



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COLORANTES ORGANICOS, NATURALES Y SINTETICOS.
ESTRUCTURA, EXTRACION Y SINTESIS MAS IMPORTANTES

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ARMANDO RAMIREZ RODRIGUEZ**



MEXICO, D.F.



2004

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Profa. Guillermina Salazar Vela
Vocal	Profa. Consuelo García Manrique
Secretario	Prof. Fernando León Cedeño
1er. Suplente	Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe
2°. Suplente	Profa. Martha Menes Arzate

Facultad de Química

QFB Consuelo García Manrique
Asesora.



Ramírez Rodríguez Armando
Sustentante



AGRADECIMIENTOS

A MI HERMANO:

DANY, por que ni el tiempo ni la distancia han logrado ni lograrán romper el vínculo tan especial que tenemos entre tu y yo. Somos un equipo muy unido, **estoy orgulloso de ti.**

A MI MADRE:

Por todo, por haberme enseñado a luchar y defender mis ideales, por tu apoyo en las buenas y en las malas, por forjarme lo que soy ahora. Admiro tu fortaleza y tu coraje para enfrentar la vida contra todo y contra todos, siempre te amaré y te seguiré apoyando no importa lo que suceda.

A MI ABUELITA:

No tengo palabras abue, es usted como mi segunda madre espero y deseo poder tenerla siempre a mi lado...

A JULIA:

Julia, también eres como mi segunda madre, mi amor y mi admiración por ti no han cambiado ni cambiarán. Pero nuestra visión de la vida se ha distanciado y no sabes como extraño a aquella Julia de hace algunos años...

A ARACELI:

Eres la hermana que nunca tuve, siempre podrás contar conmigo como ha sido hasta ahora.

A MIS TÍOS.

A **Juan y Luis**, por haberme apoyado en uno de los momentos más difíciles que he tenido que enfrentar. A **Alfonso**, aunque las cosas no debieron darse ni terminar de esta manera, gracias por el apoyo brindado en ese momento. A **Lupe**, por que siempre estas ahí, dispuesta a ayudarme. A mi **abuelo**, a pesar de todo, lo quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

A MI ASESORA

Maestra Consuelo, no se como agradecerle todo el apoyo que me ha brindado, gracias a usted muchos de mis proyectos lograron cristalizar, la admiro y la respeto, gracias por su dirección y su guía que han sido claves en mi formación.

A MIS AMIGOS

Alicia: eres una de las personas más maravillosas que he conocido, estoy orgulloso de que seas mi amiga, gracias por la confianza que hay entre nosotros la cual nunca será defraudada.

Arturo: eres una gran persona, hemos pasado tantas cosas durante estos años incluyendo nuestras singulares quemas de batas ¿verdad?, me siento afortunado por contar contigo y se que siempre será así.

Ricardo: aun no olvido ese primer día en la facultad, ¿te acuerdas? cuando el destino nos unió como compañeros de gaveta y hoy somos realmente amigos, te considero una excelente persona.

Fabiola: mi colega durante todo este tiempo, eres una gran amiga, gracias por estar a mi lado.

Jorge: han pasado tantos años desde aquellos días en que nos conocimos, ¿te acuerdas? éramos unos niños y nuestra amistad es sin duda cada vez más sólida, eres una de las personas más importantes para mí, siempre codo a codo en las buenas y en las malas muchas gracias por todo...

Arturo Rojo: que días aquellos señor Lenon, jamás olvidaré esa época y mucho menos cuando nuestra amistad ha perdurado todos estos años, cuantas vivencias buenas y no tan buenas hemos pasado pero el saber que se cuenta con personas como tu es en verdad reconfortante.

Verónica, Juan Carlos y Gustavo. Mis viejos amigos, aunque últimamente nos hemos distanciado, siempre vienen a mi mente aquellos recuerdos y aquellas vivencias ¿recuerdas el tomate Vero?, deberíamos convivir más pues últimamente no lo hemos hecho.

INDICE

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes Históricos	4
III.	Generalidades	9
	3.1. Color. Definición	9
	3.2. El Espectro Electromagnético	10
	3.3. Absorción de la Luz	11
	3.4. Fisiología del Ojo y Química de la Visión	14
IV.	Colorantes. Definición y Clasificación.	17
	4.1. Definición.	17
	4.2. Clasificación	18
	4.2.1. Colorantes inorgánicos, naturales y sintéticos	19
	4.2.2. Colorantes orgánicos	21
	4.2.2.1 Colorantes orgánicos naturales	21
	4.2.2.2 Colorantes orgánicos sintéticos	25
V.	Extracción de Colorantes Naturales.	29
	5.1. Colorantes de Origen Animal.	29
	5.2. Colorantes de Origen Vegetal.	31
VI.	Síntesis Orgánica	36
	6.1. Reacciones Orgánicas para la Síntesis de Intermedarios.	37
	6.1.1. Nitración	37
	6.1.2. Aminólisis	38
	6.1.3. Sulfonación	39
	6.1.4. Halogenación	40
	6.1.5. Hidroxilación	42
	6.1.6. Alquilación	43
	6.1.7. Acilación de Friedel-Crafts	44
	6.1.8. Oxidación	45

INDICE

6.1.9.	Transposición bencidínica.	46
6.1.10.	Obtención del dímero de la cetena	47
6.2.	Síntesis de Colorantes.	48
6.2.1.	Síntesis de colorantes azóicos	48
6.2.2.	Síntesis de colorantes de antraquinona	57
6.2.3.	Síntesis de colorantes policíclicos	68
6.2.4.	Síntesis de colorantes indigoides	72
6.2.5.	Síntesis de colorantes de difenil y trifenilmetano	75
6.2.6.	Síntesis de diversos colorantes	78
VII.	Aplicaciones	79
7.1.	Teñido de Fibras.	81
7.1.1.	Colorantes para lana	82
7.1.2.	Colorantes para fibras celulósicas	83
7.1.3.	Colorantes de tina	84
7.1.4.	Colorantes dispersos	85
7.2.	Colorantes de Alimentos y Cosméticos.	86
7.3.	Aplicaciones Electrónicas.	89
7.4.	Impresión y Fotocopiado.	92
7.5.	Recubrimientos.	95
7.6.	Aplicaciones Médicas.	96
7.7.	Indicadores ácido-base.	98
VIII.	Ecología y Toxicidad.	100
8.1.	Toxicología	100
8.1.1.	Toxicidad	101
8.1.2.	Irritación de piel y mucosas	101
8.1.3.	Exposiciones prolongadas y reiteradas	101
8.1.4.	Mutagenicidad y potencial carcinógeno	102
IX.	Conclusiones	105
X.	Bibliografía	108

I. Introducción.

En los últimos años, la industria química ha experimentado un crecimiento sostenido a nivel mundial como consecuencia del desarrollo tecnológico y social que las naciones experimentan. Los diferentes sectores de la sociedad demandan productos innovadores que respondan a sus necesidades y dentro de estos productos, los colorantes, tanto orgánicos como inorgánicos, juegan un papel esencial.

Los colorantes se encuentran ampliamente difundidos tanto en la naturaleza como en la vida cotidiana y sus funciones son muy diversas; en la naturaleza, se encuentra que los colorantes se utilizan desde captación de la energía solar hasta en el camuflaje de algunos animales y como atractivo visual en cortejos de apareamiento. En la vida cotidiana, es casi imposible imaginar un mundo sin colores; estos son parte fundamental de la sociedad principalmente como ornato, ya sea en forma de cosméticos, en la industria del vestido, recubrimientos y algunas otras aplicaciones interesantes.

La investigación y producción de colorantes y pigmentos es muy dinámica y se encuentra en constante cambio. Esto ha generado una cantidad muy extensa de información sobre los procesos de obtención de colorantes tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, revisiones sobre su toxicidad, su impacto en el medio ambiente entre otros aspectos. Sin embargo, dada la rapidez con la que se genera esta información, en muchas ocasiones ésta se encuentra dispersa tanto en libros como en artículos, los cuales frecuentemente tratan sobre un solo tipo de colorantes.

Por estas razones, surge la idea central de este trabajo, la cual es presentar un compendio de los colorantes orgánicos más importantes, su clasificación, su síntesis, su toxicidad y sus aplicaciones de una forma comprensiva que ponga de manifiesto la importancia comercial de estos colorantes con base en las aplicaciones que estos poseen.

Este trabajo, está dirigido para todo aquel que se interese primeramente en el área de la química orgánica y particularmente en la síntesis de colorantes orgánicos de diferentes clases.

Evidentemente, es necesario cierto nivel de conocimientos sobre las reacciones clásicas de la química orgánica, en especial de la química del benceno y sus derivados poliaromáticos (naftaleno, antraceno, etc.), por ejemplo, las acilaciones y alquilaciones de Friedels-Crafts, las sustituciones electrofílicas aromáticas y las sustitución nucleofílicas aromáticas.

La química de los colorantes es sumamente interesante, en un principio parece abrumador la cantidad de colorantes que se producen actualmente; sin embargo, muchos de estos colorantes, si bien poseen estructuras químicas diferentes, las rutas de síntesis se fundamentan en reacciones comunes lo cual, en muchos casos, simplifica en gran medida el estudio de los colorantes.

El presente trabajo se compone de siete capítulos, el primero de ellos proporciona los antecedentes históricos que sustentan el empleo de sustancias coloridas desde la época prehistórica y que son necesarias para definir el contexto en el que se da el desarrollo actual de los colorantes. Así mismo, se definen los términos color, colorante y una breve sección la cual aborda la fisiología del ojo humano; además se da una clasificación de los colorantes en función a su estructura química.

Los capítulos V y VI conforman el cuerpo central. El primero de ellos explica la obtención de colorantes naturales a partir de plantas y animales mientras que el segundo es una revisión exhaustiva de la síntesis de los principales grupos de colorantes, sus materias primas, las condiciones de reacción así como los mecanismos de reacción más relevantes.

La parte final de este trabajo, consiste en la revisión de las aplicaciones mas significativas que los colorantes poseen así como su toxicidad.

La industria química moderna en la actualidad pone gran interés en la protección del medio ambiente, en la medida de lo posible, las industrias reducen las emisiones de contaminantes, sustituyen materias primas altamente tóxicas por otras menos dañinas a los seres vivos; es por ello, la necesidad de revisar la toxicidad y el impacto que los colorantes poseen sobre estos, de tal forma que permita tomar conciencia de esta gran problemática y eventualmente aplicar medidas preventivas y correctivas.

Claro está que se establecieron límites en el desarrollo del trabajo; razón por la cual no se profundiza en métodos de aplicación de los colorantes, presentaciones en las que se venden, ni estudios económicos inherentes a los colorantes; tampoco se ha de hablar de las cuestiones legales que rigen a esta industria. El punto clave es la síntesis orgánica de los mismos y constituye el cuerpo central.

II. Antecedentes Históricos.

La historia en el uso de los colorantes por el ser humano, se remonta a la época de las cavernas cuando el hombre prehistórico empleaba colorantes naturales, fundamentalmente inorgánicos, para plasmar sus experiencias cotidianas, su vida, su historia. Se tiene evidencia la cual revela que, desde hace aproximadamente 30,000 años, el hombre prehistórico usaba hematita, óxidos de hierro y otros minerales como pigmentos con los cuales pintaba en sus cuevas.¹ También le fue posible pintar con color negro y blanco; el color negro lo obtenía al quemar madera y huesos de animales, el blanco, de la cal contenida en la piedra caliza.

Al paso del tiempo, la sociedad humana fue creciendo en cuanto a sus conocimientos y tecnología se refiere y con ello, las formas de obtener colorantes fueron mas sofisticadas que aquellas empleadas en la prehistoria. Así pues, alrededor del tercer milenio A.C., las civilizaciones de China y Egipto obtuvieron colorantes de diversas fuentes, por ejemplo, de minerales como la azurita ($2\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$), malaquita ($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$) y el lapis lázuli ($(\text{Na,Ca})_4(\text{AlSiO}_4)_3(\text{SO}_4,\text{S,Cl})$). Uno de los colorantes más antiguos del que se tienen reportes y que datan de hace aproximadamente 4000 años, es el índigo (fig. 2.1) que ha sido encontrado en los adornos de las momias del antiguo Egipto. Este colorante se extraía de una planta llamada añil (*indigofera tinctoria*) y hoy en día se sigue empleando en gran cantidad principalmente en el teñido de telas².

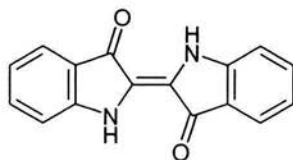


Figura 2.1 .Estructura del Índigo.

En las antiguas civilizaciones, los colorantes poseían diferentes aplicaciones, algunos de ellos se destinaban al teñido de telas de reyes y sacerdotes, mientras que otros eran empleados como cosméticos. Hace aproximadamente 5,000 años, las mujeres egipcias usaban minerales de cobre para sombrear sus ojos de

color verde, así como otros minerales para la fabricación de tintes para el cabello y colorantes labiales. En China, las mujeres usaban extractos vegetales para maquillar sus rostros empleando el tornasol y pastillas de malvavisco. En Roma, el Antiguo Testamento revela que Jezabel "pintaba su rostro con piedra estibica (probablemente Sb_2S_3)"³.

En esa época, no era sencillo obtener colorantes, por el contrario, era en extremo difícil aislarlos y más aun en la cantidad suficiente como para teñir un ropaje; por ello, éstos poseían un significado no solamente práctico en el sentido de la tinción, sino que eran también un reflejo del estatus social y del poderío de quien los poseía, siendo el color púrpura el más representativo en este sentido. En la antigua Roma, el púrpura se obtenía de las glándulas de un caracol acuático, el *Murex brandaris* y se necesitaban aproximadamente 12,000 caracoles para obtener 1.4 gramos de colorante, esta sencilla razón le hacía ser un producto extremadamente caro que se reservaba para monarcas y sacerdotes de alto rango; hoy en día los jerarcas católicos de alto rango se visten con túnicas púrpuras².

Durante el desarrollo de las civilizaciones humanas hasta la época actual, el número de plantas, animales y minerales de los cuales se obtienen colorantes ha ido en aumento, las mismas necesidades del hombre le han demandado cada vez más el empleo de nuevos colorantes, de más fácil acceso y de menor costo. Por estas razones, las extracciones tradicionales de plantas y animales se tornaban obsoletas pero no se tenía una alternativa a este problema.

No fue sino hasta el año de 1704 cuando se logró la síntesis en el laboratorio del primer colorante, de tipo inorgánico, denominado azul de Prusia. Sin embargo, de este importante logro, a un desarrollo pleno en la síntesis de los colorantes tendrían que pasar 152 años; fue en el año de 1856 cuando Sir William Henry Perkin logra la síntesis del primer colorante orgánico, hecho que algunos autores⁴ lo consideran como el inicio del establecimiento de la industria química moderna.

Perkin fue estudiante de August Von de Wilhelm Hofmann (1818-1892), del Royal College of Chemistry de Londres. Un día de 1856 estudiaba las reacciones de oxidación entre la anilina y el dicromato de potasio, reacción que en un principio no parecía exitosa pues el producto de la misma era un sólido negro alquitranado. Después de varios ensayos, Perkin se percató de la presencia de otro compuesto logrando

aislar una pequeña cantidad de una sustancia de color púrpura. Perkin bautizó a este compuesto como mauve ó malva (fig. 2.2). A sus 18 años, Perkin revolucionaría la química de aquel entonces dado que todos los colorantes orgánicos empleados hasta entonces eran productos naturales como el índigo.

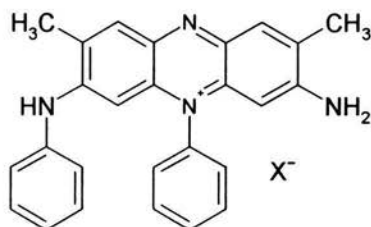


Figura 2.2. Estructura de la Malva de Perkin

En muy poco tiempo, la malva de Perkin tomo una relevancia enorme impactando directamente el desarrollo de la industria química debido a que el primer paso era la obtención de grandes cantidades de anilina, siendo Perkin quien diseñó una ruta de síntesis de anilina por nitración de benceno seguida de una reducción con hierro en medio ácido. Actualmente, se prefiere la reducción catalítica del nitrobenzono en vez de la reducción química dada la limpieza de la reacción y la facilidad en el aislamiento del producto.

Estudios posteriores al trabajo de Perkin, demostraron que la malva original no provenía de la anilina, sino de una impureza presente en la misma denominada toluidina (4-metilaniлина). La anilina produce un colorante muy similar denominado seudomauveína (Fig. 2.3).

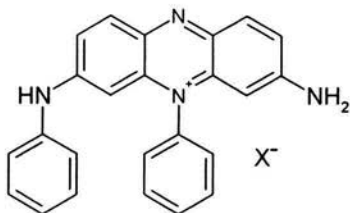


Figura 2.3. Estructura de la Seudomauveína.

A raíz de este descubrimiento, los químicos de aquel entonces se enfocaron a la síntesis de nuevos colorantes. En 1885, se obtienen colorantes denominados rojo β -naftol, en 1905 el rojo toluidina, en 1907 el anaranjado de dinitroanilina (este colorante marcó el inicio de los colorantes monoazo), en 1909 el amarillo Hansa. En 1912 se comercializa ampliamente el rojo naftol AS, en 1935 se preparan por primera vez colorantes de azul de ftalocianina (Fig. 2.4). Posteriormente, los colorantes evolucionaron hacia otro tipo de estructuras con un rápido avance en la química de los colorantes; en 1954 se sintetizan colorantes diazo, en 1955 quinacridonas, en 1960 colorantes tipo bencimidazolonas, en 1964 isoindolinonas y en 1986 surge la familia de los dicetopirroles¹ (Fig. 2.5).



Figura 2.4 .Estructura del Amarillo Hansa y del naranja de dinitroanilina.

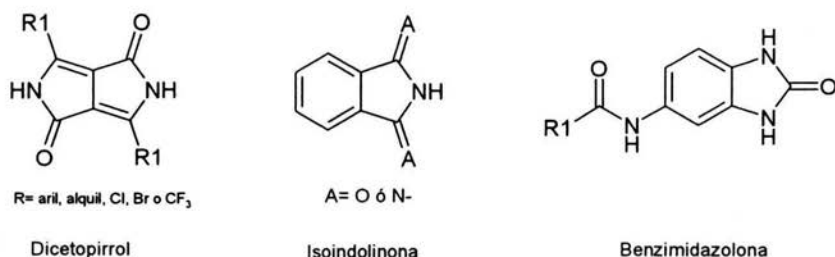


Figura 2.5 .Estructura general de un diketopirrol, una isoindolinona y benzimidazolona

Durante la segunda mitad del siglo diecinueve, los colorantes tuvieron un gran auge y sus áreas de aplicación se incrementaron empleándose para la coloración de medicamentos, alimentos y cosméticos. El 2 de agosto de 1886, Estados Unidos autorizó el uso de colorantes orgánicos como aditivos de la mantequilla, diez años después, el 6 de junio de 1896, el Congreso de ese país autorizaba el uso de colorantes en el queso y a partir de ahí, una serie de alimentos como las jaleas, salsa cátsup, helados, caramelos entre muchos otros, incluyen en su formulación colorantes orgánicos sintéticos³.

El introducir nuevas sustancias en alimentos humanos pudiese conllevar un riesgo para la salud de la población. Si bien es cierto que existen reportes de incidentes relacionados con esto colorantes orgánicos, no son tan significativos como lo eran los colorantes inorgánicos empleados al principio del siglo XIX, en donde, por ejemplo, el queso se coloreaba con rojo plomo (Pb_3O_4), se empleaban también arseniatos de cobre entre otros metales pesados; muchas personas resultaron seriamente intoxicadas por estos metales y todavía en 1880, se calculaba que el 46% de los caramelos comercializados en los Estados Unidos contenían cromatos como colorantes. Es por ello, que los colorantes orgánicos desplazaron en un corto tiempo a los inorgánicos al menos en el área de alimentos.

En razón de estos problemas de salud detectados en algunos sectores de la población, y como una medida de prevención, Estados Unidos creó un organismo encargado de regular el uso de estos colorantes en tres áreas fundamentales: alimentos, cosméticos y medicamentos. En 1930 se estableció la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA por sus siglas en inglés) como un organismo regulador, entre otros, de los colorantes de consumo humano comúnmente denominada FDA. La FDA estableció tres categorías:

- | | |
|------------------------|--|
| 1. colorantes FD&C | se autoriza su uso en alimentos, medicinas y cosméticos. |
| 2. colotantes D&C | se autoriza su uso en medicinas y cosméticos, se consideran inocuos dentro de las medicinas y al contaco directo con la piel. |
| 3. colorantes Ext. D&C | son colorantes tóxicos por ingestión y solamente se les autoriza para aplicaciones externas que no impliquen contacto directo con las mucosas del cuerpo humano. |

Actualmente, la manufactura de colorantes así como el desarrollo de los mismos conforman uno de los pilares fundamentales de la industria química.

III. Generalidades.

3.1. Color. Definición.

Al hablar de colorantes, es necesario definir previamente que es el color. La definición del color pareciera simple. En la realidad, es un concepto abstracto cuyo significado depende enteramente del área de trabajo. Se puede considerar el color como los efectos sobre el ojo humano causados por una exposición a la luz o bien, un dispositivo sensible a ella que haga las veces de un ojo humano (por ejemplo, un detector de luz). El color es el resultado de las modificaciones físicas de la luz por la materia, que son observadas por el ojo humano e interpretadas por el cerebro⁵.

Sin embargo, en las aplicaciones tecnológicas, esta definición de color no satisface las necesidades inherentes a ellas pues proporciona una interpretación subjetiva sobre lo que es el color; es decir, se presentan problemas tales como determinar si dos colores son iguales, si el color no ha sufrido o sufrirá cambios con el paso del tiempo, (que se degrade, que cambie, etc.) entre otras circunstancias que no es posible determinar de acuerdo a esta definición. Es por ello que se hace imperioso establecer un término denominado *medición del color* que proporcione respuestas objetivas a estas incógnitas y que da origen a otras áreas de estudio como la espectrofotometría, cuya inclusión en el presente trabajo es innecesaria.

Desde el punto de vista químico, el color es el producto de la absorción y emisión de la luz por los grupos cromóforos presentes en la estructura de la molécula. Un grupo cromóforo, es un sistema extendido de electrones π que absorben luz en la región visible.

Ambas definiciones son útiles y válidas para definir el color. En otras palabras, para que una sustancia sea colorida necesariamente debe presentar en su estructura sistemas conjugados de electrones π (cromóforos) que lleven a cabo el fenómeno de absorción y emisión de luz, pero por otra parte es necesaria la presencia del ojo como detector de la luz para poder percibir el color. Si alguno de estos dos puntos no está presente no puede existir el color.

3.2. El espectro electromagnético.

La luz visible es una forma de energía que pertenece a las ondas electromagnéticas. Las ondas o radiaciones electromagnéticas, cubren una amplia gama de frecuencias o de longitudes de onda denominado *espectro electromagnético* el cual engloba radiaciones como la luz ultravioleta, la luz visible, infrarroja, microondas, ondas de radiofrecuencia, rayos X y rayos γ , todas ellas imperceptibles (invisibles) al ojo humano excepto la región visible (de ahí su nombre) pero la mayoría de ellas posee algún efecto sobre la materia. La luz visible es tan solo una mínima fracción del espectro electromagnético (Fig. 3.1).

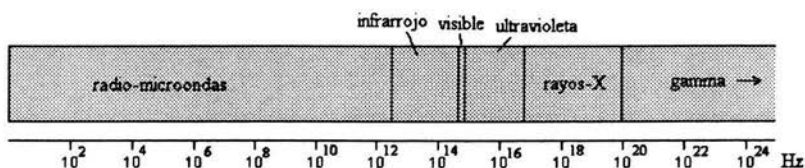


Fig. 3.1. Espectro electromagnético expresado en función de la frecuencia.

Las ondas de radiofrecuencia pueden penetrar las nubes y la niebla y por ello se emplean en telecomunicaciones y telefonía móvil. Las microondas se emplean en radares y en los hornos de microondas. La radiación infrarroja posee grandes aplicaciones industriales, dentro de las cuales destaca el análisis infrarrojo de estructuras químicas. La radiación ultravioleta (principal componente de la luz solar y que es bloqueada en la capa superior de ozono), los rayos X (empleados en medicina) y los rayos gamma, poseen tal cantidad de energía que son capaces de desencadenar reacciones químicas, razón por la cual son peligrosos para los organismos vivos (contrariamente, algunas terapias contra el cáncer emplean rayos gamma)⁶.

Sin embargo, la región mas pequeña del espectro y sin duda la más importante es la región visible pues el ojo humano es sensible a este tipo de radiaciones. Se extiende aproximadamente entre 4.6×10^{14} y 7.5×10^{14} Hz, que corresponden a longitudes de onda aproximadamente de entre 400 y 700 nm. A su vez, se subdivide en seis regiones fundamentales: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y violeta. El violeta colinda en el espectro

con el ultravioleta y es la radiación visible de mayor energía mientras que el rojo es adyacente al infrarrojo y posee la menor energía de esta parte del espectro (Fig. 3.2).

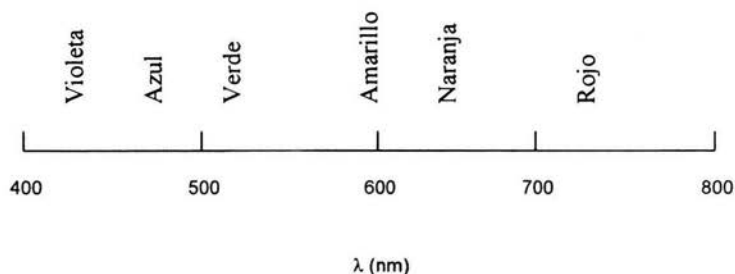


Fig. 3.2. Región Visible del Espectro Electromagnético (en nanómetros).

Evidentemente, existen tantos colores como longitudes de onda en la región visible, es decir, un número infinito.

3.3. Absorción de la luz.

Hasta ahora se ha mencionado que la absorción de la luz tiene lugar cuando existe en la molécula un sistema conjugado de electrones π . Cuando una molécula absorbe un fotón⁷ (luz), ésta incrementa su energía pasando de un nivel de baja energía a uno de alta energía conocido como *estado excitado*. Cuando la molécula emite un fotón, el efecto es inverso y se dice entonces que la molécula regresa a su *estado basal* o de menor energía (Fig. 3.3).

De inmediato surge una pregunta: ¿qué pasa con la energía absorbida por la molécula?. La energía absorbida fundamentalmente puede seguir uno de tres caminos: en el primero, la energía absorbida se transmite íntegramente a otras moléculas vecinas con lo que no hay emisión de radiación; en el segundo camino tampoco hay emisión de radiación pero se lleva a cabo una conversión de la luz en calor con la consecuente liberación del mismo. Finalmente, el proceso de relajación es aquel en el que hay emisión de radiación (luz), con la consecuente generación de color. En este punto, hay que aclarar que la energía

emitida no necesariamente es idéntica a la energía absorbida sino que una parte de la energía es retenida por la molécula y otra parte es emitida.

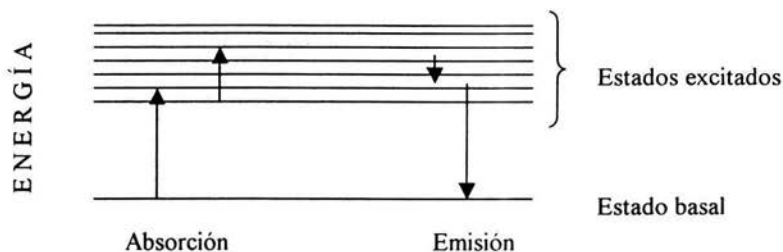


Fig. 3.3. Cambios energéticos durante la absorción y emisión de un fotón.

Dado que cada molécula posee diferentes sistemas conjugados, es natural que cada una de ellas absorba una longitud de onda en particular. En este sentido es muy importante aclarar que el color observado no es el color absorbido, por el contrario, el color observado es complementario al color absorbido, es decir, si una sustancia es roja, significa que absorbe todas las longitudes de onda del espectro visible excepto la correspondiente al rojo, por ello es de color rojo; por ejemplo, el β -caroteno⁴ (Fig. 3.4) es un ejemplo típico de un compuesto colorido que absorbe luz de longitud de onda de entre 400 y 500 nm correspondiente al color azul, el color que presenta el β -caroteno al ojo humano es amarillo-naranja que es el color complementario al azul como se muestra en la tabla 3.1

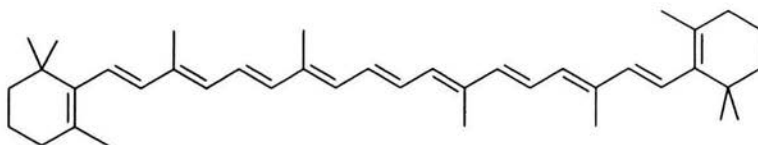


Fig. 3.4. Estructura del β -caroteno. Se observa claramente el sistema conjugado.

Longitud de onda (nm)	Color Absorbido	Color Observado
380-420	violeta	amarillo-verde
420-440	azul-violeta	amarillo
440-470	azul	anaranjado
470-500	verde-azul	rojo
500-520	verde	púrpura
520-550	amarillo-verde	violeta
550-580	amarillo	azul-violeta
580-620	anaranjado	azul
620-680	rojo	verde-azul
680-780	púrpura	verde

Tabla 3.1. Colores correspondientes a la longitud de onda del visible

En muchas moléculas orgánicas coloridas, no existen sistemas conjugados de dobles o triples enlaces; en estos casos, los responsables del color que presentan estas moléculas son los grupos cromóforos que normalmente son grupos funcionales que contienen dobles o triples ligaduras y por lo tanto, sistemas conjugados de electrones π . La tabla 3.2 muestra los valores de absorción típicos para algunos cromóforos aislados aunque algunos de ellos corresponden a la región ultravioleta y son transparentes o de color blanco.

Cromóforo	Longitud de onda máxima (nm)
nitrilo	160
alquino	170
alqueno	175
alcohol	180
éter	180
cetona	180 y 280
aldehído	190 y 290
amina	190
ácido	205
éster	205
amida	210
tiol	210
nitro	271
azo	340

Tabla 3.2. Absorciones típicas para cromóforos aislados.

Es común encontrar moléculas que son de color amarillo aun cuando su longitud de onda máxima se localiza en el ultravioleta; en estos casos, se dice que hay una cola que se extiende hacia la región visible y dado que se absorbe la radiación azul o violeta se percibe una coloración amarilla de acuerdo a lo mostrado en la tabla 3.1.

3.4. Fisiología del ojo. Química de la visión.

El ojo consta de un órgano esferoidal denominado globo ocular de unos 7.5 gramos de peso y dimensiones aproximadas de 24mm de diámetro en el adulto normal (visión sin defectos). Consta de tres grandes capas (Fig. 3.5)⁸:

- La capa externa o fibrosa, conformada por la córnea y la esclerótica
- La capa media o úvea formada por tres estructuras que son el iris, el cuerpo ciliar y la coroides.
- La capa interna o retina.

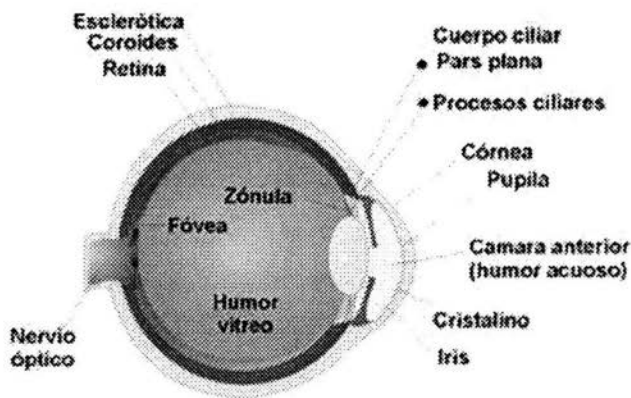


Fig. 3.5 Diagrama esquematizado del globo ocular.

La retina es quizás la parte más importante del globo ocular, al menos para los fines de percepción del color; la retina recubre el interior de la pared ocular como una estructura delgada

y transparente formada por tejido nervioso que se describe como un aglomerado de 10 capas sucesivas. La retina contiene los fotorreceptores necesarios para la captación de la luz y su posterior interpretación.

La fisiología del ojo para la percepción del color es compleja, implica una serie de procesos químicos y bioquímicos difíciles de explicar. Sin embargo, es posible describir en términos generales la manera en la que el ojo percibe los colores. Como se había mencionado, el ojo humano es sensible a radiaciones cuya longitud de onda se sitúe entre los 400 y 700 nm cuyo intervalo de luz va variando del azul al verde y del verde al rojo. En el ojo hay dos tipos de células sensibles a la luz, los conos y los bastoncillos; los bastoncillos son células que son más activas en oscuridad parcial mientras que los conos se encargan de la luz intensa. Se presume la existencia de tres tipos de fotorreceptores (tres tipos de conos cada uno con un pigmento fotosensible diferente) denominada teoría de Young-Helmholtz o de trivariancia⁹, uno de estos conos es sensible a la luz azul (419 nm) denominado pigmento B, otro tipo de conos es sensible a la luz verde (531 nm) conocido como pigmento G y un tercer tipo de conos que absorben luz roja denominados pigmentos R.

Cuando uno de estos conos absorbe un fotón, su respuesta eléctrica es siempre la misma independientemente de la longitud de onda del fotón. Los conos poseen esta propiedad porque la absorción de la luz provoca la isomerización del pigmento retinal que absorbe la luz isomerizándose de 11-*cis*-retinal a la conformación *trans*.

El 11-*cis*-retinal⁴, sintetizado en el hígado a partir de la vitamina A, es la molécula clave en la química de la visión (Fig. 3.6).

Este retinal, tanto en los conos como en los bastoncillos, reacciona con una proteína denominada opsina formando una nueva molécula fotosensible denominada 11-*cis*-rodopsina. Cuando la luz incide sobre las células, se produce una isomerización de la 11-*cis*-rodopsina en la 11-*trans*-rodopsina también conocida como metarrodopsina II (Fig. 3.7). Esta isomerización de la rodopsina se ve acompañada de un impulso eléctrico el cual es enviado al cerebro para su interpretación y con ello se da la formación de la imagen visual.

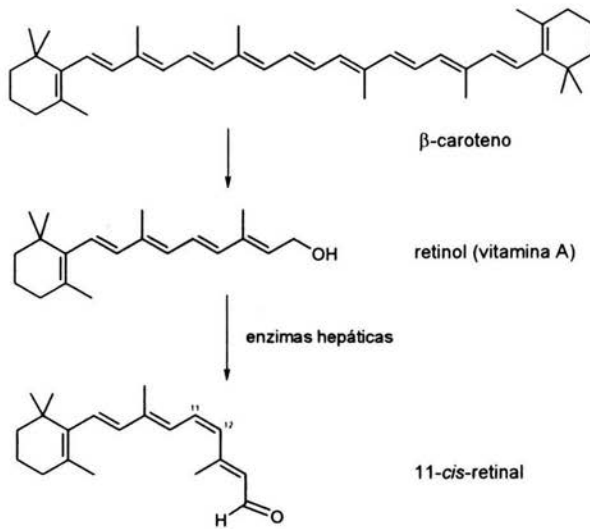


Fig. 3.6 Síntesis de 11-*cis*-retinal a partir de vitamina A (retinol).

La metarrodopsina se recicla en un conjunto de reacciones que implican una ruptura a *trans*-retinal y su conversión en retinol para isomerizar a 11-*cis*-retinal (11-*cis*-vitamina A) y por último su conversión en 11-*cis*-retinal. Está claro que el proceso químico en la realidad es en extremo mucho más complejo de lo planteado, con diversos pasos intermedios entre una reacción y otra, la intervención de ciertas enzimas, etc.

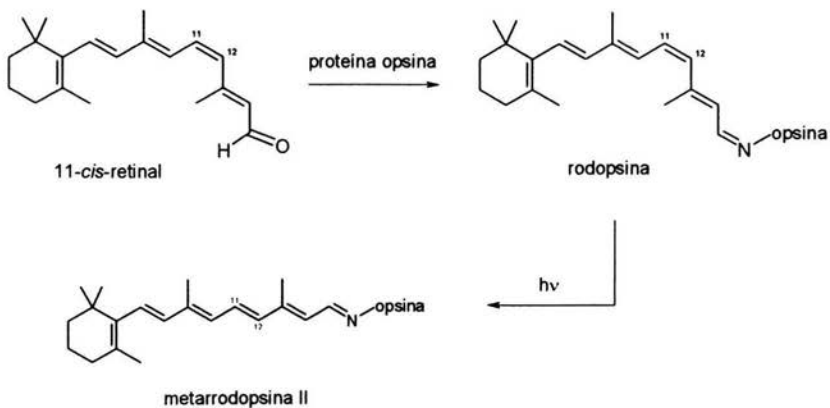


Fig. 3.7 Formación de la rodopsina y la metarrodopsina I

IV. Colorantes. Definición y Clasificación.

4.1 Definición.

Los colorantes son sustancias que dan color a la materia, que de alguna manera se unen sobre algún sustrato (que puede ser una tela, un polímero, un alimento, etc.) impartándole un color particular y que es resistente a la luz, al lavado (según sea el caso), etc. Entonces, se define el término colorante como *aquellas sustancias que modifican la percepción del color de los objetos o que imparten color a los objetos carentes de él*⁵.

Los colorantes se dividen en dos grandes clases: los pigmentos y las tintas. La ubicación de un colorante como pigmento o como tinta depende fundamentalmente de la solubilidad del mismo. Si bien se menciona en la literatura que un colorante puede ser tinta o pigmento dependiendo de las condiciones de aplicación y de si el medio es acuoso o no, se tiene por hecho¹ que los colorantes pigmentos son aquellas sustancias inorgánicas u orgánicas prácticamente insolubles en el medio en el que son incorporados (normalmente el medio acuoso). En contraste, las tintas son sustancias frecuentemente orgánicas que se solubilizan en el medio durante la aplicación de las mismas.

El criterio para ubicar a un colorante como tinta o como pigmento es totalmente físico y esto se debe a la dificultad de emplear un criterio químico (como su estructura) pues muchas veces las tintas y los pigmentos presentan estructuras muy similares diferenciándose unos de otros sólo en los grupos funcionales manteniendo el mismo esqueleto, sin embargo, estas pequeñas diferencias son suficientes para modificar las propiedades físicas del colorante.

Esta regla de solubilidad es relativa y en algunos casos da lugar a confusión, por ejemplo, algunas tintas son normalmente insolubles en agua pero en el proceso de aplicación se solubilizan en el medio acuoso. Es posible forzar a la insolubilidad de un colorante por eliminación de los grupos hidrofílicos tales como los ácidos carboxílicos y los ácidos sulfónicos, lo cual se logra por formación de sales metálicas insolubles en agua forzando así a la insolubilidad de una molécula.

Así pues, las tintas son colorantes solubles en agua que actualmente experimentan una tendencia en el cambio de disolvente, eliminando el agua y empleando ahora un disolvente orgánico para evitar así (o disminuir) la polución del agua y la recuperación del disolvente orgánico.

Otra diferencia entre tintas y pigmentos, radica en la naturaleza química de cada uno de estos colorantes, en términos generales, las tintas son casi en su totalidad (si es que no totalmente) orgánicas, dentro de los pigmentos se encuentran muchos colorantes inorgánicos pero cuyo uso está limitado principalmente por el costo de los mismos; sin embargo, para su clasificación predomina el criterio de la solubilidad.

En una extensión a la definición, se da por hecho que los colorantes que dan lugar a mezclas transparentes son llamados tintas⁵ mientras que los colorantes que formen mezclas opacas o turbias son llamados pigmentos.

4.2 Clasificación.

Existen diversas maneras de clasificar a los colorantes, la forma más general es la mencionada en el punto anterior que divide a los colorantes en dos grandes grupos: tintas y pigmentos según sea su solubilidad en el medio acuoso.

Así pues, los colorantes pueden ordenarse de muchas formas: existen clasificaciones en cuanto a su método de aplicación, a su naturaleza química, a su estructura, a si son naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos. En capítulos anteriores se ha mencionado la existencia de colorantes extraídos de plantas y animales y que pueden ser estudiados desde el punto de vista de la química orgánica o de la química inorgánica según sea el caso. De la misma manera, se han sintetizado en el laboratorio nuevos colorantes tanto orgánicos como inorgánicos, denominados colorantes sintéticos.

Existe una clasificación denominada Colour Index, que agrupa a los colorantes por el uso y el método de aplicación destinado para cada uno de ellos, separa a los colorantes en 20 grupos los cuales se muestran a continuación¹⁰:

Tintas ácidas	Colorantes Azoícos	Tintas básicas
Reveladores	Tintas directas	Tintas dispersas
Abrillantadores en rama	Tintas para alimentos	Tintas para teñido en rama
Tintas para cuero	Tintas mordentes	Tintas naturales
Bases de oxidación	Pigmentos	Tintas reactivas
Agentes reductores	Tintas disolvente	Tintas sulfuro
Tintas sulfuro condensadas	Tintas de tina	

En esta clasificación se observan claramente las aplicaciones que estos colorantes tienen, es una clasificación muy general que involucra tanto el uso de los colorantes, como su naturaleza química y física, nótese que los pigmentos forman toda una clase. Sin embargo, el proporcionar un tratado sobre los métodos de aplicación queda fuera de los objetivos, razón por la cual surge la necesidad de emplear una nueva clasificación.

La forma más lógica de clasificar a los colorantes, al margen de sus características físicas que los definan como tintas o pigmentos, es dividirlos en dos tipos fundamentales de colorantes: orgánicos e inorgánicos (Fig. 4.1). A su vez, se subdividen en naturales y sintéticos. Para nuestros fines, los inorgánicos carecen de relevancia y el enfoque se centra directamente sobre los colorantes orgánicos. Sin embargo, se abordan los inorgánicos de una manera general.

4.2.1. Colorantes Inorgánicos, naturales y sintéticos.

Los colorantes inorgánicos poseen un área de aplicación relativamente limitada, al menos si se les compara contra los colorantes orgánicos, de hecho, frecuentemente se usan en combinación con algún colorante de tipo orgánico. La mayoría, si no todos los colorantes inorgánicos, son pigmentos y por lo tanto son insolubles en agua y muchos de ellos son de origen natural. Algunos de estos pigmentos son extremadamente sensibles al aire descomponiéndose y otros más se degradan con el paso del tiempo aunque existen algunos con gran resistencia a la intemperie. Generalmente son menos resistentes que los orgánicos y con excepción del rojo de molibdato, amarillo cromo y

algunos otros pigmentos de cadmio, proporcionan colores opacos con un intervalo espectral (gama de colores) muy limitado. Muchos colores no pueden ser obtenidos con pigmentos inorgánicos.

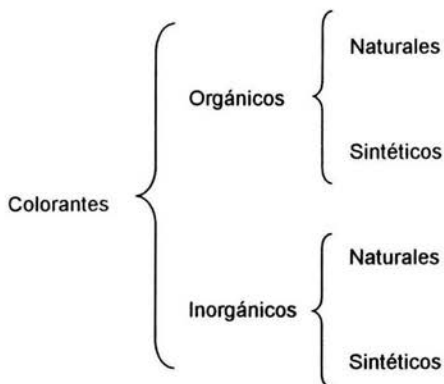


Fig. 4.1 Clasificación general de los colorantes

Los compuestos inorgánicos no solo presentan limitaciones de color, sino que generalmente son difíciles de aplicar y las condiciones de trabajo deben ser controladas. Por ejemplo, el azul ultramarina no resiste medios ácidos mientras que el azul de Prusia no debe entrar en contacto con medio básicos.

Algunos son la excepción a la regla, por ejemplo, el rojo de hierro presenta propiedades espectrales similares a los compuestos orgánicos rojos y proporciona una brillantez similar a ellos.

Sin embargo, estas restricciones no significan que estos colorantes sean inútiles o no tengan aplicaciones importantes; por el contrario, si bien poseen pocas aplicaciones, estas son de gran importancia, aprovechando sus restricciones de color y su escasa o nula brillantez, los pigmentos inorgánicos se emplean con éxito en la elaboración de cintas de máquinas de escribir, tóner y algunos otros pigmentos destinados a la impresión en papel. Sin embargo, estos pigmentos se han visto desplazados por los colorantes orgánicos que satisfacen las características necesarias para la imprenta pues generalmente, los colorantes orgánicos son más baratos que los inorgánicos, por tal

motivo, se dice que los pigmentos inorgánicos no son competencia para los orgánicos sino un complemento de estos últimos.

4.2.2 Colorantes orgánicos.

Los colorantes orgánicos son los más abundantes y por tanto, los de mayor importancia. Hoy en día se emplean en una enorme diversidad de áreas y su uso sigue en aumento desplazando a los inorgánicos. Dentro de los colorantes orgánicos se encuentran los colorantes orgánicos naturales (aquellos extraídos de plantas y animales) y los sintéticos (aquellos diseñados en el laboratorio) y ambos tipos están actualmente en uso aunque los sintéticos cada día ganan más terreno.

4.2.2.1. Colorantes orgánicos naturales.

En la naturaleza se encuentra una gran diversidad de sustancias coloridas contenidas tanto en plantas como animales cuyos fines en el organismo que los alberga son muy diferentes entre unos de otros. Así, el color de las flores sirve para atraer a la abejas y de camuflaje contra algunos insectos, en algunos animales el color es fundamental para el cortejo sexual e incluso para la defensa como sucede con los pulpos y los calamares que liberan una sustancia colorida (denominada simplemente como "tinta") para escapar en caso de verse en peligro. Existen muchas clases de compuestos naturales coloridos que son usados como colorantes. De entre todos ellos, destaca la siguiente clasificación diseñada en función a su estructura química¹¹:

a) Antocianinas.

Se encuentran por lo general en plantas y son responsable del color rojo-naranja de las yemas de los huevos y son dependientes del pH. Estructuralmente forman un sistema aromático constituido por una sal de pirilio y se consideran importantes sólo tres antocianinas (Fig. 4.2): la cianidina (de color rojo), la pelargonidina (tonos amarillentos) y la delfinidina (tonos azul-violeta).

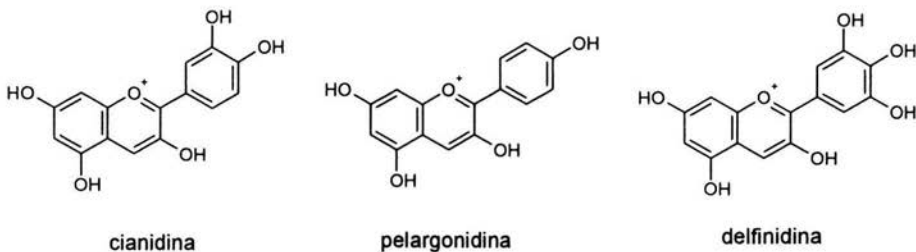


Fig. 4.2 Antocianinas más importantes

Se cree que las antocianinas provienen de un compuesto presente en casi todas las plantas, la flavona (Fig. 4.3).

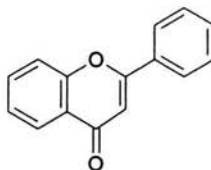


Fig. 4.3 Precursor de las antocianinas: estructura de la flavona

b) Carotenoides.

Están ampliamente difundidos en la mayoría de los organismos, desde bacterias hasta plantas y animales. Constan de un sistema conjugado de dobles enlaces terpenoides y el color proviene de las transiciones electrónicas debidas a la conjugación de los dobles enlaces. El β -caroteno es el ejemplo típico de un carotenoide al igual que el licopeno (Fig. 4.4). El primero es el precursor de la vitamina A y es fundamental en la química de la visión (como se vio en la sección 3.4), mientras que el licopeno está presente en los jitomates y en las frutas maduras.

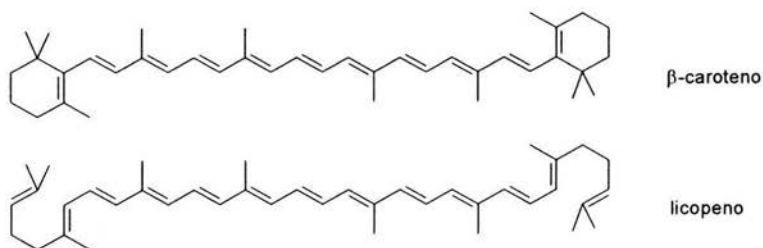


Fig. 4.4 Estructura del β-caroteno y del licopeno

c) Naftoquinonas y antraquinonas.

Son sistemas aromáticos pertenecientes al grupo de las ciclohexadiendionas comúnmente llamadas quinonas, el término naftoquinona deriva del naftaleno y antraquinona del antraceno. El ácido carmínico es una antraquinona de color rojo que se extrae de la cochinilla *Coccus cacti* L. mientras que el equinocromo, que se extrae del erizo de mar, es una naftoquinona (Fig. 4.5).

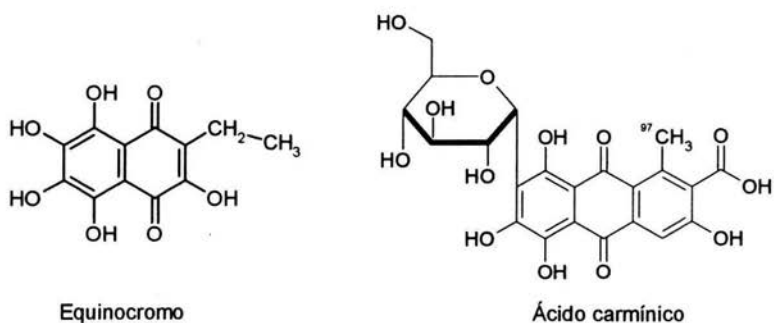


Fig. 4.5 Estructuras del equinocromo y el ácido carmínico.

d) Melaninas.

Son estructuras tipo quinoidales que provienen de la oxidación y la polimerización de la tirosina (Fig. 4.6). Se encuentran en los animales ya sea en ojos, plumas, piel, etc. y son el principal componente de la tinta de los cefalópodos (pulpos y calamares).

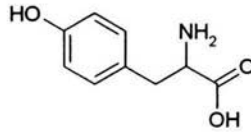


Fig. 4.6 Estructura de la tirosina

e) Varios.

Existen otros grupos de colorantes naturales presentes en los seres vivos que son menos numerosos pero no por ello menos importantes. Dentro de estos se encuentran los omocromos (xantomantina, responsable del color amarillo de los ojos de algunos insectos), las pterinas (xantopterina de color amarillo), las porfirinas (clorofila, receptor de la luz para la fotosíntesis) y los indigoides, aunque estos se consideraran más adelante como colorantes sintéticos pues hoy en día ya no se extraen, todos se sintetizan (Fig. 4.7).

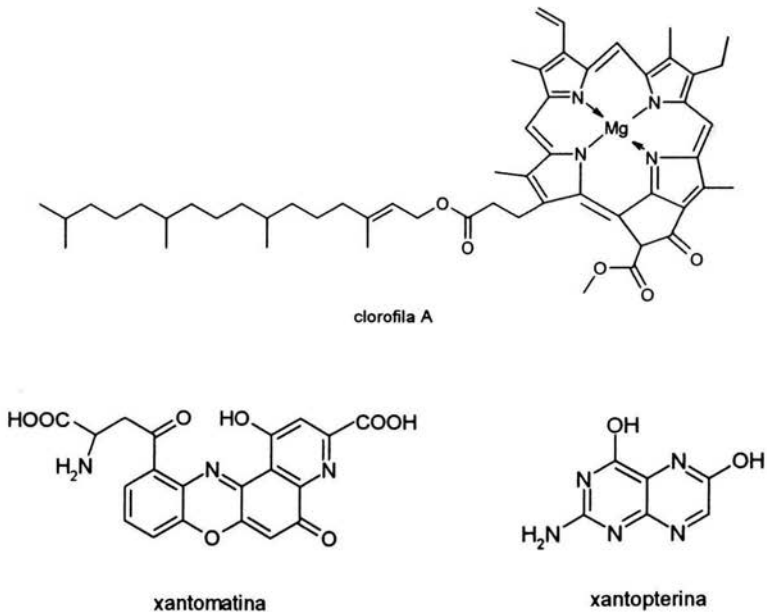


Fig. 4.7 Estructura de la clorofila, xantomantina y xantopterina

4.2.2.2. Colorantes orgánicos sintéticos.

Los colorantes orgánicos sintéticos se diseñan en el laboratorio con el objetivo de satisfacer las necesidades de coloración deseadas. Se producen en gran escala y por lo tanto su costo es mucho menor que aquellos obtenidos por extracción de plantas o animales. Muchos de ellos se encuentran en la naturaleza, como las antraquinonas y los indigoides mencionados en el apartado anterior, pero hoy en día se sintetizan a partir de materias primas de bajo costo. Existen diversas clasificaciones, aunque la forma más adecuada para su clasificación es en función a su estructura y no a su método de aplicación y es la siguiente^{1,11}:

a) Colorantes Azóicos.

Se subdividen en colorantes mono y diazóicos y su característica principal es la presencia del grupo azo (-N=N-) que se obtiene por diazoación de aminas aromáticas y su copulación con anillos aromáticos activados. Estos colorantes constituyen la clase más importante pues su método de obtención es económico e implica la formación de sales de diazonio. Dentro de los colorantes azo, se encuentran los siguientes:

- Amarillo monoazo y pigmentos naranja
- Colorantes disazo
- Colorantes β -naftol y Rojo Naftol
- Lacas azo
- Benzimidazolonas
- Pigmentos de condensación disazo
- Complejos metálicos
- Isoindolinona e isoindolina

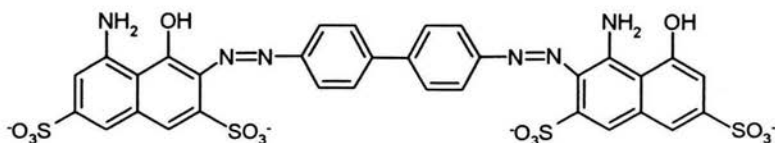


Fig.4.8 Un colorante diazo: azul directo 2B

b) Colorantes policíclicos

Son colorantes con sistemas aromáticos o heterociclos y hoy en día no representan un impacto comercial importante y solo cinco se producen en volúmenes considerables. Son colorantes con buena brillantez y resistentes a la degradación y a los disolventes más comunes.

- Pigmentos ftalocianinas
- Pigmentos Quinacridonas
- Perilenos y Perinonas
- Tioindigos

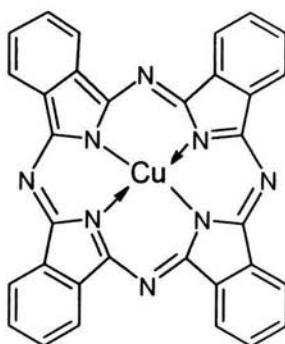


Fig. 4.9 Un colorante policíclico: ftalocianina de cobre

c) Colorantes de Antraquinona

Se trata de estructuras similares a las mencionadas en el inciso C del apartado 4.2.2.1, son sistemas aromáticos que a nivel industrial se obtienen oxidando derivados de la antraquinona y se dividen en los siguientes grupos:

- Antrapirimidinas.
- Flavantronas.

- Pirantronas
- Antantronas
- Dioxazinas
- Triarilcarbonio
- Quinofthalonas
- Diketopirroles

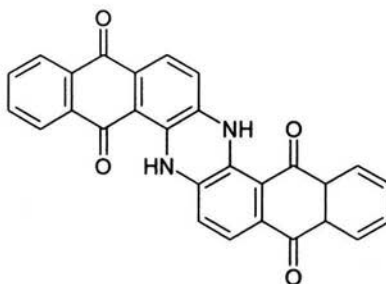


Fig. 4.10 Un colorante de antraquinona: indantrona o Azul Idantreno R

d) Colorantes de trifenilmetano.

Son colorantes derivados del catión trifenilmetilo y poseen carácter básico; están diseñados para el teñido de lana y seda. El verde malaquita (Fig. 4.11), es un ejemplo representativo de este grupo de colorantes.

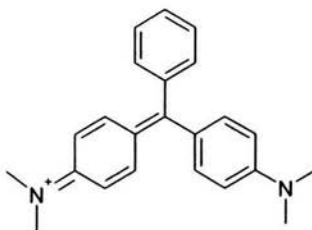


Fig. 4.11 Verde Malaquita

e) Colorantes indigoides.

Este grupo está representado por el índigo, poseen gran interés histórico (como se vio en el capítulo II) aunque en la actualidad todo el índigo empleado y sus derivados se obtienen de manera sintética. Existe un compuesto dibromado denominado 6,6'-dibromoíndigo el cual era extraído del molusco *Murex* y era un colorante extremadamente caro llamado púrpura de Tiro (Fig. 4.12). Actualmente es un colorante relativamente barato.



Fig. 4.12 Púrpura de Tiro

f) .Colorantes acínicos

Son derivados de la fenoxacina, la fenotiacina o la fenacina. Ejemplos de ellos son la malva y el negro de anilina, ambos derivados de la fenacina. El azul de metileno es un derivado de la tiacina (Fig. 4.13).

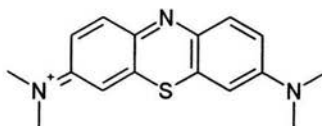


Fig. 4.13 Estructura del azul de metileno.

V. Extracción de Colorantes Naturales.

La obtención de colorantes a partir de plantas y animales es muy simple, al menos desde el punto de vista químico. Fundamentalmente consiste en extracciones acuosas y algunas veces empleando disolventes orgánicos tales como el etanol, metanol, etc. La dificultad en la obtención de este tipo de colorantes radica en poseer una gran cantidad de animales o plantas para, de esta manera, extraer una cantidad de colorante suficiente para los fines que se requiera. El uso más frecuente que se le da a estos colorantes es la tinción de fibras de origen natural y en la coloración de alimentos; sin embargo, algunos de ellos poseen aplicaciones en cosmetología.

5.1. Colorantes de origen animal.

Son muchos los animales de los cuales es posible aislar por extracción colorantes, desde moluscos hasta insectos; la cochinilla es quizás, el mejor colorante natural que se pueda obtener¹². El método artesanal para la obtención de estos colorantes consiste en una extracción con agua caliente a partir de los insectos secos.

El primer paso¹³ consiste en el secado de los insectos, los cuales se limpian para posteriormente ser pulverizados. El polvo de cochinilla se macera en agua durante 24 horas para posteriormente calentar la disolución hasta ebullición por unos 15 minutos.

La disolución se filtra a través de un paño de algodón, redisolviendo el sólido en agua. Esta disolución se calienta a ebullición por otros 15 minutos, pasado ese tiempo se filtra nuevamente. Los sólidos se desechan quedando el colorante en el filtrado al cual se le denomina *concentrado del tinte* el cual puede obtenerse en forma de polvo por evaporación del disolvente (agua). Se obtiene un colorante de color rojo, comúnmente llamado *kermes* cuyo principal componente es el ácido kermésico (Fig. 5.1). Cuando este extracto se trata con una sal de aluminio se obtiene el quelato de aluminio del ácido carmínico (Fig. 5.2).

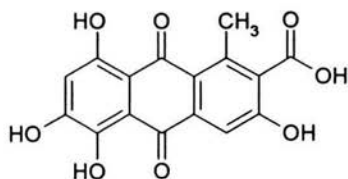


Fig. 5.1 Estructura del ácido kermésico (*The Index Merck*, 2001, No. 5310)

En la extracción de este colorante, normalmente se emplean cochinillas hembras de las especies *Coccoidea* y *Aphidoidea*. Se emplea normalmente en alimentos para colorear jarabes, confituras y mermeladas, usos sobre los cuales no se han reportado efectos adversos para la salud humana. Con este extracto, es posible la tinción de algunas fibras naturales como el algodón y la lana. Cuando esto último sea el objetivo, se calcula emplear una cantidad de insectos equivalentes al 35% del peso de la fibra. También es empleado en cosmetología.

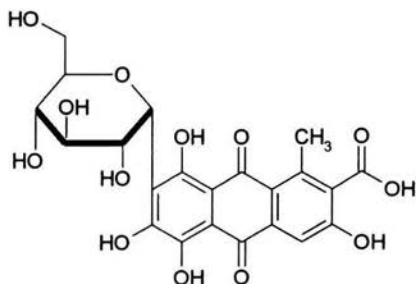


Fig. 5.2 Estructura del ácido carmínico (*Merck*, 1855)

Otro colorante natural empleado en Oriente desde hace cientos de años es el monascus, el cual proviene de diversos microorganismos que crecen sobre el arroz produciendo una masa roja que puede ser empleada como tal o bien, en forma de polvo desecado para obtener tonalidades que van del amarillo al rojo. Este colorante se emplea en la elaboración de medicamentos y para colorear vinos. Sin embargo, posee efectos adversos sobre el organismo por lo que no es aceptado por las agencias de salud de Estados Unidos ni de la Unión Europea; no obstante, sigue empleándose sin control alguno sobre todo en el Oriente.

5.2 Colorantes de origen vegetal.

En la extracción de colorantes a partir de plantas, se emplean diversas partes de la misma que van desde las hojas y frutos, hasta la corteza y la raíz.

Dependiendo de la fuente de extracción, será el tipo de compuesto a obtener. Los colorantes pertenecientes a la clase de los flavonoides, particularmente las antocianinas las cuales ofrecen tonalidades de color rojo, naranja y azul y se pueden obtener a partir de uvas, fresas, frambuesas, moras, arándanos, manzanas, entre otros vegetales más. Normalmente se extraen a partir de la piel y zumo de la uva entre otros subproductos provenientes de la industria vinícola por razones comerciales y económicas.

La forma de extracción es muy similar a la de los colorantes animales y fundamentalmente consiste en extracciones acuosas o empleando algún disolvente orgánico a partir de las plantas frescas o secas. En el caso de las antocianinas, Andersen y Fossen¹⁴ aislaron los colorantes por medio de una extracción alcohólica con metanol partiendo de 5 Kg de fresas, las cuales son cortadas en pequeños trozos y sometidas a una extracción en dos tiempos con una disolución al 0.5% de ácido trifluoroacético en metanol a 4°C. El filtrado recolectado se concentra a presión reducida. Este filtrado de color rojo, se compone de diversas antocianinas que pueden ser separadas por cromatografía de líquidos de alta resolución. El análisis de este colorante muestra que los principales pigmentos de esta fruta son dos antocianinas, la 5-carboxipiranopelargonidona-3-O-β-glucopiranósido y la pelargonidona-3-O-β-glucopiranósido según muestra la figura 5.3.

La lista de plantas de las cuales se pueden obtener colorantes es enorme, resultaría imposible enlistar todas y cada una de ellas. Sin embargo, existen algunas que son tradicionalmente fuente de pigmentos. Por ejemplo, los carotenoides constituyen un amplio grupo de pigmentos y se les encuentra en cítricos, jitomates, zanahorias: su principal fuente de obtención son subproductos de las industrias que manejan cítricos a partir de los cuales se obtienen cantidades considerables de carotenoides. Algunas otras fuentes de carotenoides son:

- El azafrán (*Crocus sativus*), usado en forma de flores secas.
- El aceite de palma (*Elaeis guineensis*).
- El tomate (*Lycopersicon esculentum*)
- El pimiento rojo y el pimentón de los cuales se obtiene la capsantina.

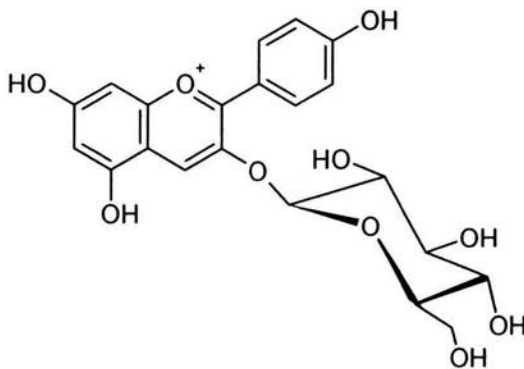
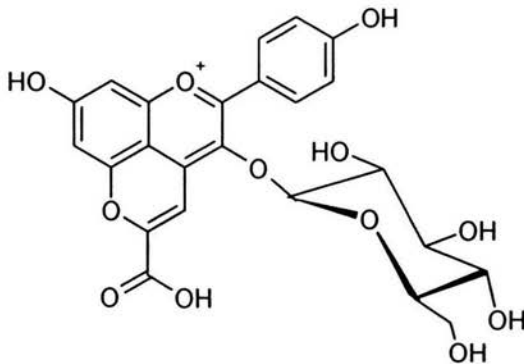


Fig. 5.3 Estructura de la 5-carboxipiranolpelargonidona-3-O- β -glucopiranosido (1) y la pelargonidona-3-O- β -glucopiranosido (2)

Existen gran cantidad de flores de las cuales se obtienen colorantes, por citar algunos ejemplos:

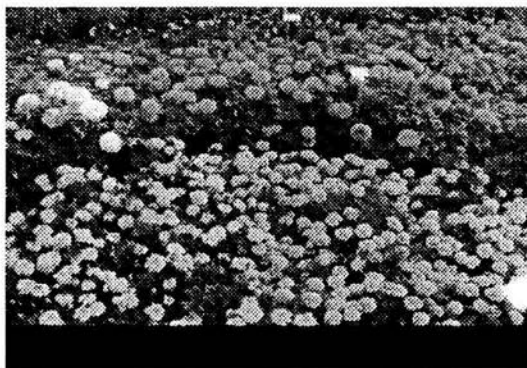


Fig. 5.4 Flor de cempasúchitl (*Tagetes erecta*), tonos amarillos intensos,



Fig. 5.5 Diente de León (*Taraxacum officinale*), tonos cafés

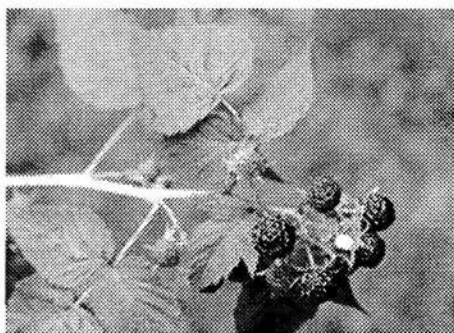


Fig. 5.6 Zarzamora (*Rubus spp.*) tonos grises



Fig. 5.7 Capulín (*Prunus capuli*), tonos grises y morados

Otro grupo de pigmentos ampliamente usados lo constituyen las clorofilas y clorofilinas, pigmentos verdes presentes en las plantas del mismo color (fotosintéticas) y su interés radica en su uso como conservador más que como colorante. La curcumina, extraída del curry es otro colorante de color amarillo ampliamente usado (Fig. 5.8).

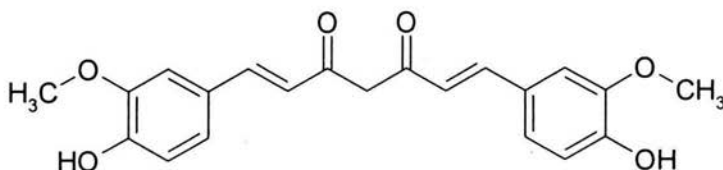


Fig. 5.8 Estructura de la curcumina (Merck, 2703)

Muchos de estos colorantes se emplean en la industria de los alimentos dado que poseen pocos o nulos efectos adversos sobre la salud humana y muchos de ellos prácticamente no se absorben en el intestino, razón por la cual no representan peligro alguno.

Otra importante aplicación de estos colorantes es en la industria textil (aunque están siendo desplazados por los colorantes sintéticos). La mayoría de estos colorantes naturales requieren ciertos fijadores que permitan la unión entre la molécula del colorante y la fibra a teñir; tales fijadores se denominan mordentes¹³.

Los mordentes pueden provenir de fuentes naturales o bien obtenerse de modo sintético y son fundamentales para el teñido de las fibras (principalmente se tiñen fibras naturales como la lana y el algodón). Los mordentes, además de fijar el colorante sobre la tela, dan uniformidad al color y aumentan el brillo del mismo.

El mordentado puede realizarse antes, durante o después de la tinción; evidentemente se tienen tres procesos de mordentado:

1. Método Directo: es el más antiguo y las fibras se sumergen directamente al tinte.
2. Premordentado: se introduce la fibra en una disolución del mordente para su posterior tinción.
3. Postmordentado: la fibra, previamente teñida, se sumerge en una disolución del mordente.

Existen diversos tipos de mordentes; antiguamente se empleaban únicamente productos naturales tales como cenizas, hojas de aguacate, cortezas de nogal, guamuchil, etc. Hoy en día, se emplean mordentes inorgánicos principalmente sales de aluminio, cobre y estaño las cuales se disuelven en agua caliente para posteriormente incorporarse a las fibras.

Un excelente mordente para la tinción de fibras naturales es el alumbre (sulfato de aluminio y potasio) el cual, además de ofrecer un mordentado muy eficaz, no es tóxico.

VI. Síntesis Orgánica.

En el capítulo anterior se ha descrito la forma tradicional para la obtención de colorantes orgánicos a partir de animales y plantas los cuales, fundamentalmente, se aíslan a través de extracciones acuosas o con disolventes orgánicos. Con ello, se hace evidente que a gran escala no es conveniente la obtención de colorantes por estas vías razón, por la cual surge la necesidad de obtener tales colorantes a partir de materias primas de bajo costo, que normalmente son derivados del petróleo.

De esta manera, surgen lo que se conoce como colorantes sintéticos que reciben este nombre por ser diseñados y sintetizados en el laboratorio aun cuando muchos de ellos reproducen la estructura primaria (esqueleto de carbono) de los colorantes naturales e incluso algunos de estos últimos se obtienen por vía sintética.

Al observar las estructuras de los colorantes mostrados a lo largo de estos capítulos, se puede observar claramente una preponderancia de las estructuras aromáticas sobre las estructuras alifáticas, ya sea en forma de bencenos, naftalenos o algunos anillos heterocíclicos más complejos.

La fuente de hidrocarburos aromáticos durante mucho tiempo fue el alquitrán de hulla¹⁶ y no fue sino hasta 1959 en Estados Unidos y 1966 en Europa que la producción petroquímica de hidrocarburos aromáticos desplazó al alquitrán de hulla. Dichos compuestos aromáticos obtenidos a partir del petróleo son estructuras sencillas tales como el benceno, tolueno, xilenos y sus derivados hidroxilados (fenoles, cresoles, etc.) además de anillos poliaromáticos tales como el naftaleno, antraceno y fenantreno y algunos anillos heterocíclicos como la piridina.

A partir de estas estructuras, se sintetizan una infinidad de intermediarios de los cuales se obtiene un gran número de colorantes. Es decir, la riqueza de la química de colorantes no radica en la variedad de sus materias primas, se centra totalmente en la versatilidad de las mismas para obtener casi cualquier intermediario y subsecuentemente una enorme cantidad de colorantes. Sin embargo, en primera instancia pareciera abrumadora la química de los colorantes, con una gran variedad de reacciones y que cada una de

ellas debiese estudiarse por separado y, en consecuencia, su estudio resultase en extremo difícil. Afortunadamente esto no es así, la realidad es que casi todas las rutas sintéticas para la obtención de colorantes se describen con reacciones de la química orgánica clásica fundamentalmente sobre anillos aromáticos y muchas de estas reacciones son comunes para diferentes tipos de colorantes lo cual reduce en gran medida la complejidad de la química de colorantes.

6.1. Reacciones Orgánicas para la Síntesis de Intermediarios.

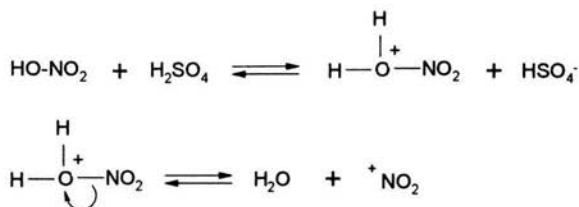
Las principales rutas de síntesis implican la introducción de grupos funcionales a los sistemas aromáticos y su posterior modificación o bien, el acoplamiento de anillos para formar compuestos policíclicos o heterocíclicos. Así pues, es necesario describir las reacciones de la química orgánica más comunes en la síntesis de colorantes las cuales se enlistan a continuación:

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA	nitricación sulfonación halogenación alquilación de Friedel-Crafts acilación de Friedel-Crafts
SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA	hidroxilación reacción de Bucherer
REDUCCIONES	aminólisis
TRANSPOSICIÓN BENCINICA	
OXIDACIONES	
REACCIONES DE CETENA	
ALQUILACIONES	

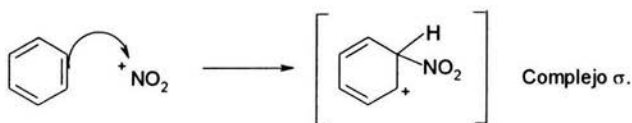
6.1.1. Nitración.

La nitración de anillos aromáticos se lleva a cabo por medio de la reacción entre el anillo y la mezcla nitrosulfúrica (ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados) según se muestra en el mecanismo⁴ de reacción (Fig. 6.1) ilustrado para el benceno el cual consiste en una sustitución electrofílica aromática.

1. Formación del ion nitronio: el ácido sulfúrico concentrado protona a una molécula de ácido nítrico formando una molécula de agua y el ion nitronio (${}^+\text{NO}_2$) el cual es el electrofilo de la reacción:



2. Formación del complejo σ : es una reacción de adición en la que el par de electrones del anillo aromático ataca nucleofílicamente al ion nitronio generando un intermediario σ tetraédrico:



3. La eliminación de un protón regenera la aromaticidad del anillo y da el producto de sustitución:

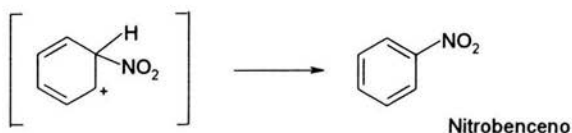


Fig. 6.1 Mecanismo de la nitración del benceno.

El benceno da origen al nitrobenzeno, el tolueno al orto y para nitrotolueno y las nitraciones subsiguientes de este último generan 2,4-dinitrotolueno y una nitración extrema lleva a la obtención de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) altamente explosivo. Es difícil la obtención del m-nitrotolueno dado que el metilo es un orientador orto-para en la SEA; a su vez el grupo nitro orienta hacia meta en la SEA, por tanto el producto dinitrado es el 2,4-dinitrotolueno.

6.1.2. Aminólisis (reducción del grupo nitro)

La nitración es una de las reacciones más útiles en la química de los colorantes y es de las más empleadas; sin embargo, en la estructura final del colorante, rara vez se conservan los grupos nitro,

ya que estos normalmente son reducidos a las aminas correspondientes ya sea por reducción química o por reducción catalítica. En el primer caso se emplea hierro y ácido clorhídrico en cantidades catalíticas y en el segundo se opta por emplear hidrógeno gaseoso sobre algún catalizador metálico (paladio, platino, etc.).

Para aquellos anillos que posean más de un grupo nitro, es posible controlar la reducción parcial de los mismos usando sulfuro, hidrosulfuro o polisulfuro de sodio. La reducción química del grupo nitro es más complicada de lo que se pudiera esperar, sin embargo se cree que su mecanismo¹¹ consiste en varios pasos que involucran dos electrones según se muestra en la figura 6.2. Los intermediarios no puede ser aislados en medios ácido pues se reducen con extrema rapidez.

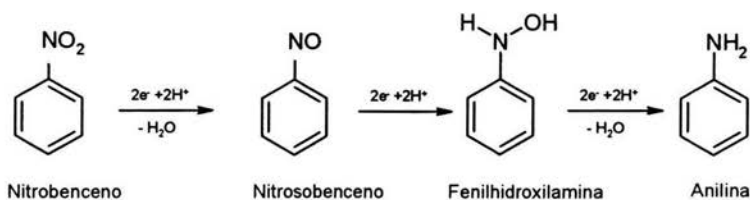


Fig. 6.2 Reducción química del grupo nitro.

6.1.3. Sulfonación.

La sulfonación se refiere a la introducción del grupo funcional $-SO_3H$ para formar ácidos sulfónicos. Normalmente, los anillos aromáticos se sulfonan empleando ácido sulfúrico concentrado o en su caso óleum (trióxido de azufre disuelto en ácido sulfúrico concentrado). La reacción de sulfonación obedece a un mecanismo de sustitución electrofílica en la que el electrófilo reactivo puede ser el SO_3 neutro o bien la especie HSO_3^+ dependiendo de las condiciones de reacción. La reacción se ilustra en la figura 6.3; el mecanismo es similar a la nitración pero en este caso las reacciones de sulfonación son reversibles y puede ocurrir la desulfonación aunque esta última se ve favorecida en ácido diluido caliente.

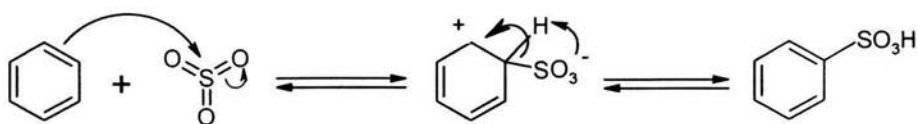


Fig. 6.3 Sulfonación de benceno.

En los colorantes, rara vez el grupo ácido sulfónico se encuentra dentro de la estructura de los mismos, en estos casos, permanece en forma de sal (sulfonatos) para conferir solubilidad en agua al colorante. En la mayoría de los casos, el grupo sulfonato se convierte en hidroxilos a través de una fusión alcalina, procedimiento que se describe en la figura 6.4¹⁶.

En los anillos policíclicos también se llevan a cabo reacciones de sulfonación, en el caso del naftaleno primeramente se obtiene el ácido 1-naftalensulfónico el cual isomeriza rápidamente al ácido 2-naftalensulfónico el cual es termodinámicamente más estable. La antraquinona y otros anillos aromáticos son más difíciles de sulfonar y generalmente dan mezclas de isómeros .

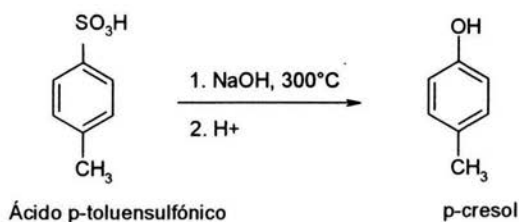


Fig. 6.4. Síntesis de fenoles por fusión alcalina.

6.1.4. Halogenación.

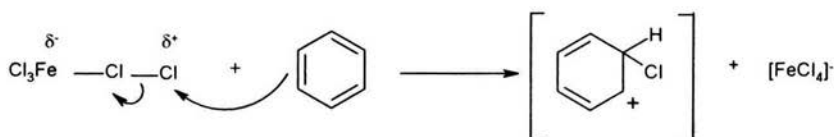
Los hidrocarburos alifáticos suelen clorarse por reacción directa con cloro gaseoso en presencia de luz a través de un mecanismo de radicales libres. Sin embargo, esto no es posible con los anillos aromáticos dado que el radical fenilo es sumamente inestable y la reacción simplemente no se lleva

a cabo. En contraste, se aprovechan las propiedades nucleofílicas de los anillos aromáticos para hacerlos reaccionar con cloro en presencia de un ácido de Lewis tal como el AlCl_3 ; la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo análogo a las reacciones de Friedel-Crafts y es el siguiente:

1. La molécula de cloro se polariza por la presencia del ácido de Lewis (AlCl_3 ó FeCl_3) aumentando el carácter electrofílico de la molécula de cloro



2. La molécula de cloro complejada es atacada por el sistema de electrones π del anillo siendo esta adición el paso limitante de la reacción (formación del complejo σ)



3. La eliminación de un protón regenera la aromaticidad del anillo y da el producto de sustitución:

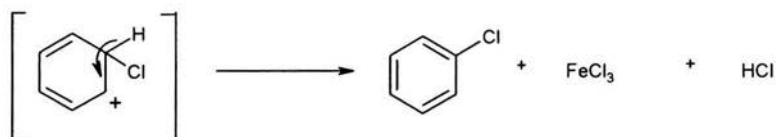
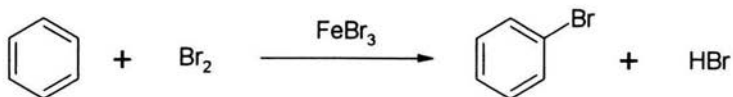


Fig. 6.5. Mecanismo para la cloración de benceno.

La bromación de anillos aromáticos se lleva a cabo por reacción con bromo líquido el cual se emplea frecuentemente para la bromación de antraquinonas donde el bromo posee una gran ventaja sobre el cloro aunque su costo sea mayor. Esta reacción es una sustitución electrofílica clásica cuyo mecanismo es análogo al de la cloración:



Otra manera de obtener anillos aromáticos halogenados, es partiendo de la amina correspondiente y obtener el halogenuro de arilo a través de una reacción de Sandmeyer de la cual se hablará más adelante.

6.1.5. Hidroxilación.

La introducción de grupos hidroxilos puede llevarse a cabo por diversas rutas y la elección de una u otra dependerá de la naturaleza química de la especie que se quiera hidroxilar. En el caso del benceno, este se puede hidroxilar por cualquiera de los métodos tradicionales de síntesis de fenoles, tales como la sustitución nucleofílica aromática a partir de clorobenceno y una posterior fusión alcalina (Proceso Dow, Fig. 6.6) o bien, a través de una sal de diazonio de la cual también se hablará más adelante.

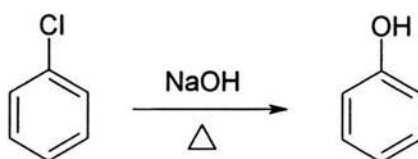


Fig. 6.6. Síntesis de fenol por SNA.

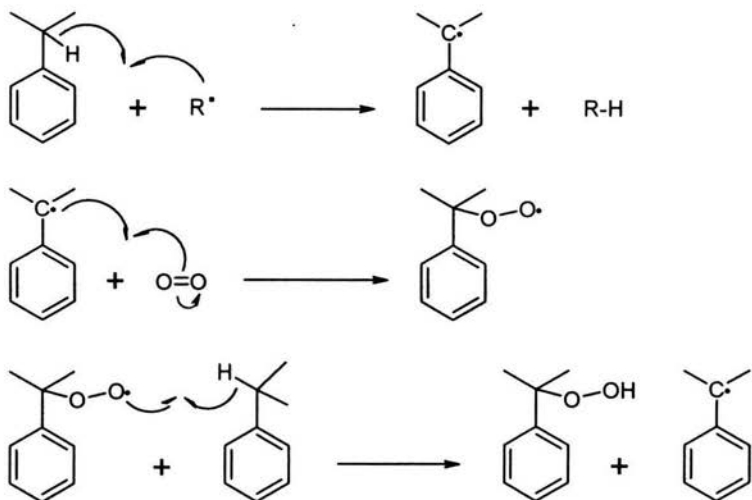
A nivel industrial, un importante método de obtención de fenoles es la oxidación del cumeno¹¹ según se muestra en la figura 6.7. Esta ruta implica la oxidación del cumeno con aire para obtener hidropéroxido de cumeno en una reacción que se lleva a cabo a través de radicales libres. Esta reacción es relativamente fácil dado que el radical cumilo intermediario es terciario y bencílico lo que le confiere estabilidad facilitando la reacción.

La fusión alcalina se ha visto desplazada por la ruta del cumeno, sin embargo existen casos en los que es imprescindible emplearla para obtener alcoholes; por ejemplo, para la obtención de 2-naftol, la única ruta es la fusión alcalina a partir de 2-cloronaftaleno.

1. Oxidación del cumeno a hidroperóxido de cumeno



La reacción se efectúa en presencia de un generador de radicales libres y su mecanismo es el siguiente:



2. Formación de fenol por acción del ácido sulfúrico concentrado sobre el hidroperóxido de cumeno.



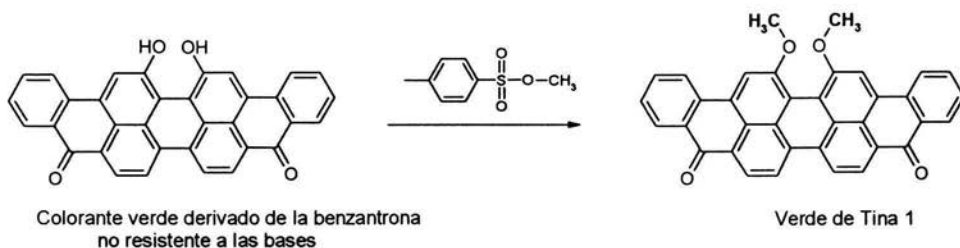
Fig. 6.7 Ruta del cumeno para la obtención de fenol.

6.1.6. Alquilación.

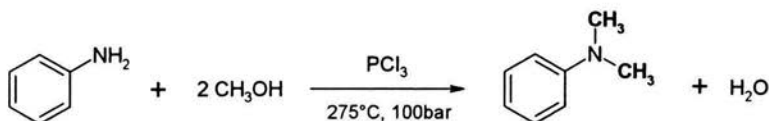
La alquilación de un colorante posee un enfoque diferente al de una alquilación clásica, en la cual se forman uniones carbono-carbono. En la química de colorantes es común entender a la alquilación como la formación de enlaces carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno; es decir, el grupo alquilo que

se introduce forma alcóxidos, aminas secundarias o terciarias, etc. en donde el grupo alquilo normalmente es metilo o etilo. Para ello, se emplean etanol o metanol según se requiera para lograr la alquilación de las aminas y de los hidroxilos. En este ultimo caso, es particularmente importante alquilarlo para proporcionarle al colorante mayor resistencia a la acción de ácidos o bases. Ejemplos típicos de la reacción de O-alquilación y N-alquilación se muestran a continuación:

O-alquilación:



N-alquilación:



6.1.7. Acilación de Friedel-Crafts.

Para la reacción de acilación de intermediarios o de colorantes ya finalizados, es común emplear cloruros de ácido o un anhídrido, empleando como catalizador tricloruro de aluminio. La reacción de Friedel-Crafts es de particular importancia en la síntesis de colorantes derivados de la antraquinona a partir de materias primas de bajo costo e incluso la antraquinona misma puede obtenerse por reacción de Friedel-Crafts de anhídrido ftálico con benceno (en la Fig. 6.8 se muestra esta reacción). Sin embargo, como se verá en breve, es más común obtener la antraquinona por oxidación de antraceno.

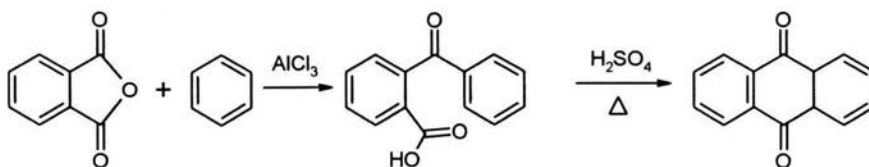


Fig. 6.8. Síntesis de antraquinona vía reacción de Friedels-Crafts.

6.1.8. Oxidación.

A nivel industrial, es muy común que la oxidación de compuestos se lleve a cabo con aire u oxígeno dado que representa un bajo costo. Sin embargo, la industria de los colorantes es altamente rentable y sus productos finales poseen un valor muy alto, además de que gran cantidad de las materias primas son de bajo costo. Por estas razones, en la oxidación de colorantes a nivel industrial, se emplean tanto aire u oxígeno como otra serie de oxidantes normalmente empleados en el laboratorio tales como el permanganato de potasio, ácido crómico, cromatos, hipoclorito de sodio, clorato de sodio y peróxido de hidrógeno.

Las oxidaciones son de vital importancia en la química de los colorantes, ya que permiten obtener intermediarios en la síntesis de los mismos, como en el caso de la antraquinona, que se obtiene por oxidación al aire del antraceno sobre un catalizador de pentóxido de vanadio (Fig. 6.9.). Por otra parte, muchos colorantes necesitan ser oxidados para obtener resultados óptimos en su tinción, como sucede, por ejemplo, en el caso del índigo.

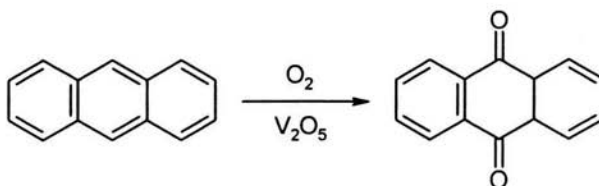


Fig. 6.9. Síntesis de antraquinona por oxidación de antraceno.

6.1.9. Transposición bencídica.

Esta reacción se emplea casi exclusivamente para la obtención de diaminofenilos, que son intermediarios de gran importancia en la síntesis de colorantes azóicos. Para llevarla a cabo se parte de anillos aromáticos nitrados los cuales se reducen hasta el compuesto hidrazo empleando zinc e hidróxido de sodio. Una vez que se obtienen los hidrazos, se tratan con ácido clorhídrico para que ocurra la transposición bencídica con la migración de uno de los grupos fenilos. Por citar un ejemplo, en la Fig. 6.10 se muestra la obtención de *o*-anisidina, un colorante en desuso por sus características carcinogénicas.

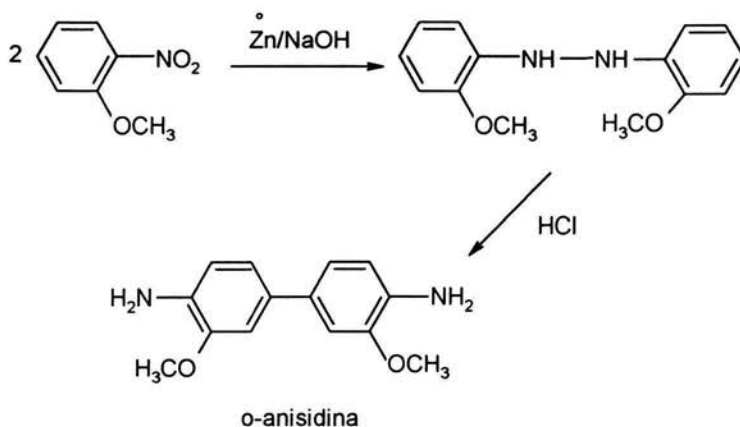


Fig. 6.10. Síntesis de *o*-anisidina por transposición bencídica.

6.1.10. Reacción de Bucherer.

La reacción de Bucherer es otra ruta de obtención de fenoles que consiste en la sustitución de grupos amino por grupos hidroxilos o viceversa; es decir, es una reacción de sustitución nucleofílica aromática cuya principal aplicación es en los colorantes derivados del naftaleno (Fig. 6.11).

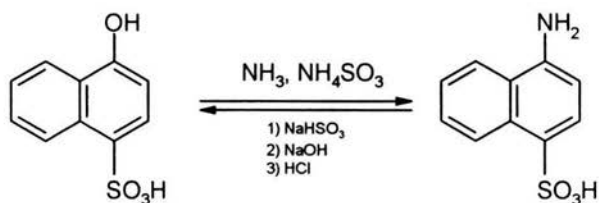
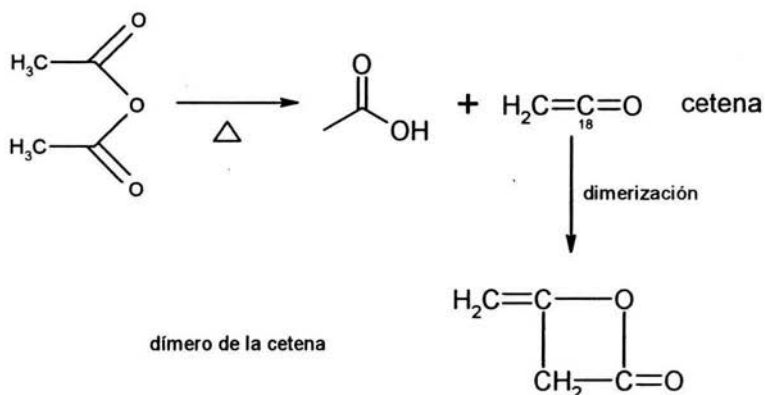


Fig. 6.11. Obtención de ácido 1-amino-naftol-4-sulfónico vía reacción de Bucherer.

6.1.11. Obtención del dímero de la cetena.

Esta reacción implica la dimerización de la cetena, la cual proviene de la descomposición térmica (pirólisis) del anhídrido acético. La dimerización de la cetena es espontánea:



Este dímero de la cetena reacciona con alcoholes para formar acetoacetatos de alquilo y con aminas para formar acetoacetarilamidas los cuales son importantes en la fabricación de pigmentos.

6.2. Síntesis de colorantes.

Hasta ahora se han revisado las reacciones orgánicas más empleadas en la síntesis de colorantes ilustrando algunos de los mecanismos a través de los cuales se llevan a cabo dichas reacciones. Sin embargo, no se han expuesto específicamente las rutas de síntesis generales para cada tipo de colorantes.

Siendo consistentes con la clasificación dada en el capítulo IV, el orden de estas síntesis estará en función de su estructura química y no por la clase de aplicación. La producción de colorantes sintéticos en los Estados Unidos¹⁶ muestra que los colorantes azóicos (31.5% del total de colorantes) dominan la industria, dentro de estos colorantes azóicos, se concentran tanto los colorantes monoazo, como los poliazo. El segundo grupo más importante son los colorantes de antraquinona con un 21.6% del total.

Esto no debe causar extrañeza pues las materias primas de los colorantes azoicos son de bajo costo y sus métodos de obtención son relativamente sencillos; lo mismo sucede con los colorantes de antraquinona. Dicho esto, la primer síntesis a revisar es la obtención de colorantes azoicos.

6.2.1. Síntesis de colorantes azoicos.

Como se había mencionado, los colorantes azóicos conforman la clase más amplia e importante de los mismos. Poseen una gran versatilidad tanto en sus métodos de obtención como en sus aplicaciones. Evidentemente, se caracterizan por la presencia, por lo menos, de un grupo azo ($-N=N-$) el cual es el responsable de la absorción de luz y por lo tanto, es el cromóforo principal de la molécula.

Las materias primas para la obtención de colorantes azo, son aminas aromáticas primarias que se obtienen por reducción del grupo nitro (Secc. 6.1) tales como anilinas di o trisustituidas. En la figura 6.12 se dan algunos ejemplos de anilinas comúnmente usadas en la síntesis de colorantes azóicos.

Otro grupo de aminas de gran importancia en la síntesis de colorantes son los compuestos aromáticos diaminos (derivados de la bencidina) tales como los mostrados en la figura 6.13. Estos compuestos diaminados permiten la obtención de compuestos diazo o poliazo. Igualmente

importantes son las aminas poliaromáticas derivadas del naftaleno, antraceno y otros poliaromáticos.

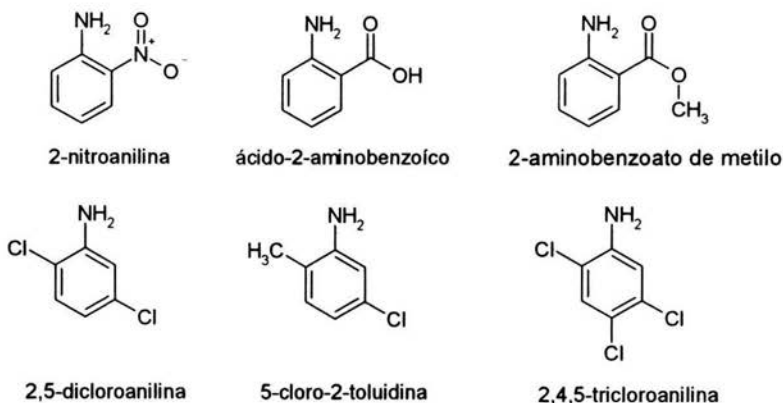


Fig. 6.12. Ejemplos de aminas aromáticas empleadas en la síntesis de colorantes azo.

Estas aminas se someten a un proceso denominado diazoación; de hecho, la producción de colorantes azóicos depende enteramente de la diazoación de las aminas y su posterior acoplamiento con una amplia variedad de compuestos orgánicos.

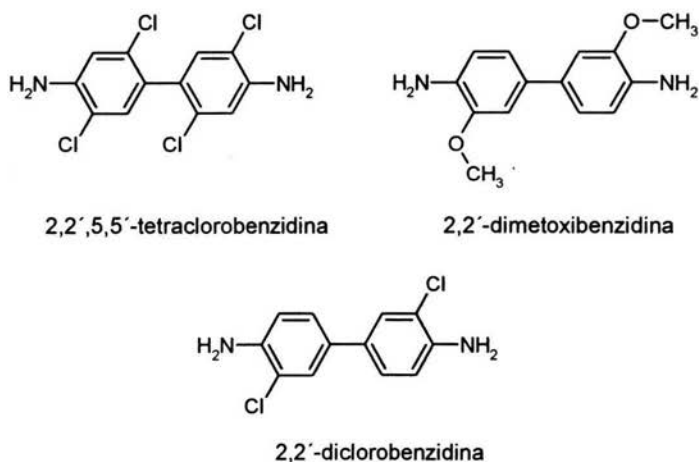
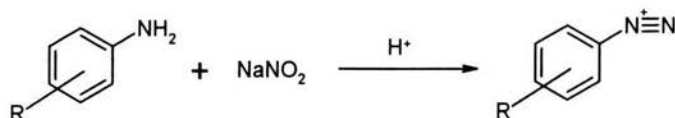
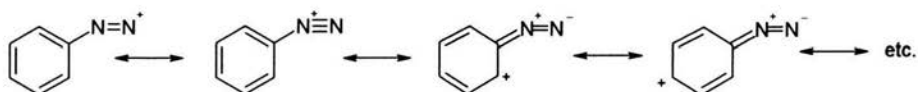


Fig. 6.13. Compuestos diaminaados empleados en la síntesis de colorantes azo.

El proceso de diazoación consiste en hacer reaccionar la amina generalmente con nitrito de sodio (aunque puede emplearse nitrito de amilo o de potasio) en medio ácido a temperatura baja en una reacción descubierta en 1858 por Peter Griess¹ expresada de la siguiente manera:



Las sales de diazonio alifáticas son sumamente inestables, razón por la cual es muy difícil si no imposible encontrar colorantes alifáticos azoicos. Sin embargo, las aminas aromáticas son relativamente estables debido a que la sal de diazonio se ve estabilizada por resonancia con el anillo bencénico de la siguiente manera:



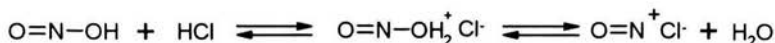
Para estas aminas aromáticas, la reacción de diazoación es limpia y la presencia de diferentes sustituyentes tales como halógenos, nitros, sulfonatos aldehídos, alquilo, etc, no interfiere con la reacción. Sin embargo, el pH es fundamental para la obtención de la sal de diazonio, a pH de 3 (o superiores) la reacción entre el nitrito de sodio y la amina no se lleva a cabo y en consecuencia, es imposible la formación de la sal de diazonio; por ello, se requiere de pH de 1 para obtener la sal de diazonio en forma satisfactoria.

El mecanismo de la diazoación se ha propuesto de varias maneras, algunas de ellas proponen la formación del ión nitrosonio (NO^+) particularmente cuando se emplea ácido clorhídrico para acidificar el medio; sin embargo, se tienen evidencias¹⁷ que muestran que el agente de nitrosación es en realidad el anhídrido nitroso (N_2O_3) y su mecanismo de reacción¹⁸ se muestra en la figura 6.14.

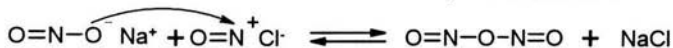
1. Un equilibrio ácido base origina ácido nitroso *in situ*.



2. El ácido nitroso se deshidrata en el medio ácido para formar el ion nitrosonio:



3. El ion nitrosonio forma el anhídrido nitroso por reacción con otra molécula de nitrito:



4. La diazoación se lleva a cabo por una serie de transferencia de protones

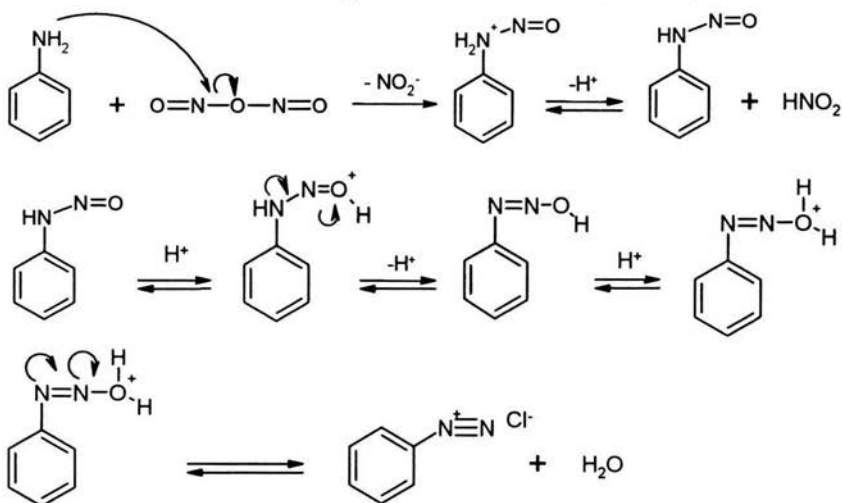
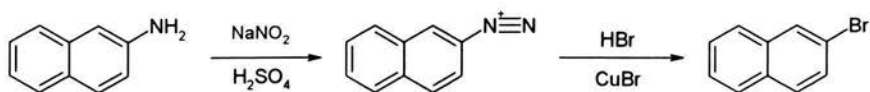


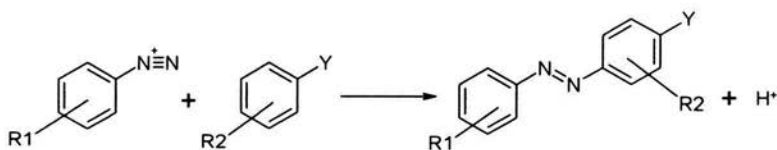
Fig. 6.14. Mecanismo de la diazoación de una arilamina

Las sales de diazonio aromáticas o arenodiazonio, si bien son significativamente más estables que sus contrapartes alifáticas, también son inestables y sus sales secas son muy sensibles pudiendo, algunas de ellas, explotar al tocarlas. Por esta razón, lo más indicado es emplear la sal de diazonio inmediatamente después de haberla preparado. Estas sales de arenodiazonio poseen una gran versatilidad y pueden reaccionar con una gran cantidad de nucleófilos; dan lugar a haluros de arilo si se hacen reaccionar con el haluro cuproso correspondiente (reacción de Sandmeyer); esta reacción es de particular importancia para la halogenación de anillos policíclicos tales como el naftaleno:

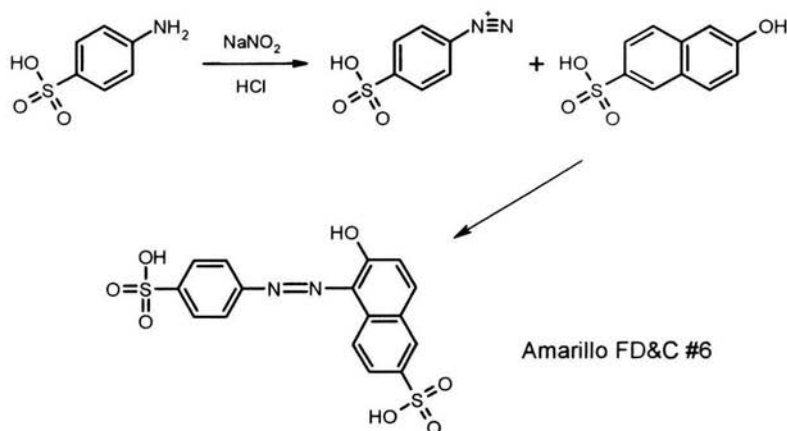


La versatilidad de las sales de arenodiazonio permite la obtención de fenoles, nitrilos, la regeneración del anillo, tiofenoles, compuestos nitro, entre otros más. Sin embargo, existe una reacción denominada acoplamiento de las sales de diazonio en las cuales la función $\text{N}^+\equiv\text{N}$ se acopla con un anillo aromático activado (es decir, sustituido con una amina, un fenol, naftol, un tiol entre otros grupos activadores) para producir compuestos azóicos. Esta reacción de acoplamiento también llamada copulación (es indistinto emplear uno u otro término), es el punto clave en la síntesis de colorantes azo.

La copulación de las sales de diazonio se lleva a cabo a través de un mecanismo típico de sustitución electrofílica aromática, de ahí la importancia de tener un anillo activado y normalmente se obtiene la sustitución en la posición para y, de estar ésta ocupada, la reacción opta por la posición en orto. La reacción de copulación se escribe:



Por ejemplo, la síntesis del amarillo FD&C #6¹⁶, un colorante empleado tanto en alimentos, medicinas y cosméticos, se sintetiza por la copulación de la sal de diazonio proveniente del ácido p-aminobencensulfónico con el ácido 2-naftol-6-sulfónico (comúnmente conocido como ácido de Schäffer); es importante notar que las funciones ácido y amina son introducidas a los anillos aromáticos por medio de reacciones de sulfonación y nitración-aminólisis respectivamente (Sec. 6.1.1 al 6.1.3). La síntesis de este colorante se lleva a cabo de la siguiente manera:

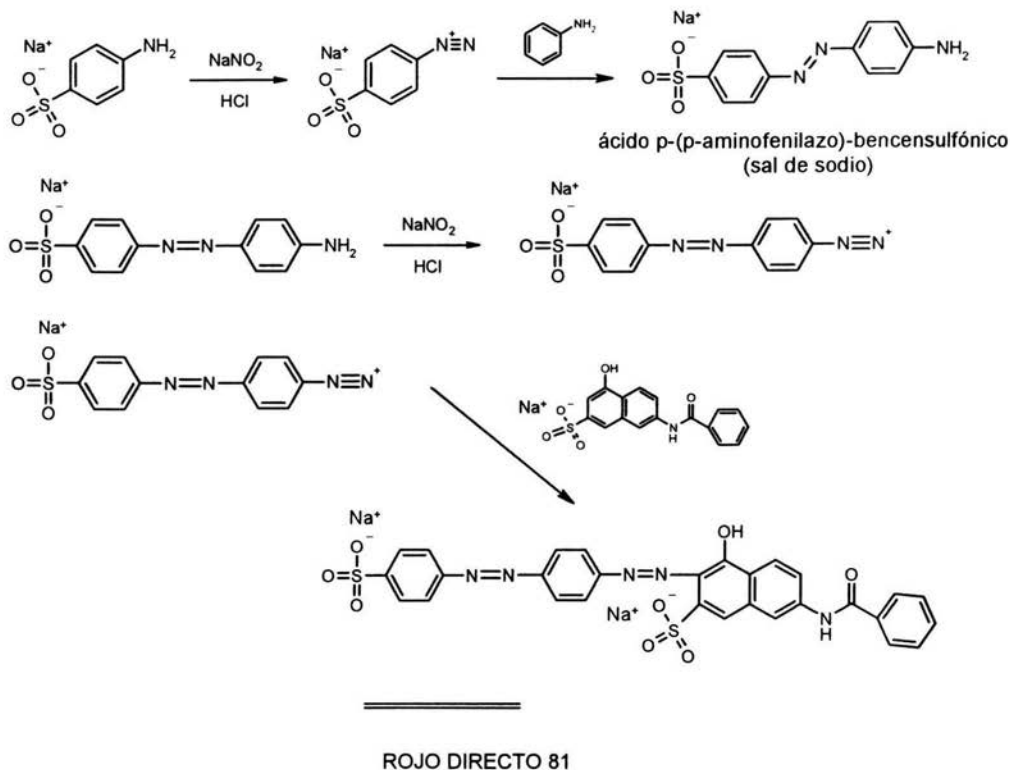


En la síntesis de este colorante, comúnmente se emplea la sal de sodio del ácido de Schäfer, para obtener un compuesto iónico con mayor solubilidad en agua. Es importante notar que de la estructura final de un colorante de este tipo, en ciertos casos es confuso determinar en que parte de la molécula se encontraba la sal de diazonio. Para evitar estas confusiones, el Colour Index emplea flechas que indican cual es la parte diazoada y cual la parte acoplada. Bajo esta nomenclatura, este colorante amarillo se escribe como A→E y se lee ácido sulfanílico → 1-naftol entendiéndose como la parte diazoada al ácido y como agente copulante al 1-naftol. Esto es de suma importancia en la síntesis de colorantes diazo, triazo y superiores en donde el agente copulante puede contener un grupo amino sobre el que se lleva a cabo la diazoación para acoplarse con una tercera molécula. En estos casos, se escribe como A→M→E en donde M es el agente copulante original que contiene otro grupo amino factible de diazoarse y volverse a acoplar.

Otra forma de obtener colorantes diazo es a partir de una diamina la cual se somete a una doble diazoación y su copulación con dos agentes E y E', en este caso se escribe como E ← D → E'.

Las posibilidades son más conforme se aumenta el número de grupos amino o azo en la molécula y con ello, existe confusión para determinar las sales de diazonio originales que forman el colorante pero con esta convención se elimina tal confusión. Por ejemplo, la síntesis del colorante diazo Rojo directo 81 del tipo A → M → E se obtiene por diazoación del ácido

p-(p-aminofenilazo) bencensulfónico (el cual proviene de una copulación previa) y su posterior reacción con otro ácido sulfónico según se muestra a continuación:



Es importante señalar que a medida que aumenta la complejidad de los agentes copulantes la síntesis de un colorante parece aumentar en complejidad sobre todo en los colorantes azo y triazo; sin embargo, si se observa la figura 6.15. que muestra la síntesis de un colorante triazo, puede apreciarse que, a pesar de la complejidad de las aminas de partida, sus posteriores agentes copulantes y el número de pasos, las reacciones son sencillas: formaciones de sales de diazonio y su posterior copulación. Estos colorantes triazo generalmente son de tonos cafés y negros y muchos de ellos están en desuso debido a que poseen propiedades toxicológicas no aceptables.

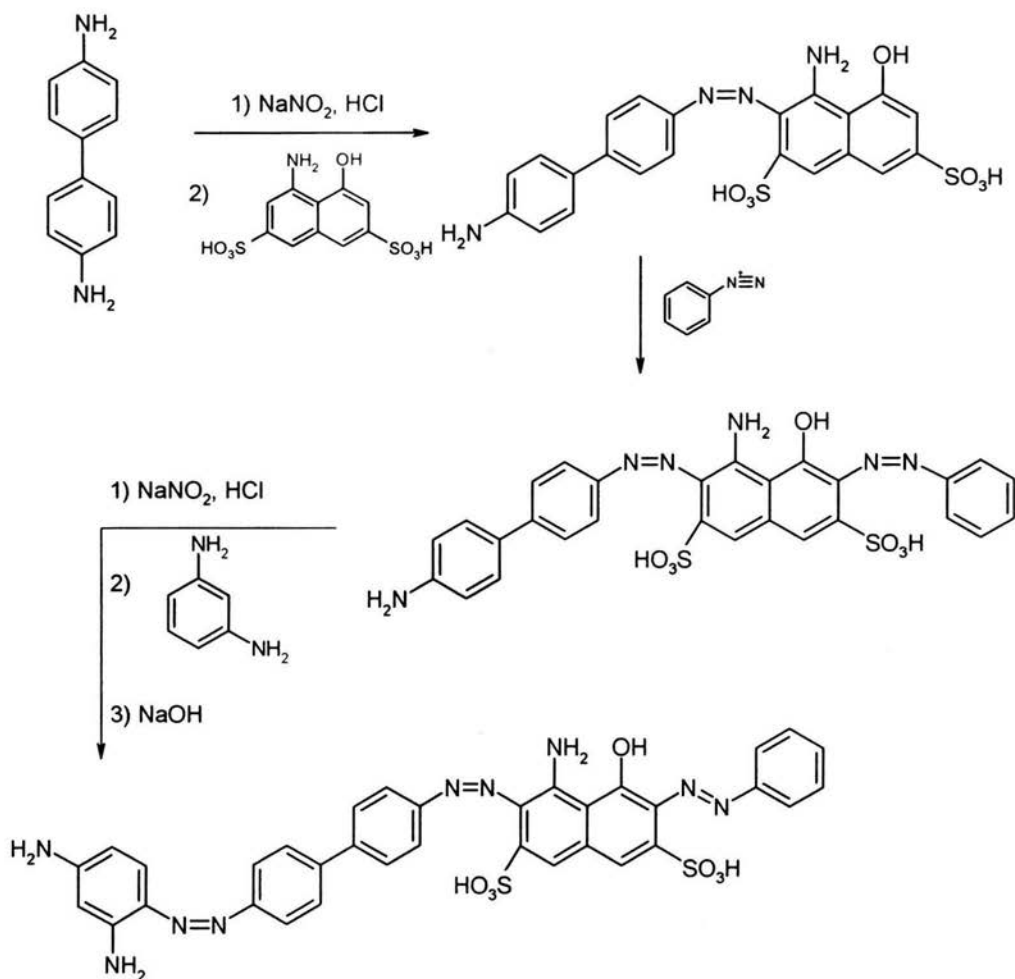


Fig. 6.15. Síntesis de Negro directo 38 un colorante triazo

El anillo aromático no necesariamente debe ser un benceno o sus derivados (naftaleno, antraceno, etc.) sino que es posible emplear anillos heterocíclicos tales como el tiofeno; de unos años a la fecha, se han preparado colorantes azóicos en los cuales el sistema aromático es un anillo heterocíclico, en 1997 Hallas y Towns¹⁹ sintetizaron una serie de colorantes azóicos con anillos de tiofeno.

Partieron de una serie de 2-amino-3-sustituidos-5-nitrotiofenos sobre los cuales se llevan a cabo reacciones de diazoación para copularse con alguna otra molécula. Un ejemplo se muestra en la figura 6.16.

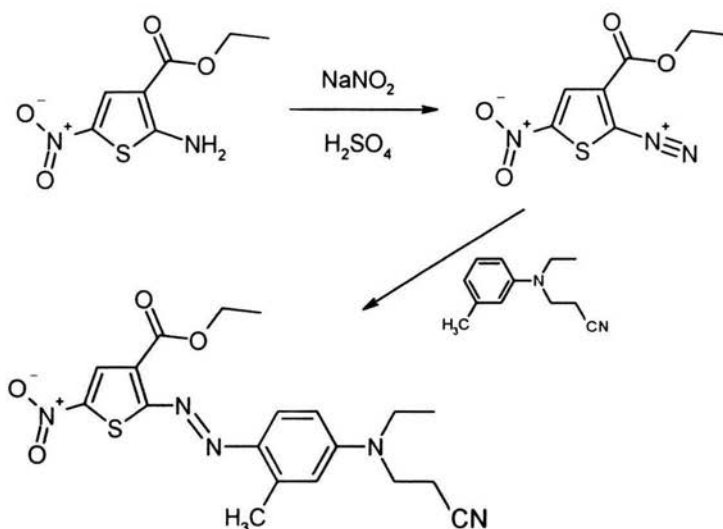


Fig. 6.16. Síntesis de colorantes azo a partir de aminotiofenos sustituidos.

Durante esta síntesis, observaron que si el sustituyente en 3 es una amida no sustituida, se lleva a cabo el acoplamiento intramolecular entre la amida y el grupo azo según se observa en la figura 6.17. La mayoría de estos colorantes ofrecen tonalidades verdes y azules.

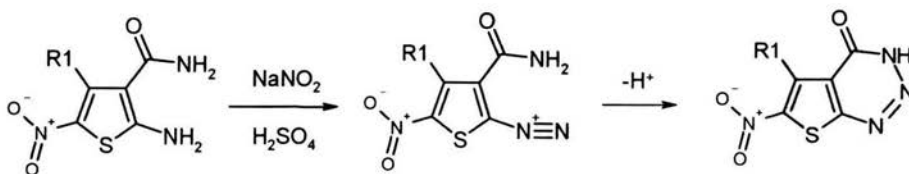


Fig. 6.17. Acoplamiento intramolecular de la sal de diazonio.

6.2.2. Síntesis de colorantes de antraquinona.

Los colorantes de antraquinona, como se había mencionado, constituyen la segunda clase más importante de colorantes a nivel mundial. La antraquinona es un derivado del antraceno el cual se obtiene principalmente por dos métodos: el primero de ellos es un proceso de oxidación del antraceno con aire (Sec. 6.1.8) y el segundo la condensación de ciertos derivados del benceno con anhídrido ftálico (Sec. 6.1.7).

La antraquinona es mucho menos reactiva que el benceno y el naftaleno, la halogenación directa de la misma no ocurre y la nitración da mezclas de isómeros no aceptables; la sulfonación de la antraquinona proporciona resultados más satisfactorios y es la reacción más importante de la misma lo cual se debe a que el grupo ácido sulfónico resultante puede convertirse en otros grupos funcionales tales como los hidroxilos a través de una fusión alcalina o aminas por reacción con amoníaco.

La sulfonación de antraquinona con óleum al 20% a 120°C permite obtener el ácido 2-antraquinonsulfónico pero si la reacción es catalizada (generalmente con sales de mercurio) se obtiene el isómero en la posición 1, es decir, el ácido 1-antraquinonsulfónico (Fig. 6.18); una reacción de sulfonación posterior proporciona los ácidos 2,6 y 2,7 antraquinon-disulfónicos. La sustitución a la amina correspondiente se verifica haciendo reaccionar la sal de potasio de estos ácidos con un exceso de amoníaco acuoso al 30% a 175°C bajo presión (Fig. 6.20). Otra ruta de obtención de derivados aminados es la sustitución de la cloroantraquinona con amoníaco a 200-250°C. En la química de los colorantes es muy común encontrar la presencia de grupos amino dentro de la molécula; estos grupos amino pueden emplearse en una diazoación para formar colorantes azo-antraquinona o bien, permitir la unión de otras moléculas aromáticas.

La fusión alcalina de los grupos sulfonatos permite la obtención de hidroxilos. Esta fusión alcalina, permite la inserción de más de un grupo hidroxilos dentro de la estructura de la antraquinona. Otra opción para obtener la 1-aminoantraquinona consiste en una nitración con mezcla ácida y su posterior reducción.

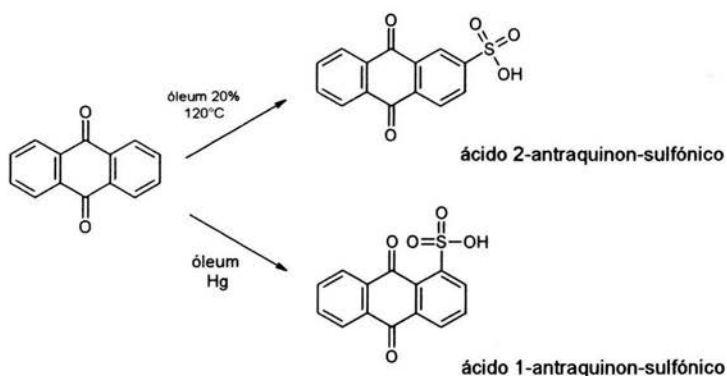


Fig. 6.18. Sulfonación de antraquinona.

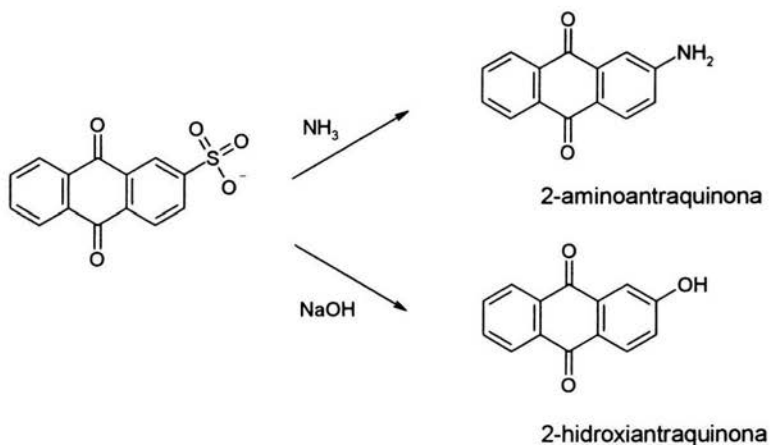


Fig. 6.19. Síntesis de amino e hidroxiantraquinona.

Los colorantes de antraquinona se encuentran ampliamente difundidos y sus estructuras, en términos generales, son más complejas que en los colorantes azóicos. Las reacciones que dan origen a estos colorantes son, en efecto, más complejas que la diazoación y dan lugar a una serie de categorías en las que se pueden clasificar los colorantes derivados de la antraquinona (como se vio en el capítulo anterior). Por ello, resulta más sencillo abordar la síntesis de estos colorantes partiendo de su materia prima y no de su estructura final, lo que da origen a dos grandes grupos: colorantes derivados de 1-aminoantraquinona y los derivados de hidroxiantraquinonas.

a) Colorantes derivados de 1-aminoantraquinona.

Como se había mencionado, el grupo amino puede formar aminas superiores (secundarias o terciarias) permitiendo la unión de otras moléculas o bien, puede transformarse en una sal de diazonio y acoplarse. Ambas reacciones son igualmente importantes. En el caso de la formación de aminas superiores, la 1-aminoantraquinona permite la obtención de colorantes tales como el negro de tina 25 cuya síntesis¹⁶ se muestra en la figura 6.20. Este colorante es de color gris parduzco y generalmente se emplea para la tinción de fibras naturales como la lana y el algodón. Existen colorantes de estructura mas compleja, tales como el verde de tina 1 (Fig. 6.21.).

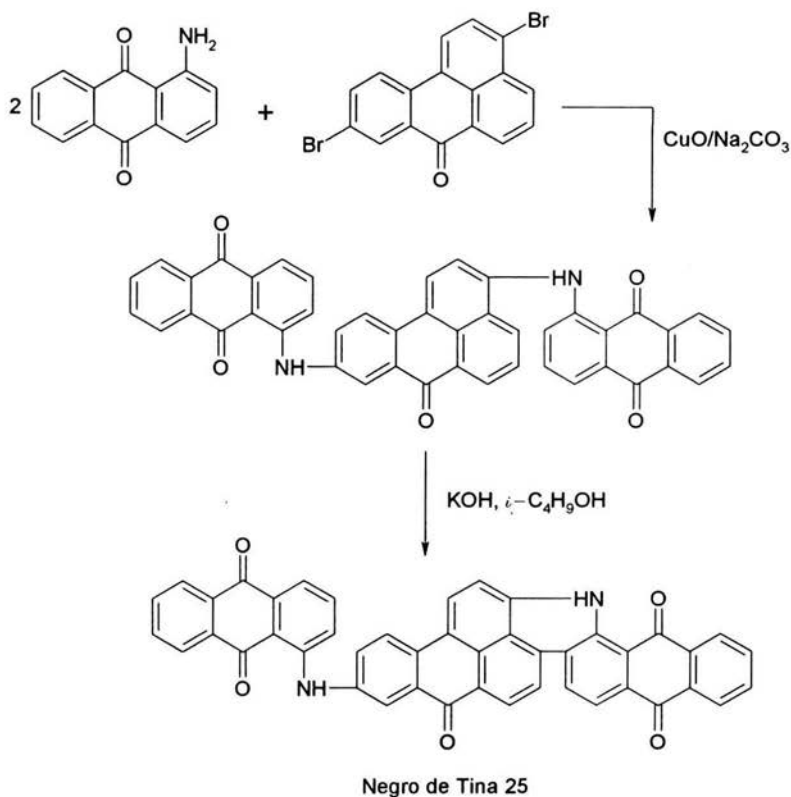


Fig. 6.20. Síntesis de negro de tina 25.

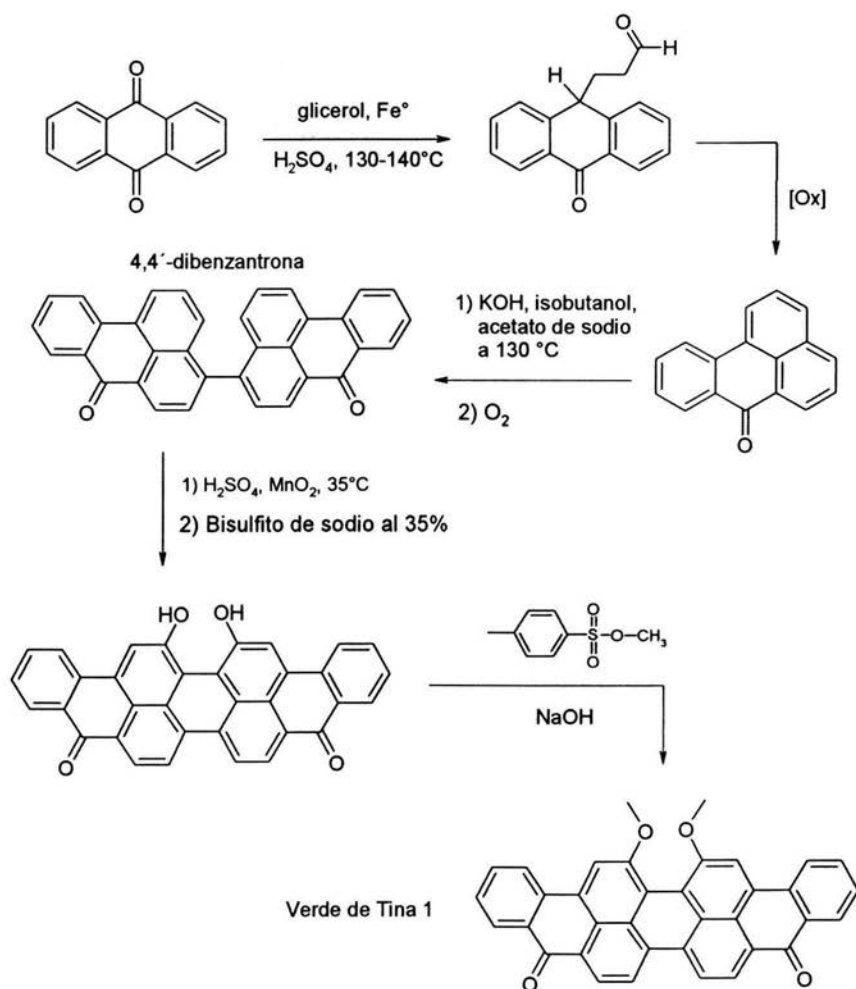


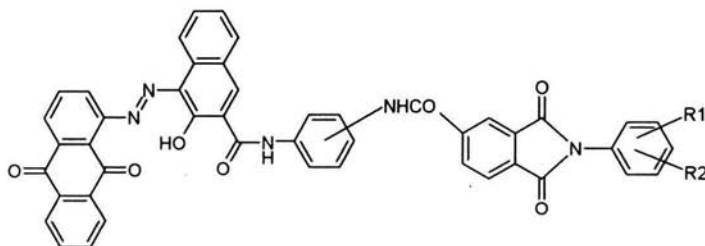
Fig. 6.21. Síntesis de Verde de tina 1.

La mayoría de estas reacciones son elementales y su mecanismo consiste en sustituciones o adiciones nucleofílicas aromáticas aunque existen otras mucho más complejas, por ejemplo, en la síntesis del Negro de tina 25 se aprecia una sustitución nucleofílica de los bromos de la 3,9,-dibromobenzantrona por el grupo amino de la 1-aminoantraquinona; sin embargo, esta reacción no es una SNA clásica, sino que se da a través de un mecanismo mucho más complejo que involucra reacciones por radicales libres. Otras reacciones implican la oxidación con oxígeno u

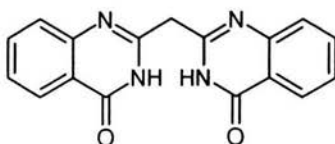
algún otro agente oxidante. El otro camino que el grupo amino puede seguir es la diazoación del mismo y su posterior acoplamiento para dar lugar a los colorantes denominados azo-antraquinona. Algunos autores optan por englobar este tipo de moléculas dentro del grupo de los colorantes azóicos, pero otros prefieren incluirlos como derivados de la antraquinona.

De hecho, no hay razón para diferenciar entre uno u otro pues el colorante se puede observar tanto como un colorante azóico como uno de antraquinona por lo que no es tan relevante nombrarlos de una u otra forma.

Estos colorantes proporcionan tonalidades principalmente rojas y amarillas. La ruta de síntesis consiste en la diazoación del derivado aminado de la antraquinona (cuyo mecanismo es idéntico a las aminas bencénicas) empleando mezcla ácida de nitrito de sodio y ácido clorhídrico o sulfúrico para su posterior acoplamiento. La sal de diazonio resultante se acopla con ciertos naftoles¹ para obtener colorantes cuyas características los hacen idóneos para emplearse en plásticos, por ejemplo la siguiente estructura:



Es posible el acoplamiento de esta sal de diazonio con otros sistemas aromáticos, tales como las bis-metanoquinazolinas cuya estructura es la siguiente:



Otra molécula cuyo uso es frecuente es el ácido barbitúrico y sus derivados, la figura 6.22. muestra un pigmento amarillo resultante que se forma por la copulación de la sal de diazonio de la 1-aminoantraquinona con ácido barbitúrico. Existen muchas otras moléculas con las cuales es posible copular la sal de diazonio, sin embargo, estas son las más representativas.

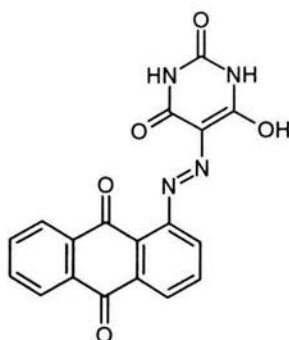
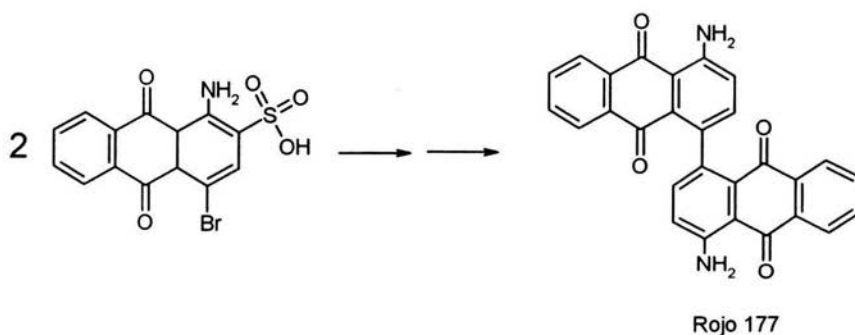


Fig. 6.22. Colorante azo-antraquinona derivado del ácido barbitúrico.

Finalmente, existen otros derivados aminados que permiten la obtención de estructuras tales como el rojo 177:



b) Colorantes derivados de hidroxiantraquinonas.

Este grupo de colorantes engloba diferentes derivados, principalmente sales metálicas, complejos con metales y ácidos sulfónicos. En el caso de los complejos metálicos, se emplean 1,2-dihidroxiantraquinonas comúnmente llamadas alizarinas, 1,4-dihidroxiantraquinonas (quinizarinas) y 1,2,4-trihidroxiantraquinonas (purpurinas) (Fig. 6.23), de las cuales las alizarinas son las más importantes¹. Los derivados hidroxilados de la antraquinona comúnmente se

preparan a partir de los ácidos sulfónicos correspondientes siguiendo la ruta de la fusión alcalina que se había comentado con anterioridad.

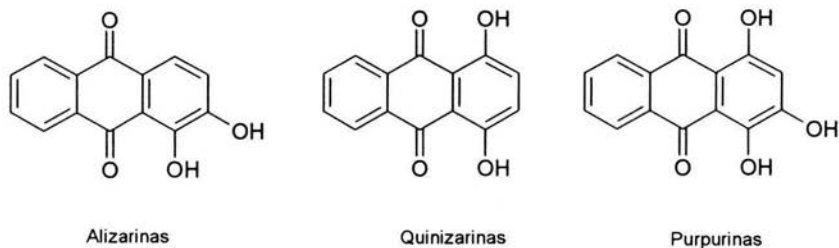
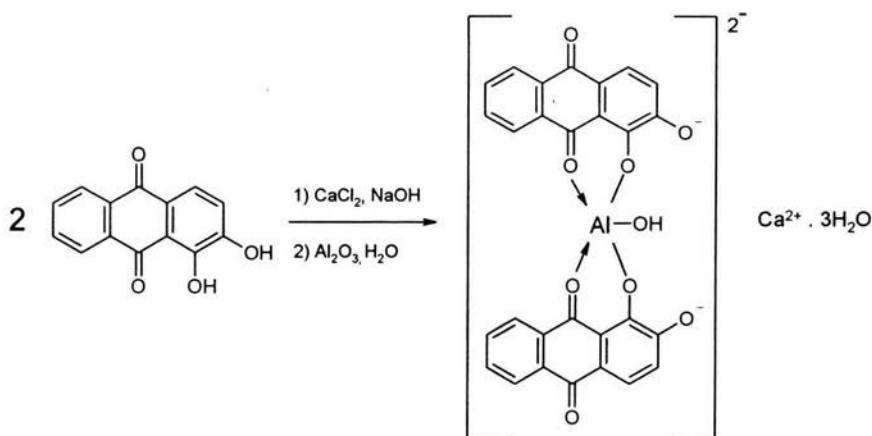


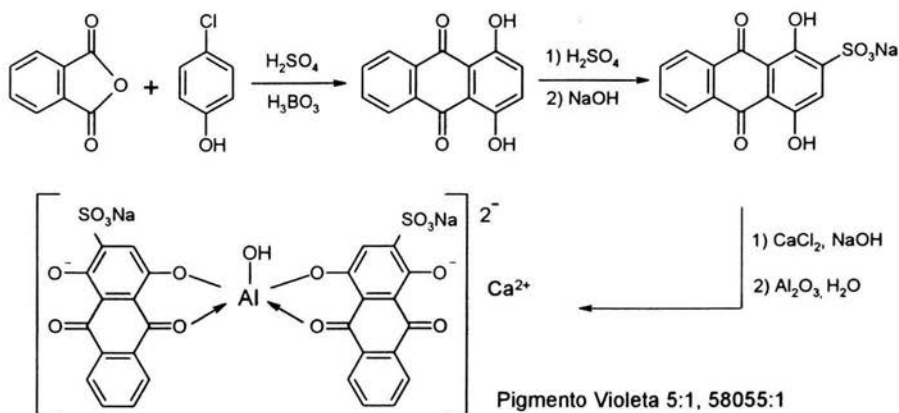
Fig. 6.23. Materias primas para la síntesis de colorantes de hidroxiantraquinona.

Un ejemplo típico de este tipo de colorantes organometálicos, es un pigmento rojo denominado comercialmente como Pigmento Rojo 83:1, 58000:1. Este pigmento, se prepara por la reacción de la alizarina con una disolución de cloruro de calcio en medio básico, lo que origina un complejo de calcio, este complejo de calcio se somete a un tratamiento con óxido de aluminio hidratado para precipitar el compuesto como un complejo de aluminio:



Pigmento Rojo 83:1, 58000:1

En cuanto a los colorantes que contienen al grupo sulfonato, se encuentra al Pigmento Violeta 5:1, 58055:1 cuya estructura base es la sal de sodio del ácido quinizarin-3-sulfónico cuyo complejo metálico con aluminio forma el pigmento violeta antes mencionado. Este colorante emplea como materias primas anhídrido ftálico y p-clorofenol según muestra la siguiente ruta sintética:



c) Colorantes heterocíclicos derivados de la antraquinona.

Existen otros colorantes derivados de la antraquinona cuyas estructuras consisten en anillos aromáticos heterocíclicos tales como las idantronas, las flavonas, derivados de la pirimidina entre otros que son igualmente importantes en la industria de los colorantes.

Los colorantes heterocíclicos derivados de la antraquinona se basan en la 1,9-antrapirimidina, la cual se sintetiza a partir de la 1-aminoantraquinona (Fig. 6.24). Uno de los colorantes más importantes de esta clase es el amarillo de tina 20 (Fig. 6.25).

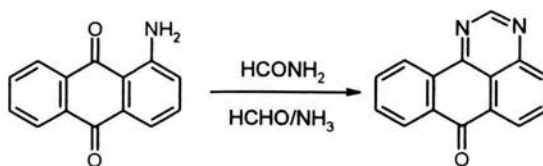
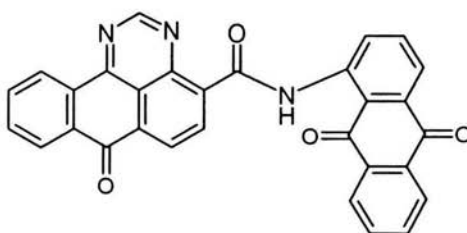


Fig. 6.24. Síntesis de 1,9-antrapirimidina.



Amarillo de tina 20

Fig. 6.25. Amarillo de Tina 20: colorante heterocíclico derivado de la antraquinona.

La idantrona, es un derivado de la 2-aminoantraquinona cuya ruta de síntesis implica una dimerización oxidativa en presencia de una base como el hidróxido de potasio (o de sodio) a una temperatura de 220-225°C y sigue el mecanismo ilustrado en la figura 6.26.

Evidentemente, la síntesis de la idantrona consiste en una serie de adiciones nucleofílicas seguidas de una reacción de óxido-reducción; por lo tanto, este mecanismo refuerza lo dicho anteriormente en relación a la relativa sencillez de estas síntesis de moléculas más complejas. Por ejemplo, la 3,3'-dicloroidantrona es conocida comercialmente como Pigmento Azul 64, 69825.

Es importante mencionar que los colorantes de idantrona permiten la obtención de tonalidades azules a diferencia de los otros derivados de antraquinona que se limitaban a tonos rojos y amarillos; esto se debe a que el sistema aromático se extiende por efecto de los puentes de hidrógeno presentes entre el hidrógeno unido al átomo nitrógeno y el oxígeno del grupo carbonilo adyacente a él.

El efecto neto de esta extensión del sistema aromático es un mayor aumento de la absorción de la luz.

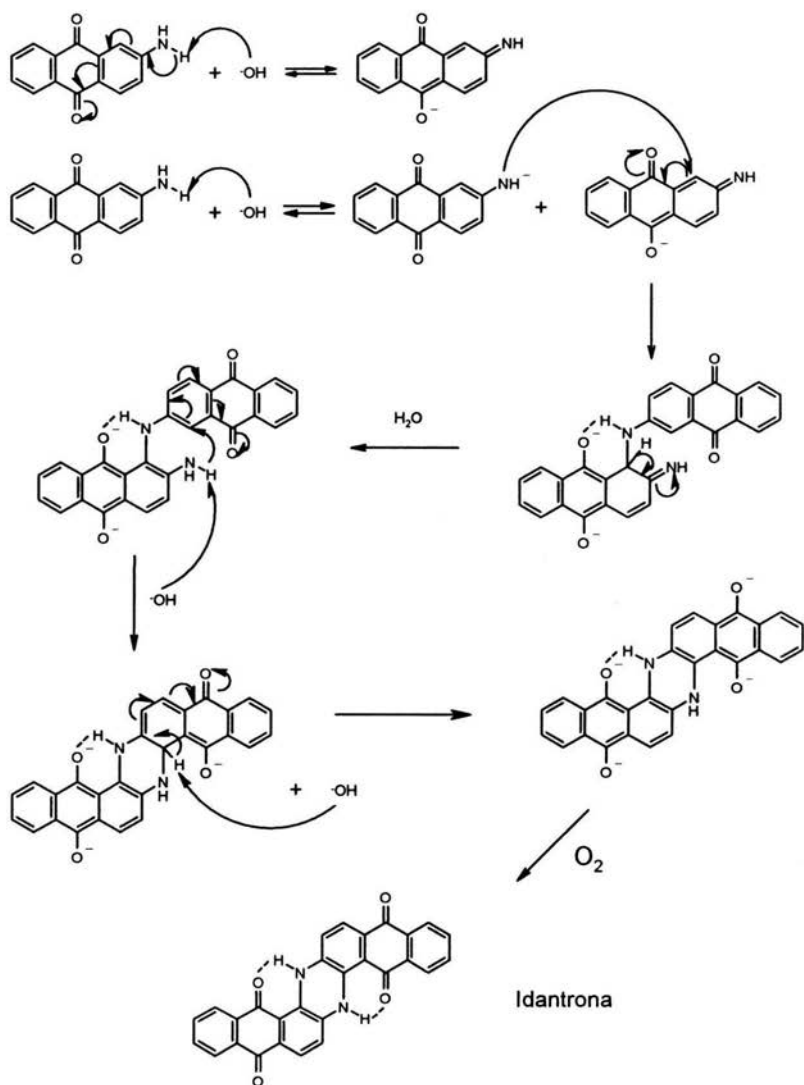


Fig. 6.26. Mecanismo para la síntesis de idantrona.

Una estructura muy similar a la idantrona es la flavantrona, en donde los nitrógenos han sufrido una oxidación formando un doble enlace C-N y su síntesis se lleva a cabo partiendo de 1-cloro-2-aminoantraquinona con anhídrido ftálico, una oxidación con polvo de cobre y finalmente un tratamiento con sosa (o potasa). La flavantrona se sintetiza a través del mecanismo mostrado en la figura 6.27¹.

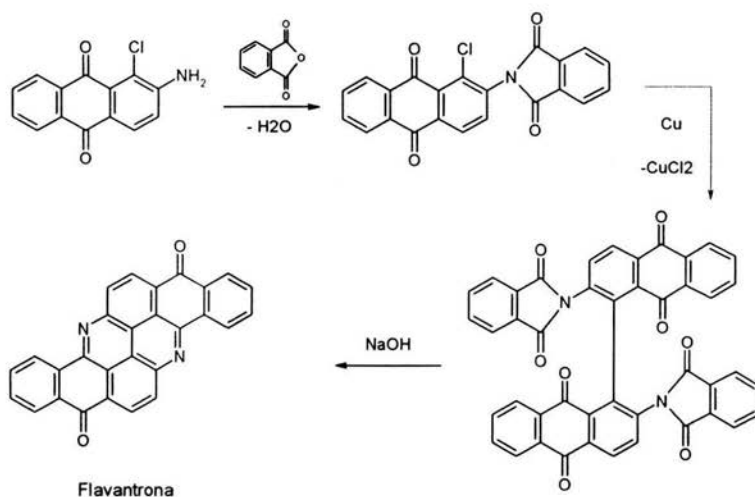
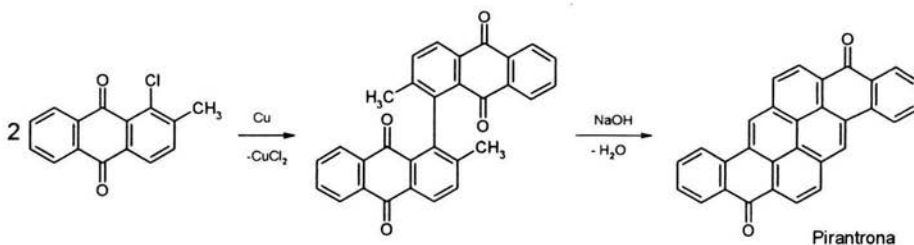


Fig. 6.27. Mecanismo para la síntesis de flavantrona.

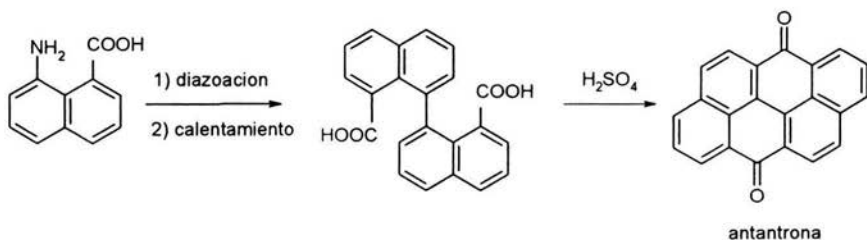
Esta flavantrona se reporta en el Colour Index como el Pigmento amarillo 24.70600. Existen otras rutas de síntesis, por ejemplo a partir de 2-aminoantraquinona empleando dicloruro de antimonio seguida de una oxidación y fusión alcalina pero la mostrada es la mas usual.

Otro derivado de la antraquinona de gran importancia dentro del contexto de los colorantes son las pirantrona, en las cuales los átomos de nitrógeno son remplazados por grupos CH y se obtienen a partir de 1-cloro-2-metil-antraquinona según se muestra a continuación:



Estas moléculas proporcionan colores de la gama de los naranjas, justamente la pirantrona es el Pigmento Naranja 40 59700.

Las antantronas son sistemas poliaromáticos derivados de la antraquinona; su síntesis se lleva a cabo empleando como materias primas el ácido 1-aminonaftalen-8-carboxílico:



Ejemplos de colorantes basados en la antantrona es el derivado halogenado 4,10-dibromoantantrona conocido comercialmente como Pigmento rojo 168, 59300.

6.2.3. Síntesis de colorantes policíclicos.

Los miembros mas importantes de esta familia de colorantes son las cianinas seguidos de las quinacridonas. Es importante notar que algunos autores optan por incluir a los colorantes de antraquinona en el grupo de los policíclicos; en efecto, estos derivados de antraquinona son estructuras policíclicas pero su importancia comercial es tan grande que merecen se hable de ellos en forma individual.

La estructura base de las cianinas consiste en una porfirina complejada con un metal de transición; uno de los grupos de cianinas más importantes son las ftalocianinas, las materias primas mas comunes para la síntesis de estos compuestos son el anhídrido ftálico (producido por oxidación del orto-xileno) y el ftalonitrilo (1,2-dicianobenceno). El colorante final de las ftalocianinas, como se habia mencionado, es un complejo metálico normalmente con un núcleo de cobre y como complejante una tetraazatetrabenzoporfirina estabilizada por resonancia según se muestra en la Fig. 6.28.

Existe una gran cantidad de ftalocianinas que eventualmente son empleadas como colorantes; sin embargo, el Azul de ftalocianina y el Verde de Ftalocianina son quizás los más importantes desde el

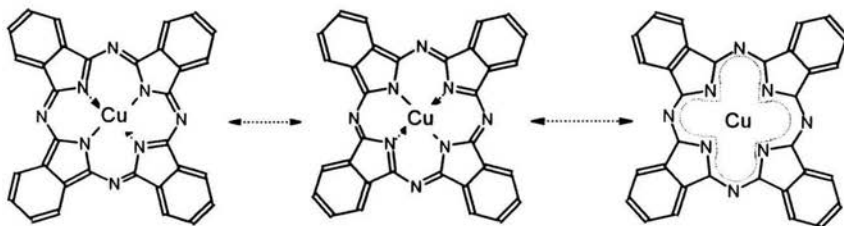


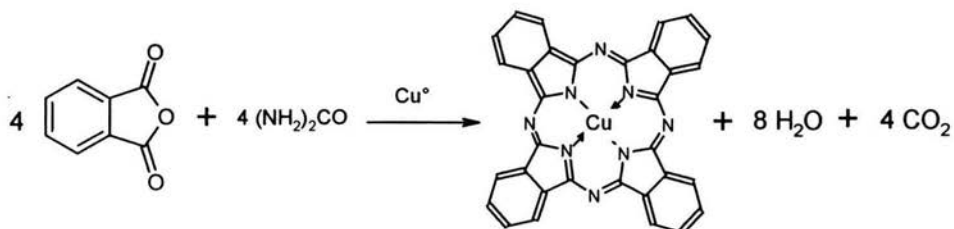
Fig. 6.28. Ftalocianina de cobre (azul de ftalocianina) y su estabilización por resonancia.

punto de vista comercial. Como se ha mencionado, son dos los métodos más importantes para la producción de ftalocianinas.

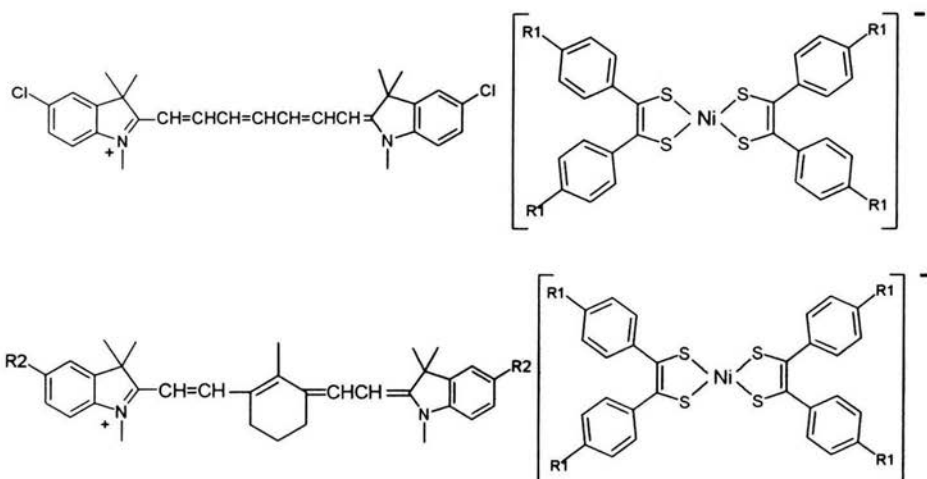
El primero de ellos es empleando ftalonitrilo; el ftalonitrilo se trata con amoniac para producir mono y diiminoftalimida la cual se hace reaccionar con una sal de cobre para dar la ftalocianina de cobre:



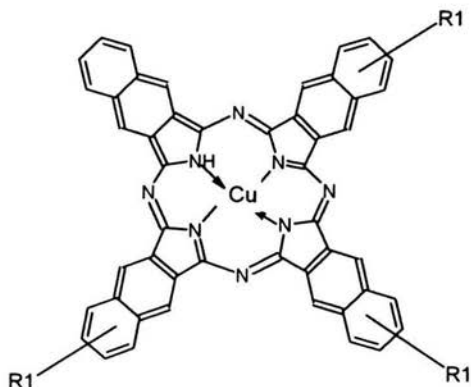
El otro método de obtención es empleando anhídrido ftálico a través de la siguiente reacción:



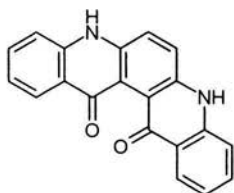
Se han reportado otro tipo de cianinas que poseen propiedades de tinción lo que permite su utilización en áreas de vanguardia, usos de los que se hablará en capítulos posteriores. En 1998, fueron reportadas las síntesis correspondientes a la obtención de complejos metálicos de indocarbocianinas²⁰ los cuales son compuestos iónicos cuyas estructuras tipo son las siguientes:



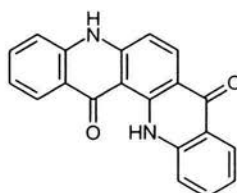
Es importante mencionar que muchos de los complejos metálicos de las cianinas son pigmentos, es decir, totalmente insolubles en agua y todos ellos poseen como sistema aromático un anillo bencénico. Sin embargo, en fechas recientes se ha logrado extender el sistema aromático de las cianinas empleando para ello derivados del naftaleno; en otras palabras se han sintetizado naftalocianinas. En 2001 se reportaron las síntesis de naftalocianinas simétricas y asimétricas²¹, La forma general de estas naftalocianinas es la siguiente:



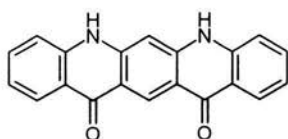
Por su parte, las quinacridonas son sistemas aromáticos cuya estructura base es la dioxotetrahydroquinolinoacridina consistente en un anillo bencénico central fusionado con dos anillos periféricos de 4-piridonas que pueden estar en forma lineal o angular:



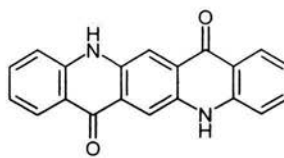
Forma angular (cis)



Forma angular (trans)

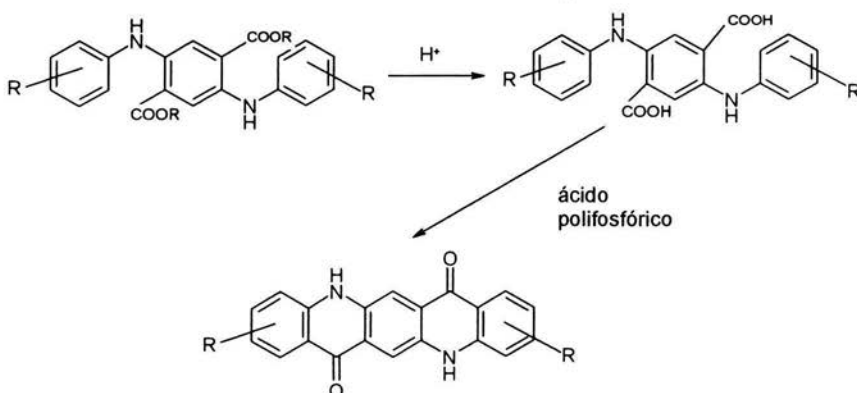


Forma lineal (cis)



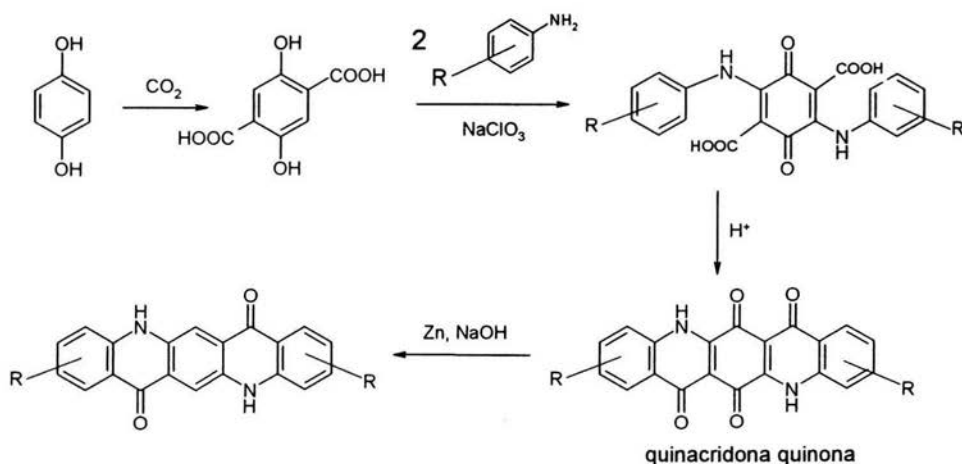
Forma lineal (trans)

Existen muchas formas de sintetizar quinacridonas, algunas rutas de síntesis implican la ciclación térmica de dialquilésteres pero tienen la desventaja de requerir temperaturas de 250°C y una posterior oxidación. Otra ruta de síntesis es la ciclación en medio ácido de diésteres alquílicos del ácido 2,5-diarilaminotereftálico:



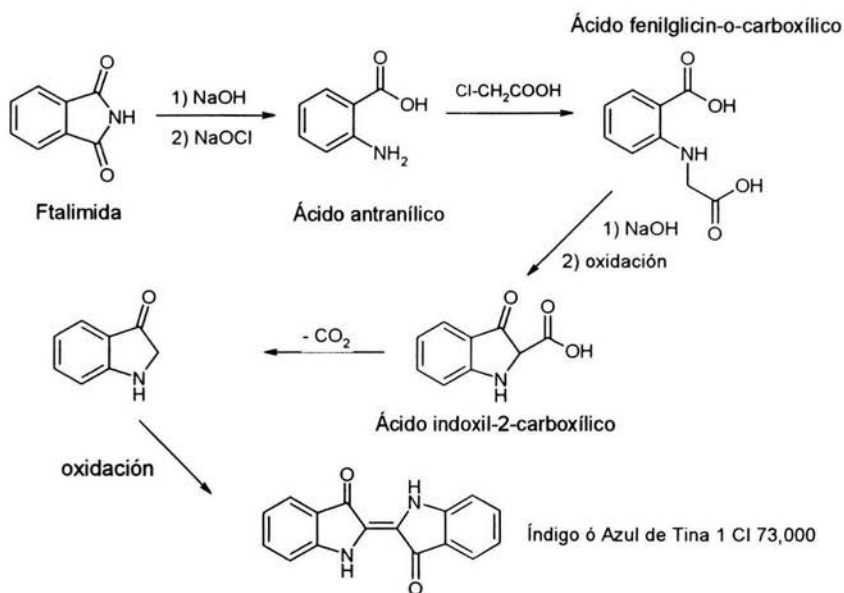
Esta misma quinacrodina puede obtenerse por reacción del ácido 2,5-dibromotereftálico en presencia de 4 moles de alguna anilina seguida de una condensación en medio ácido. En realidad, la reacción entre el dihalogenuro de arilo y la anilina genera un ácido idéntico al producto de la hidrólisis del éster de la ruta anterior.

Un tercer proceso de síntesis es empleando hidroquinona que en presencia de dióxido de carbono forma el ácido hidroquinon-2,5-dicarboxílico, el cual se hace reaccionar con dos moles de anilina en presencia de clorato de sodio ciclándose en medio ácido dando como producto una quinacridona quinona que se reduce para obtener la quinacridona:



6.2.4. Síntesis de colorantes indigoides.

Los colorantes indigoides son derivados del índigo y el más importante de todos ellos es, justamente, el colorante azul llamado índigo. Durante mucho tiempo, el índigo se obtuvo por extracción de la planta añil (*indigofera tinctoria*) y no fue hasta 1897 que la compañía alemana Badische Anilin – und Soda Fabrik¹⁶ desarrolló un proceso rentable para la obtención de índigo partiendo de ftalimida según se muestra a continuación:



Es importante mencionar que esta molécula de índigo comúnmente se representa en la forma *cis* pero en el estado sólido hay evidencia que demuestra una alta proporción de la forma *trans* (que es la representada en el esquema). En 1901, Meister, Lucius y Brüning introdujeron el proceso de la sodamida que es mucho más económico debido a la materia prima (anilina) y que hoy en día está en uso en algunas partes del mundo. Esta ruta de síntesis se muestra en la figura 6.29.

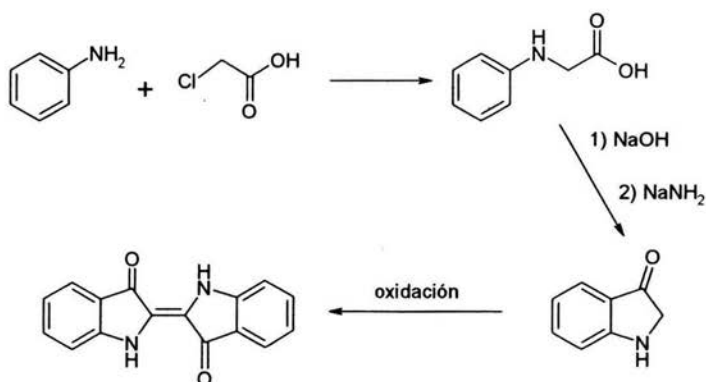
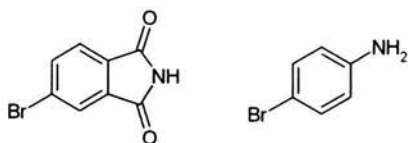


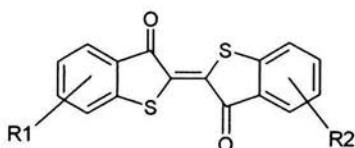
Fig. 6.29. Síntesis de índigo a partir de anilina.

El índigo es un colorante muy interesante en el ámbito histórico; antiguamente, el derivado bromado 6,6' denominado púrpura de Tiro se extraía del molusco *Murex* lo que lo hacía muy caro. Hoy en día, se sintetiza a escala industrial y es relativamente barato. La materia prima para la síntesis del púrpura de Tiro es la siguiente ftalimida o la p-bromoanilina según sea la síntesis elegida:

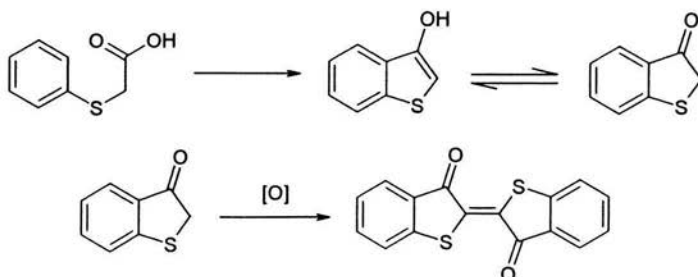


El índigo posee la desventaja de ser inestable a la luz, en consecuencia, las fibras teñidas con este colorante tienden a decolorarse con el paso del tiempo; sin embargo, la industria textil ha sabido aprovechar este defecto e impuso fibras "descoloridas" dentro del mundo de la moda. Finalmente, la producción de índigo se mantiene relativamente constante.

Un colorante análogo al índigo es el tioíndigo, en el cual el átomo de nitrógeno del índigo ha sido sustituido por uno de azufre. Los colorantes de tioíndigos poseen la siguiente estructura general en la cual predomina el isómero *trans*:

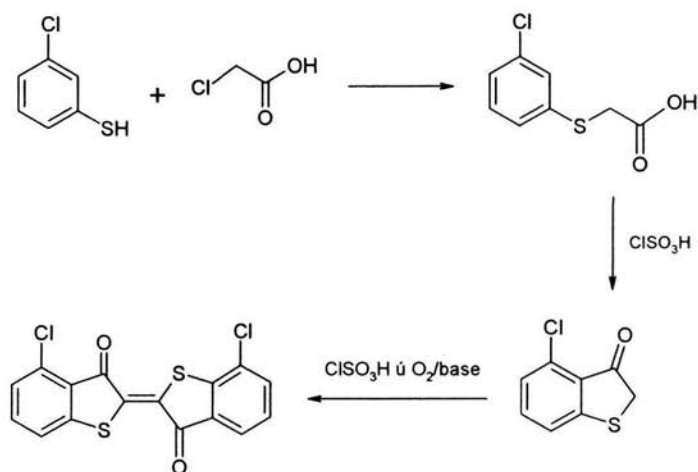


Existen varias maneras para la obtención del tioíndigo, una de ellas parte de ácidos feniltioglicólicos sustituidos a través de una reacción de acilación de Friedel-Crafts intramolecular:



El tioíndigo no sustituido se comercializa como Colorante de Tina Rojo 41, 73,300. Este tioíndigo y los compuestos 4,7-diclorados y 6-cloro-4-metil tioíndigos son los más importantes de esta clase de compuestos, el primero es color violeta y el segundo azul.

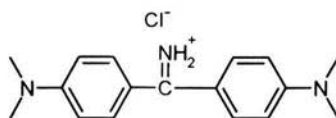
La otra forma de sintetizar el tioíndigo, particularmente los derivados clorados, es a partir de la sal de diazonio de la amina clorada que permite la obtención de un tiofenol sustituido lo cual se logra por diversos métodos. La formación del tioíndigo es análoga a la obtención de índigo a partir de anilina:



6.2.5. Síntesis de colorantes de difenil y trifenilmetano.

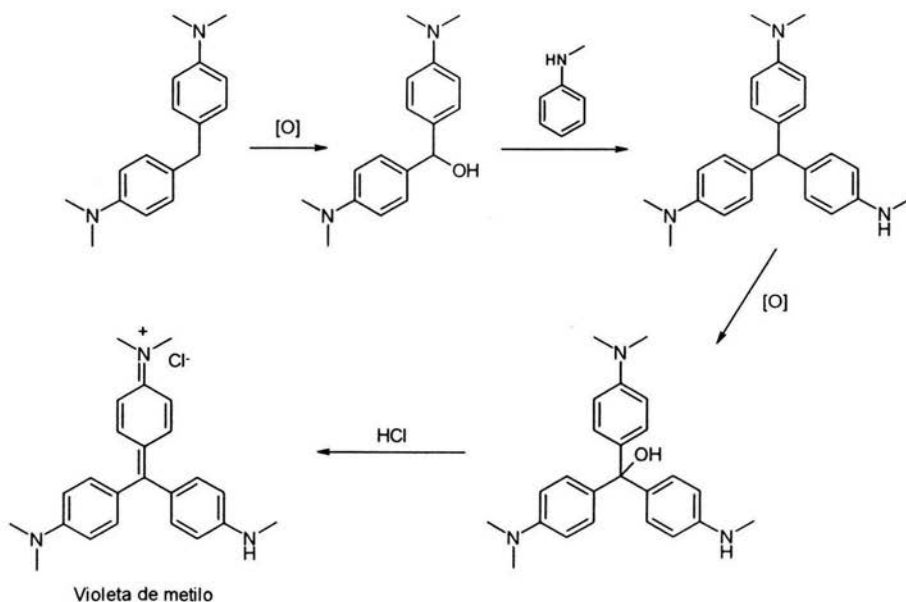
Los colorantes de difenil y trifenil metano poseen una estructura base de dos o tres anillos respectivamente unidos a un mismo átomo de carbono. Estos anillos generalmente están sustituidos. Poseen colores brillantes y la gran mayoría son sensibles a la luz por lo que su uso es limitado (en aplicaciones que no estén expuestas a la luz solar como la fabricación de papel coloreado). Los miembros más importantes de esta clase de compuestos son el Violeta de metilo y el Verde de malaquita. Existen tanto en forma ácida como en forma básica, y algunas veces necesitan de mordentes para fijarse adecuadamente sobre el sustrato.

Los colorantes de trifenilmetano son mucho más numerosos que los de difenilmetano; de hecho, solo existen dos de difenilmetano, siendo el más importante el amarillo básico 2 cuya estructura se da a continuación:

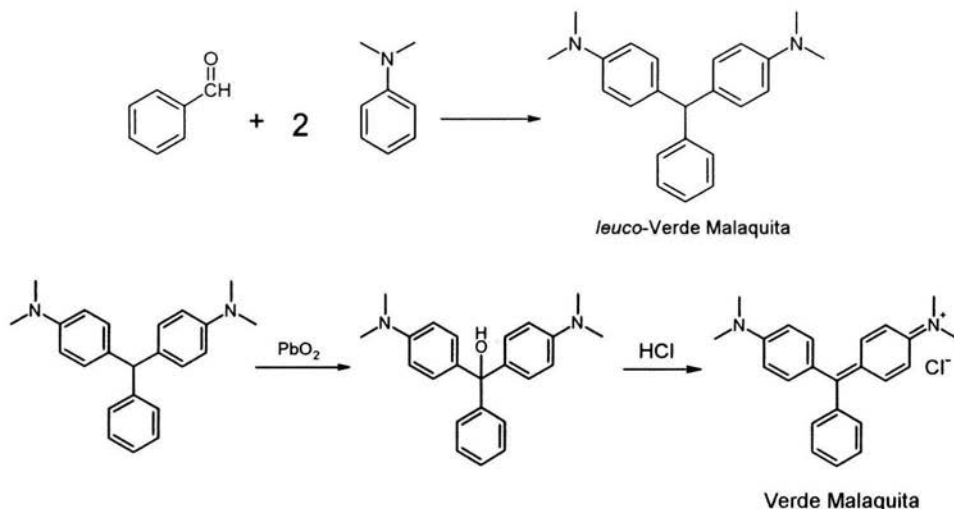


amarillo básico 2

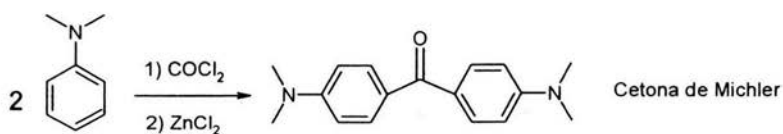
La diferenciación entre ácido y básico radica en los grupos funcionales presentes en la molécula; aquellos que poseen grupos ácidos (aun en forma de sal) se consideran colorantes de carácter ácido mientras que aquellos que contengan grupos básicos como las aminas (aun como sales de amonio) se denominan colorantes de carácter básico. La mayoría de estos colorantes son de carácter básico. Como ya se comentó, el Violeta de Metilo y el Verde de Malaquita son los miembros más importantes de esta familia. La síntesis del Violeta de Metilo se lleva a cabo por oxidación de N,N-dimetilanilina con sulfato de cobre y aunque aun existe duda sobre la reacción se considera que se forma de la siguiente manera:



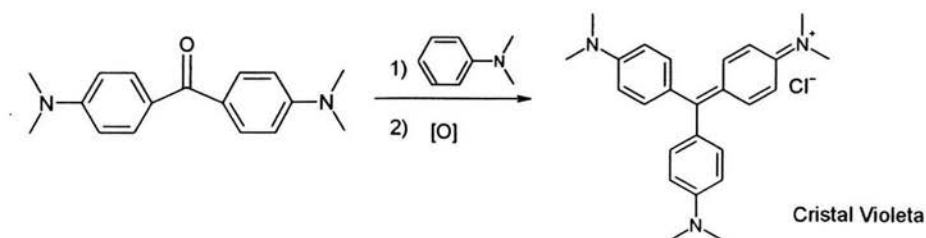
El verde malaquita es el segundo colorante más importante, su síntesis se lleva a cabo por condensación de benzaldehído con N,N-dimetilanilina en presencia de HCl, generando la forma reducida incolora *leuco* la cual, con PbO₂ y HCl generan la forma oxidada Verde Malaquita:



En la síntesis de colorantes de trifenilmetano, existe un intermediario denominado cetona de Michler, la cual es muy importante ya que permite copularse con una serie de compuestos dando lugar a diversos colorantes. La cetona de Michler se obtiene de la siguiente manera:



Por ejemplo, el Cristal Violeta se obtiene por copulación de esta cetona con otra molécula de N,N-dimetilanilina seguida de su respectiva oxidación:



6.2.6 Síntesis de diversos colorantes.

Los cinco grupos anteriores de colorantes para los cuales fueron ilustradas su síntesis y en algunos casos el correspondiente mecanismo de reacción, son los grupos más importantes de los mismos; sin embargo, queda una lista extensa de colorantes que no poseen la misma importancia que los anteriores ya sea por que sus aplicaciones son limitadas o son específicas. Dentro de esta lista encontramos colorantes acínicos, de bencidina, dicetopirroles, dioxasinas, entre otros mas. Tales colorantes no se abordarán por razones obvias; sin embargo, cabe mencionar que todos ellos se sintetizan en cantidades considerables y se comercializan pero no alcanzan las magnitudes de los colorantes azóicos o de antraquinona que son los principales en la producción de colorantes.

VII. Aplicaciones.

Los colorantes, naturales y sintéticos, poseen diversas áreas de aplicación, que dependen de sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, no es posible asignar a todo un grupo de colorantes una aplicación en especial, es decir, es imposible aseverar que los colorantes azóicos por dar un ejemplo, se emplean exclusivamente para teñir fibras naturales dado que poseen diferentes aplicaciones.

Por esta razón, el uso o los usos dados a los colorantes se definen no en función de su estructura química sino específicamente por su aplicación. Durante milenios, los colorantes han sido empleados por las sociedades humanas para diversos fines, inicialmente en las pinturas rupestres, como cosméticos y poco después en la tinción de fibras naturales; estos son los usos mas antiguos que se le han dado a los colorantes. Con el paso del tiempo, estos usos se han mantenido y las mismas necesidades inherentes al desarrollo de las civilizaciones han orientado a los colorantes hacia otras áreas de aplicación en las que hasta hace poco no se empleaban.

Así pues, los usos tradicionales, que se han mantenido con el paso del tiempo, son la tinción de fibras tanto naturales como sintéticas, la fabricación de cosméticos, pinturas, entre otros más. Durante el siglo XX, los colorantes emigraron de estas aplicaciones tradicionales hacia usos de vanguardia que comprenden desde componentes electrónicos avanzados hasta terapias contra el cáncer e impresiones láser y fotocopiados. La investigación sobre nuevos colorantes o nuevas aplicaciones de los ya existentes es muy activa, se mejoran, modifican o se sustituyen por diversas causas, para mejorar propiedades, costos, toxicidad, etc. Sin embargo, hoy en día la mayor parte de ellos se destina a la tinción de telas y fibras.

El dar un tratado sobre el uso de los colorantes y sus métodos de aplicación no es el objetivo central de este capítulo. En éste, se presenta un resumen de los principales usos tradicionales y de vanguardia que los colorantes poseen, para tomar conciencia de la importancia y el impacto que los colorantes tienen en las sociedades modernas.

Definir si un colorante es apto para cierta aplicación no es sencillo, la sola estructura química muchas veces no constituye evidencia suficiente para llegar a una conclusión. Se tienen que realizar una serie de estudios

sobre las propiedades físicas y químicas del mismo (las cuales no serán detalladas). De antemano se clasifica al colorante como tinta o pigmento y a partir de ahí se realizan estas pruebas. Primeramente se tiene que comprobar que el colorante se una al sustrato (que puede ser una tela, papel, plástico, etc.) y le imparta color, de lo contrario, se deshecha de inmediato; si el colorante es apto para impartirle color al sustrato, se recomienda realizar las siguientes pruebas²² según el tipo de sustrato en que se use el colorante:

a) Propiedades colorimétricas.

Estas pruebas tienen el fin de demostrar si el colorante aporta una coloración uniforme, con la brillantez requerida y la gama de color que es posible obtener con el, lo cual depende en gran medida de la concentración del colorante.

b) Resistencia al lavado.

Evidentemente esto se aplica en el teñido de fibras en donde el colorante debe mantenerse inalterable a la acción de los jabones y detergentes más comunes, los cuales en la mayoría de los casos ofrecen medios básicos. Aun más, estos colorantes resistirán también el medio básico de la transpiración humana.

c) Inalterabilidad a la luz solar.

La mayoría de los colorantes están expuestos al sol, por ello, deben poseer la resistencia adecuada a la radiación ultravioleta proveniente de él para que el cambio en la coloración sea mínimo o bien, que necesite de un tiempo sumamente largo de exposición al sol para hacerse evidente.

d) Resistencia al mojado.

Esta propiedad está presente en casi todos los colorantes, en el caso de las telas el colorante unido a las fibras debe ser insoluble en agua para que ésta no lo arrastre. Esto es muy importante en los colorantes empleados en las impresiones en telas, las que deben ser totalmente impermeables para que el agua no los arrastre.

e) **Estabilidad térmica.**

Es de vital importancia en algunos procesos donde la temperatura de aplicación es muy alta, que los colorantes sean estables a esa temperatura, que no se descompongan, polimericen o se evaporen lo que evitaría la coloración del sustrato.

f) **Otras propiedades.**

Para obtener resultados satisfactorios en la tinción de un sustrato, es necesario conocer algunas otras propiedades, tales como el tamaño de las partículas del colorante, el grado de dispersión del mismo en el disolvente empleado, su solubilidad tanto en agua como en los disolventes orgánicos convencionales, resistencia a medios ácidos u oxidantes, si el color que impartan sea opaco o translúcido, brillante o mate, etc.

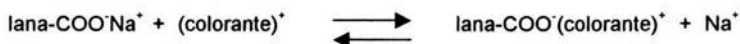
Los colorantes pueden unirse a los sustratos bajo cinco mecanismos: insolubilización del colorante, enlaces electrovalentes, covalente, puentes de hidrógeno o por formación de soluciones sólidas según sea el tipo de sustrato.

7.1. Teñido de fibras¹⁶

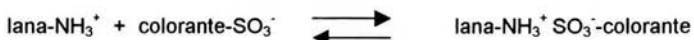
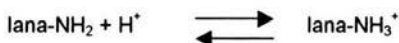
Las fibras, tanto naturales como sintéticas, se tiñen con ciertos colorantes para impartirles color y en algunas ocasiones se requieren mordentes u oxidaciones posteriores al teñido. La necesidad de impartir color a las ropas surge al momento de establecer las jerarquías de poder en las sociedades antiguas, donde el ropaje de reyes y sacerdotes de alto rango eran coloridas normalmente de azul o púrpura (por ejemplo, en el antiguo Egipto o en Roma) mientras que el pueblo vestía telas blancas o grises. Hoy en día, los colores de las telas están determinadas por la moda, y los especialistas en tinciones, generalmente emplean mezclas de colorantes (las cuales rara vez superan tres colorantes) en diferentes proporciones para obtener tonalidades específicas y exclusivas. Esto requiere una gran flexibilidad en la industria de los colorantes para satisfacer las demandas que los diseñadores exigen cada temporada.

7.1.1. Colorantes para lana.

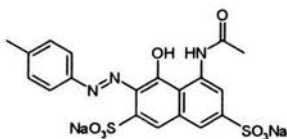
La lana es una fibra de origen natural obtenida a partir del pelo de las ovejas; está compuesta principalmente por una proteína denominada queratina y, por lo tanto, poseen α -aminoácidos a lo largo de toda su estructura. Estos aminoácidos poseen grupos carboxilos (-COOH) y aminos (-NH₂), consecuentemente, su carácter puede ser ácido o básico. Por esta razón, la lana forma enlaces electrovalentes con colorantes de carácter tanto ácido como básico. La unión del colorante con el sustrato (lana) es un proceso de intercambio de iones y por lo tanto es reversible. Esto se puede representar para los colorantes básicos como sigue:



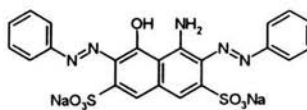
y en los ácidos:



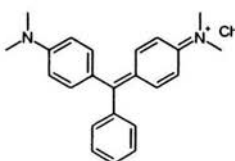
Los siguientes son ejemplos de colorantes para lana y algunas fibras acrílicas (el colorante CIBA no es reconocido por el Colour Index, razón por la cual carece de número de catálogo):



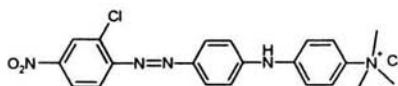
Carmín B carbolán (rojo ácido 138 Cl, 18073)



Negro ácido 1Cl, 20470



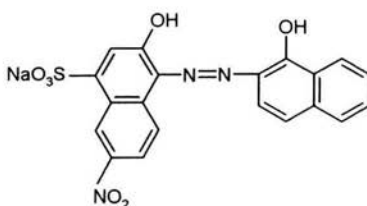
Cristal Violeta (violeta básico 3 Cl, 42555)



Colorante básico CIBA para lana y fibras acrílicas

Esta reversibilidad permite la obtención de colores uniformes en grandes extensiones de tela, pero trae como consecuencia que las fibras teñidas con ellos carezcan de una resistencia adecuada al lavado; esto se trata de disminuir introduciendo grupos insolubles en agua o bien, aumentando el peso molecular del colorante. Estos colorantes pueden aplicarse de igual manera a fibras de estructura similar como la seda y el cuero y algunos de ellos al papel pues en este último la resistencia al lavado no tiene importancia por razones obvias.

Para resolver el problema de la resistencia al lavado, muchos de los colorantes azoicos ácidos se aplican empleando mordentes, los cuales son sales de cromo o cobalto que forman un complejo con el colorante para posteriormente fijarse sobre las fibras en la cual el metal hace las veces de "puente" entre la fibra y el colorante (unión fibra-metal-colorante), un ejemplo de ellos es el Negro mordente 11 Cl, 14645:

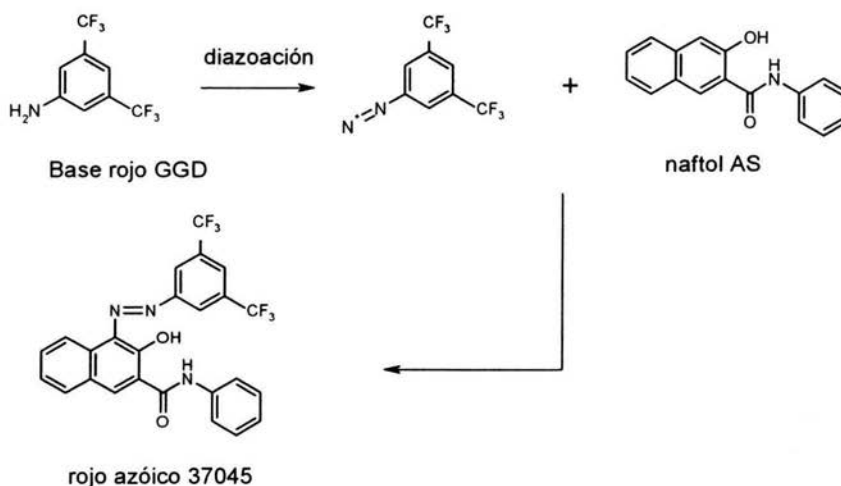


negro mordente 11 Cl, 14645

7.1.2. Colorantes para fibras celulósicas.

Dentro de este grupo se encuentran fibras como el algodón, el lino y el rayón, las cuales no son de estructura proteínica careciendo de carácter ácido o básico y en consecuencia, son incapaces de formar enlaces electrovalentes. Los grupos hidroxilos son abundantes en las estructuras de estas fibras, y eso se aprovecha para emplear colorantes tales, que formen puentes de hidrógeno con éstos grupos denominados colorantes directos. La naturaleza del puente de hidrógeno hace que estos colorantes sean solubles en agua, por lo que su aplicación se limita a telas que no son sometidas a un lavado severo o bien al papel.

Esta solubilidad en agua no representa un obstáculo para el empleo de colorantes azóicos en estas fibras, dado que se han desarrollado alternativas para ello. Por ejemplo, se pueden emplear derivados de las arilamidas del ácido 2-hidroxi-3-naftoico, pero es más frecuente emplear sales de diazonio que no tengan grupos hidrofílicos aunque poseen la desventaja de que su preparación debe hacerse *in situ*, debido a que estas sales de diazonio son inestables. Cuando estas fibras se tiñen con uno de estos colorantes, debe hacerse mezclando la parte amina y el copulante en una reacción que se efectúa sobre la fibra. Así pues, el colorante rojo azoico 37045 se prepara sobre la fibra haciendo reaccionar su base rojo fijo GGD (parte amina) con naftol AS (copulante) según se muestra en el siguiente esquema:



En estos casos, se ha observado que el ZnCl_4^{2-} y otros aniones como los naftalen-1,5-disulfonatos estabilizan las sales de diazonio

7.1.3. Colorantes de tina.

Los colorantes de tina fueron diseñados principalmente para el teñido de algodón, casi todos ellos son derivados de la antraquinona y requieren una oxidación posterior a su aplicación sobre la fibra. Es decir, la forma reducida (*leuco*) es soluble en agua, la cual una vez soportada sobre la fibra se oxida al aire para dar la forma oxidada insoluble en agua que presenta mayor resistencia al lavado y

a la luz solar. Sin embargo, los colores ofrecidos por los colorantes de tina son mayoritariamente opacos. El proceso es reversible, pero en el uso cotidiano de las fibras no se da ya que se requiere un reductor como el hidrosulfito de sodio en medio básico para obtener la forma *leuco* soluble:

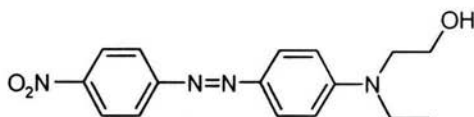


El índigo es uno de los colorantes de más amplio uso en el mundo, es el color azul tradicional de la mezclilla y después de su aplicación requiere una oxidación que normalmente se da por exposición al aire. Por tanto, es un colorante de tina perteneciente a la clase química de los indigoides nombrado por el Colour Index como Azul de Tina 1 73000. En la sección 6.2.2. se describen las rutas de síntesis para algunos colorantes de tina de antraquinona. La síntesis del índigo está dada en la sección 6.2.4.

7.1.4. Colorantes dispersos para fibras sintéticas.

Las fibras sintéticas como el rayón (ya mencionado) y el acetato de celulosa, pueden teñirse con colorantes similares a los empleados en el caso del algodón. De hecho, pueden ocuparse los mismos, pues estas fibras poseen numerosos grupos hidroxilos libres en su estructura. Sin embargo, las fibras sintéticas como el nylon, el poliéster y el triacetato de celulosa presentan una estructura carente de grupos reactivos y sin intersticios como la lana y el algodón, además de ser fuertemente hidrofóbicas por lo que los colorantes de tina son ineficaces para su tinción. Para lograrla, se desarrollaron los denominados colorantes dispersos los cuales son hidrofóbicos y se dispersan en el medio acuoso. En consecuencia, los colorantes dispersos se aplican a las fibras en medio

acuoso caliente, en presencia de un detergente aniónico o no iónico que los estabiliza. Del medio de dispersión, el colorante se transfiere a la fibra formando una solución sólida en la cual su insolubilidad le confiere una gran resistencia al lavado. Dado que el colorante debe penetrar en la estructura de la fibra, se requieren moléculas pequeñas cuyo impedimento estérico sea mínimo, de hecho, los colorantes dispersos son las estructuras más pequeñas de todos los colorantes y fundamentalmente consisten en compuestos monoazóicos simples, por ejemplo el rojo disperso 1 CI 11110:



El nylon tienen la desventaja de que el colorante no presenta una gran firmeza al lavado lo cual se disminuye empleando colorantes ácidos en combinación con colorantes dispersos, pero los problemas son más drásticos para el poliéster, la mayoría de los colorantes dispersos ofrecen tonos opacos, por ello, se han estudiado otros tipos de colorantes de los cuales, los diazóicos de 2-aminotiofenos (mencionados en el capítulo anterior) son excelentes para teñir fibras de poliéster²², ofreciendo tonalidades que van desde el naranja hasta el violeta, dependiendo de los sustituyentes presentes en el anillo de tiofeno.

En general las fibras sintéticas son problemáticas, algunas como el poliacrilonitrilo se resisten a aceptar cualquier tipo de colorante (con dos excepciones: el naranja básico 21 y el Amarillo básico 11) y es necesario emplear cromóforos aislados tales como la vinilpiridina, con el polipropileno es más difícil y solo se puede teñir empleando pigmentos inorgánicos de níquel.

7.2. Colorantes de alimentos y cosméticos^{3,30,31}

En la naturaleza, todos los alimentos poseen un color en particular que los hacen atractivos a la vista (salvo excepciones como la cebolla que es blanca o las papas) y que en cierto grado los diferencian unos de otros;

así, los jitomates se identifican de inmediato por el color rojo característico de ellos, las berenjenas por su color púrpura etc. No obstante, el verde es el color mas común en las plantas.

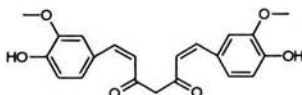
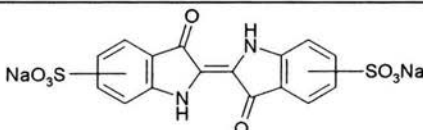
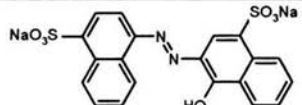
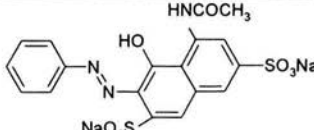
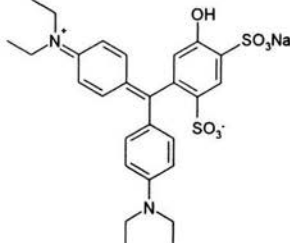
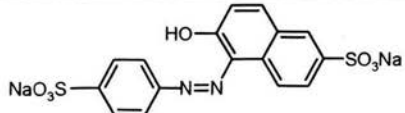
Muchos alimentos industrializados (yogurt, quesos, jamones, jugos, refrescos, etc.) son incoloros y en todos (o casi todos) ellos surge la necesidad de impartirles color con el objetivo de que el consumidor los relacione con el sabor que el producto ofrece. Por ejemplo, un refresco de sabor fresa debe ser de color rojo pues el sabor se asocia de inmediato con el color natural de la fruta y difícilmente se acepta una bebida transparente que tenga sabor fresa.

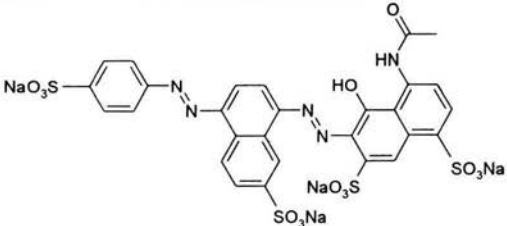
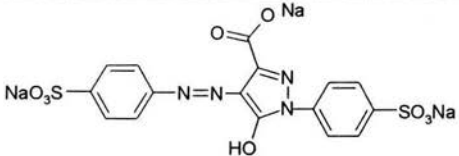
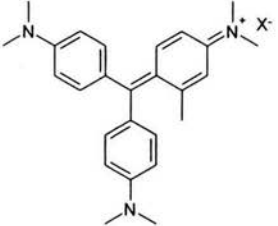
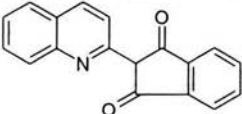
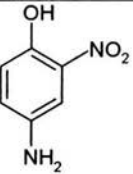
Lo que se trata de resaltar con este ejemplo, es que el uso de los colorantes en alimentos responde a una necesidad meramente de atracción del alimento hacia el consumidor², es decir, las propiedades de sabor, consistencia, etc. no requieren el colorante, por lo que este solamente es un "adorno" del producto, por ejemplo, en las cercanías del Halloween (EUA) y Día de Muertos (México) es común encontrar chocolates y dulces con colores anaranjados y negros. El chocolate en sí no cambia su sabor, es el mismo que en cualquier época del año pero el atractivo visual dadas las festividades lo da el colorante; en Navidad, abundan los colores rojos y verdes. De hecho, los colores más empleados en alimentos son rojos, anaranjados y amarillos y a partir de ellos se obtienen otras tonalidades. Generalmente son colorantes naturales para disminuir el riesgo de la toxicidad.

Un aspecto interesante es el caso del color azul, ya que muy pocas veces se emplea este color en los alimentos industrializados debido a que en la naturaleza el color azul está ausente en los alimentos. Por esta razón, no es común que alguien coma un chocolate de color azul por ejemplo.

La elección de un colorante para un alimento es muy complicada y la estructura química se relega a segundo plano, pues, al igual que en los cosméticos, lo más importante en ellos es la toxicidad sobre el organismo humano y los procedimientos para autorizar su uso requieren mucho tiempo. Se tiene que considerar factores como la degradación del color con el tiempo, influencia del pH, el almacenaje, etc. para hacer una buena elección.

En el caso de los cosméticos, de antemano se sabe cual es el por que del uso del colorante, el cual es meramente estético. Los jabones, lociones, champús, etc. poseen colorantes como aditivos que los hacen mas llamativos para el consumidor pero el colorante no tiene efecto alguno sobre su función (es decir, un jabón lava con o sin el colorante). En los labiales, sombras, etc., un gran porcentaje de su peso es colorante puro y viene diluido en algún vehículo para facilitar su aplicación, ya sea en forma de polvo, líquido, pastas, etc. La siguiente tabla muestra algunos ejemplos de colorantes empleados en alimentos, medicinas y cosméticos:

Nombre	Estructura	Color	Aplicaciones
Curcumina		rojo-amarillo	Mostaza
Indigotina		rojo-púrpura	Confitería y licores
Azorrubina		rojo-azulado	Bebidas, confitería, helados, pudín.
Rojo 2G		rojo-azulado	Confitería
Azul patente V		azul-verdoso	Bebidas
Amarillo naranja S		naranja	Bebidas, miel, salmón, cangrejos, frutas en conserva

Negro brillante BN		violeta-azulado	Huevas de pescado
Tartrazina		amarillo-limón	Polvos de pudín, gaseosas, helados y confitería
Violeta básico 3		tonos violetas	Tintes para cabello.
Amarillo No. 11 D&C		tonos amarillos	Cosmetología y medicamentos
4-amino-2-nitrofenol		Rosa salmón	Tintes para cabello.

7.3. Aplicaciones electrónicas²³.

Las aplicaciones de los colorantes orgánicos en el área de la electrónica cada vez toman más relevancia. Algunas de ellas llevan cierto tiempo en el mercado pero se les considera de vanguardia o de alta tecnología si se comparan con los usos tradicionales de los colorantes como la tinción de fibras. Un gran número de componentes electrónicos requieren colorantes con ciertas propiedades específicas, tal es el caso de los chips, pantallas de cristal líquido, celdas solares, láser, filtros de color entre otras. De entrada, estos colorantes deben poseer una ultra pureza para que funcionen apropiadamente.

Las pantallas de cristal líquido monocromáticas (como las de calculadoras y celulares) normalmente son verdes o amarillas (y en algunos casos, azules); estas poseen un colorante orgánico que es en parte, responsable de su color. Éstos pertenecen a la familia de las antraquinonas y los tres más importantes se muestran en la figura 7.1. Naturalmente, las pantallas líquidas multicolores emplean tecnología diferente.

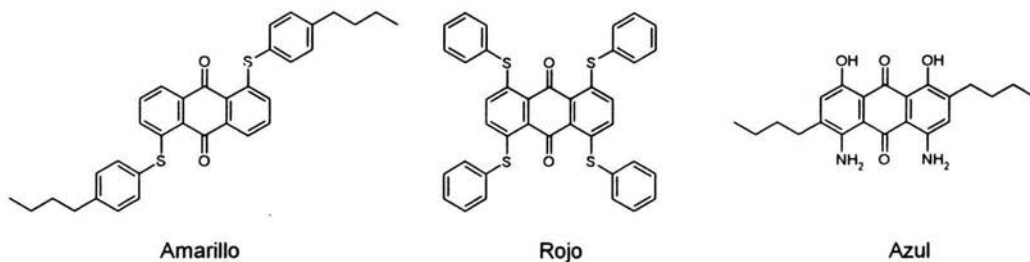


Fig. 7.1. Colorantes de antraquinona empleados en las pantallas de cristal líquido.

Los filtros de color están diseñados para emitir una sola longitud de onda así, un filtro verde absorbe todas las longitudes de onda excepto la correspondiente al color verde; algunos ejemplos se dan en la Fig. 7.2.

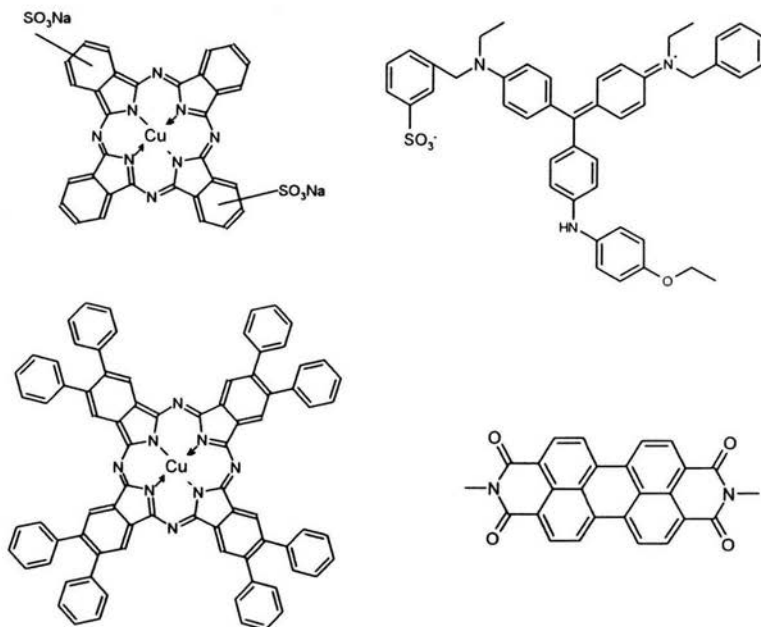


Fig. 7.2. Algunos colorantes empleados como filtros de color.

En la tecnología láser, se emplean también colorantes orgánicos de alta pureza. Sin embargo, los láser, al igual que las pantallas de cristal líquido, son tecnología avanzada cuyo funcionamiento queda fuera del alcance de este capítulo, razón por la cual tan solo se ejemplifican que tipo de colorantes poseen aplicaciones electrónicas. En la Tabla 7.3 se muestran algunos colorantes empleados en la tecnología láser.

Finalmente, hay que mencionar las tintas empleadas en los paneles solares, las cuales consisten en ftalocianinas, porfirinas y merocianinas (Fig. 7.3). La presencia de las porfirinas no debe causar extrañeza, dado que la clorofila de las plantas es una porfirina y su función es la captación de la energía solar:

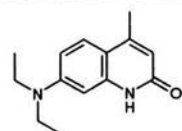
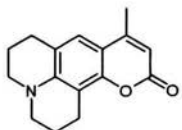
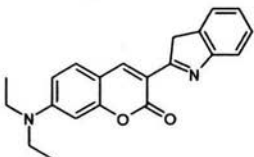
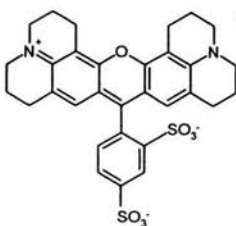
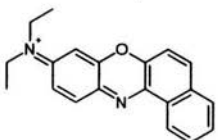
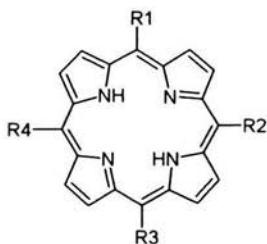
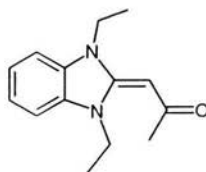
Estructura	Absorción máxima (nm)	Nombre comercial
	360	Carbostiril 165
	389	Cumarina 107
	436	Cumarina 7
	576	Rodamina
	628	Azul Nilo

Tabla 7.3. Colorantes empleados en tecnología láser.



Una porfirina



Merocianinas

Figura 7.3. Colorantes empleados en tecnología láser.

7.4. Impresión y fotocopiado²³.

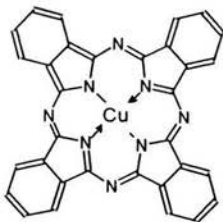
La impresión láser y el fotocopiado son procesos similares que involucran el paso de una corriente eléctrica sobre un fotoconductor. En el caso del fotocopiado, esquemáticamente el proceso consta de seis pasos:

1. Un fotoconductor (inorgánico u orgánico) se somete a una corriente de 600-700 V proporcionándole una carga electrostática. Este fotoconductor normalmente tiene forma de tambor.
2. El documento original se expone al fotoconductor cargado y empleando luz blanca se produce una imagen electrostática latente.
3. Las partículas del tóner (colorante) poseen carga opuesta a la de la imagen por lo que en ellas se crea una imagen sobre el tambor.
4. Las partículas de tóner se transfieren a un sustrato, normalmente papel pero se pueden emplear algunos polímero plásticos.
5. La imagen se fija en el sustrato a través de un proceso térmico.
6. El fotoconductor uniformiza su carga y queda listo para la siguiente copia.

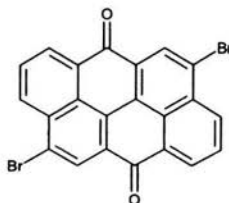
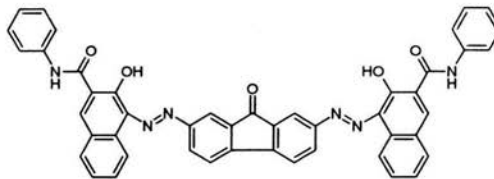
En la impresión láser ocurre un proceso similar, la diferencia estriba en que el proceso de impresión láser no emplea luz blanca, sino que la escritura de la imagen sobre el tambor del fotoconductor se realiza empleando un rayo láser de acuerdo a la información almacenada en la memoria de la impresora o de la computadora que la controla.

Los dos procesos poseen dos componentes químicos claves, en primer lugar el fotoconductor, que puede ser orgánico o inorgánico y en segundo, el colorante empleado en el tóner, el cual debe poseer carga eléctrica opuesta a la del fotoconductor.

Los fotoconductores inorgánicos están hechos a base de selenio y telurio, son durables pero muy costosos y altamente tóxicos; aunque su presencia en el mercado es significativa, los orgánicos ganan cada vez más terreno. Estos casi siempre constan de una capa dual constituida por un colorante soportado sobre una superficie de aluminio o de poliéster/aluminio capaces de transportar electrones. Estos colorantes empleados en los fotoconductores pertenecen a las familias de las ftalocianinas, azóicos y dibromoantronas entre otras que son compatibles tanto con la luz blanca del fotocopiado como con la luz láser de las impresoras:



ftalocianina de cobre

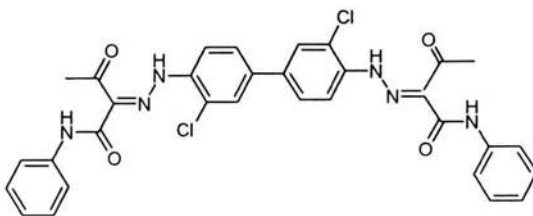


Pigmento Rojo 168, 59300
(2,7-dibromoantrona)

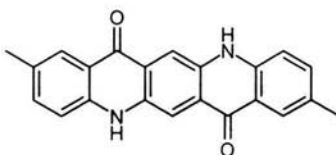
Cabe mencionar que estos colorantes deben poseer una ultra pureza además de una cristalinidad muy alta para funcionar adecuadamente.

El tóner es el segundo componente químico clave en los procesos de impresión, normalmente se componen de alrededor de un 8% de colorante y 90% de un soporte de resinas (frecuentemente estireno, acrílico o mezcla de ambos y en menor medida resinas de poliéster). El colorante bien puede ser una tinta o un pigmento, en el caso de los tóner negros, se emplean un pigmento inorgánico (negro de carbón) pero en

tóner de color se emplean colorantes orgánicos, principalmente pigmentos. Las estructuras químicas de estos pigmentos son muy variadas, pero se emplea mucho el siguiente compuesto azo para el color amarillo:

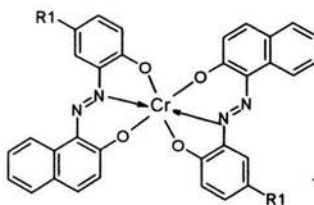


los tonos magentas se obtienen a través de una quinacridona:



las ftalocianinas (como la ftalocianina de cobre) son de color azul y completan la gama de colores primarios empleados en los tóner de color.

El otro componente de los tóner son los agentes de control de carga, cuya función es uniformizar la carga eléctrica de las partículas de tóner. Normalmente son complejos de colorantes azo con cromo y algunas veces con hierro, por ejemplo:



La inyección de tinta es un proceso más sencillo, que puede operar de dos maneras: flujo continuo de la tinta o de gota colgante. El primero es menos frecuente (por cuestiones de gasto de tinta) y en él, la tinta se adiciona al sustrato en forma similar a una pluma fuente. En el de gota colgante, el dispositivo que contiene la tinta libera minúsculas gotas sobre el sustrato (casi siempre papel salvo algunas excepciones que permiten la impresión sobre acetatos). Estas tintas requieren además de una alta pureza, un color intenso,

estabilidad en el disolvente que sirva como vehículo, resistencia a la luz y al agua y baja toxicidad; muchas de las tintas empleadas en la industria textil funcionan con este proceso.

7.5. Recubrimientos¹

Los recubrimientos (pinturas y esmaltes) son un área de aplicación de los colorantes sumamente extensa y compleja. Los colorantes están soportados sobre un polímero, el cual es el que determina la calidad del recubrimiento.

Dependiendo de las características requeridas para cada tipo de recubrimiento, serán las cualidades físicas y químicas de los colorantes empleados, pues si bien estos solo imparten el color también deben ser resistentes al medio para evitar la decoloración del recubrimiento.

El primer requisito que un colorante de pinturas debe cumplir, es sin duda, una alta resistencia a la luz solar y al agua, condiciones a las que invariablemente se verán expuestas. Las demás características dependen del tipo de pintura; la mayoría de ellas son pinturas de secado oxidativo, es decir, se secan al aire y por lo tanto, los colorantes empleados deben ser resistentes al medio oxidante del aire. Existen otro tipo de pinturas (como algunas automotrices) cuyo secado se hace al horno; además de los requisitos anteriores, deben soportar condiciones drásticas tales como la temperatura y algunos disolventes que pueden ser agresivos para ellos, como los éteres de etil y butil glicol.

Los pigmentos inorgánicos de metales pesados tales como el cromo, molibdeno, plomo, titanio, níquel, bismuto, y hierro principalmente, tienen preferencia en la elección de colorantes para pinturas, su alta insolubilidad en agua y la resistencia a la corrosión son la clave de su éxito. Además de ello, estos pigmentos, en general superan a los orgánicos en propiedades de emulsificación, floculación, poder cubriente, brillo, etc. aunque son susceptibles al ataque de ácidos como el sulfúrico. La siguiente tabla muestra algunos de los pigmentos inorgánicos empleados en la formulación de pinturas

COLOR	PIGMENTOS	COLOR	PIGMENTOS
blanco	dióxido de titanio	amarillo-ocre	cromato de plomo
	blanco de plomo		siena
	óxido de zinc		cromato de zinc
	talco		óxido de hierro
	mica		amarillo de cadmio
	compuestos de sílice	rojo	óxido de hierro
	barita		rojo de cadmio
	rojo de plomo		
negro	óxido de hierro	verde	óxido de cromo
	grafito		
	carbón mineral		

Todavía hoy, la mayoría de las pinturas emplean metales pesados en su formulación; sin embargo, la alta toxicidad que estos metales poseen, representa un riesgo muy elevado para el medio ambiente. Por ello, los colorantes orgánicos lentamente ganan terreno en la formulación de pinturas, no es raro encontrar mezclas de pigmentos inorgánicos con colorantes orgánicos sintéticos, pues estos ofrecen mayor resistencias a condiciones ácidas o básicas. Los colorantes orgánicos que se emplean en las pinturas pertenecen a la familia de las ftalocianinas de ciertos metales como el cobre que permiten la obtención de colores azules y verdes, amarillos y naranjas derivados de la bencidina y pigmentos de β -naftol.

En la formulación de pinturas, los pigmentos inorgánicos sin duda dominan esta área de aplicación, y dadas las características que éstos poseen se aprecia difícil un cambio hacia el uso de colorantes orgánicos.

7.6. Aplicaciones médicas^{21,23,25}

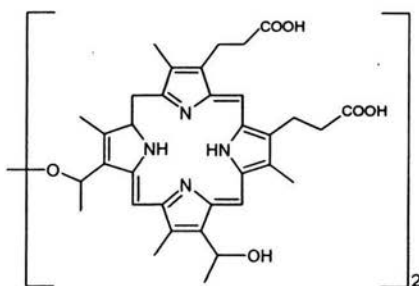
Tradicionalmente, el uso dado a los colorantes en las áreas de la medicina y la biología ha sido en la tinción de microorganismos para su observación al microscopio. De hecho, algunos colorantes como la fucsina, el cristal violeta, azul de metileno, verde malaquita, entre otros (cuyas estructuras de algunos de ellos han sido dadas a lo largo del capítulo) son empleados en la tinción de microorganismos, principalmente bacterias (aunque también se utilizan para teñir protozoarios). En este sentido, los colorantes se aplican en disolución

normalmente acuosa o alcohólica ya sea para tinciones simples, diferenciales, etc., que permitan observar las partes del microorganismo.

De hecho, sin el colorante es imposible apreciar los organelos de los microorganismo pues estos son traslúcidos. Existe una clasificación de las bacterias en dos grandes grupos (Gram positivas y Gram negativas) según su tinción con el colorante cristal violeta.

Sin embargo, conforme las necesidades de la medicina han ido aumentando, los colorantes emigraron de la tinción de microorganismos hacia otros usos mas vanguardistas, principalmente se emplean en la denominada Terapia Fotodinámica (PDT por sus siglas en ingles) en la cual la absorción selectiva de materiales fotosensibles (colorantes) permite la rápida localización de tumores; esta aplicación es de gran utilidad en la detección del cáncer y permite irradiar el tumor de una manera más precisa reduciendo los efectos secundarias de la radiación.

En la PDT, al paciente se le inyectan unos cuantos miligramos del material fotosensible y a las 48 horas de su aplicación se le expone a ciertas clases de radiación o bien, el tumor se desintegra empleando un láser a través de una fibra óptica, lo cual es más frecuente dados sus menores efectos secundarios. Entre otras cualidades (toxicidad, biodegradación, etc.), la elección del colorante depende de su máximo de absorción, el cual debe ser consistente con la longitud de onda del láser empleado. Las porfirinas predominan en los colorantes empleados en esta terapia, y todas ellas poseen la estructura base de la hematoporfirina:



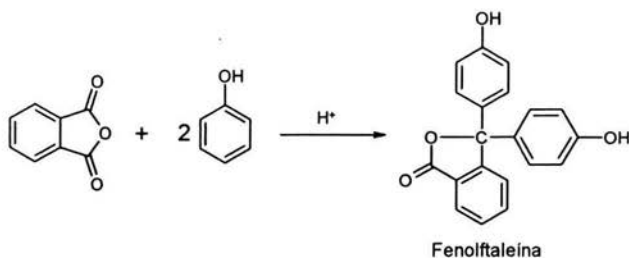
Las ftalocianinas tienen una presencia importante en esta área de aplicación, la tetrasulfotftalocianina de zinc es de gran importancia en este rubro. Las naftalocianinas también han demostrado ser útiles en la PDT, aunque sus efectos sobre el organismo siguen en estudio, razón por la cual la hematoporfirina y las ftalocianinas son más empleadas que las naftalocianinas.

7.7. Indicadores Ácido-Base^{7,29}

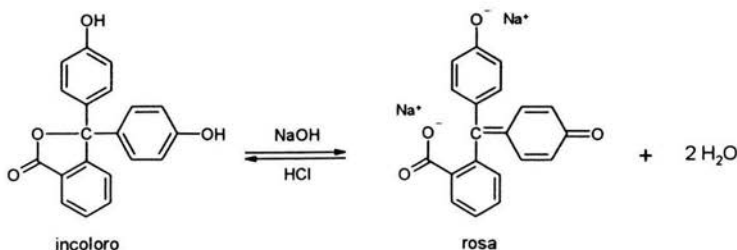
Muchos colorantes dependen del pH de la disolución en la que se encuentren para permanecer coloridos; algunos de ellos mantienen su color en pH ácido mientras que en pH básico son incoloros y a la inversa. Además de ello, el cambio en la coloración se da en un intervalo de pH específico para cada colorante. Estas propiedades se aprovechan empleando este tipo de colorantes como indicadores ácido-base; es decir, el cambio en su coloración es un criterio para definir si una disolución posee pH ácido o básico, además de que en una titulación ácido-base el cambio en la coloración se considera como el punto a la equivalencia.

Este criterio para determinar el punto a la equivalencia comúnmente se aplica solo en titulaciones entre ácidos y bases fuertes dado que con especies débiles el cambio en la coloración no necesariamente indica el punto a la equivalencia. Los indicadores siguen empleándose, sobre todo en experimentos cualitativos o que no requieren gran exactitud ya que los potenciómetros proporcionan datos mucho más confiables.

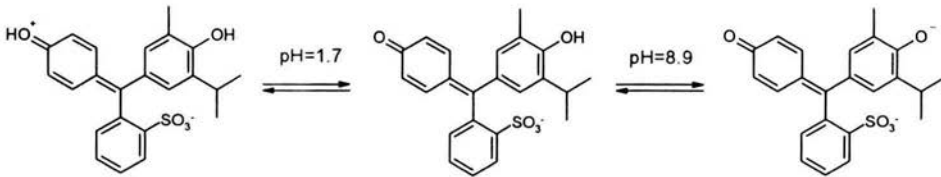
Estos indicadores son de diversas clases, el más común es quizás la fenolftaleína que se obtiene por reacción del anhídrido ftálico con dos equivalentes de fenol:



La fenolftaleína en medio ácido es incolora, y permanece en la forma de éster cíclico; sin embargo, en medio básico se transforma a su forma abierta la cual es de color rosa. Nótese que la estructura colorida de la fenolftaleína pertenece a la familia de trifenilmetano:



Otro ejemplo característico de los indicadores es el azul de timol (derivado de trifenilmetano) el cual presenta tres cambios de coloración, de rojo a amarillo y de amarillo a azul según sea el pH de la disolución en que se encuentre:



La siguiente tabla proporciona ejemplos de algunos otros colorantes empleados como indicadores ácido-base, así como el intervalo de pH en el cual se verifica el cambio en la coloración:

indicador	Intervalo pH	Color forma ácida	Color forma básica
<p>Rojo de Metilo</p>	4.8-6.0	rojo	amarillo
<p>Violeta de Metilo</p>	0.0-1.6	amarillo	azul
<p>Anaranjado de Metilo</p>	3.1-4.4	rojo	anaranjado
<p><i>p</i>-nitrofenol</p>	5.6-7.6	incoloro	amarillo
<p>Nitramina</p>	10.8-13.0	incoloro	naranja-café

VIII. Ecología y toxicidad^{1,24,25,26,27}.

La industria química moderna mantiene, entre sus principales objetivos, la protección del medio ambiente, reduciendo la emisión de contaminantes y dándole un tratamiento adecuado a los residuos generados.

La industria de los colorantes no es la excepción, si bien es cierto que los colorantes orgánicos son menos tóxicos que sus contrapartes inorgánicos (por el uso de metales pesados), muchos de ellos generan efectos negativos sobre los seres vivos. La manufactura de los colorante genera además, residuos tóxicos que deben recibir un tratamiento adecuado para minimizar el daño causado al medio ambiente. Los parámetros para evaluar el grado de toxicidad de un pigmento son diversos, e incluyen estudios sobre las propiedades físicas y químicas de los mismos así como la forma en la que el colorante provoca daños al medio ambiente.

Así pues, las consideraciones ecológicas que deben tomarse en cuenta son las emisiones atmosféricas y la contaminación de agua. Las emisiones atmosféricas no deben exceder los 6 mg/m^3 , límite que se considera la barrera entre un daño mínimo y uno severo; para ello, las industrias deben implementar filtros de aire que contengan dispositivos de adsorción para retener a los colorantes. Sin embargo, la contaminación del agua es un problema mucho mas grave para la industria de los colorantes, debido a que muchos de ellos son solubles o dispersos en agua y son capaces de formar sedimentos. Se ha intentado eliminarlos a través de métodos físicos como la filtración y la sedimentación e incluso por métodos biológicos empleando microorganismos que degraden las moléculas de colorante.

La tolerancia en la concentración de los colorantes tanto en aire como en agua, depende del país que los produzca, así como las medidas que se han de establecer para reducir la contaminación.

8.1. Toxicología.

Los estudios toxicológicos de un colorante deben comprender diversos factores, tales como la toxicidad aguda, irritación de piel y mucosas, exposición prolongada y/o reiterada, sensibilidad, mutagenicidad, toxicidad crónica (sobre algún órgano específico) y potencial carcinógeno.

8.1.1. Toxicidad .

Las primeras pruebas de toxicidad se realizan con animales, en las que se detecta el potencial tóxico del colorante (si mata de inmediato, provoca alguna alergia, etc.) a través de diversas vías de ingestión, ya sea por inhalación, exposición de la piel o bien por ingestión directa. Estos experimentos permiten la obtención del LD₅₀ del colorantes; el LD₅₀ es la dosis letal expresada en mg de colorante por Kg de masa corporal capaz de matar al 50% de los individuos sometidos a experimentación. Se han investigado más de 4000 colorantes de diferentes clases químicas, solo unos pocos poseen LD₅₀ por debajo de 5000 mg/Kg (sus LD₅₀ se ubican entre 2000 y 3000 mg/Kg). Si se toma como referencia el LD₅₀ del NaCl (que es de 3000 mg/Kg), los colorantes no son tan letales como otros compuestos (como el NaCN) pero de ninguna manera indica que no sean tóxicos. La conclusión de estos experimentos es que los colorantes no poseen una toxicidad aguda.

8.1.2. Irritación de la piel y mucosas.

Para determinar el daño causado a la piel y a las mucosas (principalmente ojos), se emplearon conejos que se sometieron a exposición directa de sus ojos y piel con una serie de colorantes para medir la irritación y el daño causados en ellos por el mismo. En este estudio, se emplearon 192 colorante de diversas clases elegidos al azar, y los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Grado de Irritación	Número de Colorantes	
	Piel	Mucosas conjuntivas (ojos)
no irritante	186	168
poco irritante	5	20
moderadamente irritante	1	1
altamente irritante	0	3

Como puede observarse, los colorantes rara vez ocasionan irritaciones severas.

8.1.3. Exposiciones prolongadas y reiteradas.

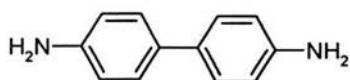
Para determinar el efecto de una exposición prolongada y reiterada, se hicieron experimentos con animales a los cuales se les expuso al colorante por periodos de entre 30 y 90 días. Con excepción

de unos cuantos, los efectos generados son reversibles y se eliminan al evitar exponerse nuevamente al colorante.

8.1.4. Mutagenicidad y potencial carcinógeno.

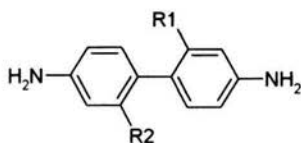
Los efectos de los colorantes sobre el material genético ácido desoxiribonucleico (ADN y ribonucleico ARN) determinan si estos son capaces de generar mutaciones en un organismo expuesto a un colorante. Estos estudios se llevaron a cabo en bacterias cuyos resultados fueron extrapolados a los seres humanos, lo que ha dado origen a una gran controversia ya que algunos autores argumentan que esta extrapolación no es confiable. De cualquier manera, es muy difícil realizar estos experimentos con seres humanos, razón por la cual, en general se aceptan estos resultados como verídicos. De 24 colorantes elegidos al azar, sólo dos dieron positivos y por lo tanto, son capaces de mutar las células humanas. Estos colorantes son el Pigmento Naranja 5 CI 12075 y el Pigmento rojo 1 CI 12070.

La generación de células cancerosas como consecuencia de la exposición o ingesta de un colorante es un tema de suma importancia por lo que es necesario conocer el riesgo carcinógeno que estos poseen. De entrada, se debe sospechar de muchos de ellos, ya que es bien sabido que los compuestos aromáticos poseen ciertas propiedades carcinógenas; particularmente, las bencidinas (diaril aminas) y más aun sus derivados clorados los cuales son objeto de estudios profundos para determinar su potencial carcinógeno en seres humanos:



bencidina

Contrariamente, las pruebas en animales (exposición en la piel y mucosas) dan negativas tanto para la bencidina como para sus derivados clorados. Sin embargo, estudios en células humanas reportaron actividad cancerígena sobre las mismas; por esta razón, se empezaron a sintetizar análogos de la bencidina observando que su actividad mutagénica y carcinógena disminuye notablemente, lo cual se logró mediante la introducción de grupos alquilo o alcóxidos en las posiciones 3 y 3' de la bencidina:



En la síntesis de colorantes diarilados, se emplea como intermediario la 3,3'-dimetilbencidina, un derivado no mutagénico de la bencidina en el cual los grupos metilos poseen un efecto mínimo sobre el máximo de absorción del colorante del cual forman parte.

Si bien es cierto que los colorantes en si no poseen una toxicidad severa, el impacto que éstos tienen sobre el medio ambiente es considerable dado que su degradación genera productos tóxicos tales como aminas aromáticas las cuales son sumamente peligrosas por sus propiedades carcinógenas y mutagénicas. Normalmente, los colorantes azóicos presentan trazas de las aminas aromáticas que se emplearon como materia prima de los mismos, el límite máximo permitido es de 500 ppm y aun menor en colorantes empleados en productos destinados a alimentos (envolturas, envases, aditivos, etc.).

Estudios recientes²⁷ muestran que los colorantes azóicos pueden sufrir reacciones de reducción descomponiéndose en sus respectivas aminas aromáticas particularmente aquellos provenientes de la industria textil.

Estas aminas aromáticas son uno de los riesgos más grandes y mas severos que los colorantes representan para el medio ambiente. La contaminación por aminas, hay que aclararlo, no es responsabilidad total de la industria de los colorantes, también proviene de la manufactura de polímeros, adhesivos, refinación del petróleo, etc. y actualmente se llevan a cabo profundos estudios sobre el efecto de las tintas para cabello (las cuales emplean colorantes azóicos) y su efecto sobre el cuerpo humano, aunque aun no hay conclusiones concretas. La tabla 8.1. muestra una serie de aminas aromáticas, muchas de ellas empleadas en las síntesis de colorantes azóicos, cuyos efectos tóxicos son severos.

El efecto de estas aminas aromáticas se ha estudiado mucho en especial en el campo de la bioquímica, se sabe que su actividad mutagénica y carcinógena proviene de diversas reacciones del anillo aromático activado por el grupo amino directamente con las cadenas de ADN y ARN así como con la hemoglobina. Estas reacciones son diversas e incluyen reacciones de N-hidroxilaciones, acetilaciones, etc.

La causa de esta contaminación por aminas aromáticas radica en el enlace azo de los colorantes de esta clase (-N=N-), el cual es vulnerable frente a agentes reductores presentes en las células de diversos organismos a través de rutas bioquímicas muy complejas.

Estas aminas no son los únicos compuestos tóxicos que la fabricación de colorantes (o el colorante mismo) pueden generar, también se pueden encontrar algunos metales pesados como el bario. Además de ello, se debe tener especial precaución con los colorantes clorados, particularmente los derivados clorados de la anilina y de diaminobifenilos.

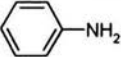

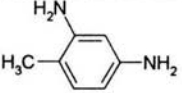
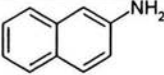
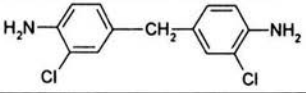
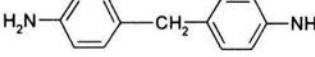
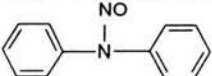
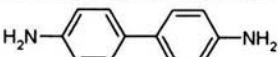
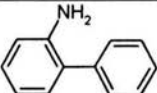
Anilina		Posible actividad mutagénica y carcinógena, formación de ozono.
4-cloroanilina		Tóxico en seres humanos: agente mutagénico y carcinógeno.
2,4-diamino tolueno		Posible actividad mutagénica y carcinógena. Mortal para la vida acuática y tóxico en seres humanos.
2-naftalenamina		Carcinógeno
4,4'-metileno-bis-(2-cloranilina)		Posible actividad mutagénica y carcinógena. Mortal para la vida acuática y tóxico en seres humanos.
4,4'-metileno-dianilina		Carcinógeno y mutagénico, se absorbe a través de la piel.
N-nitroso-difenilamina		Nocivo para seres humanos, carcinógeno.
Bencidina		Carcinógeno.
2.aminobifenilo		Genotóxico y carcinógeno.

Tabla 8.1. Aminas tóxicas empleadas en la síntesis de colorantes

IX. Conclusiones.

La química de los colorantes es sin duda, uno de los pilares fundamentales de la industria química a nivel mundial. La investigación y el desarrollo de los mismos deben responder a las necesidades que la sociedad demanda en un momento dado.

En consecuencia, se necesita un estudio profundo de las reacciones involucradas para comprender a plenitud los aspectos inherentes a los colorantes. Para ello, es necesario contar con fuentes de información que aborden los aspectos fundamentales de los mismos. En este sentido, este trabajo, responde a esa necesidad de información compilada que muestra los puntos medulares en la síntesis de colorantes, sus aplicaciones y sus restricciones debidas principalmente a su toxicidad. Además de ello, no solo se muestran las síntesis más importantes, sino que los comentarios adicionales ponen de manifiesto los motivos por los cuales se emplea cada ruta de síntesis los cuales normalmente responden a cuestiones económicas y a la disponibilidad de las materias primas.

Está claro que los colorantes son parte del ser humano y de la naturaleza por lo cual es imposible concebir un mundo sin color, de entrada por que la naturaleza necesariamente emplea sustancias coloridas y por que el ser humano así lo ha decidido; en otras palabras, es imposible romper la relación hombre-color.

El color, concebido como la modificación de la luz y la consecuente interpretación por el cerebro es una función del ser humano. Es decir, si no existe el ser humano no existe el color como tal, dado que no hay quien lo interprete. Así pues, el color siempre ha estado al lado del hombre, se ha utilizado como símbolo de poder, como ornamento, como medio de comunicación y con ello, el uso de colorantes viene implícito en el contexto de que un colorante es una sustancia que imparte color a otra. En un principio, se empleaban grandes cantidades de animales o plantas para obtener colorantes; hoy en día, la gran mayoría se obtienen por vía sintética aunque algunos siguen aislandose de fuentes naturales. .

Para entender estas rutas de síntesis, los colorantes se clasifican con base en su estructura química, que es la forma más sencilla y conveniente de hacerlo. De esta clasificación se desprende que el grupo de

colorantes más importante son los azóicos, lo cual no es de sorprender pues sus materias primas son aminas aromáticas que se obtienen por medios baratos lo cual es una gran ventaja. Le siguen los colorantes de antraquinona, una clase muy versátil que emplea como materia prima antraceno lo que hace factible su producción a gran escala.

Del estudio de las síntesis de colorantes, se observa que estas se llevan a cabo a través de reacciones elementales, tales como las sustituciones aromáticas electrofílicas (nitración, sulfonación y reacciones de Friedel-Crafts), las sustituciones nucleofílicas aromáticas, halogenaciones, *O*-alquilaciones, *N*-alquilaciones, oxidaciones y reducciones lo que constituye la riqueza de la química de colorantes, la cual involucra relativamente pocos reactivos y una cantidad moderada de reacciones para obtener un número casi ilimitado de colorantes.

Las aminas son quizás las materias primas más importantes de todas, de ellas se derivan todos los colorantes azóicos y una cantidad considerable de antraquinonas; particularmente, la batuta de las aminas la lleva la reacción de diazoación para la obtención de una sal de diazonio y su posterior copulación o acoplamiento, o bien, una reacción de Sandmeyer para la obtención de poliaromáticos clorados. Estas aminas se obtienen a través de una nitración y la posterior reducción del grupo nitro.

Los demás colorantes como los de difenil y trifenilmetano se producen en cantidad mucho menor que los azo y de antraquinona, pero son de suma importancia. Poseen aplicaciones interesantes y diversas que los mantienen activos dentro de la industria de los colorantes.

Las aplicaciones que estos colorantes poseen son amplias, e incluyen desde tinción de telas hasta tintas para impresión y aplicaciones médicas vanguardistas. Todas son de gran importancia y es de esperar que con el tiempo se descubran nuevas aplicaciones para los colorantes existentes o bien, que se diseñen nuevos colorantes para satisfacer necesidades futuras.

Finalmente, si bien es cierto que las dosis letales de los colorantes son muy grandes, lo cual indica que se necesita ingerir (por cualquier vía) una gran cantidad de colorante para ocasionar la muerte, no es posible concluir que los colorantes sean inocuos para el medio ambiente. Por el contrario, la conclusión en este

sentido es que los colorantes sí representan un riesgo para los seres vivos y el medio ambiente, pero no los colorantes en sí, sino sus materias primas y sus productos de descomposición los cuales en muchos casos son aminas aromáticas o compuestos derivados del benceno cuyo potencial carcinógeno y mutagénico han llevado a la industria de los colorantes a reorientar sus medidas ecológicas hacia la reducción de los residuos que generan y a la sustitución de las materias primas en los casos en los que sea factible.

La investigación y desarrollo de nuevos colorantes continuará creciendo a medida que se exijan mayores propiedades de los mismos. Para ello, deben considerarse todos los factores antes expuestos y otros mas cuyo tratamiento no se ha dado aquí (costos, normatividad legal, etc) con una visión de protección al ambiente. Es preciso recordar que si el medio ambiente sigue degradándose, la química y la sociedad en general está destinada a la destrucción; aunado a ello, casi todas las materias primas empleadas en las síntesis se derivan del petróleo el cual es bien sabido que es un recurso limitado. Por lo tanto, debe encontrarse el equilibrio que permita el uso racional de los derivados del petróleo con una adecuada protección de la ecología a la par que se desarrollen nuevos colorantes y solo de esta manera la producción de los mismos será sostenible a largo plazo.

X. Bibliografía.

1. Herbst Willy, Hunger Klaus, *Industrial Organic Pigments, Production, Properties and Applications*, USA, 1993, VCH.
2. <http://www.fpolar.org.ve/escien/escien36html>
3. Marmion Daniel M., *Handbook of U.S. Colorants, Foods, Drugs, cosmetics and Medical Device*, USA, 1991, Third edition by John Wiley and Sons Inc.
4. McMurry, John, *Química Orgánica*, México, 1994, 4ª edición, Grupo Editorial Iberoamérica,.
5. Billmeyer Fred W., *Principles of Color Technology*, USA, 1981, Second Edition by John Wiley and Sons.
6. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/cuantica/negro/espectro/espectro.html>
7. Harris Daniel C, *Análisis Químico Cuantitativo*, México, 1992, Grupo Editorial Iberoamericana.
8. http://www.clinano.com.ar/publicaciones/atprim_1.htm
9. Glodstein J., Pecci Saavedra J., *Fisiología de la visión*, tomado de Cingolani H.E., Houssay A.B. y colaboradores, *Fisiología Humana de Houssay*, Argentina, 2000, Editorial El Ateneo.
10. The Colour Index, Third edition.
11. Streitwieser A., Heathcock C.H., *Química Orgánica*, México, 1979, Editorial Interamericana.
12. http://www.cacia.org/porta_principal.htm
13. <http://www.geocities.com/cucba/colornatur.html>
14. Andersen O.V., Fossen T., Torskangerpoll K., Fossen A., Hauge U., *Anthocyanin from strawberry (*Fragaria ananassa*) with the novel agkycona, 5-carboxypyranopelargonidin*, *Phytochemistry* 65 (2004)
15. The Index Merck, 31th edition, USA.
16. Wittcoff H.A. Reuben B.C., *Productos Químicos Orgánicos Industriales Volumen 2*, México, 1997 Editorial Limusa.
17. Williams D.L.H., *Nitrosation*, Cambridge University Press, 1988.

18. Smith M.B. and March Jerry, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, mechanism and structure*, 5th edition, USA, 2001, John Wiley and Sons Inc.
19. Hallas, G., Towns A.D., *Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 4: Synthesis of Some Nitro-substituted Thiophene-based Azo Disperse Dyes*, *Dyes and Pigments*, 1997, Vol. 33 No. 4.
20. Dai Z., Qun Li, Peng B.; *Synthesis and Characterization of Some Stabilized Indocarbocyanina Dye Complex Colorants for Optical Recording Media*, *Dyes and Pigments*, 1998, Vol. 36, No. 3.
21. Penglei C., Xiaobing W.; *Synthesis and spectral properties of new soluble naphthalocyanina to metal derivatives*, *Dyes and Pigments*, 2001, Vol. 48.
22. Hallas G., Towns A.D., *Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 3. Application of some Disperse Dyes Derived from 2-aminothiophenes to Hydrophobic Fibres*, *Dyes and Pigments*, 1997, Vol. 33 No. 3.
23. Peter Gregory, *Colorants for High Technology*, edited in *Colour Chemistry: the design and synthesis of organic dyes and pigments* by Peter A.J. and Freeman H.S., Elsevier Applied Science, New York, 1991.
24. Tortora, *Microbiology*, fifth edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. USA, 1995.
25. Nakpathom M., Hinks D., Freeman H.S., *Synthesis and evaluation of organic pigments. 4. New monoarylide and diarylide pigments*, *Dyes and Pigments*, 2001, Vol. 48.
26. Nakpathom M., Hinks D., Freeman H.S., *Synthesis and evaluation of organic pigments and intermediates. 1. Non mutagenic benzidine analogs*, *Dyes and Pigments*, 2000, Vol. 44.
27. Pinheiro H.M., Touraud E., Thomas O., *Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters*, *Dyes and Pigments*, 2004, Vol. 61.

28. Martens Charles, *Emulsion and water-soluble paints and coatings*, 1964, New York, Reinhold Publishing Corporation.
29. Dean John A., *Lange's, Manual de química*, 13 edición, México, Mc. Graw Hill.
30. Belitz H.D., Grosch W., *Química de los alimentos*, 1997, España, 2a edición, Editorial Acirbia S.A.
31. Wilkinson J.B., Moore R.J., *Cosmetología de Harry*, 1990, Madrid, Ediciones Díaz de Santos.