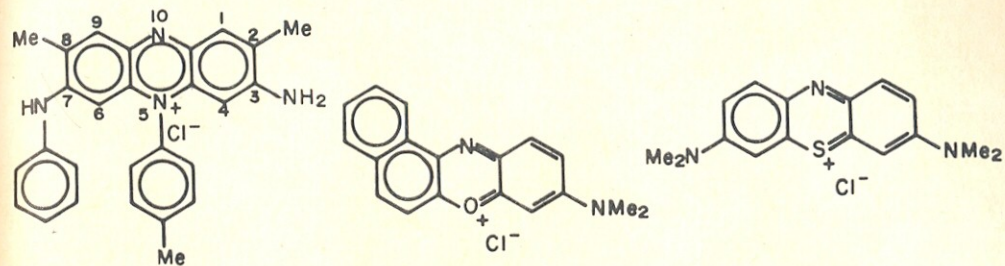
Los indigosoles se conocen con varios nombres comerciales: "Algosol", "Soledon", "Anthrasol", etc. Son bastante costosos y se emplean especialmente para la obtención de tintes pálidos en el teñido de la lana ya que se pueden aplicar en baños ligeramente ácidos, a diferencia del resto de los colorantes 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. Las indantronas 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 y si estos son grupos amino actúan como buenos auxóchromos, lo contrario se observa si el sustituyente es un grupo alquilo, arilo, OH y OR. Aquellas estructuras que presentan 3-OH y 7-NR₂ 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 oxido-reducción y para teñir preparaciones biológicas, no es muy estable y se descompone a temperaturas superiores a los 85°.



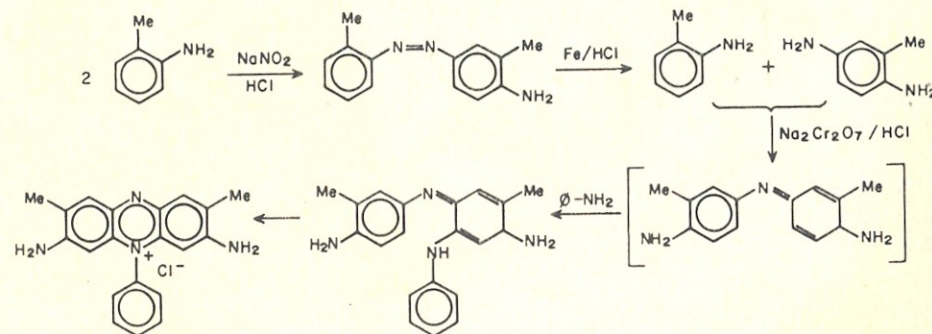
Malva
(CI Basic Dye, 50245)
(azina)

Azul Meldola
(CI Basic Blue 6, 51175)
(oxazina)

Azul de Metileno
(CI Basic Blue 9, 52015)
(tiazina)

La Malva, el primer colorante sintético (Perkin, 1856), fue obtenida por oxidación con dicromato de potasio, de una solución diluida de sulfato de anilina. Este descubrimiento 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 de las más importantes, se preparan a partir de o-toluidina se acuerdo a la secuencia que se ilustra a continuación para la Safranina T.



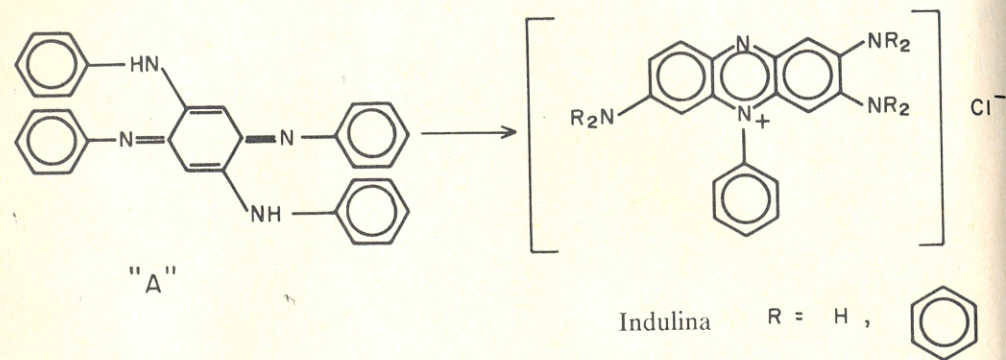
Safranina T

Indamina

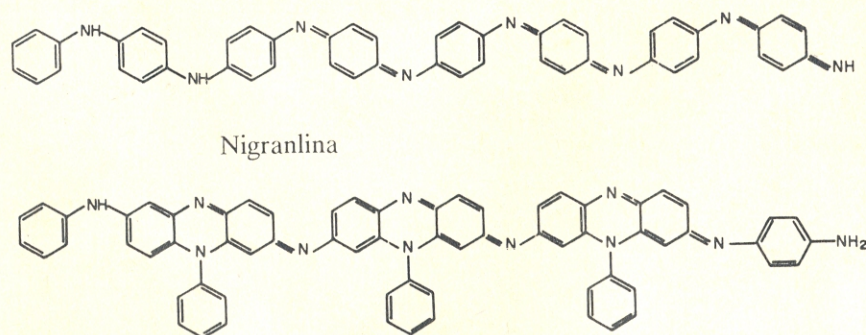
En el grupo de las azinas hay monómeros solo como la Safranina T, y mezclados como las "Indulinas" y también polímeros llamados "Nigrosinas", Negro Anilina, etc.

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. Son insolubles en hidrocarburos (benceno, tolueno, xilenos) pero solubles en alcoholes

de bajo peso molecular, se emplean para colorar plásticos transparentes y se comportan como colorantes azules muy oscuro con tonalidades violeta. Absorben en la región del rojo y tienen poca o ninguna absorción en el infrarrojo.

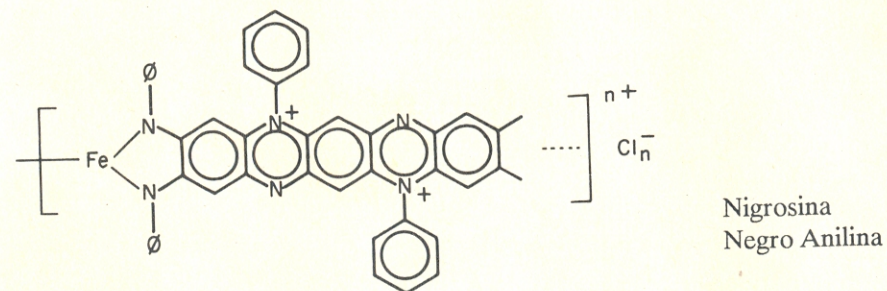


El Negro Anilina es uno de los colorantes negros más frecuentemente empleados para teñir algodón, rayón y a veces seda, por su bajo costo y excelente fijez. Su estructura corresponde a un polímero de fórmula $(C_6H_5N)_n$, $n=3-10$. A diferentes niveles de oxidación, actúan como colorantes VAT y dependiendo del nivel de oxidación los colores se intensifican. Por ejemplo, Esmeraldina ($n=8$) tiene doble estructura quinoidea, Nigralina ($n=8$) triple estructura quinoidea y 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). Esto se evita por sobre-oxidación lo que condensa otras moléculas de anilina y se forman entonces las estructuras de las azinas.



Las Nigrosinas son aun más condensadas, 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

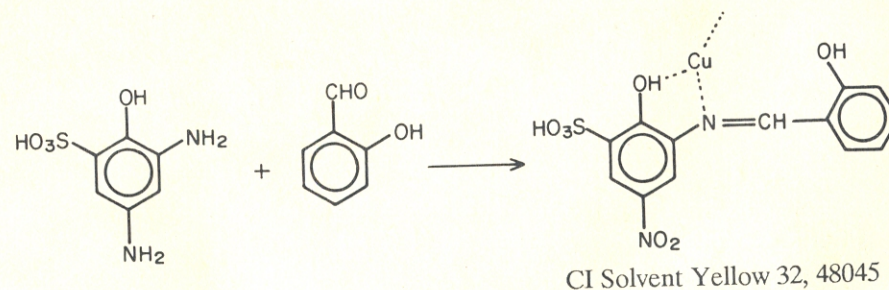
colores (amarillos, rojos, azules, violetas) que corresponden a diferentes grados de polimerización de la estructura base. Las Nigrosinas estabilizadas se presentan como quelatos, generalmente de hierro (más económico que manganeso, cobalto y cobre), y son estos quelatos los responsables de los colores negros.



Se 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 ortosustituidas con grupos OH. Se emplean para teñir nylon algodón y seda. A veces el colorante se forma sobre el tejido pues se quelatan a los metales previamente incorporados a la fibra: es decir se emplean como colorantes mordentados y a veces como colorantes premetalizados en relación 1:1 y 2:1, ligando:metal.



2.9. CIANINAS

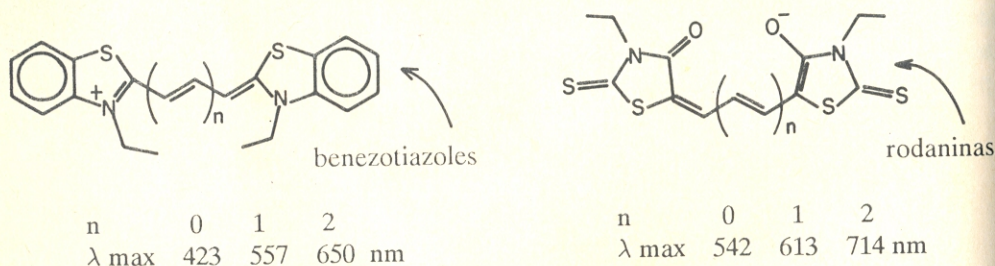
El sistema conjugado de estos colorantes tiene la unidad estructural $CH=CH$, el rango de su absorción espectral cubre desde el UV hasta el IR, aunque el nombre de "cianina" se relaciona al color ciano: verde-azul. De acuerdo al CI pertenecen a la categoría de "metino"

y polimetino". Estos colorantes son en general de poca utilidad para textiles pero de gran importancia como sensibilizadores fotográficos.

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

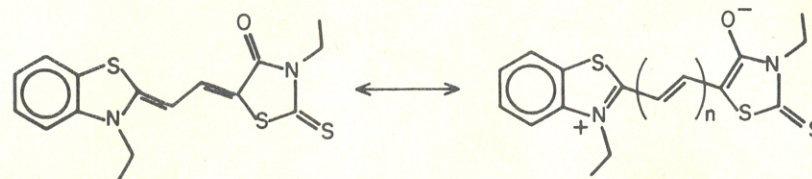
$N=CH-(CH=CH)_n-N$	amidinio (cianina)
$O=CH-(CH=CH)_n-O$	carbonilo-ion (oxonol)
$N-(CH=CH)_n-C=O$	amida dipolar (merocianina)

Los átomos terminales pueden formar parte de otro sistema cromofórico y éste incluye heterociclos como tiazoles, piridinas, benzotiazoles, benzoxazoles, rodaninas, malonitrilo, etc. De éstos pueden considerarse dos grupos: aquellos dadores de electrones que aumentan la densidad electrónica y el caracter 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, indoles, etc) y entre el segundo aquellos que los poseen (hindantoínas, rodaninas, 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 como aumenta el máximo de absorción al incrementar n dentro de una misma serie; pero también como al mismo valor de n , el máximo se desplaza a mayores longitudes de onda cuando los grupos terminales son atractores de electrones: rodaninas, en lugar de dadores de electrones: benzotiazoles.



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 dadora o atractora de electrones de los grupos terminales, los cuales al inducir estructuras dipolares con diferente caracter iónico en los grupos terminales originarán un caracter poliénico no uniforme en el sistema conjugado vinílico, y de ahí que la longitud de onda de la absorción variará.

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



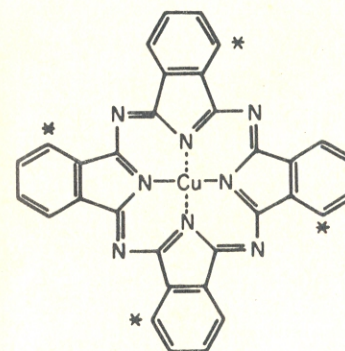
n	0	1	2
λ_{max}	432	528	605 nm

2.10. FTALOCIANINAS

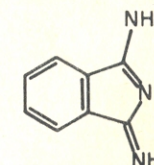
Comprende una clase de sustancias que tienen como estructura común una tetrabenzoporfirina y un núcleo metálico: cobre (principalmente), cobalto, níquel, estaño, hierro, etc.

Se preparan por reacción del ftalonitrilo con un metal o por reacción del anhídrido ftálico (o una sal del ácido ftálico) con úrea, una sal de cobre (u otro metal) y un catalizador.

La introducción de auxóchromos y otros grupos auxiliares 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° (nótese que la ftalocianina sin el metal, se sulfona solamente en un 60% en las mismas condiciones) y las posiciones marcadas (*) son atacadas con preferencia.



Tetrabenzoporfirina



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, por lo que representan colorantes de poca utilidad.

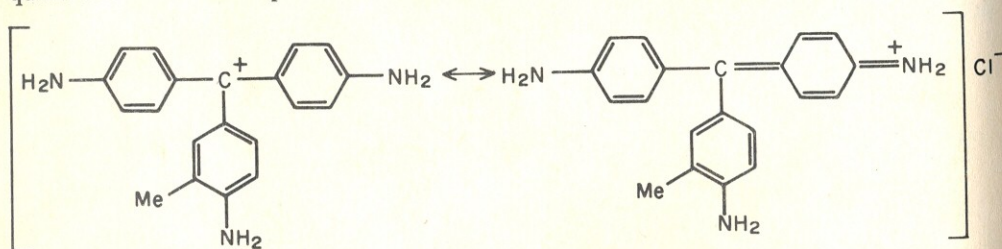
Como colorantes directos no poseen suficiente fijeza, es por ello que tienen uso más bien para la fabricación de pigmentos con mayor estabilidad. También se han logrado ftalocianinas de cobre sobre fibra para algodón el cual se impregna con una pasta acuosa de 1,3-diaminoisindolina, un solvente de alto punto de ebullición (carbitol) y una sal de cobre. La ftalocianina de cobre se forma y se fija sobre la fibra por calentamiento a 140° y presenta el brillo y la solidez similares a otros pigmentos generados en la fibra, los cuales se conocen como "Ingrain". A pesar que este término es aplicable a todos aquellos colorantes fabricados sobre la fibra (azoicos, de oxidación y otros) el CI destina esta denominación sólo a los derivados de tetrabenzoporfirina: ftalocianinas.

Las ftalocianinas pueden usarse virtualmente con cualquier resina, producen colores bastante transparentes y brillantes: un pigmento bien disperso en acrílico es prácticamente transparente. En la actualidad están principalmente destinados a tintas, plásticos y pinturas acrílicas.

Existe un número considerable de otros núcleos químicos contenidos en sustancias cromogénicas, algunos de los más representativos se ilustran a continuación.

2.11. ARILMETANOS Y RELACIONADOS

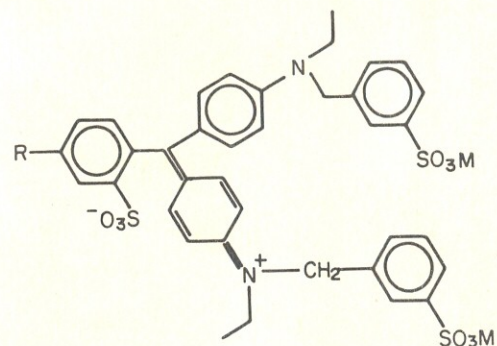
Se encuentran di- y tri-arilmetanos formando sales de amonio cuyo anión es un halógeno (cloro). La Fuscina, uno de los primeros ejemplos, fue sintetizada en 1858, la estructura quínoidea de estos compuestos es la responsable del color.



Fuscina
(CI Basic Violet 14, 42510)

Por contener aminas en su estructura son colorantes básicos, pero la introducción de sulfonatos 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 y se emplean como directos: Azul Brillante FCF, llamado también Azul Patente AE (CI Food Blue 2, 42090, FDC Blue No1), el Verde Fijo FCF (CI Food Green 3, 42053, FDC Green No3), y como lacas: Alfazurina FG

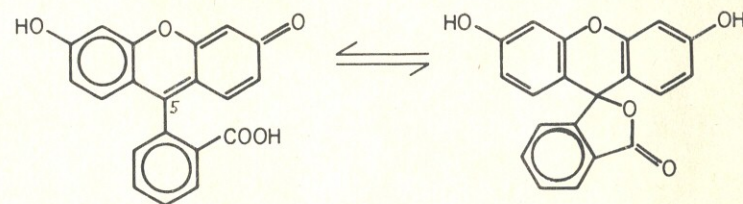
(Erioglauцина, DC Blue No4), equivalente a la sal de amonio del Azul Brillante FCF.



R = OH Verde Fijo FCF
M = Na (CI Food Green 3, 42053)
FDC Green No3

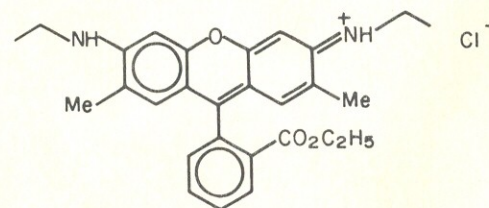
R = H Azul Patente AE
M = Na (CI Acid Blue 9, 42090)
CI Food Blue 2
FDC Blue No1

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) y se encuentran tanto el grupo carboxilato esterificado: Rodamina 6G o libre: Fluoresceína, Eritrosina, Eosina, las dos últimas son los derivados tetrayodado y tetrabromado, 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.

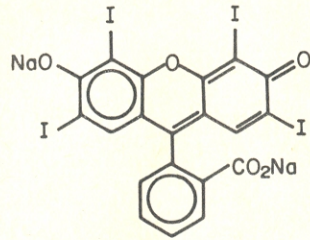


Fluoresceína
(CI Acid Yellow 73, 45350)
(Uranina)

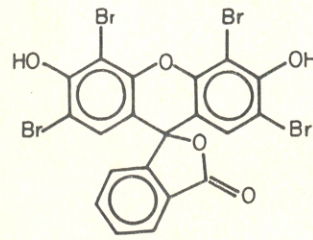
ftaleína



Rodamina 6G
(CI Pigment Red 81, 45160)



Eritrosina
(CI Food Red 14, 45430)

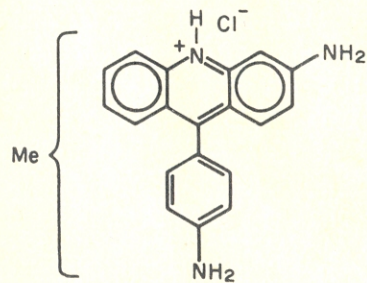


Eosina
(CI Acid Red 87, 45380)

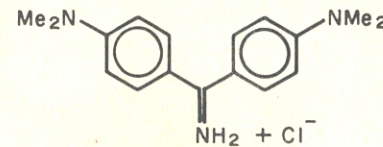
La Fluoresceína, fue sintetizada en 1871 y ha servido de base para la preparación de otros xantenos. Se caracterizan por sus colores brillantes, rojo, rosado, amarillo y verde y por la fuerte fluorescencia que exhiben, son frecuentemente utilizados en cosméticos.

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, por ejemplo la Crysantina y sus análogos. Se usan también como antisépticos.

La Auramina una cetonimida se emplea para teñir papel y algodón mordentado.



Crysantina
(CI Basic Orange 15, 46045)
(Fosfina)

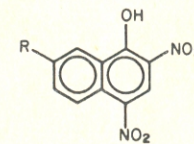
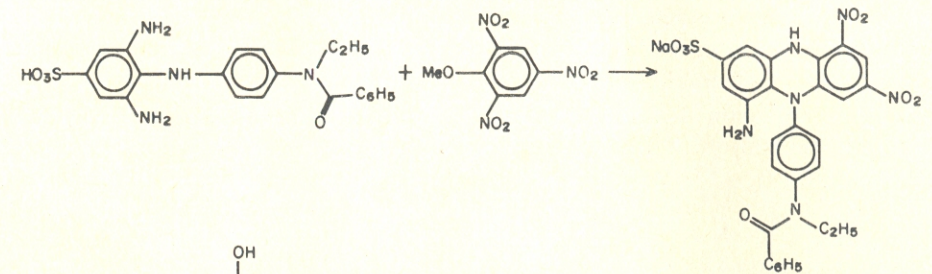


Auramina
(CI Basic Yellow 2, 41000)

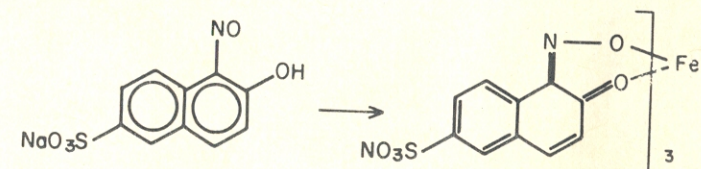
2.12. DERIVADOS NITRO Y NITROSO DE FENOLES

Tal vez el representante más popular es el ácido pícrico producido por Woulfe en 1771, mediante adición del ácido nítrico al índigo. 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.

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



	No CI	
R = H	Amarillo Martius	10315
R = SO ₃ Na	Amarillo Naftol S	10316
		Marrón Supramina GR (CI Acid Dye, 10440)



CI Acid Green 1,10020

CI Pigment Green 12,10020:1

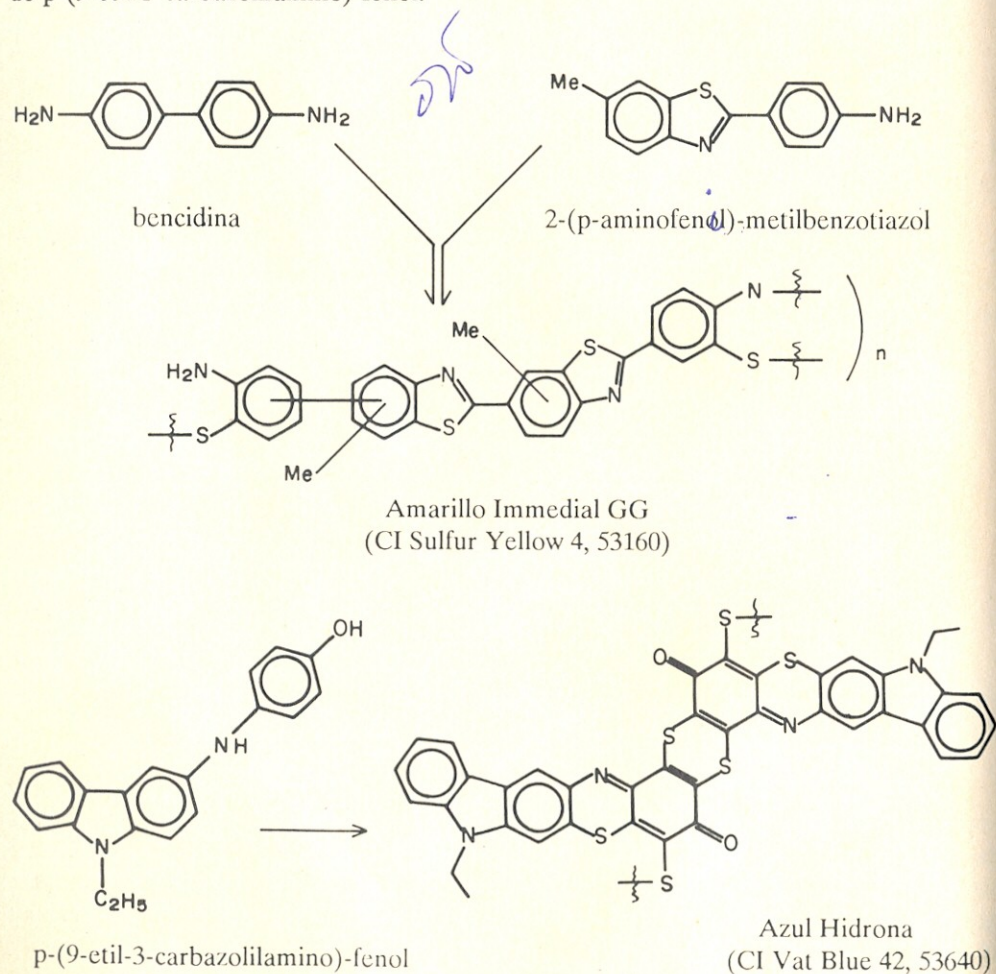
Verde Naftol B

2.13. COLORANTES DE AZUFRE

Bajo este título se agrupa una serie de sustancias a veces altamente poliméricas, que contienen azufre en su estructura. Son muy 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: SxNa₂. Son colorantes de tina pues el enlace C-S-C se reduce por vateado con sulfuro de sodio a C-SH soluble en álcalis. 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 la 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° con azufre en proporción 1:5 (mezcla de precursores a azufre, respectivamente) durante 30 horas. El Azul Hidrona (CI Vat Blue 42, 53640) por un proceso análogo, se prepara a partir de p-(9-etil-3-carbazolilamino)-fenol.



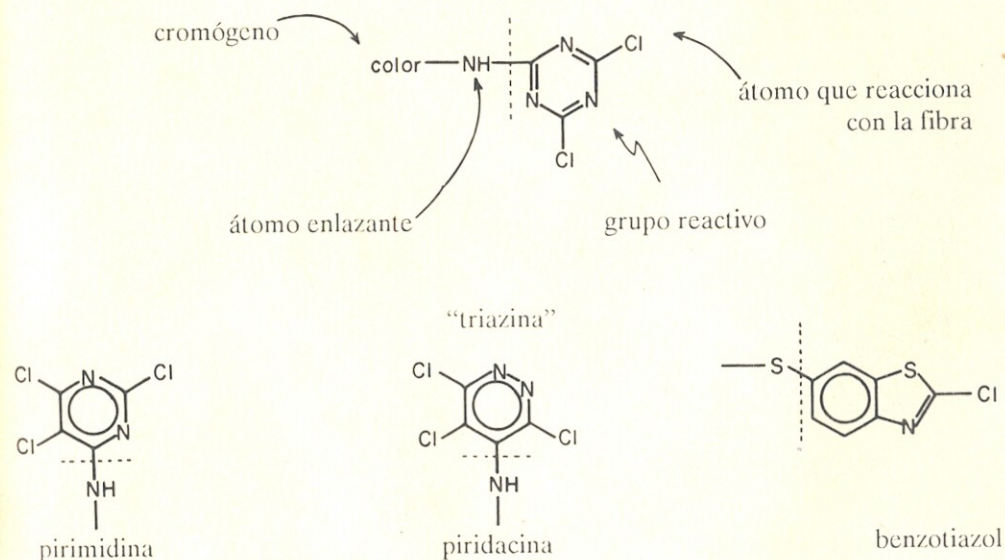
2.14. COLORANTES REACTIVOS

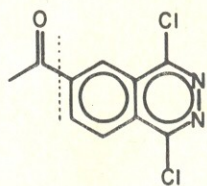
Se ha definido antes un colorante reactivo como aquel capaz de formar enlaces covalentes de azufre, oxígeno y nitrógeno, con la fibra a la que se aplica. Esta clasificación excluye los colorantes mordentados ya que el enlace se establece entre el metal y la fibra.

La necesidad de desarrollar colorantes de mayor solidez impulsó el estudio de estos sistemas que tuvieron el primer éxito en los años 50.

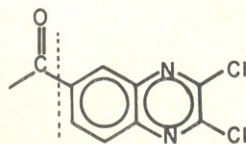
La molécula de un colorante reactivo consta de una porción de cromógeno (responsable del color, generalmente un azo, antraquinona o ftalocianina), un átomo o grupos de átomos enlazantes del sistema cromofórico al "grupo reactivo" que es llamado así por poseer un átomo o grupo de ellos fácilmente sustituibles 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 trihalogenadas (conocidos con las marcas: Porcion, Cibacrom, Levafix etc.) utilizados para fibras celulósicas y lana; ftalazinas (Reatex), quinoxalina (Levafix), benzotiazoles (Reatex) para fibras celulósicas; vinilsulfonas, y β -sulfatoetilsulfonas (Remalan y Remazol), acrilamidas (Porcilan, Lanosol, Lanasin), epóxidos, etc, especialmente para lanas.





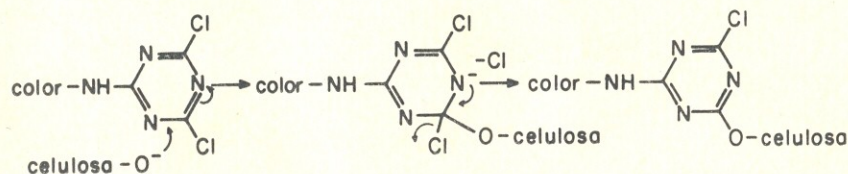
ftalazina



quinoxalina

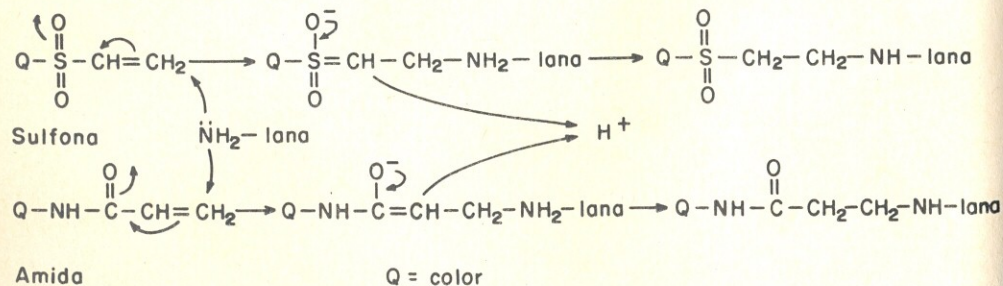
La naturaleza del grupo enlazante entre el cromóforo y la porción reactiva afecta además del tinte y la fuerza tintórea, a la estabilidad del enlace fibra-colorante ya que si este grupo es un éster la unión con el cromóforo puede romperse debido a su alta tendencia hacia la hidrólisis en el medio básico de 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.



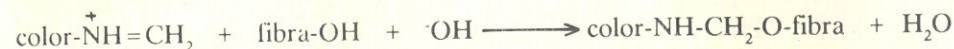
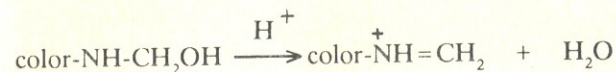
La eficacia del grupo reactivo en estas sustituciones, cuando es un núcleo heterocíclico aumenta en el orden: cloropirimidina < monoclorotriazina < dicloroquinoxalina < diclorotriazina.

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.

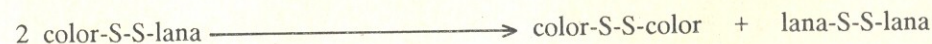
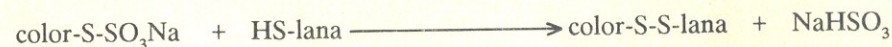


En algunos casos el colorante comercial no presenta grupos vinilo sino que éste se genera inmediatamente antes del uso.

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 aplicables bajo condiciones ácidas (Calcobond).



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 amplio uso como colorantes directos y 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).

El Amarillo Diamina Fijo A corresponde a una mezcla de derivados de estilbeno proveniente de la autocondensación del ácido 5-nitro-o-toluensulfónico. La composición de esa mezcla es variable y depende de las condiciones de la reacción: temperatura, pH, tiempo, etc.

Dentro de este grupo se encuentran los abrillantadores ópticos o agentes fluorescentes (blanqueadores FWA, anglicismo de Fluorescent Whitening Agent), que actúan como adionadores de luz por absorber en el UV y emitir en la región visible del espectro (ver 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.

Existen alrededor de unas 2000 patentes para FWA, pero el número de productos comerciales no llega a la mitad. Están destinados principalmente a polvos de lavar y a papel, le siguen en importancia la industria textil y de plásticos.

De las estructuras químicas de los FWA, los estilbenos son los más importantes en conjugación con azo, estililos, bifenilos, etc, pero hay un grupo más reducido conformados por cumarinas y pirenos usados para plásticos y fibras sintéticas.

Las estructuras utilizadas como FWA para textiles 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).

Hay dos tipos fundamentales de blanqueadores ópticos: los que tienen ácido sulfónico, se consideran "ácidos" (para algodón, lana y poliamida) y los blanqueadores catiónicos utilizados con fibras de poliacrilonitrilo.

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.

2.16. SINTESIS DE COLORANTES Y SUSTANCIAS INTERMEDIAS

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 heterocíclicos intermediarios se incluyen en uno de los dos anteriores dependiendo del número de ciclos.

Los materiales primarios provienen de la pirólisis del carbón y se obtienen como coproductos 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 emplean 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, potasio, calcio, y varios agentes reductores y oxidantes etc. En esta sección no se pretende dar detalles de los diferentes procesos, sino más bien 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 tiene sus propias características.

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 poliméricos y a compuestos policíclicos y heterocíclicos
- dimerizaciones
- oxidaciones y reducciones.

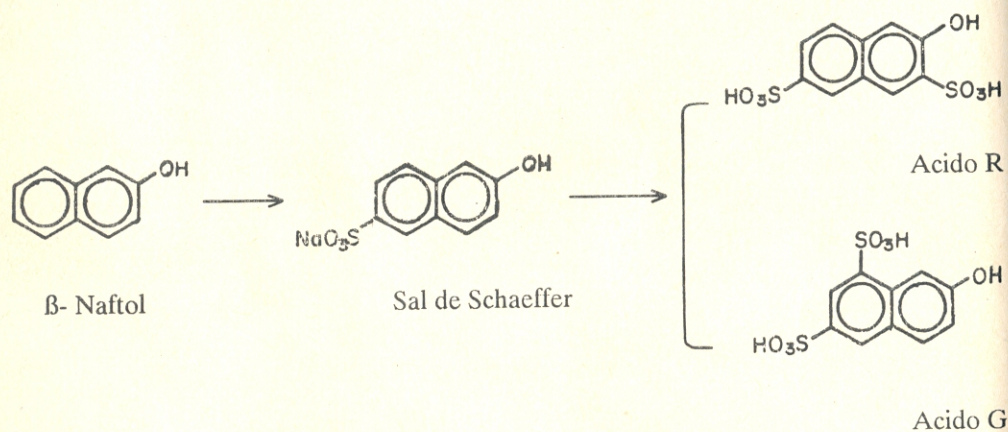
Estos cambios y sus mecanismos se encuentran en cualquier texto de química orgánica, algunos muy específicos, por ejemplo, diazotaciones y acoplamiento así como las reducciones y oxidaciones de los colorantes VAT que han sido contemplados en las secciones correspondientes.

Las transformaciones 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, 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.

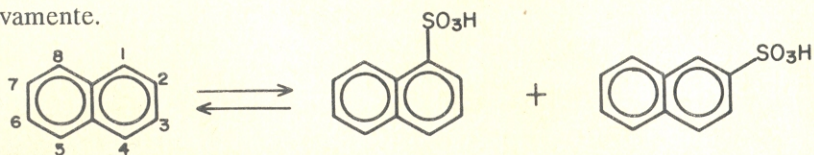
De las primeras, la sulfonación es una de las más frecuentes. El agente sulfonante por excelencia es el ácido sulfúrico concentrado, aunque a diario crece la variedad de estos agentes: oleum (solución de SO₃ en H₂SO₄ en diferentes concentraciones), trióxido de

azufre estabilizado conocido comercialmente como Sulfan, ácido clorosulfónico (HClSO_3), 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 obtener los isómeros 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 bien 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.

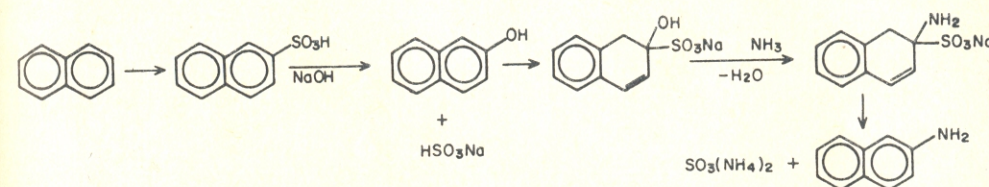


Como se ilustró en la sulfonación de antraquinona, las condiciones experimentales gobiernan la proporción de isómeros. Así, el ácido 1-naftilsulfónico se manufactura añadiendo naftaleno finamente dividido al ácido sulfúrico a temperatura no mayor de 57° (a menudo menor de 30°), mientras que el ácido 2-naftilsulfónico requiere para su síntesis de condiciones más vigorosas (96% H_2SO_4 , a 160° 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.



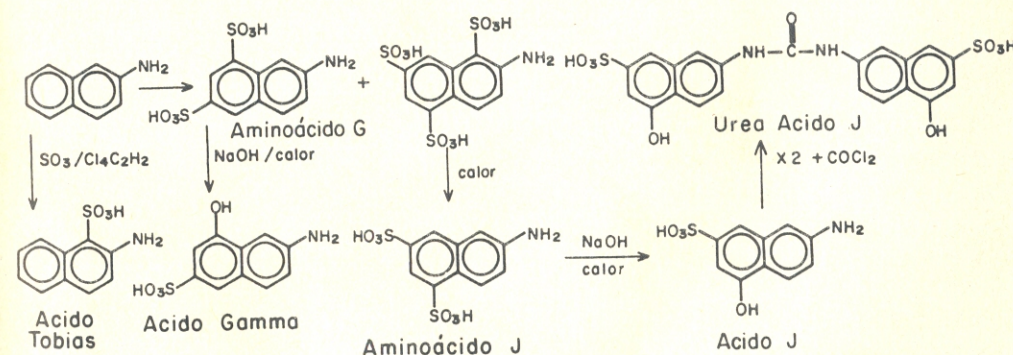
El sustituyente sulfonato, (sales de los ácidos sulfónicos) no solamente sirve como grupo solubilizante del colorante en agua, sino además se utiliza como grupo reactivo en el intercambio de sustituyentes sobre los sistemas aromáticos y como grupo protector de ciertas posiciones de la molécula que no deben ser sustituidas en reacciones posteriores, gracias a la reversibilidad de la reacción de sulfonación, es decir un compuesto sulfonado puede desulfonarse (sustitución del $-\text{SO}_3\text{H}$ 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 del 2-naftol y 2-naftilamina. El primero se prepara por fusión alcalina (sustitución nucleofílica) del ácido 2-naftilsulfónico y, a partir del naftol, la naftilamina se genera por reacción de Bucherer.



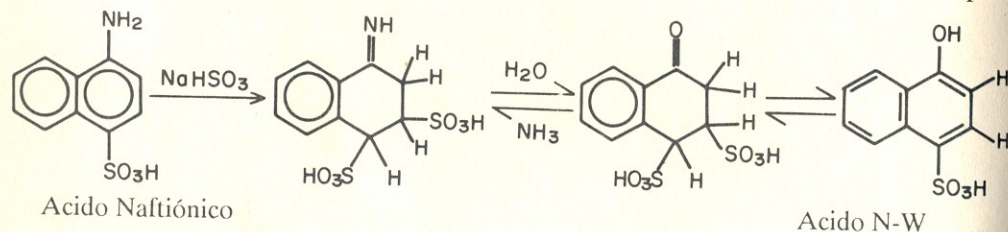
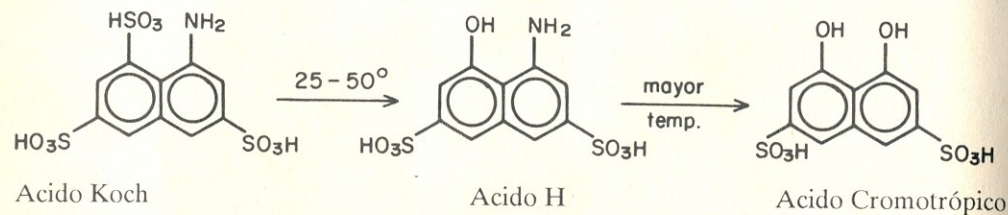
Reacción de Bucherer

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 di-sulfonados. La monosulfonación de la 2-naftilamina produce otro interesante intermediario: Acido Tobias (2-amino-1-naftilsulfónico).



Prácticamente todo el Aminoácido J se emplea en la manufactura del Acido 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 Acido Gamma (7-amino-1-naftol-3-sulfónico), ambos por un proceso de fusión alcalina. De igual manera el Acido Koch, derivado trisulfonado de la 1-naftilamina se transforma al Acido H, y a mayor temperatura, al Acido Cromotrópico.

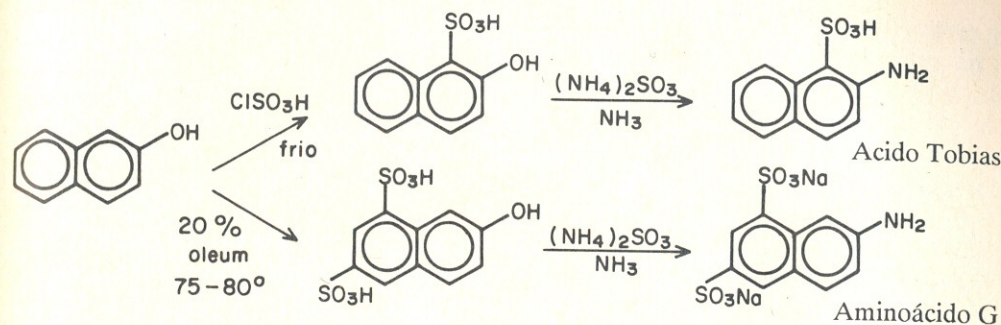
Los grupos amino libres se aprovechan para la fabricación de ciertos intermediarios y/o colorantes condensados. Tal es el caso del Urea Acido J, que se obtiene por calentamiento de la sal sódica del Acido J con fosgeno.



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

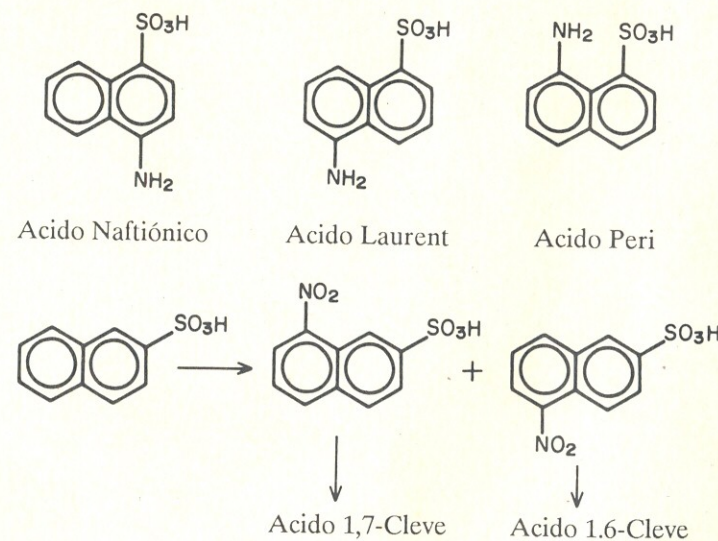
De esta manera una amina se transforma en fenol y viceversa. Se obtienen así el Acido Tobias y el Aminoácido G a partir del 2-naftol.

El Acido Tobias es uno de los miembros más importantes del grupo aminonaftolsulfónicos, se obtiene directamente por sulfonación de la 2-naftilamina (ver arriba), pero este proceso es raramente empleado debido a la dificultad de purificación pues aun bajo condiciones rigurosamente controladas, se forman mezclas complejas de varios isómeros mono y polisulfonados.



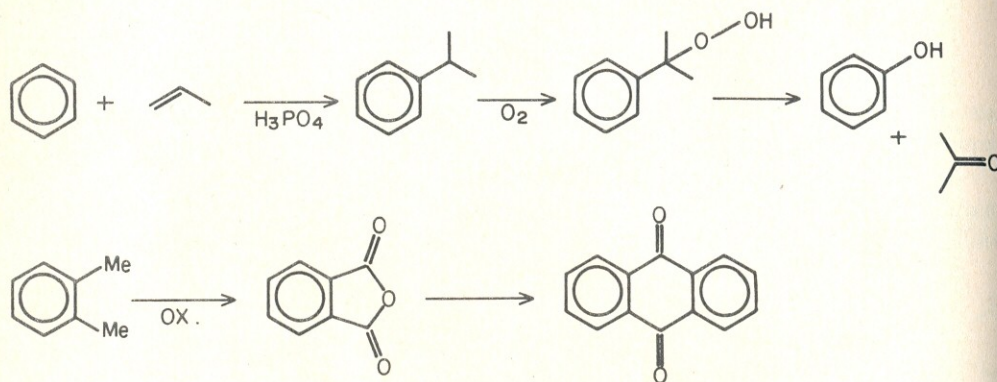
Otros ejemplos de aminoácido sulfónicos muy utilizados son el Acido Naftiónico (4-amino-1-naftilsulfónico), el Acido Laurent (5-amino-1-naftilsulfónico) y el Acido Peri (8-amino-1-naftilsulfónico).

El más importante del grupo de los amino-2-naftilsulfónicos son el 5- y el 8-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.



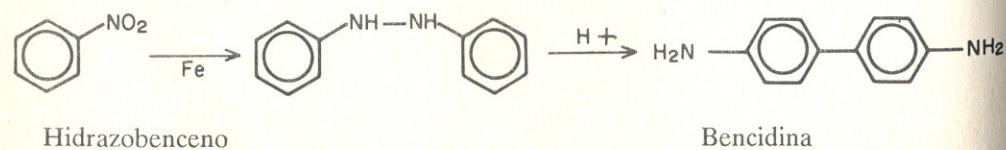
Los intermediarios provenientes de hidrocarburos monocíclicos (benceno, tolueno, xilenos...) también se obtienen a través de sustituciones electrofílicas: nitraciones, halogenaciones, sulfonaciones y reacciones de Friedel-Craft, entre las cuales se incluyen la polimerización de quinonas (ver antraquinonas). En los derivados de benceno se presentan también con frecuencia, otras reacciones igualmente importantes: oxidaciones

y reducciones. Las primeras son todavía la base de muchos procesos industriales actuales y las modificaciones de los años recientes se han dirigido principalmente a la optimización de agentes oxidantes y reductores, incluyendo a los catalizadores de las reacciones. Algunos de los oxidantes clásicos aun están en uso: MnO_2 , $KMnO_4$, CrO_3 , PbO_2 , SeO_2 , etc. El ácido nítrico y los óxidos de nitrógeno, inducen nitraciones por lo cual no se aconsejan para oxidaciones. La oxidación con oxígeno debe estar acompañada de catalizadores como V_2O_5 , Al_2O_3-ZnO y varias sales. Los agentes oxidantes se utilizan en la preparación del Negro de Anilina, Malva y otros colorantes del tipo azina o para formar anhídrido ftálico, intermediario de los colorantes antraquinónicos.

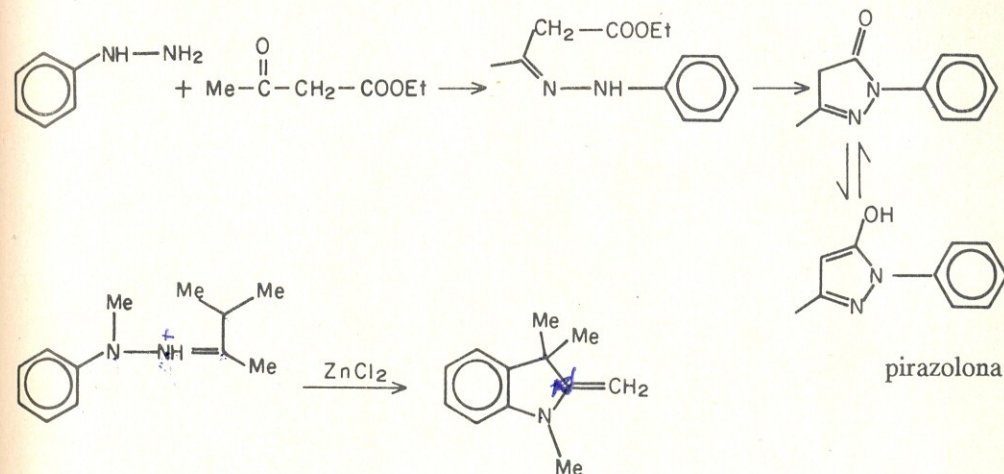


Las reducciones están principalmente destinadas a la obtención de las aminas a partir de los nitroaromáticos y bajo condiciones controladas, derivados del hidrazobenceno que son los materiales de partida en la síntesis de las bencidinas, especialmente utilizados en colorantes bis-azoicos simétricos. Por ejemplo, la o-tolidina se obtiene por reordenamiento bencidínico del 2,2'-dimetilhidrazobenceno. Las reducciones comprenden hidrogenación catalítica heterogénea con catalizadores de cobre, paladio, platino, molibdeno (temperaturas entre 70 y 100°, 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.

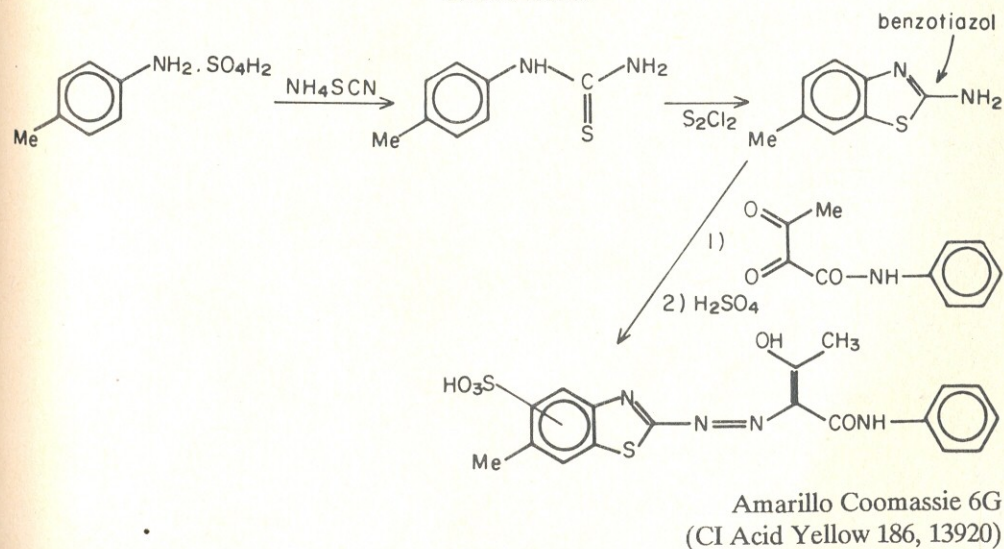
Rearreglo Bencidínico



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, 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 indigoides, se obtienen a partir de la tioúrea respectiva, como se ilustra para la síntesis del Amarillo Coomassie 6G (CI Acid Yellow 186, 13920).



Base Fischer



2.16.1. Equipos

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. La fabricación y secado de pigmentos se tratará en el capítulo correspondiente.

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 ácidas, 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 ácidas diluidas bastan recubrimientos de goma.

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 polímeros o de alimentos.

Tradicionalmente se referían como "colorantes" aquellos cuyos cromógenos eran compuestos orgánicos y "pigmentos" era reservado para designar sustancias coloreadas inorgánicas; hoy día se identifican como pigmentos orgánicos e inorgánicos, respectivamente.

Pigmentos y 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, 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.

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-nítrico, acético, sulfúrico- seguido por neutralización) y "azules de hierro".

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. 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.

Los pigmentos más usados son los blancos, siendo la diferencia entre los "extendedores" y los "opacos" su índice de refracción, que para los primeros está en el orden de 1.4 a 1.7 y los segundos varía de 1.8 a 2.3. Se los utiliza para obtener tonos más claros y en algunos casos reaccionan con el aglutinante, como 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 menor (e.g. blancos extendedores) su poder de recubrimiento es casi insignificante, mientras que los blancos opacos actuarán efectivamente en el recubrimiento.

De 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 incluyéndolo 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 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 BaSO₄, usado también como extendedor, 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 BaSO₄) que se obtiene por reacción y doble precipitación de las soluciones acuosas de BaS y ZnSO₄ 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.

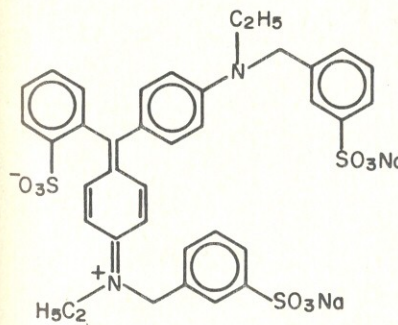
Entre los blancos extendedores se encuentran el sulfato de bario, de calcio, carbonato de calcio, los caolines, el óxido de magnesio, etc.

Los pigmentos amarillos y naranja están formados por óxidos de hierro, cromato de plomo (PbCrO₄), anaranjado de molibdeno (mezcla de PbMoO₄ y PbCrO₄), amarillo de

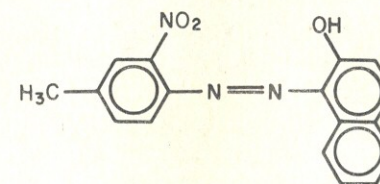
zinc (Zn(OH)₂, ZnCrO₄) y amarillo de cadmio (CdS); los verdes son Cr₂O₃·H₂O y CuHAsO₃, y el azul de prusia (K₃Fe(CN)₆). Los azules ultramarinos son combinaciones complejas de sílice, alúmina, NaOH y azufre, mientras que los violetas y azules más claros están compuestos por sales de cobalto (Co₃(PO₄)₂), de cobre (2.CuCO₃·Cu(OH)₂, CuS, etc). De los pigmentos negros el MnO₂ se usa en pinturas pero el carbón, en todas sus variantes (negro humo, negro vegetal, negro animal, etc) es de uso más extendido e incluye pigmentos para alimentos, drogas y cosméticos. Los ultramarinos se usan también como agentes de blanqueo en productos para lavandería y en la elaboración de papel blanco.

3.2. PIGMENTOS ORGANICOS

Los pigmentos orgánicos están formados por un material cromógeno 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 abaratadores, 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: el Azul Peacock (CI Pigment Blue 24, 42090) del tipo triarilmetano, y del tipo azo como son Rojo Toluidina (CI Pigment Red 3, 12120), Rojo Para (CI Pigment Red 1, 12070), Amarillo Hansa, Rojo Lithol, etc.



Azul Peacock
(CI Pigment Blue 24, 42090)
(Azul Brillante FCF)



Rojo Toluidina
(CI Pigment Red 3, 12120)

Alrededor del 25% de la producción mundial de colorantes orgánicos (en 1982 fue 800.000Tm) 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 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 que definen sus características incluyen estabilidad física y química, tamaño y forma de la partícula coloreada, 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:

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 (ver Capítulo 1). 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, pues además de que 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 son gruesas la superficie pigmentada se verá manchada, es por ello que 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 y el dispersante actúa evitando este efecto.

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 son intercambiables, al mismo grado de pureza, no así los pigmentos cuya fuerza tintórea depende de su manufactura.

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.

Solidez, se define como la habilidad del pigmento (o colorante) para soportar sin cambios (retener el "valor") exposiciones 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 del colorante en un solventes que impregne esos materiales. El sangrado también puede ocurrir con pigmentos dispersos, como consecuencia de la solubilidad en el vehículo dispersante, lo mismo que en la transferencia del color de una superficie pigmentada a otra que se observa cuando dos hojas de vinilo de diferentes colores se presan juntas durante un cierto tiempo.

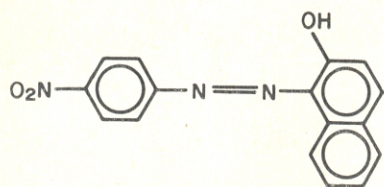
La solidez a los agentes químicos se refiere principalmente a su resistencia al vehículo, ácidos, bases y contaminantes de la atmosfera como H_2S , limpiadores y detergentes usados con el material teñido, por ejemplo en el lavado de vajillas, o la estabilidad de las pinturas para piscinas, sometidas 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. 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 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, halógenos, grupos nitro y grupos alquilo.

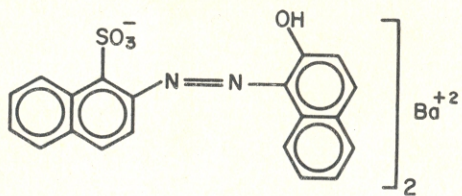
Hay varios amarillos "Hansa" que tienen como hecho estructural común la condensación del grupo diazo con un fragmento β -dicarbonílico (ver fórmulas). Son pigmentos semiopacos que tienen buenas propiedades tintóreas para coloración de masa. Se usan especialmente en aquellos casos donde se requieren pigmentos amarillos exentos de plomo.



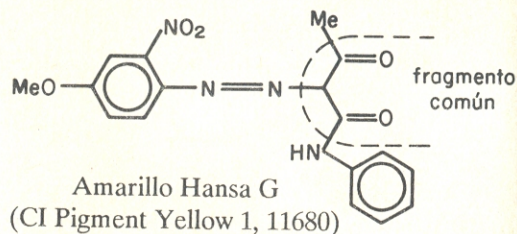
Rojo Para
(CI Pigment Red 1, 12070)

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 se éstos son Rojo Lithol, Laca Roja C, Laca Escarlata 2R y Azo Burdeaux. Entre estos pueden haber quelatos como en el Amarillo Nickel Azo.

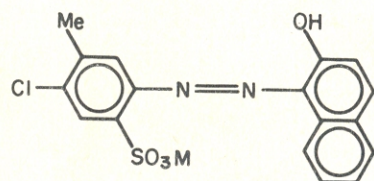
Los "litholes" comprenden pigmentos con varios metales: Ca, Na, Ba, Sr,



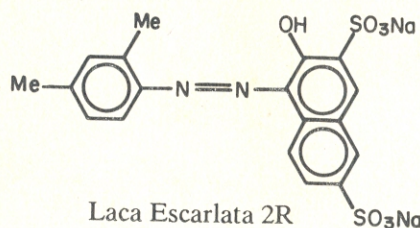
Rojo Lithol (sal de Ba)
(CI Pigment Red 49, 15630:1)



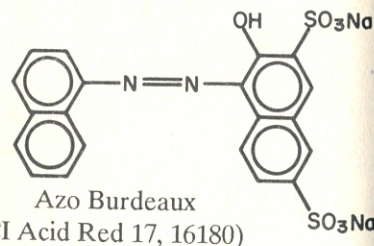
Amarillo Hansa G
(CI Pigment Yellow 1, 11680)



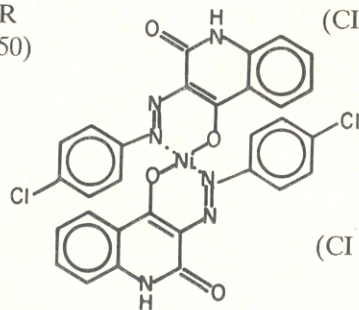
Rojo Laca C (M= Na, Ba, Ca)
(CI Pigment Lake 53, 15585)



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



Azo Burdeaux
(CI Acid Red 17, 16180)

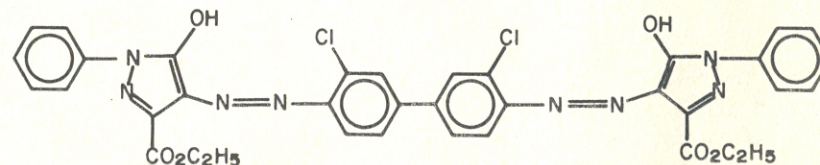


Amarillo Nickel Azo
(CI Pigment Green 10, 12775)

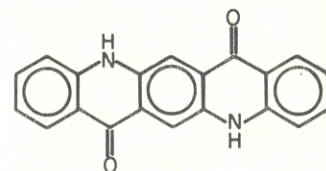
Para la formación de estos pigmentos se aprovecha también la insolubilización por aumento del peso molecular a través de la condensación de dos o más moléculas como en el caso de:

- los poliazos, (Rojo Volcan Fijo B -Vulcan Fast Red B-, CI Pigment Red 38, 21120),
- los colorante poliméricos de azufre y anilina,
- las quinacridonas cuyos colores varían del naranja al violeta a veces dependiendo de la forma cristalina y tamaño de los cristales (ej. la Quinacridona QA es violeta en la forma cristalina β , rojo-azul si son partículas pequeñas, y forma γ , rojo-amarillo, en partículas grandes.
- los carbazoles-dioxazinas (ej. el pigmento violeta CI Pigment Violet 23, 51319) en sus tonos violetas son estables a la luz pero no al sangrado,
- los polímeros de antraquinonas (ej. Violeta de diisobenzantrona),
- los derivados de perileno (ej. Marrón Perileno, o CI Pigment Brown 26, 71129) se presentan en tono marrones y violeta.

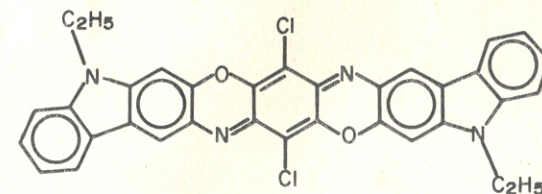
Las ftalocianinas, económicas, de gran fuerza tintórea y estabilidad a la luz, son empleadas principalmente en la fabricación de tintas verdes y azules, pueden considerarse los pigmentos de mayor relevancia comercial en esos matices.



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



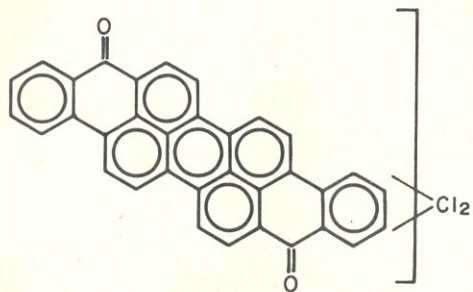
Quinacridona
(CI Pigment Violet 19, 46500)



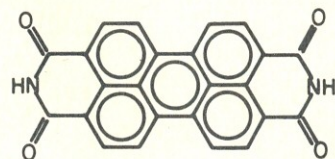
CI Pigment Violet 23, 51319

Estos compuestos insolubles se les conoce 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.



Violeta de Diisobenzantrona
(CI Pigment Violet 31, 60010)



Marrón Perileno
(CI Pigment Brown 26, 71129)

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:

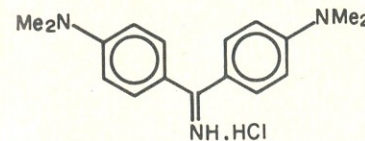
- extensión o reducción (este término se usa como sinónimo de dilución y no en el sentido químico),
- precipitación de un pigmento soluble sobre un adsorbente, generalmente un compuesto inorgánico por ejemplo hidróxido de aluminio.

Este 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.

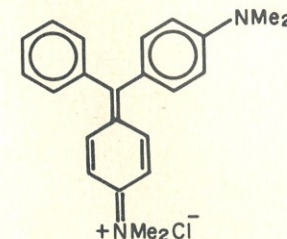
Así, se obtienen lacas por precipitación de las sales insolubles de colorantes ácidos (generalmente ácidos sulfónicos) y básicos (que presentan grupos amino). Estas son formadas mediante la adición de sales de metales alcalinotérreos (bario o calcio) en los primeros o por precipitación con ácidos orgánicos e inorgánicos (ácido tánico, ácido

fosfomolibdico) para los colorantes básicos.

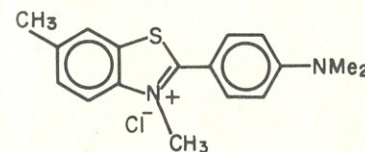
De los colorantes básicos de mayor uso industrial en pigmentos y lacas (principalmente para tintas) son del grupo de di- y tri-fenilmetano (Verde de Malaquita y Auramina), tiazinas (Tioflavina T) y xantenos (Rodamina B), que se precipitan como sales de los ácidos fosfomolibdico (PMA), fosfotúngstico (PTA) y fosfotungstomolibdico (PTMA).



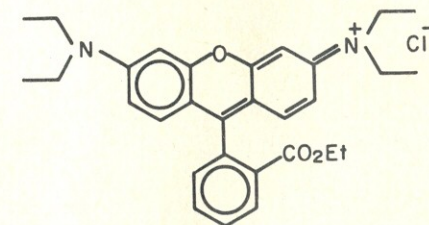
Auramina
(CI Basic Yellow 2, 41000)



Verde Malaquita
(CI Basic Green 4, 42000)



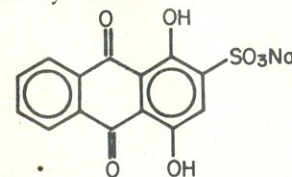
Tioflavina T
(CI Basic Yellow 1, 49005)



A: CI Basic Violet 11, 45175
B: CI Basic Violet 10, 45170

"Rodaminas" es el nombre genérico de los amino-derivados de xantenos que presentan un grupo carboxilato, bien 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.



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

Entre las lacas se encuentran gran variedad de materiales cromogénicos utilizados en múltiples aplicaciones. Tal vez las condiciones más críticas son 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 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 por colorantes solubles en agua. El sangrado depende de factores como pH, cantidad de laca y tipo de iones metálicos presentes. 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 para opacar objetos, esto es utilizarlos como agentes ocultantes 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 aquel 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 óxido de titanio lo que produce tonos pastel.

3.5. PIGMENTOS DISPERSOS

Se les da este nombre a distribuciones uniformes muy finas de un pigmento en un medio o sustancia dispersante ("carrier") 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" y debe ser diluido (reducido o adelgazado) para su utilización.

En el proceso se pulveriza el pigmento al particulado de 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 deben preservarse el tamaño de los cristales individuales y 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; los cristales en los agregados se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals, sólo efectivas cuando la distancia entre 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 una 40 veces menor al utilizado en pinturas arquitectónicas.

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

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 del dispersante, generalmente un compuesto inorgánico como óxido de titanio y el pigmento seco, o por transferencia del pigmento de la pasta al medio oleoso. Este proceso se conoce como "flushing", en el cual la pasta acuosa se agita con el vehículo. Si la superficie del pigmento tiene mayor afinidad por el último, la mayoría del agua adsorbida en la pasta será expulsada y el aceite reemplazará el agua.

Como los pigmentos orgánicos son en su mayoría lipofílicos se rodearán completamente del solvente es decir serán humedecidos por el aceite. En el caso de 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:

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

El proceso generalmente produce dispersiones con características de brillo, transparencia y resistencia mejores que los procesos de dispersión seca. La transferencia 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, 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 indicara antes, los pigmentos y lacas no solo se usan como recubrimiento superficiales sino además como agentes cromogénicos incorporados a la masa a teñir, por ejemplo, fibras sintética, plásticos, alimentos, etc. La naturaleza del dispersante y la presentación del pigmento (seco, o pasta viscosa de 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), 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. 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, absorbedores de luz UV y rellenos. El método usual es

recubrir los gránulos de resina con la sustancia cromogénica "concentrado", haciendo uso de mezcladores de alta potencia, en cuyo caso es necesario disponer de 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 de 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 termo-plásticas) o a uno de sus precursores, antes de entrar en el proceso de formación del plástico (en el caso de las resinas termoestables).

La presentación de gránulos u hojuelas son las más populares, idealmente éstos deberían tener las mismas características de fusión de la resina a colorear, por lo cual la base del gránulo debe ser la misma (o al menos compatible); las dispersiones de polietileno servirán para teñir masas de polietileno y de polipropileno. La técnica de flushing es usada a veces para preparar dispersiones de 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.

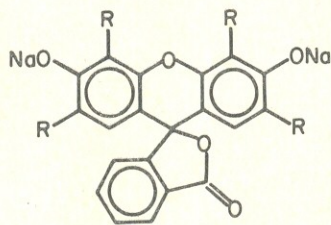
Los recubrimientos (pinturas y barnices) son películas de espesor variable, a veces hasta varios milímetros, siendo los concentrados en general pastas livianas o polvos más o menos gruesos pero fácilmente solubles y son preparados para diluir en agua (los arquitectónicos) o en aceite y aun en resinas alquídicas dependiendo del uso al cual están destinados.

Las tintas son sustancias cromogénicas (colorantes o pigmentos) en un vehículo que forman pastas de diferente viscosidad, con un contenido en pigmento del 35 al 65% cuya 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 (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.

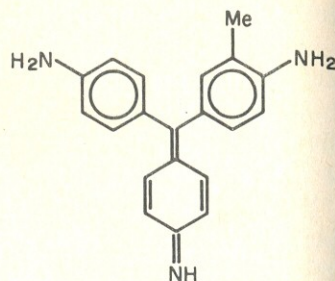
3.6. COLORES DE PULPA (Témperas)

Son pigmentos o lacas en forma 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 papeles 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 de Malaquita), compuestos azo (Ponceau R, Azo Burdeaux) y xantenos (Eosina, Eritrosina, Rodamina).



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



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

3.7. COLORANTES AL SOLVENTE

Son colorantes que no presentan en su molécula grupos solubilizantes por lo que 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.

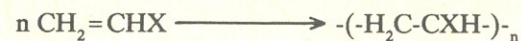
Capítulo 4

Aplicación de colorantes a textiles

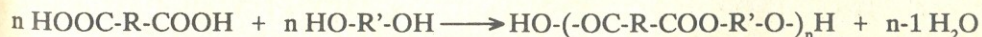
4.1. FIBRAS TEXTILES

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

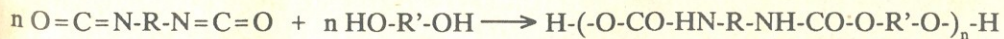
--Polimerización, cuando el encadenamiento entre las unidades se efectúa sin el desprendimiento de moléculas sencillas, de modo que la composición centesimal del polímero es igual a la del monómero. Este es generalmente, una olefina que polimeriza por apertura del doble enlace, bien sea por la vía iónica 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, hidroxiácidos, aminoácidos..., y entre las fibras: celulosa, poliésteres, poliéteres, poliamidas, etc.



--Poliadición, cuando no se pierden moléculas pequeñas en la reacción entre monómeros bi- o polifuncionales, 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 homólogas, prácticamente inseparables y se comportan como un producto único.

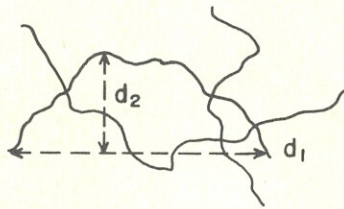
Las polimerizaciones tridimensionales se producen cuando los reactantes poseen más

de dos grupos funcionales por molécula lo que conduce a estructuras ramificadas. Este tipo de polimerización se complica experimentalmente por la ocurrencia de "gelación": la formación de una red polimérica infinitamente grande en la masa de reacción, insoluble en todos los solventes que 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 como 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, 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 y son menores que el diámetro del ovillo para una macromolécula lineal de igual peso molecular.



Ovillo estadístico de las fibras

Debido a los diferentes pesos moleculares de las macromoléculas que conforman el polímero, la fusión del mismo procede dentro de un rango de temperatura que se conoce como "zona de fusión" o de "reblandecimiento". 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 los ramificados, tienden a "cristalizar" y esta tendencia es mayor mientras más regular química y geoméricamente 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. CLASIFICACION 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 (semisintéticas) 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 fabricadas por disolución, precipitación y endurecimiento de esa proteína; y las 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 obtiene tanto como un filamento continuo muy largo o se las corta en trozos que son tejidos en filamentos. Las naturales sólo se obtienen en filamentos de longitud más o menos reducida.

El "denier" es una medida del grosor, 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, siendo la "fuerza tensil" el producto de la tenacidad multiplicada 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: son hidrofóbicas, esto es una ventaja para el secado rápido. Todas las fibras deben ser estable 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 fácilmente coloreables.

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 grado de orientación de estas moléculas son más resistentes al desgarrar 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 aún 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, "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 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 disuelve la hemicelulosa, lignina y resinas. La celulosa que queda insoluble se separa, se lava y se blanquea, quedando un sólido cuyo grado de polimerización es 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: metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa; se usan en aprestos, encolados y estampados.

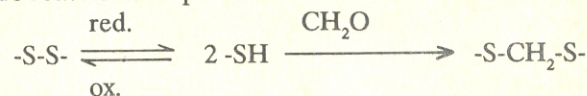
El rayón se obtiene haciendo pasar una solución espesa de celulosa modificada (nitrato de celulosa, complejo cobre-celulosa, xantato de celulosa) por hileras (dispositivos con orificios pequeños) y se recolecta en baños precipitantes donde la celulosa modificada de las fibrillas formadas se regenera por reducción, hidrólisis, etc. Se conoce así el rayón al "nitrato", de "cobre", y "viscosa" respectivamente. El rayón de "acetato" contiene fibrillas de acetilcelulosa, no es inflamable (a diferencia del nitrato de celulosa) es soluble en acetona y por eso se hila "al seco": se estira la pasta concentrada formada por acetilcelulosa en un solvente orgánico. El solvente al evaporarse deja una fibrilla de

acetilcelulosa sin la necesidad de posterior tratamiento. El rayón de acetato es el más caro pero el de mejores características para el teñido; el 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 esderoproteínas fibrilares que actúan como material de sostén: queratina y 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 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 el cuádruple a la de la lana. Si se reticula con reactivos polifuncionales aumenta la estabilidad de la seda.

La manufactura de las fibras proteínicas artificiales es similar a la del rayón. Se forma una disolución de proteínas provenientes de caseína (leche), araquina (maní), o 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 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 glucurónico 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. 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.

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

Pertencen 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 hiladuras 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 utiliza:

--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 hexametilendiamina y ácido adípico, Perlon, por hidrólisis y autocondensación de caprolactama, Rislán, 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.

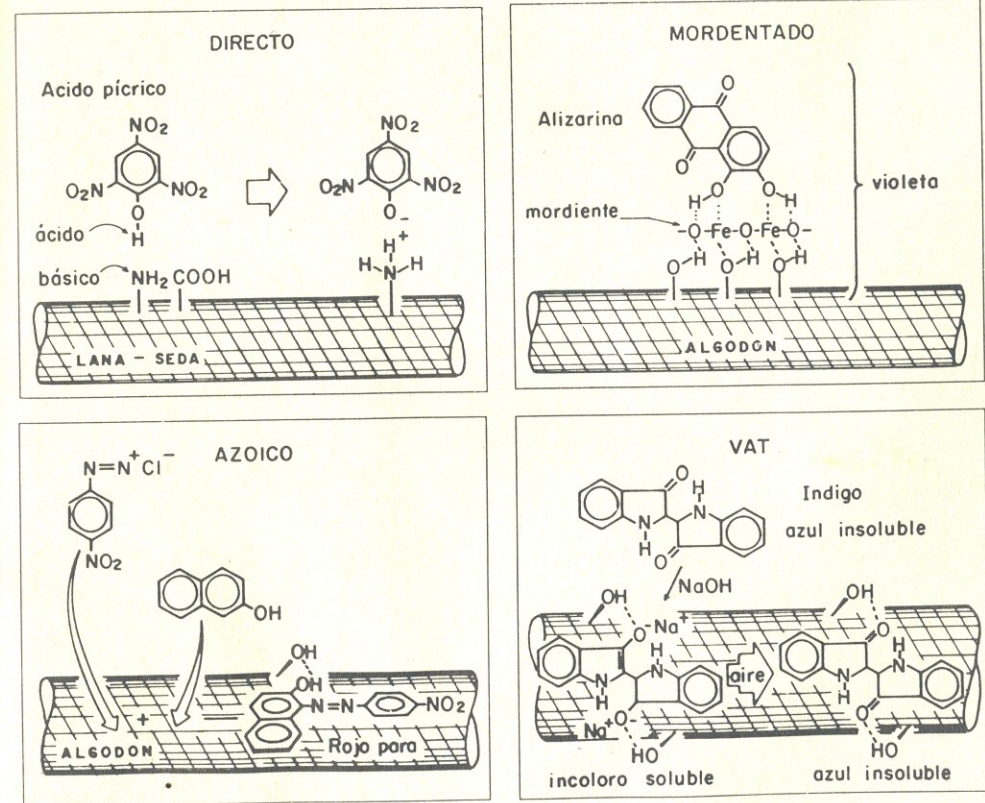
4.3. TEÑIDO DE LAS FIBRAS

Los métodos de aplicación de las sustancia 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 como 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 aquel 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 la viscosa, por lo tanto, ésta 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 VAT, azoicos, reactivos y mordentados. La representación esquemática de estos procesos se presenta en la figura. (ver página anterior)

Durante el teñido hay una distribución del colorante entre al menos dos fases: baño y 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 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 colorante en el baño (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:

- difusión en el baño hacia la superficie de la fibra
- difusión a través de la superficie de la fibra
- adsorción sobre la superficie de la fibra
- 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 es 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:

$$(col)_s / (col)_f = cte.$$

La relación de las concentraciones del colorante en la solución: (col)_s y en la fibra: (col)_f, es una constante.

--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 contraíón, por lo cual al añadir sal al baño aumentará la concentración del colorante en la fibra y la ecuación anterior se convierte en:

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

siendo z el número de cargas del colorante y (ión)_s la concentración del contraíón 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')

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

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 se incrementa el grado de desorden en la fibra, 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 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 fibras animales (protéicas).

--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 planar, 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.

--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 (ver Capítulo 2). 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, mientras que en el segundo 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-catión metálico. 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 quelatables 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 planares con tendencia a formar agregados moleculares que se intercalan en la fibra. Casi siempre en su estructura presentan grupos ácidos (sulfonatos, carboxilatos) y básicos (amino) que se ionizan preferentemente dependiendo del pH del medio. La adición de sales como cloruro o sulfato 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, 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 estos no están disponibles como en el caso del acetato de celulosa, la sustantividad (la solidez o fijeza) del colorante en la fibra disminuye.

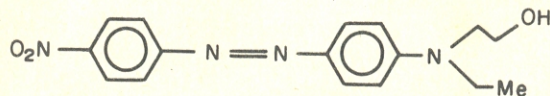
Las fibras celulósicas también se tiñen frecuentemente con colorantes azoicos, a la tina (VAT), indigoides y de azufre. La manera de fijarse se generaliza como el resultado de la insolubilización del colorante una vez sorbido y transformado sobre la fibra. Por otra parte los colorantes reactivos son muy populares para las fibras celulósicas con grupos OH libres pues permiten su fijación a través de reacciones con el grupo reactivo.

Las fibras proteínicas 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) retardan 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 libre 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 -SH de las proteínas se usan en el anclaje de los colorantes reactivos.

En el teñido de 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 usan con derivados de celulosa, 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 emulsificante "Lissapol". Los agentes dispersantes son alcoholes grasos, sulfato de alquilo de cadena larga, sulfonatos de alquilarilo, condensados de aminas, óxido

de etileno, etc. 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" (o inhibidores de relajación). Estos actúan como "aflojantes" de los puentes interpolímero permitiendo la penetración del colorante, especialmente en fibras sintéticas compactas e hidrofóbicas. Dada la naturaleza porosa de las fibras naturales no es necesario el empleo de carriers.



CI Disperse Red 1, 11110

Hay varias estructuras químicas características de estos inhibidores de relajación: o- y p-fenilfenol, o-diclorobenceno, óxido de bifenilo, benzoato de butilo, benzoato de bencilo, ftalato de dimetilo y de dietilo, etc. Para que el carrier sea efectivo debe dispersarse homogéneamente en el baño de teñido, pero como no son solubles en agua se requiere de un emulsificante en las formulaciones las cuales contendrán entonces, el carrier, el emulsificante y otros aditivos. El emulsificante es un surfactante que se escogerá de acuerdo al balance lipofílico-hidrofílico (HLB) necesario para un baño homogéneo. Entre los otros aditivos se incluyen los solventes para el carrier, controladores de espuma, lubricantes para la fibra y otros.

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 calentados pues el calor ayuda aflojar la fibra y como las dispersiones son acuosas y a presión atmosférica -en baños abiertos- la temperatura que se alcanza está entre 95 y 100°. Sin embargo, el proceso es más eficiente a temperaturas mayores (120-130°) lo que implica baños a presión. En estas condiciones se requiere menos carrier, del orden de 1 al 3% en peso con respecto a la fibra seca, mientras que en primer caso son necesarias concentraciones del 8 al 12%. El exceso de carrier debe ser evitado pues al ejercer un efecto nivelante aquel devolverá el colorante adsorbido sobre la fibra al baño (lo mismo que la elevación de la temperatura o presión), de modo que la concentración del carrier, la temperatura y la presión deben ser reguladas. Este efecto se aprovecha para reparar coloraciones no parejas, añadiendo doble o triple cantidad del carrier necesario, el color se devuelve al baño, y el tejido será de nuevo teñido.

4.4. METODOS DE COLORACION DE LAS FIBRAS TEXTILES

Se pueden considerar dos grandes grupos 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 puede dividirse en tres etapas. En la primera la sustancia cromogénica se aplica bien como una dispersión del pigmento o del colorante (colorantes dispersos) o como una solución o como 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. Durante la 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 colorantes no fijado y 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 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, pues con los pigmentos solo se logra una adhesión superficial.

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 sufrirían modificaciones debido a la hidrólisis. 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 ayudará 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 y sosa cáustica; 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: "celulosa sódica" que ayuda a la penetración del colorante, aumenta el brillo y la resistencia de la fibra. Este proceso es conocido como "mercerización": 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 pergamización 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 promueve su lustre y capacidad de teñido. Los álcalis fuertes hidrolizan las uniones amido 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) Aquellos donde el material se mantiene estacionario, empaquetado en los tanques de tinción a través del cual fluye la solución de colorante. b) Aquellos 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) Los 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 en baños 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 este 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 colorantes. 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 teñir, cuando aquel sublima por elevación de la temperatura (ver colorantes transferidos).

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 (o 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°). El tejido

es lavado con el mismo solvente en frío. Este método permite la recuperación del solvente, 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 la tintura; 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.

Las técnicas 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, "stencil") al tejido a estampar. El stencil es una lámina tensa de poliamida, de seda o de poliéster, montada en un marco. El diseño se produce en el stencil 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 stencil 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 stencil 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, Capítulo 2). Las condiciones típicas son altas temperaturas (220-210°) por 30-40 segundos. No todos los colorantes con apropiados con esta técnica, solamente aquellos que pueden sublimar

sin descomponerse, que 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 varios estilos para colorear zonas particulares de un textil. En el 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 conocidos. A menudo los colorantes naturales se suplen al mercado como extractos concentrados, por ejemplo aceite de zanahoria, extractos de onoto, oleoresinas de paprika o 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 de la materia pigmentaria, además de preservantes y otros aditivos.

Con la actual tendencia "naturista", los colorantes naturales parecen adquirir a diario más popularidad debido 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 eran obtenidos de materias animales o vegetales sin procesos químicos, hoy día éstos son parte de la práctica común de extracción

y purificación. Además, como se viera arriba, se aceptan como colorantes naturales a equivalentes sintéticos y a derivados químicos, lo cual hace reflexionar sobre la aceptación sin restricciones de estos colorantes.

Desde el punto de vista económico los colorantes naturales tienen ciertas desventajas comparados 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 (esta sería 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 mantienen inalterados hasta 50° por períodos de 2 horas. Los carotenoides comerciales no se descomponen apreciablemente con cambios de pH de 2 a 7, las antocininas se 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 de intensidad en el color del 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) afectan diferentemente los colorantes, es más su combinación en el artículo terminado guarda una relación única colorante-artículo.

Entre estos colorantes de naturaleza orgánica 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 alimenticia humana y animal, como aditivos de productos grasos y de acuosos. De éstos, los comerciales por excelencia: β -caroteno, cantaxantina y β -8'-apocarotenal, 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 ciertas flores. Se usan principalmente en preparaciones acuosas (refrescos, mermeladas).

--betalainas, en colores amarillos muy intensos hasta rojos violáceos, son responsables del color brillante de las flores de los cactus: su fuente principal es la remolacha. Se aprovechan en preparaciones acuosas,

--porfirinas, en los colores verde-amarillo, el ejemplo típico es la clorofila, tiene poco

valor comercial.

--quinonas, en colores amarillos y rojos, se encuentran tanto en animales como en vegetales, como ejemplo, la cochinilla que se obtiene de un coquito.

--guanina, que 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 el 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.

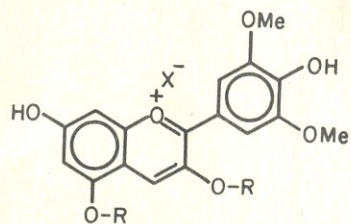
Entre los colorantes naturales inorgánicos se tienen óxidos de cinc, titanio, hierro, además de algunas sales como talco, carbonato de calcio, aluminiosulfosilicatos (ultramarinos), etc.

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. Sus colores varían desde casi incoloro hasta amarillo, rojo, violeta y azul.

Estos compuestos pertenecen al grupo de los flavonoides: polihidroxifenoles, bajo la forma de sales de flavilio, 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 denominana "C-glicósidos". Por ejemplo, la malvina ampliamente distribuida, es un O-glicósido, una "antocianina" que tiene una molécula de glucosa en los carbonos 3 y 5, de la malvidina, su aglicona, una "antocianidina".

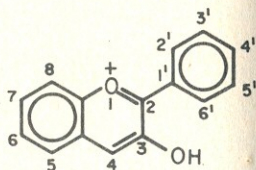


R = H, Malvidina (antocianidina, anglicona)
R = glucosa, Malvina (antocianina, glucósido)

Los cationes flavilio más frecuentes se ilustran en la tabla 1.

Tabla 1. Antocianidinas más frecuentes.

Aglicona (Nombre)	Sustituyentes				
	C-5	C-7	C-3'	C-4'	C-5'
Pelargonidina	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



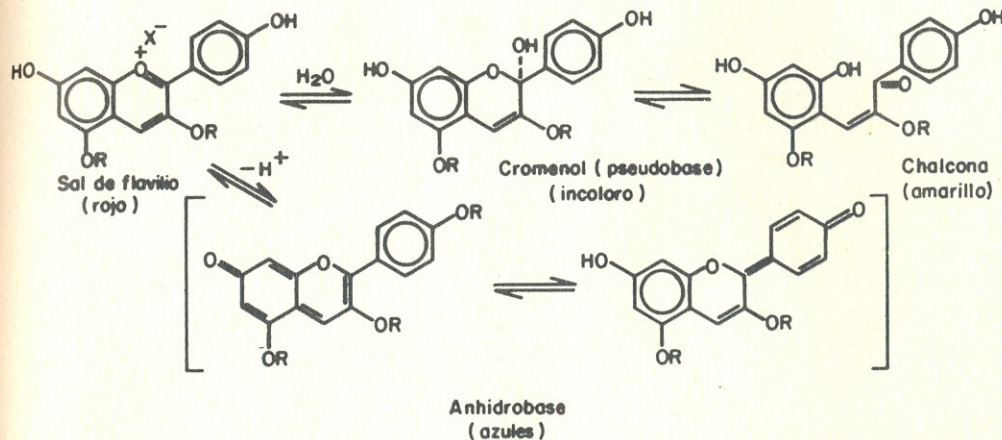
La estabilidad de estos compuestos y como consecuencia, su color, es relativa. En soluciones acuosas tiene lugar una serie de equilibrios que conducen a varias especies químicas cuya concentración en el equilibrio depende, para una misma sal de flavilio, principalmente del pH del medio.

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

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

El equilibrio ácido-base está representado por la transformación "anhidrobase" (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 sólo se indican dos de las posibles estructuras quinónicas.



Equilibrios que sufren las antocianinas a distintos valores de pH.

Dependiendo de los sustituyentes en la sal de flavilio, su pKa variará y por ende, 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 el cromenol (incolore) 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 incolore, 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, 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 alimentos. La copigmentación se conoce desde inicios del siglo XX y se asume que se forma una especie de complejo "flojo" entre 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. Ciertos cationes metálicos (Fe^{+2} , Mg^{+2}) actúan como estabilizantes 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 del 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 2.

Tabla 2. Copigmentación de cianidina-3,5-diglucósido a pH 3.32

Copigmento	λ_{max} (nm)	% en aumento de A al λ_{max}
ninguno	508	--
cafeína (alcaloide)	513	18
arginina (aminoácido)	508	20
alanina (aminoácido)	508	5
ac. benzoico	509	18
ac. p-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

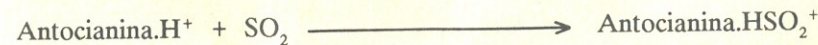
grupos OH libres. Así los derivados glicosidados, antocianinas, serán más estables que las agliconas correspondientes. De esta manera la hidrólisis enzimática o ácida de la unión glicosídica acelerará la decoloración de las antocianinas por su transformación a las antocianidinas.

El calor afecta 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, aun 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 de condensación, inestables, entre antocianinas y ácido ascórbico.

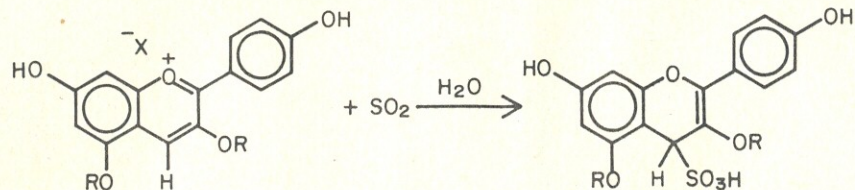
La presencia de metales multivalentes favorecen la formación de complejos con los OH libres del núcleo de antocianina cambiando el color de las frutas enlatadas y por ello las latas son barnizadas con pigmentos sanitarios que además de proteger la lata de la corrosión preserva el color de los alimentos 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 de 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- modifican 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 solo 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 y, 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 en la preparación de cerezas marrasquino.

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 presentes. 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 y 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 eluidas y 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 de pigmentos. Alrededor de 1 mg de pigmento se disuelve en 2 ml de 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 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, las C-glicosídicas quedan inalteradas.

Para determinar el sitio de unión el proceso químico es bastante largo y laborioso y 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 y de su tipo y sitio de unión no es necesario en determinaciones de rutina.

El análisis cuantitativo también va precedido de la extracción de los pigmentos en alcohol ácido: MeOH - HCl 1.5N, 85:15 (unos 100 gr de muestra por 100 ml de solvente) y el macerado es cuantitativamente transferido a un beacker que se mantiene a 4° de 12 a 24 horas. La mezcla se decanta 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.

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 $500/2 \times 100 = 25000$).

$$\text{Total antocianina (mg por 100g de fruto)} = \frac{\text{Absorbancia}_{(530\text{nm})} \times 25000}{98.2}$$

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.

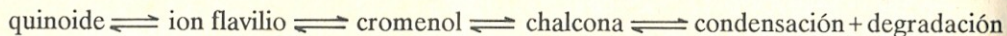
El principal problema de estos cálculos es que la absorbancia de los pigmentos en una mezcla particular puede ser desconocida. Afortunadamente ésta no varía apreciablemente para las diferentes antocianinas, así que el contenido se expresa en términos de un pigmento conocido.

La proporcionalidad en el contenido total del pigmento con la absorbancia y con la intensidad del color no es necesariamente, siempre verdadera debido a 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. Los productos de degradación en general

absorben en el mismo rango, por ejemplo una mermelada de fresa o de frambuesa mantiene casi inalterado su color después de almacenarla seis meses a temperatura ambiente, pero a este tiempo el contenido de antocianinas es prácticamente nulo. De modo que en estos casos será el tono y no la naturaleza del pigmento, la medida del color del producto.

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, HPLC, columna de absorción y de intercambio, etc. Debido al costo y al tiempo que consumen estas preparaciones previas no son de uso frecuente a menos que se desee caracterizar las antocianinas 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.

Hay dos métodos clásicos para la cuantificación. El primero se fundamenta en los cambios de absorbancia vs pH, aprovechando los equilibrios:



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:

$$\text{total (mg por 100 ml)} = \Delta \text{Abs.} / \Delta E(1\%)_{510\text{mn}} \times 10 = \Delta \text{Abs} / 77.5$$

siendo:

ΔAbs : la absorbancia a pH 1.0 - absorbancia a pH 4.5, a la misma dilución

$\Delta E(1\%)_{510\text{mn}}$: 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 mn (= 77.5).

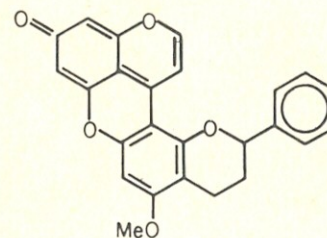
El segundo método se basa en la diferencia de absorbancia antes y después del tratamiento para destruir tanto los pigmentos como los productos de interferencia (blanqueo por oxidación con H_2O_2). Este método no es muy popular debido a la introducción de errores adicionales. El cociente entre el contenido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

5.2.3. Fuentes de antocianinas

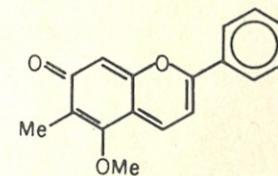
Aunque las antocianinas se encuentran en la mayoría de las plantas superiores sólo algunas especies son utilizadas como fuentes comerciales. Es el caso de las uvas para la producción de enocianinas. Estas se presentan en el mercado como un líquido rojo púrpura y se prepara por extracción acuosa del residuo del prensado de la uva, destinado

a la fabricación del zumo. Contiene además de las antocianinas, ácido tartárico, ácido málico, taninos, azúcares, minerales, etc. También se presenta como un polvo proveniente de la desecación a presión reducida del líquido original. Los arándanos maduros son otra fuente comercial de antocianinas. El jugo desecado a presión reducida es utilizado lo mismo que la enocianina, como colorante de alimentos. En todo caso, los métodos de extracción y purificación se basan en maceración con agua sola, agua y dióxido de azufre (aprox. 500ppm) y agua o etanol acidulado (1% HCl), filtración y evaporación a presión reducida. Todo el proceso es llevado a cabo preferentemente a bajas temperaturas y en ausencia de oxígeno. Otras fuentes potenciales con menor valor comercial son las especies de la familia botánica de las Rosáceas: rosellas, 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 para obtener colores brillantes rojo-naranja. El extracto de las flores de *Commelina communis* era usado en Japón para teñir de azul la seda. Sangre de Dragón es el nombre de dos pigmentos naturales: dracorubina y dracorhodina encontrados en los frutos de *Daemonorops propinquus*, éstos son preparados en lacas y barnices, en el CI se les conoce como Natural Red 31 (CI 75200 y 75210, respectivamente).



Dracorubina



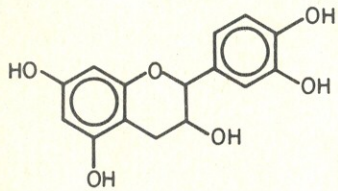
Dracorhodina

5.2.4. Compuestos relacionados

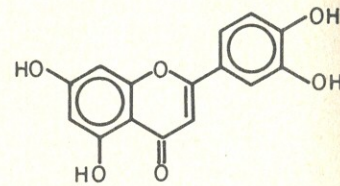
Hay una serie de compuestos con estructuras químicas relacionadas a las antocianinas, extraíbles de fuentes vegetales, pero con poco valor comercial. Entre éstos las flavonas, isoflavonas, flavonoles y chalconas son los más frecuentes. Conforman el grupo más variado de amarillos naturales y se encuentran en las plantas como glicósidos o ésteres del ácido tánico. Como ejemplos de éstos está 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 *Macluro pomifera*, era usado en los Estados Unidos como colorante mordentado de cromo para nylon y lana. Quercitrina, un glucosido del flavonol quercetin, proveniente de la corteza de cierto tipo de roble da coloraciones rojas: CI Natural Red 1, o amarillas: CI Natural Yellow 10 y 13, dependiendo del método de extracción, ambos tiene el mismo número del CI: 75670. Derivados de ácido gálico: galoflavina (CI Natural Dye, 75220) utilizado como colorante mordentado de cromo verde-amarillento y la catequina: flavanol, (CI Natural Brown 3, 75250) con su característico color marrón cuando está mordentado con hierro o amarillo pálido si el metal es aluminio.

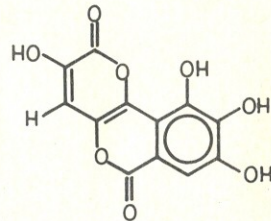
Otros derivados, los isoflavonoides, están representados en la estructura de hematina y hematoxilina (CI Natural Black 1 y 2, 75290) que son los negros característicos de los extractos de la madera del palo campeche: *Hematoxylum campechianum*, árbol de la región tropical del continente americano. Durante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



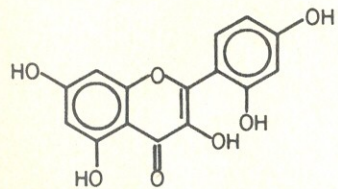
Catequina
(flavanol)



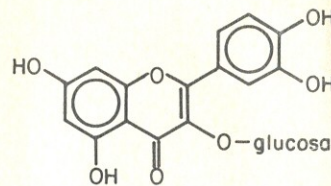
Luteolina
(flavona)



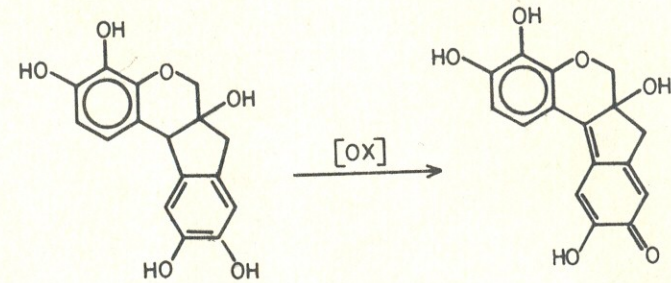
Galoflavina



Morina
(flavonol)



Quercitrina
(glucósido de un flavonol)

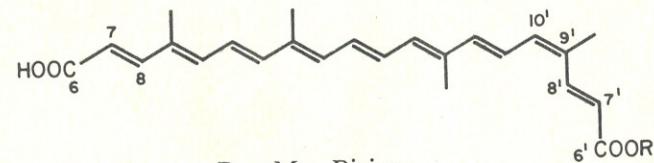


Hematoxilina (dihidropirano)

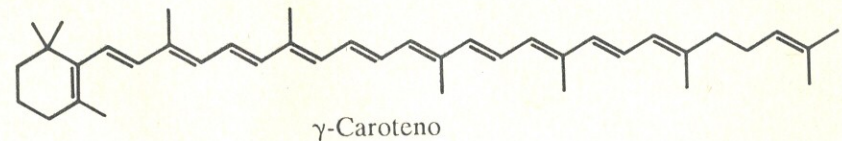
Hematina

5.3. CAROTENOIDES

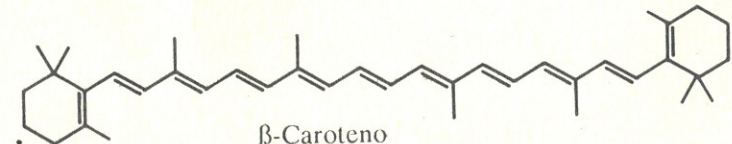
Son compuestos olefínicos altamente conjugados en cuya estructura se repiten 8 unidades de isopreno lo que refleja el modo de su bioformación en las plantas productoras. La estructura básica: un polieno metilado con 40 átomos de carbono puede presentarse modificada por saturación parcial (hidrogenación), 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.



R = Me, Bixina
R = H, Norbixina



γ -Caroteno



β -Caroteno

La nomenclatura sistemática es bastante compleja por ello se emplean nombres propios para nombrar los más comunes. Se designan los grupos terminales del sistema conjugado con letras griegas (por ejemplo β identifica un tipo de ciclo y ψ 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. El resto de la nomenclatura obedece a las reglas de la IUPAC para compuestos orgánicos. Casi todos los dobles enlaces tienen configuración trans, por ello sólo se indican aquellos que la presentan cis: la bixina tiene un doble enlace cis entre C9 y C10.

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 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 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 puede llegar hasta el rompimiento de las cadenas, por lo cual el análisis cromatográfico debe llevarse a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando antioxidantes (ej. 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 métodos 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 métodos incluyen 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 bacteriano) 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 con 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, 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) y 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 con proteínas o azúcares, de la temperatura y del pH. También se emplean otros métodos espectroscópicos: 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, a que se necesita de mayor cantidad de 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 3 se indican los máximos de absorción ultravioleta, en distintos solventes, de los carotenoides de mayor interés comercial.

Tabla 3. Principales máximos de absorción en nm, de algunos carotenoides en diferentes solventes.*

Carotenoide	Eter 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	435 462 487
γ-caroteno	437 462 494	440 460 489	466 475 509	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	401 423 447	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

* Tomados de T.E. Goodwing Ed. "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" Vol2, Academic Press, 1976. **Valores en hexano.

5.3.2. Cuantificación de los carotenoides

En la cuantificación de los carotenoides también se utiliza la espectroscopía 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.

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

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

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, 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 calculan en base a bixina.

En la tabla 4 se muestra el coeficiente de extinción y a la longitud de onda del máximo de absorción para carotenoides comerciales, lo cual permite su cuantificación. Nótese que el ancho de las bandas de absorción ultravioleta permite discrepancias de hasta 5 nm en el valor del λ_{\max} .

Tabla 4. Valores de $E^{(1\%)}$ / 1cm 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
	citranaxantina	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	

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.

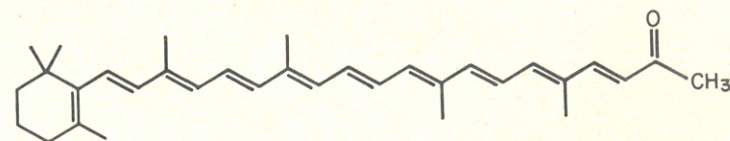
5.3.3. Fuentes naturales y productos sintéticos

Como colorantes naturales alimentarios se utilizan desde hace siglos en los alimentos mismos o en forma de extractos concentrados. Aunque la primera fuente reconocida de carotenoides como β -caroteno es la zanahoria, muchos otros surtidores vegetales, más económicos están a la disposición. En la tabla 5 se indican las fuentes más frecuentes y el rango en contenido total de carotenoides expresados en mg por Kg de fuente.

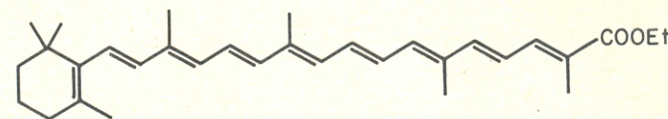
Tabla 5. Contenido total de carotenoides en varias fuentes.

Fuente	total mg/Kg
algas (<i>Chlorella sp</i> y <i>Spirgiococcum sp</i>)	2000-4000
trébol	500
crustáceos	80-100
<i>Leucaena sp</i>	1600
alfalfa	100-500
maíz	10-50
paprika-pimenton-ají	300-1600
marigold (tagete)	4000-4500

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 características tintóreas. Varios de estos colorantes se han suplantado por equivalentes sintéticos más económicos y con las mismas características de "inocuidad" que los naturales. De éstos, son cinco 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 de su uso.



Citranaxantina



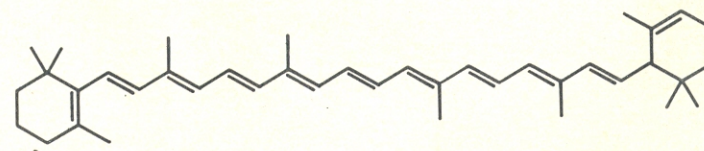
Ester metílico del ácido
 β -Apo-8'-carotenoico

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 -, γ -carotenos. 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°) 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° bajo atmósferas inertes: CO₂ o 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. Estos polvos se obtienen deshidratando una suspensión de β -caroteno al 10% en una matriz de gelatina y carbohidratos o una dispersión de la solución del pigmento en aceite, en un sistema acuoso 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.

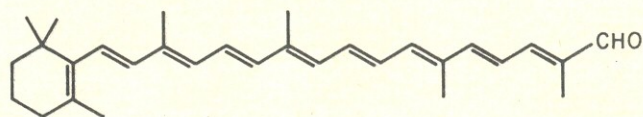
La oleoresina de zanahoria contiene una mezcla de α , β , γ -carotenos y presenta en formulaciones oleosolubles y como polvo dispersable en agua, es de origen netamente natural.



α -Caroteno

5.3.5. β -Apo-8-carotenal

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

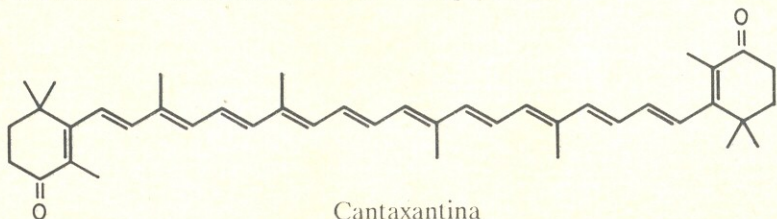
 β -Apo-8'-carotenal

5.3.6. Cantaxantina

CI Food Orange 8, 40850. Es el pigmento principal del hongo rojo 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 (flamingos, ibis, cardenales). Son pequeños cristales rojo-violeta que se descomponen a 210°, con características de solubilidad similar a los dos anteriores. No presenta actividad de vitamina A y es estable en un rango de pH 2-8. El producto comercial es sintético y se supe como dispersiones oleosas de color rojo a cualquier concentración 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 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 logrados 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 del medio al cual se aplica.

La cantaxantina, junto con la citranaxantina y el ester dictílico del ácido β -apo-8'-carotenoico son usados solos o combinados como pigmentantes en las raciones avícolas.



Cantaxantina

5.3.7. Colorantes de onoto

Se conoce como "colorantes de onoto" (Annatto, Annatto Extracts) 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, 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 provitamina 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, por ejemplo secado y 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), por sobresecado debido a sobrecalentamiento o por tratamiento prolongado a la temperatura apropiada.

Las semillas se extraen 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 a preparación comercial depende además de su concentración de la composición de 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.

A partir de la semilla se han estimado del 2 al 5% de pigmento útil, pero en variedades venezolanas (probablemente semillas frescas, no deterioradas) se ha aislado hasta un 8% en peso de materia colorante total 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.

Los colorantes de onoto se suplen en varias formas físicas:

1.- Polvos secos : (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).

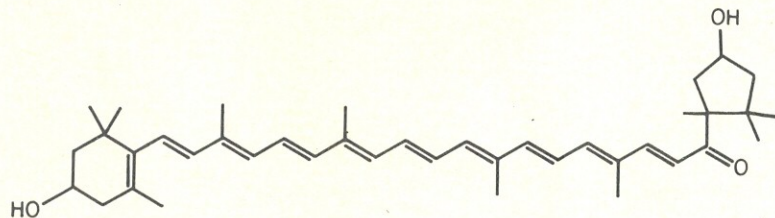
2.- Soluciones o suspensiones en aceite y en soluciones acuosas, que contienen del 1 al 30% de colorante activo calculado como bixina.

Los extractos de onoto usados en niveles de 0.5 a 1 ppm de color puro, producen 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°.

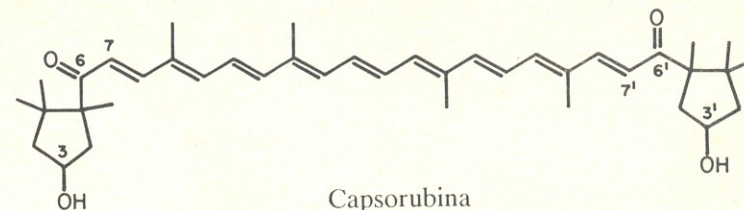
La semilla de onoto despigmentada (todavía conserva algo de pigmento) o completa (en casos de granos de baja calidad tintórea) podría ser suministrada como complemento de dietas animales, por su contenido relativamente alto en carbohidratos y proteínas, si se comprueba la ausencia de un "alcaloide tóxico de naturaleza desconocida" que fue citado una vez en la literatura.

5.3.8. Colorantes de ajíes

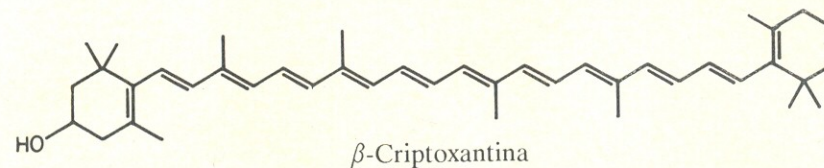
Los principios pigmentarios del género *Capsicum* (ají, pimentón) son principalmente capsantina, capsorrubina y criptoxantina, son los responsables del color rojo de los pimientos maduros. En alimentos, las diferentes especies de este género, cultivado en diferentes partes del mundo, se utilizan como fruto fresco o seco (entero o en polvo) y en preparaciones comerciales líquidas conocidas como oleoresinas. La oleoresina de paprika es el ejemplo típico. Estas oleoresinas o los polvos constituidos por el fruto seco y molido son empleados además 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 oleoresinas varía de marrón a rojizo, ligeramente viscosas que 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 naranjas hasta rojos brillantes.



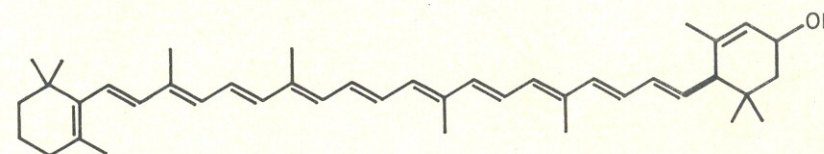
Capsantina



Capsorubina



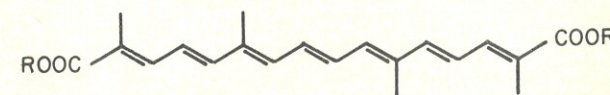
β -Criptoxantina



α -Criptoxantina

5.3.9. Azafrán

Es un condimento constituido por los pistilos secos de la flor de *Crocus sativus* 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. 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. El constituyente químico principal es la crocina el diéster de gentiobiosa (un disacárido) de la crocetina. La crocina, amarillo-naranja, es soluble en agua, pero menos en alcohol, propilenglicol y glicerina, se descompone a 186°. La crocetina es un ácido dicarboxílico que se descompone a 285° poco soluble en agua pero bastante soluble en solventes orgánicos y en bases. No presenta actividad de provitamina A. Como fuente comercial de colorantes, el azafrán no tiene aplicación por su alto costo.



R = Gentiobiosa, Crocina
R = H, Crocetina

5.3.10. Actividad vitamínica de los carotenoides

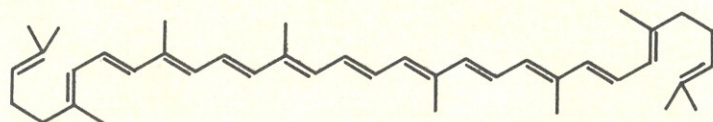
Numerosos carotenoides presentes en plantas y hongos al ser ingeridos y absorbidos presentan actividad de vitamina A porque se transforman a ésta por escisión de la cadena. Para que se manifieste la actividad vitamínica es necesario que la estructura contenga al menos un fragmento relacionado a la vitamina A, un compuesto de 20 átomos de carbono.

Tal actividad es máxima para el β -caroteno pero es menos notoria en α -caroteno y está ausente en licopeno.

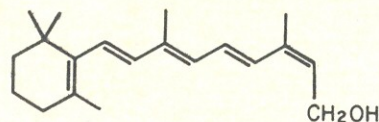
Se suele aceptar que la vitamina A en un alimento se determina por la mayor separación cromatográfica de sus carotenoides. Este criterio es erróneo porque no toma en cuenta la posibilidad de las diferencias de polaridades aun para carotenoides no degradados, ni la isomerización cis-trans, muy frecuente durante la manipulación de los alimentos o 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 bien sea por elevación de la temperatura, exposición a la luz, o almacenamiento prolongado, causa la pérdida de la actividad vitamínica. Una medida de esta actividad es el contenido de β -caroteno. Por ejemplo, en las 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.

Hay que tomar en cuenta que es probable 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.



Licopeno



Vitamina A

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 suministrados a 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 base de maíz, alfalfa y tagete. 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.

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).

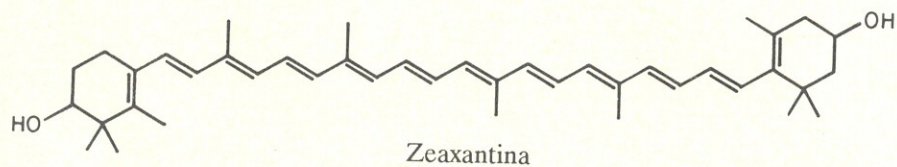
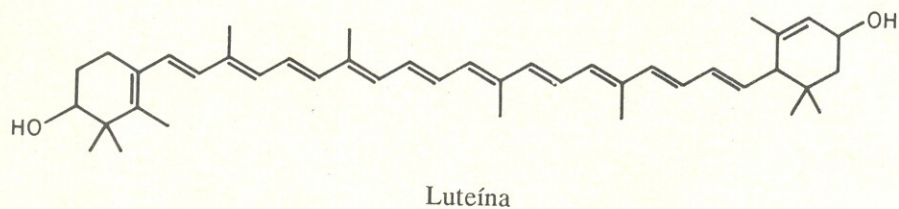
Los carotenoides pigmentantes se encuentran principalmente entre aquellos miembros de la familia que no tienen actividad vitamínica y todos son transferidos sin cambios estructurales a la yema o a la carne.

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 dos 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 mejoran la pigmentación. Se utilizan como antioxidantes dl- α -tocoferol, palmitato de ascorbilo, ascorbato de sodio, etoxiquina, etc. Los pigmentos son fijados en matrices sólidas de gelatina, monosacáridos y 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 ingerida. 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

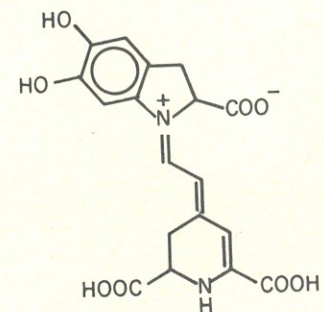
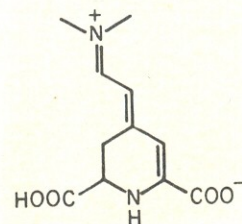
efectivos que los amarillos. De esto se concluye que el color de las yemas no depende de la cantidad total de pigmento sino la proporción de pigmentos amarillos y rojos. Así, cantaxantina es más eficiente para pigmentar yemas que el estereoisómero del ácido β -apo 8'-carotenoico (amarillo), aunque el 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. 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). El pigmento de la remolacha está constituido principalmente por betacianinas cuyo núcleo se encuentra conjugado con azúcares. La betacianina principal de la remolacha se conoce como "betanina" y representa del 75 al 95% del contenido total de betacianinas. Las betacianinas son más estables, más conjugadas y de ahí su coloración más roja, que las betaxantinas.



Las betalainas son estables en rangos de pH 4 - 5 pero la temperatura, 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°, para reducir la actividad enzimática. El jugo es acidificado (HCl o ácido cítrico) y el oxígeno debe ser eliminado burbujando 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° 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° por 3 horas. El ácido sórbico al 1% se usa como preservante.

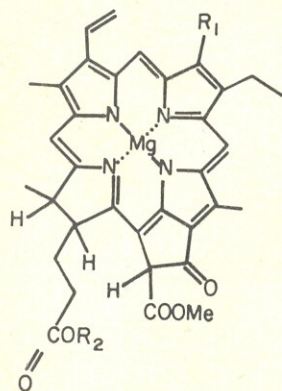
Uno de los inconvenientes de los concentrados de remolacha es que imparten cierto sabor mohoso a los alimentos que los contienen. Este sabor se debe al sulfito de dimetilo el cual debe ser opacado con otros aromatizantes.

5.5. CLOROFILAS

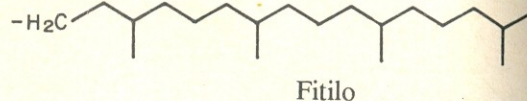
Se las conoce como CI Natural Green 3, 75810 y están presentes en todas las partes verdes de los vegetales superiores así como en algunas algas, se encuentran junto con carotenoides y/o antocianinas. Aunque su uso no está actualmente permitido en alimentos, se emplean en productos cosméticos. No son aptos para colorear textiles especialmente 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 (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.



$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Fitilo}$ Clorofila A
 $R_1 = \text{CHO}, R_2 = \text{Fitilo}$ Clorofila B



-fitol
 Clorofilas → Clorofilidas
 ↓ -Mg ↓ -Mg
 Feofitinas → Feofórbidas
 -fitol

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 varía entre 642 y 667nm.

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.

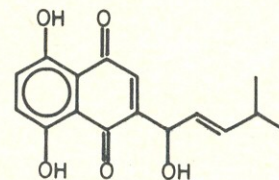
Entre los intentos de preservar el color verde de las verduras tratadas con calor se incluyen la utilización de la enzima clorofilasa (sólo a nivel de laboratorio) que forma clorofilidas más estables a la pérdida de magnesio, alcalinización del medio (proceso Blair) y escaldado a alta temperatura y por 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 (CO_2) y en la oscuridad.

Las clorofilas comerciales se obtienen por procesos de extracción sucesivas con solventes orgánicos a partir de ortigas, espinacas, alfalfa, etc, de los cuales se eliminan los carotenoides, ceras, grasas y otros liposolubles con éter de petróleo o nafta. Las clorofilas 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.

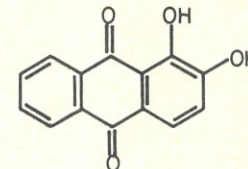
El alcohol es destilado y el residuo se extrae con benceno o nafta para eliminar los compuestos liposolubles. El residuo: una pasta, es utilizado para preparaciones comerciales modificadas que incluyen el cambio del magnesio por cobre o hierro y se las conoce como conjugados de clorofila. Los tonos “más azules” se logran quelando el núcleo porfirínico con cobre. La presentación oleosoluble se prepara 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 óptica shikonina o Violeta de Tokio (CI 75535) son usados como colorantes rojos para cosméticos y alimentos y antiguamente como colorantes mordentados de aluminio para papeles y tejidos.



Alkanina



Alizarina

Entre las antraquinonas naturales se encuentran los pigmentos de origen animal comercialmente importantes (los carotenoides que están presentes en crustáceos y erizos tienen hasta ahora, poca relevancia económica).

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), psuedopurpuroxantina (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.

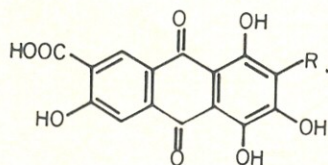
5.6.2. Antraquinonas de origen animal

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: ácido lacaico (CI Natural Red 25, 75450) en proporciones variables a veces hasta 40% que puede recuperarse por extracción con carbonato de sodio 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 ilicis*, fue particularmente importante en el teñido rojo escarlata de las sedas (como mordentado de aluminio) 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*, que habita en los nopales mejicanos, en su origen, y fue introducido en otros países tropicales de América, Islas Canarias, Jordania, etc.

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, tiene bajo contenido de sólidos (6%) y necesita de un preservante: 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).



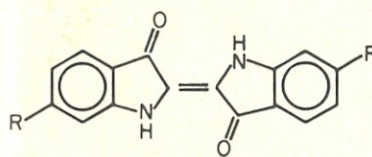
R = H, Acido Kermésico
R = Glucosa, Acido Carmínico

5.7. INDIGOIDES

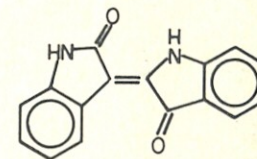
Con la estructura indigoide se conocen principalmente tres compuestos naturales si bien todos los indigoides actualmente en uso son sintéticos (ver Capítulo 2). El CI Natural (VAT) Dye, 75800, o Púrpura de Tiro, Púrpura de Bisancio, Púrpura de los Ancianos, Púrpura Real, fue uno de los más costosos de la antigüedad. Se extrae de un caracol del mar Mediterráneo: *Murex brandaris* y fue el color reservado a los emperadores romanos. El principio colorante 6,6'-dibromoindigo 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 Indigo 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, y el proceso debe ser hecho muy rápidamente. Se recoje 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 sule en barras.

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



R = H, Indigo - Indigotina-
R = Br, Púrpura de Tiro



Indirubina

El término "Indigotina" se asigna también al producto sulfonado del Indigo sintético, que se destina a alimentos, drogas y cosméticos (ver página 166). En este caso el número CI es 73015. El Indigo 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 colorantes naturales van del 75000 al 75999.

5.8. OTROS COLORANTES NATURALES

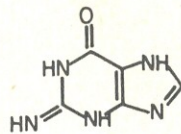
Dentro de estos se agrupan varios colorantes orgánicos de variada estructura química. Los inorgánicos (óxido de titanio, de cinc, de hierro, pigmentos ultramarinos, se tocaron en el Capítulo 3.

5.8.1. Caramelo

Es un sólido o líquido de color marrón oscuro que se obtiene del 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 la posterior caramelización y no oscurece el producto. 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.

5.8.2. Guanina

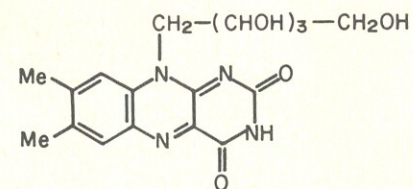
Es un aditivo (estrictamente hablando no es un colorante) empleado para producir colores perlados, casi todo empleado en cosméticos. Sólo cuando la guanina se emplea sin otros colorantes se logran los blanco perla o los plateados. La guanina en un "nucleótido", forma parte de las estructuras químicas 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. En muchos de los colores perlados se emplean pigmentos inorgánicos sintéticos, preparados a partir de oxiclورو de bismuto. 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.



Guanina

5.8.3. Riboflavina

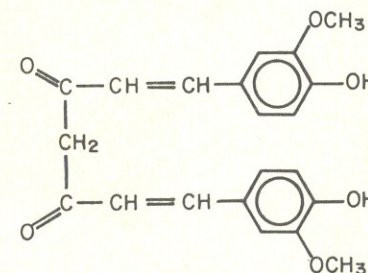
Conocida como vitamina B2 o lactoflavina. Es un compuesto termoestable que está presente en el complejo vitamínico B, es responsable del color amarillo de la orina y está ampliamente distribuido en la naturaleza: leche, carnes, huevos, vegetales, etc. Es un polvo amarillo brillante de pf 280° que es 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 de la cadena de ribosa dando lumiflavina, un oxidante capaz de catalizar la destrucción de otras vitaminas, principalmente del ácido ascórbico. Estructuralmente es un derivado de alloxano. La riboflavina que se consume es sintética.



Riboflavina

5.8.4. Turmérico

El turmérico, cúrcuma, turmérico, (CI Natural Yellow 3, 75300) es el polvo obtenido por desecación y molienda de los rizomas de la cúrcuma: *Curcuma longa*. Es una especie de color amarillo y aroma pungente característico. La oleoresina se obtiene por extracción con un solvente orgánico (alcohol, acetona, dicloroetileno, etc) del polvo de cúrcuma, que se expende como una solución en propileno glicol, mientras que el turmérico se presenta al mercado como polvo o como una suspensión 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 oleoresina). El principio colorante, es la curcumina, un fenol amarillo ligeramente soluble en agua pero soluble en alcohol y ácido acético.



Curcumina

Riboflavina
 pigmento natural
 azul 12

Capítulo 6

Colorantes alimentarios

6.1. INTRODUCCION

El aspecto de un producto alimenticio, particularmente el color, ejerce un efecto decisivo en el consumidor al momento de la compra y contribuye por tanto, al éxito económico del producto. El color a su vez, tiene influencia psicológica en cuanto al sabor del producto porque el color ha sido asociado 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 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 de 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 Gorgonzola o para opacar el tono amarillento del queso Stilton.

Se mencionó la fragilidad al calor, la luz, pH, etc (ver Capítulo 5) 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 verde que contiene la misma proporción de esencia de fresa.

Los colores son utilizados como “marcadores” para tabletas, cápsulas, pastillas, jarabes, etc, y no solamente para hacer atractivo el fármaco al consumidor. Además

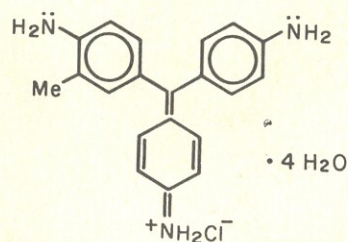
algunas drogas tienen colores propios y deben enmascararse los diferentes tonos de las materias primas para la fabricación de los distintos lotes. Debido a que cada industria farmacéutica emplea su propio método de identificación para evitar confusiones durante el empaque y el transporte, es factible 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 pasado con la síntesis de la Malva (Henry Perkin, 1856) se abrió el campo de los colorantes sintéticos y muchos de los sintetizados para aquella época se incorporaron muy pronto y casi indiscriminadamente a los vinos, como lo fue la Fuscina; a productos de confitería, etc. A finales de siglo se reconocieron los colorantes como constituyentes legítimos de una variedad de productos alimentarios: mantequilla, queso, salsa de tomate, caramelos, vinos y otros.



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

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 y aun 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, o bien, colorantes que no daban buenos resultados para teñir textiles eran destinados a los alimentos.

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 Indigo. La necesidad de nuevos materiales pronto incrementó la lista y para 1929 se contaba con 16 colorantes alimentarios permitidos por la FDA (Food and Drug Administration). 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 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), y por eso están destinados a textiles u otros usos.

Las presentaciones comerciales de estos colorantes se clasificaron y se clasifican, en "colorantes directos" solubles en agua y las "lacas" preparadas 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, shampoos, 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, debían considerarse: (i) consumo probable, (ii) efectos acumulativos, (iii) factores de seguridad, y disponer de los métodos de análisis para determinar la identidad y la cantidad del:

- a) colorante principal y de los colorantes secundarios (llamados también subsidiarios) y de otras impurezas en el aditivo alimentario,
- b) aditivo en cualquier artículo al cual estuviera incorporado,
- c) cualquier sustancia generada en el artículo debido al uso del aditivo.

Bajo estas condiciones se eliminaron de la lista de los permitidos 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, pendientes de 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") certificados de 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 implicaban tales investigaciones solo se cumplieron para aquellos de mayor importancia económica. Solo 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 FDC, para 1986, aparecen en la tabla 1. En algunos casos se especifica el consumo diario promedio por persona de acuerdo a datos de 1977.

En marzo de 1966 una resolución de la FDA exigía información acerca de las formulaciones cosméticas, donde los colorantes de certificación temporal eran usados, para solicitar la certificación permanente de los mismos, pero tal decisión dejó de ser efectiva tres años más tarde cuando los tribunales determinaron que la FDA no podía inmiscuirse en el mercado de los productores de cosméticos a través de los requerimientos que debían tener los colorantes empleados.

Tabla 1. Colorantes alimentarios certificados por la FDA (Enero 1986).

Permanentes		Temporales	
Nombre de la FDA	IDP*	Nombre de la FDA	IDP*
FDC Red No.3	24	FDC Red No. 3 Lake	15
FDC Red No.4	100	FDC Yellow No.6	37
FDC Red No.40 Lake#	27	FDC Yellow No.6 Lake	14
FDC Yellow No.5	43	FDC Yellow No.5 Lake	22
FDC Green No.3	4,3	FDC Green No.3 Lake	---
FDC Blue No.1	16	FDC Blue No.1 Lake	6,6
FDC Blue No.2	7,8	FDC Blue No.2 Lake	3,1
Orange B	7,8**		
Citrus Red	--***		

* Ingesta diaria promedio, en mg por persona, datos de 1977.

** Concentraciones no mayores 150 ppm, sólo permitido en tripas para salchichas.

*** Concentraciones no mayores de 2 ppm y sólo para colorear las pieles de las naranjas.

Laca.

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 referente a su 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 sí:
--El empaque es abierto por razones de re-empaque, por la persona a quien se 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.

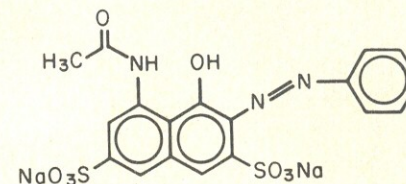
--Por cualquier otra persona para preparar una mezcla certificada en la cual el colorante certificado es uno de los ingredientes.

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 Ext DC. En 1977 se eliminaron de la lista DC los rojos No. 10, 11, 12 y 13 y los Ext DC amarillo No.1 y verde No.1.

Si bien los Estados Unidos comenzó con el control de los aditivos para alimentos otros países 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 la lista de colorantes alimentarios permitidos fueron elaboradas 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 de colorantes alimentarios (los colorantes para alimentación animal también deben estar autorizados) y aquellos destinados a drogas y/o cosméticos. Para la FDA los colorantes FDC son incluidos en las clasificaciones restantes (DC y Ext DC), la permisibilidad puede variar en cada clase: la Eritrosina (FDC Red No.3) y FDC Blue No.1 tienen certificación permanente en productos ingeridos (alimentos y drogas) pero sólo son permitidos temporalmente en cosméticos y el FDC Blue No. 2 tiene certificación permanente tanto en FDC como en DC, sin embargo en la última categoría sólo se acepta para suturas de nylon y en concentraciones máximas del 1%.

La EEC, indica como la FDA, 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). Para productos cosméticos la EEC tiene cuatro clasificaciones, en lugar de las excepciones citadas por la FDA para los colorantes particulares. Estas son:

- permitidos permanentemente para membranas mucosas (incluidos dentro del anexo III-2 de la EEC),
- permitidos temporalmente para membranas mucosas (idem anexo IV-2),
- permitidos temporalmente para membranas no mucosas (idem anexo IV-3A),
- permitidos temporalmente para contactos cortos con la piel (idem IV-3B).

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 debe ser examinada para cada país particular. Por ejemplo, en los escandinavos está 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 ECC los colorantes naturales son permanentemente aceptados y la FDA los exceptúa de certificación, pero para éstos también existen limitaciones de uso para ciertos alimentos. Por ejemplo en Italia, Dinamarca, Noruega, Suecia, Finlandia y Suiza, no se permiten β -caroteno, 8'- β -apocarotenal, 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.

Nótese que los colorantes mencionados, 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, y 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 fué 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 los estudios de toxicidad para el negro carbón no mostraron efectos adversos, pero tampoco pudo demostrarse la ausencia de tales hidrocarburos debido a que las técnicas analíticas disponibles no son 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 ya 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, es capaz de impartir color bien sea solo o a través de una reacción con otra sustancia.

El término "aditivo" incluye 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, por ejemplo el jugo de remolacha, que se añade para dar color a refrescos.

Es también designado 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 y 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.

La designación "diluyente" se aplica a cualquier componente 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 exclusivo de cualquier intermediario, u otro componente o de cualquier diluyente o sustrato contenido en él.

El término "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 (Code of Federal Regulations), el cual lista los usos y restricciones para cada producto registrado bajo un número CFR (que no corresponde a los de Colour Index o 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 2.

Tabla 2. Especificaciones generales para 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 (ptados como S ⁼)	trazas	0.003
Mercurio	0.0001	--
Bario soluble (como BaCl ₂)(*)	--	0.05

(*) en colorantes que son sales de bario

En la República Federal Alemana y EEC para 1982, se aprobaron como concentraciones máximas de Pb 0.002%; As 0.0005%; Sb,Cr,Cu,Zn y BaSO₄, individualmente 0.01 o en conjunto 0.02%; Cd,Hg,Se,Te,Tl,W, CrO₃⁼ 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 de partida 0.5%, colorantes secundarios (isómeros, homólogos..) en no más del 4%, en total.

Abordar aquí las especificaciones 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 No3, CI Food Red 14, CI 45430), sintetizada por yodación directa de la Fluoresceína:

Materia volátil (a 135°) y NaCl, Na₂SO₄ 13% en total
 Material insoluble en agua 0.2%
 Yoduro de sodio 0.4%
 Plomo 10ppm
 Arsénico 3ppm
 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", o 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 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 Ext DC 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 QUIMICA Y NOMENCLATURA

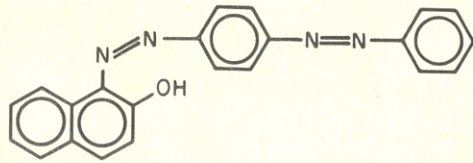
Debido a las diferentes legislaciones la lista de colorantes certificados varía en las diferentes comunidades, siendo la más estricta y por ello con menor número de renglones, la FDA. De nuevo, de las diferentes clases de acuerdo a su aplicación, aquellos destinados a la alimentación son los que están sujetos a un mayor control, independientemente de la legislación, y su variedad es menor que el de las clases restantes.

En los colorantes sintéticos el tipo químico predominante es el los azo compuestos, y sus colores son amarillo, naranja y rojo, principalmente. Estos se agrupan en:

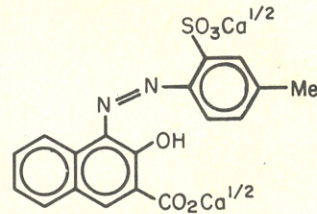
--No sulfonados, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos que pueden precipitar durante la reacción de acoplamiento directamente o por reposo posterior. Ejemplo de éstos son los DC Red No17 y DC Red No 36.

--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 No7.

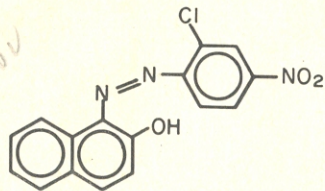
--Sulfonados solubles, por ejemplo FDC Red No40.



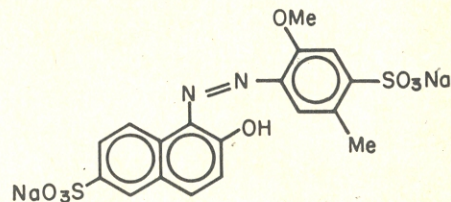
Sudan III
(DC Red No17, CI 26100)



Lithol Rubina B. cal
(DC Red No7, CI 15850)

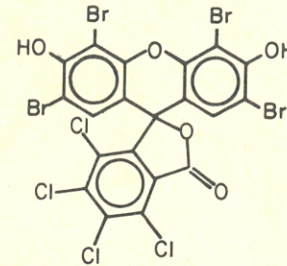


Rojo Flamingo
(DC Red No36, CI 12085)

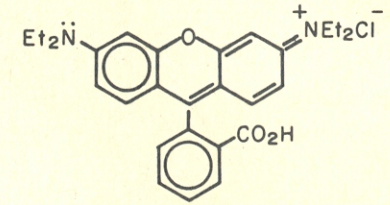


Allura AC
(FDC Red No40, CI 16035)

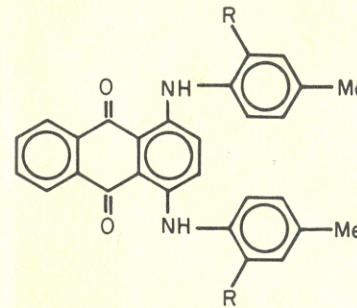
Los xantenos o colorantes de fluoran le siguen en importancia, éstos a su vez pueden dividirse en dos categorías: ácidos (DC Red No27) y básicos (DC Red No19). Las antraquinonas se subdividen en sulfonados, solubles en agua (DC Green No5), no sulfonados, solubles en aceite (DC Green No6) y las hidroxiantraquinonas sulfonadas o no: DC Violet No2 y Ext DC Violet No2.



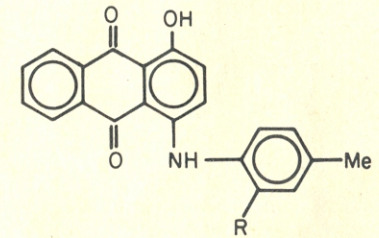
Floxina B
(DC Red No27, CI 45410-A)
Tetraclorobromofluoresceína



Rodamina B
(DC Red No19, CI 45170)

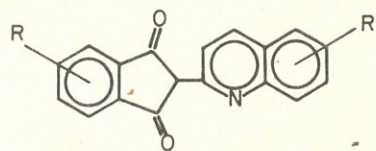


R = H Verde Quinizarina SS
(DC Green No6, CI 61565)
R = SO₃Na Verde Alizarina-Cianina
(DC Green No5, CI 61570)

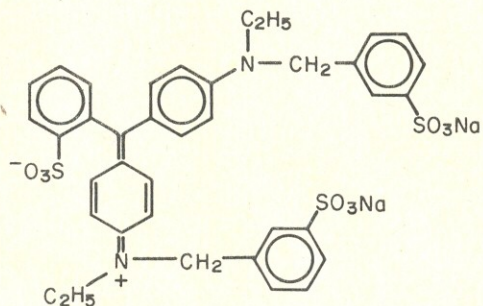


R = H Púrpura de Alizurolo SS
(DC Violet No2, CI 60725)
R = SO₃Na Alizarina Irisol R
(Ext DC Violet No2, CI 60730)

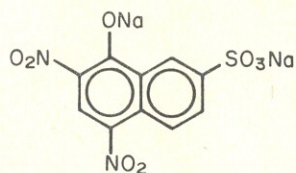
Los del grupo químico trifenilmetano son sulfonados y le corresponden los colores azules y verdes (FDC Blue No1), así como los indigoides sulfonados (FDC Blue No2) y no sulfonados (DC Blue No6: Indigo). Hay otros grupos químicos menos representados como son las quinolininas sulfonadas (DC Yellow No10) o no sulfonadas (DC Yellow No11) conocidas como Amarillo de Quinolina; los pirenos cubren el rango de verdes (DC Green No8), y los nitro el amarillo (Ext DC Yellow No7), etc.



R = H Amarillo Quinolina SS
(DC Yellow No11, CI 47000)
R = SO₃Na y H Amarillo Quinolina sulfonado
(mono- di- y tri-sulfonado)
(DC Yellow No10, CI 47005)



Azul Brillante FCF
(FDC Blue No1, CI 42090)
(Azul Patente AE)



Amarillo Naftol S
(Ext DC Yellow No7, CI 10316)

La nomenclatura 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, que 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 en función del nombre común. Es más, algunas empresas utilizan denominaciones distintas para el mismo colorante dependiendo de la presentación comercial. Por ejemplo, la compañía alemana RIEDEL-AROM identifica uno de sus amarillos como:

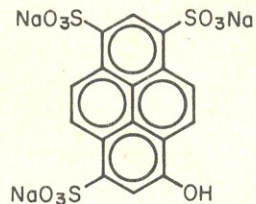
1. Amarillo Limón (artículo 23773), si es soluble en agua, destinado a alimentos, drogas y cosméticos; 2. Amarillo de Quinolina (artículo 19472), si es soluble en agua, destinado a alimentos pero con requisitos especiales; 3. Laca Amarilla (artículo 61867) si es una laca de aluminio para alimentos drogas y cosméticos. El material cromogénico de los tres artículos es el mismo. 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 BASF y en "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 "Dalfcol Quinoline Yellow, Dalfgran Quinoline Yellow, Lynlake Quinoline Yellow" para las presentaciones de polvo soluble, granulado y laca del Amarillo Quinolina, respectivamente, de la compañía BUTTERFIEL LABORATORIES LIMITED.

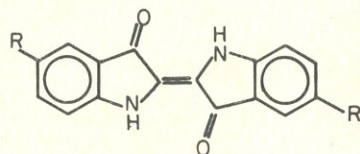
También las legislaciones a niveles nacionales o internacionales asignan nombres particulares. Así, el folleto de hojas cambiables de la DFG para alimentos, drogas y cosméticos de la República Federal Alemana lo designa como Amarillo-L3 si es alimentario o Amarillo C-11 si es usado en cosméticos. En la nomenclatura FDA se conoce como DC Yellow No10 (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; o en su forma de sal de aluminio como CI Pigment Yellow 115, 47005:1. 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-indiandona, independientemente que forme parte de una laca o sea un colorante directo y en cualquiera de sus presentaciones comerciales. El CI añade un número a continuación del principal para identificar derivados como lacas, pigmentos, o sales de diferentes metales (ver arriba).

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, del Colour Index o de la EEC.

En la tabla 3 se indican los colorantes alimentarios primarios permitidos por la FDA y por la EEC, se incluyen nombres comunes, número y nombres CI.



Piranina Concentrada
(DC Green No8, CI 59040)



R = SO₃Na, Indigotina (Indigocarmín)
(FDC Blue No2, CI 73015)
R = H, Indigo
(DC Blue No6, CI 73000)
(ver página 149)

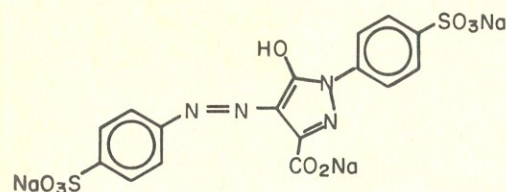
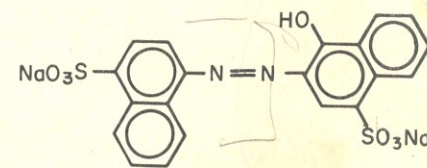
Tabla 3. Colorantes permitidos en alimentos.

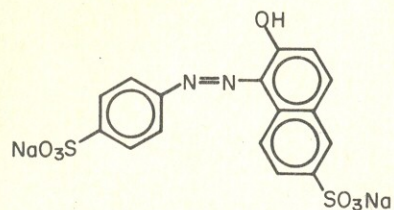
Nombre común	Nombre FDA(a)	Nombres CI	No.CI	No.EEC(b)
Tartrazina	FDC Yellow No5(c)	Food Yellow 4 Acid Yellow 23 Pigment Yellow 100	19140 19140:1	E-102
Amarillo oca Sunset yellow FCF	FDC Yellow No6	Food Yellow 3 Pigment Yellow 104	15985 15985:1	E-110
Amarillo quinolina	DC Yellow No10(d)	Food Yellow 13 Acid Yellow 3 Pigment Yellow 115	47005 47005:1	E-104
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 No4	Food Red 1	14700	
Carmoisina Azorubina	(d)	Food Red 3 Acid Red 14 Mordant blue 79	14720	E-122
Amaranto	(d,g)	Food Red 9 Acid Red 27 Pigment Red 193	16185 16185:1	E-123
Rojo cítrico	Citrus Red 2 (f)	Solvent Red 80	12156	(e)
Eritrosina	FDC Red No3	Food Red 14	45430	E-127
Allura AC	FDC Red No40	Food Red 17	16035	(e)
Verde para lana BS	(d)	Food Green 4	44090	E-142
Verde sólido FCF	FDC Green No3	Food Green 3	42053	(e)
Indigo carmín Indigotina	FDC Blue No2	Food Blue 1 Acid Blue 74 Pigment Blue 63	73015	E-132
Azul Brillante FCF Azul Patente AE	FDC Blue No1	Food Blue 2 Acid Blue 9 Pigment Blue 24(Ba) Pigment Blue (Al)	42090 42090:1 42090:2	E-133
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 3

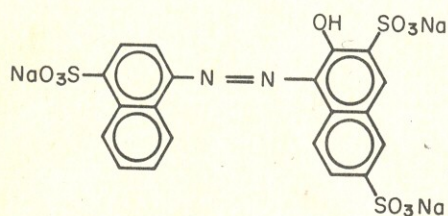
(a) Permitidos permanente o temporalmente por la FDA para 1986, si no se indica otra cosa. (b) permitidos por la EEC para 1985. (c) El producto puede causar reacciones alérgicas en individuos susceptibles por lo cual debe ser declarado en la etiqueta. No puede emplearse en medicamentos antihistamínicos, analgésicos, preparaciones para la tos y resfríos 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 1. (g) El amaranto (FDC Red No2), 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 no porque se demostrara que es carcinogénico sino porque no había certeza de su inocuidad. A pesar que su inclusión en los colorantes certificado ha sido ha sido solicitada varias veces a la FDA, debido a la falta de pruebas contundentes que no indiquen toxicidad, no hay decisión definitiva para su designación como colorante FDC.

De manera análoga se podría 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. Como referencia ver Marmion, DL. Handbook of US Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics. Wiley, 1978. Vale la pena mencionar que los colorantes permitidos en alimentos 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 No2 no puede ser usado en cosméticos, el FDC Red No4 solo se permite en drogas de uso externo y en cosméticos; aunque sigue manteniendo la denominación FDC.

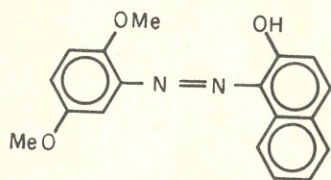
Tartazina
(CI 19140)Carmoisina
(CI 14720)



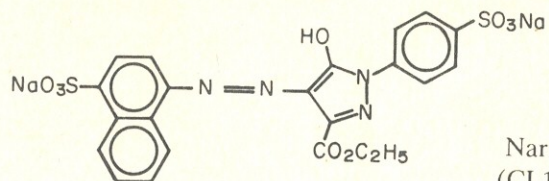
Amarillo Ocaso
(CI 15985)



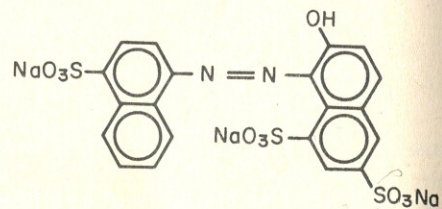
Amaranto
(CI 16185)



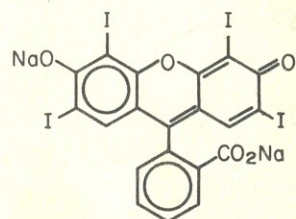
Rojo Cítrico 2
(CI 12156)



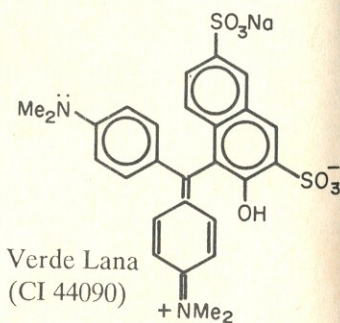
Naranja B
(CI 19235)



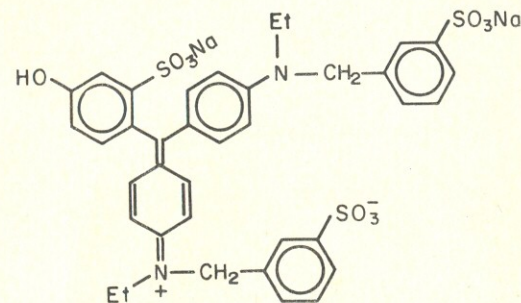
Ponceau 4R
(CI 16255)



Eritrosina
(CI 45430)

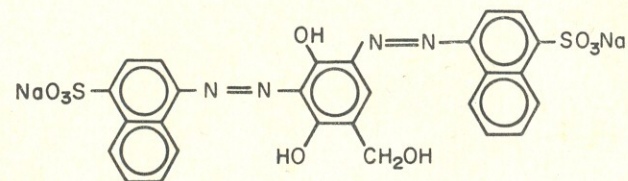


Verde Lana
(CI 44090)

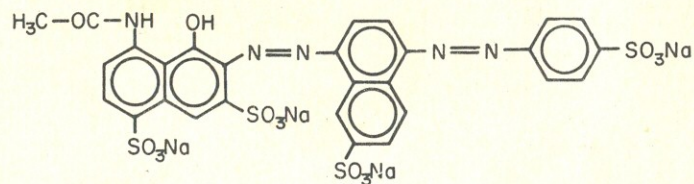


Verde Sólido FCF
(CI 42053)

E-143



Marrón Chocolate
(CI 20285)



Negro PN
(CI 28440)

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 o en EEC, varían algo en las dosis y tipo de alimentos a los cuales pueden ser aplicados en los diferentes países, como los 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 4.

Tabla 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
	Turmerico (cúrcuma)	75300	E-100
	Tagete (f)(a)	--	--
	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-Apocarotenal (s)	40820	E-160e
	Cantaxantina (s)	40850	E-161g
Rojo	Jugo concentrado de remolacha, polvo	--	E-162
	Laca de carmín (c)	75470	E-120
	Extracto de sándalo rojo	75540	--
	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-amar.	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.

De los aditivos de color inorgánicos exceptuados de certificación los óxidos de hierro son los 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; los marrones se logran mezclando los tres anteriores) pero con el mismo número E-172. Pueden ser uno solo o una mezcla de varios óxidos sintéticos que incluyen formas hidratadas, los naturales no son aceptados por las dificultades que se presentan en su purificación. Se usan como aditivos en cosméticos y alimentos para perros y gatos.

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 contiene metales depositados electroquímicamente puros, se mezclan con pequeñas cantidades de ácidos esteárico u oléico que actúan como lubricantes, se usan en cosmética para lograr tonos iridiscentes y metalizados.

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 así como el carbón vegetal (CI 30173, E-153) que la FDA no lo permite 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, es el de mayor aplicación. Se emplea en concentraciones de hasta el 1% en productos alimentarios, especialmente para coberturas, y en cosméticos. El óxido de cinc se utiliza preferentemente en polvos faciales (el TiO₂ cataliza la oxidación de los perfumes por lo cual debe evitarse en cosméticos perfumados). El BaSO₄ conocido como "blanco fijo" es utilizado como extendedor de otros aditivos, lo mismo que el carbonato de calcio, de magnesio (utilizados también como antiapelmazantes), el talco y varios otros. 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 los subsidiarios provenientes del proceso de manufactura, y como "mezclas" cuando en su composición entran dos o más colorantes, las cuales 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 14720) sola o con mezclas de Amaranto (FDC Red No2, CI 16185) y Ponceau SX (FDC Red No4, 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 No2). Al reconstituir el colorante, con agua o leche, la masa blanca del resto de los ingredientes del 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 tiempo 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, especialmente en el caso de polvos secos.

Las fórmulas comerciales más frecuentes son:

--Sólidos en polvo fino con fuerza tintórea total, esto es el colorante tal como se obtiene del proceso de síntesis o de extracción como compuesto "puro" (no extendido o absorbido sobre un sustrato incoloro) de una fuente natural. La concentración del colorante puro varía, para los sintéticos se logran hasta el 92-94%, valores del 80% es lo más frecuente. El particulado es variable por lo cual el matiz del polvo varía en los distintos lotes. Esto no es importante porque el color se desarrolla 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) cuando se usan en bebidas, jarabes, etc. Al incorporarlos a mezclas secas, por ejemplo polvos para hacer helados, flanes, gelatinas, etc., para conseguir una distribución uniforme, es frecuente mezclar primero el colorante con un 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.

La concentración de las soluciones generatrices, depende fundamentalmente de la solubilidad del colorante en agua o en otro agente homogéneo 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. La solución generatriz típica de amarillos y naranjas tiene una concentración de un 10%, las de verdes y rojos de 3-5%, el resto aproximadamente el 1% y 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), en envases de porcelana o acero inoxidable (los recipientes de hierro o metales no ferrosos ocasionan enturbiamiento porque pueden reaccionar con el colorante), calentando a 70-80° y con agitación (para una disolución más rápida). A veces se recomienda formar previamente un pasta homogénea del colorante y un poco de agua fría; aquella 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.

--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 son más fluidas lo cual aminora los inconvenientes antes mencionados. A su vez, los gránulos se disuelven más lentamente por lo cual 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.

--Colorantes diluidos. La incorporación de colorantes es un proceso que consume tiempo y para reducir esta fase se utilizan colorantes puros o mezclados, 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, como se describió arriba. 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.

--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.

--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 añadidos en cualquier etapa de la manufactura del producto y 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. Ofrecen, como los colorantes granulados, ventajas de dosificación y manipuleo.

--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 medios mezclados. Se las usa con preferencia para la coloración de materiales no transparentes y en productos donde debe mantenerse baja la humedad. Al emplearse 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

especialmente en aceites y a valores intermedios de pH (4-9). A valores extremos la unión entre el sustrato y el colorante hidrosoluble se rompe produciéndose el sangrado de la laca.

A diferencia de los colorantes puros no hay requisitos de concentración mínima de colorante primario. En el mercado se encuentran lacas de diferente concentración. A su vez para aumentar el poder ocultante necesario en ciertas coberturas, se emplea como diluyente de la laca TiO_2 . Este confiere tonos pastel más claros que la laca original. Los tonos intensos no pueden ser obtenidos de esta manera, pero se consiguen lacas de color intenso y opacas 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 ellas, como polvos o dispersiones en varios vehículos: a) aceites comestibles, usados para productos horneados; b) glicerina o propileno glicol, y c) sirop de azúcar, para dulces, caramelos, coberturas de chicles y tabletas. Las dispersiones pueden ser fluidas o como pastas hasta sólidas. El poder tintóreo de las lacas no depende de su concentración en colorante puro sino de su granulometría (ver Capítulo 3). Las lacas para alimentos contienen menos del 40% en colorante puro, pero para su uso en plásticos, tintas y envoltorios se requieren concentraciones aún mayores.

Los usos alimentarios más frecuentes de las lacas comprenden productos horneados, glaseados de azúcar, mezclas para tortas, cubiertas y rellenos de bases cremosas, budines, etc, y en dulcería como coberturas de caramelos y chicles. Tradicionalmente se sumergían las tabletas a recubrir en dispersiones de colorantes hidrosolubles en sirop 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 es aun menor 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, tabletas, comprimidos, suspensiones y ungüentos. En estos casos como en los cosméticos para productos externos, pueden usarse otros opacadores: óxido de hierro, u otros pigmentos.DC.

Debido a la gran variedad de productos básicos cosméticos 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. Para su utilización 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. Además es necesario ensayar la posible coloración de textiles para no producir cosméticos que manchen la ropa.

La selección del colorante o pigmento 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, y algunos son muy sensibles a los cambios de pH. Los materiales más importantes para cosméticos son lacas y pigmentos por su mayor estabilidad química y al efecto de la luz, 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 el 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 martillo o micropulverizadores. Para lápices labiales y bases coloreadas el pigmento debe ser mezclado en un homogenizador o molino coloidal. Para lápices labiales, lápices de maquillaje, coloretes cremosos, los pigmentos se incorporan a la masa fundida y se dispersan por laminado. Los colorantes liposolubles por ejemplo FDC Yellow No3 (CI 11380), eliminado de la lista de colorantes para alimentos en 1959, y Ext DC Orange No4,(CI 15510) 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 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 en el momento de 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, que si es almacenado apropiadamente puede durar muchos años inalterado, la mayoría de los colorantes certificados no se degradan por períodos de más de 15 años, sin embargo tal estabilidad no está garantizada para el colorante incorporado al producto terminado es por ello que deben cumplirse las experticias pertinentes que relacionen la estabilidad del binomio colorante-producto terminado. Sin embargo 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 a agentes antioxidantes como el ácido ascórbico utilizado 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, causando cambios en el sistema conjugado debido a protonación/desprotonación, con el consecuente cambio de color, etc.

Todos los colorantes son inestables a la luz, sin embargo su comportamiento cuando están solo o 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 y pirenos.

El conocimiento de las características físicas y químicas, incluyendo estabilidad química, a la luz, solubilidad, etc, ayudarán a la escogencia de un aditivo de color para un producto determinado.

A modo de ilustración, las tablas 5, 6 y 7 indican la solubilidad y la estabilidad de algunos colorantes FDC permitidos en alimentos de consumo humano.

Tabla 5. Solubilidad de colorantes FDC.

Nombre FDC	s o l v e n t e							
	agua		etanol		glicerina		propilenglicol	
Yellow No5	20,0	20,0	--	0,001	18,0	18,0	7,0	7,0
Yellow No6	19,0	20,0	--	0,001	20,0	20,0	2,2	2,2
Red No3	9,0	17,0	--	0,01	20,0	20,0	20,0	20,0
Red No4	11,0	11,0	--	0,01	5,8	5,8	2,0	2,0
Red No40	22,0	26,0	0,001	0,001	3,0	8,0	1,5	1,7
Green No3	20,0	20,0	0,01	0,01	20,0	20,0	20,0	20,0
Blue No1	20,0	20,0	0,15	0,15	20,0	20,0	20,0	20,0
Blue No2	1,6	2,2	--	0,008	1,0	1,0	0,1	0,1

Los valores bajo cada solvente corresponden a las solubilidades a 25° y 60°, a la izquierda y a la derecha, respectivamente, en gramos por 100ml.

Tabla 6. Estabilidad de colorantes FDC en función del pH.

Nombre FDC	pH 3	pH 8	10% Ac.		10% bicarb.	10% hidrox.	ac.
			cítrico	acético	de sodio	de sodio	ascórbico
Yellow No5	nc	nc	nc	nc	nc	d	d
Yellow No6	nc	nc	nc	nc	nc	ld	d
Red No3	insol	nc	insol	insol	ld	dc	insol
Red No4	nc	nc	nc	nc	nc	cly	d
Red No40	nc	nc	nc	nc	clb	cfb	nc
Green No3	ld	clb	nc	nc	nc	dc	ld
Blue No1	ld	mld	nc	nc	ld	dc	ld
Blue No2	d	dc	dc	dc	dc	cy	d

 nc=no hay cambios; d=decoloración; ld=ligera decoloración; insol=insoluble; dc=decoloración total; cly=cambio ligero al amarillo; clb=cambio ligero al azul; cfb=cambio fuerte al azul; mld=muy ligera decoloración; cy=cambio al amarillo.

Tabla 7. Estabilidad de colorantes FDC frente a la luz, calor y SO₂.

Nombre FDC	Luz	Temperatura*	Dióxido de azufre
Yellow No5	mb(en agua)	mb a 205	p
Yellow No6	mb(en agua)	mb a 205	l
Red No3	l(en agua)	b a 105 /l a 205	b
Red No4	b(en agua)	mb a 205	mb
Red No40	b	ex a 135	l
Green No3	l	--	--
Blue No1	b	ex a 105 /mb a 205	mb
Blue No2	l	l a 105 /p 205	p

 b=buena; mb=muy buena; l=ligera; p=pobre; ex=excelente.

* La estabilidad evaluada a 205° corresponde a condiciones de horneado.

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, mientras que la estabilidad frente al calor y otros agentes químicos abarca la escala del 1 al 5, mínimo

y máximo de resistencia, respectivamente.

La estabilidad a la luz se determina por los cambios de color que, por exposición a la luz solar o UV, sufre un papel teñido por inmersión en una solución acuosa al 1% de colorante o examinando 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 de colorantes en 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° por 20 min y otros a las temperaturas indicadas en la tabla 7 por cuatro horas. El valor 1 corresponde a decoloración y 5 a tono e intensidad inalterados, en la tabla 8.

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%.

Las solidez se refieren a colorantes aislados, en el producto terminado las condiciones son distintas. Varios factores están simultáneamente afectando 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.

En la tabla 8 se indican las estabilidades (solidez) de acuerdo a la escala numérica

Tabla 8. Estabilidad de algunos colorantes. Escala numérica.

Nombre FDC	álcalis	ácido de frutas	calor 105 205	luz	ácido benzoico	SO ₂
Yellow No5	4	5	5 5	6	5	4-5
Yellow No6	4	4	5 5	4	4	3-4
Red No3	3	1	4 3	3-4	1	5
Red No2	3	4	5 3	4-5	4	3-4
Blue No1	5	5	5 4-5	5	5	5
Blue No2	1	1	1 1	2-3	1	1

6.6. EVALUACION DE LOS COLORANTES

El análisis de los colorantes alimentarios, a diferencia de aquellos destinados a otros usos, se basa en la identificación per se del colorante 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 compuestos.

--La evaluación de un aditivo de naturaleza conocida en cuyo caso se trata de comparaciones con patrones.

Aunque en ambos casos son necesarias separaciones, purificaciones, 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 (AOAC) llamada "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists" o en las publicaciones periódicas de la JAOAC, que incluyen los avances recientes.

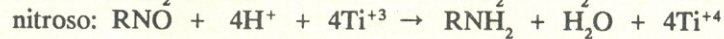
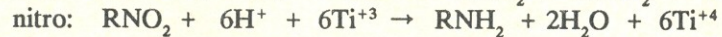
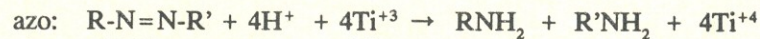
El análisis de los colorantes es un proceso distinto si éstos están como compuestos aislados o dentro de una matriz que conforma el producto coloreado. En los colorantes "puros", es decir no incorporados a los artículos de consumo, deben considerarse la presencia de colorantes subsidiarios y de otras impurezas provenientes de la manufactura, así como los sustratos y los extendedores -diluyentes- en el caso de lacas y pigmentos o de colorantes dispersos.

Para la identificación del principio de color las técnicas espectroscópicas ofrecen ventajas. De éstas, la espectroscopía 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 considerarían 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 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, particularmente útil con antraquinonas, o la formación de compuestos de coordinación (con cambios de color) con $AlCl_3$ de los flavonoides (ver 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 reducible.

La evaluación de la pureza de un aditivo comprende varios aspectos:

--Materiales insolubles, son simples determinaciones gravimétricas de materias insolubles en medio 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 debidas 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, ver 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 (ej. Al) 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; y de materiales que no han reaccionado: los intermediarios y otras impurezas

de bajo peso molecular. Las últimas son generalmente incoloras, mientras que las primeras presentan algún color. Las impurezas coloreadas se conocen como colorantes subsidiarios y contribuyen al color total del aditivo.

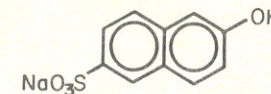
La naturaleza de la mayoría de las impurezas puede pronosticarse en el caso de los colorantes de estructura química y proceso de elaboración conocidos, pero tales impurezas pueden variar en calidad y más frecuentemente, en cantidad, de lote a lote debido a problemas asociados con las síntesis a gran 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.

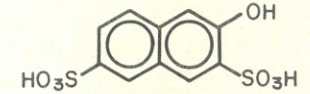
En todo caso es necesario conocer la longitud de onda en el máximo de absorción $\text{nm}(\text{max})$ de los diferentes componentes de la mezcla y relacionarlos con el área del pico correspondiente, es decir, conocer el orden y el tiempo de elución para el sistema cromatográfico empleado.

Una práctica común, menos costosa y menos precisa, consiste en la separación cromatográfica sobre estratos: papel, tlc o columna, recuperación de las diferentes fracciones absorbidas sobre el estrato mediante extracción con un solvente apropiado y cuantificación del colorante (o los colorantes) responsable (s) de cada fracción haciendo uso del valor de la adsorividad 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.

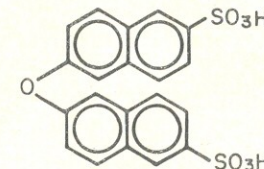
Los intermediarios que frecuentemente impurifican los colorantes alimentarios son: -- β -Naftol y sus derivados sulfonados (en colorantes azo solubles), entre ellos están la sal de Schaeffer, ácido-R, ácido-J, ácido-G, ácido 6,6'-oxibis-(2-naftilsulfónico) = DONS.

 β - Naftol

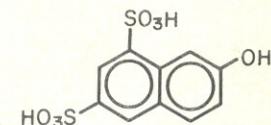
Sal de Schaeffer



Acido R

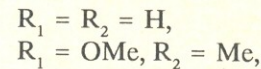
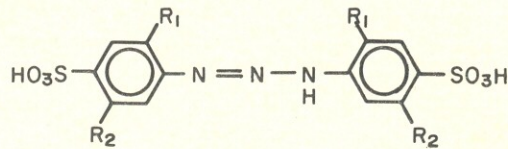


DONS

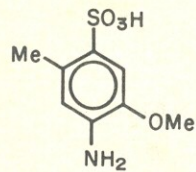


Acido G

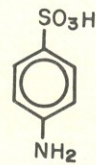
--Ácido sulfanílico y sus derivados, incluyendo aquellos que se forman por acoplamiento durante la diazotación por ejemplo el 4,4'-diazaminobis-bencenosulfónico: DAADBSA o su equivalente DMMA.



DAADBSA
DMMA



CSA



Ácido sulfanílico

--Hidroxiانtraquinonas, para colorantes de antraquinona como en el ExtDC Violet No2.

--Pireno, ácido ftálico, diclorofenol, etc., para colorantes de trifenilmetanos, pireno, 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 absorbancia de los diferentes compuestos eluidos. Por su puesto ésto requiere de condiciones experimentales particulares para cada colorante; algunas pueden localizarse en los métodos de análisis estandarizados para los diferentes colorantes y otras deberán ser puestas a punto para casos particulares.

Hay otros métodos de cuantificación de intermediarios, por ejemplo el β -naftol de 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 (ej. 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 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 (subsidiarios de FDC Red No3) 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 y de la absorbancia 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 por barrido UV, de las diferentes fracciones y para el cálculo de la concentración se usa como absorbancia la correspondiente a la del colorante principal. Para 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. 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 de solubilidades de homólogos con diferente grado de sulfonación, en todo caso una vez separados, la concentración es determinada espectrofotométricamente.

6.6.1. Determinación del poder tintóreo

El poder tintóreo de un colorante o la "fuerza de un colorante" o "pureza" es una medida de la cantidad absoluta del colorante principal en un aditivo de color para alimentos drogas o cosméticos; 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, 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 reoxidación de las aminas.

Los métodos gravimétricos aprovechan la solubilidad mayor de las impurezas, por ejemplo 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} es conocido en diferentes solventes así como su absorptividad, de modo que el porcentaje de colorante puro se calcula como:

$$\% \text{ colorante puro} = A \cdot 100 / a \cdot b \cdot c$$

siendo, A = absorbancia (corregida con un blanco), a = absorptividad en l/g-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 a analizar.

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 No6 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 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 HPLC o CG que son cada día más difundidas.

Referencias generales

1. Abrahart, E.N. Dyes and their intermediates. Edward Arnold Publ. 2a Ed., 1977.
2. Bhalkear Shashan, V. y Dubash, P.J. Beet pigments as food colours. Indian Food Packer ed. Jan-Feb. 1984, 67.
3. Carotenoids in poultry production. Animal Nutrition Events, XV World Poultry Congress, New Orleans, 1974.
4. Colour Index. 3a. ed. revisión de 1976. Society of Dyers and Colourists-Bradford, England y American Association of Textile Chemists and Colorists, North Carolina USA.
5. Diserens, L. The chemical technology of dyeing and printing. Vol 2. Reinhold Publ. Co., 1951.
6. EEC. Publicaciones. Food additives and consumers. Boletines de la Comisión de la Comunidad Económica Europea.
7. Encyclopedia of chemical technology. Kirk Othmer Ed. John Wiley Ed. 3a ed., 1983.
8. Falcón, M.A. Extracción de pigmentos a partir de semillas de onoto por lixiviación alcalina. Ediciones Fundación CIEPE, 1980.
9. Fennema. O.R. Introducción a la Ciencia de los alimentos. Ed. Reverté, SA. 1982.
10. Goulden, H.D., Klarmann, G., Powers, D.H. y Sagarin, E., ed. Cosmetic science and technology, Interscience, Publ. Inc., 1957.
11. Gran emiclopedia de química industrial. Muspratt ed. Seix Ed., Tomo VI.
12. Goodwing, T.W. ed. Chemistry and biochemistry of plant pigments. Vol2, Academic Press, 1976.
13. Jacobs, M.B. The chemistry and technology of food and food products. 2a. ed. Vol 1 y 3. Interscience, Publ. Inc., 1951.
14. Karunajeewa, H., Hughes, R.J. McDonal, M.W. y Shenstone, F.S., A review of factors influencing pigmentation of egg yolks. World Poultry Sci. J., 1984, No1, 52-56.
15. Kearsley M.W. y Rodríguez, N. The stability and use of natural colours in food, anthocyanin, carotene and riboflavin. J. Food Technology, Vol 16, 421-431, 1981.
16. Lubs, H.A. The chemistry of synthetic dyes and pigments. Reinhold Publ. Co. 1955.
17. Marcano, D y Cortes, L. Química orgánica. Ed.Reverté, 1982.

18. Markakis, P. Anthocyanins as food colors. Academic Press, 1982.
19. Marmion, D.M. Handbook of US colorants for foods drugs and cosmetics. John Wiley and Sons, Inc, 1979.
20. Martínez de las Marías, P. Química y física de las fibras textiles. Ed. Alhambra, 1976.
21. Matthews, J.M. Textile fibers. John Wiley and Sons, Inc., 1954.
22. McDonald, R. Colour physics for industry. Society of Dyers and Colourists, 1987.
23. Payne Fleming, H. Tecnología de pinturas. Ed. Blume, 1960.
24. Preston, C. Ed. The dyeing of cellulosic fibres. Dyer's Company Publications Trust. Society of Dyers and Colourists, 1986.
25. Rojas, M.A. El uso de carotenoides en raciones avícolas. Servicio técnico ROCHE.
26. Roberts, J. y Casserio M. Basic principles of organic chemistry. 2a ed. Benjamin Ed. 1977.
27. Tedder, J.M., Nechvatal, A. y Jubb, A.H. Basic organic chemistry. Parte 5, Industrial products. John Wiley and Sons, 1975.
28. Trotman, E.R. Dyeing and Chemical technology of textile fibres. 5a. Ed. Charles Griffin and Co. Ltd, 1975.
29. Vickerstaff, T. The physical chemistry of dyeing. 2a ed. Interscience Publ., Inc, 1954.
30. Vuilleumier, J.P. The Roche yolk colour fan, an instrument for measuring yolk colour. Poultry Science J., 1969, No3, 767-779.
31. Zollinger, H. Color chemistry. Synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. Weinheim Ed, NY, VCH, 1987.

Colorantes en el texto ordenados de acuerdo al CI.

Nombre CI	No CI	Sinónimos
Acid Yellow 1	10316	Amarillo Naftol S FDC Yellow No1
" " 3	47005	CI Food Yellow 13 DC Yellow No10 CI Pigment Yellow 115
" " 23	19140	Tartrazina FDC Yellow No5 CI Pigment 100
" " 24	10315	Amarillo Martius
" " 73	45350	Fluoresceína Uranina
" " 151	13906	Amarillo Irgalan DRL
" " 186	13920	Amarillo Coomassie
" Orange 7	15510	Naranja II
" " 20	14600	Naranja I FDC Orange No1
" " 24	20170	Tropaeolina RNP
" " 69	10732	Naranja Irgalan
" " 137	19235	Naranja B
" Red 1	18050	Rojo 2G CI Food Red 10
" " 14	14720	Carmoisina Azorubina CI Food 3 CI Mordant Blue 79
" " 17	16180	Azo Burdeaux
" " 18	16255	Rojo Cochinilla Rojo Carmín CI Food Red 7
" " 26	16150	Ponceau 4R Ponceau R Laca Escarlata 2R
" " 27	16185	Amaranto CI Food Red 9 FDC Red No2 CI Pigment Red 193
" " 51	45430	Eritrosina CI Food Red 14 FDC Red No3

" "	83	68220	Rubinol Alizarina SG
" "	87	45380	Eosina
" "	92	45410	Tetrabromofluoresceína
" "	151	26900	Floxina
" "	214	19355	DC Red 27
" Green	1	10020	Rojo Erionilo B
" "	5	42095	Rojo Palatino Fijo BEN
" "	25	61570	Verde Naftol B
" "	50	44090	Verde Claro SF
" Blue	9	42090	FDC Green No2
" "	51	62145	Verde Alizarina Cianina
" "	74	73105	DC Green No5
" "	113	26360	Verde para Lana BS
" Violet	43	60730	CI Food Green 4
" "	78	12205	Azul Brillante FCF
" Dye		16155	Azul Patente AE
" "		10440	Azul Peacock
Basic Yellow	1	49005	CI Food Blue 2
" "	2	41000	FDC Blue No1
" Orange	15	46045	Pigment Blue 24
" Red	2	50240	Azul Alizarina 2R
" Green	1	42040	Indigotina
" "	4	42000	Indigo Carmín
" Blue	3	51175	CI Food Blue 1
" "	9	52015	FDC Blue No2
			CI Pigment Blue 63
			--
			Violeta Antralan 3B
			Alizarina Irisol R
			Violeta Irgalan
			Ponceau 3R
			FDC Red No1
			Marrón Supramina GR
			Tioflavina
			Auramina
			Crysalina
			Fosfina
			Safranina T
			Verde Brillante
			Verde Malaquita
			Azul Meldola
			Azul de Metileno

" Violet	3	42555	Cristal Violeta
" "	10	45170	Rodamina B
" "	11	45175	DC Red No 19
" "	14	42510	Rojo Fanal
" Dye		50245	Fuscina
Direct Yellow	4	24890	Magenta
" "	11	40000	Malva
" Orange	18	20215	Amarillo Papel Brillante
" "	29	29155	Amarillo Diamina Fijo A
" Red	28	22120	--
" Green	1	30280	Naranja Benzo Fijo WS
" Blue	15	24400	Rojo Congo
Disperse Orange		Pat. US 2782/87	Verde Benzo Oscuro B
" Red	1	11110	Azul Cielo Benzo
" Blue	11	11260	--
" "	34	61510	--
" Dye		63295	Azul Fijo Cellitone
Mordant Yellow	1	14025	Azul Fijo Cellitone R-IG
" Red	4	58244	Amarillo Alizarina CG
" "	11	58000	Flavopurpurina
" Blue	79	14720	Alizarina
" Black	9	16500	Rojo Alizarina
" Dye		58205	Carmoisina
" "		58255	Azorubina
Natural White	1	75170	CI Food Red 3
" Yellow	2	75590	CI Acid Red 14
" "	3	75300	Negro Diamante PV
" "	8,11	75660	Purpurina
" "	26	75130	Antrapurpurina
" "	27	75125	Guanina
" Orange	4	75120	Luteolina
" Red	3	75460	Curcumina
" "	4	75470	Morina
" "	6,8,9,10,11,12	75339	Caroteno
" "	8,16	75410	Licopeno
" "	8,16	75340	Bixina
			Ac.Kermésico
			Ac. Carmínico
			Alizarina
			Purpurina
			Purpuroxantina

" "	8,16	75350	Rubiadina
" "	8,9,14	75420	Pseudopurpuroxantina
" "	8,16	75370	Munjestina
" "	20	75530	Alkanina
" "	25	75450	Laca
" "	31	75200	Dracorubina
" "	31	75210	Dracorhodina
" Green	3	75801	Clorofila
" "	5	75815	Clorofila
" Blue	1	75780	Indigotina
" "			Indigo
" "	1	75790	DC Blue 6
Violeta de Tokio		75535	Indirubina
Natural Brown 3		75250	Shikonina
" Black	1	75290	Catequina
" "	2	75290	Hematina
" Dye		75220	Hematoxilina
" Vat "		75800	Galoflavina
" "			Púrpura de Tiro
" "			" de los Ancianos
" "			" de Bisancio
" "			" Real
Pigment Yellow 1		11680	Amarillo Hansa
" "	24	15985	Amarillo Ocaso
" "			CI Food Yellow 3
" "	100	19140	FDC Yellow No6
" "			Tartrazina
" "			CI Acid Yellow 23
" "			CI Food Yellow 4
" "	115	47005	FDC Yellow No5
" "			Amarillo Quinolina
" "			CI Food Yellow 13
" "			CI Acid Yellow 3
" Red	1	12070	Rojo Para
" "	3	12120	Rojo Toluidina
" "	4	12085	Rojo Flamingo
" "			DC Red No36
" "	193	16185	Amaranto
" "			CI Food Red 9
" "			CI Acid Red 2
" "			FDC Red No2

" "	38	21120	Rojo Volcán Fijo B
" "			Rojo Pirazolona
" "	49	15630	Rojo Lithol
" "	53	15585	Rojo Laca C
" "	57	15850	Lithol Rubina B calc.
" "			DC Red No7
" "	63	15880	Rojo Burdeos
" "	81	45160	Rodamina 6G
" "	198	73390	Rojo Helindon MLB
" Green	10	12775	Amarillo Nickel Azo
" Blue	24	42090	Azul Peacock
" "			Azul Brillante FCF
" "			Azul Patente AE
" "			CI Acid Blue 9
" "			CI Food Blue 2
" "			FDC Blue No1
" Blue	63	73105	Indigotina
" "			IndigoCarmín
" "			CI Food Blue 1
" "			CI Acid Blue 74
" "			FDC Blue No2
" "			Helio Fast Rubine 4BL
" Violet	5	58055	Quinizarina
" "	12	58050	Quinacridona
" "	19	46500	"
" "	23	51319	Violeta de Diisobenzantrona
" "	31	60010	Marrón Perileno
" Brown	26	71129	Negro Anilina
" Black	1	50440	CI Oxidation Base 1
" "			Amarillo Immedial SS
Sulfur Yellow 4		53160	Sudan I
Solvent Yellow 14		12055	"
" "	32	48045	Amarillo Quinolina SS
" "	33	47000	DC Yellow No11
" Red	23	26100	Sudan III
" "			DC Red No17
" "	80	12156	Rojo Cítrico
" Green	3	61565	Verde Quinizarina SS
" "			DC Green No6
" "			Piranina
" "	7	59040	DC Green No8
" Blue	7	50400	Indulinas

"	Violet	13	60725	Púrpura de Alizurool DC Violet No12
"	Black	5	50415	Nigrosina
Vat	Yellow	1	70600	Flavantrona
"	"	4	59100	Amarillo Indantreno GK
"	"	10	65430	Amarillo Indantreno GGF
"	"	29	68400	Amarillo Indantreno 7GK
"	Orange	9	59700	Pirantrona
"	"	15	69025	Indantreno Naranja 3G
"	"	19	95305	Indantreno GK Naranja Brillante
"	Red	13	70320	Indantreno Rubina R DLB
"	"	35	68000	Rojo Indantreno RK
"	"	42	61650	Rojo Indantreno 5GK
"	Blue	4	69800	Indantrona
"	"	20	59800	Violantrona
"	"	30	67110	--
"	"	32	53640	Azul Hidrona
"	Violet	10	60000	Isoviolantrona
"	"	13	68700	Violeta Indantreno FFBN
"	Black	25	69525	Indantreno Oliva T
"	Dye		66000	Marrón Helindon 3GN(LMB)
"	"		70400	Amarillo Algol 8G
"	"		68605	Amarillo Indantreno
"	"		70315	Amarillo de Pirazoloantrona
Food	Yellow	3	15985	Amarillo Ocaso FDC Yellow No6 Pigment Yellow 124
"	"	4	19140	Tartrazina FDC Yellow No5 CI Acid Yellow 23
"	"	13	47005	CI Pigment Yellow 100 Amarillo Quinolina DC Yellow No10 CI Acid Yellow 3 CI Pigment Yellow 115
"	Orange	5	40800	β-Caroteno
"	"	6	40820	β-apo-8'-carotenal
"	"	7	40285	Ester etílico del ácido- β-apo-8'-carotenóico
"	"	8	40850	Cantaxantina
"	Red	1	14700	Ponceaux SX

"	"	3	14720	FDC Red No4 Carmoisina CI Acid Red 14 CI Mordant Blue 79
"	"	7	16255	Rojo Carmín Rojo Cochinilla CI Acid Red 18 Ponceaux 4R
"	"	9	16185	Amaranto CI Acid Red 27 FDC Red No2 CI Pigment 193
"	"	10	18050	Rojo 2G CI Acid Red 1
"	"	14	45430	Eritrosina FDC Red No 3 CI Acid Red 51
"	"	17	16035	Allura AC FDC Red No40
"	Green	3	42053	Verde Sólido FCF FDC Green No3
"	Blue	1	73105	Indigotina Indigo Carmín FDC Blue No2 CI Acid Blue 74
"	"	2	42090	CI Pigment Blue 63 Azul Brillante FCF Azul Patente AE FDC Blue No1 CI Acid Blue 9 CI Pigment Blue 24 Azul Peacock
"	Brown	3	20285	Marrón Chocolate
"	Black	1	28440	Negro PN

Indice Alfabético

A

- Añil, 64
- Abacá, 106
- Abrillantadores, 80
 - ópticos, 16
 - fluorescentes, 30
- Absorción, 5
 - factor de, 5
 - coeficiente de, 5
- Absortividad, 6, 14, 15
- Ac.2-(p-aminofenil-)6-metilbenzotiazol-7-sulfónico, 41
 - 3-amino-6-hidroxi-5-bencenosulfónico, 38
 - 2-amino-1-naftilsulfónico, 63
 - 6-amino-2-naftilsulfónico, 38
 - 4-aminosulfónico, 40
 - antranílico, 38
 - 2-antraquinosulfónico, 55
 - 8,8'-bis-1-naftoico, 63
 - carmínico, 148
 - Cleve-1,6, 85
 - Cleve-1,7, 85
 - 1-cloro-2-antraquinocarboxílico, 63
 - cromotrópico, 84
 - ftálico, 71
 - G, 82, 183
 - Gamma, 83
 - H, 38, 39, 84
 - 3-hidroxi-2-naftoico, 47
 - J, 38, 83
 - kermésico, 148
 - Koch, 84
 - lacaico, 148
 - Laurent, 85
 - metanílico, 40
 - 2-naftilsulfónico, 83
 - naftiónico, 38, 84
 - 1-naftol-4-sulfónico, 38
 - NW, 84
 - Peri, 85
 - R, 82, 183
 - salicílico, 38
 - sulfanílico, 38, 39, 184
 - tánico, 112
 - Tobias, 63, 83
 - 8-aminofenil-1-naftalensulfónico, 40
- Acetacetanilida, 38
- Acetato de celulosa, 106
 - teñido, 113
- Acilaminoantraquinonas, 56, 58
- Acoplamiento oxidativo de hidrazonas, 37
 - reacción de, 33
 - efecto del pH, 36
 - posiciones de, 35
- Acoplante RH, 34
- Acoplantes azoicos, 47
- Acridinas, 74
- Acridonas, 49
- Acilamidas, 77, 78
- Adición de Diels Alder, 49
- Aditivo, 161
 - de color propiedades, 177
- Adulterado, 161
- "After chroming" proceso, 45
- Alfazorina FG, 72
- Algodón, 106
- Algosol, 66
- ALINORM, 158
- Alizarina, 48, 97, 147
 - natural, 55
- Alizarina Irisol R, 165
- Alkanina, 147
- Allura AC, 164
- Alquilantraquinonas, 52
- Amaranto, 92, 155, 170, 173
- Amarillo Immedial GG, 76
 - Algol 8G, 31
 - Alizarina GG, 46
 - Coomassie 6G, 87
 - de cadmio, 91
 - de cinc, 90
 - de cromo, 89
 - de plomo, 90
 - de Pirazoloantrona GrE, 61
 - Diamina Fijo A, 79
 - Hansa, 91, 93
 - Hansa G, 94
 - Indantreno GGE, 49, 58
 - Indantreno GK, 63

- Indantreno GN, 49
- Indantreno 7GK, 126
- Irgalan DRL, 42
- Martius, 74
- Naftol S, 74, 166
- Nickel Azo, 94
- Ocaso, 170
- Papel Brillante, 44
- Quinolina SS, 158, 166, 173
- - nombres comerciales, 167
- Aminoácido G, 83
- J, 83
- Análisis de antocianinas, 126
- Análisis colorimétrico, 6
- Anaranjado de molibdeno, 90
- Anatto, 139
- Anhídrido ftálico, 49
- Anhidrobase, 122
- Anilina, 20, 22, 38, 39, 41, 47, 64
- o-Anisidina, 38
- Antrantronas, 57, 64
- Antocianinas, 120
- equilibrios de, 122
- estabilidad de, 124
- fuentes de, 129
- Antraceno, 19
- Antraisotiazol, 58
- Antrapirazol, 58
- Antrapirimidina, 58, 62
- Antrapurpurina, 55
- Antraquinoacridona, 58
- Antraquinocarbazol, 58
- Antraquinotiazoles, 62
- Antraquinonas animales, 148
- compuestos relacionados, 130
- síntesis de, 49
- sulfonación de, 51
- vegetales, 147
- Antraquinotiazol, 58
- Antraquinoxazol, 58
- Antrarufinas, 53
- Antrimida, 56
- Antrona, 53
- Aplicación externa, 162
- β-Apo-8'-carotenal, 136, 138
- β-Apo-8'-carotenoico éster etílico, 136, 143
- Area de los ojos, 162
- Auramina, 74, 97
- Auxócromo, 18, 26
- Azafrán, 141
- Azo Burdeaux, 94, 102
- Azometinas, 69
- Azul Acido 113, 40
- Alizarina 2R, 53

- Brillante FCF, 72, 91, 166
- Cellitone FW, 50
- Cielo Benzo, 44
- de hierro, 89
- de Metileno, 66
- de Prusia, 91, 177
- Fijo Cellitone R1G, 54
- Hidrona, 76
- índigo, 64
- Meldola, 66
- Patente AE, 72, 166
- Peacock, 91
- Vat 30, 62
- Azules ultramarinos, 91

B

- Banda <0,0>, 16
- Base Fischer, 87
- Bechamp reacción de, 86
- Benceno, 20, 22
- Bencidina, 38, 39, 40, 41, 47, 86
- Benzantronas, 29, 63
- Benzoantraquinonas, 57
- Benzoantronacridina, 58
- Benzoilbenzantronas, 63
- Benzoquinona, 49
- Benzotiazol, 70, 77, 87
- Beer Lambert ley de, 5
- mezcla de colores, 7
- Betacianinas, 144
- Betalainas, 120, 144
- Betanina, 144
- Betaxantinas, 144
- Beta vulgaris, 144
- Bignonia chica, 129
- BIOS reportes, 25
- Bixa orellana, 139
- Bixina, 131
- Blanco fijo, 173
- Blancos extendedores, 90
- opacos, 90
- Blanqueadores fluorescentes, 16
- Blanqueo físico, 16
- irreversible, 125
- químico, 16
- reversible, 125
- Bombyx mory, 107
- Brillo, 1
- Butadieno, 49

C

- Campeche, 119
- Cantaxantina, 136, 138, 143
- Cantharellus cinnabarinus, 138
- Capsantina, 140, 143
- Capsicum, 140
- Capsorubina, 141
- Caramelo, 150
- Carmín, 119, 148
- Carmoisina, 169, 173
- α-Caroteno, 137
- β-Caroteno, 119, 131, 136, 137, 153
- γ-Caroteno, 131
- Carotenoides, 120, 131, 132
- absortividad, 135
- actividad vitamínica, 142
- aislamiento y purificación, 132
- comerciales, 136
- cuantificación, 134
- en la nutrición animal, 143
- fuentes naturales, 136
- identificación, 133
- máximos de absorción, 134
- sintéticos, 136
- Carotenoproteínas, 133
- Carriers, 98, 114
- Caseína, 105
- CAS Registry number, 24
- Catequina, 130
- Celulosa, 106
- nativa, 106
- sódica, 115
- técnica, 106
- Certificación, 139
- Cetonimida, 74
- CFR, 159, 162
- Chalcona, 122
- "Chrome bottom" proceso, 45
- CI, 23
- CI Acid Blue 51, 53
- - 113, 40
- - Dye 10440, 75,
- - Orange 7, 39
- - Orange 24, 43
- - Orange 60, 43
- - Red 17, 94
- - Red 26, 94
- - Red 83, 53
- - Red 87, 74
- - Red 151, 43
- - Red 214, 46
- - Violet 43, 53

- - Violet 78, 46
- - Yellow 3, 23
- - Yellow 23, 34, 73
- - Yellow 151, 42
- - Yellow 186, 87
- Cianidina, 122
- Cianinas, 30, 69
- CI Basic Blue 6, 66
- - Blue 9, 67
- - Green 1, 24
- - Green 4, 97
- - Orange 15, 74
- - Red 2, 24
- - Violet 10, 97
- - Violet 11, 97
- - Violet 14, 72, 102, 154
- - Yellow 1, 97
- - Yellow 2, 74, 97
- - Dye 50245, 67
- CI categorías químicas, 32
- CI Direct Blue 15, 44
- - Green 1, 39
- - Orange 29, 41, 44
- - Red 28, 40
- - Yellow 4, 44
- - Yellow 11, 79
- CI Disperse Blue 11, 48
- - Blue 34, 50
- - Dye 63295, 54
- CI Food Blue 2, 72
- - Green 3, 72
- - Orange 5, 137
- - Orange 6, 138
- - Orange 8, 138
- - Red 10, 158
- - Red 14, 74, 163
- - Yellow 2, 159
- CI Mordant Black 9, 45
- - Dye 58205, 55
- - Dye 58255, 55
- - Red 4, 55
- - Red 11, 49, 55
- - Yellow 1, 46
- CI números de, 32
- CI Natural Black 1 y 2, 130
- - Blue 1, 149
- - Blue 2, 149
- - Brown 3, 130
- - Brown 5, 137
- - Green 3, 145
- - Orange 4, 139
- - Red, 147, 148
- - Red 1, 130
- - Red 3, 148

- - Red 20, 147
- - Red 25, 148
- - Red 31, 129
- - Vat Dye, 149
- - Yellow 2, 130
- - Yellow 8, 130
- - Yellow 10, 130
- - Yellow 11, 130
- - Yellow 26, 137
- CI Pigment Blue 24, 91
 - - Brown 26, 95
 - - Green 10, 94
 - - Lake 53, 94
 - - Red 1, 91, 94
 - - Red 3, 91
 - - Red 38, 95
 - - Red 49, 94
 - - Red 81, 73
 - - Red 198, 65
 - - Violet 5, 97
 - - Violet 19, 95
 - - Violet 12, 54
 - - Violet 23, 95
 - - Yellow 1, 94
- CI Solvent Yellow 32, 69
- CI Sulfur Yellow 4, 76
- Citraxantina, 136
- Citrus Red, 157
- CI Vat Black 25, 61
 - - Blue 42, 76
 - - Blue 4, 59
 - - Blue 20, 63
 - - Blue 30, 62
 - - Dye 66000, 58
 - - Dye 68605, 49
 - - Dye 70400, 31
 - - Dye 70315, 61
 - - Orange 9, 52, 60
 - - Orange 15, 62
 - - Orange 19, 64
 - - Red 13, 61
 - - Red 35, 63
 - - Red 42, 58
 - - Violet 10, 63
 - - Violet 13, 49
 - - Yellow 1, 24, 60
 - - Yellow 1 sol. 24
 - - Yellow 4, 63
 - - Yellow 10, 49, 58
 - - Yellow 29, 62
- CIE, 2
- Claridad, 1
- Clasificación tintórea, 23, 26
- Clorofilas A y B, 145
 - comerciales obtención, 146
 - Clorofilas A y B, 146
 - "Coal tar dyes", 30, 156
 - Coccus cactis, 148
 - Coccus illicis, 148
 - Coccus laccae, 148
 - Cochinilla, 119, 148
 - Coefficiente de extinción, 6, 14
 - Color, 1
 - Coloración de masas, 100
 - relativa, 1
 - Colorantes ácidos, 26
 - a la grasa, 102, 113
 - a la tina, 28
 - al hielo, 47
 - alimentarios, 153
 - análisis de homólogos, 185
 - disposiciones legales, 154
 - EEC clasificación, 159
 - evaluación, 181
 - naturaleza química, 164
 - nomenclatura, 160, 164
 - presentaciones comerciales, 173
 - al Naftol AS, 47
 - al solvente, 102
 - al tanino, 27
 - antraquinónicos, 48
 - dispersos, 53
 - VAT, 56
 - ácidos, 53
 - mordentados, 55
 - arilmetanos, 72
 - azinas, 66
 - azo, 33
 - amarillos ácidos, 43
 - clasificación, 38
 - complejos metálicos, 44
 - dispersos, 48
 - intermediarios para, 38
 - rojos ácidos, 43
 - síntesis, 39
 - sustantivos, 43
 - azoicos, 27, 42, 47, 109
 - básicos, 26
 - bis-azo primarios, 40
 - secundarios, 40
 - azo tipos de, 40
 - certificados, 155
 - especificaciones, 162
 - permanentes, 119, 156
 - temporales, 156
 - clasificación, 23
 - constitución química, 23, 30
 - DC, 155

- de ajíes, 140
- de alizarina, 55
- de azufre, 29, 75
- de bencidina, 41
- de pulpa, 101
- de onoto, 139
- directos, 26, 109, 155
 - - postratados, 27
 - - simples, 27
- dispersos, 27
 - exceptuados de certificación, 139, 156, 172
 - ExtDC, 155
 - FDC, 155
 - - estabilidades, 179
 - - solubilidades, 178
 - Fluoran, 73
 - Indigoides, 64
 - Ingrain, 72
 - metalizables, 44
 - mono-azo, 38
 - mordentados, 27, 44, 109
 - naturales, 119
 - degradación, 120
 - desventajas, 120
 - NEOLAN, 46
 - nitro y nitroso, 74
 - PALATINADOS, 46
 - permitidos en alimentos, 168
 - pigmentarios, 93
 - poliazóicos, 42
 - poli-azo nomenclatura CI, 38
 - premetalizados, 44
 - reactivos, 28, 42, 77
 - sobre la fibra, 27, 47
 - sustantivos, 27
 - transferidos, 28
 - VAT, 28, 109
 - VAT solubles, 29
- Color, 1
 - directo, 161
 - lenguaje universal, 4
 - medición del, 3
 - primario, 161
 - puro, 161
 - seguro, 161
 - variaciones por solvente, 22
- Colores complementarios, 10
 - de alquitrán, 30
 - de pulpa, 101
 - espectrales mezcla de, 10
 - mezclas de, 4
 - primarios, 4, 10
 - "Color Fast Salts", 47
- Colorimetría, 2

- Colorímetros tricromáticos, 8
- Colour Index, 23, 158
- Commelia comunis, 129
- Componente diazo, 38
- Compuesto leuco, 28
- Comunidad Económica Europea, 25
- Conos azules, 1
- Conversión interna, 16
- Copigmenación, 124
- α -Criptoxantina, 141
- β -Criptoxantina, 141
- Crisazinas, 53
- Cristal Violeta, 31
- Crocetina, 141
- Crocina, 141
- Cromóforo, 18, 26
- Croma, 2, 3, 92
- Cromenol, 122
- Cruce intersistema, 16, 17
- Crysalina, 74
- CSA, 184
- Curado, 115
- Curcumina, 151

D

- DAADBSA, 184
- Daemonorops propinquus, 129
- DC Blue No4, 73
 - Blue No6, 166
 - Green No5, 165
 - Green No8, 166
 - Green No6, 165
 - RedNo7, 164
 - Red No19, 165
 - Red No17, 164
 - Red No36, 164
 - Red No27, 165
 - Violet No2, 165
 - Yellow No10, 166
 - Yellow No11, 166
- Delfinidina, 122
- Denier, 105
- "Developing Dyes", 47
- Diámetros del ovillo, 104
- Dióxido de titanio, 173, 177
- Diagrama de Jablonsky, 15
- 1,4-Diaminoantroquinonas, 53
- 1,3-Diaminoisindolina, 71
- Diamino-N-fenilazinas, 67
- Diazotación y acoplamiento, 27

Dibenzoantronas, 57, 63
 Dibenzopirenoquinonas, 57
 6,6'-Dibromoindigo, 149
 2,3-Diciano-1,4-diaminoantraquinonas, 54
 2,3-Dicloroquinolina, 28
 Diluyente, 161
 Disperse Red 1, 113
 Dispersión, 5
 - coeficiente de, 5
 - factor de, 5
 Dispersibilidad, 92
 Distancia internuclear, 10
 DMMA, 184
 DONS, 183
 Dracorhodina, 129
 Dracorubina, 129
 "Dry toner pigment", 95
 "Dye Carriers", 28
 Dye 10440, 75

E

Efecto barré, 48
 Efecto batocrómico, 30
 Efectos direccionales, 31
 Encolado, 115
 Eosina, 73, 102
 Erioglaucina, 73
 Eritrosina, 73, 102, 155, 159, 170
 - especificaciones de, 163
 Esmeraldina, 68
 Espectro electromagnético, 9
 Espectrofotómetros de reflectancia, 8
 Estímulo, 1
 Estímulos cromáticos, 2
 Estado fundamental, 8, 10
 - singlete, 11
 - triplete, 11
 Estados energéticos, 8, 10
 - - multiplicidad de, 11
 - excitados, 9, 10
 Estampado, 117
 - a la tintura, 118
 - directo, 118
 - por descarga, 118
 - por reserva, 118
 Esteres de carotenoides, 133
 Estilbenos, 79
 Estilos de estampado, 118
 Excitación electrónica, 12
 Excitación química, 12
 ExtDC Orange No4, 177

ExtDC Violet No2, 165, 184
 ExtDC Yellow No7, 166

F

FDA, 25, 155
 FDC Blue No2, 157, 166, 173
 - Blue No2 laca, 157
 - Blue No1, 72, 157, 159, 166
 - Blue No1 laca, 157
 - Green No3, 72, 157
 - Green No3 laca, 157
 - Red No2, 173
 - Red No3, 157, 159, 163
 - Red No3 laca, 157
 - Red No4, 173
 - Red No40, 157, 164
 - Red No40 laca, 157
 - Yellow No3, 177
 - Yellow No5, 157
 - Yellow No5 laca, 157
 - Yellow No6, 157, 186
 - Yellow No6 laca, 157
 1-Fenil-3-metil-5-pirazolona, 38
 Fenol, 39
 Feofórbidas, 146
 Feofitinas, 146
 FIAT reportes, 25
 Fibras artificiales, 105
 - auxiliares, 108
 - celulósicas, 105, 106
 - - animalizado de, 112
 - clasificación de, 105
 - de alginato, 108
 - de amianto, 108
 - de vidrio, 108
 - métodos de coloración, 114
 - naturales, 105
 - preparación, 115
 - proteínicas, 105, 107
 - químicas, 105
 - sintéticas, 105, 108
 - teñido de, 108
 - textiles, 103
 - tenacidad de, 105
 Fibroína, 107
 Fitol, 145
 Flavantrona, 24, 58, 60
 Flavonoides, 121
 Flavopurpurina, 55
 Floxina B, 165

I

Iftalocianinas, 95
 Fluoresceína, 73
 Fluorescencia, 16
 Fluorescentes, 80
 Flushing, 99
 Foods and Drugs Administration, 25
 Fosfina, 74
 Fosforescencia, 16
 Fosforescencia, 17
 Fotoquímica y color, 8
 Franck Condon principio de, 10
 Ftaleína, 73
 Ftalazina, 77
 Ftalocianinas, 71
 Ftaloimidias, 54
 Ftalonitrilo, 71
 Fuerza tensil, 105
 Fuerza tintórea, 92
 Funciones de onda del butadieno, 13
 Fuscina, 72, 102, 154
 FWA, 80

G

Galoflavina, 130
 Gelación, 104
 Glicósidos, 121
 Gluconato ferroso, 173
 Grupo reactivo, 77
 Grupo aislante, 31, 42
 Grupos auxiliares, 26, 33
 Guanina, 121, 150

H

HA, 19
 HA impar, 20
 HA par, 20
 Haloantraquinonas, 53
 Helio Fast Rubine 4BL, 97
 Hematina, 130
 Hematoxilina, 130
 Hematoxylum campepechanum, 130
 Hidrazobenceno, 86
 Hidrocarburos alternantes, 19
 Hidrosulfito de sodio, 56
 Hidroxiantraquinonas, 51
 Hierro sulfuro, 30
 Hilado al seco, 106
 HOMO, 12, 19

ICI, 2
 IDA, 158
 Impresión por bloques, 117
 - por rociado, 118
 - por rodillos, 117
 - por sublimación, 117
 - por estarcidor, 117
 Indamina, 67
 Indantreno Naranja 3G, 62
 - Oliva T, 61
 - Rubina RDLB, 61
 Indantronas, 29, 57, 59
 - derivados de, 59
 - formas, oxidadas y reducidas, 60
 - polimorfismo de, 59
 Indicano, 64
 Indigo, 64, 166
 - ácido disulfónico, 155
 - síntesis de, 65
 - sintético, 149
 Indigoides, 25, 149
 Indigoifera sumatra, 64
 Indigoifera tintoria, 149
 Indigosoles, 29, 66
 - forma leuco, 66
 Indigotina, 64, 149, 166
 Indirubina, 64, 149
 Indoxilo, 65
 Indulina, 67
 Inhibidores de relajación, 114
 Integral del momento de transición, 14
 Intensidad, 92
 Interacción luz objeto, 5
 Irgalan Brown Violet DL, 46
 Isatina, 64
 Isatis tintorea, 64
 ISCCNBS, 4
 Isotiazolantrona, 58
 Isoviolantrona, 63

K

Kapok, 106

L

Línteres, 106
 Laca, 161
 Laca Escarlata 2R, 94
 - Roja C, 94
 Lacas, 27, 96
 - alimentarias, 175

- FDC, 98
- sangrado de, 98
- Lake, 27
- Ley de Fick, 110
- Licopeno, 142
- Lino, 106
- Litholrubina, 177
- Lithol Rubina Bcal, 164
- Litopón, 90
- Longitud de onda vs tinte, 9
- LUMO, 12, 19
- Luteína, 130, 144

M

- Método colorimétrico, 3, 6
- de balance, 6
- de dilución, 6
- de duplicación, 6
- de Ziegler, 27
- fotométrico, 3,7
- Macluro pomifera, 130
- Magenta, 102
- Malva, 67, 86
- Malvidina, 121
- Malvina, 121
- Maquinarias para teñido, 116
- Marrón Chocolate, 171
- Helindon 3GN, 58
- Supramina GR, 75
- Matiz, 1, 3, 10
- Mezclas aditivas, 4
- sustractivas, 4
- Mercerizado, 115
- Merocianina, 70
- "Metachrome" proceso, 45
- Metalizar fibras, 112
- Metamerismo, 8
- Morina, 130
- Multiplicidad, 17
- Munjestina, 147
- Munsell, 92
- Murex brandaris, 149

N

- Naftaleno, 19
- 1-Naftilamina, 38, 40
- Naftol AS, 27, 47
- AS-D, 47
- AS-G, 47
- AS-OL, 47
- AS-SB, 47

- S, 155
- 2-Naftol, 38, 39, 82, 183
- Naranja B, 170
- Benzo Fijo WS, 41, 44
- Brillante Indantreno GK, 64
- Directo 18, 41
- II, 39
- Irgalan 2RL, 43
- Negro anilina, 67, 86
- carbón, 160, 177
- Diamante PV, 45
- PN, 171
- Nigralina, 68
- Nigrosinas, 67
- p-Nitroanilina, 22
- Nitrobenceno, 22
- 5-Nitro-o-toluensulfónico, 79
- Nodo, 14
- Norbixina, 131

O

- Observador standard, 2
- Observador función del color, 2
- OMS-FAO, 158
- Onoto, 119
- OrangeB, 157
- Orange Disperse, 48
- Orbital antienlazante, 12
- Orbital enlazante, 12
- Orbitales moleculares del CO, 12
- Orbital molecular perturbado, 19
- Orbital no enlazante, 12
- Organdí, 116
- Ovillo estadístico, 104
- Oxazina, 66
- Oxido de cinc, 119, 121
- de hierro, 30, 121, 172, 177
- de titanio, 90, 121
- de cromo, 172
- Oxonol, 70

P

- Paprika, 119, 140
- PB número, 25
- Pelargonidina, 122
- Peonidina, 122
- Percepción del color, 1
- Pernigralina, 68
- Petunidina, 122
- Pigmentos 29, 89
- concentrado, 99

- CP, 90
- dispersos, 98
- inorgánicos, 89
- opacidad, 98
- orgánicos, 91
- precipitados, 94
- preparación de, 99
- presentación de, 100
- solubilidad de, 89
- terminología, 93
- Pigmento Verde 1, 24
- Piranina Concentrada, 166
- Pirantrona, 52, 57, 60
- Pirazoloantrona, 58, 62
- Pirazolona, 87
- Pireno, 19
- Pirenoquinonas, 57
- Piridacina, 77
- Piridina, 20
- Pirimidina, 77
- Pirimidoantrona, 58
- PMO, 19
- Póder tintóreo determinación, 185
- Polímeros sintéticos, 105
- Polímeros termoplásticos, 104
- Polarización de la molécula, 31
- Poliadición, 103
- Policondensación, 103
- Polimerización, 103
- Polimorfismo, 22
- Ponceau 4R, 170
- Ponceau R, 94, 102
- Ponceau SX, 173
- Ponceau 3R, 155
- Porcion, 28
- Porfirinas, 120
- Predicción del color, 18
- Proceso Blair, 146
- Proceso HTST, 146
- Pseudo base, 122
- Pseudopurpuroxantina, 147
- Púrpura de Alizurool SS, 165
- de Bisancio, 149
- de los Ancianos, 149
- de Tiro, 149
- Real, 149
- Purpurina, 147
- Purpuroxantina, 147

Q

- Quelación con metales, 27
- Queratina, 107

- Quercitrina, 130
- Quinacridona, 95
- Quinizarina, 54
- Quinonas, 121, 147
- Quinoxalina, 77

R

- Ramio, 106
- "Rapid Fast Dyes", 47
- Rayón, 106
- Reacción de acoplamiento, 33
- de Bucherer, 83
- de FriedelCraft, 49
- de Sandmeyer, 64
- Rearreglo Bencidínico, 86
- Receptores, 1
- Reducción, 86
- Reflectancia, 2
- Reflectancia factor de, 5
- Reglas de selección, 15
- Reseda luteola, 130
- Resorcinol, 38, 41
- Riboflavina, 121, 151
- Rodamina B, 97, 165
- Rodaminas, 97
- Rodamina 6G, 73
- Rodaminas, 70
- Rojos Alizarina, 48
- Burdeos, 177
- Cítrico 2, 170
- Carmín, 148
- Carmesí, 56
- Cochinilla, 148
- Congo, 40
- 2G, 159
- Erionilo B, 43
- Fanal, 97
- Flamingo, 164
- Helindon MLB, 65
- Indantreno 5GK, 58
- Indantreno RK, 63
- Lithol, 91, 94
- Palatino Fijo BEN, 46
- Para, 91, 93
- Toluidina, 91, 93
- Volcan Fijo B, 95
- Rubiadina, 147
- Rubia tinctorum, 48
- Rubínol Alizarina 5G, 53
- Ruta del dieno, 49

S

Síntesis de colorantes, 80
 - equipos para, 88
 Safraninas, 66
 Safranina T, 24, 67
 Sal de diazonio, 34
 - Sal de Schaeffer, 38, 82, 183
 - R, 38
 Sales de Bunte, 79
 - de flavilio, 121
 Sangrado, 93
 Saturación, 2
 Sedas artificiales, 107
 Serigrafía, 117
 Shikonina, 147
 Sisal, 106
 Sistema Munsell, 3
 Soledon, 66
 Solidógenos, 27
 Solidez, 93
 - al lavado, 27
 Solvatación de polímeros, 104
 Subniveles rotacionales, 9
 Subniveles vibracionales, 9
 Sudan III, 164
 B-Sulfatoetilsulfonas, 77
 Sustratos para pigmentos, 91
 Sustrato receptor, 34

T

Témperas, 101
 Taninos condensados, 125
 Tartrazina, 34, 42, 169, 173, 177
 Termofijación, 116
 Tetrabenzoporfirina, 71
 Tetrabromofluoresceína, 165
 Tiantrenos, 76
 Tiaxantonas, 49
 Tiazinas, 66
 Tiazoles, 75
 Tiazonas, 76
 Tinte, 1, 3, 10
 Tintes al hielo, 27, 36
 Tintura por agotamiento, 116
 - por métodos no acuosos, 116
 Tioflavina T, 97
 Tioindigoides, 64
 Tolueno, 20
 p-Toluidina, 38

Toners, 95, 102
 Tono, 10
 o-Tolidina, 86
 Tranferencia de colorantes fibra, 110
 Transiciones n π , 14
 - prohibidas, 17
 Trapaeolina RNP, 43
 Triazina, 37, 77
 Tricromaticidad, 1
 Turkey Red, 56
 Turmérico, 119, 151

U

Uranina, 73
 Urea, 71
 Urea Acido J, 83
 Urea tratamiento con, 27

V

Valor, 3, 92
 Valores triestímulos, 8
 Variables acromáticas, 1
 Variables cromáticas, 1
 Vateado, 28
 VAT grupos quinónicos, 56
 Vat Yellow 1 sol, 24
 Vector eléctrico, 14
 Verde Alizarina Cianina, 165
 - Benzo Oscuro B, 39
 - Brillante, 24
 - Claro SF, 155
 - de cromo, 89
 - de Malaquita, 31, 97, 102
 - Fijo FCF, 72, 171
 - Lana, 170
 - Naftol B, 74
 - Quinizarina SS, 165
 Vinilsulfonas, 77, 78
 Violantronas, 57, 63
 Violeta Antralan 3B, 53
 - de Diisobenzantrona, 95
 - de Tokio, 147
 - Indantreno FFBN, 49
 - Irgalan, 46
 Viscosa, 106
 Visión fotópica, 1
 Visión tricromática, 2
 Vitamina A, 142
 Vulgoxantina, 144

W

Wetting, 99
 WHO Food Add Series, 158

X

Xantato de celulosa, 106
 Xantenos, 73

Xantofilas, 131

Y

Yute, 106

Z

Zeaxantina, 144
 Zona fóvea, 1

ISBN: 980-294-038-0