



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO COMPARATIVO DE FABRICACION DEL NEGRO AL SULFURO EN AUTOCLAVE ENCHAQUETADA; O EN AUTOCLAVE CON SERPENTIN”.

244

RAMON NUÑEZ VALADEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ABO. _____
FECHA 1974
PROC. H17 2301

231



QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO. .

FACULTAD DE QUIMICA.

"ESTUDIO COMPARATIVO DE LA FABRICACION DEL NE--
GRO AL SULFURO EN AUTOCLAVE ENCHAQUETADA; O EN_
AUTOCLAVE CON SERPENTIN.

M O N O G R A F I A

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO.

P R E S E N T A .

R A R O N N U Ñ E Z V A L A D E Z

MEXICO D.F.

1974.

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente Prof. JULIO GARCIA STAHL
Vocal Prof. ERNESTO RICS MONTERO
Secretario Prof. GUILLERMO CARSOLIO PACHECO.
1er. Suplente Prof. JORGE MARTINEZ MONTES
2o. Suplente Prof. MARIO RAMIREZ Y OTERO

Sitio donde se desarrolló el tema: BIBLIOTECA, DOMICILIO
Y EMPRESA.

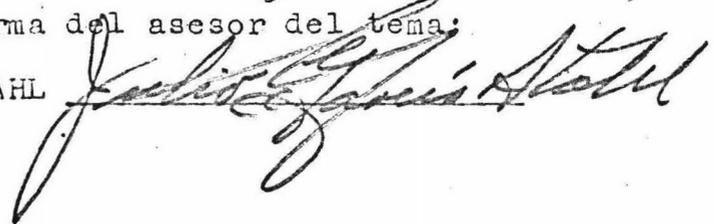
Nombre completo y firma del sustentante:

Ramón Núñez Valadez



Nombre completo y firma del asesor del tema:

I. Q. JULIO GARCIA STAHL



A MIS HERMANOS ROSALIO,
JUANITA Y JESUS
A QUIENES DEBO MI CARRERA.

A MIS HERMANOS Y PADRES QUIENES
INFLUYERON EN MI CARRERA.

A MIS MAESTROS

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS

EN ESPECIAL A LOS SRES. INGENIEROS

QUIMICOS:

JULIO GARCIA STAHL

CARLOS ARCE GOMEZ

RAUL DELGADO FLORES

PORQUE GRACIAS A SUS COLABORACIONES

INDICACIONES Y CONOCIMIENTOS CON-

TRIBUYERON A LA ELEBORACION DE ES-

TA MONOGRAFIA.

C A P I T U L O 1

I N D I C E.

- 1.- Índice.
- 1.1.- Índice.
- 2.1.- Introducción.
- 3.- Historia, y generalidades sobre las materias colorantes.
- 3.1.- Historia sobre los primeros colorantes artificiales.
- 3.2.- Generalidades sobre los colorantes.
- 3.3.- Requisitos para considerarse colorantes.
- 4.- Clasificación de colorantes.
- 4.1.- De acuerdo a sus propiedades tintóreas.
- 4.2.- De acuerdo a su constitución química.
- 5.- Colorantes al azufre.
- 5.1.- Colorantes al azufre, importancia, antecedentes y generalidades.
- 5.2.- reactivos de los colorantes al azufre y otros aspectos.
- 6.- Negro al sulfuro o Negro Catigeno GX.
- 6.1.- Antecedentes sobre el colorante, materias primas, forma de preparación y otros aspectos.
- 7.- Diseño de autoclaves para la fabricación del N.S.
- 7.1.- Generalidades sobre diseño.
- 7.2.- Diseño de las autoclaves.
- 8.- Conclusiones.
- 8.1.- Conclusiones.
- 9.- Bibliografía.
- 9.1.- Bibliografía.

C A P I T U L O 2.

I N T R O D U C C I O N.

2.1.- INTRODUCCION.

Entre las diversas facetas de las actividades que puede desempeñar un Ingeniero Químico, se encuentra el diseño de equipo propio de una planta de reacción química.

La presente tesis, trata de el diseño de una autoclave con serpentín y la comparación con una autoclave ya existente encaquetada.

Algunos de los principios que se debe de atender, son: el de seguridad en la operación del equipo para con el trabajador, así como la seguridad de la comunidad, dentro de la cual está situada nuestra planta. Como el equipo que se pretende instalar trabaja a presión, las autoridades civiles exigen protección de la comunidad circundante a la factoría.

Otro de los requisitos que debemos de atender al hacer -- un diseño, es el factor económico; es decir cual de los dos tipos de autoclaves, resulta ser la más atractiva, por su menor costo de operación y mantenimiento. Y para este fin, debemos de observar, cual de las autoclaves necesita menos servicios; consumo de vapor y agua de enfriamiento. Menor costo inicial, al conocer los costos de los accesorios, y materiales de construcción, para decidir el tipo de autoclave a usar.

Un requisito más a resolver, resulta ser, la información bibliográfica existente para diseño de equipo. Puesto que, mencionada información, proviene de países desarrollados económicamente hablando, se hace necesario, que empleemos determinada -- cantidad de trabajo útil, en adaptar la mayoría de la información y resulte plenamente aplicable a nuestro ámbito nacional.

El hablar de que la mayor parte de la información para el diseño de equipo, proviene del extranjero, nos dice por si mis-

mo cual es el grado de desarrollo alcanzado en México, en lo___
que se refiere a diseño de equipo. Sin embargo, podemos decir _
que en los últimos años, se han logrado avances considerables,-
sobre todo en el diseño de equipo batch, cambiadores de calor y
torres de destilación.

C A P I T U L O 3.

HISTORIA, Y GENERALIDADES

SOBRE LAS MATERIAS COLORANTES.

3.1.- HISTORIA SOBRE LA FABRICACION DE COLORANTES.

La historia comienza con el establecimiento de la primera compañía productora de colorantes sintéticos llamada Perkin e Hijos, fundada en Inglaterra en 1857, y desde los inicios de la industria de los colorantes hasta los primeros cincuenta años, los ingleses, mantuvieron el predominio en la fabricación de colorantes, puesto que los químicos más doctos en colorantes, eran: Perkin, Nicholson, Woslok. Quienes fueron los verdaderos maestros de los químicos alemanes: Caro, Martius, Witt y Griess, ya que todos ellos trabajaron en Inglaterra, y a su vez, éstos últimos, fueron los que cimentaron, la industria química de los colorantes en Alemania.

Las causas por las cuales Inglaterra, perdió la supremacía en la fabricación de los colorantes, fueron quizá: la mala legislación prevaleciente en esa época sobre patentes, la mayor estimación que se tenía sobre la investigación pura sobre la investigación aplicada, y/o bien, la retirada de Perkin y Nicholson; lo cierto es que para antes de la Guerra Franco-Prusiana, los químicos alemanes, que se encontraban de vuelta a su País de origen, le dieron un impulso inusitado a la Industria Alemana de Colorantes. Si se aunan a las causas anteriores el alza que tuvieron los gastos de investigación; problema que los alemanes resolvieron formando dos grandes grupos de empresas, uno formado por: Bayer, BASF y AGFA; el otro formado por: Hœcht, Cassella y Kalle. Por estas causas y otras no tan obvias, fue que los fabricantes alemanes, resultaron los más fuertes fabricantes de colorantes en todo el Mundo, ya que los alemanes producían el 90% del total de colorantes fabricados.

Pese a los esfuerzos hechos por los demás fabricantes de colorantes el dominio alemán fue claro; puesto que Inglaterra, apenas si producía el 90% de sus necesidades internas. Francia, sólo contaba con dos fábricas importantes y algunos pequeños - fabricantes. La industria Estadounidense de colorantes era del todo dependiente de la industria Alemana como posteriormente - lo reconocerían.

Sólo la Industria Suiza de colorantes podía competir con los alemanes. La situación privilegiada se debía fundamentalmente a la actitud totalmente contraria a la inglesa de considerar incalculable la enseñanza tecnológica ofrecida por ---- Eidgenössische Technische Hochschule de Zurich, que contó con excelentes químicos como: Gatterman, Sandmeyer, Willstätter, - Reuman y Victor Meyer y además de haber formado un grupo semejante de empresas, a las existentes en Alemania, cuya formación ocurrió después de la Primera Gran Guerra. Estas fueron las razones por las cuales Suiza, fue el mayor exportador de colorantes en los años que precedieron a la Segunda Guerra Mundial.

Poco tiempo antes de la Segunda Guerra Mundial y dada la necesidad de atender a sus demandas internas, las grandes potencias tuvieron la necesidad de acelerar su desarrollo en la fabricación de colorantes y una vez concluida la guerra, los Países Aliados, decomisaron técnicas, patentes, etc., de los alemanes, creando con ello un mayor número de colorante y disminuyendo el dominio que sobre la fabricación de los colorantes tenía la Industria Alemana.

Los colorantes, son compuestos orgánicos o inorgánicos__ de origen animal, vegetal o bien sintéticos; empleados para colorear diversas sustancias: fibras animales o vegetales, así mismo como sintéticas:(lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel, cuero o pieles) u otros materiales como:(aceites, ceras, caucho, plástico). Existen colorantes para alimentos, medicamentos, cosméticos, fotografía en colores, etc.

Los colorantes pueden reaccionar con las sustancias a las cuales tiñen, o bien unirse físicamente. Los colorantes más o menos solubles pueden convertirse a solubles totalmente por -- una reacción química simple (como lo es la reducción) y estos colorantes se usan en teñido o en estampaio de fibras y materiales similares. Los colorantes para disolventes, aceite, --- plásticos y elastómeros son solubles en esos medios y se dividen en partículas pequeñas, que se dispersan eficientemente pa ra dar fortaleza de color.

3.3.- REQUISITOS PARA CONSIDERARSE COLORANTES.

Por física sabemos que la luz blanca la forman conjuntos_ de radiaciones de distinta longitud de onda, que al separarse_ quedan divididas en los siete colores del espectro: rojo, anaranjado, amarillo, azul, indigo y violeta.

A los colores que forman el espectro se les conoce como -

colores simples; de los cuales se conceptúan como fundamentales el rojo, el amarillo y el azul, porque con ellos se imitan los restantes colores del espectro. Se habla de dos colores complementarios, cuando unidos producen la sensación óptica de la luz blanca, como lo es el caso del rojo y el verde, pero para que produzcan esa sensación, es necesario que los colores sean absolutamente puros, es decir han de ser rayos espectrales, pues con colores pigmentarios, que nunca son completamente puros, no se obtiene la sensación del blanco, sino del gris.

La coloración de los cuerpos, depende de las radiaciones que absorba o refleje, si al recibir la llamada luz blanca, ya sea la de uno o varios rayos coloreados. En el primer caso,--- cuando absorbe todos los rayos, el cuerpo es negro; si refleja todos los rayos, el cuerpo, será blanco; el cuerpo será rojo, si sólo refleja éste color, etc. El color por reflexión debe ser complementario, del que se da por refracción. Cuando la luz que recibe es monocromática, (de un sólo color), se le refleja el mismo color, pero muchos cuerpos tienen la propiedad de emitir radiaciones de distinta longitud de onda de la que reciben. A éste fenómeno, se le llama: fluorescencia. Cuando se emite la luz que se recibe de un cierto foco de radiaciones, el fenómeno se llama: fosforescencia, si se conserva la propiedad aún después de no recibir las radiaciones.

En tintorería y pintura se admiten dos series de colores los cromáticos o colores propiamente dichos, y los acromáticos que son el blanco, el negro y el gris; que es la mezcla de un blanco y un negro (gris puro) o mezcla de colores indefinidos (gris sucio).

Se llama tono de un color, a su mezcla con blanco o negro

el primero lo aclara y el segundo lo oscurece o rebate consti-
tuyendo la serie de esas mezclas, lo que se denomina gama de -
un color, la cual siempre empieza en el blanco y acaba en el -
negro, pasando por los diferentes tonos de que se trate.

Recibe el nombre de matiz de un color, su mezcla con otro
u otros colores, dando origen a matices binarios, ternarios, -
etc., según el número de colores que lo integren, pudiéndose -
dentro de cada uno, obtener también sus tonalidades por su ---
unión con el blanco o el negro.

Puede formarse una idea con lo expresado, de la variedad
infinita que pueden tener los cuerpos y del partido que en ---
arte se les da, y sus aplicaciones en la industria textil a --
estas múltiples combinaciones, que han sido objeto de estudios
especiales de físicos y químicos coloristas.

Ahora bien el que una sustancia sea coloreada, no impli-
ca que sea colorante, en la forma como se emplea éste vocablo_
en la industria textil. Ya que una materia coloreada, puede em-
plearse empastada con ciertos vehículos y poder así aplicarse_
para recubrir la superficie de un cuerpo, quedando éste colo-
reado; tal es el caso de los llamados pigmentos o colorantes -
para pinturas y estampados. Pero la verdadera materia coloran-
te desde el punto de vista tintoreo, es toda aquella que pueda
colorear a una fibra, por ejemplo, por impregnación total o --
parcial de ésta, en baños que contengan el colorante mismo o -
el compuesto capaz de engendrarlo. No siempre una materia colo-
rante transmite a las fibras el mismo color que ella posee, ni
siquiera el que tienen sus soluciones.

De los pigmentos, se puede además decir que son sustan-
cias insolubles. Algunos colorantes solubles se pueden conver-
tir en pigmentos orgánicos (entonadores y lácas), para usarse_

en barnices y pinturas. Se conocen como entonadores; a los --- pigmentos orgánicos sintéticos insolubles, generalmente son sales de metales pesados de un colorante fácil o difícil de disolución. Las lacas son entonadores extendidos por la adición de un sustrato sólido.

Todas las sustancias orgánicas, tienen banda de absorción en alguna parte del espectro, muchas de esas bandas están en el ultra violeta. Las bandas de los colorantes, se encuentran en la zona visible. Hay casos como el de los colorantes azoicos más sencillos, que suelen ser los amarillos, que sufren ciertos cambios químicos, como es la variación de color de amarillo a azul, por la sustitución de un grupo reactivo. Los sustituyentes que producen éste efecto, se llaman: baticrómicos, y los que producen el efecto contrario, se les nombra; hipocrómicos.

Luz absorbida		Luz reflejada o color visible	
Violeta	-----	Amarillo verdoso.	↓ EFECTO BATICRÓMICO INTENSIFICACION DE TONO. ↑ EFECTO HIPOCRÓMICO ACLARACION DE TONO.
Azul	-----	Amarillo.	
Azul cianina	-----	Anaranjado.	
Azul verde	-----	Rojo.	
Verde	-----	Púrpura.	
Verde amarillo	-----	Violeta.	
Amarillo	-----	Azul.	
Anaranjado	-----	Azul cianina.	
rojo	-----	Verde azulado.	
Púrpura	-----	Verde.	

Según la teoría de Witt, una molécula de colorante contiene dos agrupamientos: un cromóforo (del griego portador de color) y un auxocromo (aumento de color). La función del cromóforo es

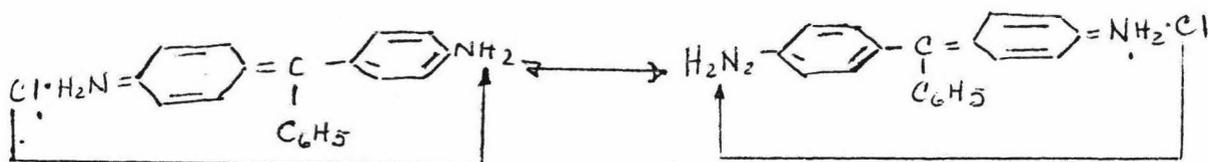
la de llevar la absorción de la luz de la molécula a la parte visible del espectro, dando como resultado la percepción de color a causa de reflexión de la luz no absorbida; los cromóforos, son grupos del tipo:

- N=N- Azo
- C-C- carbonilo.
- N Nitroso.
- C C Doble enlace etilénico.
- N Nitro.
- N CH Azometino.

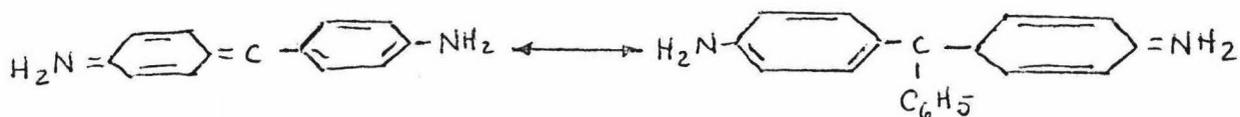
Witt llamó cromógeno a la molécula que tiene varios cromóforos. Auxocromo, es el grupo que forma sales y da al cromógeno suficiente afinidad por la fibra, para convertirse en colorante y también intensificar el color. Los grupos auxocrómicos más importantes son:

- N-(Me)₂, -NHC₆H₅, -CH₃, -CCH₃ y grupos afines.

En 1907 Baeyer, dice que el color está asociado a la oscilación de un átomo en la molécula por ejemplo, en el violeta - Doebner, se atribuyó el color intenso al desplazamiento del átomo de cloro.



En 1914, Adams y Loebstein, relacionan el color con la oscilación de un electrón desde un extremo del ión al otro extremo. Esta oscilación se supone acompañada de un doble desplazamiento o inversión del sistema conjugado de enlaces alternos sencillos y dobles en la molécula.



El fenómeno anterior, lo explica la teoría moderna como un ejemplo de resonancia, la que proporciona una mayor coloración en los lugares donde ocurre; siendo además, el resultado de la resonancia entre dos o más estructuras equivalentes, que difieren mucho en la situación de una carga eléctrica, es decir, los átomos auxocrómicos están separados por una cadena conjugada bastante larga.



Bury, considera que la función del auxocromo, es la de introducir la posibilidad de resonancia; además se habla de que los átomos de nitrógeno y oxígeno, resultan los de mayor importancia en los colorantes, para proporcionar mejores momentos eléctricos, haciendo que el efecto de resonancia tenga mayor posibilidad de existir.

CAPITULO . 4.

CLASIFICACION DE COLORANTES.

4.1.- CLASIFICACION DE LOS COLORANTES DE ACUERDO

A SUS PROPIEDADES TINTOREAS.

La clasificación de los colorantes, se puede hacer desde dos puntos de vista diferentes: de acuerdo a sus propiedades tintoreas o forma de aplicación, o bien por su constitución química o de grupos funcionales.

Al hablar de colorantes y tratar de clasificarlos de acuerdo a sus propiedades de tintura, necesariamente debemos de tocar la técnica de la tintorería.

La tecnología de la tintorería adquirió un gran desarrollo a partir de que Perkin, obtuvo la Malveina, el primer colorante sintético del alquitran de hulla, a partir de aquí, se emplearon procedimientos científicos en tintura; posteriores a la Malveina, se sintetizaron: la Alizarina, y luego el Indigo, que reemplazaron a la Rubia y al Añil natural, lo cual le dió un mayor impulso a la tintorería; desarrollo que no se ha interrumpido hasta la actualidad.

A continuación se dan algunos conceptos empleados en la técnica de la tintorería.

Tinte o teñido: es el dar color más o menos permanente a textiles y materias absorbentes por impregnación de una solución colorante. Entintado: es cuando se aplica poca cantidad de colorante. Coloración: es cuando se quita fácilmente el color. Pintura: es la aplicación superficial de la materia colorante. Estampado o impresión: es la aplicación superficial del colorante espesado y luego fijado por vapor y se puede considerar como un proceso que comprende el teñido.

Los colorantes se clasifican en:

Colorantes Ácidos: son los colorantes que tienen como -- principio activo compuestos aromáticos que cuentan en su estruc- tura con un cromóforo y un grupo hidrosolubilizador por ejemplo $-SO_3H$. Comercialmente son sales sódicas diluidas hasta una con- centración dada con sulfato de sodio anhidro. Hay casos en que la solubilidad se debe a un grupo carboxilo o hidroxilo; el -- grupo hidroxilo está asociado con un grupo nitro, nitroso u -- otro hidroxilo.

En comparación con los colorantes directos, los colorantes ácidos, resultan más solubles aún cuando tengan radicales sulfo- nicos, a solución diluida, contienen una cantidad mayor de colo- rante en forma de iones, moléculas simples y miscelas simples_ que una solución de colorante directo. Presentan mayor afini-- dad los colorantes básicos, por el algodón puro, que los colo- rantes ácidos, los cuales no tienen afinidad por algodón o pre- sentan poca afinidad por él, aún cuando esté presente una solu- ción al 0.5% de cloruro o sulfato de sodio en base de peso de_ la solución, y en general los colores tienen peso molecular, - mucho mayor que los colorantes directos.

Estos colorantes se sub-dividen en:

Colorantes Ácidos Simples: son los que no contienen meta- les polivalentes en su composición y su coloración no mejora - cuando se traten posteriormente con una solución de dicromato_ de sodio y ácido diluido. Comprenden una gama extensa de colo- y variada propiedad de fijeza y teñido, los hay muy estables a la luz, estables a la luz; los hay de poca fijeza en el batana_ do y lavado; los muy fijos al lavado; los hay que se nivelan - fácilmente en el teñido, pero otros no lo hacen.

Para disolver éstos colorantes, se recomienda usar agua - de condensador o aguas blandas, pues precipitan con las sales_

Colorantes Acidos: son los colorantes que tienen como --- principio activo compuestos aromaticos que cuentan en su estructura con un cromóforo y un grupo hidrodolubilizador por ejemplo $-SO_3H$. Comercialmente son sales sódicas, hasta una concentración dada con sulfato de sodio anhidro. Hay casos en que la solubilidad se debe a un grupo carboxilo o hidroxilo. El grupo hidroxilo está asociado con un grupo nitro, nitroso u otro hidroxilo.

de calcio y magnesio. Para lograr mejorar su solución, así como su forma de teñir principalmente a la lana, se han de emplear - los llamados coadyudantes que son, el sulfato de sodio, o de reciente uso, el cloruro de sodio, se debe de usar también un ácido que puede ser sulfúrico, fórmico, acético, fosfórico, sulfámico, glicólico, o láctico. Los colorantes ácidos simples se aplican a la lana, yute, seda, nylon, en menor grado que a la lana.

Colorantes Ácidos Para Mordientes: son los colorantes que se combinan a la vez con una sustancia mordiente (generalmente -- hidróxido crómico complejo e hidratado), y con la fibra. Estos colorantes, tienen grupos hidroxilo en posición orto a un grupo hidroxilo semejante. Para la formación de laces, se requiere covalencia coordinada. Esta covalencia coordinada se efectúa entre el hidróxido crómico, la fibra y el grupo hidroxilo, es decir - la fibra retiene firmemente el colorante y de ordinario varía mucho el color final.

Respecto a los colorantes ácidos simples, los colorantes ácidos para mordientes, resultan de mayor fijeza en húmedo como a la luz, en lana, y en seda; pero no tan brillantes y de aplicación complicada. Se usan para cuando se requiere tener una gran fijeza a la luz, lavado y batanado.

En ocasiones el colorante presentaba poco valor tintoreo -- o poca afinidad por el algodón antes de aplicar el mordiente. -- La acción del mordiente, se comparó con el acto de morder la fibra de ésta manera retiene el color el cual se combina químicamente el mordiente y forman una laca. Para lograr la acción mordiente se han empleado metales trivalentes: aluminio, cromo y en menor grado el hierro. Para mejorar la fijeza de mordiente, se reduce su solubilidad, formando sales de cobre, níquel, antimonio, zinc, calcio, bario y estaño, a partir de fosfatos, silicatos, estannatos y arseniatos.

de calcio y magnesio, para una mejor solución y mejor forma de teñir la lana, se han de emplear principalmente los llamados --coadyudantes que son el sulfato de sodio, o a últimas fechas, - se ha empleado también el cloruro de sodio, y un ácido que puede ser sulfúrico, fórmico, acético, fosfórico, sulfámico, glicolico o láctico. Los colorantes ácidos simples se aplican a la lana, yute, seda, nylon en menor grado que la lana.

Colorantes Ácidos Para Mordientes: son los colorantes que se combinan a la vez con una sustancia mordente (generalmente - hidróxido crómico complejo e hidratado), y con la fibra. Estos colorantes, tienen grupos hidroxilo en posición a un hidroxilo semejante. Para la formación de lacas, se requiere valencia --- coordinada, dicha covalencia coordinada, se efectua entre el hidróxido crómico, la fibra y el grupo hidroxilo, es decir, la fibra retiene firmemente el colorante y de ordinario varía mucho el color final.

Las tinturas con colorantes directos y gran parte de los colorantes al azufre, se tratan posteriormente con sales de cromo o cobre, ó con ambas para aumentar su fijeza; pero actualmente se considera como una acción subsecuente al teñido, y no como una aplicación de mordiente. Al hablar de colorantes premetalizados, se trata de la incorporación de metales al colorante y que obra químicamente como mordiente, pero el tintorero, no usa ningún mordiente por separado.

Estos colorantes se aplican a la lana en tres formas diferentes. El mordiente se aplica después de que se agote el colorante y comúnmente en el mismo baño sin cambiar de solución, el método se llama postmordentado. Si la aplicación es simultánea de colorante y mordiente, el proceso se llama, metacrómico o autocrómico, y premordantado, si la aplicación del mordiente es anterior al colorante y en baño por separado. Los colorantes se aplican también al nylon pero en menor grado que la lana.

Colorantes Ácidos Premetalizados: como la aplicación de colorantes al cromo es tardada, se simplificó el proceso con colorantes premetalizados con neolan y palatino fijo, o bien cromolanes, cromacilos, vitrolanes, los niasoles y los colores calcofast. La mayoría de ellos tienen en la molécula del colorante - cromo u otro metal polivalente, contienen además un hidroxilo o un anillo aromático en posición orto a un grupo azo.

La aplicación de estos colorantes es análoga a los colorantes ácidos simples, de tinte uniforme, menos para la lana que para aplicarse a ésta, necesitan mayor cantidad de ácido fuerte y más tiempo de ebullición, pero de emplearse un coadyudante, la cantidad de ácido se reduce; esto evita convenientemente la corrosión de los recipientes empleados para el baño, a menos que los recipientes sean de acero inoxidable, y de buena calidad.

Estos colorantes, se usan para lana en cualquier periodo de elaboración (de lana rama lavada a géneros en piezas), y dan un grado de fijeza parecido, pero no igual, que los colorantes post-cromados; es decir, cuentan con excelente fijeza a la luz, buena en el enfurtido, media contra el sudor y lavado. Además, por su coloración uniforme, son adecuados para máquinas de circulación uniforme al teñir, son adecuados así mismo para géneros en pieza. Usados para tintura de paños para caballero, estambres tropicales, géneros de vestidos de alta calidad, etc. Otra ventaja de éstos colorantes, es la reducir mucho la afinidad selectiva de las lanas, en sus diferentes grados de calidad. Hay colorantes dentro de éste grupo, que tiñen seda pura, y cargada, cuero y nylon en menor grado que a la lana.

COLORANTES BASICOS.

Los colorantes básicos, contienen grupos amino o imino; -- con sustitución o sin ella; los que hacen obrar como ión positivo en solución diluida; son poco numerosos y de poca importancia en la industria textil. Se venden comercialmente, en forma de cloruros hidrosolubles, o bien en forma de acetatos, oxalatos sulfatos o sales dobles de zinc. Para otros usos, fuera de los usos textiles, se preparan en forma de bases orgánicas.

En general los colorantes básicos son de gran poder tintóreo y a menudo de excepcional brillantez, comparables sólo a -- los colorantes ácidos simples de estructura análoga, sin su fijeza en fibras textiles, pues su fijeza, es mediana; de igual manera, resultan de mediana solidez al lavado, y escasa contra la luz, por carecer de afinidad por la celulosa pura, o regenerado. Se pueden aplicar al algodón y al rayón, después de haberse tratado con un mordiente. Presentan afinidad por las proteínas, el acetato de celulosa, la oxixelulosa, lignocelulosa y se

21
pueden aplicar directamente a la lana, seda, a las fibras de ca
seina y de zeina, yute y acetato (estrón) sin mordiente, pero -
en textiles, se usan en algodón, seda, yute. Cuando lo que se -
desea es potencia tñtórea y brillantez, no importando la fije-
za a la luz , ni al lavado. Se usan los colorantes básicos, para
recubrir tintes de colorantes ácidos directos, o al azufre y ac-
tuan como mordientes.

Otros usos de los colorantes básicos, es su aplicación en_
la industria del cuero, dentro de la cual, ocupan el segundo lu
gar despues de los colorantes ácidos. Son importantes en teñido
de papel, en teñido de productos vegetales, por su fácil aplica
ción y como se usan generalmente en productos que contienen lig
nocelulosa, no necesitan mordiente. Aumentan su fijeza cuando se
convierten en avivadores de fosfovolframolibiato y como pigmen-
tos, con brillantez y fijeza a la luz. Los colorantes básicos y_
en especial las bases libres solubles en alcohol, son importan-
tes en la industria de la litografía, ceras, betunes para calza
do, tintes para madera y papel, barnices, alcohol, etc.

La naturaleza básica se debe a uno o más grupos amino o i-
mino, con que cuentan los colorantes básicos en su molécula. Al
gunas veces un grupo carboxilo, no es lo suficientemente ácido_
para contrarrestar la basicidad del nitrógeno, pero cuando hay_
uno o dos radicales de ácido sulfónico, el colorante resulta á-
cido, aún contando con varios radicales amino o imino en la mo-
lécula.

COLORANTES DIRECTOS.

Estos colorantes, son sustancias hidrosolubles que se deposi
tan, sobre las fibras celulósicas (algodón, lino, rayón), en un
baño de sal sin mordentar. Por ello se les califica de sustanti
vos.

Casi todos los colorantes directos, son químicamente productos azoicos con uno o más radicales sulfónicos que los hace hidrosolubilizables. Son por lo general más fáciles de separar de las soluciones acuosas, que los colorantes ácidos. La mayoría contienen dos o tres grupos azoicos, pero los hay mono y poliazoicos de mayor complejidad.

Se supone que la sustantividad de éstos colorantes, se debe a la simetría de su molécula, pero existen colorantes totalmente simétricos y no son sustantivos. Estos colorantes, se agotan bien y se depositan sobre la celulosa en baño caliente con cloruro o sulfato de sodio. En solución acuosa el colorante está en forma de miscelas y el equilibrio de éstas (y por tanto la intensidad del agotamiento sobre el algodón), depende del pH, temperatura, concentración del colorante y concentración de la sal. Pero ni el peso molecular, ni el número de grupos solubilizantes, determinan la sustantividad de un colorante.

Estos colorantes sólo son superados en uso, por los colorantes a la tina, en cuanto a número, también son los segundos; correspondiendo el primer lugar a los colorantes ácidos. Tiñen el algodón y el rayón en gran variedad de colores, el papel, el cuero, las fibras celulósicas, seda, lana, vidrio, proteínas regeneradas y mezclas^{de} fibras, principalmente si contienen lana y seda. No se agotan sobre acetato de celulosa, aunque algunos los tiñen fuertemente.

Son aplicados con facilidad, por ello se usan para tinturas caseras, cubren uniformemente, no perjudican el lustre ni la naturaleza de la tela teñida, son firmes sin necesidad de un segundo tratamiento comercial. Con el segundo tratamiento, mejora en ocasiones la fijeza contra el corrimiento por mojadura. El tratamiento con compuestos de cobre mejora la firmeza de al-

gunos de éstos colorantes contra la luz. Resultan firmes a la luz con osin segundo tratamiento; otros son sumamente fijos, aún -- cuando los productos antiguos, resultan apenas medianos.

COLORANTES SULFURADOS.

Los colorantes sulfurados, son sustancias hidrosolubles normalizadas (cortadas hasta determinada potencia), por lo general, con cloruro de sodio, sulfato de sodio anhidro o con carbonato de sodio anhidro; o bién con éstas tres sustancias. Para teñir, se solubilizan en caliente con un álcali y sulfuro de sodio. Solubilizados, se vuelven sustantivos para fibras celulósicas y despues de su agotamiento, son oxidados en la fibra, con lo cual se convierten en el color original.

Aunque su origen data del año 1861, no fue sino hasta --- 1893, que la producción de éstos colorantes adquiere importancia, alcanzando su auge total por año de 1910.

Los colorantes sulfurados, se caracterizan por su buena fijezza en el mojado, su firmeza contra el corrido de color en el agua, contra el sudor es de buena o excelente fijezza, y buena o muy buena contra el lavado, así como contra la teñidura ácida - cruzada va de buena hasta excelente. Es decir, resultan en general más firmes en el lavado y a la acción de otros agentes destañidores en humedo que los colorantes diazotados y revelados; pero son menos firmes que los colorantes a la tina y que los naftoles. Aún cuando pierden intensidad los colorantes al sulfuro, no manchan otras telas.

Uno de los inconvenientes importantes de los géneros teñidos con colorantes/sulfurados, es su fijezza contra la acción del cloro, a la cual resulta bastante deficiente. La firmeza de color

a la luz de los géneros teñidos con colorantes sulfurados, resultan buena en general, excepto, cuando la característica más importante, resulte ser la exposición de color a la luz, puesto que la resistencia, tendría que ser excepcionalmente buena y sólo va de mediana a buena; y resultan solamente recomendables los negros indocarbón, por su excepcional resistencia contra la luz, de todo el grupo de colorantes sulfurados.

Los colorantes sulfurados, se aplican principalmente al algodón, en grado considerable al material en bruto, a la mecha de la fibra y a la hilaza, así como a los géneros en pieza; la forma de aplicación es en tina alternadora de rodillos, o en tren de funcionamiento continuo. En menor grado se aplican a la seda y rayón, por dificultarse su manipulación. La lana no se tiñe con estos colorantes, porque los baños de sulfuro alcalino que requieren para su aplicación, perjudican el material.

Dado el costo moderado de los colorantes sulfurados, que resulta el principal atractivo, aunando, la buena firmeza contra la luz, así como al lavado, resulta explicable la razón -- del lugar preponderante que ocupan en el teñido de las telas de ropa de trabajo y de juego, de medias y calcetines de algodón, de telas para impermeables, driles que han de ser cauchotados, así como el de otros artículos impermeables, el de forros, zapatos y respaldos para velludos de lana y tejidos de pelo de camello.

Por formar sulfuros con mucha facilidad, los colorantes al azufre con recipientes de cobre o níquel, no se recomienda el uso de éstos materiales, para construir recipientes de disolución o aplicación de colorantes sulfurados. Resultando recomendables materiales como: hierro, madera y acero inoxidable.

Los colorantes sulfurados se agotan menos bien que los colorantes directos, razón por la cual se usan entre un 5 a 40% de sal común, para acelerar su agotamiento. Si se usa un exce-

evita, agregando 30 g de un buen dispersivo y penetrante, en 100 litros de solución de colorante.

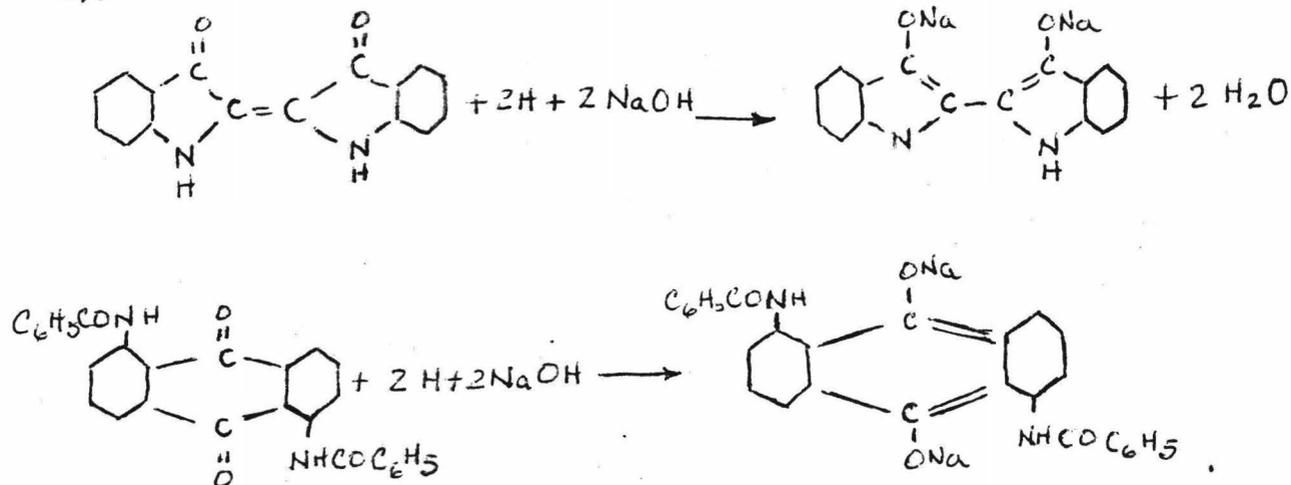
Los negros de azufre, tienen el inconveniente de volver delicados los géneros a causa de la formación lenta de ácido sulfúrico, cuando los materiales teñidos se encuentran por mucho tiempo en una atmósfera caliente y húmeda. Por ello muchos tintoreros, dejan carbonato sódico anhidro, carbonato ácido de sodio, fosfato disódico, fluoruro o acetato sódico, jabón u otras sales estabilizadoras de pH, en las telas al efectuar el último enjuague después de una oxidación minuciosa; éste inconveniente se resuelve también, con el lavado frecuente de los objetos teñidos con éstos colorantes.

COLORANTES A LA TINA.

Los colorantes a la tina, gozan de muy buena fama por su solidez a la luz, como al lavado. Son sustancias orgánicas hidrosolubles que poseen la propiedad de ser reducidas en solución alcalina y convertirse en hidrosolubles; sustantivas para las fibras celulósicas. Algunos químicos de colorantes, consideran los colorantes a la tina, como colorantes al azufre, ya que también se reducen en solución alcalina. Se emplea para éstos, como agente reductor, el hidrosulfito de sodio; en cambio los colorantes al sulfuro, se reducen con sulfuro de sodio. El mecanismo de reducción puede ser muy similar. Para teñir por reducción, se introduce el material en una solución preparada de antemano con la forma reducida, la que se deposita en la fibra, y por una operación posterior de oxidación, se forma el colorante en la fibra. Por el método de pigmento, se trata el material con una suspensión del colorante sin reducir; la reducción y la oxidación posterior se efectúan en la fibra.

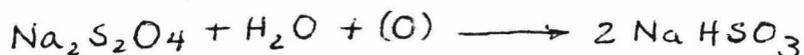
Aún cuando los colorantes a la tina fueron sintetizados desde 1880, no fue sino, hasta la obtención del primer colorante antraquinónico a la tina (el azul de indantreno RS), por René Bohn en 1901, que lograron un gran desarrollo, siguiendo a continuación la sistetización de otras muchas configuraciones: los benzoilamínicos, los tioíndigos, etc.

Cuando los colorantes a la tina se tratan con un reductor fuerte en presencia de un álcali, para solubilizarlo, y luego teñir, se reducen dos grupos carbonilos, según se ilustra en las siguientes ecuaciones, que se aplican al indigo y a un colorante antraquinónico a la tina, (amarillo antraquinónico a la tina GK).



En otros tiempos, el indigo se reducía en diversos tipos de tinas de fermentación cuya técnica aún se emplea en el Oriente, pero aquí sólo se menciona la reducción con hidrosulfito sódico.

Cuando se usa hidrosulfito de sodio para reducir un colorante a la tina, aquel es oxidado por éste, y por el aire, obteniéndose sulfito ácido de sodio, tal como se observa en la siguiente ecuación.



Puesto que el ácido hidrosulfuroso es inestable en solu-

ción ácida, es necesario que haya bastante álcali, para mantener el baño francamente alcalino, y en solución el colorante a la tina, que ha sido reducido. De sea forma se evita la acumulación de sulfito ácido de sodio, que da reacción ácida.

Cabe hacer notorio que debemos de emplear suficiente hipoclorito, lo necesario para la reducción inicial, así como el necesario, para tener un exceso durante la operación de tintura, en la cual se consume más hipoclorito, porque se está absorbiendo aire y la consecuente formación de sulfito ácido de sodio.

Para la disolución de éstos colorantes, se hace indispensable el uso de agua blanda, ya que las sales de calcio y magnesio, precipitan parcialmente los leucoderivados; sino se emplea agua blanda, se obtienen tonos más débiles y de menor firmeza.

La facilidad con que se reducen los colorantes a la tina, es variable; por ésta razón, se hace necesario utilizar diversos métodos para lograr su disolución. Los menos insolubles, requieren, mayor temperatura y más sosa cáustica para mantener la solubilidad.

LEUCCESTERES DE COLORANTES A LA TINA.

Cuando es necesario solubilizar los pigmentos insolubles de los colorantes a la tina, se hace por medio de reducción antes de su aplicación. Hay métodos que evitan la operación de reducción, éste método, es la producción de leuccesteres. El método consiste en la acción del ácido clorosulfónico sobre el leuco-derivado en presencia de piridina, formándose el éster disulfónico de leuco-derivado, que resulta ser: hidrosoluble, estable con los álcalis y por oxidación ácida, se convierte en el colorante del cual parte.

Estos leucoesteres, se agrupan según su: hidrosolubilidad, sustentividad respecto al algodón, al rayón o a la lana, a su facilidad de revelado, o a su sensibilidad a la sobre-oxidación. Cuando se necesitan colores más concentrados, se usan coadyuantes de disolución, como son la urea o el cellosolve.

La baja sustentividad de los leuco-esteres es notoria, cuando se aplican al rayón o a el algodón, pero, podemos encontrar cierta variedad, según el colorante, según la temperatura de aplicación. La sustentividad de los colorantes, baja conforme aumenta la temperatura. Por otra parte el colorante se puede agrupar según el medio de aplicación sea: ácido o neutro.

La forma de revelado de los leuco-esteres, es mediante una hidrólisis, y una oxidación simultanea, como se demuestra en la ecuación.



R: Nucleo de colorante a la tina.

La facilidad del revelado, depende: de la naturaleza del colorante, de la temperatura, del tiempo de revelado, de la concentración del ácido, y de la naturaleza del agente oxidante. La oxidación excesiva, puede en ocasiones, atacar el color revelado, o bien no atacarlo, dependiendo de la naturaleza de cada colorante en particular, y lo mismo puede decirse de la influencia de la luz solar, de la cual se deben de proteger para evitar las tinturas "manchadas".

Después de revelados los leuco-esteres de los colorantes a la tina, poseen una fijezza equivalente a la de los colores originales, resultan además importantes para obtener tonos claros y soportan los textiles teñidos con éstos leuco-esteres, el lavado frecuente. Además por su fácil aplicación y potencia penetrante, dan tonos uniformes y de buen aspecto. Se aplican

a materiales en bruto, hilaza, géneros en pieza, obteniéndose excelentes resultados en fibras animales.

COLORANTES AZOICOS INSOLUBLES (NAFTOLES).

Los colorantes azoicos insolubles, se forman sobre la fibra en dos tiempos: mediante la combinación de una amina orgánica diazotada con un naftol, que se impregna previamente sobre el material a teñir. Se le llama también, "colores al hielo", porque necesitaban de hielo para estabilizar las soluciones de bases orgánicas diazotadas. También se les conoce, como "colores ingrain".

Alrededor de 1912, se logra un gran desarrollo de éstos colorantes, con la introducción del naftol AS, la sal del ácido 3-hidroxi-2-naftoico. Con éste nuevo "fondo" de los colorantes azoicos insolubles, no sólo tuvo un aumento el grupo -- por el algodón, sino que los colores fueron más firmes, especialmente contra la sublimación, se logró mayor firmeza que el pararrojo, contra la luz, y contra el frote.

El número de compuestos de naftol AS aumentó, así como el número de bases orgánicas, y con todo ello, en la actualidad, es posible obtener una gran variedad de tonos, con éstos tintures. En la actualidad, éstos colorantes son tan sustantivos, que pueden compararse favorablemente con los colorantes directos.

Para mayor facilidad en las operaciones de teñido, se ha introducido la aplicación de sales diazotadas y estabilizadas, para ser aplicadas a los naftoles. Estas sales, son solubles; y se obtienen por calentamiento de sales de diazonio con sales metálicas como son: el cloruro de zinc, el trifluoruro de boro, o con un ácido sulfónico.

Las tinturas con naftoles en géneros son firmes en mojado; muy firmes contra el lavado, muchas de las combinaciones toleran muy bien el blanqueo con cloro, pocas resisten la ebullición en una solución del 1% de sosa cáustica, y algunas resisten el blanqueo con peróxido, son firmes en mercerización, y también lo son en el sobre-estampado en puntos espaciados -- regularmente, produciendo un efecto de listas acresponadas.

La firmeza contra el frote de los colorantes naftol, depende del método de aplicación; se recomienda para lograr buenos resultados, que cuando se use agua dura, se emplee un secuestrador orgánico, el cual deberá estar presente, en la solución de naftol, así como en el baño de copulación, lo que permite la separación de los iones de calcio, magnesio, y hierro. Como complemento, es aconsejable, que después de teñir el género y posterior a la copulación, enjabonarlo con detergente no iónico - y agregar más secuestrante, evitando así, las huellas de jabones metálicos.

A pesar de tener aceptable resistencia a la luz, los naftoles, rara vez se emplean en tonos y tintes pálidos, debido a, que los tintes muy claros, pueden fallar en su exposición a la luz. Resultan a la vez, de mejor solidez de color en rayón que en el algodón.

Debido a la fuerza de sus tonos, su economía, así como el de su solidez, los naftoles son usados en el algodón simple y mercerizado, en rayón, seda, y neylon. Las combinaciones selectas de naftoles, resultan interesantes para usarse como fondos de descarga, ya sea del blanco, o bien de un color dado. Resultan atractivos, cuando se requiere que supere la firmeza contra el lavado de los colorantes directos y diazotados; aún --- cuando cabe recordar que los colorantes a la tina, no se dese-

chan facilmente.

Es posible la unión de diferentes naftoles, siempre que la velocidad de penetración de cada uno de los componentes de la mezcla, tengan igual velocidad relative de copulación, al usar un mismo revelador. Lo contrario, es decir, el uso de una mezcla de reveladores para copular un naftol, no es recomendable, a menos que los reveladores sean compatibles en solución y posean semejantes velocidades de copulación. Y lo que si no se recomienda definitivamente, es que tanto una mezcla de naftoles, se copule con una mezcla de reveladores, por dificultar se mucho la regulación del tono. Los naftoles son insolubles en agua, pero, son solubles en medio alcalino y forman naftolato de sodio, al emplear sosa caustica para tener medio alcalino.

PIGMENTOS.

Los pigmentos, presentan poca afinidad por los textiles y otros materiales a teñir. Para fijarlos en su superficie, es necesario emplear fijadores, por ello la tintura con pigmentos no se ajusta del todo a la definición dada para tintura.

Anteriores a los colorantes a la tina y sulfurados, fue el uso común de pigmentos principalmente inorgánicos, que se retenían por medio de albúmina, caseína, cola y otros proteicos que se volvían insolubles con formaldehído y calor. El progreso logrado en resinas y nuevos pigmentos orgánicos como: ftalocianinas azules y verdes brillantes de altas resistencias a la luz, de menor rigidez, lo cual hace que sean más resistentes al lavado, vino a dar un nuevo impulso al uso de los pigmentos.

En la formulación de pastas de resinas y pigmentos se emplean dos tipos a saber: emulsiones de agua en aceite, y emul-

siones de aceite en agua. Para aplicar los pigmentos en géneros, se impregna el género por medio de la emulsión, se seca en un secador de tubos de humo y se curan a altas temperaturas según la resina aplicada. Los tonos generalmente son claros, por razón de que la firmeza del color contra el frote disminuye rápidamente. De la combinación de una resina dispersada con un pigmento sumamente disperso, da como resultado la obtención de tonos más uniformes, de intensidad mediana y excelente firmeza contra la luz, el agua y el lavado en seco. La firmeza aumenta, si se tratan los objetos teñidos con un segundo tratamiento con una emulsión de caucho. La firmeza con la que se ve favorecida, es principalmente contra el lavado.

COLORANTES POR OXIDACION.

En general, los colores de esta clase se producen por la oxidación de aminas aromáticas dentro de la fibra. Una de las aplicaciones más importantes de este principio es la producción de negro de anilina sobre algodón. Consiste el método, en la oxidación de aceite de anilina o clorhidrato de anilina en medio ácido con la ayuda de algún portador de oxígeno o catalizador; los agentes oxidantes más usados son el cloruro sódico, o el dicromato sódico; los coadyudantes típicos son: el sulfato cúprico, ferricianuro de potasio, cloruro de amonio y el cloruro de vanadio. Para teñir géneros de algodón en pieza, primero se hace la impregnación con una mezcla que contenga poca cantidad de aceite de anilina, de espesador, solución acuosa de clorhidrato de anilina, ferrocianuro de potasio y clorato de sodio; a continuación los géneros tratados se secan, y se tratan con vapor por dos o tres minutos, luego se tratan con una solución de dicromato de sodio y ácido acético, para terminar la oxida-

ción, finalmente se enjabona en la forma acostumbrada.

Para evitar la sensibilización del algodón y esta salga de los límites tolerables, se recomienda, no prolongar cada uno de los pesos de la oxidación, así como el uso de negro de difenilo, y en la oxidación agregar clorato de sodio, además catalizadores, de forma análoga a la preparación del negro de anilina.

Dentro de esta clasificación, caen los colorantes sintéticos o naturales que poseen importancia comercial.

4.2.- CLASIFICACION SEGUN SU CONSTITUCION QUIMICA.

A continuación, se da la clasificación del Coulor Index y algunas características distintivas:

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 1.- Nitroso. | 16.- Indamina. |
| 2.- Nitro. | 17.- Indofenol. |
| 3.- Moncazo. | 18.- Azina. |
| 4.- Diazo. | 19.- Oxazina. |
| 5.- Triazo. | 20.- Tiacina. |
| 6.- Poliazo. | 21.- Azufre. |
| 7.- Azoicos. | 22.- Lactona. |
| 8.- Estileno. | 23.- Aminocetona. |
| 9.- Difenilmetano. | 24.- Hidrocetona. |
| 10.- Triarilmetano. | 25.- Antraquinona. |
| 11.- Xantano. | 26.- Indigoide. |
| 12.- Acridina. | 27.- Ftalocianina. |
| 13.- Quinoleina. | 28.- Naturales. |
| 14.- Metina. | 29.- Oxidación de bases. |
| 15.- Tiazol. | 30.- Pigmentos Inorgánicos. |

4.2.1.- MATERIAS NITRO COLORANTES. (QUINONAS OXIMAS).

Los nitro colorantes, comprenden o/y p-nitrofenoles, así como o/y p-nitroaminas que poseen tautomerismo, en los cuales el cromóforo es el grupo $-NO_2$ y como auxocromos, se tienen a los grupos hidroxilo y amino respectivamente. Los grupos de colorantes nitro, tienen tautomerismo benzoico-quinonóico y su coloración, la deben a la forma quinonoica, ya que se puede estabilizar debido a los enlaces de hidrógeno, y tienden a predominar los orto componentes, que poseen una coloración más intensa, que sus isómeros para. La adición de una álcali a un nitrofenol, favorece la forma quinonoica, dando como consecuencia mayor intensidad de coloración. Se tienen además dos series nitrofenoles eteres: una coloreada y otra incolora.

Los colorantes nitro, se preparan por la acción del ácido nítrico sobre fenoles, naftoles, difenilaminas y sobre compuestos tales como aminas diazotadas, las que se convierten en fenoles por sobre-calentamiento. También se preparan los colorantes nitro, por la acción de aminas sobre compuestos cloronitro y por la condensación de nitro-aminas con formaldehído.

Solamente aquellos grupos nitro que no contienen un segundo cromóforo están contenidos en esta sección. Los colorantes nitro-derivados de: azo, tiazina, hidroxicetonas y antraquinona, aparecen con sus patrones respectivos.

Los colorantes nitro-sulfonados, son usados para teñir lana y seda; mientras que los no-sulfonados, (nitro diarilaminas), son colorantes amarillos y naranjas dispersos para acetato, poliéster y fibras similares. Los colorantes nitro, se usan también como pigmentos, fungicidas, insecticidas y explosivos.

4.2.2.- MATERIAS COLORANTES NITROSO (QUINONAS OXIMAS).

Los orto nitrofenoles (o-naftoles) tautoméricos, se comportan como colorantes mordentes formando quelatos complejos con -

metales, cuando se aplican en forma de hidróxidos o sales de ácidos muy diluidos. El cromóforo en este caso es el grupo $-NO_2$. Estos colorantes son poligenéticos, pero solamente las antraquinonas verie metálico; a causa de su muy buena solidez contra la luz, han encontrado en la actualidad aplicación en teñido y estampado.

Los colorantes nitroso, se preparan por la acción de ácido nitroso sobre fenoles o naftoles, resultando de interés, que tanto los grupos nitroso, como hidroxilo, se puedan introducir simultáneamente en posición orto, por la acción combinada del radical nitrosilo y un agente oxidante, en presencia de una sal de cobre.

Cuando la lana y la seda se tratan, primero con nitritos y luego con sales metálicas, la orto nitrosación de la tirosina residual, se efectúa en posición orto al grupo fenólico y la relación con el metal ocurre, para producir colorantes estables.

4.2.3.- MATERIAS COLORANTES MONOAZO.

Se dan a continuación, algunas generalidades de los colorantes azoicos; para que a continuación detallemos los colores monoazo, diazo, triazo, etc.

Los colorantes azo, tienen como grupo distintivo el cromóforo azo $-N=N-$, generalmente combinado con los grupos auxocrómicos: hidroxil, o amino, poseen estos colorantes, tautomerismo bencenoico-quinonoico con la correspondiente hidrazo-quinonoica.

Su preparación, parte de una solución acuosa de un ácido mineral, una amina aromática primaria y ácido nitroso, para obtener la sal de diazonio, el que se combina ("copula"), con compuestos hidroxil, o aminas aromáticas, de posible enolación.

La copulación de aminas se hace generalmente en condiciones -- ácidas, ya que los hidroxidos, necesitan condiciones alcalinas.

El proceso simple de diazotación y copulación, se puede repetir en compuestos que ya lo experimentaron, y así formar los compuestos azoicos más complejos, razón por la cual son los más numerosos de los colorantes sintéticos, de mayor aplicación ya que existen colorantes para teñir cualquier fibra natural o -- sintética, para pigmentos y solventes en una basta variedad de aplicaciones textiles. Los colorantes, se agrupan de acuerdo al número y arreglo de los grupos azo presentes, así como en subgrupos designados por la fórmula general y los símbolos propuestos por Winther,

A, un "componente diazo" por ejemplo una arilamina diazotada.

D, un "componente tetrazo", por ejemplo una amina tetrazotada.

E, un "componente copulante", copulado con molécula de un componente diazo.

M, una amina aromática, la cual se copula con un componente provisto de un grupo amino para una diazotación posterior.

Z, un componente copulante, copulado con dos (o más) moléculas de un componente diazo, o con una molécula, o bien dos o más moléculas, son compuestos azo diferentes.

E-A-E, un componente copulante bisuelser, capaz de copularse con dos moléculas de diazo componente o con una molécula de cada uno de dos diferentes componentes diazotado y copulación con.....(sigue una cadena de componentes).

Las sub-classes, se enumeran a continuación:

CLASE DE AZO
COMPONENTE.

FÓRMULA GENERAL.

ACNOAZO

A \longrightarrow E

DIAZO I

A \longrightarrow Z \longleftarrow A'

II

D $\begin{matrix} \nearrow & E \\ \searrow & E' \end{matrix}$

(continua la tabla de clasificación de colorantes azo.)

CLASE DE AZO		FORMULA GENERAL.
COMPONENTE.		
Diazo	III	$A \rightarrow M \rightarrow E$
	IV	$A \rightarrow Z \cdot X \cdot Z \leftarrow A'$
Triazo	I	$D \begin{cases} \nearrow E \\ \searrow Z \leftarrow A' \end{cases}$
	II	$D \begin{cases} \nearrow E \\ \searrow E' \end{cases}$
	III	$A' \rightarrow M \begin{cases} \nearrow Z \\ \searrow Z \leftarrow A \end{cases}$
	IV	$A \rightarrow M \rightarrow M' \rightarrow E$
	V	$A \rightarrow Z \begin{cases} \nearrow A' \\ \searrow A \end{cases}$
Tetrazo y poliazos mayores		muchas y diversas variedades.

4.2.3.- COLORANTES MONCAZO.

Estos colorantes, tienen por fórmula general: $A \rightarrow E$.

Los colorantes monoazo, se clasifican principalmente en: solubles, e insolubles en agua; es decir se separan a los colorantes libres de ácido carboxílico, y a los que forman el grupo sulfonamidas, que se agrupan en un conjunto interrelacionado y que forman los colorantes monoazos dispersos, pigmentos, así como los colorantes solventes. En cada sección existe una sucesión tomando en cuenta el componente copulante (E), atendiendo luego a la naturaleza del componente diazotado (A), es decir que colorantes con un copulante común, están situados en su clasificación, uno junto al otro; y puesto que es el copulante el que determina las propiedades tintóreas, se agrupan los colorantes, atendiendo también a sus formas de aplicación.

La sección de colorantes solubles, tiene como característica principal, el estar formada por colorantes ácidos y mordentes, que van del amarillo verdoso al rojo azulado y son pocos los colorantes intensos de tonalidad, a menos que se adicione un componente metálico complejo, el cual químicamente está íntimamente ligado a la naturaleza de los colorantes mordentes.

Las sales de bario o calcio de los colorantes monoazo-ácidos, encuentran su mayor uso como pigmentos. Los colorantes monoazos mordentes, forman la más amplia gama de coloraciones, predominando los oscuros, por lo cual se ven formados por negros y cafés oscuros principalmente.

4.2.4.- COLORANTES DIAZO.

Estos colorantes, tienen por fórmula general: $A \rightarrow Z \leftarrow A'$

Existe un reducido número de intermediarios mononucleares, que pueden actuar como componentes doblemente copulantes, que son los que originan a los componentes diazos, en consecuencia, estos colorantes son reducidos en su número.

La relación de colorantes diazos, se hace atendiendo, a la solubilidad en agua, (que comprenden: ácidos y mordentes); este grupo tiene tonalidades azules opacos, verdes, cafés y negros. Tienen también colorantes insolubles en agua, ácidos y mordentes. Ambos grupos (solubles e insolubles en agua), se agrupan de acuerdo al grupo doble copulante, ya que es el que da los rasgos distintivos del colorante.

4.2.5.- COLORANTES TRIAZO.

El grupo, tiene por fórmula general:



El grupo triazo, está formado principalmente, por colorantes directos, y unos cuantos para ser aplicados al cuero. Las tonalidades que predominan son: cafés, negros, azules y verdes oscuros y opacos.

Como la mayoría de los colorantes azoicos, los colorantes triazo, se agrupan de acuerdo al grupo triazo (D), luego, para poder clasificar a los colorantes triazo, se atiende a la naturaleza de los grupos: doble copulante(Z), copulante terminal(E), y por último el componente diazotable.

4.2.6.- COLORANTES POLIAZO (TETRAZO Y DE MAYOR COMPLEJIDAD).

Los colorantes poliazos que forman esta serie, en muchos casos, son productos mezclados y su fórmula, se debe de aceptar con las reservas del caso y además como una representación de los componentes principales. La mayoría de estos colorantes son colorantes directos y colorantes para cuero y de tonalidades cafés oscuros y negros.

4.2.7.- SECCION AZOICA.

Debido a la gran diversidad de colorantes azoicos, es necesario hablar un poco de los productos intermediarios, que no son colorantes en sí, pero que juegan papel importante en la preparación y determinaran las propiedades de los colorantes.

Los intermediarios, se agrupan de acuerdo a su complejidad química, como son: derivados de la/anilina, toluidina, toluidina, anisidina, terminando con los de mayor complejidad. Igual criterio se sigue con los copulantes, enumerandose primero los compuestos simples como: naftol, anilida, ácido 3-hidro

xi naftión-2-ico, arilamidas de mayor complejidad química, para finalizar con los ésteres acetoacéticos y los derivados del ácido benzoil acético: benzocarbazoles y dibenzofuranos.

4.2.8.- COLORANTES ESTILBENO.

La mayoría de los colorantes de estilbENO, son mezclas de constitución química indeterminada que resultan de la condensación del ácido 5-nitro-o-ortotoluensulfónico en medio acuoso y/o alcalino, en combinación con otros compuestos como son las arilaminas; contando como grupos cromóforos azo y/o azoxi.

Los primeros productos de la condensación antes citada, sufren condensaciones secundarias con arilaminas, de las cuales quizá la de mayor importancia, son , las que tienen condensación secundaria con aminoazos.

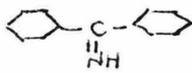
La constitución y propiedades de los colorantes derivados del estilbENO, varían con: la concentración de los reactantes, la temperatura y el tiempo de calentamiento; y probablemente no existan los fabricantes, que usen semejantes condiciones de elaboración para un mismo colorante.

Todos los colorantes de estilbENO, son directos, aún como un uso secundario, tengan aplicación en cuero. El rango de tonalidades, va de: amarillos, naranjas, rojos amarillentos opacos hasta cafés.

El orden que se sigue para su clasificación, es la secuencia en complejidad de los reactantes que intervienen en las diferentes condensaciones.

Los colorantes de estilbENO, con constitución más precisa son los azo-estilbENO derivados y se les puede tratar como colorantes azo normales.

4.2.9.- MATERIAS COLORANTES DIFENILMETANO (CETONAS, IMINAS).

El grupo patrón de esta clase de colorantes, es difenilmetano; como cromóforo, se cuenta con el grupo $>C=NH$; como cromógeno el grupo: . Los colorantes se forman a partir de la sustitución de grupos alquilamino, en las posiciones para, del átomo de carbono del grupo metano, así como la conversión del compuesto básico o alcalino a una sal (hidrocloruro).

Los colorantes de interés comercial, son de la clase de auroaminas O ó G, que son anormalmente amarillas y no azules; ya que si son acetiladas en el átomo de nitrógeno del cromóforo, dan como resultado, una coloración violeta intenso, como cabría esperarse de las auroaminas azules. Pero esta anomalía, se explica en base a la resonancia. La auroaminas, son colorantes básicos, que a pesar de su frágil estabilidad o hidroscofia, se usan para teñir lana, algodón, papel, cuero, seda y para la elaboración de lactonas.

4.2.10.- MATERIAS COLORANTES TRIARIL

El cromóforo en este grupo de colorantes, es el grupo quinonoico ($>C=Ar=NH$ o bien $>C=Ar=O$, donde Ar: es un núcleo aromático). En la formación de los colorantes, dos grupos aril se asocian al átomo de carbono del metano, y la introducción de dos o tres auxocromos, que generalmente ocurre en la posición para, del átomo de carbono del metano.

Las propiedades mordentes en estos colorantes, la deben a la introducción de un grupo carboxilo, en posición orto al grupo hidroxilo. La introducción de un grupo sulfónico por otra parte, convierte un colorante básico en ácido y si el grupo sul

fónico ocurre en la posición orto del átomo de carbono del metano, el colorante resulta más estable a los álcalis.

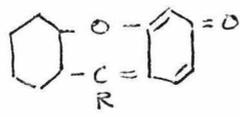
El agrupamiento de los colorantes, se hace de acuerdo a la complejidad química de los componentes, e incluso los podemos identificar según la forma de preparación. Las tonalidades de los colorantes son generalmente: rojos, violetas, azules o verdes, que se distinguen por su poder tintóreo y tonos brillantes, pero sólo los mordentes resultan firmez a la exposición a la luz. Según su forma de aplicación, son: básicos, directos, mordentes, cosméticos, solventes y pigmentos.

4.2.11.- MATERIAS COLORANTES XANTENO.

Como cromóforo de este grupo de colorantes, se tiene el grupo híbrido resonante:



donde R H, es un alkilo o un arilo. Los hidróxixantenos, pueden ser estabilizados por la pérdida de un protón, formando un sistema sin carga, en la cual se tiene como cromóforo a la estructura quinonoica:



Estos colorantes se preparan a partir de los derivados del xantano, tomando un auxocromo en posición para, al átomo de carbono del metano. Cuando R, es un arilo, y aún cuando los colorantes posean el anillo pirano, tienen mucho parecido con los colorantes de triarilmetano.

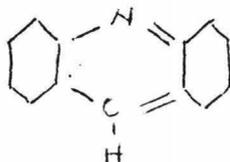
Los colorantes xanteno, se subdividen en: amino, amino-hidroxí, e hidróxí derivados.

Comunmente los colorantes xantenos, son básicos, de gran

pureza y brillo de tono, en solución son fluorescentes fuertes. Estos colorantes resultan directos para su aplicación sobre la lana, requieren baño debilmente ácido para aplicarse en seda y en el algodón, se aplican en un curtido mordente. Algunos de los compuestos hidroxil de los colorantes de xanteno, son precitados colorantes mordentes.

4.2.12.- MATERIAS COLORANTES ACRIDINA.

El patrón de los colorantes derivados de la acridina, es el compuesto básico coloreado, cuya forma quinonoica presenta el cromóforo:



Los colorantes, se obtiene introduciendo auxocromos en el grupo arilo, en posición para, a el átomo de carbono del metano residual.

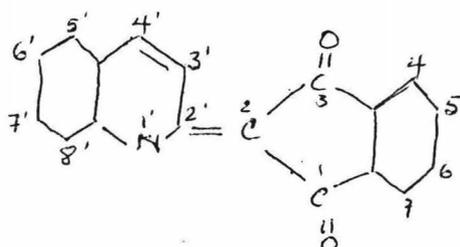
Los colorantes, no se preparan directamente de la acridina, partiendo de la condensación de las m-diaminas con aldehidos, tales como: formaldehido, o benzaldehido ciclizan y posteriormente se oxidan.

Estos colorantes básicos, forman sales de ácidos minerales obteniendose los colores: amarillos, naranjas, rojos y cafés, los que encuentra buen uso para aplicarse al cuero, debido a su buena solidez en sustrato, aplicandose en menor grado en textiles para impresión; como colorantes básicos se aplican a la seda y a la diversas formas de fibras celulósicas; pero ninguno de los colorantes derivados de la acridina, cubre los requisitos para aplicarse a la lana, existiendo en cambio colorantes que no encuentran uso práctico en textiles, pero si lo tie

ne com medicamento y antiséptico, existen algunos colorantes con usos industriales, como el caso del amarillo de acridina, del que se sirven para limpiar los tubos de acero de micro organismos que atacan a este material.

4.2.13.- MATERIAS COLORANTES QUINOLEICAS.

El cromóforo en esta clase de colorantes es el sistema conjugado, representado por la estructura del quinonaftaleno:



2-(2-Quinolinil)-1-3-indandiona.

La preparación de estos colorantes es a partir de la condensación de la 2- y 4-metilquinoleína y sus derivados con el anhídrido ftálico y compuestos similares, obteniéndose principalmente amarillos y rojos, que encuentran su principal uso en la tintura del papel, alimentos, solventes. Los colorantes básicos derivados de la quinoleína, se pueden sulfonatar, para transformarse en preciosos colorantes ácidos para lana.

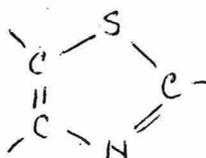
4.2.14.- MATERIAS COLORANTES METINA Y POLIMETINA.

El cromóforo de este grupo de colorantes, es una cadena conjugada de átomos de carbono terminada por un grupo amino, un átomo de nitrógeno, azufre, oxígeno, o bien un grupo insaturado equivalente. La mayoría de estos colorantes contienen un núcleo

quinoleína, benzotiazol, o trimetil-lindolina. La formación de los mencionados nucleos, se efectua por la unión de cadenas metínicas o polimetínicas. La mayoría de estos colorantes son básicos, de importante uso en la fotografía y de limitada aplicación en el estampaio y en la obtención de pigmentos.

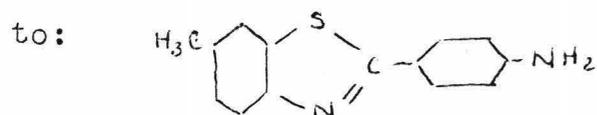
4.2.15.- MATERIAS COLORANTES TIAZOL.

El cromóforo de este conjunto de colorantes, es el grupo tiazol:



el que al unirse con un anillo aromático, lo hace en la posición 2, al sistema conjugado produciendo una estructura quinonoica - resonante, y se toman como auxocromo el grupo amino. La sustantividad de los colorantes de tiazol va en aumento conforme pasa el tiempo, hasta llegar a considerarse dentro del grupo de colorantes del tipo de la cianina, sulfurizados a la tina, azo, antraquinónicos, metínicos y polimetínicos.

El producto inicial de la reacción, se obtiene del calentamiento de la p-toluidina con azufre, para obtener el compuesto:



el cual por sobre sulfuración a altas temperaturas, dan lugar a las llamadas bases primulinas, las que por sulfonación y de forma directa de aplicación sobre algodón, por medio de diazotación y copulación sobre la fibra, producen colores amarillos anaranjados, rojos y cafés.

Los colorantes tiazoles, no se destruyen por la acción de agentes reductores moderados, razón por la cual se usan en estampado.

4.2.16.17.- MATERIAS COLORANTES INDAMINA E INDOFENOL.

Los colorantes de estos grupos, son productos derivados en los cuales se cuenta con el cromóforo, al grupo quinoleico:



y los auxocromos respectivos son los grupos amino e hidroxilo.

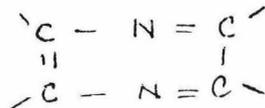
Los colorantes derivados de la indamina, están formados de cualquiera de las siguientes formas: oxidación de una mezcla equimolecular de una p-ciamino aromática, con una mono-amina aromática, que contenga una posición para libre; o por acción de una p-nitroso amina sobre una amina que cuente con una posición para libre.

Los indofenoles, resultan de la oxidación de una mezcla de fenol y p-amino fenol; o bien cuando una p-nitroso amina reacciona con un fenol.

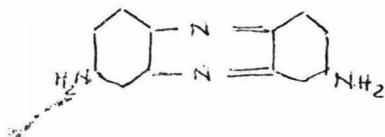
Ninguno de los dos grupos de colorantes, se usa para teñir fibras textiles, pero se emplean ampliamente, como intermediarios en la preparación de colorantes al azufre, así como en la fotografía a colores.

4.2.18.- MATERIAS COLORANTES DERIVADOS DE LA AZINA.

Esta clase de colorantes, tiene como cromóforo al anillo de pirazona.

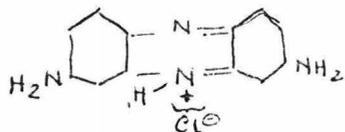


el que unido a dos anillos de benceno, formando el cromógeno:



que cuando a este último grupo se le asocian auxocromos en posición meta, producen el colorante; colorante, que contará con un

elemento clave, que es el hidrocioruro de diaminofenil azina



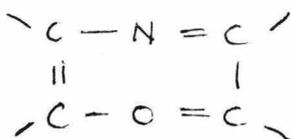
el que se usa como base de preparación de una gran variedad de colorantes, los que se preparan por sustitución en el anillo bencénico, por grupos benceno o fenantreno; y el hidrógeno meso también se sustituye por grupos arilo o alquilo, pudiéndose entonces los colorantes clasificarse de la forma siguiente:

- 1.- Quinoxalinas: formadas por condensación de o-quinonas con o-diaminas.
- 2.- Eurodinas y eurodales, que son diaminofenazinas y dihidroxifenacinas respectivamente.
- 3.- Aposafraninas: que son monoamino-arilfenacinas y dihidroxifenacinas.
- 4.- Safraninas: que son diamino-meso-arilfenacinas.
- 5.- Indulinas y nigrosinas: que son arilamino y safraninas.

Las azinas, son colorantes básicos para lana y seda, en algodón se aplican por curtido mordiente. Los derivados sulfonados, son colorantes ácidos. Diversos compuestos no sulfonados, son usados en estampado para aplicarse en algodón o colorear grasas, aceites, etc.

4.2.19.- MATERIAS COLORANTES OXAZINA.

El cromóforo de estos colorantes es el anillo de oxazina



el que forma el centro de tres anillos condensados, en los cuales el grupo saliente, puede ser benceno o naftaleno. La sustitución de auxocromos, ocurre en posición meta a el oxígeno y -

elemento clave, que es el hirocloruro de diaminofenil azina:

que se usa como base de clasificación de una gran variedad de colorantes, que se preparan, por sustitución en el anillo bencénico, por un grupo que puede ser otro anillo de benceno o de fenantreno, sustituyendo al hidrógeno meso, o bien ser sustituido por grupos alquil o aril.

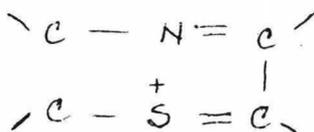
se originan colorantes de resonancia híbrida orto y para quinónica.

Los colorantes de oxazina, se clasifican en: a) mono-oxazinas, en los que se tiene cuando menos un grupo auxocromo amino libre o sustituido; b) dioxazinas, que son el resultado de la condensación de dos oxazinas; c) oxazonas, en las cuales, los auxocromos son grupos hidroxil.

Las oxazinas, son colorantes básicos para lana, que se pueden aplicar al algodón por medio de un curtido mordente, se pueden usar para teñir el cuero y como colorantes solventes. Los compuestos del grupo galacina que contienen pirogalol o ácido gálico como componentes, se usan en forma de leuco o quinhidrona y poseen apreciables propiedades como compuestos cromomordentes

4.2.20.- MATERIAS COLORANTES TIAZINA.

El cromóforo de estos colorantes, es el anillo de tiazina



el cual forma el anillo central de un sistema condensado de tres anillos, del que puede salir los grupos benceno o naftaleno. Cuando se introducen los auxocromos, lo hacen en posición meta al átomo de azufre, dando origen a colorantes básicos de tonalidad violeta, azul, o verde; los que comercialmente se venden como sales dobles de zinc y cloro. Los colorantes amino, o amino-tiazinas, son colorantes básicos para lana y seda, que en un curtido mordente, se aplican al algodón. Cuando se usan como componentes el ácido gálico o derivados del dihidroxinaftaleno para la obtención de colorantes de tiazina, se forman colorantes

tes como mordentes, que resultan muy apreciables.

Las tiazinas, se pueden usar para tinturas microscópicas y medicinales, además han encontrado uso reciente como colorantes a la tina.

4.2.21.- COLORANTES AL SULFURO.

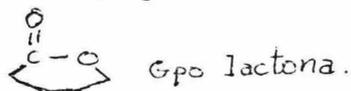
Aún cuando de estos colorantes se hablará más adelante, - mencionemos la siguiente clasificación en la cual predomina el criterio de atender al proceso de manufactura:

- 1.- Compuestos mono-moleculares amino benzoico y nitro.
- 2.- Compuesto binucleares: amino benzoico y nitro.
- 3.- Fenoles sustituidos: otros compuestos diferentes a los indofenoles.
- 4.- Naftalenos sustituidos: otros compuestos diferentes de los indofenoles.
- 5.- Compuestos policíclicos.
- 6.- Indofenoles conteniendo:
 - a.- Dos nucleos benceno.
 - b.- Tres nucleos benceno.
 - c.- Un nucleo naftaleno.
 - d.- Un nucleo carbazola.
- 7.- Compuestos de acridina, azina, oxazona y tiazona.

4.2.22.- MATERIAS COLORANTES LACTONA.

De esta clase de colorantes, se mencionan sólo cuatro colores, que se preparan por oxidación o hidrólisis de compuestos polihidroxi-aromáticos como el ácido gálico o una hidroxicumari

rina y que encuentran su principal aplicación en la lana en --
forma de cromo mordentado y son colorantes amarillo, que van__
de verdosos a olivos. El cromóforo en este caso es el anillo_
lactona y como auxocromo el grupo hidróxilo.



4.2.23-24.- MATERIAS COLORANTES AMINOCETONA E HIDROCETONA.

Estos colorantes, tienen como cromóforo a el grupo carbonilo $>C=O$ y como auxocromo a un grupo amino o bien amino susti-
tuido o de igual forma un grupo hidróxilo.

Los colorantes aminocetonas, son arilaminoquinonas o ami-
no derivados de naftilamida, pero un número de ellos, se pre--
paran por la condensación del cloranil u otras halogenoquinonas
con compuestos y en ocasiones les sigue una ciclización de la_
molécula, dando como resultado colorantes hidrosulfitos a la -
tina.

Los colorantes hidrocetona, son hiroxiquinonas o hidroxí -
derivados de cetonas aromáticas. Dentro de estos colorantes, se
incluyen algunos colorantes naturales como por ejemplo el log-
wood.

4.2.25.- MATERIAS COLORANTES ANTRAQUINONA Y RELACIONADAS.

El cromóforo característico de estos colorantes, es el gru-
po carbonilo, que puede estar presen una o varias veces. Los -
auxocromos son grupos del tipo: amino, hidróxilo, o amino sus-
tituidos.

En ocasiones, como en el caso de la dibenzopirenquinona,
o de el pirantrano y vilantrona, los compuestos principales re

sultan coloreados, aún en ausencia del grupo auxocromo.

Estos colorantes son numerosos y comprenden los siguientes grupos:

GRUPO I

COLORANTES QUE NO CONTIENE SISTEMAS HETEROCICLICOS UNIDOS AL SISTEMA CENTRAL DE COLORANTES A LA TINA.

Este grupo de colorantes lo forman las quinonas simples y sus derivados como son: antraquinonas, dibenzpirenoquinonas, antratronas, piratronas, violatronas, etc., arregladas en orden creciente de complejidad. Incluidos entre estos compuestos, se encuentran los heterociclicos, cuyo nucleo hetero, está unido por enlaces simples al sistema central.

Estos grupos de colorantes antraquinona, se vuelven a dividir y subdividir de la forma siguiente:

Colorantes Antraquinona Que No Contienen Grupos Amino.

Las hidroxiantraquinonas, estan ordenadas de la siguiente manera: di, tri, tetra, penta y hexa-hidroxiantraquinonas; continuando luego con los patrones alkil, halógeno, nitrógeno; además, se sigue el orden también el orden de sustitución, es decir se ordenan primero los sustituidos en posición 1, a continuación los de posición 2, etc.

Los siguientes ejemplos, serviran para ilustrar el ordenamiento:

1,2-Dihidroxiantraquinona.

Acido 1,2-dihidroxí-3-antraquinesulfónico.

Hexahidroxiantraquinona.

Dibenzpirenquinona.

Leuco de ester sulfúrico.

Violantrona.

Dimetóxiviolantrona.

Colorantes Tipo Antraquinona Conteniendo Grupos Amino.

El orden en este conjunto de colorantes, los monoamino, - aparecen primero, luego los diamino, triamino, tetraamino, etc. A continuación se dan ejemplos para ilustrar el orden de clasificación:

- 1-Aminoantraquinona.
- 1-Metilaminoantraquinona.
- 1-Benzamidoantraquinona.
- 1-Amino-1,5,8-trihidroxiantraquinona.

Colorantes con más de un grupo Amino.

- 1,4-Diaminoantraquinona.
- 1,5-Dibenzamidoantraquinona.
- 1,4,5-Tribenzamidoantraquinona.
- 1,4,5,8-Tetraminoantraquinona.

Colorantes varios incluyendo derivados de colorantes a la tina

- Acido 4,4'-Imino-1-antraquinensulfónico.
- N,N'-Di-1-antraquinonilsuccinamida.

GRUPO II.

El grupo II, comprende a los grupos siguientes:

Colorantes con un grupo heterocíclico unido a un sistema central de colorantes a la tina.

Este grupo de colorantes, contienen cuando menos un nuc-

cleo heterocíclico, unido a un núcleo carboxílico (usualmente antraquinona o benzantrona). Ordenándose de acuerdo a su complejidad según el número de anillos heterocíclicos, se puede tener compuestos con: un grupo N, dos grupos N, un grupo N y un grupo S, tres grupos N, etc. Por otra parte, se atienden para su clasificación, a la posición en la que se unen los anillos.

Generalidades.

Los colorantes antraquinónicos, pueden ser colorantes a la tina, mordentes, dispersos, pigmentos, solventes, de humo y cosméticos. Existen colorantes de diversa clase como son los naturales, tipificados por la alizarina, cuya constitución química condujo a la introducción de muchos colorantes hidroxiantraquinona al uso comercial, y otras más.

Por otra parte, el conocimiento de la forma de sulfonar y la forma en que están constituidas químicamente las aril amino antraquinonas y otros compuestos antraquinónicos, hicieron posible la fabricación de los colorantes brillantes ácidos de buena solidez a la luz.

El primero de los colorantes a la tina del tipo antraquinona fue la indantrona descubierta en 1901, de la cual se derivaron una clase de colorantes a la tina de alta resistencia a la luz, al lavado y a la fricción. Su forma reducida es coloreada intensamente a diferencia de los derivados del amarillo indigo. Un gran número de colorantes siguen la introducción de la indantrona, pero los verdes brillantes fueron olvidados del rango, y no fue sino hasta 1920, cuando dos grupos metoxi fueron introducidos dentro de la violantrona, produciéndose el verde caledonia. El siguiente paso, fue la producción de colorantes solubles, de los colorantes a la tina.

Algunos de los colorantes particularmente los amarillos y naranjas a la tina, muestran cierta tendencia a acelerar la --

afinidad por la celulosa bajo al influencia de la luz, durante y despues de la operaci3n de teñido.

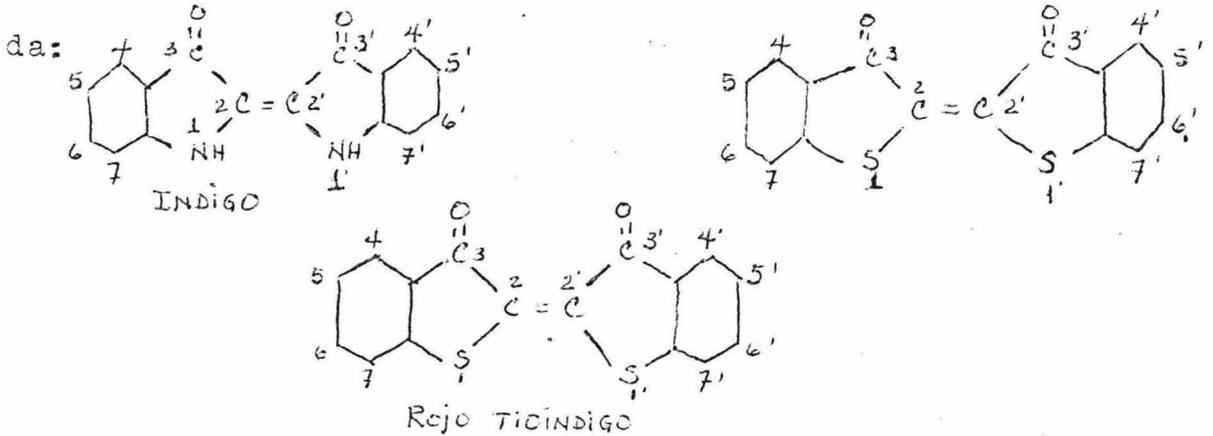
Los colorantes antraquin3nicos amino, son colorantes para acetato, ray3n y superpoliamidas y segun su forma de aplicaci3n, pueden ser solubles en agua, dispersos. Algunos de los colorantes dispersos menos complejos en constituci3n quimica muestran tendencia a cambiar de coloraci3n, cuando se exponen a gases por periodos prolongados, como ocurre cuando se almacenan g3neros teñidos con ellos.

4.2.26.- MATERIAS COLORANTES INDIGOIDE.

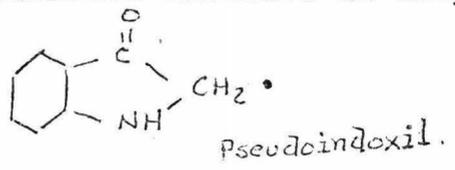
El crom3foro de esta clase de colorantes es el grupo:



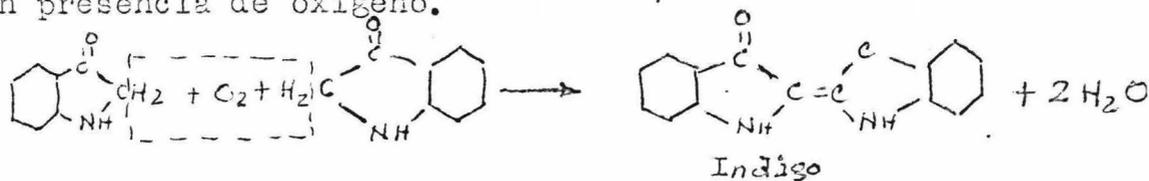
los colorantes contienen grupos amino o 3tomos de S como auxocromos y se tiene como forma de numeraci3n de la forma indicada:



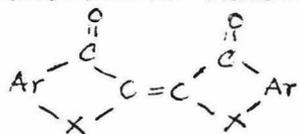
Las materias colorantes indigoide, pueden ser sim3tricas o asim3tricas, dependiendo de que si las dos partes de la unidad molecular con centro en el doble enlace sean id3nticas o resulten diferentes en su estructura u orientaci3n. Los colorantes sim3tricos, se obtienen por la copulaci3n oxidante de dos mol3culas de compuestos tales como:



como ejemplos de colorantes simétricos, se tiene la preparación del indigo, que es la unión de dos moléculas de pseudoindoxil en presencia de oxígeno.

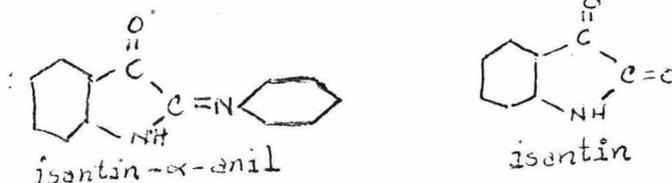


Los colorantes simétricos tienen por constitución:

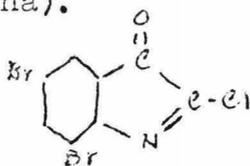


donde X representa un átomo divalente o un grupo tal como S, NH, NR.

Los colorantes asimétricos, resultan componentes tales como el pseudoindoxil, se condensan con una cetona cíclica como por ejemplo el isantín, o el isantín- α -anil (2-(fenilimino)pseudoindoxil):

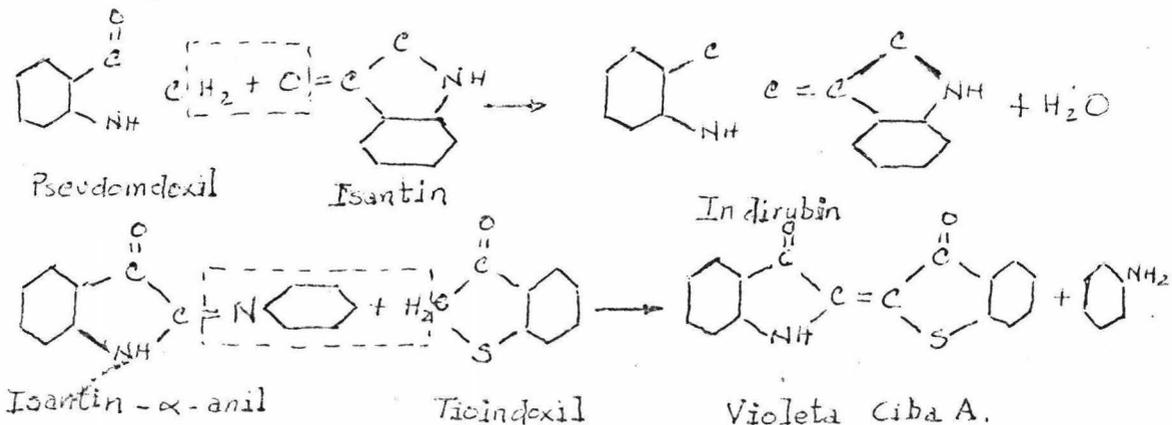


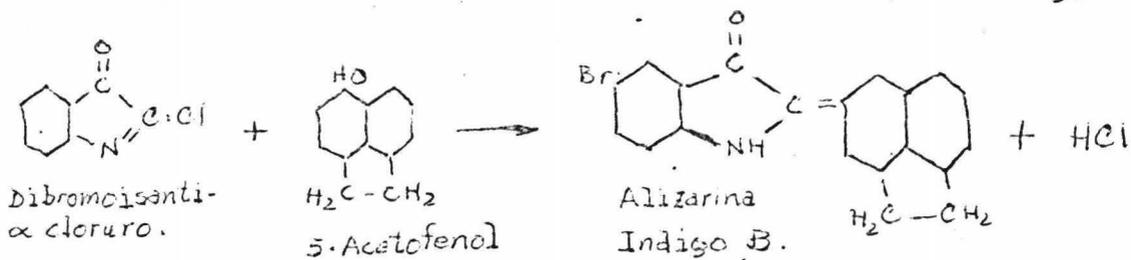
o por la reacción del dibromo-isantín- α -cloruro (5,7-dibromo-2-cloro-3-pseudoindolina).



con un compuesto fenólico.

Estas reacciones se pueden ilustrar por medio de los siguientes ejemplos:





estos ejemplos, resultan patrones moleculares de conformación de la mayoría de los colorantes indigoide.

Los colorantes indigo y ticoindigo, pueden existir en forma cis o trans, siendo la segunda, la forma más estable y por ello resulta la forma predominante en el estado sólido.

Los colorantes han sido clasificados como sigue:

- a) Indigo, sus derivados, y sus homólogos (nitro-compuestos)
- b) Ticoindigo, sus derivados y sus homólogos (compuestos sulfurosos).
- c) Colorantes indol-tianafteno (compuestos nitrógensulfurados)
- d) Colorantes varios.

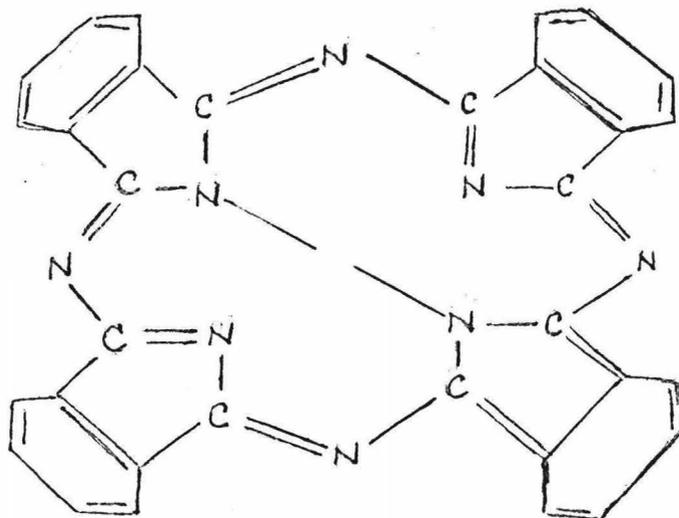
La introducción de Cl, Br, NH₂, CH₃, OCH₃, etc., como sustituyentes, aumenta el número de derivados indigo y sus análogos. Aquellos que contienen sólo auxocromo por ejemplo el nitrógeno, se limitan a matices azules rojizos y verdosos. Los grupos enunciados combinados, con el azufre o con el nitrógeno, generan los colorantes suficientes, para cubrir casi por completo todo el rango del espectro.

Las materias colorantes indigo y los ésteres sulfúricos de sus leuco componentes, son usados para teñido y estampado de celulosa y fibras animales. El indigo se solubiliza en agua cuando se forman las sales de sulfonilo y se puede aplicar como una pintura ácida, sin embargo presentan poca resistencia a la luz y al lavado.

Las sales de los ésteres sulfúricos, de los colorantes leuco indigoides, como son los colorantes a la tina solubles en agua, se encuentran clasificados inmediatamente después de los colorantes patrón.

4.2.27.- COLORANTES FTALOCIANINA Y PIGMENTOS.

Este grupo de colorantes y pigmentos, contienen el cromóforo tetrabenzoporfiracina, que es de los descubiertos en épocas más recientes



La ftalocianina, se preparó en 1907, pero no fue sino 20 años después que adquirió valor comercial, al producirse con ella un pigmento verdoso brillante, a sus derivados se les llamó ftalocianinas. Los compuestos de ftalocianina, son de tonos brillantes, puros y de buena solidez a la luz, propiedades que cautivan a todo tintorero. Al principio, sólo los pigmentos resultaban aprovechables, pero luego se encontraron condiciones en las que varios grupos se podían introducir en la molécula de ftalocianina, lográndose obtener colorantes a la tina. Como un desarrollo posterior, se logró la formación de colorantes a partir de sus intermediarios "in situ", sobre la fibra misma. Muchos otros trabajos se han realizado sobre estos colorantes, pero se mencionan únicamente los que tienen valor comercial.

4.2.28.- MATERIAS COLORANTES ORGANICAS NATURALES.

En esta sección, se relacionan sólo aquellos compuestos cu

yas materias animales o vegetales, son coloreadas, y que tienen uso como pigmentos o colorantes; resulta entonces conveniente señalar que numerosas materias colorantes de origen animal o vegetal, nunca se han usado como colorantes o pigmentos tal es el caso del pigmento de las flores, de las frutas, el pigmento biliar, etc., por ello no se consideran como colorantes dignos de mención.

Como el número y especie de los colorantes naturales es tan diverso, se agrupan en una sola sección, aún cuando se trate de compuestos polimetina, imino-cetona, quinonas del tipo semi-xantano, hidroxicetonas, antraquinonas, naftoquinonas, flavonas, flavanoles, indigoides, y clorofila; es decir se agrupan en forma semejante a los colorantes sintéticos.

En algunos de los colorantes de esta sección, se encuentran presentes más de uno de los colorantes naturales o pigmentos también naturales; de estos, se hace referencia por el orden de importancia que tienen cada uno de los componentes en las características del colorantes mezclado.

La literatura es bastante amplia para estos colorantes naturales, razón por la cual solamente se indican algunas generalidades.

4.2.28.- MATERIAS COLORANTES DE OXIDACION DE BASES.

Durante sus experimentos sobre la oxidación de la anilina Runge, obtuvo un precipitado negro, obteniendo de esta forma el primer colorante por oxidación.

A continuación, Perkin por medio de la reacción de sulfato de anilina con dicromato de potasio en la preparación de la mauvina, obtuvo como sub-producto, grandes cantidades de un precipitado negro (negro de anilina). En pocos años, este pro-

ducto se valoró como un pigmento, en estampado de calicó, pero no fue sino cincuenta años despues, que su constitución y forma de preparación se determinaron.

Como los productos finales varían según las condiciones de oxidación, los colorantes se ordenan de acuerdo a los materiales que los originan.

4.2.30.- MATERIAS COLORANTES INORGANICAS.

El uso de los colorantes inorgánicos es muy antiguo resultando, quizá las primeras pinturas o pigmentos de los que se tiene evidencia que el hombre haya hecho uso, sin embargo no se puede decir, si fueron precedidas por el uso de un jugo de una fruta, u otro material colorante vegetal. Pero sobre lo cual no existe duda alguna, es sobre las grandes cantidades de colorantes inorgánicos sintéticos que se usaron antes de conocer los colorantes y pigmentos orgánicos sintéticos, resultando de uso extendido aún en la actualidad.

El número de colorantes inorgánicos, es muy grande y de diversa índole por lo cual se optó por ordenarlos en forma alfabética según el componente metálico (en caso de que un metal sea uno de los componentes) que contribuya a determinar las propiedades características del colorante. O bien cuando los metales mismos se usan como pigmento, se hace mención al óxido, hidróxido y a continuación, se menciona al componente que en orden de aniones le sigue. Aún cuando el carbono no es un metal, pero los negros de carbono si lo son; y a pesar de que sean materias orgánicas, se mencionan en esta sección como si se tratara de materiales inorgánicos.

Para concluir, podemos decir que resulta harto difícil ejemplificar la ordenación que se da en el Coulor Index, ya

que colorantes con iguales componentes, varían de tonalidad -- dependiendo del tamaño de partícula, condiciones de prepara--- ción, etc.; no importando que se cuenten con iguales cantida-- des de materias reaccionantes. Como un problema adicional, se_ tiene que existen colorantes que son mezclas de uno o varios - otros colorantes, o bien de pigmentos inorgánicos.

Con lo expuesto acerca de los colorantes inorgánicos se_ termina de dar una pequeña idea de la clasificación de las ma- terias colorantes, su origen, forma de preparación y de su apli_ cación en textiles, medicamentos, comestibles, papel, etc.

CAPITULO 5.

COLORANTES AL AZUFRE.

5.1.- COLORANTES AL AZUFRE IMPORTANCIA, ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.

Aún cuando el azufre está presente en muchas clases de colorantes, los conocidos como colorantes sulfurados, al azufre o colorantes de sulfuros no sólo contienen azufre, sino que también son solubles en una solución de sulfuro de sodio de 0.25 a 0.5%, por medio de la cual tienen capacidad de teñir el algodón.

La química de los colorantes sulfurados estaba saliendo del empirismo a fines de siglo XIX; pudiéndose considerar dos periodos de desarrollo de estos colorantes.

Arranca lo que se puede considerar como periodo inicial por los años 1873-1893, partiendo de la preparación de un colorante pardo por Croissant y Bretonnière y terminó con el descubrimiento de un negro hecho por Vidal. Las materias primas del pardo fueron serrín, celulosa y pieles de animales materiales de desecho de otros colorantes. Vidal empleo el p-aminofenol; pero como se ha señalado se partía de colorantes inferiores o sub-productos de otros colorantes y de hecho no eran verdaderos colorantes al azufre. Como no se conocía la constitución química de estos colorantes y no juzgaban necesario su conocimiento, tampoco consideraban necesario saber de que materias primas se componían, idea que hasta la actualidad no se desecha del todo. Algunos de los materiales de partida en sus inicios de los colorantes fueron: serrín, humus, líquenes, musgos, salvado, harina, gluten, almidón, sacarosa, glucosa, tanino, ácido gálico, gelatina, caseína, albú-

mina, sangre, cuerno, plumas, gúo, resinas, gomas, hollín, desperdicios de papel, desperdicios de algodón, detritos vegetales y celulosa.

Vidal inicia la segunda etapa y que llevaron a la comprensión de que los colorantes al azufre eran colorantes definidos y se podían preparar de intermediarios definidos y el mayor conocimiento con que se cuenta en la actualidad se remonta a esa época, puesto que Vidal intentó explicar la estructura química de estos colorantes. Es decir que los conocimientos anteriormente mencionados son los básicos sobre colorantes al azufre. Se probó con todo posible intermediario en este periodo y muchos de ellos son importantes económicamente hablando. De tal forma se desarrolló la manufactura de estos colorantes que en solo dos años se expidieron 200 patentes. Otro de los precursores de estos colorantes, fue Herz, quien descubrió la mayor parte de los colorantes azules y verdes de azufre conocidos.

A causa de que los colorantes al azufre son polvos amorfos, insolubles en agua y en disolventes orgánicos, no se pueden aislar en forma pura para un estudio de su estructura química. Además una mezcla de moléculas de colorantes 2^{10^8} que no pueden ser aislados se obtiene de las reacciones que forman un colorante de azufre.

La reacción por la cual el azufre es introducido en un compuesto orgánico que reacciona con azufre o polisulfuro de sodio con desprendimiento de ácido sulfhídrico, es análogo a la introducción de oxígeno en un compuesto orgánico por medio de oxígeno o del peróxido de sodio con formación de agua.

Estos colorantes tienen grupos sulfuro, los cuales pueden formar cadenas que hacen puente entre dos moléculas $R-S_n-R$

o en formas de cadenas abiertas, $R-S_n-S$ (la forma en la cual terminan estas cadenas es incierta), o en grupos mercaptano $R-SH$. El número de átomos de azufre por molécula de intermedio probablemente nunca sea menor de 1 y rara vez excede de 5. El azufre forma puentes y las cadenas son auxocrómicas, y su longitud es factor importante en la determinación de color y matiz obtenido, además debe entenderse la presencia de un número variable de átomos de azufre en esos puentes y cadenas.

En general, éstos se preparan mediante la reacción, a más de $100^{\circ}C$ de intermedios, solos o mezclados, disueltos en agua u otros disolventes o en estado seco, con sulfuro, polisulfuro o azufre, o con todos estos. Los grupos más característicos son anillos de tiazina y de tiazol, grupos mercaptanos y enlaces polisulfuro. En los Estados Unidos se venden con los siguientes nombres comerciales: Azufre Acco, amalthion calcogene, immedial, indocarbon, katigen, pirogene, so-dye-sul, sulfindone, sulfogene, sulfur y thionel.

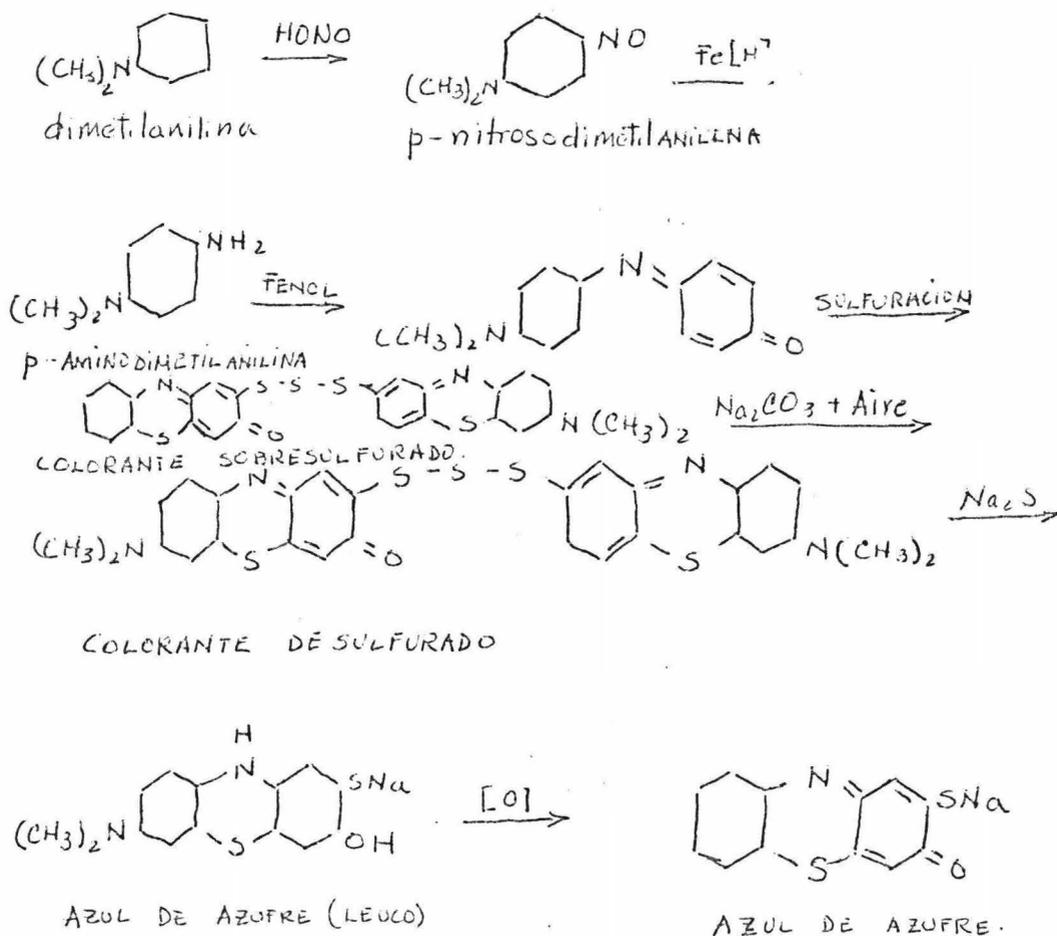
5.2.-REACTIVOS DE COLORANTES AL/AZUFRE Y OTROS ASPECTOS.

Los colorantes al azufre emplean generalmente como intermedios a los aminofenoles, nitrofenoles, poliaminobencenos poliaminonaftalenos y dinitronaftalenos.

Los investigadores han calculado que los intermedios sobre-saturados de los colorantes sulfurados es a lo sumo de 8 átomos de azufre y se citan en ocasiones como cadenas "flojamente enlazado", a causa de que son fácilmente acortadas por la acción de desulfuración; que en ciertos métodos se cree

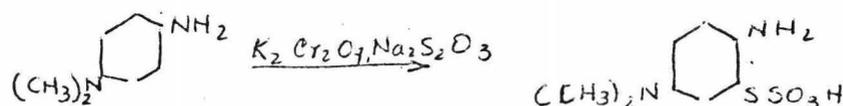
que ocurre un cambio ulterior en los grupos monosulfuros cuando se emplean catalizadores metálicos, lo cual ocurrirá por la adición de oxígeno al azufre.

Puesto que los colorantes al azufre se disuelven en soluciones alcalinas en presencia de agentes reductores (el sulfuro de sodio es el disolvente universal)., se pueden volver a su forma insoluble por oxidación con el aire, pero este mecanismo de reducción en un colorante de azufre no revela ninguna información sobre su estructura. Por consecuencia, muy pocas fórmulas han sido propuestas, y solamente en un colorante se ha sido dilucidada la estructura química y ese es el azul de azufre, fabricado con indofenol; este se obtiene con p-amidimetilanilina y fenol, cuyas reacciones son:

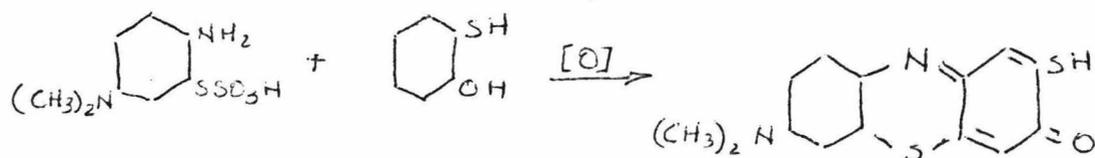


En realidad la formación del colorante se completa en el momento de la solución en sulfuro de sodio para formar el grupo mercaptano.

Por preparación diferente a la indicada se demostró la fórmula del azul de azufre. En una reacción característica de la p-aminodimetilanilina, esta es tratada con dicromato de potasio y tiosulfato sódico para producir un éster del ácido tiosulfúrico.

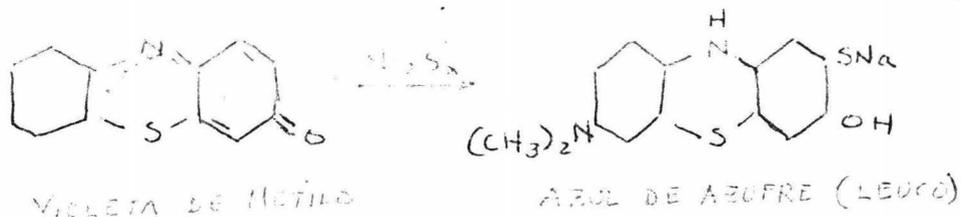


cuando el tiosulfato ácido de 2-amino-5-dimetilaminofenilo es formado de la forma anterior, se oxida en solución alcalina en presencia de o-hidroxitiófenol (o-mercaptófenol), se forma un mercaptano que es idéntico en propiedades el azul de azufre

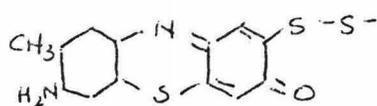


La formación del anillo de tiazina en una y otra síntesis es demostrada por la conversión del producto en el violeta de -- tetrabromometileno, por una reacción semejante a la usada en -- violeta de metileno obtenido a partir del azul de metileno -- del cual se conoce que tiene un anillo de tiazina.

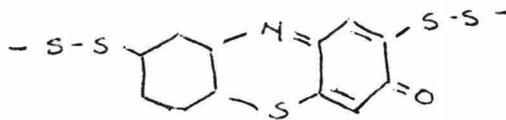
Como se esperaba, el violeta de metileno, si es sulfurado con polisulfuro de sodio, produce el mismo azul de azufre



Otro azul de azufre, íntimamente relacionado con el colorante con el azul descrito anteriormente, se produce por medio de la sulfuración del iniofenol obtenido de la combinación de la o-toluidina y el p-aminofenol. La fórmula se puede decir que está representada por la estructura (I).



(I)



(II)

en esta ocasión la formación del anillo de la tiazina es semejante al anterior caso, pero la posición de la cadena del sulfuro no es segura. Se cree que los puntos de entrada de los átomos de azufre están en orto con los grupos auxocromos, tales como CH_3 , NH_2 , SO_3H . Sin embargo, si una de estas posiciones resulta orto respecto al carbono que lleva el azufre de la tiazina, raramente se llena con el azufre; se logra solo bajo la tensión del más energético género de sulfuración. En la fórmula (I) dos de esas posiciones probables están ocupadas o mejor dicho bloqueadas para que pueda entrar el azufre y solo puede entrar el azufre en la posición orto respecto al oxígeno auxocrómico de la quinona. El disulfuro de (I), sirve como puente para otra molécula; pero no se sabe si el grupo CH_3 de el colorante sirve como núcleo para la formación de un grupo tiazol entre dos de las moléculas del intermediario. Si carece de grupo CH_3 , como ocurre cuando se emplea la anilina en lugar de la o-toluidina, entonces el colorante formado está en parte esquematizado por (II). Es un matiz más verde por sobresulfuración del colorante azul de la o-toluidina; por desulfuración del matiz verde de la anilina se tiene el coloran

te azul. Estos no son casos excepcionales, pues el matiz de la mayor parte de los colorantes de azufre puede ser alterado con gran amplitud de transición de un color a otro, por sobre sulfuración.

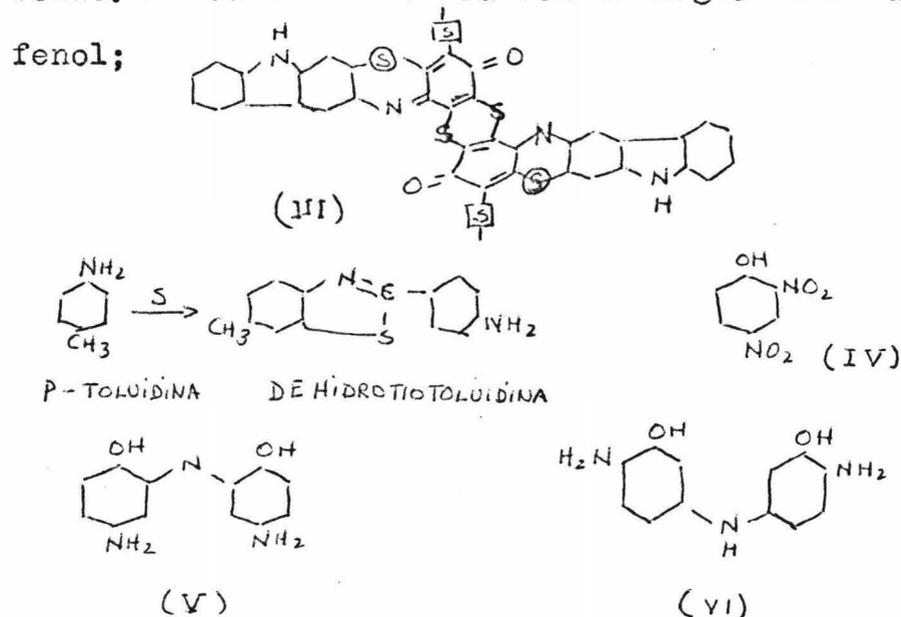
El colorante actualmente más importante sulfurado es el azul hidrón, entre los colores azules y el cual compite con - en indigo, resulta que no es estrictamente hablando un colorante de azufre, ya que se mete en tina con hidrosulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, en lugar de sulfuro de sodio. Su probable constitución es la de una tiazina sustituida con grupos de disulfuro, iniciando con dos moles del indofenol obtenido del carbazol $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4$ y p-nitrosfenol, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{O}$, la adición del azufre para la formación de los anillos de tiazina y los grupos de disulfuro se ve en (III). El N-etilcarbazol en lugar del carbazol, como material de partida, produce más verdes del azul hidrón.

De manera que puede afirmarse con razonable certeza, por los casos mencionados, que todos los colorantes de azufre derivados de indofenoles, indaminas o difenilaminas contienen anillos de tiazina formados por la incorporación de azufre en posición orto con el nitrógeno. En otros colorantes de azufre derivados de las alquilarilenodiaminas, como los colorantes pardo, amarillo y anaranjado derivados de tolueno-2,4-diamina la formación del grupo tiazol por interacción con el azufre es el origen de un cromóforo importante. La formación del grupo tiazol tiene su mejor ejemplo en la reacción de ~~l~~p-toluidina con el azufre para producir la dehidrotio-p-toluidina entre otros grupos de productos

La mayoría de los pardos, pardos rojizos, burdeos, amarillos y anaranjados de azufre contienen el grupo tiazol característico. Cuando se tiene un grupo metilo en los reactivos de

inicio de la reacción en estos colorantes es necesaria la formación de ese grupo y se podía afirmar que esos colorantes -- tendrán la formación además del grupo tiazina.

Diversos colorantes sulfurados no se forman directamente de la sustancia empleada en la fusión, sino de un nuevo intermediario cuya formación es propiciada por el polisulfuro de sodio. El caso se ilustra con el negro sulfurado de dinitro-- fenol;



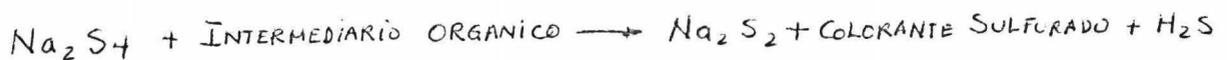
la materia original es el 2,4-dinitrofenol (IV); pero el verdadero intermediario para el colorante es la diamino-dihidroxi-difenilamina (V ó VI) formada del dinitrofenol por la acción del polisulfuro de sodio en agua o en alcohol etílico y acompañada por desprendimiento de amoníaco. Si se emplea como medio el alcohol n-butílico (1-butanol), solamente se reducen los grupos o-nitro, no se desprende amoníaco y no se forma nada del negro de azufre. Estos hechos tenderían a sostener la fórmula (VI) para el intermediario difenilamina que produce el negro de azufre. Por tanto, existe bastante inseguridad acerca del verdadero producto intermediario que forma el negro al azufre. Aún cuando se conoce que aproximadamente 0.5 mol de amoníaco y 1 mol de ácido sulfhídrico se desprende durante la fusión y que el colorante recibe 1.5 mol de azufre por mol de

dinitrofenol, la fórmula de este colorante negro sigue siendo motivo de mucha especulación. Pero generalmente se está de acuerdo en que un átomo de azufre forma estructura de tiazina con el grupo amino secundario de la difenilamina y que el color entraña la formación de varias moléculas conectadas por cadenas de azufre.

Formas de Manufactura de los Colorantes al Azufre.- La elaboración de estos colorantes tiene más de arte que de ciencia, y la introducción del azufre en un intermediario orgánico y la separación del exceso de azufre requieren habilidad y experiencia más allá de lo que se puede desprender de los procesos de elaboración.

Se da el nombre de sulfuración o tianación a la introducción del azufre en un intermediario químico para la manufactura de un colorante al azufre y la operación técnica se llama fusión. Los agentes prácticos de la sulfuración son el azufre y el polisulfuro de sodio.; el intermediario, debe de ser soluble en cualquiera de estos dos agentes o soluble con el agente en un disolvente común. Cuando se emplea el azufre como medio de fusión, se emplea como disolvente para el intermediario; pero en ciertos casos en que el intermedio es insoluble en azufre se emplea la p-fenilendiamina, la p-nitroanilina como activador. El azufre se funde y la acción se conoce como cochura o cocción: se efectúa en estado seco y de 200 a 300°C. La fusión con polisulfuro de sodio se hace de igual forma a altas temperaturas, aunque el procedimiento no se haga en seco, puesto que el polisulfuro de sodio retiene algo de agua, aún cuando se tengan presentes temperaturas elevadas. Hay casos de colorantes en los cuales se hacen por cocción con azufre y después con polisulfuro de sodio.

La sulfuración más usada es la fusión de reflujo con -- polisulfuro de sodio, usando agua, alcohol etílico o l-buta-- nol como disolvente, que resultan adecuados para los coloran-- tes que necesitan baja temperatura o alta temperatura; la tem-- peratura usada cuando se emplea polisulfuro de sodio resulta_ vital pues de esta depende la concentración de la solución de polisulfuro.



El grado de polisulfuro varía en los tipos de fusión y_ es desde Na_2S_4 , hasta Na_2S_8 . Las relaciones de azufre preferi_ das son Na_2S_4 y $\text{Na}_2\text{S}_{4,5}$ y las moles requeridas por mol de in_ termediario varían de 1.5-4.5 moles. Abajo del Na_2S_3 , hay po_ ca probabilidad de que una cantidad de azufre considerable de_ je de reaccionar con el intermediario orgánico.

La fusión completa, se efectua de 1.5 a 100 hrs., pudien_ do llegar a 150 hrs. Se puede acortar el tiempo de fusión em_ pleano un catalizador metálico, o una relación mayor de poli_ sulfuro y azufre, o bién una mayor temperatura, o bién el cam_ bio de medio acuoso a alcohólico, cuando la temperatura de la solución acuosa o mejor dicho la fusión acuosa requiera más _ tiempo.

No se puede predecir cual es el tipo de fusión que ha_ de emplearse ni si el medio será acuoso o alcohólico y se --- hace necesario determinarlo por ensayos, y para algunos ca--- sos concretos existen tablas con intermediarios y tipos de fu_ sión empleados en varios colorantes de azufre.

En todos los procesos de fusión hay desprendimiento de_ ácido sulfhídrico en los colorantes al sulfuro, ya que la reac_ ción es reversible, el gas debe de tener salida libre y fácil

En las fusiones con reflujo de cualquier tipo, se debe contar con condensadores de reflujo y de forma que el condensado no atrape el gas que escapa; algunos colorantes en especial los verdes que contienen indofenoles derivados de los ácidos fenil o-tolilaminosulfónicos y p-aminofenol, son fácilmente invertidos por el ácido sulfhídrico, de forma que si se cuenta con gran espacio libre sobre la materia de fusión, el proceso puede fracasar por elevada concentración de ácido sulfhídrico.

Es necesario que la sulfuración se lleve más allá de la cantidad teórica de azufre, pues siempre hay una cantidad de colorante que no toma la cantidad de azufre normal y ese colorante con sulfuración insuficiente es la causa principal de desvaído del matiz y al tener exceso de azufre y luego invirtiendo el procedimiento para separar el exceso de azufre se puede asegurar el matiz deseado.

Desulfuración.- Más importante que la introducción del azufre en la molécula del colorante, es el paso subsiguiente - el de separación del exceso de azufre (desulfuración). Es importante, puesto que no únicamente se logra la separación sino también depende el dominio de matiz y brillantez de color. Hay casos de fabricantes que aspiran a obtener buena calidad del colorante sin desulfuración pero no se logra la finalidad pues el paso de la corriente de azufre se puede controlar mejor en el momento de la separación del azufre, que en el momento de la introducción del mismo.

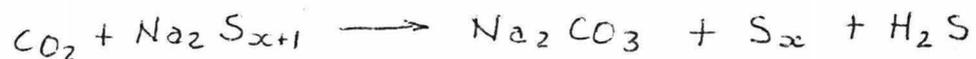
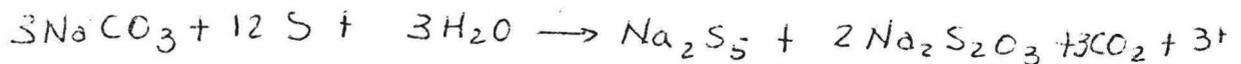
Los métodos más comunes para la desulfuración son los siguientes:

Control de secado.- se logra regulando la cantidad de aire circulante y la temperatura. Si al efectuar la operación no se logra el grado necesario de extracción de azufre, se hace nueva pasta del colorante con agua y se repite la deseca-

ción.

Insuflación de aire en el colorante.- Se hace en una suspensión acuosa a varias temperaturas, con o sin la adición de hidróxido de sodio, carbonato de sodio o sulfuro de sodio, y quizá con la adición de hierro, cobre y manganeso.

Adición de una Pequeña Cantidad de Carbonato de Sodio.- Se agrega esta sal alcalina a la mezcla acuosa de polisulfuro de sodio en reflujo; y aunque no se considera como una desulfuración, actúa como un retardador de la sulfuración y produce un matiz correspondiente a un grado inferior de sulfuración. Este efecto se explica por la reacción del carbonato de sodio con el azufre para desprender ácido sulfhídrico, aumentando la acción reversible de masa del ácido desprendido normalmente por el proceso de fusión. El resultado en matices es la obtención de negros más rojizos mates con el dinitrofenol.



Tratamiento con Sulfito de Sodio.- En suspensión acuosa del colorante de azufre a 70°C aproximadamente, una mol de sulfito de sodio puede separar una mol de azufre libre o débilmente unido bajo la formación de tiosulfato de sodio.

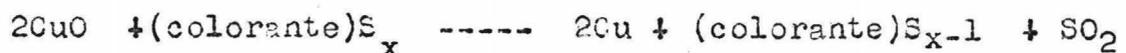
Fusión del Colorante con Sulfuro de Sodio.- En este proceso de secado, el sulfuro de sodio y el azufre se combinan para formar el bisulfuro, que por acción del aire

se convierte en tiosulfato de sodio, actuando el colorantes - como portador de oxígeno. Hay casos en los cuales el trata- miento con sulfuro de sodio, en estado seco, protege al colo- rante de mayor desulfurización y oxidación, con lo cual resul- tan matices más verdes, con un aumento hasta del 15% de poten- cia tintórea.

ACCION DE LOS METALES.

La influencia de los metales en las fusiones de coloran- tes al azufre es la de variar el matiz y el rendimiento de -- los colorantes obtenidos. Se favorece con los metales un nú- mero reducido de colorantes y los metales empleados para la - sulfuración o desulfuración son sólo el cobre, manganeso y el hierro; debiendo de considerarse que si el hierro resulta ad- verso o si se emplea cobre como catalizador, se debe usar re- cipientes de plomo o con forro interior de ladrillo, según re- sulten conveniente.

Metales polivalentes aceleran la incorporación de azu- fre en los intermediarios o la del oxígeno en los procesos de sulfuración o desulfuración y se explica por el mecanismo de - captación de oxígeno.



Los colorantes al azufre tienen gran afinidad por el oxi geno, ya sea en la manufactura o en el almacenaje; por ello -

todos los pasos de fabricación en que el colorante ya formado completamente o incompletamente esté en forma sólida, se deben vigilar rigurosamente la temperatura, pues se puede ocasionar incendio; el calor a causa del desprendimiento de ácido sulfhídrico debe de contar con fácil salida al exterior -- las cargas calientes de colorantes al azufre no deben de quedar expuestas al aire sin dilución de la superficie con vapor de agua o gas inerte. Los aparatos empleados para la cocción de azufre deben contar con entrada de vapor y gas inerte.

Los colorantes de azufre son estables cuando se almacenan herméticamente, pero existen otros que con almacenamientos sufren pérdida de color; lo cual se cree ocasionado por la producción de anhídrido sulfuroso y sulfúrico, que contribuyen a la destrucción del colorante.

La importancia de los colorantes al azufre se puede ver simplemente en los datos reportados por la Comisión de Tarifas de los Estados Unidos, en su sección Productos Químicos Orgánicos Sintéticos, Producción y Ventas, para el año de 1951, fue de 6 349 000 para un total de ventas de todos los demás colorantes de 167 526 000 de dólares.

C A P I T U L O 6.

NEGRO AL SULFURO O NEGRO CATIGENO GX.

ANTECEDENTES, MATERIAS PRIMAS, PREPARACION Y

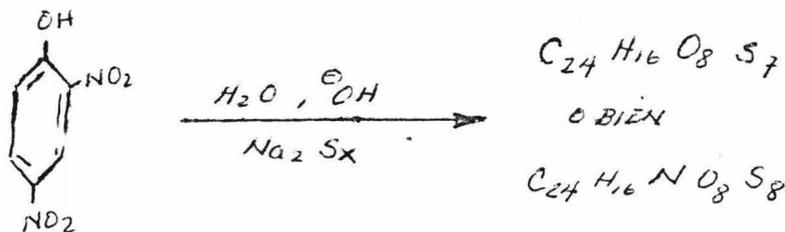
OTROS.

Este colorante es uno de los más antiguos en su elaboración, puesto que sus descubridores lo prepararon en 1896; Vidal, Priebis y Kaltwasser en 1899. Estos últimos son los creadores del método condensado.

La preparación del colorante se logra a partir del 2,4 dinitrofenol o bien de sus sales de sodio. Estas sales de sodio, se pueden preparar in situ por la hidrólisis alcalina del 1--cloro 2,4 dinitrobenceno con polisulfuro de sodio bajo reflujo a una temperatura de 110 a 120°C durante un lapso de tiempo de 48 a 72 horas; o bien si se desea acortar el tiempo de la reacción, ésta se hace bajo presión y se debe de calentar entre el rango de 130 a 140°C. Entonces diluir la fusión y posteriormente completar la precipitación de el colorante. Para lograr la precipitación total del colorante es necesario emplear ácido mineral o bien emplear oxidación de aire.

Es necesario tener una cantidad adecuada de polisulfuro en la fusión. Ya que si hay un exceso de polisulfuro en la reacción se obtendrá una mayor cantidad de colorante disuelto al final del proceso.

La reacción representativa del proceso se puede dar como:



La ecuación empírica fue obtenida por Vetter y la supone como la representan las fórmulas sintéticas.

A continuación se dan algunas de las propiedades del N.S. Muy soluble en sulfuro de sodio, dando una coloración negra grisácea.

Insoluble en alcohol.

En solución de sulfuro de sodio y en presencia de hidróxido

de sodio, da una coloración azul.

En solución de sulfuro de sodio en presencia de ácido --- clorhídrico, se obtiene un precipitado negro verdoso.

En solución de sulfuro de sodio en presencia de ácido -- sulfúrico; en frío da coloración azulverdosa opaca. Calentando ésta mezcla, se obtiene una coloración azul negra. _

Y cuando la mezcla se prepara con ácido sulfúrico fumante y en caliente se obtiene una coloración azul.

En solución de ácido sulfúrico diluido da un precipitado de color negro verdoso.

C A P I T U L O 7

DISEÑO DE AUTOCLAVES PARA LA FABRICACION DEL NEGRO
AL SULFURO.



QUIMICA

7.1.- GENERALIDADES SOBRE DISEÑO.

Las autoclaves o recipientes a presión son usados principalmente en reacciones donde se excede el punto de ebullición del producto o bien el de uno de los reactivos; o bien ya sea que los gases resulten básicos para la reacción.

Generalmente se agitan de forma horizontal o vertical y no la necesitan si ~~la~~ reacciones homogénea.

La forma de los recipientes a presión es cilíndrica, huecos sobre los cuales la cubierta se fija por pernos y tuercas. Hay autoclaves fundidas, remachadas o soldadas; o bien una combinación de las tres formas y que para trabajar a altas presiones el espesor de la pared rebasa los 40 mm.

El punto débil de las autoclaves resultan ser los pernos por lo cual se fabrican del mejor material. Las cubiertas están fundidas para contar estoperos y prensa estopos através de los cuales opera la flecha del agitador; además cuenta con dos manómetros y dos termómetros así como dos válvulas de descarga. El anillo de empaque con que cuenta la tapa es de 20 a 50 mm de ancho y de 1 a 6 mm de espesor. El empaque puede ser de cobre, plomo, plomo fundido y papel de asbesto.

En ocasiones se pone una chapa para proteger a el metal de la corrosión aún cuando va en demérito de la transmisión de calor y por lo cual se desecha. Cuando conviene usarse esta protección se usa el plomo o el estaño y las bajas de transmisión de calor se pueden evitar además de dos formas; reduciendo los espacios llenos de aire y la otra forma impelir las incrustaciones salinas.

y para evitar escapes de gases, es recomendado usar baños para

colocar las autoclaves.

Debe de evitarse que las autoclaves trabajen con fugas y también se recomienda, no llenar totalmente de líquido los recipientes, para evitar que soporten sobre presiones internas al ocurrir cambios de fase en su interior. Hay casos en los que es necesario reforzar las paredes del recipiente con varillas espaciadas a 30 cms y sujetas por placas de 25 x 25 cms. Además se recomienda colocar a la autoclave o a su baño en un anillo con hendidura. Por vía de seguridad no es recomendable la intercomunicación de autoclaves grandes. Para evitar pérdidas de calor es conveniente el aislarlas. Para su más rápido enfriamiento hay que extraer parte del contenido condensado. En los casos de autoclaves con baños se tienen algunos puntos que observarse cuando están trabajando correctamente; la diferencia de temperaturas entre el baño y la autoclave no debe exceder los 30°C así como la presión de una chaqueta la interna de la autoclave no debe resultar considerable. Como registro de operaciones y base de comparación entre ellas, es conveniente el control de las operaciones.

Reglas Generales Sobre El Uso De Los Recipientes Presurizados.

1.- Los empaques deben estar limpios. 2.- Las tuercas se ajustan por pares opuestos y en círculo 3.- Si la mezcla de reacción es neutra y no forma amoniaco sobre calentado se puede usar un tubo de bronce para el manómetro. Si los vapores generados atacan al bronce o al cobre, se debe usar manómetro con tubo de acero inoxidable. 4.- A veces se usa chaqueta y la soldadura entre ambos, se debe cambiar cada vez que sea necesario y sólo en casos especiales se omite. 5.- La temperatura del baño de aceite o metálico y la temperatura interna no debe de exceder

der los 25°C. 6.- La autoclave se debe de proteger de corrientes de aire, para aislarse y en ocasiones se escuda. 7.- Las reacciones deben de interrumpirse por grietas en las autoclaves; otras partes se pueden ajustar estando en operación, como son tuercas y estoperos. 8.- La autoclave será abierta sólo después de que las válvulas han sido abiertas y ya que los manómetros no indiquen presión residual. 9.- El baño de aceite o la autoclave misma, no se deben de llenar totalmente, pues al expandirse los líquidos corren el riesgo de fracturarla. 10.- La inspección oficial así como las condiciones de operación se deben de imprimir en la autoclave. 11.- Las autoclaves industriales deben de estar completamente limpias y contar con manguera de aire antes de la inspección. 12.- La mampostería reforzada se prepara con anterioridad y se termina totalmente al ensamblarse la autoclave; es decir cuando se coloca la autoclave en ella.

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN PARA COLORANTES QUÍMICOS.

A causa de la acción química corrosiva de los reactivos en la industria de los colorantes, se deben de hacer cuidadosas consideraciones para escoger el material de construcción; sin embargo la experiencia química nos restringe dichos materiales.

Todos los materiales de construcción para las autoclaves caen dentro de dos grupos; a).- Inorgánicos incluyendo metales y no metales y b).- Orgánicos incluyendo los materiales sintéticos y naturales.

METALES.

El material más importante de construcción en la industria

de los colorantes es el hierro que se usa en todos los tipos y formas. El hierro fundido se usa para sulfonaciones y nitraciones, así como para evaporaciones, mecanismos de agitación, autoclaves y todos los aparatos que se encuentren en contacto con líquidos neutros o alcalinos. Por su mayor dureza, por su costo y facilidad de trabajar se usa el material fundido y solo es restringido por su baja resistencia al esfuerzo de tensión.

Las propiedades del hierro fundido lo da su composición química. El hierro gris, se usa como metal resistente a los ácidos pues soporta hasta sulfurico de un 75% y con mezcla sulfonítrica, lo cual lo hace pasivo a la acción de los ácidos -- tanto como los razonablemente diluidos. Las pruebas nos diran si el hierro fundido sirve para el proceso que lo deseamos emplear; los recipientes de hierro fundido se deben limpiar despues de cada operación y neutralizar con solución de sosa caliente, secándose a continuación.

Cuando se tienen baños de madera se deben de dejar siempre con agua para evitar la contracción de la madera y en medio fuertemente alcalino para evitar la putrefacción.

Otras partes que se fabrican de hierro fundido son soportes para agitadores de tinas, soportes de filtro prensa, autoclaves con presión de trabajo arriba de las 40 atmosferas y cuando la corrosión es considerable se aumenta del 1 al 3%.

Existen una amplia gamma de características de diversas aleaciones de hierro según su uso y lugar de trabajo.

El cobre fue ampliamente usado y aún en la actualidad es así mismo usado y de múltiples usos como cesto de centrifuga, ductos de alimentación, platos de secado; pero cuenta con el inconveniente que es atacado por la mezcla aire-amoníaco.

El estaño rara vez se usa como tal pero lo es ampliamente

como aleación y en baños de metal estaño plomo, así como para recubrir equipo de hierro y cobre.

El aluminio por otra parte ha recibido una incesante atención a causa de su gran resistencia al ácido nítrico diluido o concentrado, por ello se usa para líneas de alimentación de ácido nítrico o recipientes de nitración, pero es corroído fácilmente por la presencia de aire.

El níquel es poco usado, excepto en aleaciones especiales.

El plomo es el más importante de los metales no-ferrosos para este uso y resulta poco menos que indispensable. Se encuentra en piezas de filtro prensa, en líneas que conducen ácidos o alcalinos. Cuando se usa como recubrimiento, y para evitar que se amolle y agriete, no se recomienda la aplicación directa sino con una capa inferior con la cual el plomo se mezcle. Estos recipientes son muy importantes en la industria de los colorantes, por cubrir eficientemente los poros en los metales.

NO METÁLICOS.

Los materiales no metálicos más importantes en la construcción de recipientes son el cemento y productos rocosos huecos.

Las rocas huecas resultan de buena resistencia a los ácidos. En ocasiones para asegurarse, se usa recubrimiento de plomo que aún cuando se hagan de la forma más cuidadosa requieren de una gran erogación por mantenimiento. Cuando se requiere equipo por periodos grandes de tiempo en operación, solamente estos recipientes resultan adecuados.

Los líquidos calientes resultan nocivos ya que pueden provocar grietas; siendo necesario una lubricación adecuada para

evitar que se hiele. Los recipientes hechos de estos materiales tienen una capacidad superior a los 5000 lts y resultan muy -- sensibles a pequeños cambios de temperatura. Se pueden hacer -- resistentes a los ácidos a los recipientes de hierro con una capa de cemento mortero o ladrillos contra ácido o bién un vidrio -- do. Este procedimiento de protección de recipientes requieren mucho esmero para hacerlos; pero dan resistencia sobre ácido sulfúrico caliente hasta de un 80% y se pueden usar en vacío -- o bajo presión. Hay ocasiones en las que se recubre con doble capa de protección pero en general no se obtiene mayor resistencia y si un mayor costo.

Los líquidos alcalinos y neutros se pueden guardar en de -- positos de concreto reforzados con hierro, pero se debe de -- calcular cuidadosamente el refuerzo a cause del gran esfuer -- zo que se crea cuando el deposito se calienta. Las tinas de -- concreto se usan en la industria de los colorantes pero se -- aconseja recubriarlos con tejas anti ácidas pues el concreto re -- sulta muy débil a la corrosión de los ácidos; existen algunos casos en los cuales, los recipientes de concreto con agitación -- presentan especiales ventajas.

El vidrio tiene sólo limitada aplicación, pero hay mu -- chos casos en los que se usa y resulta indispensable; como re -- sulta en el caso de las reacciones de cloración a elevadas -- temperaturas y en las cuales se tiene que agitar con varillas de vidrio, ya que el hierro o la madera es atacada.

El cuarzo fundido tiene uso escaso.

La porcelana se usa en el laboratorio y para usos domés -- ticos, pero su fragilidad la hace poco práctica.

El esmaltado es una forma especial de vidrio y se usa -- particularmente para recubrir hierro fundido. El proceso de --

un esmaltado anti ácido es difícil y se hace por doble recubrimiento. Usado sobre el equipo manufacturado, basta un defecto en un punto para que el recubrimiento tenga que ser removido y también se requiere extremo cuidado en su uso. Los recipientes con agitador metálico nunca se esmaltan y es necesario que el agitador sea de madera.

MATERIALES DE ORIGEN ORGANICO.

La madera tiene el primer lugar como el material más usado de todos los materiales naturales; se usa para tinajas, equipo de agitación. Resulta además de gran resistencia química puesto que la superficie atacada se convierte en una capa protectora del interior. De las de mayor uso se encuentra que son el pino y aún cuando de mayor costo el roble; el abedul no se recomienda por su tendencia a rajarse.

Se pueden hacer tinajas superiores a los 20 000 litros y raramente se encuentran sobre un armazón, pues usualmente se encuentran sobre el piso; se apuntalan dichos recipientes por anillos de hierro y pueden soportar de 2 a 3 atmósferas de presión. Si en las tinajas se calienta a ebullición se hace necesario una chimenea que cuente tubos de vapor o aire que ocasionen fuertes corrientes.

El cuero se usa para cinturones de transmisión para bombas sobre calderas de presión y otros propósitos.

El caucho es el material orgánico más sobresaliente en uso para construcción de diferentes propósitos como tubos, recubrimientos o cestas de centrifugas.

Hay otros materiales orgánicos como el algodón, lana, pelo de camello y demás materiales que se usan para camisas de filtro prensa.

El diseño es la consecuencia de una serie de criterios que con el fin de economizar tiempo y dinero, es necesario realizar. Se necesita conocer la opinión del Ingeniero de planta, el Ingeniero de proceso, del Ingeniero mecánico, lo mismo que del personal que opera el equipo, para que expongan sus puntos de vista, coordinar los criterios e iniciar el diseño.

Una vez recopilada la información de todas las fuentes que intervienen en un proceso, el Ingeniero de Diseño, cuenta con bases sólidas para elaborar un anteproyecto, sobre el cual serán efectuadas las modificaciones pertinentes, atendiendo las recomendaciones de todo el personal digno de confianza que intervenga en el proceso para el cual se va a realizar un diseño y posteriormente, ordenar su construcción.

El diseño de las autoclaves y recipientes que trabajan sometidos a presión, se hacen tomando como base a los códigos que para su construcción existen. Pero, un valor muy reducido tendrían las sugerencias de los códigos, si no se cuenta con experiencia en la construcción de equipo, pues si no se avala un diseño por la experiencia, los resultados pueden resultar catastróficos.

El código en el cual se basan los diseños del presente -- trabajo, tienen como pieza maestra el código del API-ASME (Instituto Americano del Petróleo-Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos), y puesto que los códigos que cuentan con mayor aceptación son: el ASME y el API-ASME, que cuentan con fundamentos análogos, resulta indistinto usar cualquiera de ellos.

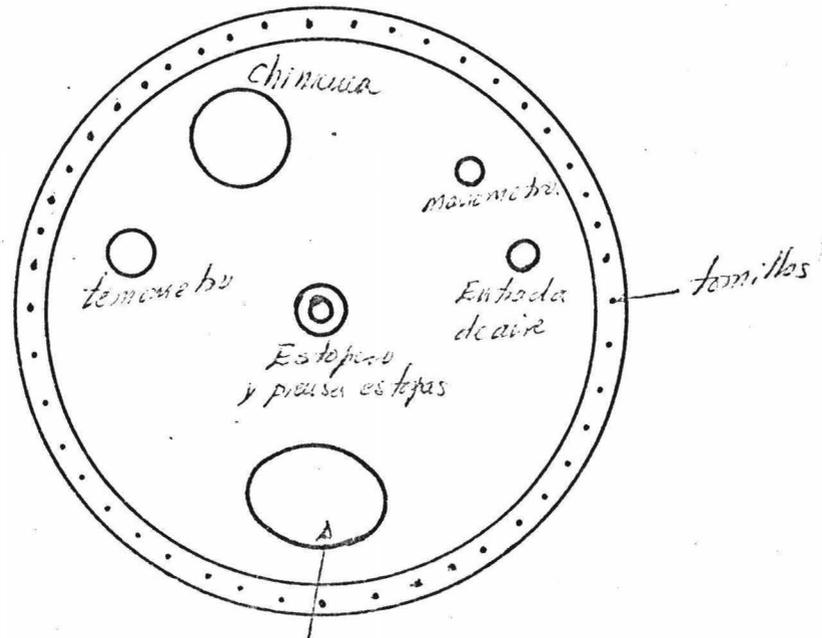
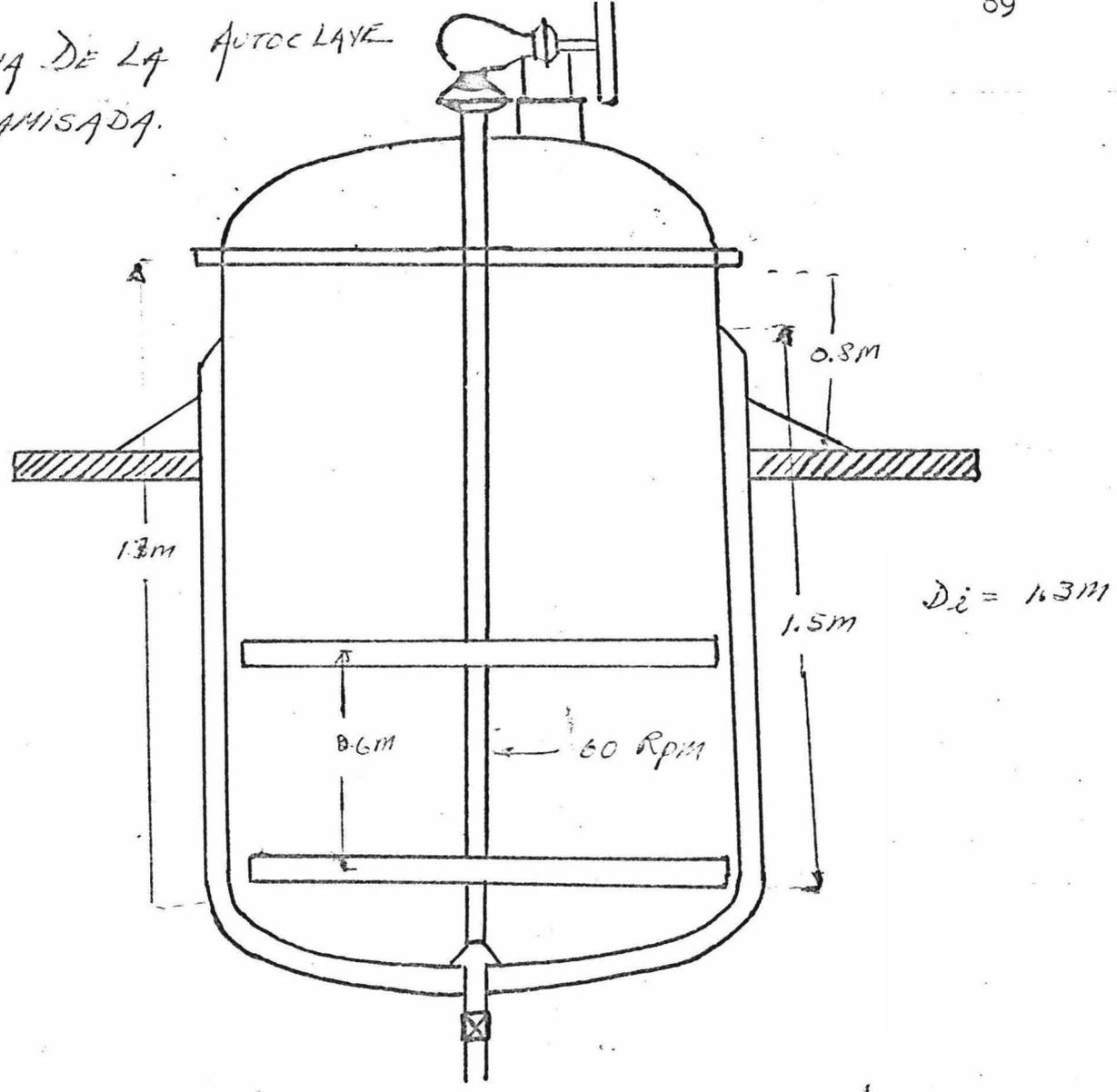
En los cálculos que aquí se realizaron, previó el criterio de las autoclaves se diseñarían de principio a fin, realizando todo el trabajo. La autoclave existe, sólo se utilizó para determi

nar el coeficiente total de transferencia de calor.

NOMENCLATURA EMPLEADA PARA EL DISEÑO DE LAS AUTOCLAVES.

- A, A_u , area total de transferencia de calor y area por unidad de longitud, pies cuadrados.
- C, , corrosión en placas y tubos, pulgadas. Valores recomendados por (7).
- C_p , capacidad calorífica del agua, Btu/lb(°F), del (8)
- D_c, D_e, D_k, D_t , diametro de serpentín, pies; diametro externo para calculo de recipientes sometidos a presión externa, pulgadas; diametro de recipiente en los cálculos de transmisión de calor, pies; diametro de tubo usado en el tubo para el serpentín.
- E, E', eficiencia de doble costura de soldadura sin radiografiar adimensional, de los valores dados en (7); factor para cálculos de recipientes sometidos a presión externa, psi, valores dados en la gráfica # 2.
- h_c, h_d, h_j, h_v , coeficientes individuales de la helice del serpentín, de la camisa, del vapor, y de obstrucción, Btu/h(pies cuad.)°F
- j, factor adimensional de transferencia de calor.
- k, conductividad térmica, Btu/h(pies cuadrados)
- L, L', L'', longitudes interior de la corona del cabezal toriesférico; entre cabezales, pulgadas; y longitud de paleta de agitador, pies.
- N, N', N_v , número de revoluciones por hora en las autoclaves con camisa y con serpentín, número de vueltas del serpentín.
- p_i, p_v , presión interna y de vapor, psi.
- Q, calor transferido, Btu/h.
- r, radio de coyuntura para cabezales toriesféricos, pulgadas. siguiendo las recomendaciones del (3).
- R_c, R_d, R_e, R_i , radio de corona para cabezales toriesféricos, pulgadas; factor de obstrucción h(pies cuadrados)°F/Btu, número de Reynolds modificado adimensional, radio interno en el cálculo de recipientes sometidos a presión interna.
- S, S', S_v , esfuerzo máximo en placas de hierro, tubos de hierro, esfuerzo máximo al pandeo del hierro según (1), psi.
- t, t_p, t_m, T , espesor de placa, de diseño de tubo, mínimo en tuberías, en pulgada; temperatura grados Fahrenheit.
- U_c, U_p , coeficiente total de transferencia de calor, limpio, de diseño Btu/ h(pie cuadrado)°F.
- W, factor de diseño en cabezales toriesféricos, de acuerdo al radio de corona y el radio de coyuntura, y con valores dados en la tabla 1.
- X, Y, parametros para el cálculo de espesores de placas de recipientes sometidos a presión externa y dados según la gráfica #3.
- y, factor para tolerancia de la pared de tubo según el material tabulado en (9).
- Δt , incremento de temperatura, °F.
- μ, μ_c, μ_j , viscosidad, media del líquido, de junto al serpentín, y de junto a la camisa, lb/pie(h).
- π , número pi, adimensional.
- ρ , densidad lb/pie cúbico.

DIAGRAMA DE LA AUTOCLAVE ENCAMISADA.



ENTRADA DE ALIMENTACIÓN Y SERV.
con tapa de tortuga.

AUTOCLAVE ENCAMISADA.

Iniciaremos por calcular el espesor de placa requerido para un recipiente cilíndrico que soporta presión interna, a partir de las siguientes consideraciones:

Para el diseño, se escoge la forma cilíndrica para la autoclave, por resultar una de las formas que mejor soportan todo tipo de esfuerzos, además por su facilidad de fabricación, por la facilidad de mantenimiento, resulta también recomendable la forma cilíndrica, pues en caso de reparación, bastaría quitar la tapa superior (pues el cilindro se colocaría en forma vertical), y poder maniobrar en su interior.

Los factores que determinarán las fatigas que soportarán las autoclaves que se van a diseñar, son: tamaño de las cargas de las autoclaves, pues ello nos condicionará el volumen; el diámetro y la altura de las autoclaves, y el peso de líquido con que se carga la autoclave, ya que se trata de una solución el material con que se cargan las autoclaves.

Dadas las dimensiones de la autoclave y las condiciones de reacción, las fatigas significativas en nuestro diseño, son las debidas a: la presión hidrostática del líquido reaccionante, la presión que ocasiona el líquido reaccionante al cambiar de fase y un veinte por ciento más de la suma de las presiones anteriores, recomendable como un primer intento de obtener el espesor de placa. La presión interna tiene entonces un valor de: presión hidrostática 0.475 kg/cm^2 , para la presión manométrica, el valor es de 3.0 kg/cm^2 , más el veinte por ciento de la suma de las dos presiones que resulta de valor de 0.695 kg/cm^2 ; dando un valor aproximado para la presión interna de 47 psi.

El material adecuado para el diseño de las autoclaves resul

tó ser el hierro en forma de placas.

Se tomó un valor de corrosión de 0.125 pulgadas por no haber datos preciso tabulados, cuando esto ocurre, y además las condiciones de corrosión no son muy drásticas, el (7)^o, recomienda el valor anterior. En el mismo (7)^o; recomienda un valor de 0.8 de la tabla 12-1, para la eficiencia de doble costura de soldadura sin radiografiado.

La fórmula empleada en el cálculo del espesor de placa, - corresponde a la (1) de la sección W-305 del (1)^o:

$$t = \frac{P_i R_i}{SE - 0.6 P_i} + C$$

Los valores de las variables son:

$$R_i = 25.6 \text{ pulgadas.} \quad E = 0.8.$$

$$S = 11000 \text{ psi.} \quad p_i = 47 \text{ psi.}$$

$$C = 0.125 \text{ pulgadas.} \quad T = 300^\circ\text{F.}$$

Sustituyendo y efectuando operaciones

$$t = \frac{47.0 \text{ psi} (25.6) \text{ pulgadas}}{11000 \text{ psi} (0.8) - 0.6 (47 \text{ psi})} + 0.125 \text{ pulgadas}$$

$$t = 0.137 \text{ pulgadas} + 0.125 \text{ pulgadas} = 0.262 \text{ pulgadas.}$$

CALCULOS Y CONSIDERACIONES HECHAS EN EL DISEÑO DEL CABEZAL TORIESFERICO.

Para tapar un recipiente, es necesario determinar el espesor y forma de mencionadas tapas.

Consideraremos tapas de forma toriesférica, por ser la forma que trabaja con bastante seguridad y que sólo se ve superada por la forma cónica, ya que la reacción de producción del NS, suele "dispararse".

Para diseñar el cabezal, resulta conveniente hacer una selección adecuada de el radio de corona (L), y el radio de coyuntura (r), para que al forjar el cabezal, no se debilite en exce

so la placa de hierro. Con los valores de los radios de corona y coyuntura escogidos, haciendo la razón L/r y con la ayuda de la tabla 1, de nuestro apéndice se obtiene un valor W .

Los valores de la corrosión (C), y de la eficiencia de soldadura (E), son los mismos considerados para el espesor de placa de la membrana cilíndrica. La ecuación empleada para determinar el espesor de placa para el cabezal es:

$$t = \frac{p_i L W}{2SE - 0.2 p_i} + C$$

Los valores de las variables son:

$L = 47$ pulgadas.

$T = 300^\circ\text{F}$

$r = 3$ pulgadas.

$p_i = 47$ psi.

$W = 1.738$ (de la tabla 1). $C = 0.125$ pulgadas.

$S = 11000$ psi.

$E = 0.8$.

Sustituyendo valores y efectuando operaciones tenemos:

$$t = \frac{47 \text{ psi} (47 \text{ pulgadas}) (1.738)}{2(11000 \text{ psi})(0.8) - (0.2) 47 \text{ psi}} + 0.125 \text{ pulgadas}$$

$$t = 0.218 \text{ pulgadas} + 0.125 \text{ pulgadas} = 0.343 \text{ pulgadas}$$

RECIPIENTE SOMETIDO A PRESION EXTERNA.

En el caso de la autoclave encamisada, es necesario el cálculo del espesor de placa de un recipiente que soporta presión externa, ya que en los calentamientos de líquidos contenidos en la autoclave, se necesita inyectar vapor saturado en el espacio vacío que se encuentra entre la camisa y la autoclave, soportando ésta una presión externa. Presión que resulta del orden de los 3.0 kg/cm^2 (33.66 psi), y ella es la presión de abertura de la válvula de alivio de la camisa; a este valor se le adiciona un veinte por ciento (0.6 kg/cm^2 ó 6.732 psi) para obtener un primer espesor de placa.

De la gráfica 2 de nuestro apéndice, se obtuvo el valor de

El material adecuado para el diseño de las autoclaves resultó ser el hierro en forma de placas, porque el material no facilita tanto la formación de sulfuros como es el caso del bronce; otro punto que lo favorece, es el bajo costo del hierro.

Como valor de la corrosión se tomó 0.125 pulgadas como lo recomienda el (7)°, en casos en los que el valor de la corrosión no es un valor conocido y además, las condiciones corrosivas no sean demasiado drásticas. Del mismo (7)°, se tomó el valor de la eficiencia de doble costura de soldadura sin radiografiar como 0.8 de la tabla 12-1.

El valor del esfuerzo máximo al pandeo (S_y), se tomó del (1), para el hierro que trabaja a una temperatura máxima de 300°F, para variaciones de S_y , ver gráfica 1 del apéndice.

La relación óptima de L'/D para la fabricación del NS, se obtuvo de forma experimental.

Los valores de la corrosión y de esfuerzo máximo permitido a la tensión característico de las láminas de hierro, son los mismos valores que se han empleado.

Usando las ecuaciones (1) y (2), de la sección EW-308 del (3)°, con los valores obtenidos de ellas y por uso de la gráfica 3 del apéndice, podemos determinar el espesor de placa. Las ecuaciones son:

$$X = \frac{29 \times 10^6}{E} \times \frac{S_y}{27500} \times \frac{L'}{D_e}$$

$$Y = \frac{27500}{S_y} \times P_v$$

Los valores de las variables son:

$R_e = 26.1$ pulgadas.	$E' = 28.3 \times 10^6$	$L' = 72.56$ pulgs.
$S = 11\ 000$ psi.	$C = 0.125$ pulgadas.	
$S_y = 24\ 000$ psi	$L'/D_e = 1.39$	
$T = 300^\circ\text{F}$.	$p_v = 40.4$ psi.	

Sustituyendo en las ecuaciones y realizando operaciones:

$$X = \frac{29 \times 10^6}{28.3 \times 10^4 \text{ psi}} \left(\frac{24000 \text{ psi}}{27500} \right) \left(\frac{72.56 \text{ pulgadas}}{52.2 \text{ pulgadas}} \right) = 1.243$$

$$Y = \frac{27500}{24000 \text{ psi}} (40.4 \text{ psi}) = 46.3$$

Con los valores anteriores y usando la gráfica 3, obtenemos un valor para t-C/D igual a 0.0062, despejando el valor del espesor, tenemos:

$$\frac{t-c}{D_c} = 0.0062$$

$$t = D_c 0.0062 + c = 52.2 \text{ pulgadas} (0.0062) + 0.125 \text{ pulgadas} = 0.448$$

$$t = 0.448 \text{ pulgadas.}$$

CALCULO DEL ESPESOR DE PLACA PARA EL CABEZAL

SOMETIDO A PRESION EXTERNA.

Existe la necesidad de diseñar nuevamente el espesor de placa para este caso, una vez obtenido el espesor, se compara con el espesor que se obtuvo para la autoclave soportando presión interna y así obtener los espesores máximos necesarios.

La forma del cabezal será toriesférica, por ser la más conveniente para soportar los esfuerzos necesarios en la fabricación del NS.

El material de construcción adecuado para estar en contacto con el colorante por una cara y por la otra con vapor condensado, resulta el hierro, que por su forma cristalina impide la fácil formación de sulfuros, aunado a lo económico en su costo.

Valores como la corrosión, presión máxima de trabajo (40.4 psi), serán numericamente iguales a los utilizados en la determinación de el espesor de la membrana cilíndrica. Por iguales razonamientos los radios de corona y coyuntura, son los mismos que se usaron en el cabezal sometido a presión interna.

La ecuación empleada en la determinación del espesor de placa para cabezales toriesféricos trabajando a presión externa es la que se encuentra en la sección EW-311 del (3)°, y se expresa como:

$$t = 4R_c \sqrt{\frac{P_v}{E'}} + C$$

En la cual se tienen los valores de las variables como:

$$R_c = 47 \text{ pulgadas.} \quad p_v = 40.4 \text{ psi.}$$

$$E' = 28.3 \times 10^6 \text{ psi.} \quad C = 0.125 \text{ pulgadas.}$$

Sustituyendo en la ecuación y efectuando operaciones:

$$t = 4 (47) \text{ pulgadas} \sqrt{\frac{40.4 \text{ psi}}{28.3 \times 10^6 \text{ psi}}} + 0.125 \text{ pulgadas} = 0.350 \text{ pulgadas}$$

Comparando los valores obtenidos de los espesores de placa en el diseño de la autoclave encamisada, observamos que los valores máximos, resultan cuando la autoclave es sometida a presión externa; escogiendose ellos para construir la membrana cilíndrica y ambas tapas. Pero como un margen de seguridad se toma el espesor de diseño como 0.5 pulgadas.

CALCULO DE LA CAMISA DE LA AUTOCLAVE.

Para calcular el espesor de placa de la camisa de la autoclave, se usaran únicamente las normas de recipientes y de cabezales cilíndricos que operan sometidos a presión interna, cuyo valor es el de la presión de vapor necesaria para calentamientos de líquidos en el interior de la autoclave, correspondiéndole un valor de 40.4 psi (3.6 kg/cm²).

La forma seleccionada para la camisa es la cilíndrica, será construida con placas de hierro. El valor de la corrosión se tomará como 0.125 pulgadas. El valor de la eficiencia de la

doble costura de soldadura sin radiografiar es igual a 0.8. --

La ecuación empleada es:

$$t = \frac{p_v R_i}{SE - 0.6 p_v} + C$$

Donde las variables tienen como valores:

$$R_i = 28.1 \text{ pulgadas.} \quad T = 300^\circ\text{F.}$$

$$p_v = 40.4 \text{ psi.} \quad E = 0.8.$$

$$S = 11\,000 \text{ psi.} \quad C = 0.125 \text{ pulgadas.}$$

Sustituyendo los valores de las variables y efectuando operaciones, tenemos:

$$t = \frac{40.4 \text{ psi} (28.1 \text{ pulgadas})}{(11\,000 \text{ psi})(0.8) - 0.6(40.4 \text{ psi})} + 0.125 \text{ pulgadas.}$$

$$t = 0.267 \text{ pulgadas.}$$

CALCULO DEL ESPESOR DE PLACA DEL CABEZAL DE LA CAMISA.

El cabezal lo mismo que la membrana cilíndrica, trabaja sometido únicamente a presión interna, provocada por el vapor saturado, empleado para calentar líquidos en el interior de la autoclave.

La forma toriesférica de el cabezal, resulta la mejor para las condiciones de operación; el material adecuado para su construcción es el niero en forma de placas. La relación de radio de corona a radio de coyuntura se escoge según indicaciones del (3)° y buscando no debilitar demasiado la placa con un doblés excesivo. Los valores de la corrosión de 0.125 pulgadas, de efeciencia de la doble costura de soldadura sin radiografía do como 0,8 son idénticos a los ya usados y obtenidos de las mismas fuentes de información.

La ecuación usada para determinar el espesor de placa es la (2) de la sección W-311 del (3)°, expresada como sigue:

$$t = \frac{P_v L W}{2SE - 0.2 P_v} + C$$

Los valores de las variables son:

$$L = 49 \text{ pulgadas.} \quad T = 300^\circ\text{F.}$$

$$r = 3.127 \text{ pulgadas} \quad p_v = 40.4 \text{ psi.}$$

$$W = 1.738 \text{ de la tabla 1.} \quad C = 0.125 \text{ pulgadas.}$$

$$S = 11\,000 \text{ psi.} \quad E = 0.8.$$

Incluyendo los valores en la ecuación, y efectuando operaciones:

$$t = \frac{40.4 \text{ psi} (49 \text{ Pulgadas}) (1.738)}{2(11\,000 \text{ psi}) (0.8) - 0.2(40.4 \text{ psi})} + 0.125 \text{ pulgadas.}$$

$$t = 0.321 \text{ pulgadas.}$$

En esta ocasión, se toma el espesor de placa igual a 0.5 pulgadas, considerando que el sitio donde se colocará la autoclave, es una zona de considerable corrosividad, pues se encuentran presentes vapores de ácido sulfúrico y la camisa resulta la más expuesta.

DETERMINACION DEL COEFICIENTE TOTAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR EN LA AUTOCLAVE ENCAMISADA.

En la evaluación de la cantidad de calor necesario para la fabricación del NS, se pueden seguir diversos caminos, sin embargo, seguiremos las investigaciones de Cummings y West en su artículo publicado en la revista "Ingeniería Química Industrial", bajo el título de "Heat Transfer for Kettles With Jackets And Coils", de donde se obtienen los coeficientes individuales de transferencia de calor en recipientes agitados con serpentín y encamisados, para luego evaluar el coeficiente total.

En el artículo, para estudiar el fenómeno de transferencia

de calor se manejó un número de Reynolds modificado, definido por la relación $Re_j = NL''^2 \rho / \mu$. Donde el número de revoluciones por hora, es característico del proceso, debiéndose de determinar en forma experimental, ya que resulta tan importante como el tamaño de paleta, la presión de trabajo, etc., en las propiedades finales de nuestro producto terminado.

Todos los cálculos de transferencia de calor fueron hechos en idénticas condiciones de operación, y para poder comparar los resultados.

La ecuación para determinar el número Re_j es:

$$Re_j = \frac{NL''^2 \rho}{\mu}$$

Las variables tienen por valores:

$$L'' = 3.61, \text{ pie} \quad \rho = 62.5 \text{ lb/pie}^3, \text{ del agua a } 154^\circ\text{F.}$$

$$N = 3600 \text{ Rph.} \quad \mu = 1.06 \text{ lb/h(pie)} \text{ del agua a } 154^\circ\text{F.}$$

Sustituyendo en la ecuación los valores y efectuando operaciones, tenemos:

$$Re_j = \frac{3600 \text{ Rph} (3.61 \text{ pies})^2 62.5 \text{ lb/pie}^3}{1.06 \text{ lb}}$$

Con el valor de Re_j , y consultando la gráfica 4, obtenemos un valor de la constante $j = 6900$.

Este valor de j , se sustituirá en la correlación obtenida por Cummings y West en sus investigaciones, siendo esta:

$$j = \frac{h_j D_k}{k} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_j} \right)^{-0.14}$$

Para emplear la relación anterior, se hicieron las siguientes consideraciones: la conductividad térmica del hierro, se obtuvo para el valor de temperatura igual a 154°F obtenido del (8)°. El cociente (μ/μ_j) , se tomó como la unidad, por tratarse de agua y los valores de ambas densidades no difieren mucho.

Las variables tienen por valores:

$$\left(\frac{\mu}{\mu_j}\right)^{-0.14} = 1$$

$$j = 6900$$

$$C_p = 1.0 \text{ BTU/pic}^\circ\text{F}$$

El valor de C_p para el agua a 50°C

$$K = 32 \text{ BTU/h(pic}^2\text{)} \frac{^\circ\text{F}}{\text{pic}}$$

$$D_k = 4.26 \text{ pies}$$

$\mu = 1.06 \text{ lb/h(pic)}$ para el agua a 50°C .

Despejando de la correlación de datos el valor de h ;

$$h_j = j \left(\frac{C_p \mu}{K}\right)^{1/3} \left(\frac{K}{D_k}\right) \left(\frac{\mu}{\mu_j}\right)^{0.14}$$

Determinando el valor de cada factor tenemos:

$$\left(\frac{C_p \mu}{K}\right)^{1/3} = \left(1.0 \text{ BTU/pic}^\circ\text{F} \frac{1.06 \text{ lb/pic h}}{32 \text{ BTU/h(pic}^2\text{)} \frac{^\circ\text{F}}{\text{pic}}}\right)^{1/3} = 0.321$$

$$\frac{K}{D_k} = \frac{32 \text{ BTU/h(pic}^2\text{)} \frac{^\circ\text{F}}{\text{pic}}}{4.26 \text{ pie}} = 7.511 \text{ BTU/h(pic}^2\text{)}^\circ\text{F}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en el valor de h :

$$h_j = 6900 (0.321) (7.511 \text{ BTU/h(pic}^2\text{)}^\circ\text{F}) (1) = 16636 \frac{\text{BTU}}{\text{h(pic}^2\text{)}^\circ\text{F}}$$

En la obtención del valor del coeficiente total de la camisa, los coeficientes que tienen influencia en el fenómeno, son los coeficientes individuales de la pared de la camisa y el de condensación de vapor (h_v), que fue determinado por procesos de condensación de vapor en tubos horizontales y verticales y considerando que la condensación se efectúa en forma de película, y se supone que la velocidad del vapor no influye en el espesor de la película de vapor condensado, además tomando como base la definición de viscosidad, se toma como nulo el valor de la velocidad de la lámina de condensado que se encuentra en contacto con la pared del tubo y una velocidad máxima de la capa en contacto con el vapor, estas consideraciones permitirán obtener ecuaciones teóricas que finalmente conducen a la obtención de coeficientes individuales a cualquier punto considerado de la pared del tubo. Para usos prácticos se acostumbra trabajar con valores medios del coeficiente particular de conden-

sación de vapor, cuyo valor recomendado por el (8)°, es de ---
 1500 Btu/h(pie²)°F, para todos los casos en los que se tenga -
 condensación de vapor saturado.

Haciendo uso de la ecuación 6,38 del (8)° para el cálculo
 del coeficiente total limpio.

$$U_c = \frac{h_j h_v}{h_j + h_v}$$

Teniendo las variables los siguientes valores:

$$h_j = 16636 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} ; h_v = 1500 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}$$

Efectuando operaciones:

$$U_c = \frac{16636 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} [1500 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}]}{16636 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} + 1500 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}} = 1375 \frac{\text{BTU}}{\text{h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}}$$

Para determinar el coeficiente de diseño, tomaremos un va
 lor del factor de obstrucción (R_d), de 0.005 h(pie²)°F/Btu. Lue
 go, el coeficiente de obstrucción se define como h_d = 1/R . En
 tonces el coeficiente total de diseñc se evaluará por la fórmu
 la 6.10 del (8)°.

$$U_D = \frac{U_c h_d}{U_c + h_d}$$

Los valores de las variables son:

$$U_c = 1375 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} ; h_d = 200 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}.$$

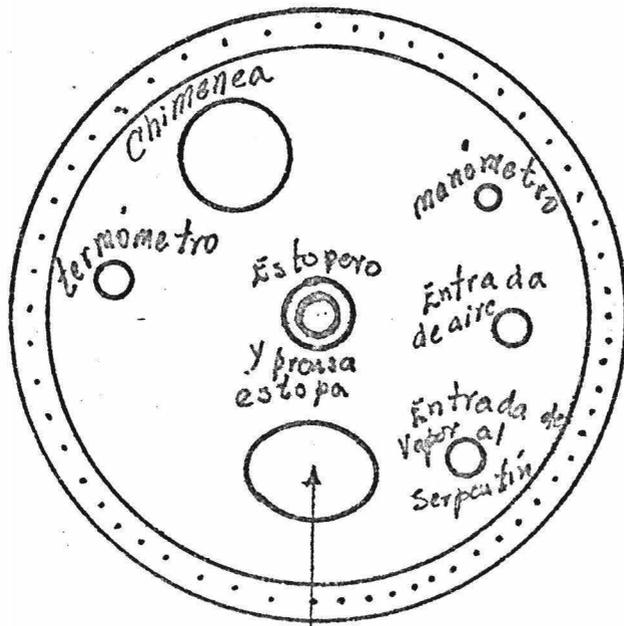
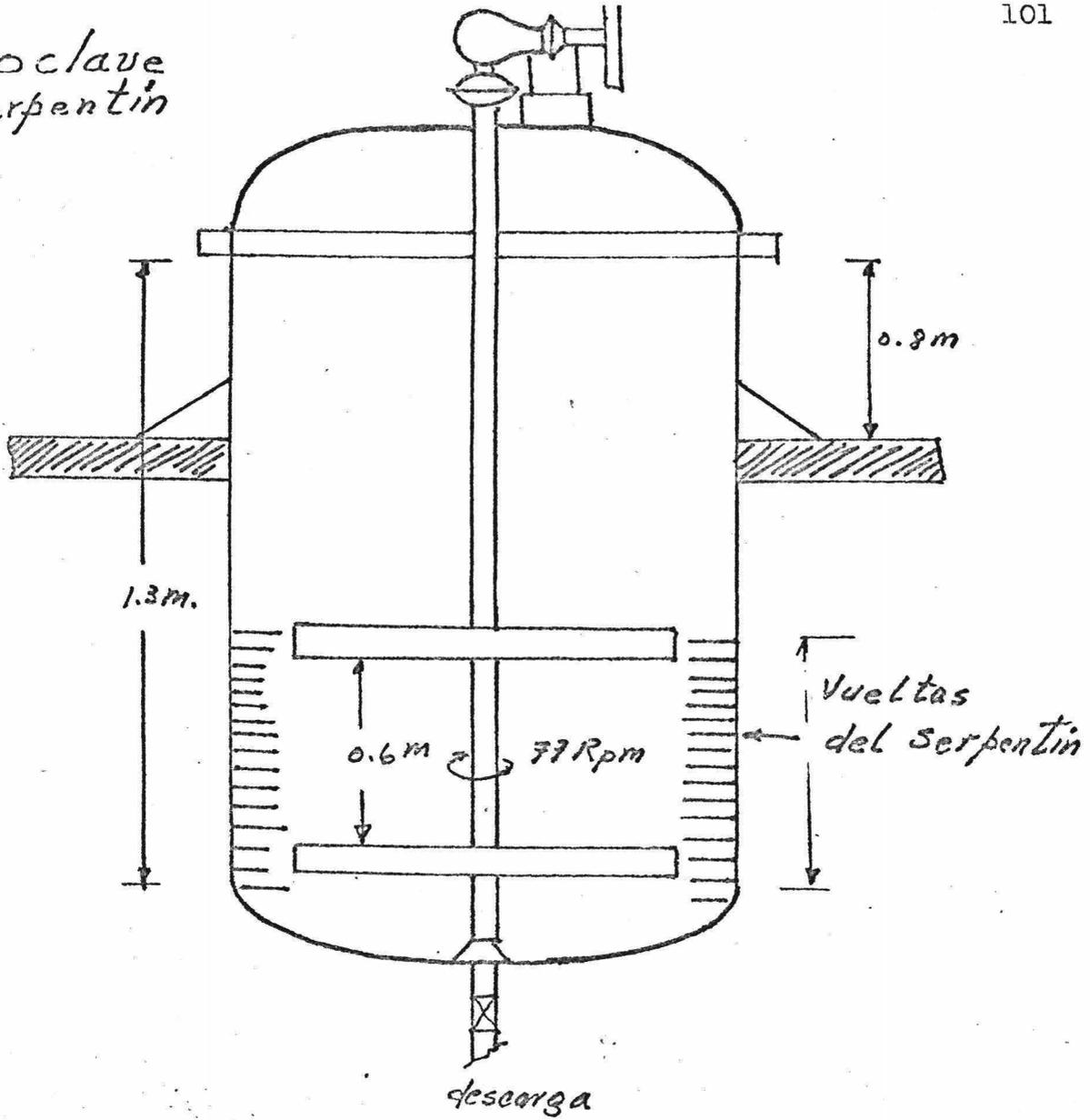
Haciendo operaciones, tenemos:

$$U_D = \frac{1375 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} [200 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}]}{1375 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F} + 200 \text{ Btu/h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}} = 174.6 \frac{\text{BTU}}{\text{h(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}}$$

Este valor del coeficiente total de la autoclave encamisada se comparará con los valores de los coeficientes totales de el serpentín y el de la autoclave encamisada, determinado en -
 forme experimental.

CALCULO DE LA AUTOCLAVE CON SERPENTIN.

Autoclave on Serpentin



Entrada de alimentación con tapa de tortuga.

Como el serpentín será colocado sumergido en la solución reaccionante, por ser la mejor forma de colocar un serpentín - como medio de transmisión de calor. Por tanto sólo necesitamos de un recipiente para contener la solución reaccionante y el - serpentín.

CONSIDERACIONES HECHAS:

Se conservará la forma cilíndrica y su colocación vertical por la facilidad de operación y mantenimiento. Otras propiedades que son iguales a la autoclave encamisada, son los valores de la corrosión, esfuerzo máximo permisible a la tensión a la máxima temperatura de operación, el hierro como material de construcción por idénticas razones, así como el valor de la eficiencia de la doble costura de soldadura sin radiografiado.

La ecuación empleada, es la (1) del (3)°, en su sección W-305

$$t = \frac{P_i R_i}{SE - 0.6 p_i} + C$$

Y que para este caso, las variables tienen como valores:

$$R_i = 25.6 \text{ pulgadas.}$$

$$E = 0.8$$

$$S = 11 \text{ 000 psi.}$$

$$C = 0.125 \text{ pulgadas.}$$

$$T = 300^\circ\text{F}$$

$$p_i = 47.0 \text{ psi.}$$

Sustituyendo en la ecuación de diseño y efectuando operaciones

$$t = \frac{47 \text{ psi} (25.6 \text{ pulgadas})}{(11 \text{ 000 psi})(0.8) - 0.6(47 \text{ psi})} + 0.125 \text{ pulgadas}$$

$$t = 0.262 \text{ pulgada}$$

CABEZAL DE LA AUTOCLAVE CON SERPENTIN.

La forma del cabezal deberá ser toriesférica, por ser la forma idónea para soportar los esfuerzos propios de la fabricación del NS. La magnitud de los radios de la corona y de la coyuntura, son idénticos en valor numérico que los radios de la

autoclave encamisada; por tanto el valor de $W = 1.738$ permanece invariante. Además, se toman valores idénticos a los empleados en el diseño de la autoclave encamisada de eficiencia de la doble costura de soldadura, de la corrosión, y del esfuerzo máximo permisible a la tensión.

La fórmula empleada para calcular el espesor de placa es la (2) de la sección W-311 del (3)°.

$$t = \frac{p_i L W}{2SE - 0.2 p_i} + C$$

En la cual, las variables tienen por valores:

$p_i = 47$ psi.	$W = 1.738$
$L = 47$ pulgadas.	$T = 300^\circ\text{F}$
$r = 3$ pulgadas.	$C = 0.125$ pulgadas.
$S = 11\ 000$ psi.	$E = 0.8.$

Sustituyendo en la ecuación y efectuando operaciones:

$$t = \frac{47 \text{ psi} (47 \text{ pulgadas}) 1.738}{2(11000 \text{ psi}) 0.8 - 0.2 (47 \text{ psi})} + 0.125 \text{ pulgadas}$$

$$t = 0.343 \text{ pulgadas.}$$

El espesor de placa de la autoclave con serpentín, lo tomaremos como 0.5 pulgadas, tanto para el recipiente cilíndrico, como para las tapas toriesféricas, como una medida de seguridad para el recipiente todo, por encontrarse en una zona de considerable corrosividad, así como para prever debilitamientos debidos al doblado de placas, etc.

CALCULO DEL COEFICIENTE TOTAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

Para el cálculo del coeficiente de calor del serpentín, se volvió a usar los resultados obtenidos de las experiencias efectuadas por Cummings y West, de una forma semejante de como

se hizo para el caso de la determinación del coeficiente total de la autoclave encamisada.

En este caso se vuelve a emplear el número de Reynolds modificado, definido de igual modo que en el caso de la autoclave encamisada. El número de revoluciones por hora, se variará a 4620, ya que tendremos necesidad de acortar la longitud de la paleta del agitador, para colocar sin dificultad el serpentín. Consideraremos también las propiedades del agua, como las del líquido a calentar en el interior de la autoclave.

La ecuación que define el número de Reynolds, es:

$$Re_j = \frac{L''^2 N \rho}{\mu}$$

Las variables tienen por valores:

$$L'' = 3.281 \text{ pies.} \quad \rho = 62.5 \text{ lb/pie}^3 \text{ para el agua a } 50^\circ$$

$$N = 4620 \text{ Rph.} \quad \mu = 1.06 \text{ lb/ft(h), para el agua a } 50^\circ$$

Sustituyendo valores y efectuando operaciones:

$$Re_j = \frac{(3.281 \text{ pies})^2 (4620 \text{ Rph}) (62.5 \text{ lb/pie}^3)}{1.06 \text{ lb/ft(h)}} = 2930000$$

Con el valor de Re_j y usando la gráfica 4, para la correlación de resultados para serpentines, obtenemos un valor de 10150 para j .

Del artículo publicado por Cummings y West, dan la siguiente igualdad:

$$j = \left(\frac{h_c D_K}{k} \right) \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_c} \right)^{-0.14}$$

Despejando el valor de h_c .

$$h_c = j \left(\frac{k}{D_K} \right) \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_c} \right)^{0.14}$$

Ahora, tenemos como valores de las variables:

$$\left(\frac{\mu}{\mu_c} \right)^{0.14} = 1.0$$

$$j = 10150.$$

$$c_p = 1.0 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F para el agua a } 50^\circ\text{F.}$$

$$k = 32 \text{ Btu/h}(\text{pie}^2) \cdot \frac{\text{CF}}{\text{pie}}$$

$$D_k = 4.26 \text{ pies.}$$

$$\mathcal{M} = 1.06 \text{ lb/h}(\text{pies}) \text{ para el agua a } 50^\circ\text{C.}$$

Sustituyendo en cada uno de los factores y efectuando operaciones en el valor de h_c .

$$\left(\frac{C_p \mathcal{M}}{k}\right)^{1/3} = \left(1.0 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F} \cdot \frac{1.06 \text{ lb/pie}(\text{h})}{32 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2) \cdot \frac{\text{CF}}{\text{pie}}}\right) = 0.321$$

$$\frac{k}{D_k} = \frac{32 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2) \cdot \frac{\text{CF}}{\text{pie}}}{4.26 \text{ pies}} = 7.511 \frac{\text{BTU}}{\text{h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}$$

$$h_c = 10150 (0.321) [7.511 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}] = 24472 \frac{\text{BTU}}{\text{h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}$$

Para determinar el coeficiente total, basta con tomar en consideración los valores de los coeficientes de condensación de vapor como lo recomienda el (8)°, como 1500 Btu/h(pie²)°F y el valor del coeficiente individual del serpentín, ya que son los únicos que tienen influencia en el proceso de transferencia de calor en una autoclave con serpentín.

La fórmula que nos sirve para calcular el coeficiente total limpio del serpentín es:

$$U_c = \frac{h_c h_v}{h_c + h_v} = \frac{24472 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F} \times 1500 \frac{\text{BTU}}{\text{h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}}{24472 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F} + 1500 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}} = 1413 \frac{\text{BTU}}{\text{h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}$$

Para determinar el coeficiente de diseño de la autoclave con serpentín, se toma el valor del coeficiente particular de obstrucción como $h_d = 200 \text{ Btu/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}$.

$$U_D = \frac{U_c h_d}{U_c + h_d} = \frac{1413 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F} \times 200 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}{1413 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F} + 200 \text{ BTU/h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}} = 175.2 \frac{\text{BTU}}{\text{h}(\text{pie}^2)^\circ\text{F}}$$

Corresponde ahora continuar con el diseño del serpentín propiamente dicho. Para ello consideraremos que la cantidad de calor necesaria, es la misma en ambos casos; cuando se calienta con serpentín, así como cuando se calienta con camisa, para

identicos incrementos de temperatura.

El cálculo del serpentín, consistirá en determinar el espesor de la pared de tubo y número de vueltas.

CALCULO DEL ESPESOR DE LA PARED DEL TUBO.

En la obtención del espesor de pared, debemos de considerar que el serpentín estará sometido a una presión máxima de 3.0 kg/cm² (33.66 psi), que la temperatura máxima de operación resulta de 300°F, el material del tubo será el hierro, por semejantes razones que tuvimos para escogerlo como material de construcción del recipiente cilíndrico y sus tapas. El diametro adecuado para conducir el vapor, se determinó experimentalmente como 1½ - pulgadas, para el valor de la corrosión como 0.125 pulgadas. - El valor de el esfuerzo máximo permisible para tubos de hierro se extrajo del (1)°, lo mismo que la ecuación para el espesor mínimo, que es:

$$t_m = \frac{p_v D_t}{2S + 2Y p_v} + C$$

Donde las variables tienen por valores:

$$p_v = 33.66 \text{ psi.} \quad \text{y} = 0.4 \text{ obtenido del (9)°.}$$

$$D_t = 1.5 \text{ pulgadas.} \quad C = 0.125.$$

$$S = 6000 \text{ psi. para el hierro.}$$

Sustituyendo en la ecuación y efectuando operaciones:

$$t_m = \frac{p_v D_t}{2S + 2Y p_v} = \frac{33.66 \text{ psi} (1.5 \text{ pulgadas})}{2(6000 \text{ psi}) + 2(0.4)(33.66 \text{ psi})} = 0.00142 \text{ pulgadas}$$

$$\text{considerando } t_d = 4t_m + C$$

Sustituyendo valores:

$$t_d = 4(0.00142 \text{ pulgadas}) + 0.125 \text{ pulgadas.} = 0.13 \text{ pulgadas.}$$

Cuyo valor del espesor, corresponde a las características del tubo estándar, pero como se ha observado que sale defectuoso, debemos de seleccionar tubo "doble fuerte", para evitarse problemas en la operación.

CALCULO DEL NUMERO DE VUELTAS DEL SERPENTIN.

Para el cálculo del número de vueltas del serpentín, necesitamos las siguientes determinaciones:

Determinación del área por unidad de longitud del tubo.

$$A_u = \pi D_c (1 ft) = 3.1416 \left(\frac{1.4 \text{ Pulgadas}}{12 \frac{\text{Pulgadas}}{1 \text{ Pie}}} \right) (1.0 \text{ Pie}) = 0.498 \frac{ft^2}{\text{Pie de tubo}}$$

Obtención del área por vuelta de serpentín:

$$A_{\text{por vuelta}} = A_u \pi D_c = 0.498 \frac{pies^2}{\text{Pie}} (3.1416) (3.01 \text{ pies}) = 4.71 \text{ pies}^2$$

El área de transmisión de calor, deberá ser equivalente al área de la camisa, teniendo un valor del área en la camisa de 83.3 pies², que lo obtuvimos por medición directa sobre la autoclave encamisada. Considerando además la ecuación de Fourier y habiendo calentado agua de 68°F a 122°F, se determinó el coeficiente total de la autoclave encamisada.

Ec., de Fourier:

$$Q = AU\Delta t$$

El calor se determinó tomando como base una hora; una masa de 1900 libras; habiéndose empleado ocho minutos veinte segundos para elevar la temperatura del agua de veinte grados a cincuenta grados Celsius.

$$Q = \Delta H = m c_p \Delta t = 1900 \text{ lb} \left(1.0 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} \right) (53^\circ\text{F}) \left(\frac{0.778}{h} \right) = 783000 \frac{\text{BTU}}{h}$$

Sustituyendo el valor del calor en la ecuación de Fourier conocida el área de transmisión de calor y el incremento de temperatura, sólo falta por conocer el valor del coeficiente total de transmisión de calor:

$$U_D = \frac{783000 \frac{\text{BTU}}{h}}{53^\circ\text{F} (83.3 \text{ pies}^2)} = 166 \frac{\text{BTU}}{h (\text{pies}^2)^\circ\text{F}}$$

Luego el número de vueltas del serpentín, se puede calcular, con cierto rango de confiabilidad, pues los valores de el coeficiente total de la autoclave encamisada, resulta práctica

mente el mismo, obtenido por dos caminos diferentes. El número de vueltas de serpentín, se obtiene del cociente formado por el área total dividida entre el área por vuelta de tubo.

$$N_v = \frac{A}{\text{Área por Vuelta de serpentín}} = \frac{83.3 \text{ pies}^2}{4.71 \text{ pies}^2} = 17.7 \text{ vueltas.}$$

Con esto se concluye el diseño de las autoclaves encamisada y con serpentín, una mayor precisión de datos de construcción, se haría, una vez conocido el nombre del fabricante o --elaborador de recipientes.

NOTA: con el propósito de mayor claridad, las citas bibliográficas que se hacen en el diseño de las autoclaves, se encierran entre parentesis, y son marcadas con el signo (°).

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

Se puede hablar en forma concreta de la o las conveniencias de emplear la autoclave con serpentín o con chaqueta; dependerán fundamentalmente del costo inicial y de el mantenimiento que en cada uno de los casos se requiera.

Puesto que cuando se use la autoclave enchaquetada, la construcción de la chaqueta por ella sola resulta que requiere de un 65 a un 70% de la placa empleada en la construcción de la autoclave y esto trae como consecuencia, un requerimiento mucho mayor de mano de obra, pues casi es necesario construir dos recipientes concéntricos.

En tanto que para el caso de la autoclave con serpentín la mano de obra disminuye considerablemente, puesto que una vez formada la espiral del serpentín se requiere mano de obra menor ya que sólo requiere de conexión de la línea de vapor a la de condensados; y el costo de la tubería será mínimo al de la placa para la chaqueta.

Sin embargo es la incrustación interna de la autoclave, la que define cual de los dos sistemas de calentamiento-enfriamiento, es el que debe de emplearse. Puesto que si optamos por emplear la autoclave con serpentín, la observación práctica -- nos muestra que hay considerable incrustación; ya que es necesario limpiar la autoclave de cada 10 a 13 días y para el serpentín resulta unas 10 veces mayor el tiempo de limpieza. Esto sin considerar que por tratarse de un procedimiento largo podría interferir una fabricación continua.

Por tanto resulta más recomendable el uso de la autoclave enchaquetada y para tener producción continua se recomienda el contar cuando menos con dos autoclaves de iguales dimensiones.

Para mayor claridad del costo aproximado de las autoclaves, se da presupuestos de ambas:

Costo de la autoelave Encamisada:

Material -----	\$ 14775 ⁰⁰
Equipo Accesorio ---	\$ 28280 ⁰⁰
Mano de obra ----	\$ 12000 ⁰⁰
Costo total -----	<u>55055 ⁰⁰</u>

Costo de la autoelave con serpentín:

Material -----	\$ 11625 ⁰⁰
Equipo accesorio ----	\$ 24280 ⁰⁰
Mano de obra ----	\$ 9000 ⁰⁰
Costo total -----	<u>44905</u>

C A P I T U L O . I X

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- American Society For Testing Materiales, 1950.
- 2.- American Standard Code For Pressure Piping.
- 3.- API-ASME, Code For Desing, Construction, Inspection And --
Repair Of Unfired Pressure Vessels For Petroleum, Liquids And_
Gases, 1950.
- 4.- Cummings And A. S. West.
Heat Transfer Data For Kettles With Jackets And Coils.
Ind. Eng. Chem. 42: 2303 (1950).
- 5.- Chuse Robert.
Unfired Pressure Vessels.
F. W. Dodge Co. New York.
- 6.- Fierz D. And Blangey.
Fundamental Process Of Dye Chemistry.
Ed. Endgenessische Techiche Hochsuls Zurich.
Tralated From The Fifth Austrian Edition by
Paul W. Vittem, Easman Kodak Co.
Interscience Publisher N. Y.
- 7.- Howard F. Rase M. H. Barrow.
Project Engeneering Of Process Plants.
John Wielely And Sons Inc. 1957.
- 8.- Kern Donald Q.
Procesos De Transferencia de Calor.
Primera Edición en Español.
Agosto 1965 C. E. C. S. A.
- 9.- Litteton Charles T.
Industrial Piping.
Second Ed.
Mc Graw-Hill Book Co. Inc.
- 10.- Mc Adams W. H.
Heat Transmission.
3th Ed.
Mc Graw-Hill 1954.

United Preation Of Chemical Engineēring.

Second Ed.

Mc Grae-Hill Book Co. 1967.

12.- Mullin C. E.

Acetate, Silk And Its Dyes.

Van Nostrand.

13.- Othomer.

Enciclopedia de la Tecnologia Quīmica Industrial.

U. T. E. H. A.

14.- Perkin C

Centenary London.

100 yers Of Synthetic Dyestuffs.

London Pegam Press.

15.- Perry J. H.

Chemical Engineering Handbook.

Third. Ed.

Mc Graw-Hill Book Co. N. Y. 1950.

16.- Riegel E. Raymond.

Chemical Process Machinery.

Second Ed.

Reinholds Publishing Co. N. Y. 1950.

17.- Riquelme J. F.

Quīmica de las Materias Colorantes.

G. Gili S. A.

18.- The Society of Dyers And Coulorist.

Coulor Index.

Second Ed.

19.- Ullman.

Enciclopedia de Quīmica Industrial.

Ed. Gustavo Gili S. A.

Barcelona 1962.

20.- Venkataraman K.

The Chemistry of Synthetic Dyes.

Academic Press Publishers N. Y.

21.- Vilbrandt Ph. D. Frank C.

Dryden Ph. D. Charles E.

Chemical Engineering Plant Desing.

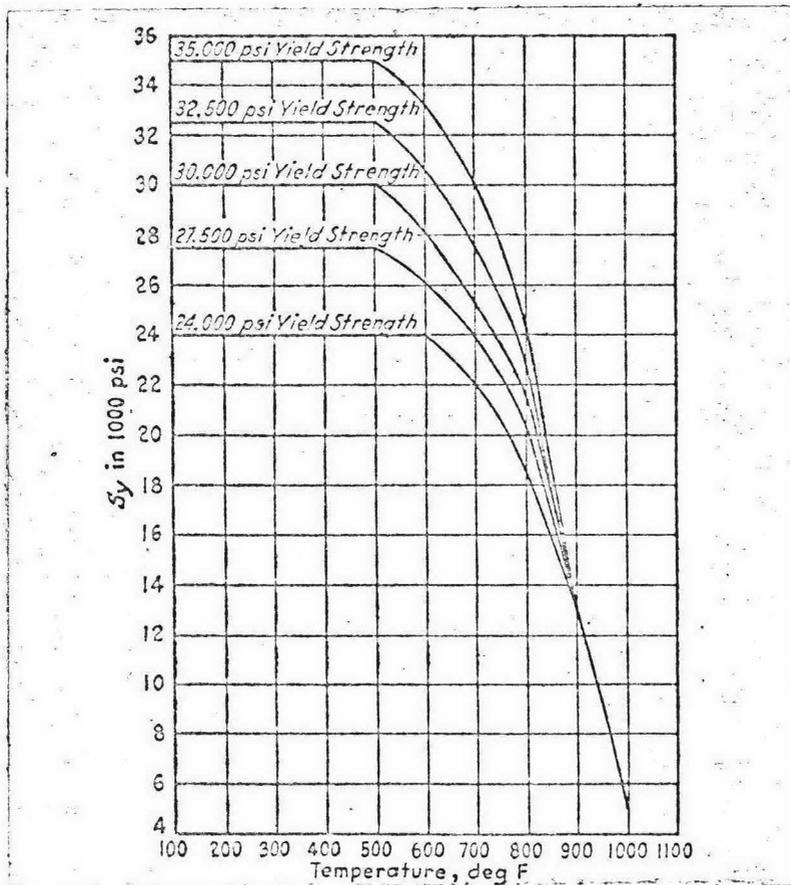
Mc Graw-Hill Book Co. Inc.

A P E N D I C E .

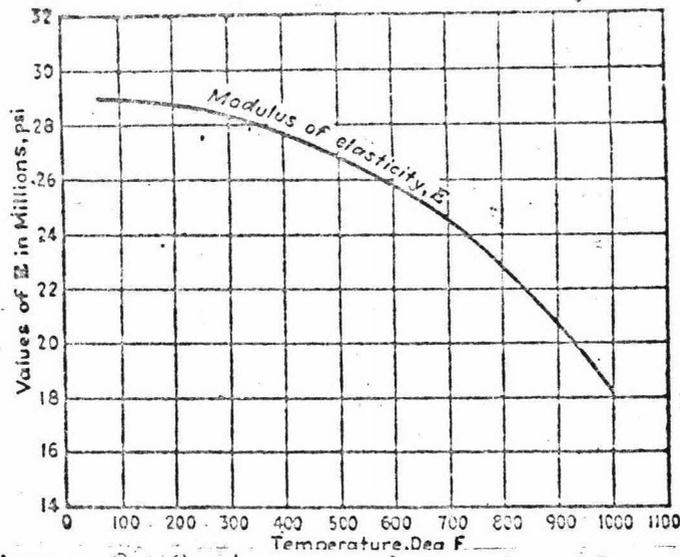
T A B L A S Y G R A F I C A S U S A D A S
E N E L D I S E Ñ O .

Tabla 1, valores del factor W, usar el valor más cercano de L/r, radio interno de la corona a radio interno de coyuntura

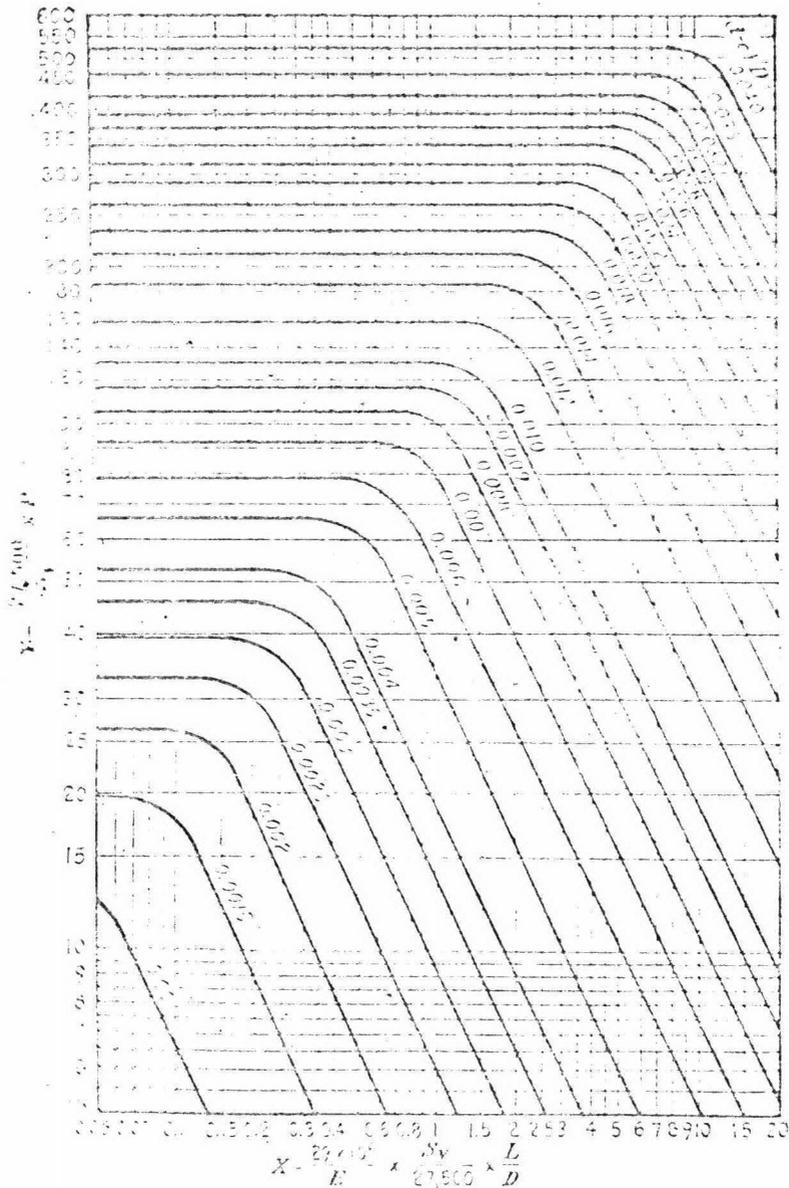
$\frac{L}{r}$	1.0*	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00	3.25	3.50
W	1.00	1.03	1.06	1.08	1.10	1.13	1.15	1.17	1.18	1.20	1.22
$\frac{L}{r}$	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
W	1.25	1.28	1.31	1.34	1.36	1.39	1.41	1.44	1.46	1.48	1.50
$\frac{L}{r}$	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	16.67 ^b
W	1.52	1.54	1.56	1.58	1.60	1.62	1.65	1.69	1.72	1.75	1.77



Gráfica # 1. Cambio de los valores de S_y con la temperatura.



Gráfica # 2. Carta para determinar los valores de E. usados en el cálculo de recipientes sujetos a presión externa.



Gráfica # 3. Carta para determinar especificaciones de recipientes cilíndricos de recipientes sujetos a presión externa.

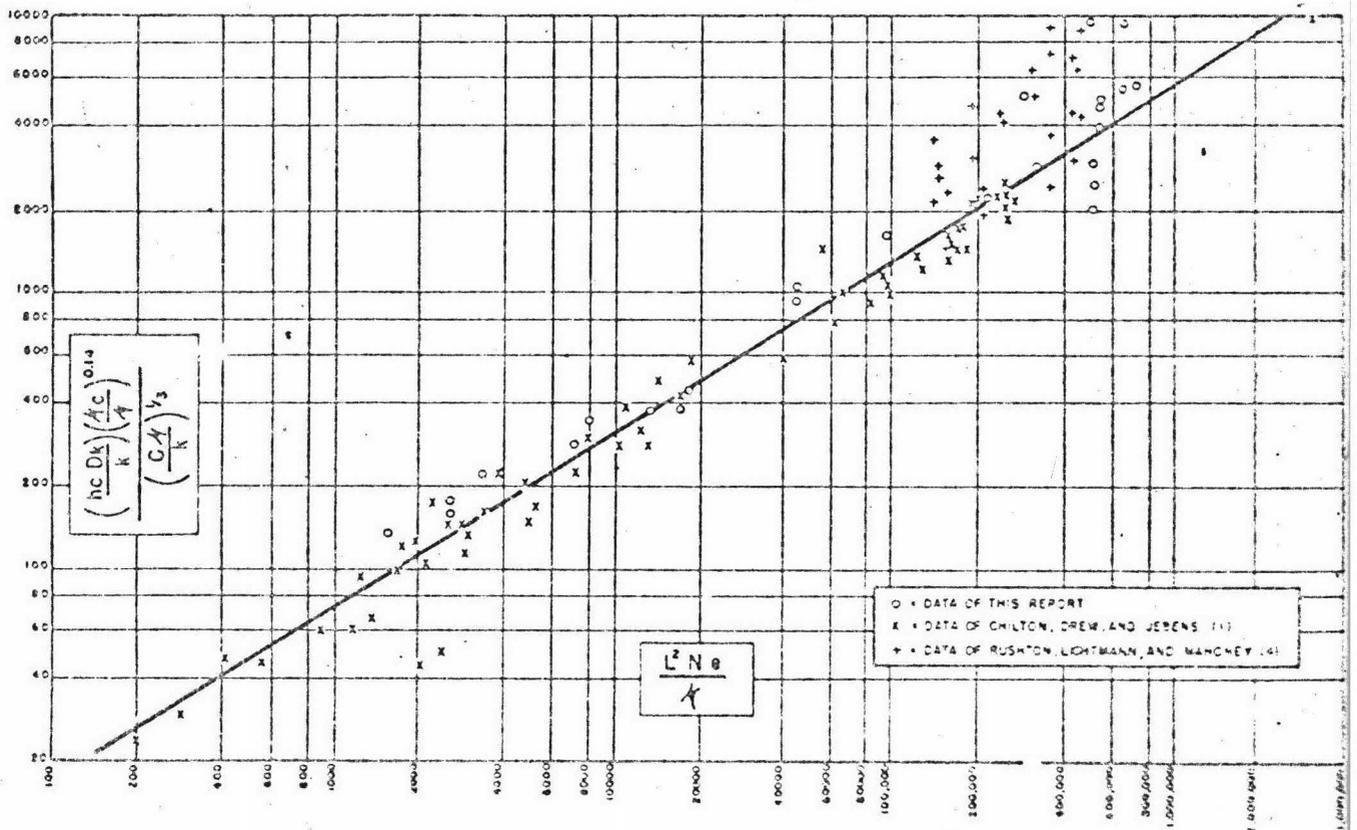
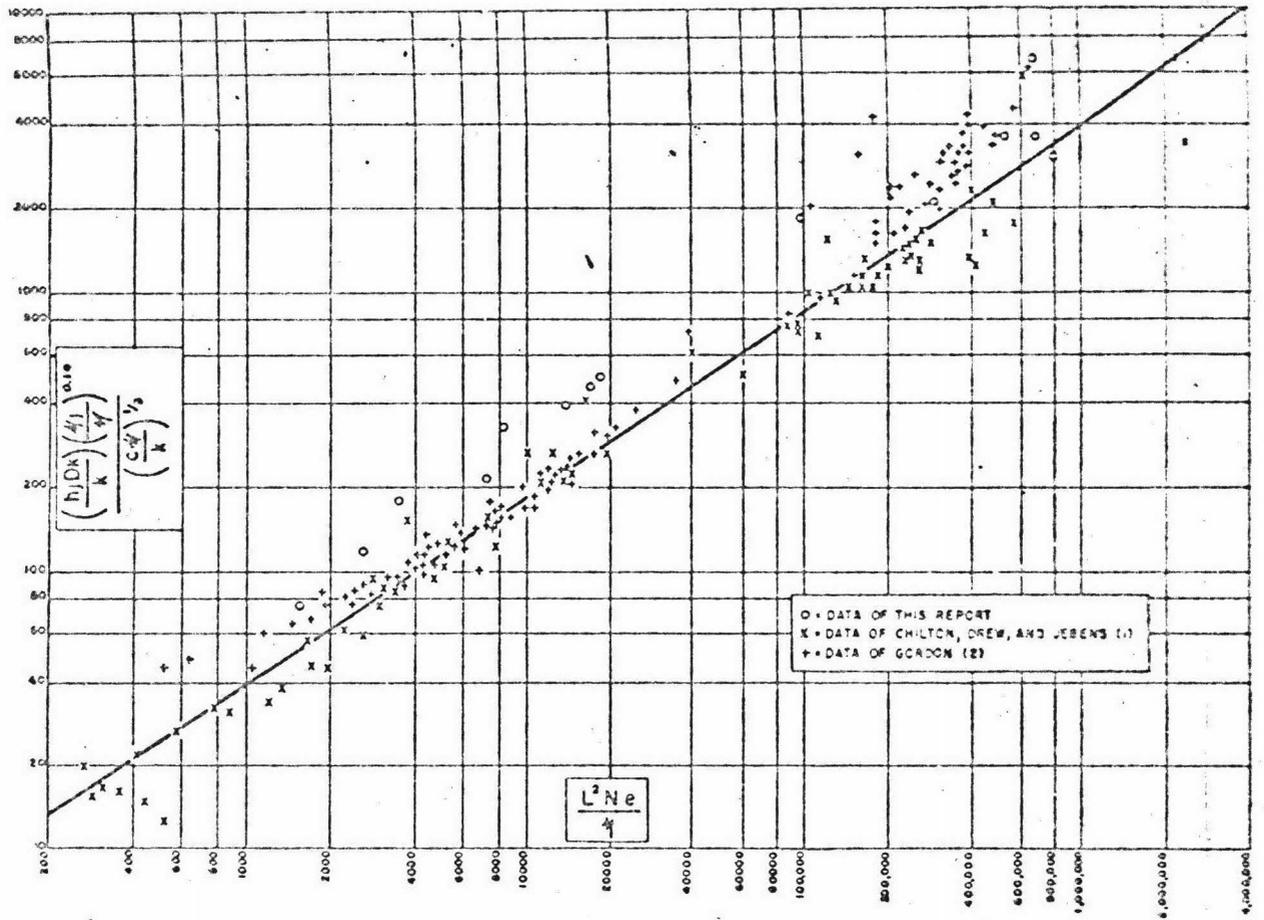


Gráfico n. 4. Correlación final de datos reportados para calentamientos y enfriamientos con casisas arriba y con serpentines en la parte baja.