



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN



V N A M

MÉTODOS DE SÍNTESIS Y ANALÍTICOS APLICADOS  
A LOS COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS Y AZÓICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

**FRANCISCO TORRES BERNARDO**

ASESOR: Q. JAIME MONDRAGON AGUILAR

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## INTRODUCCION

Este trabajo se escribió como una guía introductoria dirigida especialmente a los estudiantes de las diferentes ramas de la química y de la ingeniería textil. Se proporciona un amplio panorama de todas las partes que constituyen un colorante. Además, se presentan los métodos de síntesis más importantes para obtener los colorantes azoicos y antraquinónicos. Como en toda rama tecnológica, nunca hay que olvidar los principios básicos sobre los cuales se construyen las técnicas más elaboradas. Por lo tanto, este trabajo pretende ser una fuente de datos referentes al tema de los colorantes.

El color siempre ha sido materia importante en los textiles. Hasta 1856 se utilizaron colorantes y pigmentos de origen natural como agentes colorantes. Esas sustancias se obtenían principalmente de plantas, insectos y materiales inorgánicos. Con el descubrimiento del índigo nació la industria de los colorantes sintéticos.

Los colorantes se han clasificado en dos grandes grupos en base a su origen: colorantes naturales y colorantes artificiales. El segundo grupo comprende casi la totalidad de los colorantes usados en la coloración de textiles entre otros artículos, que deben ser coloreados.

El color de las sustancias es producido por la absorción selectiva de las radiaciones correspondientes a los diversos colores fundamentales que la integran, al atravesar ésta luz blanca una sustancia coloreada, las moléculas absorben una u otra de estas radiaciones no absorbidas, este color es llamado

complementario, y es el que, sumándose a la radiación absorbida, produce la luz blanca.

Un colorante es un material que absorbe fuertemente en la región del espectro visible y se adhiere a una superficie en virtud de una atracción física o química entre los grupos del colorante y los grupos de la sustancia o material que se desea colorear.

Generalmente un colorante está constituido por dos partes esenciales llamadas cromóforos y auxocromos.

Un cromóforo es una configuración atómica que contiene una capacidad sumamente elevada de absorber los rayos luminosos, los cromóforos son grupos insaturados y la presencia al menos de uno es esencial para el color de un compuesto.

La clasificación, por su estructura química, se funda en las teorías clásicas del color y en el concepto de grupos cromóforos, modificados en algunos casos por el tipo de sistemas de anillos aromáticos en la molécula.

Los compuestos que contienen en su molécula un grupo cromóforo se llaman cromógenos. Este grupo, a pesar de ser colorido, no tiene ninguna propiedad para impartir color en los textiles. Para que un colorante tenga afinidad por las fibras textiles, debe contener además del grupo cromóforo otro que le imparta propiedades de electrolito, estos grupos sustituyentes son los auxocromos. Los auxocromos pueden ser ácidos, como por ejemplo el grupo OH, y básicos como el grupo  $\text{NH}_2$ .

Desde el punto de vista químico se tienen diferentes clases de colorantes, los cuales se clasifican por su estructura química y especialmente por su sistema cromóforo en: azolcos, antraquinónicos, indigoides, grupo del trifenilmetano, xanténicos etc. Por sus métodos de aplicación los colorantes se pueden clasificar en: ácidos, básicos, directos, insolubles, dispersos, a la tina, etc.

Este trabajo presenta un resumen ordenado de los aspectos más importantes de la química de los colorantes dirigido especialmente a los profesionistas de la química (ingenieros químicos, en alimentos, en textiles químicos farmacéuticos, etc.)

Los principales objetivos son:

I.- Proporcionar bibliografía especializada y actual que permita enriquecer el material de apoyo a las asignaturas de: Tintura y Acabados de

Fibras, Análisis III, Química Orgánica III y V.

II.- Señalar la fuente productora de color en los cuerpos y los fenómenos que los origina.

III.- Describir la unidad estructural de cualquier colorante, en especial la de los azoicos y antraquinónicos.

IV.- Clasificar a los colorantes en base a su sistema cromóforo y sus métodos de aplicación.

V.- Destacar los principales factores que influyen en la permanencia del color.

VI.- Usar el colorante apropiado en base a las necesidades y recomendaciones del fabricante.

VII.- Presentar los métodos de síntesis más importantes para producir los colorantes azoicos y antraquinónicos.

VIII.- Indicar los métodos analíticos que permiten conocer las características y propiedades de los colorantes.

IX.- Mostrar algunos aspectos económicos y ecológicos de los colorantes.

X.- Abrir nuevos campos al tema de los colorantes y sus aplicaciones que permitan motivar un estudio más profundo en las áreas de: Transferencia de Masa, Fisicoquímica y Química Analítica.

La clasificación de los colorantes para el tintorero se funda en el método de aplicación y no en la composición química. Ciertos colorantes que difieren ligeramente en cuanto a la estructura actúan de manera muy diferente al ser aplicados. En manuales y tarjetas de colores de los fabricantes se especifican las propiedades de tintes y solidez de todos los colorantes.

El tintorero selecciona un colorante adecuado al contenido de fibra y al uso final de la tela. Debe aplicar el color de manera que penetre y permanezca en la fibra.

Los principales factores que influyen en la permanencia del color son:

Naturaleza química de las fibras.

Naturaleza química de los colorantes.

Penetración del colorante en la tela.

Fijación del colorante sobre la tela o dentro de ella.

Actualmente las materias primas para la elaboración de los colorantes sintéticos son principalmente hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo: antraceno, benceno, naftaleno, tolueno, etc. La aplicación de todos ellos nunca es directa sino que es necesario convertirlos previamente en una serie de derivados que, a su vez, son los que intervienen en la fabricación de productos colorantes. Su nombre genérico es el de intermediario.

Por su estructura y propiedades la mayoría de los colorantes azo y antraquinónicos tienen aplicación como reactivos intermediarios para sintetizar otros colorantes según los grupos auxocromos que se le introduzcan al sistema cromógeno, estos grupos sustituyentes pueden también participar en la solubilización del colorante y en la fijación del mismo en las fibras.

La familia de colorantes azo forma la clase más numerosa y con más variedad en comparación con los otros colorantes comerciales. Estos colorantes se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo  $-N=N-$ , son intensamente coloreados y cubren todo el espectro, dependiendo de la composición química se pueden aplicar a todas las fibras.

Cabe señalar que los fabricantes de colorantes están siempre en estudio de nuevos colorantes, así como nuevos procesos para la aplicación de estos, ya que en la actualidad muchos procesos se están cambiando por causa de problemas ecológicos.

Es fácil predecir que muchos colorantes de importancia en la actualidad desaparecerán por los mismos problemas ambientales. Generalmente es una de las razones por las que tanto los fabricantes y las industrias que los consumen están actualmente invirtiendo muchos recursos en la creación de nuevos productos.

Actualmente en México la industria para la fabricación de colorantes y pigmentos ha crecido ampliamente durante los últimos años.

## CAPITULO I

### ALGUNOS ASPECTOS DE LA QUIMICA DE LOS COLORANTES

	página
1.0. Estructura y Propiedades	6
2.0. Química de los Colorantes	14
3.0. Clasificación de los Materiales Colorantes	17
4.0. Colorantes Sintéticos	20
5.0. Bibliografía	25

## CAPITULO I

### ALGUNOS ASPECTOS DE LA QUIMICA DE LOS COLORANTES

#### ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Los colorantes son sustancias químicas, naturales o sintéticas que se emplean para producir un determinado grado de coloración en otros materiales al dispersarse en ellos o al reaccionar con los mismos:

La aplicación esencial de los colorantes radica en la coloración de los textiles, aunque se consumen también en cantidades sustanciales de los mismos para colorear materias tan diversas como alimentos, jabones, papel, plástico, etc?

Los colorantes deben ser partículas solubles en agua o en algún otro vehículo para penetrar a la fibra. Las partículas no disueltas permanecen en el exterior y los colores tienen baja solidez o resistencia al desgaste y al sangrado!

Para definir lo que es color, es necesario recurrir a múltiples conocimientos físicos, químicos y fisiológicos. Así se define como la impresión que causa en la retina del ojo la luz reflejada por los cuerpos.

La palabra color tiene sentidos diferentes. Puede designar sustancias coloreadas, como cuando se habla de colores de anilina, o bien, caracterizar una sensación. En el primer caso es más correcto hablar de colorantes de



anilina. En cuanto a la sensación de color, es la manifestación perceptible para nuestro ojo de la alteración que sufre la luz blanca al atravesar la sustancia que nosotros vemos coloreada?

#### Física del Color.

Entre las investigaciones de la estructura de la materia las más útiles son las que tratan con las interacciones de la energía luminosa con la materia. Por esta razón es importante la naturaleza de la luz. La luz es una forma de energía que tiene propiedades asociadas con el movimiento ondulatorio; sin embargo, en algunas de sus interacciones con la materia, la luz muestra propiedades de flujo de partículas. Esto indica que la luz y el color son inseparables, el color es luz, la luz es energía radiante visible?

La luz visible es una región de la radiación electromagnética la cual es perceptible a nuestros ojos. Además de la luz visible, los rayos X, las radiaciones ultravioleta e infrarroja, así como las ondas de radio, son formas de radiaciones electromagnéticas que viajan como ondas a través del espacio a una velocidad constante ( $c$ ), conocida como velocidad de la luz y es igual a  $2.997929 \times 10^8$  m/seg.

La intensidad de la luz es una medida de la amplitud de las ondas y son variaciones que se producen dentro de algún medio de tal forma que hay un desplazamiento o perturbación del mismo, esta amplitud aumenta o disminuye de manera periódica. Las características de las ondas son:<sup>3,4</sup>

**Longitud de onda:** Se representa por la letra griega lambda ( $\lambda$ ) y se define como la distancia entre crestas o valles sucesivos en la onda.

**Frecuencia:** Se representa por la letra nu ( $\nu$ ) y se define como el número de ondas que pasan por un punto determinado en un segundo.

**Amplitud:** Se representa por la letra A y se define como el desplazamiento de la onda desde su posición de equilibrio.

**Número de Ondas:** Se representa como  $\bar{\nu}$  y se define como una propiedad análoga a la frecuencia y es el número de ondas por unidad de longitud. Estas características se muestran en la figura 1.

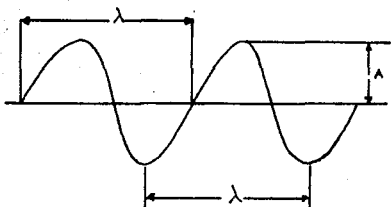


Figura 1

La frecuencia y la longitud de onda se relacionan entre sí mediante la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Donde:

$c$  = Velocidad de la luz  $3.0 \times 10^{10}$  cm/seg. (aproximadamente)

$\lambda$  = Longitud de onda. Se expresa en unidades de longitud.

$\nu$  = Frecuencia. En el sistema internacional la unidad de la frecuencia es el Hertz (Hz).

$$1\text{Hz} = 1 \frac{\text{ciclo}}{\text{seg}} = \frac{1}{\text{seg}} = \text{seg}^{-1}$$

Cada rayo de luz que proviene del sol en forma de luz blanca se descompone en una serie de colores con longitudes de onda diferentes, este conjunto forma el espectro visible, en la figura 2 se puede observar y situar perfectamente. Las radiaciones visibles pueden ser resumidas en tres grupos principales que son el rojo, el verde y el azul?

La figura 3 muestra esquemáticamente la descomposición de la luz blanca al pasar a través de un prisma. Los límites del espectro y la longitud de onda de los diferentes colores están indicados en la figura 2?

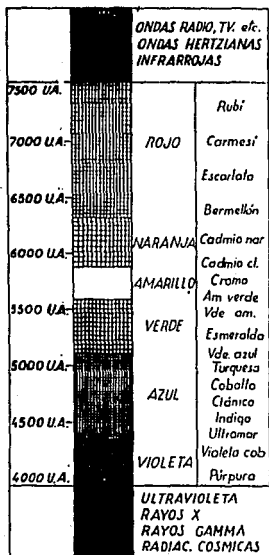


Figura 2



A continuación se describen las características de los fenómenos que ocurren cuando la luz es reflejada.

La coloración de los cuerpos depende de la radiación que absorba o refleje ya sea al recibir la denominada luz blanca o la de uno o varios rayos coloreados. En el primer caso, cuando absorbe toda la radiación el cuerpo es negro; si la refleja toda o la de dos colores complementarios el cuerpo será blanco; rojo si sólo refleja la radiación de este color, etc. El color por reflexión debe ser complementario del que dé por refracción. Cuando la luz que recibe es monocromática (de un solo color) adquiere, si la refleja, el mismo color. Pero muchos cuerpos tienen la propiedad de emitir radiaciones de diferente longitud de onda a las que recibe, fenómeno que se denomina fluorescencia cuando se emite la luz mientras recibe la de un cierto foco de radiaciones y fosforescencia si conserva la propiedad aún después de dejar de recibir las radiaciones.<sup>11</sup>

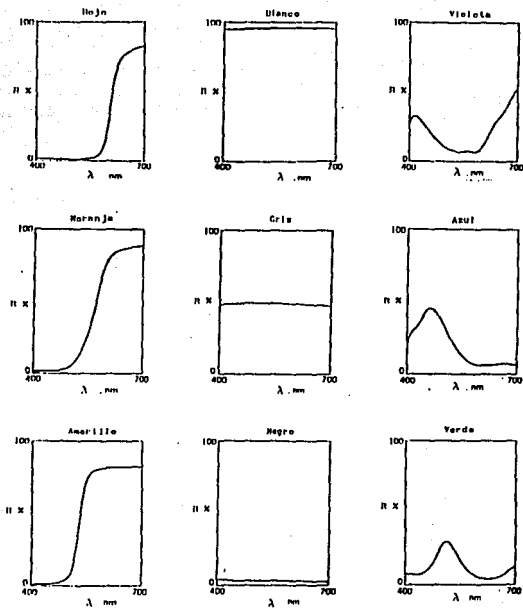
#### Química del Color.

El porcentaje de luz reflejada a diferentes longitudes de onda en el espectro visible depende de la composición química de la superficie y no de la cantidad de luz incidente. En la naturaleza se pueden observar muchos ejemplos de cambios de color debido a cambios químicos. El follaje del bosque cambia con las estaciones, la presencia de distintos productos químicos en las flores produce gran variedad de colores aun en las flores de una misma especie. De hecho, algunos de los primeros colorantes se hicieron a partir de hojas y raíces de vegetales. La química nos dice que el color está relacionado con la estructura íntima de la materia, esto indica que:<sup>3,10</sup>

El matiz, intensidad y brillo de un colorante dependen del sistema total absorbente de luz, el cual consta de cromóforo y de un auxocromo actuando conjuntamente. La naturaleza de estos grupos y sus posiciones relativas en la molécula tienen que haber sido elaborados correctamente para un colorante de aspecto predeterminado<sup>2</sup>

Con el objeto de aclarar lo anterior, se cita una serie de colorantes azules sencillos cuando sufren ciertos cambios químicos como, por ejemplo, por sustitución, el color puede variar del amarillo al rojo, al violeta y al azul. Los sustituyentes que producen este efecto se llaman batocromicos y los

producen el efecto opuesto hipsocrómicos.



Curvas del % de Reflectancia Contra Longitud de Onda para Varios Materiales Coloridos Opacos.

Figura 4

Los efectos *baticrómico* e *hipsocrómico* son dos propiedades opuestas, el primero intensifica el tono, el segundo consiste en la aclaración del tono?

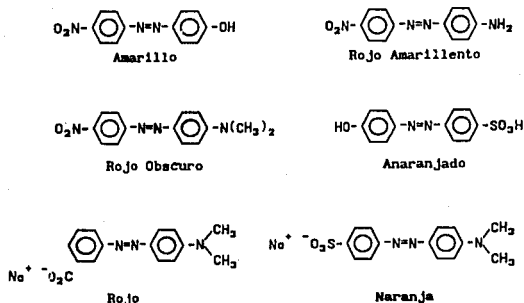


Figura 5

En general, para un tipo dado de colorante, una ampliación del sistema no saturado y un aumento de posibilidad de resonancia desplaza la absorción de luz hacia longitudes de onda mayores. Si suponemos una sola banda principal de absorción, el color absorbido se desplaza del violeta al rojo en el espectro visible.<sup>8,9</sup>

Por lo tanto los colorantes deben su color a su capacidad de absorber luz en la región visible del espectro entre 400 y 750 Å. La absorción se debe a la región visible sólo si los electrones son suficientemente deslocalizados. Su deslocalización viene exaltada por la no saturación y por la resonancia.

En la tabla 1 se muestran las características de la absorción de la luz que complementa lo antes dicho.

Tabla 1. Efectos Batocrómico e Hipsocrómico.

Absorción de la Luz

Longitud de onda $\lambda$	Luz absorbida	
	Color correspondiente	Color observado
4000	Violeta	Amarillo-verdoso
4250	Añil(INDIGO)	Amarillo
4500	Azul	Anaranjado
4900	Verde-azulado	Rojo
5100	Verde	Púrpura
5300	Amarillo-verdoso	Violeta
5500	Amarillo	Añil(INDIGO)
5900	Anaranjado	Azul
6400	Rojo	Verde-azulado
7300	Púrpura	Verde

QUIMICA DE LOS COLORANTES

Existen diversas teorías que tratan de explicar las relaciones que hay entre la constitución química y el color. Las más modernas se basan en la estructura de la materia y en sus enlaces de valencia: representaciones de enlaces de electrovalencia, de covalencia, de doble ligadura, de valencia de coordinación, etc.

Fue O. N. Witt quien expresó en 1876 una teoría que ha servido de base a los conocimientos actuales sobre este asunto<sup>5</sup>

Estableció una clasificación empírica que ha resultado muy útil, aunque se basa en observaciones comunes sobre los efectos del color. Al observar los diversos colorantes conocidos por entonces, Witt observó que todos contenían un grupo no saturado, responsable fundamental del color, al cual aplicó el nombre de cromóforo (del griego *chroma* color y *phoros* llevar).

Un cromóforo es una estructura atómica, que tiene una capacidad sumamente elevada para absorber los rayos luminosos. Esta es la propiedad principal de cualquier clase de colorantes. En la tabla 2 se muestran los



grupos de función cromófora más utilizados en la producción de colorantes.

Tabla 2. Cromóforos Más Comunes.

GRUPOS	NOMBRE	GRUPOS	NOMBRE
-N=N-	Azo	-NO <sub>2</sub>	Nitro
>C=S	Tiocarbonilo	>C=NH	Imino
-N=O	Nitroso	-CH=N-	Azometino
-N=N-   O	Azoxi	>C=O	Carbonilo o cetónico

Los grupos de la primera columna son más importantes pues basta uno solo de ellos para proporcionar color al anillo bencénico!<sup>5</sup> Como un ejemplo se tiene la figura 6.



Figura 6

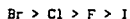
También los dobles enlaces del benceno contribuyen de manera apreciable a la formación del color.

La combinación de cromóforos y estructuras no saturadas reciben el nombre de cromógenos (del griego *chroma* color y *genos* engendrador). Pero este cromógeno no es un colorante hasta que se le introduce en la molécula otra serie de agrupamientos llamados auxocromos (del griego *auxo* aumentar) Witt indicó los siguientes radicales como los más importantes, en orden decreciente de su efecto tal y como se indica en la siguiente tabla.<sup>13</sup>

Tabla 3. Auxocromos Más Importantes.

RADICALES	NOMBRE
-NR <sub>2</sub>	Amino Disustituido
-NHR	Amino Sustituido
-NH <sub>2</sub>	Amino
-OH	Oxhidrilo
-OCH <sub>3</sub>	Metoxilo
-CO <sub>2</sub> H	Carboxilo
-SO <sub>3</sub> H	Sulfonilo

Los halogenuros también tienen función auxocrómica según el siguiente orden:



Las funciones de un auxocromo, normalmente un grupo que forma sales, permiten que el cromógeno tenga suficiente afinidad por la fibra para convertirse en un colorante y también intensificar el color.

El color intenso es el resultado de la resonancia entre dos (a veces más) estructuras equivalentes o casi equivalentes, los átomos auxocrómicos están separados por una cadena conjugada bastante larga.

Bury supone que la función del auxocromo es introducir la posibilidad de la resonancia. Los átomos de nitrógeno y oxígeno son importantes en los colorantes porque producen momentos eléctricos grandes y por consiguiente la resonancia tiene un efecto mayor.

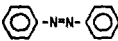
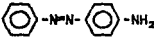
En la siguiente tabla se describe el cambio de color producido por un cambio de posición de los sustituyentes en los componentes del colorante.

Tabla 4. Efecto de la Posición de los Sustituyentes Sobre el Efecto Batocrómico?

Componente del colorante	Posición de grupo sustituyente			
Efecto batocrómico creciente →				
Acidos naftalensulfónicos	2,7-	1,4	1,5	1,3
Cloroanilina	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	
Nitroanilina	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	
Anisidina	<i>o</i> -	<i>p</i> -		
Naftilamina	2-	1-		

Resumiendo: los cromóforos imparten color a la molécula y los auxocromos intensifican el color y mejoran la afinidad por la fibra.<sup>10</sup> En la tabla 5 se muestran los tres elementos característicos de un colorante.

Tabla 5. Elementos de un Colorante.

Estructura	Nombre	Característica
-N=N-	Grupo Azo	Cromóforo de los AZOICOS
	Azobenceno	Compuesto Azóico este no es un colorante es un Cromógeno
	4-Aminoazobenceno amarillo de anilina	Materia colorante que contiene el cromóforo -N=N- y el auxocromo NH <sub>2</sub>

#### CLASIFICACION DE LAS MATERIAS COLORANTES

Es posible clasificar a los colorantes o colores destinados a la industria textil en: a) materias minerales, vegetales y animales; b) pigmentos y materias colorantes propiamente dichas; c) materias colorantes artificiales y naturales, etc. Esta división se adapta a las sustancias de colores minerales, materias colorantes naturales y colorantes derivados del alquitrán

y parece constituir el sistema más conveniente desde el punto de vista práctico!<sup>1</sup>

#### **Colorantes Minerales.**

Casi todos los colores minerales son pigmentos; es decir, colores que al emplearlos no sirven para teñir las fibras, sino que se depositan sobre ellas o en su interior en forma sólida. Los pigmentos pueden unirse a las fibras si han sido tratados previamente, en cualquier forma, ya sea fijándolos en las mismas, exterior o interiormente; algunos ejemplos son el pardo de manganeso, amarillo de hierro, óxido férrico, amarillo y anaranjado de cromo!<sup>1</sup>

#### **Colorantes Naturales.**

Los primeros colorantes que se emplearon fueron las tierras coloreadas; amarillo ocre, violetas, etc., cuyo empleo se remonta a las más apartadas épocas de la vida humana y como testimonio se tienen las muy famosas grutas de Altamira. Esos mismos colorantes sirvieron para la decoración de cerámica y más tarde, el hombre descubre un medio para teñir las fibras con que se abrigaba, a partir de colorantes de origen animal y vegetal. Las primeras técnicas de tintura parecen haber sido empleadas en Mesopotamia y luego perfeccionadas por lo egipcios que utilizaron entre otros el indigo y el púrpura. En forma paralela se desarrollaba el arte de la cerámica haciendo pigmentos de origen natural o preparados de manera empírica a base de sales insolubles de plomo (amarillos), de cobre (verdes y azules) y de manganeso (violetas)!<sup>5,17</sup>

Alrededor de 2,000 años A. C. se encontró que la afinidad de los colorantes naturales por las fibras podía ser mejorada por medio de la adición de sales metálicas llamadas mordentes!<sup>0</sup>

Por esa misma época, se practicaba en la India la tintura del indigo, en China se conocía, de la misma manera que en Egipto, el uso de óxidos metálicos y de sus diversas combinaciones para colorear los esmaltes!<sup>0</sup>

Poco a poco, los pueblos del Mediterráneo aprendieron de los egipcios el arte de la cerámica y la tintura. Las técnicas y recetas se transmitieron en Europa sin grandes modificaciones, de generación en generación, hasta la

#### Edad Media<sup>5</sup>

A mediados del siglo XIX los colorantes empleados eran exclusivamente naturales. Enseguida se citan los más usados.

#### Indigo o Añil

Conocido desde 3500 años A. C. en Egipto. Se extrae por fermentación de hojas y raíces de las plantas del género *Indigóferas* (*Indigofera tinctoria*); generalmente su color es azul<sup>6</sup>

#### Palo de Campeche

El Palo de Campeche produce un colorante cuya base, *hemateína*, forma un compuesto extraordinariamente sólido con los taninos y sales de fierro. Todavía a principios de este siglo era uno de los colorantes más empleado para la tintura de lana, seda y algodón<sup>6</sup>

#### Orceína

Se obtiene el colorante orceína por fermentación de ciertos líquenes del género *roccella*, tratándolos con líquidos amoniacales y cal, produciéndose una materia colorida roja debida a la descomposición del ácido orcélico, el cual da como producto final la orceína, que es la materia colorante propiamente dicha<sup>6</sup>

Esta materia colorante da una tintura directa en baño débilmente ácido, neutro o poco alcalino. Su coloración varía de rojo a violeta sobre las fibras de seda y de lana.

#### Cochinilla

Es un insecto disecado que vive en algunas especies del cactus *opuntia* L. La principal materia colorante es el ácido carmínico, derivado antraquinónico complejo; su coloración es roja.

La cochinilla se tiñe con mordientes de alúmina o de estaño, en este último caso también en baño sobre seda y lana<sup>11</sup>

#### Rubia

Se obtiene moliendo la raíz de la planta *rubia tinctorum* L. Esta contiene alizarina en forma de glucósidos. La alizarina es la principal

materia colorante de la rubia; su color es rojo!<sup>1</sup>

#### **Púrpura**

Se extrae del molusco *murex brandari* del Mediterráneo, conocido no sólo por los romanos y fenicios, sino también por los egipcios y asirios. Fue en Roma donde tuvo su mayor prestigio, presenta una coloración roja!<sup>6</sup>

#### **Bermellón**

*Coccus quercus* es un pequeño insecto que se desarrolla sobre los tallos y raíces de algunas plantas. La hembra y los huevecillos encierran una materia soluble en agua que da un color sangre con el alumbre; se utiliza para teñir lana!<sup>5</sup>

### **COLORANTES SINTETICOS**

En los tiempos antiguos, el hombre hizo cantidad de esfuerzos con el propósito de duplicar la belleza y el color de su medio ambiente y trató de colorear las fibras de su vestimenta con jugos hechos de moras y cortezas de árbol entre otras sustancias?<sup>11</sup>

La variedad de tonos era limitada y la mayoría no sobrevivían a su exposición al sol y al lavado.

A través de la antigua y complicada historia de la tintura de materiales, lo único que se teñía eran productos de origen natural. En 1885, una gran revolución textil se llevó a cabo con la síntesis de la nitrocelulosa. La importancia de este descubrimiento textil y otros, como el acetato de celulosa, permitió la aparición de los primeros colorantes sintéticos?<sup>20</sup>

Con el descubrimiento de la *malveína*, en 1856, realizado por Perkin se inicia el predominio de los colorantes sintéticos. Esta fecha, la más importante en la industria de los colorantes, ha sido igualmente determinante para el progreso de la química orgánica!<sup>6,20</sup>

Perkin comenzó la producción comercial, en 1860, cotizando la libra de un nuevo colorante violeta alrededor de 300 dólares. Este fue el punto de partida para el crecimiento de los colorantes sintéticos, dando por resultado una gran cantidad de trabajo experimental acerca de la composición química de

los productos obtenidos del alquitrán de hulla. Al mismo tiempo que se iba aprendiendo acerca de su estructura molecular, nuevos métodos fueron desarrollados para producir modernos colorantes por vías químicas<sup>20</sup>

Los primeros colorantes azoicos fueron obtenidos en 1860. En 1869 se publicó la célebre síntesis de la alizarina, por Graebe y Liebermann en Alemania y Perkin en Inglaterra, con un día de intervalo<sup>6</sup>

A los colorantes sintéticos se les conoce también como los colorantes del alquitrán por ser derivados del alquitrán de hulla, pero hoy en día ya no les conviene esta designación, porque los actuales proceden de hidrocarburos aromáticos<sup>11</sup>

En el Color Index, se clasifican todos los colorantes producidos internacionalmente, agrupándose todos ellos en 31 clases químicas. Muchas de estas están estrechamente relacionadas entre sí, otras son de importancia menor. En la tabla 6 se agrupan las más importantes. Generalmente los tintoreros toman como base esta referencia para cualquier proceso de tintura<sup>9</sup>

Tabla 6. Colorantes Sintéticos con su Número de Clasificación Según el Color Index.

Nitroso	10000-10299	Indamina	49400-49699
Nitro	10300-10999	Indofenol	49700-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Diazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Triazo	30000-34999	Tiazinas	52000-52999
Poliazo	35000-36999	Sulfuro	53000-54999
Azoicos	37000-39999	Lactona	55000-55999
Estilbeno	40000-40999	Aminocetona	56000-56999
Caroténicos	40800-40999	Hidroxicetona	57000-72999
Difenilmetano	41000-41999	Antraquinona	58000-72999
Trifenilmetano	42000-44999	Indigo	73000-73999
Xanteno	45000-45999	Ftalocianina	74000-74999
Acridina	46000-46999	Naturales	75000-75999
Quinolina	47000-47999	Bases de Oxidación	76000-76999
Metinos	48000-49399	Pigmentos	77000-77999
Tiazoles	49000-49399	Inorgánicos	

#### Clasificación de los Colorantes en Base a su Constitución Química

Tomando en cuenta que la principal aplicación de las materias colorantes es la tintura de fibras textiles y la coloración de algunos

artículos para recubrimientos y presentaciones comerciales, desde el punto de vista industrial se clasifican según su manera de utilizarlos para estos fines.

En este trabajo de tesis únicamente se estudiarán algunos métodos de aplicación, síntesis, propiedades y usos de los colorantes antraquinónicos y azoicos; debido a que son los más baratos y los más utilizados. En la literatura es posible encontrar mayor información.

#### **Características y Aplicación de los Colorantes Textiles**

Para conocer correctamente los procesos de aplicación del tinte debe tenerse presente, ante todo, que las sustancias textiles son de naturaleza química muy diferente: La lana y la seda pertenecen al grupo de fibras protéicas; el algodón, lino, papel y seda artificial se componen de celulosa; el nylon, poliéster, poliamidas, triacetato de celulosa pertenecen al grupo de fibras sintéticas.

Por consiguiente, es de esperar de antemano que un colorante dado, se comporte de manera muy diferente frente a distintas fibras y que, por ejemplo, la tintura de tejidos con mezclas de diferentes clases de fibras ofrezcan especiales dificultades. Cuanto más fácil y completamente atrae la fibra a un colorante, tanto más completo es la tinción en su calidad y su cantidad. Para la lana, se alcanza fácilmente el agotamiento del baño, tanto con colorantes ácidos como con los básicos. Para el algodón, no se logra un agotamiento del baño en los colorantes de tintura directa y los básicos no se fijan de manera apreciable<sup>20</sup>

Debe señalarse que la intensidad de tinción y su velocidad, tanto en las fibras naturales y las hidrofóbicas sintéticas, puede aumentarse notablemente usando varios auxiliares, muchos para fibras específicas. Hay aceleradores y fijadores de tintura para las diferentes fibras textiles

Las moléculas del colorante se difunden con mayor rapidez y excelente fijación, debido a la afinidad que estas tienen por la fibra, en estas condiciones tiene lugar la difusión y el teñido<sup>20</sup>

#### **Solidez de los Colorantes.**

Una de las principales propiedades que influyen en la permanencia del



color es la firmeza o solidez. Un tinte o matiz es el color que una materia colorante produce sobre una fibra (textil, cuero, celulosa, etc.); los colorantes deben resistir la acción de diversos agentes: luz, calor, agua, jabón, sudor ácido y alcalino, humos y otros factores.

La solidez se divide en dos grupos: 1º, con relación al empleo de la tela teñida; 2º, solidez en las operaciones industriales a que tengan que someterse las fibras, después de ser teñidas. Las fibras de algodón y lana se tienen como ejemplo para observar esta propiedad.

#### **Solidez por su Empleo.**

Algodón.- luz, lavado, agua, frotamiento, planchado y sudor.

Lana.- luz, lavado, frotamiento, sudor, planchado y agua.

#### **Solidez a las Operaciones.**

Algodón.- álcalis, cocción ácida, ácidos, hervido, cloro, mercerizado, prensado y abrillantamiento.

Lana.- azufre, cocción ácida, blanqueo, álcalis, prensado y desmonte químico.

El grado de solidez en cada caso se designa por números, comparados con muestras tomadas como tipo o patrones. Generalmente los autores utilizan la escala en cinco grados de manera que 1 sea el grado inferior y 5 el más alto.

Un colorante que tenga el grado 3, en la escala 1-5 grados, se considera que pasa la prueba.

Junto con las pruebas de análisis químico y de aplicación del colorante, a la fibra se le realizan otros tipos de ensayos como: solubilidad, tamaño de partícula en la fibra, resistencia a la luz, al sudor, al frote etc. Todas estas pruebas están en función del sistema colorante-fibra y al uso final al que se destinará<sup>21,22</sup>

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO I

#### ALGUNOS ASPECTOS DE LA QUIMICA DE LOS COLORANTES

1. Apps, E.A., *Ink Technology for Printers and Student*, Vol. 2, Chemical Publishing Co., Inc. N.Y., (1964), pp. 1-18.
2. Sanders, J.F., *Pigments for Inkmakers*, Selective Industrial Training Associatives, Ltd., London, (1989), pp 3-17.
3. Billmeyer, F.W., *Principles of Color Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons. Inc., N.Y., (1981), pp 1-20.
4. Blanco, M.A. y Sánchez, R.L., *Tecnología de las Pinturas y Recubrimientos Orgánicos*, Vol. 1, Muñoz, México, (1966), pp. 410-412.
5. *Chem. Abs.* 110: 9721b.
6. Hardman, B.B. and A. Torkelson Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 6, John Wiley Sons Inc., N.Y., (1982), pp 158.
7. Blanco, M.A. y Sánchez, R.L., *Tecnología de las Pinturas y Recubrimientos Orgánicos*, Vol. 2, Galache, México, (1974), pp 625.
8. Bachackashvilli, A., Katz, Z.B. and Efrima, S., *J. Phys. Chem.*, 88, 6185-6190, 1984.
9. Wyszenky, G.S., Stiles, W.S., *Color Science Concepts and Methods Quantitative Data and Formule.*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons Inc., N.Y., (1985), pp. 25.
10. Mayer, F., *Química de las Materias Colorantes Naturales*, 2<sup>a</sup> ed., Marin, Barcelona, (1929), pp. 202-215.
11. Riquelme, M., *Química de las Materias Colorantes*, Vol. 1, Marin, Barcelona, (1929), pp. 113-117.
12. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (5), 31-36, 1992.
13. Patton, T.C., (Editor), *Pigment Handbook*, Vol. 3, John Wiley and Sons Inc., N.Y., (1973), pp. 229-230.
14. Trotman, E.R., *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, 6<sup>th</sup> ed., Edward Arnold, London, (1984), pp. 540.
15. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 23 (12), 30-33, 1992.
16. Devore, G., *Química Orgánica*, trad. Muñoz, M. E., 8<sup>a</sup> ed., Publicaciones Culturales S.A., México, (1978), pp. 644-655.
17. Cannell, C.J., *Manufacture of Dyes*, Macmillan & Co., Toronto, (1922), pp. 2-10.
18. Candy, H.W., *Technical Manual and Year Book of the AATCC*, Vol. 31, Published for the Association by Howes Pub. Co. In Ltd., London (1955), pp. 62-66.
19. Patton, T.C., (Editor), *Pigment Handbook*, Vol. 2, John Wiley and Sons Inc., N.Y., (1973), pp. 335-338.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

20. Color Index (1971-1982) 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 5, The Society of Dyers and Colourists, Bradford and Am. Ass. Tex. Chem. Colourists, Research Triangle Park, N.C.
21. Aguilar, J., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 50, 4-22, 1982.
22. Baumgarte, V., *Textile Chemist and Colorist*, 17 (10), 16-20, 1991.

## CAPITULO II

### COLORANTES AZOICOS

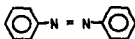
	página
1.0. Generalidades	27
2.0. Clasificación por su Constitución Química	28
3.0. Selección de Colorantes en los Procesos de Teñido	41
4.0. Propiedades y Características	42
5.0. Fenómenos Superficiales	46
6.0. Síntesis	50
7.0. Reacciones de Sustitución Nucleofílica Aromática	56
8.0. Análisis	62
8.0. Ecología y Toxicidad de los Colorantes	64
9.0. Aplicaciones y Usos	66
10.0. Bibliografía	68

## CAPITULO II

### COLORANTES AZOICOS

#### GENERALIDADES.

El grupo de colorantes Azoicos, de los más importantes, incluye muchos centenares de colorantes comerciales con varios tipos de aplicación. La composición química de esta clase de colorantes está constituida por uno o más grupos cromóforos Azo ( $-N=N-$ ). Los grupos cromógenos de esta clase de colorantes son muy variados como podrá observarse más adelante. En la figura 1 se presenta el más sencillo:



Cromóforo

Cromógeno

Auxocromos

Figura 1

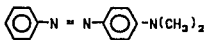
Cuando el grupo cromóforo azo, cuyas valencias libres se unen a un átomo de carbono (generalmente a un radical aromático y a un radical inorgánico), el compuesto se denomina sal de diazonio.



#### Cloruro de Bencendiazonio

El grupo cromóforo azo es el responsable de dar color a más de la mitad de los colorantes, tintes y pigmentos de uso común hoy en día.

Para que un colorante se considere azoico el grupo azo debe estar unido a dos radicales orgánicos, generalmente aromáticos, nombrándose estos como compuestos azo en la figura 2 se muestra un ejemplo.



p-N,N-Dimetilaminoazobenceno

Figura 2

Es preciso que la molécula de un colorante azoico contenga auxocromos tales como  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{ArNH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ , etc<sup>2-5</sup>

Estos colorantes como otros, se clasifican de acuerdo a su composición química o por sus métodos de aplicación.

La primera clasificación está basada en la constitución química de los sistemas cromóforos.

La segunda clasificación se apoya en los métodos de aplicación.

Ninguno de estos dos sistemas es completamente satisfactorio debido a que existen colorantes incluidos en el mismo sistema cromofórico que difieren ampliamente en su aplicación<sup>1-4</sup>

#### CLASIFICACION POR SU CONSTITUCION QUIMICA

Según la constitución química de los grupos cromóforos Azo se pueden clasificar en monoazoicos, diazoicos y poliazoicos. Los colorantes azo también se dividen en aminoazoicos, oxiazoicos, derivados del benceno o naftaleno<sup>2,4,6</sup>

### Colorantes Monoazoicos.

Los colorantes monoazoicos contienen un solo grupo azo. Sus derivados más importantes son: los aminoazoicos y oxiazoicos.

### Colorantes Aminoazoicos.

La característica principal de estos colorantes es la de tener al menos un grupo amino que les da una propiedad de basicidad a menos que se les comunique acidez por la introducción de un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . Como ejemplo de estos colorantes aminoazoicos se señalan los siguientes<sup>4,7,8,12</sup>

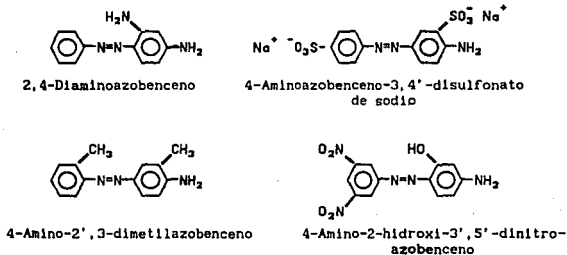


Figura 3

### Aminoazoicos Derivados del Naftaleno.

Estos colorantes son semejantes a los anteriores, la única diferencia que tienen es el anillo naftalénico, como ejemplos se tienen los siguientes (Figura 4)<sup>4,13,14</sup>

### Oxiazoicos Derivados del Benceno.

Reciben esta denominación por llevar en su molécula grupos sustituyentes oxhidrilo. Estos colorantes se han llegado a obtener por la copulación de una amina primaria con fenol o por la reacción entre una amina y

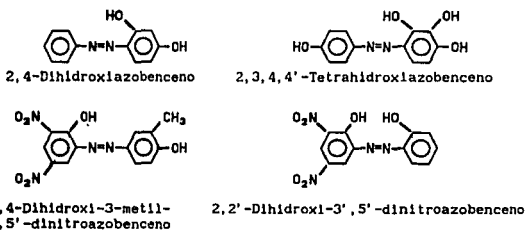
un fenol. Ejemplos característicos de estos colorantes se muestran en la figura 5:<sup>4</sup>



1-Amino-2-fenilazonaftaleno

1-Amino-2-(2'-metilfenilazo)naftaleno

Figura 4



2,4-Dihidroxiiazobenceno

2,3,4,4'-Tetrahidroxiiazobenceno

2',4-Dihidroxi-3-metil-3',5'-dinitroazobenceno

2,2'-Dihidroxi-3',5'-dinitroazobenceno

Figura 5

#### Oxiazóicos Derivados del Naftaleno.

La estructura de estos colorantes se caracteriza por tener al menos un grupo sustituyente OH en los núcleos aromáticos. Algunos de ellos son el producto de copular compuestos diazo con  $\alpha$  o  $\beta$ -naftoles conteniendo grupos SO<sub>3</sub>H u otros (Figura 6)<sup>4,15,16,38</sup>

#### Colorantes Diazóicos.

Su fórmula se caracteriza por poseer dos grupos N=N unidos a un mismo núcleo bencénico o naftalénico. Pueden obtenerse: 1) por diazoación y copulación de colorantes monoazóicos que contienen dos grupos amino libres, 2)



por copulación de 2 moles de sal de diazonio con un componente que puede copular dos veces ó 3) por tetraazoación de una diamina seguida de copulación con dos moles de componentes copulables. En los casos en que se empleen dos moles de la sal de diazonio o del componente copulable, estos pueden ser iguales o de diferente estructura. Un ejemplo característico de esta naturaleza se muestra en la figura 72-4,17

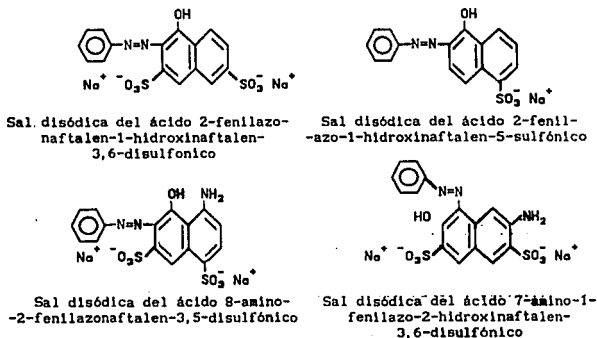


Figura 6

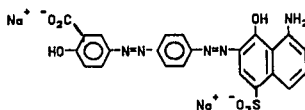
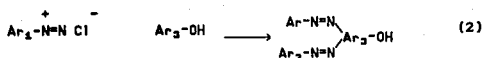
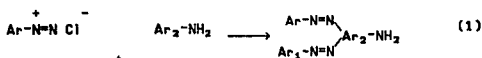
Un ejemplo de un colorante diazoico preparado por copulación de dos sales de diazonio diferentes con un solo componente copulable es el Negro Acido 1. Este colorante se prepara copulando las sales de diazonio de la p-nitroanilina (en medio ácido) y la anilina (en medio alcalino) con el ácido H (Figura 8)<sup>11</sup>

#### Colorantes Poliazos.

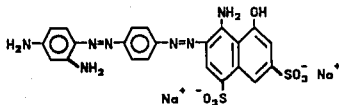
Pueden obtenerse colorantes azoicos con 3, 4 o más grupos Azo, siendo productos bastante comunes los que contienen 3 (triazos) o 4 (tetraazos) de ellos. Un ejemplo de un colorante triazo muy importante es el Negro Directo 38, empleado para teñir celulosa. Examinando su fórmula se ve que este

colorante está constituido por 4 intermediarios: anilina, bencidina, *m*-fenilendiamina y ácido H. La bencidina se tetraaza y se copula primero con el ácido H. y después con la *m*-fenilendiamina. Luego se diazoa la anilina y se copula con el intermediario formado anteriormente (Figura 9);<sup>4,18,19</sup>

Generalmente esta clase de colorantes son utilizados para la tintura de pieles.

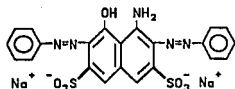


Sal disódica del ácido 4-hidroxi-4'-(8-amino-1-hidroxi-4-sulfo-2-naftilazo)-  
-azobencen-3-carboxílico



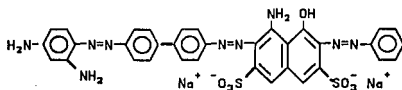
Sal disódica del ácido 1-Amino-2-(4'-(2,4-diaminofenilazo) fenilazo)-  
8-hidroxi-naftalen-4,6-disulfónico

Figura 7



Sal disódica del ácido 8-Amino-2,7-difenilazo-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico

Figura 8

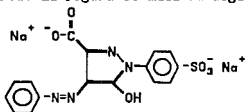


2-[ p-(2',4'-Diaminobenzil) fenilazo] 8-hidroxi-naftalen-3,6-difenilsulfónico

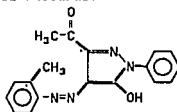
Figura 9

#### Colorantes Pirazolónicos.

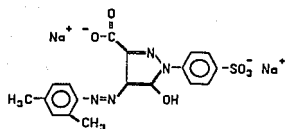
Estos colorantes son derivados del anillo pentagonal pirazol y en su mayor parte son colorantes azolcos. Dentro de esta clase de colorantes se tienen a los ácidos y a los dispersos, (ver tabla 1) en una amplia variedad de tonos y colores. La figura 10 muestra algunas estructuras<sup>10,28</sup>



Sal disódica del ácido 1-sulfofenil-4-fenilazo-5-hidroxipirazol-3-carboxílico



1-Fenilazo-3-acetil-4-(2-metil-fenilazo)-5-hidroxipirazol



Sal disódica del ácido 1-(4-sulfofenil)-4-(2,4-dimetilfenilazo)-5-hidroxipirazol

Figura 10

#### Clasificación por sus Métodos de Aplicación.

La clasificación de los colorantes azoicos según su metodo de aplicación, tal vez sea la mejor forma de introducirse a la química de los colorantes; es entrar en mayor detalle a la clasificación de los mismos en función de su aplicación.

Tabla 1. Clasificación Más Importante en los Procesos de Tintura.

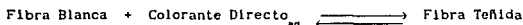
CLASIFICACION DE LOS COLORANTES AZOICOS SEGUN SU METODO DE APLICACION	
Directos	Insolubles
Acidos	Reactivos
Básicos	Solubles
Mordentes	Dispersos

Normalmente estos colorantes van al mercado bajo diversos nombres en los que no aparece la nomenclatura química. La mejor forma de identificarlos es por su método de aplicación, color y el número que se les antepone a todos. Esta es una manera de conocer el nombre de los colorantes según este método. En seguida se estudian algunas de sus características:<sup>1, 4, 6, 20-22</sup>

### Colorantes Directos.

Los colorantes directos reciben esta denominación porque tiñen la lana sin necesidad de mordente; también se llaman colorantes sustantivos porque poseen la propiedad de teñir la fibra y no ser eliminados en el lavado posterior.

El esquema de la tintura sería el siguiente.

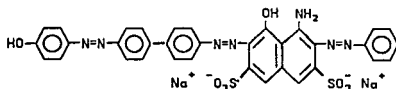


Cuanto más desplazado a la derecha esté el equilibrio tanto más se unirá a la fibra el colorante y esta unión está influida por su constitución química<sup>1</sup>

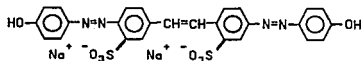
Los colorantes directos son sustancias solubles en agua, lo cual contribuye a su versatilidad para su aplicación, pero las propiedades de solidez son mínimas, especialmente la solidez a la transpiración y al lavado<sup>1,23,24</sup>

La sustantividad es la propiedad que tienen ciertos colorantes de este tipo al ser absorbidos en una solución acuosa alcalina o neutra por un material celulósico, en particular el algodón, rayón, papel, etc.

Químicamente son derivados diazo y triazo y sus colores abarcan todo el espectro<sup>25,26</sup>



VERDE DIRECTO 1

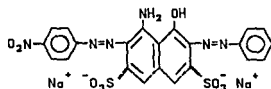


AMARILLO DIRECTO 4

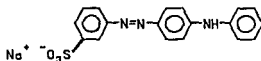
Figura 11

## Colorantes Acidos.

Llamados también, de forma abreviada colorantes para lana. Son colorantes que tiñen en baño más o menos ácido, pero que, por el contrario, no tiñen directamente sólo ensucian las fibras de origen vegetal. Desde un punto de vista químico se podrían denominar colorantes aniónicos ya que tienen el cromóforo asociado a grupos de estas características. En general estos colorantes son sales de uno o más grupos ácido sulfónico.<sup>10,27-29</sup>



NEGRO AZUL DE NAFTOL 32

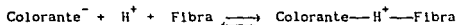


AMARILLO DE METANILO 24

Figura 12

Los colorantes ácidos se emplean para teñir fibras que poseen grupos básicos, tales como la lana, la seda y las poliamidas<sup>30-32</sup>

La aplicación se realiza regularmente en condiciones ácidas, las cuales dan lugar a la protonación de los grupos básicos. Así, el proceso de tintura puede representarse químicamente como sigue:



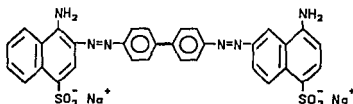
Debe notarse que el proceso es reversible. En efecto, los colorantes ácidos pueden separarse de la fibra por lavado; la velocidad de eliminación del colorante depende de la velocidad a la cual éste pueda difundirse a través de la fibra en las condiciones de lavado, viniendo a determinar dicha velocidad de difusión, para una fibra dada, la temperatura, tamaño y la forma

de las moléculas del colorante y el número y clase de los enlaces formados con la fibra!<sup>1</sup>

### Colorantes Básicos.

Los colorantes básicos se unen a las fibras por formación de enlaces iónicos entre ambas estructuras. Este procedimiento de tintura puede considerarse análogo al de aplicación de los colorantes ácidos!<sup>6</sup>

Para favorecer la tintura se emplea frecuentemente sal común o sulfato de sodio, puesto que la presencia de iones sodio en exceso favorece el establecimiento del equilibrio, quedando un mínimo de colorante en el baño de tintura. El Rojo Directo 28 (Rojo Congo) es un colorante sustantivo típico!<sup>4</sup>



ROJO DIRECTO 28

Figura 13

En los colorantes básicos sus colores son sólidos en acrílicos. En fibras naturales tienen mala resistencia a la luz, al lavado y al sudor y tienden a sangrar y a desgastarse!<sup>22,31</sup>

Estos colorantes se utilizan principalmente en el teñido de fibras poliacrílicas y estampado directo del acetato de celulosa, la mayoría de los sistemas cromofóricos son usados en la síntesis de colorantes básicos, lo cual da por resultado una gama muy variada de tonos y resistencias!<sup>33,34</sup>

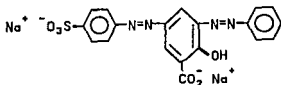
### Colorantes sobre Mordentes.

Los colorantes para mordentes tienen una estructura que es el resultado de la quelación por medio de iones metálicos la cual se lleva a cabo durante el proceso de teñido!<sup>6</sup>

Casi todos los colorantes que pertenecen a éste grupo son monoazóicos, aunque existen algunos biazóicos. Su importancia se debe a su

elevada fijez a la luz y al lavado. Abarcan todo el espectro exceptuando el violeta, el azul y el verde muy claro<sup>25</sup>

Se utilizan principalmente en el teñido de lana. Los azules y violetas sobre acetato de celulosa se decoloran<sup>26</sup>



CAFE MORDENTE 18

Figura 14

#### Colorantes Insolubles.

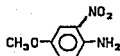
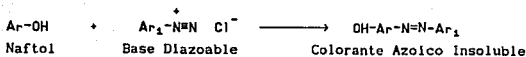
Los colorantes azoicos insolubles se forman en el interior de las fibras textiles, en general de algodón, por copulación azoica. El colorante resulta así firmemente incluido, por lo tanto es sólido al lavado. Pueden obtenerse en una gran variedad de coloraciones, eligiendo adecuadamente los dos componentes, la base diazoable y el componente copulable. Se obtiene por ejemplo un Rojo Azulado por diazoación del componente azoico diazoable número 1 y copulación del mismo con el componente azoico copulable 2 (Naftol AS) (Figura 15)<sup>9,11</sup>

Los colorantes desarrollados sobre la fibra son insolubles en agua, por lo que su solidez al lavado es excelente, sin embargo como se depositan en la fibra por precipitación, siempre queda algo de colorante azoico en forma de pigmento adherido superficialmente por lo que su solidez al frote no es buena<sup>27</sup>

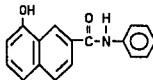
El proceso de tintura es bastante sencillo, consiste en impregnar la fibra de una solución alcalina de naftol y desarrollar luego el color durante una sola etapa de contacto de esta mezcla, en la solución del diazo. El teñido es casi instantáneo y bastante sólido, produce tonos muy brillantes a un costo relativamente bajo y tiene buenas propiedades de solidez sobre todo a el lavado<sup>38,40</sup>

Se usan principalmente para teñir y estampar algodón.

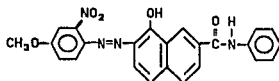




COMPONENTE DIAZOABLE 1



COMPONENTE COPULABLE 2



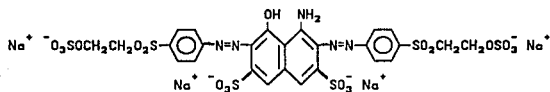
ROJO AZULADO

Figura 15

#### Colorantes Reactivos.

Estos colorantes constituyen una clase introducida hace aproximadamente dos décadas en el mercado y son capaces de formar enlaces covalentes con las fibras que poseen grupos oxhidrilo o amino. Un grupo importante de estos colorantes reactivos contiene átomos de cloro que reaccionan con los grupos oxhidrilo de la celulosa al ser aplicados en presencia de álcali, creyéndose que se forma una unión éter entre el colorante y la fibra. Los sistemas cromofóricos más usados son: Azo y Antraquinona<sup>39-41,45</sup>

Estos colorantes presentan excelente solidez al lavado ya que el colorante se convierte en una parte de la fibra. Las otras propiedades dependen de la estructura, parte coloreada de la molécula y de los grupos que la unen a la parte reactiva de la misma. Un ejemplo de este tipo es el colorante azoico que se muestra en la figura 16<sup>42-45</sup>



#### NEGRO REACTIVO 5

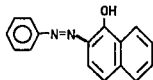
Principalmente se utilizan para teñir y estampar algodón.

Figura 16

#### Colorantes Solubles.

Como su nombre lo indica tienen la característica de ser solubles en solventes orgánicos, el rango del solvente varía desde simples alcoholes alifáticos hasta ésteres, cetonas, glicoles, etc.<sup>9,11</sup>

La mayoría de los colorantes solubles contienen ya sea cromóforos azo o de antraquinona. Generalmente contienen cadenas laterales alifáticas con el propósito de mejorar su solubilidad en medio oleoso.<sup>45-50</sup>



#### AMARILLO SOLVENTE 14

La utilidad que tienen estos colorantes puede citarse en tintas, velas, plásticos, gasolinas, etc.

Figura 17

#### Colorantes Dispersos.

Generalmente las partículas de estos colorantes se dispersan en agua y se disuelven en las fibras. El colorante es aplicado a la fibra por medio de una suspensión, la cual es obtenida por la molienda de un tamaño de partícula

de 1 a 8 micrones en presencia de agentes dispersantes<sup>5,51</sup>

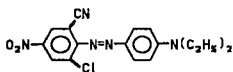
El peso molecular debe ser suficientemente grande para que no se sublime por el calor al que está expuesto en el proceso de teñido y no demasiado grande para que impida dicha solubilidad en la fibra. Presentan excelente solidez a la luz y al lavado<sup>51,53</sup>

Los colorantes dispersos son de muy escasa solubilidad en agua, pero capaces de disolverse en ciertas fibras textiles. Fueron introducidos en el mercado para el acetato de celulosa, pero se emplean para varias fibras sintéticas. Actualmente se usan en muy fuertes cantidades para la tintura de poliéster<sup>52</sup>

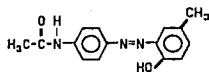
Se presenta en el comercio en un estado de subdivisión extremadamente fino que permite su dispersión en agua. No obstante, para teñir las fibras, debe estar en estado de dispersión molecular y por esta razón debe poseer cierta solubilidad en agua. Las moléculas de los colorantes dispersos son pequeñas y generalmente contienen grupos amino<sup>53,54</sup>

Estos colorantes son usados principalmente para el teñido de fibras sintéticas siendo su principal uso sobre poliéster. Además se utilizan en todas las fibras, excepto seda y lana<sup>55</sup>

La siguiente figura presenta algunos de los colorantes dispersos de acuerdo a su naturaleza química y sus usos<sup>4,56</sup>



ROJO DISPERSO 73



AMARILLO DISPERSO 3

Cada uno de estos tinte nylon, acetato, triacetato de celulosa y poliéster.

Figura 18

#### SELECCION DE COLORANTES EN LOS PROCESOS DE TEÑIDO

Haciendo una buena selección de colorantes con propiedades tintoreas muy compatibles y similares se pueden bajar los costos del proceso y

simplificar el sistema. Ejemplos de criterios para la selección de colorantes son los siguientes:

- 1.- Colorantes con buena igualación de color.
- 2.- Colorantes con buen poder de migración.
- 3.- Colorantes con alta rapidez de difusión.
- 4.- Mezclas de colorantes especialmente seleccionados.

Es difícil encontrar un colorante ideal, que rinda todo su poder en todos los métodos de tintura, que tenga excelente solidez a los tratamientos secos y húmedos y sobre todo que sea económico<sup>56-58</sup>

Tomando en cuenta cualquiera de estas dificultades, es labor del técnico en aplicación y del fabricante hacer una buena selección para el uso final y lograr resultados lo más cerca posible de lo óptimo.

#### Tratamientos Posteriores.

Los colorantes reactivos en gran parte han desplazado a los colorantes directos en la tintura de fibras celulósicas, porque dan tonos más brillantes y una firmeza al lavado superior. Sin embargo, aún se usan algunos colorantes directos por razones de economía y su firmeza en húmedo se puede manejar por tratamientos posteriores relativamente simples, en algunos de ellos se usan tensoactivos catiónicos pero los tensoactivos han sido desplazados por sustancias poliméricas catiónicas. Los tensoactivos sugeridos son Bromuro de Acetilpiridina. Bromuro de N-Trietilheptadecilamidoetilén-amonio, Haluros de Dodecildimetilsulfonio y Dodeciltrimetilsulfonio<sup>27,60</sup>

#### PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS

La descripción en la clasificación de los colorantes generalmente se basa en su constitución química y propiedades tintóreas<sup>61</sup>

Los colorantes son sustancias coloreadas que se emplean para producir un determinado grado de coloración en otros materiales al dispersarse en ellos o al reaccionar con los mismos.

La aplicación primordial de los colorantes azo reside en la coloración de textiles, aunque se consumen para colorear materias tan diversas como cuero, papel, plástico, jabones y alimentos<sup>3</sup>

Generalmente las propiedades de los colorantes pueden ser clasificadas en las relativas a su aplicación y las que se refieren al uso final<sup>52</sup>

**Propiedades de Aplicación**

- a) Afinidad.
- b) Solubilidad.
- c) Velocidad de Tintura

**Propiedades de Uso Final**

- a) Igualación.
- b) Solidez.

**Contenido de Impurezas.**

Se utiliza una alta velocidad a contracorriente en una cromatografía para obtener colorantes azo puros por un método que involucra una extracción continua de una solución acuosa por medio de una fase móvil adecuada, lo cual permite remover impurezas, incrementando así su calidad<sup>52</sup>

Los colorantes dispersos son afectados en el baño por la presencia de cationes como: ferroso, cúprico, calcio, etc. Estos influyen en el comportamiento tintóreo con variaciones de tonalidad aparte de que también pueden afectar la acción del dispersante produciendo problemas de pérdida de dispersión<sup>59</sup>

Los colorantes más susceptibles a reaccionar con los cationes  $Fe^{**}$  o  $Cu^{**}$  son los colorantes de tipo antraquinona; al calcio, colorantes con terminales OH.

Para minimizar el efecto de los cationes deben emplearse secuestrantes. Por otra parte para eliminar el problema del calcio, lo ideal es emplear agua suavizada<sup>58</sup>

El  $Cr^{3+}$  es removido de complejos de los colorantes, produciendo aguas de deshecho con soluciones escasas de  $Ca(CrO_2)_2$  bajando simultáneamente la Demanda Química de Oxígeno (COD), Demanda Bioquímica de Oxígeno (BOD) y otros indicadores de contaminación. Esto permite una calidad aceptable de las aguas residuales<sup>63</sup>

Mediante una mezcla de bentonita y  $Mg(OH)_2$  se eliminan las partículas aniónicas y catiónicas de los colorantes azo produciendo aguas de desecho aceptables<sup>64</sup>

### El Efecto del pH en la Tintura.

Hay colorantes de alta temperatura y un pH ligeramente alcalino que sufren hidrólisis y dan lugar a otros productos de color y naturaleza distinta del color original<sup>65</sup>

Para el control del pH en tinturas a presión atmosférica normalmente se usa el fosfato monosódico, aunque desde luego puede emplearse también ácido acético como solución amortiguadora<sup>65</sup>

Para el control del pH en tinturas de alta temperatura se recomienda el uso de ácido acético pues el fosfato monosódico puede afectar la estabilidad del baño de tintura<sup>66</sup>

El agotamiento del colorante varía muy poco entre valores de pH de 2 y 12, la fijación se incrementa progresivamente entre valores de 0 y 2, llegando al máximo entre valores de 10 y 12. Los tiempos medios de reacción pueden indicar si es medianamente reactivo o no.

A continuación se presenta una panorámica del efecto del pH en la tintura en los colorantes dispersos azoicos y colorantes de antraquinona; se sabe que en muchos de estos, su rendimiento varía según el pH del baño de tintura. En la tabla 2 se indican los valores de pH y el porcentaje de disolución de algunos colorantes dispersos, (el pH puede indicar si es medianamente reactivo o no)<sup>65</sup>

Tabla 2. Porcentaje de Dispersión a Diferente pH.

pH	2	3	4	5	6	7	8	10
Amarillo 5	100	100	100	100	99	96	88	40
Rojo 90	54	97	100	100	86	36	16	12
Rojo 82	42	96	100	100	94	58	40	15
Azul 81	93	100	100	100	94	88	82	24
Azul 35	85	93	97	100	100	93	86	39
Azul 79	100	100	100	100	96	86	28	5
Amarillo 68	100	100	100	100	100	90	73	30

### Fibras Sintéticas.

Para la tintura de las fibras de poliéster, que son las fibras sintéticas más interesantes e importantes por su mercado, prácticamente no hay

más alternativa que los colorantes dispersos. El técnico de algodón o de viscosa tiene que enfrentarse a una dificultad mucho mayor: tiene que seleccionar entre varias opciones, la mejor. Decidir correctamente el empleo de un tipo de colorantes entre las muchas clases de colorantes disponibles para la tintura de fibras celulósicas presupone conocimientos bien cimentados acerca de los diferentes tipos de colorantes<sup>27,30,67</sup>

No hay datos precisos que permitan asegurar cuál es el porcentaje en que se emplean los colorantes de fibras celulósicas dentro del total. Las publicaciones al respecto difieren entre sí; sin embargo, el orden de importancia ha de ser el mismo:<sup>1,11,22</sup>

- Colorantes Dispersos.
- Colorantes Directos.
- Colorantes Reactivos.
- Colorantes a la Tina.
- Pigmentos.
- Naftoles.

Los colorantes usados para teñir el acetato de celulosa son de tamaño molecular pequeño, comparado con otros colorantes.

Como el acetato de celulosa debe teñirse a temperaturas moderadas por las limitaciones propias de la fibra, principalmente por la estabilidad térmica, deben escogerse para su tintura moléculas que sean fácilmente difundidas en el baño de tintura. Todos los colorantes dispersos para teñir acetato de celulosa, tienen también su triacetato de celulosa, así como nylon y en algunos casos pueden ser recomendados para poliéster<sup>68</sup>

Para el teñido de poliéster se usan colorantes dispersos de tamaño molecular mayor que los usados en el acetato de celulosa. Aunque el mayor tamaño de las moléculas, hace que estas sean introducidas a la fibra con mayor dificultad; por esta misma razón, el proceso inverso de removerlas de las fibras es más difícil y por esto las telas a las cuales se han aplicado colorantes de este tipo reúnen características tecnológicas muy importantes en operaciones de termofijado, planchado permanente, etc<sup>68</sup>

Existe una excelente adhesión de los colorantes azo en las fibras de poliéster empleando colorantes dispersos<sup>69</sup>

Los sustituyentes orto en colorantes azo dispersos afectan el color del teñido de la película de la fibra y además de su profundidad. Los grupos cloro en la posición orto incrementan la afinidad del colorante por la fibra.

mientras que los sustituyentes  $-\text{NO}_2$  tienen poco efecto. Los sustituyentes orto en colorantes azo dispersos con diferentes momentos mesoméricos pueden causar un color similar cambiando el sustrato teñido. La sustitución del cloro en el colorante, generalmente, incrementa la solubilidad del colorante en la fibra?<sup>9</sup>

#### Difusión.

Para determinar el coeficiente de permeabilidad de colorantes aniónicos a través de una película de fibra, se usa el método de condición estable a un pH de 2.2?<sup>8</sup>

Se sabe que los colorantes a menudo existen en soluciones de agua no como monómeros, sino como agregados. Asumiendo que los agregados no penetran a través de la matriz del polímero de la fibra, es necesario usar la concentración del monómero, considerando la penetración de difusión a través de la membrana de la fibra?<sup>8</sup>

El coeficiente de difusión se incrementa cerca de la saturación de grupos amino. La difusión de colorantes aniónicos en la fibra llega a disminuir con la introducción de grupos ácidos sulfónicos. Este efecto puede ser estérico y electrostático; entonces, el grupo sulfónico adicional puede impedir la translación del colorante en las mezclas poliméricas por su volumen y atracción, cargando positivamente el polímero?<sup>1</sup>

La permeabilidad de los colorantes ácidos azo en membranas de fibras son medidas y analizadas mediante absorción, mecanismos de difusión y modelos tipo Langmuir?<sup>2</sup>

#### FENOMENOS SUPERFICIALES

La acción de los agentes tensoactivos en el proceso de tintura se puede resumir de la siguiente manera:

El efecto de una superficie activa a surfactantes es superior a un surfactante solo?<sup>4</sup>

El fijador que se usa en los colorantes depende no sólo de sus compuestos químicos, sino también de los sustratos de cada colorante?<sup>5</sup>

Los tensoactivos son ampliamente usados tanto en la preparación de colorantes, como en la aplicación de estos en el teñido?<sup>3</sup>



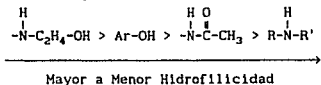
La mayor parte de los colorantes dispersos tienen muy baja solubilidad en agua, del orden de 5.30 mg/l y no es posible preparar soluciones de concentraciones adecuadas para el teñido. Para impedir la aglomeración y la precipitación del colorante no disuelto se usan agentes dispersantes y el teñido se lleva a cabo en dispersión<sup>76</sup>

#### Agentes Solubilizantes.

Los colorantes dispersos se usan normalmente en la tintura de fibras de acetato de celulosa secundario y terciario (estos se distinguen por tener dos y tres grupos sustituyentes etilo en la molécula de celulosa respectivamente), poliamidas y poliéster. La transferencia del colorante de partículas dispersas hacia la fibra se presenta vía solución, en la cual el colorante está en forma molecular. Las fibras de acetato de celulosa terciario y de poliéster se tiñen a menudo a temperaturas arriba de los 120 °C. A estas temperaturas el peligro de precipitación del colorante disperso es grande, las consecuencias de esto son particularmente serias ya que cuando el textil es teñido, actúa como filtro para el baño de tintura que influye a través de este, como por ejemplo en hilo en forma de paquetes, donde las partículas del colorante se filtran por la fibra también llamada textil y se depositan sobre la misma<sup>74,76</sup>

Los parámetros de solubilidad de los colorantes monoazo dispersos, volúmenes molares y constantes de fuerzas de atracción de grupos funcionales son factores esenciales para la dependencia de la estructura de las propiedades de coloración de los colorantes dispersos<sup>77</sup>

Ciertos grupos funcionales cuando están presentes en la molécula de un colorante producen o favorecen las características de hidrofiliidad al promover cierta solubilidad en agua; así mismo, determinan la adsorción del dispersante a la superficie del mismo. Los grupos más comunes que promueven la hidrofiliidad en orden de mayor a menor son:



El principal dispersante es el lignosulfito de sodio, derivado de la lignina; este se obtiene de los licores de los procesos lignosulfito y KRAFT, en la fabricación de papel. En la molécula de este dispersante existen grupos sulfónicos, carboxílicos e hidroxilos cuya proporción relativa entre sí aunada al peso molecular promedio del lignosulfito, determinarán las principales propiedades de aplicación del mismo?<sup>8</sup>

La modificación química de los lignosulfonatos hace que los colorantes dispersos sean altamente estables al calor, disminuyen la decoloración en fibras y las tendencias al espumado. La caracterización química y espectrofotométrica de los dispersantes es llevada a cabo para examinar la relación existente entre propiedades y estructura?<sup>9</sup>

La adición de tensoactivos no solamente ayuda a mantener la estabilidad, sino también origina la solubilización del colorante; este interactúa con el tensoactivo formando un complejo soluble en agua. En ausencia de los tensoactivos, hay riesgo de que al enfriar al final del teñido, el colorante residual en el baño pueda cristalizar y depositarse sobre las fibras, produciendo manchas coloreadas sobre el textil?<sup>6</sup>

La fuerza de fijación del colorante a las cadenas de polímeros tiende a incrementarse con el aumento de tamaño del colorante, así como también por el efecto de adsorción del colorante en la tensión producida; es decir, ambos son proporcionales al contenido de colorante?<sup>1</sup>

En presencia de portadores en el baño del colorante, los tintes dispersos son adsorbidos por las fibras de poliéster en la fase caliente de la coloración. Al principio, el grupo y el grado de adsorción del colorante disperso dependen de la naturaleza del portador, como la temperatura del baño es aproximadamente 95 °C, la cantidad de absorción portador colorante se incrementa hasta lograr un estado de equilibrio. El portador se predifunde en la fibra, lo cual mejora la difusión del colorante por una interacción portador-colorante?<sup>10</sup>

#### Tautomería.

Los compuestos cuyas estructuras difieren marcadamente en el arreglo de sus átomos, que existen en equilibrio, se llaman tautómeros. Esto hace considerar que la estructura asignada a los colorantes azoicos sea un caso de

tautomería. El tipo más común de tautomería comprende estructuras que difieren en el punto de unión de un hidrógeno; como ocurre en la tautomería ceto-enólica. Este comportamiento tautomérico ha sido demostrado en un trabajo de Ogino et al.<sup>74</sup> En el cual se expresa la relación del átomo de hidrógeno y el grupo oxhidrilo en la posición 4 del anillo naftalénico que se transpone a la posición  $\beta$  del grupo azo y el tautómero se establece entre la forma hidrazo del tipo ceto y la forma azo del tipo enol.

El equilibrio tautomérico generalmente favorece la estructura de hidrógeno unido al carbono en lugar que a un elemento electronegativo o sea que permite la formación del ácido más débil. El proceso se interpreta según el siguiente equilibrio químico.

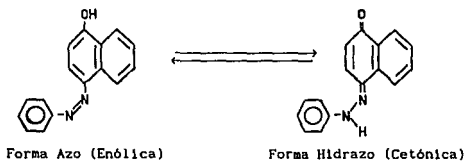


Figura 19

Los cambios en el equilibrio se deben a las transposiciones del tipo ceto-enólico; estos se producen con mucha facilidad debido a la polaridad del enlace OH.

La incorporación de un grupo nitro en algunos colorantes no cambia el carácter de azoquinona-hidrazona con lo cual varía el equilibrio de los tautómeros azoquinona-hidrazona con un incremento de polaridad en el medio<sup>81</sup>

Los efectos de concentración y pH en el espectro de absorción son determinados en términos de agregación, mecanismos tautoméricos y control de calidad de los colorantes textiles<sup>82</sup>

El tautómero de los naftoles investigados es principalmente la hidrazona. Sobre la naturaleza del sustrato, el contenido de hidrazona aumenta en el siguiente orden: poliéster < lana < KBr<sup>83</sup>

Otros autores han encontrado resultados análogos como en el caso de los compuestos 5-arylaminopirazoles y fenilmetilpirazol. En la siguiente figura se muestra un ejemplo característico de una mezcla tautómera en equilibrio ceto-enol<sup>84</sup>

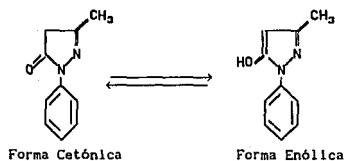


Figura 20

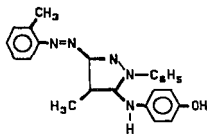
A continuación se presentan métodos sintéticos para una serie de compuestos azo, así como algunas propiedades encontradas en la literatura.

#### SINTESIS

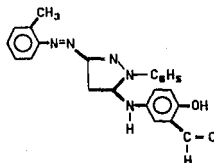
Como se ha señalado anteriormente la estructura básica de los colorantes azoicos es la unión del grupo azo a dos o más anillos aromáticos adecuadamente sustituidos, tienen colores muy intensos debido a la conjugación de estos grupos lo cual produce un extenso sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados que absorben la luz de la región visible; por sus colores y costos, que son muy baratos, se emplean mucho como colorantes.

Cabe mencionar que los colorantes azoicos tienen diferentes composiciones químicas tales como: los derivados del azobenzol, fenilazonaftil y fenilazo con anillos heterocíclicos.

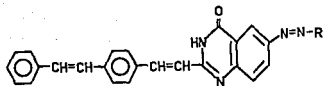
En la figura 21 se muestra la estructura de algunos colorantes azoicos que presentan las características antes citadas.



Colorante Oscuro



Colorante Amarillo



Sistema 2-Sustituido-6-Arilazo-4-Oxoquinazolina

Figura 21

Los estudios y las investigaciones hasta hoy realizadas sobre colorantes azoicos indican que hay diferentes métodos para la síntesis de estos. El principal método para obtener colorantes Azo consiste en la diazotación de aminas aromáticas, seguidas de su copulación con hidroxil o amino derivados aromáticos o con ciertos grupos cetónicos alifáticos. Tanto las aminas aromáticas a diazoar como el compuesto con el cual se copula, pueden contener una gran variedad de sustituyentes tales como: alcóxido, halógeno y ácido sulfónico entre otros<sup>1,3,4,6,8</sup>. A causa del gran número de compuestos que pueden combinarse, en muchos casos en más de un orden, el número de colorantes azo es casi infinito.

Si la síntesis de los colorantes azoicos comienza a partir de las reacciones de diazoación y copulación, es importante señalar las características y condiciones más importantes en cada una de las reacciones<sup>85</sup>

#### Diazoación.

La diazoación tiene lugar al reaccionar el ácido nitroso con un grupo aminoaromático primario en medio ácido. Generalmente se emplea ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para establecer el medio y para generar el ácido nitroso a partir de nitrato sódico. La reacción de diazotación de la anilina en medio ácido es un ejemplo típico.

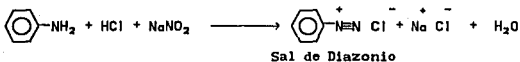


Figura 22

La facilidad con que se lleva a cabo la diazoación depende marcadamente de la basicidad de la amina; las aminas más débilmente básicas son las que mejor se diazoan.

#### Copulación.

Es la unión de la sal de diazonio con una sustancia que tiene alguna de las funciones aminoaromática, fenol o naftol.

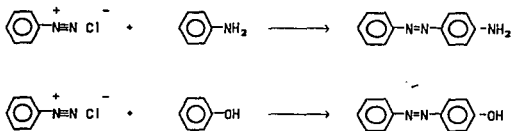


Figura 23

Debe notarse que en los ejemplos anteriores de reacciones de copulación se ha indicado que el grupo diazonio sustituye a la posición *para* con respecto a los grupos hidroxilo o amino. Esta especificidad es característica de la copulación azoica. El grupo diazo no sustituye al azar sino en ciertas posiciones definidas. En los derivados bencénicos el ataque tiene lugar siempre en la posición *para* con respecto a la del grupo activante. Si esta posición está ocupada, la copulación es difícil o imposible. En los derivados del naftaleno, la orientación del grupo diazonio entrante es algo distinta. En el  $\alpha$ -naftol el ataque tiene lugar en la posición 4, y si está

ocupada, el grupo diazo se sustituye 2. En el  $\beta$ -naftol la copulación tiene lugar siempre en 1, nunca en 3 ni en 4. Las mismas reglas valen para las correspondientes naftilaminas (Figura 24)<sup>1,20</sup>



Figura 24

En la serie naftalénica se da el caso de que la presencia de ciertos grupos sustituyentes, especialmente la del grupo sulfónico, puede influir sobre la posición donde se realiza la copulación normal de ataque. Por ejemplo, un grupo sulfónico en la posición 5 del alfa naftol da lugar a que la copulación ocurra predominantemente en 2 antes que en 4.

Ciertos ácidos aminonaftolsulfónicos pueden copular dos veces. En este caso, la posición de entrada del grupo diazo depende de si la copulación se realiza en disolución ácida o alcalina. Si es ácida, la copulación tiene lugar en la posición adyacente al grupo amino; si es alcalina debe realizarse en la posición adyacente al hidroxilo.

Además de las dos reacciones mostradas anteriormente, figuras 22 y 23, se reporta la aplicación y técnica de algunos colorantes azo basados en un sistema 4-oxoquinazolina.

La 2-metil-4-oxoquinazolina es sintetizada tratando ácido N-acetilantranílico con anhídrido acético. El producto de esta reacción es nitrado y posteriormente el compuesto nitro se coloca para reaccionar primero 4-metilbenzaldehído, para obtener 2-bis-estiril-6-amino-4-oxoquinazolina<sup>86,87</sup>

Las reacciones más importantes de esta síntesis quedan indicadas en las figuras 25 y 26.

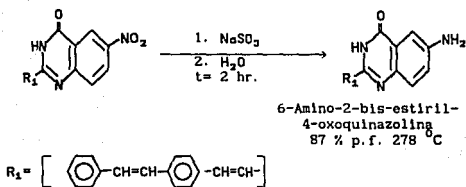


Figura 25

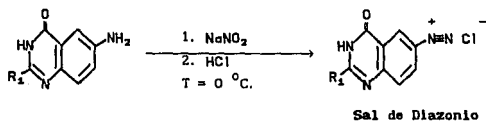


Figura 26

El producto de la reacción anterior tiene la función de una amina aromática débilmente básica, por lo que el grupo amino del 2-bis-estiril-6-amino-4-oxoquinazolinone es convertido en un grupo diazo por la adición de nitrito de sodio y ácido clorhídrico para generar el  $\text{HNO}_2$ . En la figura 27 se muestra la reacción para obtener la sal de diazonio. Esta es copulada con un compuesto acoplante adecuado para dar el correspondiente colorante.

La reacción de copulación para obtener la mayor parte de colorantes derivados del 2-bis-estiril-6-arylazo-4-oxoquinazolinone se lleva a cabo entre la solución diazo con un compuesto Acido-H. Generalmente todos los compuestos de copulación R-Ar (R= $\text{NH}_2$ ,OH) utilizados para obtener los colorantes azo poseen un carácter común<sup>86</sup> ser orientadores para en la reacción de sustitución electrofílica aromática.

El éxito de esta operación depende principalmente de las condiciones



a que se lleva a cabo. Siendo estas: la temperatura, pH y el tiempo. La reacción general para la obtención de estos compuestos se presenta en la figura 27.

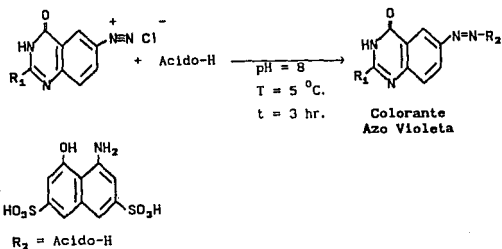


Figura 27

A continuación se representan las propiedades de tefido de los colorantes azo basados en el sistema 4-oxoquinazolina. Según la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades Físicas de los Colorantes Azo Derivados del Sistema 4-oxoquinazolina.

Compuesto $R_2$	Color	p. f. $^{\circ}\text{C}$	Rendimiento %	% Agotamiento	
				C. Directo	C. Acido
Ia Acido-H	Violeta	320	85	40	70
Ib Acido- $\gamma$	Pardo	270	81	58	75
Ic Acido-J N- $\text{CH}_3$	Pardo rojizo	318	82	47	69
Id Acido-J	Rojo	278	81	43	68
Ie Acido-G	Naranja	312	80	54	80
If Acido-G N-Ar	Pardo rojizo	320	86	45	74
Ig Acido Shaffer	Naranja	320	83	50	82

## REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA AROMATICA

Metwally et al.<sup>4</sup> prepararon dos importantes productos intermedarios a partir de la reacción de sustitución del 1-fenil-3-metil-4-arilazo-5-cloropirazol con *p*-aminobenzoato de etilo y/o *p*-aminofenol cuyos resultados se muestran en la figura 28.

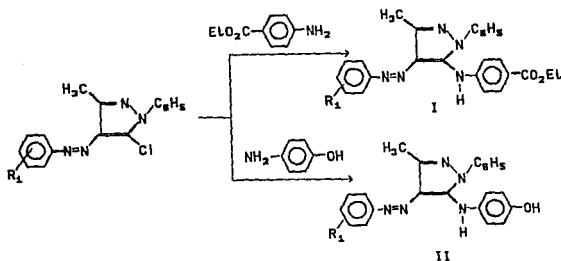


Figura 28

Según la constitución química de estos productos intermedarios se clasifican en dos grupos:

a) El cromóforo característico del grupo I es el 5-(*p*-carbetoxi-anilino)-1-fenil-3-metil-4-arilazopirazol. b) Los derivados del grupo II tienen por cromóforo el 1-fenil-3-metil-4-arilazo-5-(*p*-hidroxianilino)pirazol.

Se puede observar más adelante que la mayoría de los colorantes 5-arilaminopirazoles pertenecen al grupo II) habiendo perdido importancia comercial los del tipo a).

A continuación se representan los datos característicos y las propiedades físicas de cada uno de estos grupos.

Tabla 4. Propiedades Físicas de los Compuestos Ia-c.

Compuesto	Color	p. f.	Pureza	Peso Molecular	
R <sub>1</sub>		° C	%		
Ia	CH <sub>3</sub>	Pardo	158	65	439.50
Ib	Cl	Amarillo	152	79	459.92
Ic	OCH <sub>3</sub>	Rojizo	154	82	455.50

Los colorantes que tienen por cromóforo el intermediario II tienen las siguientes propiedades físicas, según la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades Físicas de los Compuestos II<sub>a-1</sub>

Compuesto	Color	p. f.	Pureza	Peso Molecular	
R <sub>1</sub>		°C	%		
II <sub>a</sub>	H	Negro	95	80	369.41
II <sub>b</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	Pardo	130	78	385.41
II <sub>c</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	Negro	170	78	383.44
II <sub>d</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	Pardo oscuro	189	85	383.44
II <sub>e</sub>	<i>o</i> -Cl	Amarillo pardo	118	72	403.85
II <sub>f</sub>	<i>m</i> -Cl	Amarillo pardo	121	76	403.85
II <sub>g</sub>	<i>p</i> -Cl	Pardo oscuro	158	75	403.85
II <sub>h</sub>	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	Negro	123	68	399.44
II <sub>i</sub>	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	Violeta pardo	204	78	399.44
II <sub>j</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	Pardo	185	82	399.44
II <sub>k</sub>	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	Pardo oscuro	185	82	414.41
II <sub>l</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	Pardo	159	80	414.41

Una característica muy importante que tiene sistema general II, es la de formar varias familias de colorantes 5-arilaminopirazoles; los más representativos son (II<sub>a-1</sub>, III<sub>a-e</sub>, IV<sub>a-e</sub>, V<sub>a-e</sub>, VI<sub>a-e</sub>).

En esta serie de colorantes la condensación resulta el medio más conveniente para su preparación.

La reacción para obtener cada uno de las estructuras generales (II-VI) de estos compuestos se representa en la figura 29.

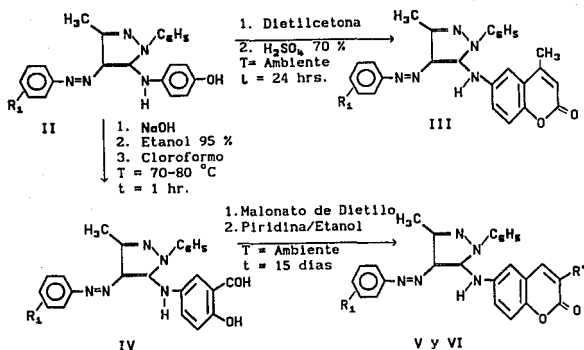


Figura 29

Cada producto de las reacciones que se muestran en la figura anterior tiene propiedades de formar diferentes colorantes en base a los grupos auxocromos que sea necesario añadirles. En la tabla 6 se enumeran algunos de estos.

Los colorantes 5-arylaminopirazoles derivados de los compuestos (II<sub>a-e</sub>, III<sub>a-c</sub>, IV<sub>a-c</sub>, V<sub>a-c</sub> y VI<sub>a-c</sub>) se han usado como colorantes dispersos para el teñido de las fibras de poliéster usando el carrier (o-fenilfenol) en el proceso de teñido; (la palabra carrier se define como un tipo de acelerador que se usa particularmente en el teñido o estampado de fibras hidrofóbicas con colorantes dispersos).

En general todos estos colorantes tienen buena sustentividad por las fibras proporcionando tonos amarillos y anaranjados, presentan excelente solidez al mojado (4-5) y al frotado (3-5). En la tabla 7 se muestran, las propiedades de solidez de estos colorantes, valores que indican una magnífica aplicación en el teñido de las fibras antes citadas.

Tabla 6. Clasificación de los Grupos Sustituyentes para la Producción de Colorantes con Estructuras II, III, IV, IV y VI

AUXOCROMOS R	ESTRUCTURAS				
	II	III	IV	V R' = CO <sub>2</sub> Et	VI R' = OCH <sub>3</sub>
a	H	H	H	H	H
b	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>
c	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>
d	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>
e	<i>o</i> -Cl	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>
f	<i>m</i> -Cl	-----	-----	-----	-----
g	<i>p</i> -Cl	-----	-----	-----	-----

Jolly V.S. *et al*<sup>88</sup> prepararon algunos colorantes dispersos derivados de la 5-pirazolona mediante la condensación de acetoacetato de etilo con aminas aromáticas diazotadas proporcionando el acetato de  $\alpha$ -fenilazo-sustituido, posteriormente se calienta con hidrazina ácida derivada de ácidos malónicos. El producto final que se obtiene de esta operación es el 1-anilino malonil-3-metil-4-arylazo-5-pirazolona, la estructura química de este compuesto se muestra en la figura 30.

Los resultados se muestran en la tabla 8, la mayoría de los colorantes obtenidos son de color amarillo y poseen un alto punto de fusión.

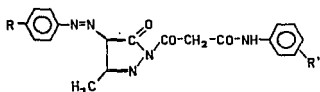
Sus características y flexibilidad los hace adaptables al tejido de algodón, seda y fibras de poliéster.

Algunos de estos colorantes (I, V, VI, XI, XII y XIII) presentan actividad biológica.

Jolly estudió la síntesis y actividad biológica de los colorantes arilazopirazolónicos con una 2,4-dicetona y una amina aromática diazotada. A partir de ello se ha realizado la síntesis de nuevos compuestos arilazo-pirazoles y propone que las hidrazidas presentan una cierta actividad anticancerígena y que los pirazoles tienen diversas propiedades biológicas<sup>89</sup>

Tabla 7. Resultados del Tefido de Fibras de Poliéster Usando los Colorantes Arilaminopirazoles IIa-g, IIIa-e, IVa-e, Va-e, y VIa-e.

Colorante	Mojado		Frotado		Solidez a la luz	
	TONO 2 X	Cambio de color	Tintura sobre algodón	Mojado Seco		
IIa Gris pálido		4	5	1	2	6 - 7
b Amarillo gris		4 - 5	5	1	2	6 - 7
c Gris		4 - 5	5	1	3	6 - 7
d Gris pálido		4 - 5	5	3	4 - 5	7
e Amarillo gris		4	5	1 - 2	2 - 3	7
g Amarillo pálido		4 - 5	5	4	4 - 5	7
h Violeta pálido		3 - 4	4	1 - 2	2 - 3	6 - 7
IIIa Amarillo pálido		4 - 5	5	5	5	7
b Amarillo pálido		5	5	4 - 5	5	7
c Amarillo gris		4 - 5	5	2	2	6 - 7
d Amarillo limón		5	5	4	5	8
e Amarillo		5	5	2	2 - 3	6
IVa Amarillo		5	5	4	5	7
b Amarillo fuerte		5	5	2 - 3	3 - 4	6 - 7
c Amarillo fuerte		5	5	3 - 4	4 - 5	6
d Amarillo		5	5	3 - 4	4 - 5	6
e Amarillo dorado		5	5	4	5	7
Va Amarillo		5	5	4	5	7
b Amarillo dorado		5	5	4	5	7
c Amarillo pálido		5	5	2 - 3	4 - 5	6
d Amarillo limón		4 - 5	5	3 - 4	2 - 3	6 - 7
e Amarillo pálido		4	5	1	3	6
Va Amarillo		5	5	4 - 5	5	6 - 7
b Amarillo dorado		5	5	4	4 - 5	7
c Amarillo limón		5	5	4	4 - 5	7
d Amarillo fuerte		4 - 5	5	3	4	6 - 7
e Amarillo fuerte		4	5	4	5	6 - 7



R = CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub>

Figura 30

Tabla 8. Datos Físicos de Colorantes Derivados del 1-Anilnomalonil-3-metil-4-arilazo-5-pirazolona

Compuesto	Color	p. f. ° C	Fórmula Molecular	Encontrado	% N Calculado	
R=CH <sub>3</sub>						
I	H	Amarillo	280	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	18.74	18.56
II	p-CH <sub>3</sub>	Amarillo subido	299	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	17.79	17.90
III	m-Cl	Amarillo brillante	300	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub> Cl	17.40	17.01
IV	p-OCH <sub>3</sub>	Amarillo brillante	302	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	17.28	17.19
R=COOH						
V	p-CH <sub>3</sub>	Amarillo	301	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	16.80	16.62
VI	p-Cl	Amarillo brillante	290	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>5</sub> Cl	15.86	15.85
VII	o-OCH <sub>3</sub>	Amarillo brillante	287	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	16.18	16.23
VIII	p-OCH <sub>3</sub>	Amarillo brillante	306	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	16.24	16.23
IX	p-COOH	Amarillo brillante	312	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> N <sub>5</sub>	15.54	15.30
R=NO <sub>2</sub>						
X	H	Amarillo subido	266	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	20.46	20.58
XI	p-CH <sub>3</sub>	Amarillo subido	251	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	19.75	19.90
XII	p-Cl	Amarillo subido	255	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub> Cl	19.10	19.00
XIII	p-OCH <sub>3</sub>	Amarillo	253	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	19.11	19.13

Las principales consideraciones de la síntesis de esos colorantes comprenden la condensación de la etilcetona y la amina aromática diazotada, obteniendo la etil- $\alpha$ -(sustituido)fenilazocetonas. La reacción para obtener este compuesto se representa en la figura 31 y los resultados se muestran en la tabla 9.

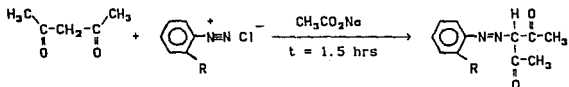


Figura 31

Tabla 9 Propiedades Físicas de los Compuestos 1-(Sustituido anilnomalonil)-3,5-dimetil-4-arilazopirazol

Compuesto	p. f. ° C	Rendimiento %	Color	Fórmula Molecular
Ia	98	86.0	Amarillo dorado	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Ib	112	64.5	Amarillo	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl
Ic	108	78.8	Amarillo pálido	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F

A continuación se representa la reacción de 3-arilazo-2,4-pentanoidonas con hidrazidos del ácido malonanílico en medio ácido dando compuestos 1-(sustituido anilínomalonil)-3,5-dimetil-4-arilazopirazoles.

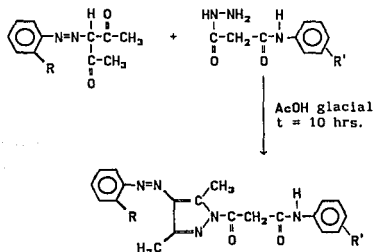


Figura 32

Los cuatro compuestos que se presentan en la siguiente tabla fueron separados por un método de destilación fraccionada usando las especies de *S. aureus*, *S. faecalis*, *E. coli*, *Diplococcus pneumoniae*, todos ellos tienen actividad antimicrobial. Ninguno de estos productos muestra actividad contra las bacterias a concentraciones de 300 mg/ml<sup>89</sup>

Tabla 10. Datos Físicos de Pirazoles  
1-(Sustituido-anilínomalonil)-3,5-dimetil-4-arilazo

Compuesto	R	R'	Fórmula Molecular	p. f. °C	Rendimiento %
IIa	H	H	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	290	46.1
IIb	H	o-OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	265	44.4
IIc	H	o-OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	260	73.3
IIc	H	o-Cl	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Cl	277	52.0

#### ANÁLISIS

Los colorantes azoicos, así como algunos otros compuestos que tienen propiedades semejantes han sido estudiados para su análisis por diferentes técnicas tales como: recristalización, precipitación, cromatografía, etc.



La separación de un colorante azoico se produce una vez efectuada la copulaci3n de 3ste, el cual de inmediato se identifica por la formaci3n de un precipitado; en algunos casos es necesario sedimentarlo por adici3n de una sustancia precipitante. Posteriormente se filtra y se seca a la estufa de forma que no se eleve la temperatura; esta t3cnica se aplica a pequeas muestras.

Los colorantes 2,2'-dicloroazobenceno y 2,2'-dimetilazobenceno han sido purificados mediante recristalizaci3n en una soluci3n de metanol al 50 % y sec3ndose sobre BaO en un desecador a vaci3 durante varios d3as. Su pureza se determina mediante potenciometr3a<sup>90</sup>

#### Cromatograf3a en Capa Fina.

Es un m3todo muy 3til e importante para el qu3mico de colorantes ya que su aplicaci3n es simple y r3pida y el equipo que se utiliza no es costoso. Esta t3cnica se utiliza para separar, entre otros, colorantes 3cidos mono y diazoicos. La capa fina se compone de silicagel y los mejores resultados se obtienen con los sistemas 3cido ac3tico-agua-acetato de etilo y butanol-3cido ac3tico-agua<sup>91</sup>

#### Cromatograf3a de Gases.

La separaci3n de colorantes comerciales en columna cromatogr3fica demostr3 una eficiente separaci3n para una amplia variedad de tintes derivados de la anilina, antraquinona, monoazoicos y diazoicos<sup>92,93</sup> En la cromatograf3a se observa la falta de orden secuencial de salida acorde con el peso molecular, por lo que el orden de retenci3n de los colorantes dispersos no se relaciona con el incremento de este.

Una alta eficiencia cromatogr3fica se puede llevar a cabo por capilaridad de flujo supercr3tico SFC o por medio de separaci3n de los colorantes dentro de una fase m3vil relativamente no polar.

El isopropanol es uno de los fluidos recomendados para el an3lisis cromatogr3fico de colorantes polares y mezclas complejas de tintes.

El bromo electrogenerado se comporta como un excelente sistema para transformar los colorantes azo en derivados bromados. Es una t3cnica para la

determinación del punto final en titulaciones coulombimétricas<sup>94</sup>

#### **Espectrofotometría.**

La espectrofotometría de absorción es una técnica de gran utilidad en el análisis y determinación de los colorantes naturales, artificiales y pigmentos orgánicos.

Muchos colorantes se pueden identificar por la respuesta a la luz bajo tratamiento de calor; esto es debido que los electrones tienen una transición de un nivel a otro y esto repercute en el color<sup>7</sup>

Las aminas libres en algunos colorantes han sido determinadas por extracción con HCl diluido, posteriormente se someten a una reacción de diazotación y el colorante azoico se determina por este método<sup>93</sup>

#### **Espectroscopía.**

En general la espectroscopía es uno de los métodos más importantes para el profesional en colorantes, pues le permite ahorrar tiempo y material. El tipo de información que se obtiene a partir de este método incluye la naturaleza de los grupos funcionales, así como otros parámetros de color en la tela teñida a partir de la estructura del colorante<sup>45</sup>

El análisis de un colorante monoazo disperso, por ejemplo, se determina, por espectrofotometría de absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de hidrógeno y por espectrometría de masas<sup>5,84,86</sup>

### **ECOLOGIA Y TOXICIDAD DE LOS COLORANTES**

#### **Aguas Residuales.**

La descarga de efluentes orgánicos tóxicos es uno de los mayores problemas del medio ambiente a nivel mundial en las áreas altamente industrializadas; aún en flujos de grado inferior, los efluentes industriales de colorantes azo pueden provocar una reacción de reducción o descargar las aminas aromáticas tóxicas<sup>95</sup>

En la actualidad se realizan investigaciones por medio de tratamientos biológicos, con el propósito de analizar algunos problemas

ambientales en base a los colorantes azo que son de toxicidad aguda y crónica, afectando seriamente a los organismos vivientes, sobre todo a los acuáticos, así como a los seres humanos, etc<sup>95</sup>

Existen varios métodos para tratar los efluentes que contienen colorantes azo tales como: sedimentación, coagulación y adsorción. De estas, la técnica más aceptada es la adsorción, en donde por un lado se separa el colorante y por el otro se elimina la materia no colorante. Oliveira et al. consideran útiles las leyes de adsorción de Freundlich y Langmuir para el tratamiento del soluto<sup>96</sup>

La degradación biológica es otra forma de eliminar colorantes de las aguas de desecho<sup>97</sup>

Para lograr lo anterior, se han desarrollado cultivos de bacterias para degradar colorantes azo complejos. Eventualmente, el proceso puede ser apropiado para ser utilizado en el tratamiento de aguas<sup>98</sup>

La influencia de las condiciones en la biodegradación aeróbica en las aminas aromáticas, es importante debido a que existe diferente comportamiento en cada condición. Los colorantes azo anaeróbicos parten de las aminas, efectuándose cambios rápidamente en el medio ambiente, por lo que es aplicado en el tratamiento de aguas<sup>99</sup> Se utiliza la destrucción electrofítica de los colorantes monoazoicos ácidos en solución cuando la concentración de estos en las aguas de desecho es de 25 y 100 mg/l<sup>100</sup>

Los colorantes azoicos solubles en agua que contienen anillos aromáticos con grupos funcionales desprotonables, son purificados por un tratamiento con una sustancia que tiene un hidrófilo<sup>101</sup>

Los parámetros cinéticos de separación y solubilización de colorantes monoazoicos en soluciones acuosas de surfactantes no iónicos son determinados usando una técnica colorimétrica. La incorporación de un segundo colorante incrementa la solubilidad del mismo de un 10 a 30 %<sup>102</sup>

La flotación como una operación unitaria, el desarrollo y las características de operación de una celda de flotación que tiene un dispositivo para la dispersión de gas y una construcción hermética se han utilizado para eliminar los colorantes azo del agua de lavado<sup>103</sup>

Se han eliminado impurezas inorgánicas especialmente iones  $Ca^{2+}$ , a partir de colorantes solubles en agua para tintas de papel de impresión a chorro por medio de ultrafiltración de soluciones acuosas de colorantes en

soluciones ácidas con resinas quelatadas aminoalquilsulfónicas!<sup>04</sup>

#### Toxicidad.

Debido a que una mayoría de estos compuestos presentan propiedades tóxicas, es conveniente conocer la cantidad que permanece en forma libre en el colorante, a fin de evitar riesgos durante su uso y manipulación. Las legislaciones de algunos países europeos limitan el contenido de aminas aromáticas libres en colorantes comerciales y exigen la especificación cualitativa y cuantitativa de las mismas.

Los efectos de inhibición en aditivos para papel, así como pigmentos, floculantes y dispersantes, pueden tener efectos tóxicos!<sup>05</sup>

El estudio toxicológico de colorantes azo en animales de sangre caliente y sus transformaciones a productos de ozonización, obtenidos durante la purificación industrial de aguas de desecho, no muestran diferencias sustanciales. La concentración máxima permisible recomendada es 0.05 mg/l - 0.01 mg/l!<sup>06</sup>

#### APLICACIONES Y USOS

Los colorantes azoicos tienen una infinidad de usos y se les considera como los más importantes. El número de estos en el *Color Index* equivale a todas las clases de colorantes juntas. Como se ha mencionado anteriormente, esta familia de colorantes se clasifica por su estructura química, por sus propiedades físicoquímicas y por sus métodos de aplicación!<sup>2,4,8,11,12,20</sup>

La posibilidad que ofrecen los colorantes sintéticos, tanto en propiedades como en aplicaciones, ha revolucionado la mayoría de los sectores industriales que aplican esta materia, creando múltiples manufacturas de artículos coloreados para dar una mejor presentación al producto terminado.

La aplicación más importante de los colorantes azoicos se lleva a cabo en la industria textil; Se utilizan en el teñido y estampado de todas las fibras textiles; otras industrias que requieren estos colorantes. son enumeradas en la siguiente tabla:

Tabla 11. Usos Principales a que Están Destinados los Colorantes Azoicos.

SECTOR INDUSTRIAL	PRODUCTOS
TEXTIL	COLORACION DE FIBRAS TEXTILES
CALZADO	COLORACION DE PIELES NATURALES SINTETICAS
PAPELERA	TINTAS DE IMPRESION PARA PAPEL
FARMACEUTICOS	MEDICAMENTOS Y COSMETICOS
ALIMENTOS	PASTELERIA
PETROLEO	GASOLINAS
PLASTICOS	ACETATOS DE CELULOSA Y VINILICOS

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO II

#### COLORANTES AZOICOS

1. Hardman, B.B. and Torkelson Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 6, John Wiley and Sons, Inc. N.Y., (1982).
2. Riquelme, M., *Química de las Materias Colorantes*, Vol. 3, Marín, Barcelona, (1929), pp. 190-237.
3. Flamigni, L. and Monti, S., *J. Phys. Chem.*, 89, 3702-3707, 1985.
4. Color Index (1971-1982) 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 5, The Society of Dyers and Colourists, Bradford and Am. Ass. Tex. Chem. Colourists, Research Triangle Park, N.C.
5. Bachackashvilli, A., Katz, Z.B. and Efrima, S., *J. Phys. Chem.*, 88, 6185-6190, 1984.
6. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (6), 30-33, 1992.
7. Billmeyer, F.W., *J. Chem. Educ.*, 58, 307-312, 1981.
8. Trotman, E.R., *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, 6<sup>th</sup> ed., Edward Arnold, London, (1984). pp. 298-325.
9. *Chem. Abs.* 110: 59518t
10. *Chem. Abs.* 110: 59512m
11. Cegarra, J., *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Colorantes*, Universidad Politécnica de Barcelona, Barcelona, (1975), pp. 392-406.
12. Lewis, A.P., (Editor), *Pigment Handbook*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 2<sup>nd</sup> ed., (1988) Tomo 1, pp. 429-453.
13. *Chem. Abs.* 105: 210390q
14. *Chem. Abs.* 109: 56561v
15. *Chem. Abs.* 109: 56562w
16. *Chem. Abs.* 113: 80517p
17. *Chem. Abs.* 114: 104553f
18. *Chem. Abs.* 112: 21867h
19. *Chem. Abs.* 112: 59520n
20. Sanders, J.F., *Pigments for Inkmakers*, Selective Industrial Training Associatives, Ltd., London, (1989).
21. Hollen, N., *Introducción a los Colorantes Textiles*, 1<sup>a</sup> ed., Ed. Limusa, México, D.F. pp. 329.
22. Shenai, V.A. and Pai, K.P., *J. Applied Polymer Science*, 24, 2269-2276, 1979.
23. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 23 (12), 30-32, 1991.
24. *Chem. Abs.* 114: 8262e
25. *Chem. Abs.* 112: 218767h
26. *Chem. Abs.* 105: 228490g
27. Suganuma, K. and Hiroshi, K., *J. Applied Polymer Science*, 29, 3242-3252, 1984.

28. Tae-Moon, T., Sagak, T., Komiyama, J. and Iijima, T., *J. Applied Polymer Science*, 29, 3325-3331, 1981.
29. Bide, M., *Textile Chemist and Colorist*, 18, 21, 1986.
30. Prado, G.V., *Colorantes para Textiles*, Ed. Escuela Superior de Ingeniería Textil, I.P.N., México, D. F. (1974), Tomo 1 pp. 30.
31. *Chem. Abs.* 105: 210394z
32. *Chem. Abs.* 109: 39392y
33. *Chem. Abs.* 114: 124553z
34. *Chem. Abs.* 112: 218764e
35. Prado, G.V., *Colorantes para Textiles*, Ed. Escuela Superior de Ingeniería Textil, I.P.N., México, D. F. (1974), Tomo 2, pp. 2, 8.
36. *Chem. Abs.* 114: 124550w
37. Tilak, B.D., Ayyangar, N.R. and Rao, U.S., *Indian J. Colorist*, 24 (5), 18-23, 1984.
38. *Chem. Abs.* 112: 22340u
39. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (5), 31-36, 1992.
40. Beech, W.F., *Fiber Reactive Dyes*, Advisory Board, N.Y., (1970), pp. 312-319.
41. Mackenzie, N.E. and Thomson, R.H., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 22, 2923-2926, 1980.
42. *Chem. Abs.* 109: 7904a
43. *Chem. Abs.* 106: 15795y
44. *Chem. Abs.* 112: 181383b
45. Aguilar, J.J., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 50, 18-30, 1980.
46. *Chem. Abs.* 114: 8260c
47. *Chem. Abs.* 114: 124550w
48. *Chem. Abs.* 112: 218764e
49. *Chem. Abs.* 112: 218767h
50. *Chem. Abs.* 106: 157951r
51. *Chem. Abs.* 110: 233144e
52. Rovira, V.J., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 49, 32-50, 1979.
53. Kissa, E., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (4), 16, 1992.
54. *Chem. Abs.* 114: 8261d
55. *Chem. Abs.* 112: 22237r
56. Wygan, J.W., *Textile Chemist and Colorist*, 5 (3), 30-32, 1978.
57. Tressel, A., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 58, 22-26, 1986.
58. Marteus, Ch.R., *Emission and Water Soluble Paints and Coating*, 2<sup>nd</sup> ed., Reinhold Publishing Corporation, N.Y., (1965), p 450.
59. Dunn, J.M., *Pigment Handbook*, John Wiley and Sons Inc., N.Y., (1973), pp. 331-334.
60. *Chem. Abs.* 110: 59520n
61. *Chem. Abs.* 96: 103194c
62. *Chem. Abs.* 109: 7995f
63. *Chem. Abs.* 97: 97737j
64. *Chem. Abs.* 95: 12606g
65. von der Eltz, H.V., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 45, 20-29, 1975.
66. *Chem. Abs.* 102: 80256a
67. Vickerstaff, T., *The Physical Chemistry of Dyeing*, Interscience Publishers, Inc., N.Y., (1954), pp. 217-220.

68. Kissa, E., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (4), 16-20, 1991.
69. *Chem. Abs.* 106: 157958y
70. *Chem. Abs.* 96: 86880d
71. *Chem. Abs.* 112: 67160b
72. *Chem. Abs.* 96: 8022m
73. González, C.F., Fernández, J., Morales, B., Pardo, S.G. y González, C.F., *Afinidad*, 339-343, 1984.
74. Ogino, K., Uchiyama, H., Ohsato, M., and Abe, M., *J. Colloid and Interface Science*, 116 (1), 81-87, 1987.
75. *Chem. Abs.* 112: 22237r
76. Nájera, M., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 62, 21-27, 1990.
77. *Chem. Abs.* 95:134355q
78. Escalante, M., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 58, 4-20, 1986.
79. *Chem. Abs.* 96: 8033r
80. *Chem. Abs.* 99: 177384y
81. *Chem. Abs.* 95: 221284j
82. *Chem. Abs.* 110: 97156f
83. *Chem. Abs.* 100: 140803w
84. Metwally, M.A., Darwish, Y.M., El-Hussini, M.M. and Amer, P.A., *J. Indian Chem. Soc.*, 65, 54-59, 1988.
85. Dudley, H.L., *J. Chem. Educ.*, 12, 270-272, 1980.
86. Nalk, N.M. and Desai, K.R. *J. Indian Chem. Soc.*, 67, 84-85, 1990.
87. *Chem. Abs.* 113: 42449k
88. Jolly, V.S., Shrivastava, A.K., Singh, S.P. and Tiwari, K.S., *J. Indian Chem. Soc.*, 57, 539-541, 1980.
89. Jolly, V.S., Arora, G.D. and Talwar, P., *J. Indian Chem. Soc.*, 67, 1001-1002, 1990.
90. Gupta, P.N. and Raina, A., *J. Indian Chem. Soc.*, 66, 865-867, 1989.
91. *Chem. Abs.* 98: 1895t
92. Jackson, Wm.P., *J. High Resolut. Chrom. Comm.*, 9, 175-177, 1986.
93. Gutiérrez, B.M.C., Crespo, C.R. y Crespi, R.M., *Afinidad*, 65 (408), 108-113, 1987.
94. Sánchez, P.C., Albero, I. y Sahuquillo, G.E., *Afinidad*, 39, 175-178, 1982.
95. de Franceschi, D.A. y Stachetti, R.G., *Arq. Biol. Tecnol.*, 30(2), 301-309, 1987.
96. de Oliveira, J.E., de Angelis, D., Corso, C.R. y Kiyon, Ch., *Naturalia Sao Pablo*, 8, 211-217, 1983.
97. *Chem. Abs.* 105: 145019w
98. *Chem. Abs.* 96: 204776z
99. *Chem. Abs.* 98: 184932h
100. *Chem. Abs.* 96: 57203e
101. *Chem. Abs.* 102: 150915r
102. *Chem. Abs.* 95: 170965x
103. *Chem. Abs.* 95: 189147d
104. *Chem. Abs.* 102: 222142m
105. *Chem. Abs.* 98: 131677w
106. *Chem. Abs.* 98: 120808q



### CAPITULO III

#### COLORANTES ANTRAQUINONICOS

	página
1.0. Estructuras	72
2.0. Propiedades	80
3.0. Síntesis	85
4.0. Aplicaciones	101
5.0. Análisis	101
6.0. Usos	103
7.0. Bibliografía	107

## CAPITULO III

### COLORANTES ANTRAQUINONICOS

#### ESTRUCTURA.

El constituyente básico de un extenso grupo de colorantes antraquinónicos es el grupo antraquinona cuya estructura es:

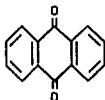


Figura 1

Las características generales de su estructura química están basadas en el cromógeno común a todos ellos que es el doble grupo cetónico (C=O) de la antraquinona; este cromógeno es susceptible de engendrar colorantes de propiedades diferentes según sean los auxocromos que se le introduzcan.<sup>1,2</sup>

Los auxocromos más comunes son: H, alquil, aril, fenil, aminados (NH<sub>2</sub>, NHR), OH, SO<sub>3</sub>H, y halógenos, entre otros. Los colorantes antraquinónicos se pueden dividir en tres grupos para su aplicación en el tejido de fibras:

- 1.-Colorantes para mordentado oxiantraquinónicos.
- 2.-Colorantes ácidos para lana.
- 3.-Colorantes de tina.

Esta clasificación toma en cuenta la estructura química del colorante, el poder de fijación y el modo de aplicación;<sup>7</sup>

#### Colorantes para Mordentado de Antraquinona (Alizarina).

Este grupo de colorantes tiene la propiedad de disolverse en los álcalis dando productos azules o violeta, la mayor parte de ellos poseen la interesante propiedad de formar lacas insolubles con óxidos metálicos cuyos colores varían según estos.

La característica principal de estos colorantes es la de tener al menos un grupo OH que esté próximo al cetónico (C=O); la forma de usar esta clase de colorantes es tratar previamente el tejido o fibra con un compuesto metálico o efectuar la operación del tejido en presencia de dicho compuesto.

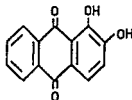
El colorante representativo de este grupo es la Alizarina, (Figura 2) una sustancia de color amarillo rojizo que cristaliza en hojuelas y funde a 290°C, es casi insoluble en agua fría y soluble en alcohol; se han reportado pruebas para teñir fibras textiles con diferentes mordetados, obteniéndose los siguientes resultados:

El aluminio da un color rojo de gran solidez.

Con sales de cromo el color que se obtiene es pardo.

Con sales de hierro se obtiene una coloración violeta oscuro.

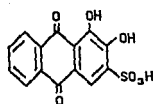
La estructura química de la alizarina es la siguiente:



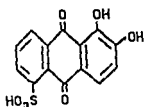
1,2-Dihidroxiانتراquinona

Figura 2

Dentro de este grupo de colorantes de alizarina se tienen diversos derivados como son: los sulfonados rojo de alizarina y rojo ácido de alizarina (Figura 3); los nitrados  $\alpha$  y  $\beta$ -nitroalizarina (Figura 4) y los aminados  $\alpha$  y  $\beta$ -aminoalizarina (Figura 5)<sup>2,5,7</sup>

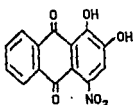


Rojo de alizarina

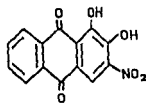


Rojo ácido de alizarina

Figura 3

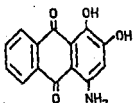


$\alpha$ -Nitroalizarina

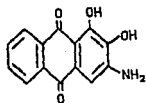


$\beta$ -Nitroalizarina

Figura 4



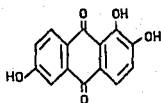
$\alpha$ -Aminoalizarina



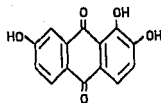
$\beta$ -Aminoalizarina

Figura 5

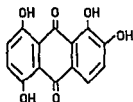
Aparte de los anteriores, dentro del grupo de colorantes hidroxiantraquinónicos se encuentran también derivados trihidroxiantraquinónicos y polihidroxiantraquinónicos (Figura 6)6



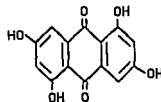
1,2,6-Trihidroxiantraquinona



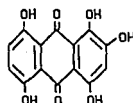
1,2,7-Trihidroxiantraquinona



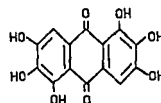
1,2,5,8-Tetrahidroxiantraquinona



1,3,5,7-Tetrahidroxiantraquinona



1,2,4,5,8-Pentahidroxiantraquinona



1,2,3,5,6,7-Hexahidroxiantraquinona

Figura 6

#### Colorantes Acidos para Lana.

Este grupo de colorantes tiene la propiedad de disolverse en agua, son aplicados a la lana en disolución acuosa a temperatura cercana a la de ebullición.

Las propiedades de tefido son atribuidas a la proximidad del grupo auxocromo sustituido o no en la molécula de antraquinona y también con respecto al cromógeno (C=O) en posición *alfa*; para este grupo, se han clasificado a los colorantes antraquinónicos como derivados sulfonados de antraquinona; antraquinonas sustituidas (arilaminoantraquinona, etc.) y unos cuantos hidroxiderivados sulfonados;<sup>4</sup> dentro de estos hay unos que tienen la propiedad de tefir sobre mordientes metálicos.

La característica fundamental es la de ser colorantes para lana en baños ácidos. Este tipo de tñido produce generalmente colores mucho más fuertes que con soluciones neutras, pero el tñido neutro tiene la ventaja de mucho menor acción corrosiva.

Además de no deteriorar la lana ni el algodón cuando se tñen telas mixtas, dentro de estos colorantes existen algunos que tienen la propiedad de tñir sobre mordientes metálicos que aumentan la solidez. Estos colorantes presentan una gran variedad de colores como son: azules, rojos, verdes, violetas, grises y negros. En general los colorantes de mayor uso en este grupo son los derivados sulfónicos que se obtienen a partir de la sulfonación de compuestos aminoantraquinónicos<sup>1,7</sup>. Algunos ejemplos de colorantes de este tipo se presentan en la figura 7.

#### Colorantes Antraquinónicos a la Tina.

Su definición se debe al recipiente donde se realiza la principal operación (reducción y disolución del colorante); esta denominación y su constitución química, les da la propiedad de ser insolubles en agua.

Los colorantes a la tina tienen dos o más grupos carboxílicos, los cuales son reducidos a grupos OH mediante la acción del hidrógeno y el medio alcalino. Así, se obtienen los leucoderivados hidrosolubles. El agente reductor más común es el hidrosulfito de sodio en medio alcalino, el proceso de reducción de los colorantes antraquinónicos a la tina, queda representado por las ecuaciones de la figura 8.

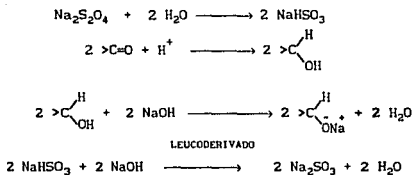
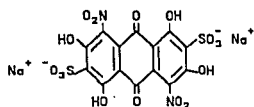
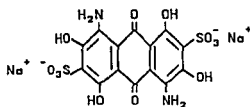


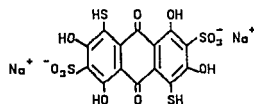
Figura 8



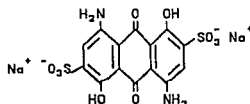
Sal disódica del ácido  
1,3,5,7-tetrahidroxi-4,8-dinitro-  
antraquino-2,6-disulfónico



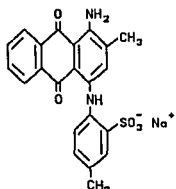
Sal disódica del ácido  
4,8-diamino-1,3,5,7-tetrahidroxi-  
antraquino-2,6-disulfónico



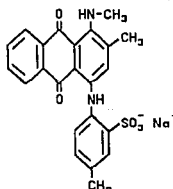
Sal disódica del ácido  
1,3,5,7-tetrahidroxi-4,8-dimercapto-  
antraquino-2,6-disulfónico



Sal disódica del ácido  
4,8-diamino-1,5-dihidroxi-  
antraquino-2,6-disulfónico



Sal sódica de 1-amino-2-metil-  
4-(4-metil-2-sulfofenilamino)-  
antraquinona



Sal sódica de 1-metilamino-2-metil-  
4-(4-metil-2-sulfofenilamino)-  
antraquinona

Figura 7

Los leucoderivados se oxidan al estar en contacto con el aire u otro agente oxidante, regenerando el colorante insoluble. De acuerdo a las condiciones particulares de la reacción, la 1-aminoantraquinona puede dar varios productos en medio alcalino, esto queda representado esquemáticamente en la figura 9.

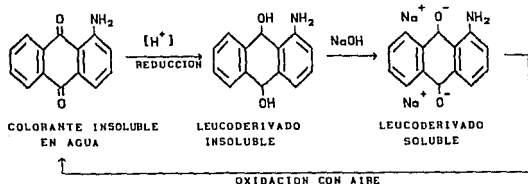


Figura 9

El color del colorante reducido es diferente del primitivo y depende de cada colorante, principalmente de los grupos sustituyentes que se encuentran en los anillos aromáticos de la antraquinona.

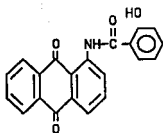
Los colorantes a la tina se han dividido claramente en dos grupos, Indigoides y Antraquinónicos; en el primero quedan incluidos los Indigo, Tioindigo y sus derivados, (de acuerdo a los objetivos planteados, estos colorantes no se incluyen en el presente trabajo). En el segundo grupo quedan incluidos los derivados antraquinónicos a la tina<sup>9,13</sup>

#### Colorantes Antraquinónicos Leucoderivados.

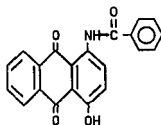
Una vez formada la solución alcohólica (leucoderivado) los colorantes son adsorbidos por las fibras textiles, las cuales impregnadas, se oxidan luego al aire o por simple lavado formando el colorante insoluble sobre la propia fibra, coloreando esta. Los agentes reductores más comunes son: hidrosulfito de sodio o derivados estabilizados del mismo como formaldehído y acetaldehído en su forma de sulfoxilato de sodio<sup>9,10</sup>

En la figura 10 se encuentran las estructuras representativas de estos colorantes.

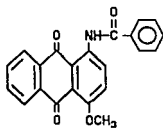




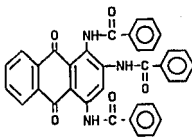
Salicilolaminoantraquinona



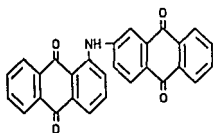
1-Benzoylamino-4-hidroxi-antraquinona



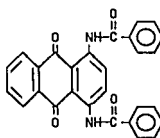
1-Benzoylamino-4-metoxi-antraquinona



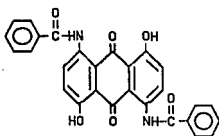
1,2,4-Tris(benzoylamino)-antraquinona



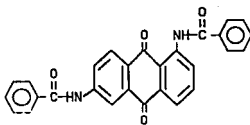
1,2'-Diantraquinonilamina



1,4-Dibenzoylaminoantraquinona



4,8-Dibenzoylamino-1,5-dihidroxi-antraquinona



1,5-Dibenzoylaminoantraquinona

Figura 10

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## PROPIEDADES.

### Potencial de Reducción de los Colorantes a la Tina.

El conjunto formado por el colorante a la tina y su leuco-soluble constituyen un sistema redox reversible, al cual pueden aplicársele las teorías desarrolladas para este tipo de sistemas.

El elemento de alto nivel de oxidación (colorante a la tina) es capaz de captar electrones de un electrodo indicador, mientras que el otro elemento (el leuco del colorante) puede ceder electrones. El potencial creado sobre el electrodo, será por ello función de las concentraciones relativas de ambas formas, tal como se expresa en la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

En donde E es el potencial medido con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

[Ox] y [Red] son las concentraciones de las formas oxidada y reducida del colorante respectivamente.

n es el número de electrones que participan en la reacción.

$E_0$  es el potencial que corresponde al par [Ox]/[Red] para un valor unitario de la actividad de los iones hidrógeno (en cuyos casos  $\ln = 0$ ) y que se conoce como potencial redox estándar.

R y F son las constantes de los gases y de Faraday respectivamente.

La importancia del potencial redox estándar  $E_0$  estriba en el hecho de ser una medida fundamental y de elevada sensibilidad de la tendencia del sistema a existir en una u otra de las formas posibles.

Cuanto menor sea el valor de  $E_0$  más fácilmente se puede oxidar la forma reducida y viceversa, más fácil será reducir la forma oxidada. El valor de  $E_0$  en un sistema redox, es el que obliga a la elección de un determinado agente de reducción que sea capaz de reducir al elemento oxidado, colorante a la tina. En este caso, el agente reductor debe dar en la solución un potencial más bajo que en el sistema que se pretende reducir. En la siguiente tabla se resumen estos conceptos.

Los colorantes a la tina son en su forma oxidada, prácticamente insolubles en agua a cualquier pH, y el leuco del colorante es soluble a pH elevado, lo que imposibilita su titulación en medio acuoso.

Por esta razón, la titulación de los colorantes a la tina debe realizarse en medio no acuoso, generalmente piridina o mezclas de piridina y otros disolventes?

Tabla 1. Potencial Redox y Facilidad de Reducción.

Facilidad de Reducción	Potencial Redox	Estabilidad Relativa de las formas oxidadas y reducidas.	Compuesto
Agente fuerte de oxidación; es decir, fácilmente reducible.	Menos electropositivo ↑ ↓ Más electronegativo	Forma reducida es la más estable.	$\text{KMnO}_4$ ; $\text{H}_2\text{O}_2$
Fácilmente reducido		Ambas formas estables.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Difícil de reducir		Forma oxidada la más estable.	Quinonas, Colorantes Tina.
Fácilmente oxidado		Forma oxidada estable.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$

#### Titulación de los Colorantes a la Tina.

La titulación de los colorantes a la tina en medio acuoso se realiza reduciendo el colorante y haciendo la valoración del leuco con un agente oxidante como el ferrocianuro de potasio. (figura 11).

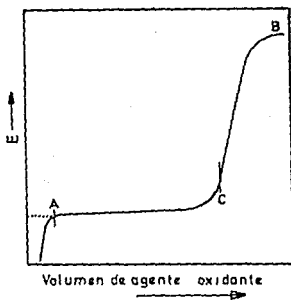


Figura 11

La curva presenta tres zonas: la primera hasta el punto A es la oxidación del exceso del reductor; en la segunda, de A a C, se produce la oxidación del leuco; por último, cuando se ha completado la oxidación del leuco, el potencial obtenido se debe al exceso de agente oxidante hasta llegar al punto B.

El potencial alcanzado en el punto A es aquel en el que el leuco empieza a oxidarse y a formar el precipitado. Este potencial ha sido designado como potencial leuco para diferenciarlo del potencial redox definido anteriormente<sup>9,14</sup>

#### Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas de un compuesto colorante nos dan indicaciones valiosas sobre su estructura y de igual forma la estructura de una sustancia o colorante a menudo nos dice qué propiedades se esperan de ellos.

En general, los colorantes que contienen núcleos de antraquinona o similares, tienen propiedades favorables de tefido, brillantez y fijeza contra el lavado, el cloro, el sudor, la luz, la atmósfera, etc. A estas propiedades se debe la extensa aceptación que tienen estos colorantes, en particular los de tina!<sup>1</sup>

Los colorantes antraquinónicos dispersos se usan en un gran número de fibras tales como poliámidas, poliésteres, de acetato de celulosa y acrílicos; la solidez para esta clase de colorantes dispersos depende del sustrato. El tefido sobre acetato de celulosa exhibe mayor solidez a la luz que sobre nylon 6,6, mientras que sobre poliéster la solidez es aún mayor que sobre acetato. Un parámetro que controla la solidez a la luz para una fibra con colorantes dispersos es la recuperación del sustrato, por lo tanto la velocidad de desteñido sobre poliéster puede retardarse restringiendo el acceso de vapor de agua a la partícula de colorante.

La mayoría de colorantes dispersos de antraquinona contienen ya sea uno o más sustituyentes en las posiciones 1 y 4. La naturaleza y posición de estos sustituyentes pueden tener un éxito marcado en la solidez a la luz para este tipo de colorantes!<sup>15-19</sup>

Los colorantes antraquinónicos comprenden violetas, azules, rojos, grises y negros. Los colorantes azules, así como algunos verdes y violetas, presentan buena igualación y solidez a la luz, siendo todos ellos muy sólidos

a la luz y al tratamiento en húmedo, aunque ésta solidez es contraria a su poder de igualación. Como colorantes, estos tienen la propiedad de no ser influenciados por la cromatografía, por lo que se emplean para matizar las tinturas como colorantes al cromo<sup>20</sup>

En general, los colorantes antraquinónicos para mordentado se utilizan para teñir lana, algodón y fibras que contengan algodón, los de tina para teñir y estampar algodón, lino y rayón de celulosa regenerada<sup>22</sup>

La acción de los reductores sobre los colorantes ácidos antraquinónicos es reversible, puesto que el leucoderivado que se forma se oxida de nuevo al contacto con el aire, como se mostró anteriormente en la discusión de la estructura de los colorantes a la tina<sup>12</sup>

Phillip et al<sup>23,24</sup> describen las propiedades de algunos colorantes antraquinónicos dispersos sobre fibras de poliéster, las cuales se muestran en la tabla 2.

Las propiedades de solidez y estabilidad de los colorantes antraquinónicos dispersos han sido estudiadas sobre las telas de poliéster y lana; para las telas de poliéster es conveniente usar los colorantes (I y III), mientras que en las fibras de lana es necesario usar (I y II) y para una mezcla de estas fibras se usan los colorantes (I y IV). Las estructuras químicas de todos ellos se muestran en la figura 12<sup>24,25</sup>

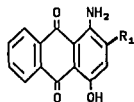
Tabla 2. Propiedades de Solidez y Tonos de los Colorantes  
1-Arilaminoantraquinonas Sobre Poliéster

COMPUESTO R'	TONO (IX)	RECUPERACION	SOLIDEZ A LA LUZ	SOLIDEZ A LA SUBLI- MACION
Ia Fenil	Azul cobalto	4	4	3
Ib o-Tolil	Azul marino	4	4-5	2-3
Ic o-Metoxifenil	Azul cobalto	4	4	4
Id m-Metoxifenil	Azul cobalto	3	3-4	3-4
Ie p-Metoxifenil	Azul cobalto	4	4-5	3-4
If p-Clorofenil	Azul cobalto	4	5-6	4
Ig p-Aminofenil	Azul verdoso	3	3-4	4
Ih p-Anilino fenil	Azul verdoso	3	3-4	4-5
Ii 4-Bifenil	Azul marino	4	4	4-5
Ij 4'-Amino-2,3'- dimetoxibifenil	Azul verdoso	3	3-4	4
Ik β-Naftil	Azul obscuro	4	3	4-5
IIa p-Tolil	Carmesí	4	4	3
IIb p-Metoxifenil	Rojo púrpura	3	3	3
IIc p-Aminofenil	Azul verdoso	2	-	-

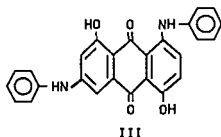
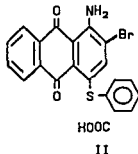
En efecto, los colorantes que tienen como grupos funcionales los arilamino y alquilamino sustituidos directamente en los anillos aromáticos de la antraquinona, muestran excelentes propiedades de igualación sobre las fibras de poliéster, produciendo tonos subidos en violeta rojizos, azules y verdes. Además, aumentan el color sobre las fibras de acetato y triacetato de celulosa.

Existen otros colorantes de este tipo que mejoran la solidez a la sublimación, como ejemplo de estos se menciona el 1,8-diamino-1,4-dihidroxi antraquinona, que es tratado con clorosulfato de metilo en presencia de PhNMe<sub>2</sub>, produciendo así el colorante. 4,5-dihidroxi-1,8-bis(metilsulfonamido)antraquinona.

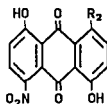
Este colorante muestra una solidez a la luz de 5.0 y una solidez a la sublimación de 4.5 en presencia de PhNMe<sub>2</sub><sup>22-27</sup> Estos valores muestran una excelente aceptación de los colorantes en el proceso de tinción.



- I  
 a)  $R_1 = SC_6H_4$ ,  $o-CO_2H$   
 b)  $R_1 = OC_6H_4$ ,  $o$ -,  $m$ -,  $p-NH_2$



III



IV

- $R_2 = NHC_6H_4$ ,  $o$ -,  $m$ -,  $p-CO_2H$

Figura 12

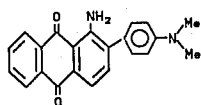
#### SINTESIS

#### PREPARACION DE COLORANTES AMINOANTRAQUINONICOS.

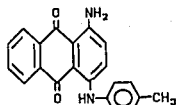
Como se ha mencionado anteriormente, la estructura básica de los colorantes antraquinónicos es la antraquinona adecuadamente sustituida caracterizándose estos colorantes por los sustituyentes en la posición 1, siendo estos generalmente los grupos amino e hidroxilo, mientras que en la posición 4 los sustituyentes más comunes son grupos amino-sustituidos, halógeno, ácidos sulfónicos, ésteres, etc.

Todas las síntesis de colorantes antraquinónicos comienzan a partir de la 1-aminoantraquinona o de la hidroxiantraquinona haciendo reaccionar estos con diversos reactivos para introducir el grupo que se quiera en la posición 4.

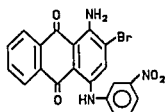
Cabe mencionar que los colorantes antraquinónicos pueden contener otros grupos funcionales en las posiciones 1 y 4. En la figura 13 se muestran ejemplos de colorantes antraquinónicos con diferentes sustituyentes en diferentes posiciones<sup>2,3</sup>



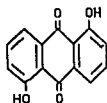
Colorante Violeta



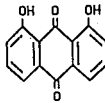
Colorante Azul Marino



Colorante Violeta



1,5-Dihidroxi-antraquinona



1,8-Dihidroxi-antraquinona

Figura 13

Si la síntesis de colorantes comienza a partir de 1-aminoantraquinona y/o 1-hidroxi-antraquinona, es importante conocer los ejemplos más representativos para la obtención de esta materia prima fundamental para los colorantes (Figura 14)<sup>28</sup>



De los grupos funcionales en la posición 4, los ácidos sulfónicos se obtienen por sustitución directa, obteniéndose una mezcla de ácidos mono y disulfónicos, así como varios isómeros, dependiendo de las condiciones usadas para la sulfonación. Se puede llevar a cabo la optimización de un parámetro en particular, alterando las condiciones de la reacción<sup>13</sup>

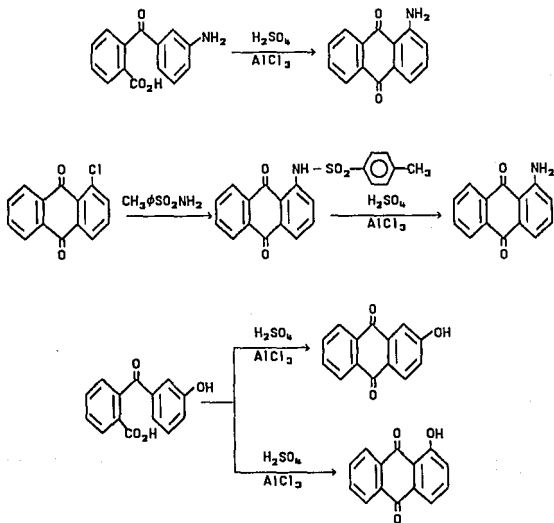


Figura 14

Otro grupo presente en la posición 4 de los colorantes antraquinónicos es el grupo amino, con un grupo arilo como sustituyente. Estos derivados se obtienen generalmente por una Sustitución Nucleofílica Aromática, sustituyendo un átomo de halógeno de la antraquinona por el grupo arilamino deseado. En un método de obtención típico, la reacción se lleva a cabo a

reflujo a altas temperaturas (130-140 °C) en presencia de acetato de potasio y sales de cobre (carbonato) como catalizador y utilizando la arilamina como disolvente. El rendimiento es alto (aprox. 85%) después de la recristalización del producto<sup>45</sup> (Figura 15).

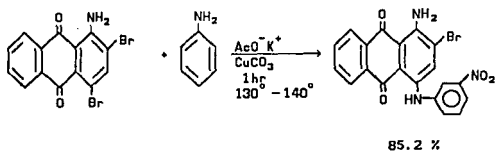


Figura 15

Philip *et al*<sup>29</sup> estudiaron la arilaminación de la aminohaloantraquinona, catalizada con  $\text{AlCl}_3$  y utilizando nitrobenceno o un exceso de arilamina como disolvente. Las conclusiones a las que llegaron son: el grupo sustituyente en el anillo de la arilamina, influye en el color del colorante obtenido; el rendimiento óptimo del colorante, depende de la proporción molar que existe entre la antraquinona, la arilamina y el catalizador. Aunque en otras reacciones catalizadas por  $\text{AlCl}_3$ , como la acilación y arilación, la forma de adición de los reactivos no tiene mucha importancia; en este caso, la adición del catalizador al final, disminuye la velocidad de reacción.

Otro de los factores es el disolvente, siendo el mejor el nitrobenceno. La reacción en otros disolventes apróticos fue muy lenta, debido a la baja solubilidad de reactivos y  $\text{AlCl}_3$ . En piridina no hubo reacción, debido probablemente a la tendencia de la piridina a formar un complejo con el  $\text{AlCl}_3$  fuertemente unido. Tampoco hubo reacción en nitrometano ni en dimetilformamida (DMF). De la misma forma, el uso de otros catalizadores ácidos de Lewis como  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{BF}_3$ , no fueron efectivos aún a temperaturas entre 70-80 °C.

La basicidad e impedimento estérico de la arilamina también influyen, llevándose a cabo la reacción más lentamente con aminas aromáticas más básicas, tales como toluidinas y anisidinas.

Las diaminas tales como la *p*-fenilendiamina y la bencidina dan

solamente productos de monocondensación. El segundo grupo amino no sufre la reacción, aparentemente debido a la reducida basicidad de este. Las aminas débilmente básicas, como las *o*- y *p*-nitroanilinas, ácidos antranílico y sulfanílico y las 1- y 2-aminoantraquinonas, no dan la reacción, mientras que la *m*-nitroanilina reaccionan lentamente, dando un 68 % de rendimiento.

Las aminas alifáticas primarias y secundarias tampoco dan la reacción, mientras que con ciclohexilamina, morfolina y piperidina se obtienen solamente trazas del producto.

La reacción general para la obtención de estos compuestos se presenta en la figura 16.

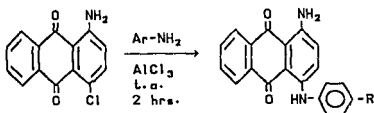


Figura 16

Hasta aquí, se han mencionado las posiciones 1 y 4 de los sustituyentes amino e hidroxil en la antraquinona; es importante señalar otras posiciones con distintos grupos funcionales. En este orden, se han obtenido los correspondientes derivados 5-alkilamino como productos principales por condensación entre 4-aryl-amino-5-nitro-1,8-dihidroxi-antraquinona, con una alquilamina. Estos son obtenidos por la reducción del grupo nitro y sustituyendo éste por el 5-alkilamino. Una reacción similar en presencia de ácido bórico, produce 1-alkilamino-4-aryl-amino-5-nitro-8-hidroxi-antraquinona. El curso de estas dos reacciones se representa en la figura 17.

Philip *et al*<sup>29,34</sup> estudiaron la arilaminación en otras posiciones diferentes a la posición 4. Cuando se estudió la arilaminación de 1-amino-5-cloro y 1-amino-8-cloroantraquinonas, se observó que el isómero sustituido en 5 no sufrió la reacción, mientras que el isómero sustituido en 8 dio 1-amino-2-aryl-amino-8-cloroantraquinonas (los resultados se presentan en la figura 18). Estos productos, después de ser purificados, dieron prueba positiva para cloro lo que sugiere la entrada del grupo arilamino en una posición diferente a aquella en que se encuentra el cloro; las estructuras de

estos compuestos se asignaron principalmente en base a las reacciones de color y al espectro visible-U.V.

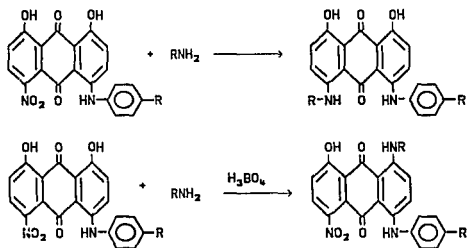


Figura 17

La 1-amino-4-*p*-toluidinatraquinona (R=CH<sub>3</sub>), no dio el cambio de color de morado a verde en presencia de DMF alcalina (una reacción de color característica de la 4-ariaminoatraquinona), lo que sugiere la entrada de un grupo *p*-toluidino en la posición 2. Además de que el espectro visible del compuesto y el de 1-amino-2-toluidinatraquinona en DMF, así como en DMF conteniendo una gota de KOH al 10 %, fueron idénticos y mostraron un desplazamiento batocrómico similar de 132 nm con el KOH. Se obtuvieron pruebas adicionales al convertir uno de los compuestos en un derivado del imidazol por reacción con POCl<sub>3</sub> en DMF a (60-70 °C). La formación de este derivado, requiere necesariamente que el grupo *p*-anisidino (R=OCH<sub>3</sub>) se encuentre adyacente al grupo 1-amino.

Cuando la *p*-fenilendiamina reaccionó con la 1-amino-8-cloroatraquinona en presencia de AlCl<sub>3</sub>, dio solamente el producto de monocondensación. Sin embargo, aminas menos básicas como la *p*-cloroanilina y nitroanilina, no dieron la reacción. Parece ser que la 2-aminoarilación es una reacción característica de la 1-amino-8-cloroatraquinona, ya que las 1-amino-2-bromo, 1-amino-5-cloro, 1-amino y 1-cloro- atraquinonas, no dieron esta reacción. La 1-amino-2-ariaminoatraquinona se puede preparar por otros

métodos, pero este parece ser superior en vista del rendimiento y pureza de los productos.

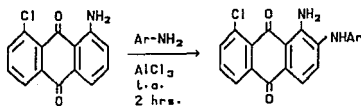


Figura 18

Ukponmwan *et al*<sup>33,47</sup> trabajaron con 1-amino-4-aryl-2-bromo-antraquinonas, para la obtención de productos que contienen un grupo éter en la posición 2 y reportan tres métodos para la obtención de estos, cuya reacción se muestran en la figura 19.

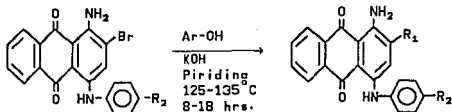


Figura 19

En otros estudios anteriores de *o*-arilación Philip *et al*<sup>29</sup> hicieron las siguientes observaciones: a) Es necesario la presencia de un grupo amino primario en la posición *alfa* de la antraquinona. b) La arilación se lleva a cabo en la posición adyacente al grupo amino primario. c) Los átomos de halógeno en las posiciones 2 y/o 4 sufren desplazamiento por el grupo arilo. d) Cuando existen dos grupos amino en el mismo anillo, la arilación no se lleva a cabo. e) El orden de adición de reactivos parece afectar la arilación; por ejemplo, cuando se agrega la arilamina a una mezcla de aminoantraquinona y cloruro de arilo, la reacción no se lleva a cabo.

Debido a que con grupos amino sustituidos la arilación no ocurre, es evidente que en esta reacción el grupo amino no actúa como grupo orientador. Por ejemplo, el complejo dimetilaminina-cloruro, no reacciona con la aminoantraquinona por un mecanismo de Sustitución Electrofílica Aromática. Por otro lado, no se puede concebir un ataque nucleofílico del complejo DMA-AlCl<sub>3</sub>,

ya que este complejo es una especie deficiente en electrones. Una explicación probable para este comportamiento, parece ser en la que inicialmente se forma un complejo entre la dimetilamina con el  $AlCl_3$ , en el cual la actividad de la molécula de  $AlCl_3$  es favorablemente modificada para formar un complejo con la aminoantraquinona involucrándose un proceso de transferencia. El complejo aminoantraquinona- $AlCl_3$  puede representarse de dos formas (figura 20), por lo que se requiere de un grupo amino libre en la antraquinona.

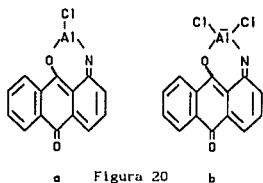


Figura 20

Esta clase de complejos imparte un carácter conjugado al otro grupo carbonilo, facilitándose la adición tipo Michael. En este caso, la posición 2 es la menos impedida estéricamente, además de que al encontrarse al final del sistema conjugado está más propenso a sufrir la adición (Figura 21).

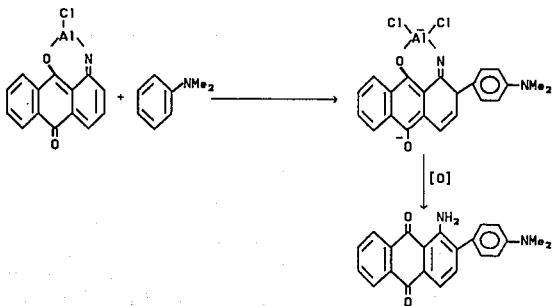


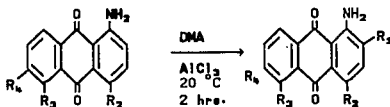
Figura 21

Al menos inicialmente, ésta debe ser una adición reversible y si se encuentra un átomo de halógeno fácil de desplazar en la posición 4, el ataque dará el compuesto arilado en 4. Esto puede explicar la formación del producto diarilado, cuando se utiliza la 1-amino-2,4-dicloroantraquinona.

De los dos complejos, el (b) parece ser más probable. Siendo reversible, su formación es menos estable, por lo que permite la repetición de la formación del complejo con otro sistema ceto-enamina, como en la 1,5-diaminoantraquinona. Por esto, la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-antraquinona puede ser arilada en la posición adyacente a ambos grupos amino.

En el caso de la 1,4-diaminoantraquinona, existe la posibilidad de la formación simultánea del complejo con dos moléculas de cloruro de aluminio involucrándose los dos grupos carbonilo y los grupos amino y, por lo tanto, la reacción no se lleva a cabo. La formación del monocomplejo es esencial para promover la actividad quinoida del grupo carbonilo, facilitando la adición de Michael.

A continuación se representan los datos característicos de *o*-arilamino antraquinonas (Figura 22 y tabla 3) y propiedades físicas de solidez de los colorantes sobre poliéster (tabla 4) de los compuestos estudiados por Philip *et al*<sup>29</sup>



$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ . representan los grupos sustituyentes que aparecen en la tabla 3.

Figura 22

Metwally *et al*<sup>31</sup> prepararon algunos colorantes dispersos de la antraquinona con un grupo oxazina unido a este sistema. La selección del anillo de oxazina, se basó en el hecho de que se conoce poco sobre factores estructurales que influyen en su aplicación como colorantes dispersos para fibras sintéticas. La principal importancia del trabajo de Metwally, fue la de elucidar el mecanismo de la reacción, el cual involucra una reacción de adición del grupo amino al aldehído para dar el intermediario (a) que se

muestra en la figura 23, el cual bajo condiciones ácidas pierde agua para formar el carbocatión (b). La desprotonación de este ion nos produce los derivados de la 1,3-oxazina. El curso de la reacción puede ser representado en la figura 23.

Tabla 3. Datos Característicos de *o*-Arlaminoantraquinonas.

Colorante	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Rendimiento (%)	Color
Ia	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-----	-----	-----	68	Violeta
Ib	"	OH	-----	-----	70	Azul violeta
Ic	"	OCH <sub>3</sub>	-----	-----	72	" "
Id	"	NH <sub>2</sub>	-----	-----	65	" "
Ie	"	NHCOPh	-----	-----	75	" "
Ir	"	<i>p</i> -NHISO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-----	-----	70	" "
Ig	"	-----	NHCOPh	-----	65	Violeta
Ih	"	-----	NH <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	Violeta
Ii	"	OH	"	"	75	Azul
Ij	"	<i>p</i> -MeNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-----	-----	78	Violeta
Ik	<i>p</i> -Et <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Et <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-----	-----	75	Violeta
Il	-----	<i>p</i> -MezNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-----	-----	70	Violeta

Tabla 4. Solidez y Poder de los Colorantes Sobre Poliéster.

COMPUESTO R' = <i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Tono (1X)	RECUPERACION	SOLIDEZ A LA LUZ	SOLIDEZ A LA SUBLIMA- CION
Ia	Chocolate	2	3	4
Ib	Rojo	2	4-5	2
Ic	Violeta	4	4	2
Id	Azul violeta	2	5-6	3
Ie	Azul violeta	2	3-4	4-5
Ir	Azul violeta	2	3-4	4-5
Ig	Café	2	3-4	4
Ih	Naranja	3	3	2
Ii	Pavoreal	3	4-5	3-4
Ij	Gris amarillo	2	4	2-3



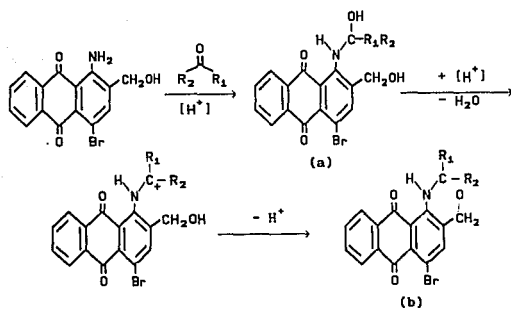


Figura 23

El carbocatión se postula en base al hecho de que tales entidades reaccionan más rápido y con mayores rendimientos en el caso de cetonas, las cuales forman el carbocatión terciario más estable. Se encontró que con el formaldehído la reacción era más lenta que con otros aldehídos. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Derivados de la Hidroximetilantraquinona.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	p.f. °C	Solvente de Cristalización	Rendimiento %	Fórmula Molecular
H	H	250	A	85	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> NBr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	215	B	76	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> NBr
H	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	183	C	82	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> NBr
H	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N	168	D	72	C <sub>30</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Br
H	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120	B	82	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Br
H	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	E	86	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NC1Br
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	220	D	92	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Br
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	160-162	E	92	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NBr
H	<i>o</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	210	D	82	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> NBr
H	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180-182	E	80	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NC1Br
H	<i>p</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	223-225	F	82	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> NBr
H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	260	G	90	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> NBr
H	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	230-232	D	80	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Br
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	220	D	83	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NBr
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	186	D	88	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NBr
H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	220	G	90	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> NBr
H	<i>m</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	230	G	88	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> NBr
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	208	G	80	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> NBr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	135	D	78	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> NBr

A. Tolueno, B. Benceno, C. Metanol diluido,  
D. Acido Acético diluido, E. Acetona, F. Etanol diluido, G. Etanol.

Así mismo Metwally estudio derivados de las oxazinas obtenidas, entre los que destacan los derivados 2-arilaminados que son compuestos altamente coloridos y de altos puntos de fusión<sup>21</sup>

#### Oxidación de Antraceno.

La oxidación de antraceno a antraquinona en fase líquida es un proceso muy importante para la producción de antraquinona, la cual se utiliza como materia prima para la fabricación de colorantes antraquinónicos.

A pesar del rápido desarrollo de las industrias petroquímicas durante las últimas dos décadas sólo pocos países han adquirido la trayectoria petroquímica para la producción de antraquinona, que es un versátil intermediario como materia para la producción de colorantes. Debido al

Incremento de costos y disponibilidad del petróleo crudo, la transformación del alquitrán de hulla ha producido importantes ganancias.

Además de que en algunos de los procesos de la manufactura de antraquinona se sufren una u otra de las desventajas técnicas o peligros de envenenamiento del medio ambiente. Se han adoptado técnicas basadas en fase líquida donde existen diversos métodos de oxidación de antraceno en solución. Uno de estos métodos es el reportado por Das C.K. et al<sup>28</sup> la reacción se inicia con antraceno que es oxidado con dicromato ácido para producir antraquinona, lo cual fue muy atractivo, las sales crómicas obtenidas en este proceso inmediatamente tuvieron aplicación como reactivos baratos y tienen aplicación en la industria del cuero o piel.

El esquema de la reacción es como sigue: el antraceno reacciona en paso lento con el  $O=Cr-O(OH)_2$ , formando así el carbocatlón (I). Este es oxidado lentamente al intermediario alcohólico (II) el cual es adicionalmente oxidado en un paso rápido a quinona.

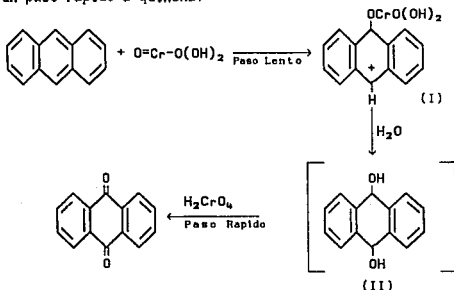


Figura 24

#### Preparación de Colorantes Hidroxiantraquinónicos (ALIZARINA).

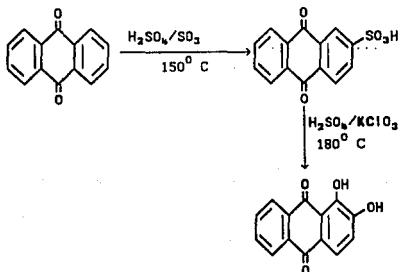
La alizarina es uno de los colorantes más conocidos, desde fines del siglo pasado se sintetiza industrialmente a partir del antraceno por oxidación<sup>28</sup>

La obtención de la alizarina consta de las siguientes fases: 1). Para preparar la antraquinona es necesario partir de antraceno lo más puro posible,

por lo cual es importante refinar el que se consigue en el mercado, mediante sublimación y arrastre de vapor, de modo que se separen las impurezas en su totalidad (si se requiere un mayor grado de pureza, ésta se obtiene por cromatografía). 2). La antraquinona es sulfonada a una temperatura de 150 °C, obteniéndose el ácido  $\beta$ -antraquinossulfónico; a este producto se le agrega hidróxido de sodio acuoso y nitrato de sodio o clorato de potasio, se eleva luego la temperatura a unos 180 °C durante 3 ó 4 días<sup>7,8,41,42</sup>

La reacción para la obtención de la alizarina se representa en la figura 25.

Las investigaciones sobre colorantes antraquinónicos, efectuadas por Parshall G. H. et al<sup>35</sup> han tenido el propósito de utilizar la antraquinona como materia prima para la obtención de los ácidos mono y disulfónicos de la antraquinona. El primer método se refiere a una sulfonación directa de la antraquinona con oleum que contiene 45 % de SO<sub>3</sub> a una temperatura de 150 °C lo que produce exclusivamente el ácido 2-antraquinossulfónico, este producto se trata con hidróxido de potasio hasta obtener alizarina.



1,2-Dihidroxi-antraquinona (ALIZARINA)

Figura 25

Cuando se estudió la sulfonación de antraquinona catalizada con  $\text{HgSO}_4$ , se observó un cambio brusco en el curso de la reacción para dar principalmente el isómero II el ácido 1-antraquinossulfónico. La segunda sulfonación en presencia de sales mercurícas ayuda a la sulfonación en alfa y produce la

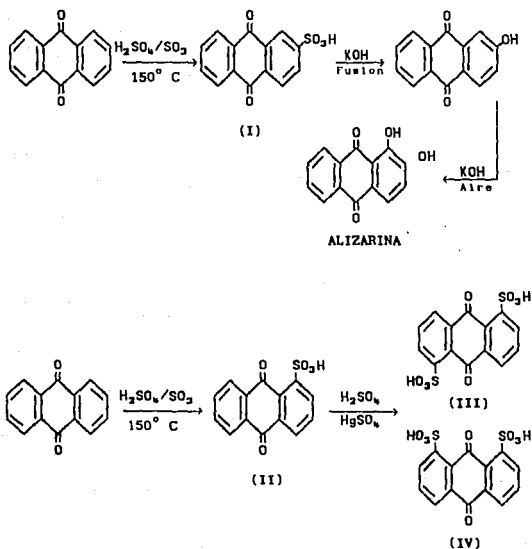


Figura 26

- I.- Acido 2-Antraquinosulfónico
- II.- Acido 1-Antraquinosulfónico
- III.- Acido 1,5-Antraquinodisulfónico
- IV.- Acido 1,8-Antraquinodisulfónico

mezcla de ácidos disulfónicos III y IV. La reacción general para la obtención de estos compuestos se presenta en la figura 26.

El ácido sulfónico *alfa* (IV) es un intermediario de gran valor, porque los sustituyentes del ácido son fácilmente reemplazados por otros grupos funcionales, como el hidroxilo o el nitro.

Parshall *et al.* reportan la síntesis del 1-amino-4-benzamido-antraquino-2-sulfonato de sodio a partir de 1-nitroantraquinona, siendo un intermediario el derivado 1-amino, el cual es la base para la formación de muchos colorantes aminoantraquinónicos. La reacción característica de esta síntesis se muestra en la figura 27.

La sulfonación catalizada con mercurio ya no es empleada, debido a la contaminación ambiental producida por las sales mercúricas y pequeñas trazas de subproductos organomercurícos.

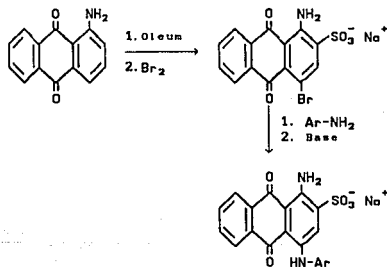
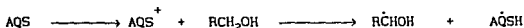


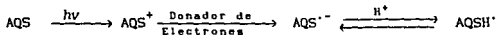
Figura 27

## APLICACIONES

Los derivados de antraquinona sulfonada (AQS) han recibido mayor atención, debido a su alta solubilidad en agua y posibles aplicaciones en almacenamiento de energía solar, por oxidación fotoquímica inducida del ion cloruro a cloro o fisión de agua. El mecanismo fotoquímico para el 2,6-antraquinodisulfonato de sodio ha sido estudiado en solución alcohólica, donde se involucra la abstracción del átomo



El mecanismo de la reacción fotoquímica en solución acuosa es difícil de determinarse, pero las observaciones experimentales se dividen ampliamente en dos categorías: en presencia de una concentración alta de un agente reductor fuerte, el radical anión semiquinona  $[\text{AQS}]^{\cdot-}$  producido por la "transferencia de un electrón" y se protona bajo condiciones ácidas para producir el radical neutro  $[\text{AQSH}]^{\cdot}$



En presencia de agua únicamente o agua con una alta concentración de algún otro disolvente, las especies hidroxiladas y reducidas se obtienen como productos permanentes con rendimientos que dependen del pH y de las concentraciones de antraquinona y oxígeno<sup>50</sup>

Los colorantes sulfonados de antraquinona son de aplicación final para la lana y nylon<sup>51</sup>

## ANÁLISIS

### Cromatografía.

En la producción de muchos colorantes antraquinónicos, los procesos de reacción pueden ser seguidos por cromatografía de papel (cp) o cromatografía de capa fina (ccf), esto ocurre principalmente en las reacciones tales como halogenación, metilación, arilaminación, ciclización, etc<sup>24,26,30</sup>

Los refinamientos en análisis cromatográfico han facilitado el

aislamiento de compuestos en estado puro. La homogeneidad de colorantes hidroxiantraquinónicos ha sido determinada por ccf y cromatografía líquida de alta resolución (hplc), usando longitudes de onda variables (190-750 nm) en un detector UV<sup>32</sup>

Los colorantes antraquinónicos como sales sulfónicas, se separan para su análisis por cromatografía líquida de alta resolución utilizando una solución 0.03 M de sulfato de sodio como fase móvil a una velocidad de 1 ml/min y a una temperatura de 80 °C, así como por cromatografía líquida de par iónico en presencia de sales cuaternarias de amonio, observándose que en general aumenta el tiempo de retención conforme aumenta el tamaño del ion cuaternario de amonio; el tiempo de retención también se vé afectado por el pH del eluyente, cuando en la molécula se encuentran grupos ionizables como -OH y -NH<sub>2</sub><sup>39</sup>

Los derivados utilizados como colorantes antraquinónicos se purifican principalmente por cromatografía en capa fina o de alta resolución. A partir de esta técnica, se purifican los colorantes C.I. amarillo 33 y C.I. verde 3 utilizados en compañías pirotécnicas de generación de humos<sup>40, 44</sup>

Naturalmente, los métodos de separación se basan en la formación de dos fases diferentes.

Se realizó una separación de este tipo a los extractos de insectos, plantas y textiles teñidos. La determinación de los compuestos antraquinónicos se alcanza mediante cromatografía líquida de alta resolución en MeOH-H<sub>2</sub>O-HCO<sub>2</sub>H en una fase estacionaria o de fase inversa. Los productos se identifican por sus tiempos de retención. La evaluación cuantitativa de los derivados antraquinónicos presentes en tintura rojas antiguas se realizó después de una hidrólisis ácida a 2.0 g de fibra textil<sup>41, 49</sup>

También se puede llevar a cabo la separación y recuperación de los colorantes por flotación. Con este método se puede realizar la recuperación de los colorantes azoicos y antraquinónicos, los cuales se emplean directamente a fibras textiles utilizando un coagulante. La eficiencia va a estar determinada por la concentración del colorante, el tiempo, flujo de aire, pH y el coagulante empleado Al(OH)<sub>3</sub>. Las concentraciones elevadas del colorante, disminuyen la flotación por formación de una fase insoluble. La eficiencia es alrededor del 85-96 % esto depende de la naturaleza del colorante<sup>45</sup>



### Determinación de Estructuras.

Técnicamente se ha reemplazado el análisis clásico por resonancia magnética nuclear (RMN), el primer paso del análisis espectral es la acumulación de datos sobre los colorantes antraquinónicos conocidos. Los calores de reacción son muy usados para la identificación, pero estos han sido reemplazados por datos espectrales, con ayuda de espectros ultravioleta e infrarrojo así como por espectrometría de masas, principalmente. Para estos se utilizan solventes orgánicos y ácido sulfúrico concentrado<sup>53</sup>

El espectro de absorción visible se utilizó para la identificación de colorantes hidroxiantraquinónicos<sup>52</sup>

### USOS

Debido a sus propiedades, originalmente se introducen como colorantes para fibras de acetato de celulosas y en la actualidad se utilizan como colorantes dispersos para un amplio tipo de fibras tales como poliamidas, poliésteres, triacetato de celulosa y acrílico<sup>18,23,30,31</sup>

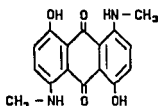
Los colorantes sulfonados derivados de antraquinona son de aplicación final para lana y nylon, así como reactivos intermediarios dispersos. Estos colorantes presentan excelentes características para funcionar como colorantes a la tina.

En general, los colorantes antraquinónicos para mordentado se utilizan para teñir lana y algodón, los colorantes ácidos para teñir lana, algodón y fibras que contengan algodón, los de tina para teñir y estampar algodón, lino y rayón de celulosa regenerada<sup>20,34,54-57</sup>

Los colorantes antraquinónicos a la tina, tienen una excelente afinidad por las fibras textiles principalmente por el algodón, lana y rayón. Para que estos colorantes tengan la debida propiedad tintorea, es necesario transformarlos a su forma soluble, la cual se ha mencionado anteriormente. En este grupo de colorantes se halla una gama completa de compuestos con todas las propiedades de colores y con un alto brillo de solidez a la luz, al cloro y al lavado<sup>3,24-26</sup>

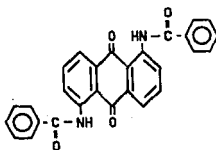
La 1,5-di(metilamino)-4,8-dihidroxiantraquinona es un ejemplo de un grupo importante de colorantes para acetato de celulosa, nylon y poliéster. Es

un grupo de baja solubilidad en agua, que se suministra en forma de polvo finísimo y que se dispersa fácilmente en el agua. Tíñe las fibras al disolverse en ellas. En la siguiente figura se puede apreciar su estructura química.



Azul Disperso 26

Muchos de los colorantes a la tina son derivados antraquinónicos o de compuestos análogos. Un compuesto relativamente sencillo es la 1,5-dibenzilaminoantraquinona. Su coloración es amarilla, se suministra generalmente en forma de una pasta acuosa o en polvo microcondensado. Por reducción con hidrosulfito sódico en disolución de hidróxido de sodio, se convierte en sal soluble de la antraquinona correspondiente, la cual tiene afinidad por las fibras celulósicas. Después de su aplicación a las fibras, el colorante insoluble se regenera por oxidación. La estructura química de este colorante es la siguiente:



Amarillo Tina 3

**Influencia del Peso Molecular de Colorantes Antraquinónicos Ácidos en la Tintura de Hilo Nylon.**

La producción para teñir hilo nylon con diversos colorantes ácidos se ha determinado como una función del contenido de colorante y el peso molecular del colorante ácido. La relación entre el incremento de la producción (f)

debida a la absorción de colorantes ácidos y el contenido del colorante (C) en el hilo puede ser expresado por los parámetros A y B de la siguiente ecuación.

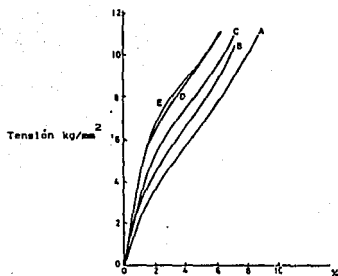
$$\log f = A \log (B - C_0) + B$$

donde  $C_0$  es el contenido del colorante el cual no contribuye a la producción observada, (esta variable depende del número de grupos en el colorante ácido). Se encontró que los parámetros A y B son expresados por M (la diferencia entre el peso molecular del colorante ácido y el peso de los grupos  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) como  $A=1-100/M$ ,  $B=k_1M^{k_2}$ , donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes, las cuales dependen del origen de la estructura química del colorante. Los parámetros A y B dan la información disponible en cuanto al estado físico de adsorción del colorante sobre el hilo nylon?<sup>7</sup>

El hilo nylon teñido con colorantes ácidos, tiene mayor producción de tipo secundario que el no coloreado. Se considera que el incremento de la producción, es debida a la adsorción de los colorantes y esos incrementos reflejan el estado fisicoquímico del colorante sobre el hilo nylon. Esto ayuda para investigar la relación entre el incremento de la producción y el tipo o naturaleza del colorante ácido!<sup>0</sup>

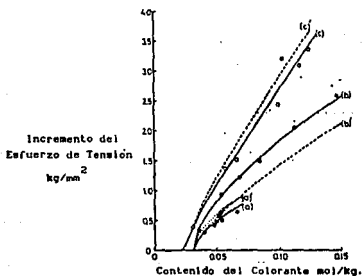
La parte inicial de las curvas típicas esfuerzo-porcentaje del hilo nylon 6 teñido con el colorante C.I. azul ácido 127, se puede apreciar a continuación en la figura 28.

La figura muestra que el porcentaje de producción se incrementa al multiplicar el contenido del colorante. El orden para estimar el efecto del colorante, sobre la producción del hilo nylon, la diferencia (f) del producto entre el hilo coloreado y el teñido en blanco, está dado como una función del contenido del colorante (C) en la figura 29.



Curvas de la Tensión Contra el Porcentaje del Hilo Nylon

Figura 28



a = Violeta Acido 6, b = Azul Acido 40, c = Azul Acido 127

— Cálculo según Ec. 1, - - - Cálculo según Ec. 2

$$\log f = A \log (C - C_0) + B \quad \text{Ec. 1}$$

$$f = (108)^{H \cdot 0.575} (C - C_0)^{1 - 100/H} \quad \text{Ec. 2}$$

Incremento del esfuerzo de tensión para filamentos de nylon  
adecuado a la adsorción de los colorantes ácidos. Violeta Acido 6  
Azul Acido 40, Azul Acido 127

Figura 29

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO III

#### COLORANTES ANTRAQUINONICOS

1. Colour Index (1971-1982) 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 5, The Society of Dyers and Colourists, Bradford and Am. Ass. Tex. Chem. Colourists, Research Triangle Park, N.C.
2. Hardman, B.B. and Torkelson Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 6, John Wiley and Sons, Inc. N.Y., (1982).
3. Knecht, E., *Manual of Dyeing*, Vol. 2, Charles Griffin and Co., London, (1922), pp. 250-270.
4. Ivashchenko, A.V., Lazarana, V.T., and Prudnirova, E.K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 129, 277-283, 1985.
5. *Chem. Abs.* 95: 8807a
6. *Chem. Abs.* 95: 44731e
7. Riquelme, M., *Química de las Materias Colorantes*, Vol. 1, Marín, Barcelona, (1929), pp. 255-256.
8. *Chem. Abs.* 113: 134150j
9. Cegarra, J., *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles*, Universidad Politécnica de Barcelona, Barcelona (1975), pp. 392-406.
10. Raymond, W. and Jacoby, Ch., *AATCC. The Application of Vat Dyes*. Lower Massachusetts, (1953), pp. 23.
11. Hughey, C.S., *Textile Chemist and Colorist*, 12 (5), 111-113, 1980.
12. Weigold, S., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 49, 12-21, 1978.
13. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (1), 22-24, 1992.
14. Vorozhtson, N., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 3, 150-161, 1970.
15. Matsumoto, S., Mizunoya, K., Hatou, H. and Tomh, H. *CRIST. Liq. Cryst.*, 122, 285-295, 1985.
16. *Chem. Abs.* 105: 174402j
17. *Chem. Abs.* 105: 174403k
18. Palmetto, Sección, *AATCC, Textile Chemist and Colorist*, 23 (2), 16-20, 1990.
19. Martens, Ch.R., *Emulsion and Water Soluble Paints and Coating*, 2<sup>nd</sup> ed., Reinhold Publishing Corporation, N.Y., (1965), pp. 48.
20. *Chem. Abs.* 107: 41579s
21. *Chem. Abs.* 110: 136967t
22. Zollinger H., *Color Chemistry*, V. C. H, Weinheim., N.Y., (1987), pp. 171-173
23. *Chem. Abs.* 110: 233147h
24. *Chem. Abs.* 108: 152019z
25. Vickerstaff, T., *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2<sup>nd</sup> ed. Interscience Publishers Inc., N.Y., (1954), pp. 215-216.
26. *Chem. Abs.* 105: 174410k

27. Riquelme, S.M., *Química Aplicada a la Industria Textil*, Vol. 3, Marín, Barcelona, (1931), pp. 171-173.
28. Houben, O., *Das Anthracen di Antrachinone*, 409, 229-235, 1929.
29. Philip, G., Nabar, U.K., Kanetkar, V.R., and Sunthankar, S.V., *Indian J. Chem.*, 22, 808-811, 1983.
30. *Chem. Abs.* 113: 25449t
31. Metwally, M., Saound, A., Mohamed, S., Youssef, K. and Mansour, I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 3001-3011, 1980.
32. *Chem. Abs.* 105: 174405n
33. Ukponmwan, O. D., Greenhaigh, M. and Peter, A.T., *J. Chem. Eng. Data*, 29, 482-484, 1984.
34. Philip, G., Kanetkar, V.R. and Sunthankar, S.V., *Indian J. Chem.*, 21 B., 1130-1132, 1982.
35. Parshall, G.W. and Nugent, W.A., *Chem. Tech.*, 18 (5), 314-320, 1988.
36. *Chem. Abs.* 104: 111331u
37. *Chem. Abs.* 107: 24793q
38. Das, C.J. and Das, N.S., *Chem. Tech. Biotechnol.*, 39 (3), 314-320, 1988.
39. Biggs, W.R. and Fetzer, J.C., *J. of Chromatography*, 351, 313-322, 1986.
40. Burton, S., Mc. Loughlin, S., Stead, C. and Lowe, C., *J. of Chromatography*, 435, 127-137, 1988.
41. Mukherjee, K.S., Bhattacharjee, P., Murherjee, R.K., *J. Indian Chem. Soc.*, 64, 130, 1987.
42. Khetwall, K.S. and Pathak, R.P., *J. Indian Chem. Soc.* 65, 227, 1988
43. Hunter, A.T., *J. of Chromatography*, 319, 319-330, 1985.
44. *Chem. Abs.* 106: 178091a
45. *Chem. Abs.* 107: 41581m
46. *Chem. Abs.* 108: 22316v
47. *Chem. Abs.* 109: 56553u
48. Billmeyer, W.F., Kumar, R. and Saltzman, M., *J. Chem. Educ.*, 58 (4), 307-312, 1981.
49. *Chem. Abs.* 104: 90377w
50. Moore, N.J. and Phillip, D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 82, 745-761, 1986.
51. Bide, M., *Textile Chemist and Colorist*, 24 (4), 17-22, 1992.
52. Gopalakrishnan, S., *J. Indian Chem. Soc.*, 67, 309-393, 1990.
53. Phillips, D. and Moore, N.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 82 2093-2104, 1986.
54. *Chem. Abs.* 105: 174404m
55. *Chem. Abs.* 105: 174405n

## CAPITULO IV

### FABRICACION DE LOS COLORANTES

	página
1.0. Industria de los Colorantes y Pigmentos	110
2.0. Materias Primas y Productos Intermediarios para la Fabricación de los Colorantes	111
3.0. Tecnología	113
4.0. Fabricación de los Colorantes	113
5.0. Producción y Consumo de los Colorantes en México	123
6.0. Comercio Exterior	124
7.0. Bibliografía	131

## CAPITULO IV

### FABRICACION DE LOS COLORANTES

#### INDUSTRIA DE COLORANTES Y PIGMENTOS

La industria de los colorantes y pigmentos sintéticos en México se inició al abrir Pigmentos y Oxidos S.A., su división de pigmentos orgánicos, en el año de 1954. A partir de esta fecha, la variedad de estos productos a nivel nacional siguió un ritmo acelerado de crecimiento hasta lograr una diversidad muy comparable en calidad y número de colores con los importados.<sup>4</sup>

Generalmente, en la fabricación de los colorantes es necesario tomar en cuenta varios factores con el propósito de obtener la mayor calidad y productividad posibles, tales como la producción de las materias primas, producción de los productos intermediarios y la tecnología para fabricar los colorantes.<sup>4</sup>



Actualmente las empresas productoras de esta industria son las siguientes:

Tabla 1. Empresas Productoras de Colorantes.

EMPRESA	Colorantes Azules	Colorantes Naranjos	Colorantes Verdes	Colorantes Oliváceos	Colorantes Subrosos	Colorantes para Alimentos	Dyes Colorantes	Sólidos de Tinte	Pigmentos Orgánicos	Pigmentos Inorgánicos	Colorantes Nitratos
Anyalox, S.A. de C.V.	*	*		*			*				
BASF Mexicana, S.A. de C.V.				*					*	*	
Chem-Guy Mexicana, S.A. de C.V.	*	*	*	*	*						
Colorchem, S.A. de C.V.	*	*	*	*	*				*	*	
Du Pont, S.A. de C.V.								*			
Farma Mexicana, S.A. de C.V.										*	
Hiba Mexicana, S. A.										*	
Laboratorio El Equino, S.A. de C.V.											*
Mexon, S.A. de C.V.	*	*			*						
Monsie, S.A. de C.V.		*	*		*						
Prima, S.A. de C.V.	*		*	*	*	*	*		*	*	
Química Mexicana de Mazo, S.A. de C.V.				*			*		*		
Química Azules, S.A.	*	*			*						
Selektor, S.A. de C.V. (Wander de México, S.A. de C.V.)							*				
Wester Jostensen, S.A. de C.V.						*					

#### MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS INTERMEDIARIOS PARA LA FABRICACION DE COLORANTES

Las materias primas para la fabricación de colorantes orgánicos, son principalmente los hidrocarburos aromáticos: benceno, tolueno, naftaleno, antraceno, pireno y otros. En el pasado, estos hidrocarburos aromáticos procedían casi exclusivamente de la destilación del alquitrán de hulla, pero en años recientes se han obtenido cantidades crecientes de ellos, especialmente de benceno y de tolueno, a partir de petróleo y de gas natural. Por ello, el término colorantes de alquitrán, todavía considerado por muchos

como sinónimo de colorantes sintéticos, no es ya completamente correcto?

Las materias primas que se han citado casi nunca son aplicadas directamente en la síntesis de colorantes, sino que es necesario convertirlas previamente en una serie de derivados que, a su vez, son quienes intervienen en la fabricación de aquellos. Generalmente, se obtienen por medio de reacciones, tales como nitración, reducción, sulfonación, halogenación, oxidación y condensación. La mayor parte de estas reacciones conducen a la formación de hidrocarburos sustituidos que poseen naturaleza funcional; esto es, contienen grupos capaces de experimentar reacciones químicas. El número de productos intermediarios de que se dispone actualmente es muy grande y la tecnología de su fabricación constituye una parte importante de la química orgánica industrial. Los productos intermediarios no se utilizan únicamente en la fabricación de colorantes, sino también en la de otros productos importantes pertenecientes a otras industrias<sup>2,5,6</sup>

La multiplicidad de reacciones empleadas en la fabricación de intermediarios para colorantes y la naturaleza delicada de muchas de las operaciones a realizar, exigen que todos los procesos estén bien programados o planeados y que se lleven bajo un control riguroso. Algunos de los procesos, la nitración por ejemplo, son inherentemente peligrosos si no se llevan a cabo adecuadamente. Por estas razones, en toda fábrica de productos intermediarios existe una rigurosa supervisión de los procesos por el personal técnico especializado?

En la fabricación de productos intermediarios para colorantes hay que utilizar un equipo industrial muy variado. Reacciones como la nitración, sulfonación y fusión alcalina, exigen recipientes resistentes a la corrosión para lo cual se emplean, como en fundición, el acero, el acero inoxidable o planchas vidriadas o esmaltadas para la separación de productos intermediarios, operaciones en las que frecuentemente se trabaja con sistemas acuosos y se utilizan tanques de madera o con recubrimiento de loseta. Para aislar y secar los productos intermediarios, se emplean filtros centrifugados y varios tipos de estufas o secadores, algunos de ellos aptos para trabajar a vacío. Otros productos exigen una o varias destilaciones, se cristalizan de disolventes no acuosos y se aíslan por filtración en filtros de tipo especial para tales disolventes. Los intermediarios disueltos se pueden aislar también, en algunos casos, por pulverización de la disolución o por evaporación del

disolvente en un secador de rodillos<sup>5</sup>

## TECNOLOGIA

Los procedimientos de operación para la manufactura de colorantes debe ser lo más claro posible en cuanto a seguridad y variables del proceso, como: temperatura, presión, pH, exceso de reactivos, etc., debiendo estar definidos en rangos que hayan sido estudiados detalladamente. Todo esto con el fin de tener una calidad reproducible, pues siendo compleja la química de colorantes, cualquier desviación de estas variables pueden dar por resultado una calidad fuera de las normas. Los ciclos de un proceso, en lo que se refiere a calentamientos, destilaciones, enfriamientos, reflujos, filtraciones, secado y molido, deberán ser determinados en la planta y establecidos dentro de rangos que permitan una calidad aceptable a más bajo costo. En cada uno de los pasos deben existir pruebas de control que indiquen la calidad del colorante que va por la ruta correcta o en su defecto en poder realizar algún cambio para dirigirlo hacia ella<sup>6</sup>

Con respecto a las pruebas de calidad final del producto deberán ser lo más representativas posibles del uso final del colorante.

Como es lógico suponer, es necesario que el rendimiento que se obtenga en los procesos sea el mayor posible, el cual será la compaginación de los factores previamente nombrados con el propósito de tener la mejor productividad posible.

## FABRICACION DE LOS COLORANTES

### Fabricación de Colorantes Dispersos

El punto de partida lo constituyen principalmente materias primas de origen petroquímico, que son obtenidos a través de la mayoría de los procesos y operaciones unitarias, pero que normalmente en la última fase de síntesis del colorante implican reacciones de diazotación, copulación, condensación, halogenación, oxidación, etc., así como algunas operaciones unitarias: filtración, extracción, lavado, etc.<sup>7,9</sup>

En el colorante sintetizado que será sometido a los procesos de acabado, se buscarán las siguientes características:

- a) Agregados de 50-100 micras de diámetro.
- b) Partículas primarias de 1-2 micrones, pero no más pequeñas.
- c) Ausencia de aire en las partículas.
- d) Cuando se aislen como pasta de filtro, deberán tener un alto contenido de sólidos.
- e) La pasta de filtro deberá de ser fácilmente redispersable.

El éxito en obtener las características antes citadas dependerá del control de los siguientes parámetros:

- a) Síntesis bajo condiciones reguladas de pH.
- b) Síntesis bajo condiciones reguladas de temperatura.
- c) Síntesis bajo condiciones reguladas de concentración de reactantes.
- d) Síntesis en presencia o ausencia de agentes de superficie específicos.
- f) Síntesis bajo condiciones reguladas de agitación.
- g) Control de la velocidad de adición de reactantes.

En la figura 1 se muestra un diagrama flujo para la fabricación de colorantes dispresos.

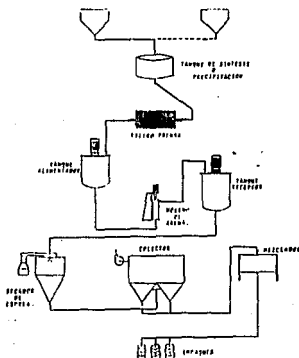


Figura 1

Como se ha mencionado anteriormente, en la fabricación de colorantes azoicos dispersos intervienen reacciones químicas y operaciones básicas similares a las realizadas en la preparación de otras familias de colorantes?

En la tabla 2 se presentan las reacciones que intervienen en la fabricación de los colorantes dispersos azo y arilaminoantraquinónicos.

Tabla 2. Ejemplos de Reacciones que Intervienen en la Fabricación de Colorantes Azo y Arilaminoantraquinónicos

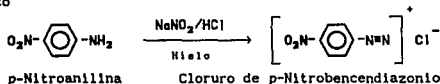
REACCION	COLORANTES AZOICOS	COLORANTES ANTRAQUINONICOS
Diazotación	x	
Copulación	x	
Condensación	x	x
Hidrólisis	x	x
SEA	Nitración	x
	Halogenación	x
	Sulfonación	x
	Otras	x

A título de ejemplo, en las figuras 2 y 3 se presentan esquemáticamente la síntesis de dos colorantes dispersos uno del tipo azo y otro tipo antraquinona:<sup>18</sup>

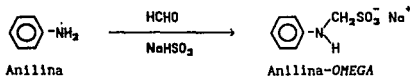
#### Síntesis de un Colorante Disperso Tipo Azo.

##### Diazotación

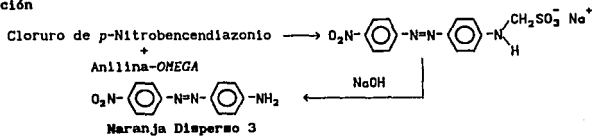
##### Compuestos Diazo



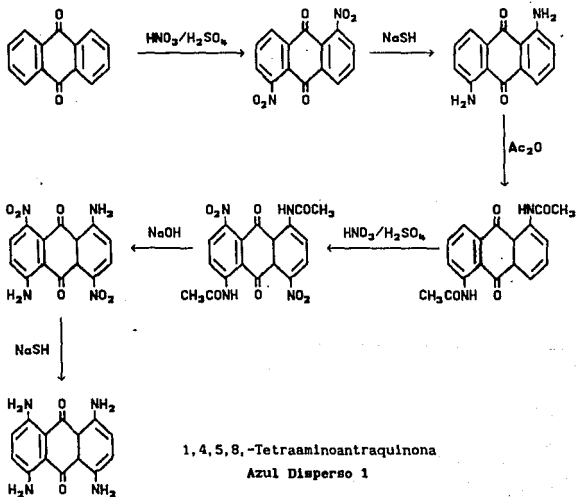
##### Compuestos Copulante



**Copulación**



**Síntesis de un Colorante Disperso Tipo Antraquinona**



Estas figuras únicamente expresan los pasos de la síntesis química. El producto obtenido es un colorante puro, el cual en esa forma no tiene propiedades adecuadas para la aplicación textil. Es necesario un proceso físico a base de dispersión hasta obtener un tamaño de partícula fino y uniforme. El producto general como colorante disperso, se presenta en el mercado en forma de polvo o pasta según los requerimientos?

El acabado se puede definir como el conjunto de tratamientos que se aplican a un colorante inmediatamente después de la síntesis y hasta su empaque como un producto con especificaciones bien definidas.

#### Uso Final del Producto

Tanto la constitución química, que determina la solidez del colorante, como el acondicionamiento de éste, dependerán del uso final del mismo, así como del tipo de fibra a teñir y del sistema a usar, por lo que un colorante para estampado transfer, el cual es un proceso en el que los diseños pasan por la tela por calor y presión a través de un papel especialmente impreso, requerirá colorantes que sublimen a bajas temperaturas y una selección adecuada de dispersante!<sup>6</sup>

#### Contaminación del Producto

Esta es una consideración sumamente importante e implica una cuidadosa planeación en las secuencias de uso del equipo, tanto de síntesis como de molienda, secado y mezclado, donde la consideración de este tipo es crítica en el secado, pues la contaminación podría presentarse en forma de partículas por producto que hubiese quedado adherido al equipo y, por consiguiente, sobresecado. También, el almacenamiento de producto en el proceso es crítico, por lo que hay que aislarlo de posibles contaminantes?<sup>11</sup>

#### Costos

Principio básico es el implica evitar pérdidas durante el proceso de secado por los tiros del equipo; también, implica la adecuada selección de dispersante y de contenido del mismo.

La utilización del equipo de molienda es crítico en este paso, ya que una formulación inadecuada prodría conducir a aumentar considerablemente los tiempos de molienda, dando lugar no sólo a retrasos en el flujo de producción, sino a una menor duración del equipo en relación a los kilos procesados en el mismo.

La industria de colorantes se clasifica sectorialmente como una industria de productos cuyas características son de alta densidad económica; es decir, se manejan volúmenes por producto relativamente reducidos a precios relativamente altos.

Estas características, aunadas a las necesidades del mercado, obligan a tener una gama muy amplia de colorantes, en la mayoría de los cuales su volumen no justifica el uso permanente de un modelo exclusivo de equipo.

Todo lo anterior determina una cuidadosa coordinación en la planeación y programación de la producción, que permita un máximo aprovechamiento del equipo?

#### **Fabricación de Colorantes Acidos y Directos**

A continuación se presenta los diagramas de flujo para la producción de colorantes azoicos. No entrando en detalle en la fabricación de los colorantes, únicamente se indican los principios y bases para facilitar su comprensión. Para la fabricación de estos colorantes, es común encontrar un tipo de diagrama de flujo como el que se muestra en la figura 4 el cual está dividido en los siguientes pasos:

- A.- Diazotación
- B.- Copulación
- C.- Filtración y Lavado
- D.- Secado
- E.- Molienda

#### **Fabricación de Colorantes Básicos**

Este tipo de colorantes se fabrican en equipos más sofisticados que los ácidos y directos, usándose equipo a prueba de explosión muchas veces debido al tipo de medios de reacción que se utilizan, a continuación se presenta un diagrama de flujo muy generalizado en el cual se muestran los



siguientes pasos del proceso:<sup>3</sup>

- 1.- Solución o Diazotación.
- 2.- Condensación o Copulación
- 3.- Filtración.
- 4.- Lavado.

Para ilustrar lo anterior se dispone de la figura 5.

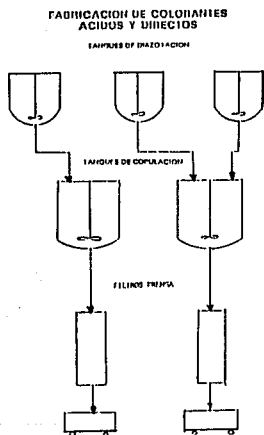


Figura 4

**FABRICACION DE COLOIANIES BASICOS**

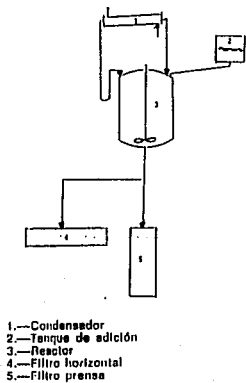


Figura 5

### Control de Calidad

En esta parte se mencionan los detalles técnicos de la operación de control de calidad.

Las áreas del control de calidad son las siguientes:

- 1.- Materias Primas
- 2.- Control en el Proceso
- 3.- Control Final

La acción se inicia con la toma de muestras. Además de cumplir aspectos técnicos, la muestra debe poseer el valor inapelable; es decir, que esta muestra sea representativa del lote.

La importancia del control de calidad durante la fabricación es obvia, los métodos empleados en los pasos intermedios consisten principalmente en métodos analíticos, junto con pruebas y muestras tomadas en la planta e investigadas en el laboratorio por medio de procesos similares al que se está siguiendo en el lote principal?

Se han desarrollado una gran cantidad de procedimientos para el control de calidad en la fabricación de colorantes. Estos métodos varían de sofisticación desde titulaciones muy simples y determinaciones de pH, hasta resonancia magnética nuclear. Hay muchas pruebas, cualitativas o semicuantitativas, usadas por un químico de colorantes con el propósito de seguir el curso de una reacción. Como ejemplo de estas pruebas, se da la siguiente lista<sup>9,14</sup>

- a) Rendimiento
- b) Punto de fusión
- c) Peso molecular
- d) Composición química
- e) Estructura química
- f) Color

Una de las armas más importantes para el químico de colorantes es la cromatografía en capa fina. Esta es simple y rápida, usa equipo que no es caro, proporcionando interpretación del color. El colorista sabe que las fibras teñidas deben analizarse en la luz natural, para comprobar las diferentes propiedades de colorante!<sup>9</sup>

#### **Control de Calidad del Color por Medio de Computadoras**

Las computadoras digitales permiten un mejoramiento en el control de calidad, especialmente cuando están conectadas por una interfase a instrumentos que pueden medir el color. La formulación instrumental del color permite escoger entre varias fórmulas alternativas, que representan un compromiso óptimo con respecto al costo del teñido, requerimientos de solidez

y eficiencia en la producción. Equipos para medir color y sistemas de cálculo de las formulaciones están en uso desde hace algunos años y cada vez con más frecuencia, el calculador además de calcular la formulación, también se usa para adecuar esta a las condiciones del tejido, por ejemplo en diferentes relaciones de baño, costos totales para productos más sistemas de teñido?<sup>8</sup>

#### Propiedades del Colorante

Las propiedades de los colorantes pueden ser clasificadas en las relativas a su aplicación y las que se refieren al uso final. Las propiedades pertenecientes a la aplicación incluyen la afinidad, la solubilidad y la velocidad de tintura. Las referentes a su uso final son el matiz y la solidez frente a influencias degradantes tales como la luz, el lavado y los agentes de blanqueo. Cada una de estas propiedades se describen a continuación.

#### Propiedades de Aplicación

a) AFINIDAD. Es la capacidad de fijación que tiene un colorante en el tejido de cierta fibra textil. Después de teñir queda, generalmente, en el baño cierta cantidad de colorante que no ha sido absorbida por la materia trabajada. Un colorante de buena afinidad dejará en el baño de tintura una solución acuosa casi clara, mientras que si se trata de uno de poca afinidad puede quedar en el baño hasta un 30% del mismo.<sup>10</sup>

La medida de la afinidad de un colorante viene dada por el coeficiente de distribución de los colorantes en el baño y en la fibra, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K = \frac{C_f}{C_b}$$

En donde: K = Es el coeficiente de distribución

$C_f$  = Es la concentración de colorante disuelto en la fibra.

$C_b$  = Es la concentración de colorante disuelto en el baño de tintura.

b) SOLUBILIDAD. Es el poder o grado de disolución de un colorante en un solvente dado (agua); el grado de solubilización varía de colorante a colorante, dependiendo de su constitución química.<sup>10</sup>

c) VELOCIDAD DE DIFUSION. La medida de la velocidad de difusión la da el coeficiente de difusión, que expresa la cantidad de sustancia cuando atraviesa la interfase de la solución. La difusión se define como la velocidad de masa molar con respecto a la velocidad molar media en la solución.

Todas las pruebas están en función del sistema colorante-fibra y el uso final al que sea destinado.

En general, los fabricantes de materias colorantes suelen dar cuadros sinópticos en donde están comprendidas ciertas cifras que determinan las propiedades y recomendaciones para su aplicación!<sup>10,12-14</sup>

Tabla 3 Propiedades de Solidez

PROBLEMA	COLORANTES				
	REACTIVO	DIRECTO	TINA	INSOLUBLE	PIGMENTO
Solidez a la luz	M	B/E	M/B	M	P
Solidez al Mojado	M/B	B	E	B	P
Costos	Alto	Muy bajo	M	M	Bajo
Tono	E	E	B	B	Amplio
Rango	Alto	B	B	B	Medio
Color Blanco	E	Límite	E	B	P
Solidez al Cloro	M	P	E	M	P

M= Malo, B= Bueno, E= Excelente, P= Péximo

#### Propiedades Especiales de los Colorantes Orgánicos Sintéticos

##### Colorantes Ácidos

**VENTAJAS.** Presentan buena solubilidad, una gama completa de color, muy adecuados para tinturas de superficies.

**DESVENTAJAS.** Tienen mala resistencia al lavado, poca afinidad a las fibras vegetales!<sup>15,17</sup>

### **Colorantes Básicos**

**VENTAJAS.** Presentan fuerza luminosa, intensidad, buen poder de fijación sobre la materia, buena solidez al agua, al vapor, muy adecuados para fines de matizado.

**DESVENTAJAS.** Tienen mal poder de fijación en fibras naturales, mala resistencia a la luz.

### **Colorantes Directos**

**VENTAJAS.** Tienen todas las fibras celulósicas con aguas residuales claras, presentan buenas propiedades de solidez, siendo adecuadas para fibras mezcladas.

**DESVENTAJAS.** Sus tonalidades son más apagadas y de menor brillantez en tonos.

### **Colorantes Dispersos**

**VENTAJAS.** Dan excelente solidez a la luz y al lavado y se obtienen en una amplia variedad de tonos.

**DESVENTAJAS.** Presentan mala solubilidad al ser disueltos en agua, se debe usar un medio dispersante<sup>15,17</sup>

## **PRODUCCION Y CONSUMO DE LOS COLORANTES EN MEXICO**

En esta parte se presentan los datos de producción, del comercio interno y externo de los colorantes y pigmentos. Para esto se utilizan las investigaciones recientes de la Asociación Nacional de la Industria Química e Informaciones estadísticas de la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial<sup>1</sup>.

La industria de los colorantes en su conjunto engloba a dos grandes grupos: el sector de colorantes y el sector de pigmentos, tanto orgánicos como inorgánicos, como se explicó anteriormente.

### Consumo Aparente

El total fue 61,060 toneladas, durante 1990, de las cuales 9,552 correspondieron a colorantes, 8,243 a pigmentos y 43,265 a bióxido de titanio.

### Capacida Instalada

Los datos relativos a la capacidad instalada en 1990 correspondientes a colorantes, pigmentos y bióxido de titanio se muestran en la siguiente tabla.

	TONELADAS
COLORANTES	11,846
PIGMENTOS	10,650
BIOXIDO DE TITANIO	78,000
TOTAL	100,469

Esto representó un aumento de 21.8% respecto a 1989.

### Producción

La producción total del sector durante 1990 fue de 81,883 correspondiendo el 9.7% a los colorantes, 10.3% a los pigmentos y 80.0% al bióxido de titanio.

### COMERCIO EXTERIOR

#### Importación

Las importaciones registradas durante 1990 se comportaron de la siguiente manera:

	TONELADAS
COLORANTES	3,350
PIGMENTOS	1,183
BIOXIDO DE TITANIO	2,813
TOTAL	7,346

## Exportación

Durante 1990 las exportaciones del sector alcanzaron 28,169 tons. de las cuales 1,713 tons. correspondieron a colorantes, 1,364 tons. a pigmentos y 25,092 tons. a bióxido de titanio.

### Balanza Comercial del Sector en 1990

EXPORTACION	TONELADAS
	28,169
IMPORTACION	7,346
SUPERAVIT	20,823

### Colorantes Totales

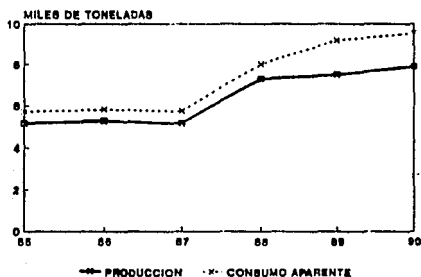


Tabla 4. Balanza Comercial de Colorantes Totales

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	5,169	5,282	5,177	7,302	7,504	7,915
Importación	720	817	1,260	1,667	2,821	3,350
Exportación	173	279	686	942	1,140	1,713
C. Aparente	5,716	5,820	5,751	8,027	9,185	9,552
Incto. C.A.%	13,2	1,8	(1,2)	39,6	14,4	4,0
Cap. Instalada	11,696	11,846	11,846	11,846	11,846	11,846

### Colorantes Acidos

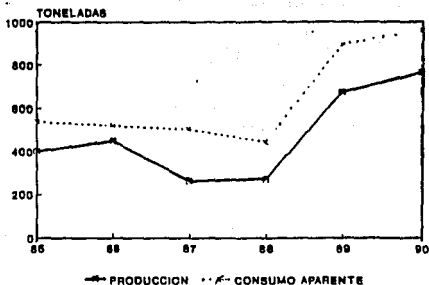


Tabla 5 Balanza Comercial de Colorantes Acidos

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	401	450	260	270	673	767
Importación	139	90	289	216	505	499
Exportación	0	19	46	42	284	305
C. Apparente	540	521	503	444	894	961
Incto. C.A.%	1.9	(3.5)	(3.5)	(11.7)	10.14	7.5
Cap. Instalada	960	960	960	960	960	960

Las coordenadas de las gráficas son toneladas producidas contra años de producción.



**Colorantes Básicos**

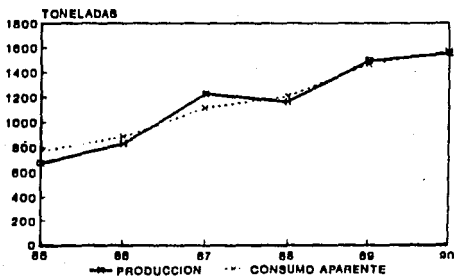


Tabla 6. Balanza Comercial de Colorantes Básicos.

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	674	829	1,230	1,165	1,493	1,554
Importación	119	124	140	411	319	435
Exportación	23	66	254	367	347	421
C. Aparente	770	887	1,116	1,209	1,465	1,568
Incto. C.A.%	7.7	15.2	25.8	8.3	21.2	7.0
Cap. Instalada	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080

Colorantes Directos

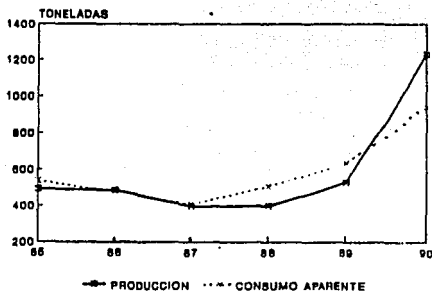


Tabla 7. Balanza Comercial de Colorantes Directos.

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	491	484	393	396	527	1,227
Importación	55	37	74	172	229	175
Exportación	9	45	62	62	122	463
C. Aparente	537	476	405	506	634	939
Incto. C.A.%	1.8	11.4	14.9	24.9	25.3	48.1
Cap. Instalada	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200

### Colorantes Dispersos

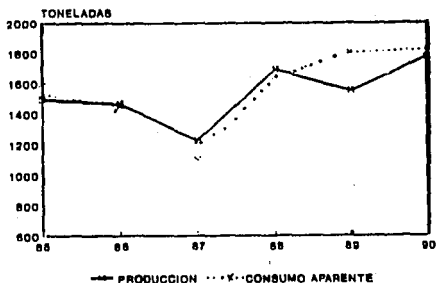


Tabla 8. Balanza Comercial de Colorantes Directos

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	1,491	1,460	1,220	1,689	1,545	1,775
Importación	79	72	114	183	508	324
Exportación	41	86	237	228	254	279
C. Aparente	1,529	1,446	1,097	1,644	1,799	1,821
Incto. C.A.%	15.6	5.4	24.1	49.9	9.4	1.2
Cap. Instalada	3,850	3,850	3,850	3,850	3,850	3,850

Colorantes para Alimentos

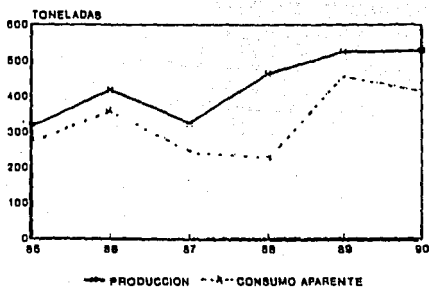


Tabla 9. Balanza Comercial de Colorantes para Alimentos.

Toneladas	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	316	417	322	463	523	528
Importación	0	3	1	2	44	26
Exportación	39	63	79	235	113	139
C. Aparente	277	357	244	230	454	415
Incto. C.A.%	14.0	28.9	31.7	5.7	97.4	8.6
Cap. Instalada	520	670	670	670	670	670

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO IV

#### FABRICACION DE LOS COLORANTES

1. Anuario y Memorias de Labores de la Industria Química Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), (1990), pp. 329-345.
2. Riquelme, S. M., *Química de las Materias Colorantes*, Vol. 1, Marín, Barcelona, (1929), pp. 118-135.
3. Aguilar, J., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 50, 4-22, 1982.
4. Blanco, M. A., y Sánchez, R.L., *Tecnología de las Pinturas y Recubrimientos Orgánicos*, Vol. 1, Muñoz, México, (1966), pp. 140-142.
5. Parshall, W.G. and Nugent, A.W., *Chem. Tech.*, 18 (5), 314-320, 1988.
6. *Chem. Abs.* 104: 90462v
7. Hudson, J.J., *Textile Chemist and Colorist*, 10 (3), 20-22, 1978.
8. Aspland, J.R., *Textile Chemist and Colorist*, 23 (2), 16-25, 1991.
9. Escalante, J.M., *Asociación Mexicana de Químicos y Coloristas Textiles*, 58, 4-21, 1986.
10. Baumgarte, V., *Textile Chemist and Colorist*, 17 (10), 16-20, 1991.
11. *Chem. Abs.* 109: 196344b
12. *Chem. Abs.* 109: 232668w
13. Cegarra, J., *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles*, Universidad Politécnica de Barcelona, Barcelona, (1975), pp. 278-300.
14. Sanders, J.D., *Pigments for Inkmakers*, Selective Industrial Training Associates Ltd. London, (1989), pp. 215-224.
15. Trotman, E.R., *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, 6th ed., Edward Arnold, London, (1984)
16. Peters, E.R., *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, Elsevier Applied Science, N.Y., (1991), pp. 3-15.
17. Zollinger, H., *Color Chemistry*, Weinheim, N.Y., (1987), pp. 94-98.
18. Apps, E.A., *Ink Technology for Printers and Student*, Vol. 2, Chemical Publishing Co. Inc., N.Y., (1964), pp. 115.

## CONCLUSIONES

Siempre que se hable de colorantes, pigmentos o pinturas se concluye que:

1. Aunque el color es principalmente un fenómeno fisiológico, los efectos y cambios de color son estudiados dentro del campo de la física.

2. La coloración de las sustancias es producido por la radiación que absorba o refleje el cuerpo en cuestión.

3. No todas las sustancias coloreadas son necesariamente materias colorantes; para serlo, es imprescindible que dicha sustancia pueda adherirse químicamente a la fibra de los tejidos.

4. La estructura básica de cualquier colorante está compuesta por los grupos: cromóforo, cromógeno y auxocromo. Entre los auxocromos más importantes se tienen los siguientes:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NaSO}_3$ .

5. La posición de los grupos auxocromos en la molécula de los colorantes está íntimamente relacionada con ciertas propiedades tintóreas.

6. La familia de los colorantes azoicos es la de mayor interés entre los que fabrica la industria; por el elevado número de ellos, su aplicación a toda clase de fibras, su gama de colores que cubren todo el espectro y, especialmente por su marcha sistemática.

7. El método de diazoción-copulación a nivel industrial ha sido seleccionado para obtener la mayoría de esta clase de colorantes; por su economía y facilidad.

8. La nomenclatura de esta clase de colorantes es muy variada según el número de grupos azo.

9. Sus propiedades ácido-básicas permiten su uso en la química analítica ya que los colorantes azoaromáticos producen un cambio de coloración con la variación del pH; además, algunos presentan actividad biológica.

10. Ciertos colorantes azo presentan toxicidad, la cual afecta al ser humano, por lo que su estudio es importante gracias a su amplia utilización en los productos alimenticios y cosméticos.

11. Casi todos los colorantes azo presentan propiedades especiales al ser aplicados en los procesos de tintura.

12. La base de los colorantes antraquinónicos es la antraquinona, la cual se obtiene por oxidación del antraceno en fase líquida.

13. Los colorantes derivados de la antraquinona son de gran importancia. Pertenecen a esta clase muchos de los colorantes sólidos a la luz conocidos dentro de los grupos de colorantes ácidos, dispersos, mordientes y de tina.

14. Los colorantes más importantes de este grupo son los amino-antraquinónicos, los hidroxiantraquinónicos y los colorantes a la tina.

15. Muchos de los mejores colorantes a la tina son derivados antraquinónicos.

16. En general, los colorantes dispersos tipo antraquinona tienen mayor solidez a la luz que los colorantes azo dispersos. En lo que se refiere a la sublimación, en general los compuestos azo tienen más resistencia que los colorantes antraquinónicos dispersos.

17. Los colorantes sintéticos se han convertido en sustancias de gran utilidad en la vida moderna y poseen un valor importante en la tintura de fibras textiles, cuero, pieles, papel, plásticos, etc.

18. Al sintetizar un colorante es necesario, además de comunicarle la apariencia deseada, proveerlo de grupos adecuados para dar solubilidad y afinidad en las fibras donde se desea aplicar. Es importante también, utilizar solamente sistemas coloreados que tengan la solidez exigida a la luz y otras influencias degradantes.

19. La pureza de los colorantes es una propiedad muy importante para que estos adquieran un valor comercial. La cromatografía es la técnica más importante para determinar esta propiedad en los colorantes azo, antraquinónicos, etc.

20 Se espera que este trabajo ayude a las personas interesadas en este tema a:

a. Hacer la selección acertada de cualquier colorante para usos específicos.

b. Apreciar los desarrollos de la materia colorante, en el pasado, y reconocer las necesidades y desarrollos futuros.

21. La industria de los colorantes es una de las muchas que involucran en sus operaciones de trabajo, riesgos considerables, tanto para el personal que labora como para las instalaciones y el equipo, por lo tanto, es de vital importancia el tomar todas las precauciones necesarias.

22. En sus operaciones se manejan sustancias en forma de líquidos, pastas, polvos finos y sólidos, que en algunos casos son tóxicos o inflamables, por lo que las operaciones que se ejecutan en las diferentes etapas de su procesamiento, son sumamente peligrosas, al grado que se requiere sean estudiadas detalladamente.