

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



PROCESO DE FABRICACION DEL COLORANTE ROJO
CONGO



QUIMICA

JOSE MARTINEZ CONTRERAS

QUIMICO

1968



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 SEGUN EL TEMA

Presidente Prof. GUILLERMO CALDERON RAMIREZ

V o c a l " MANUEL LABASTIDA PEREZ

Secretario " JOSE MARIA GARCIA SAIZ

1er.Suplente " EDGAR ENRIQUE DE REGULES

2do.Suplente " GLORIA PEREZ CENDEJAS

Sitio donde se desarrollo el tema: ANILINAS NACIONALES S.A.

Nombre y firma del sustentante:

JOSE MARTINEZ CONTRERAS -----

Nombre y firma del Asesor del Tema

Prof. I.Q. MANUEL LABASTIDA PEREZ -----

Supervisor Técnico NO LO HAY

AL SUPREMO HACEDOR

con gratitud, respeto y amor

A la memoria de mi padre

A mi madre:

Sra. Ma. de Jesús C. Vda. de M.

**Al Ing. Manuel Labastida
con sincero reconocimiento**

**A mis Maestros con
respeto y gratitud**

**A mis Hermanos, Familiares
y Amigos.**

C A P I T U L O S

I.- INTRODUCCION

II.- CONCEPTOS GENERALES DE COLORANTES

III.-CLASIFICACION DE COLORANTES

IV.- PREPARACION DE SOLUCIONES DE DIAZONIO

V.- ESTUDIO DE LAS MATERIAS PRIMAS

VI.- PROCESO DE ELABORACION DEL COLORANTE ROJO CONGO

VII.-CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los colorantes nos interesan frecuentemente por su influencia en nuestras vidas, no hay artículo que no tenga colorante o pigmento para darle mejor apariencia así como para facilitar la venta de muchos productos.

En algunas funciones esenciales e importantes, no podríamos hacer caso omiso de los colorantes; como ejemplo de estos usos puede citarse el empleo que se les da para colorear organismos microscópicos muchos de ellos patógenos y que si no se contara con la ayuda de los colorantes serían quizá imposibles de localizar para ser atacados por el hombre; la aplicación antiséptica de algunos colorantes como azul de metileno y para uso industrial violeta de metilo y violeta cristal tan indispensables.

DAFOS HISTORICOS.-El primer colorante azoico amarillo de anilina fué descubierto por Griess en 1857 y fabricado industrialmente en 1866.

En 1863 Martius descubre el pardo bismarck, cuya estructura fué aclarada en 1867 por Caro y Griess. En 1875 descubre Caro la orisoídina. En 1876 Roussin descubre los anaranjados de naftol.

La fábrica Meister Lucius & Bruning fué la primera en introducir en 1878 los ácidos disulfónicos de los naftoles como componentes de los turdeos. El primer bis-azoico que se usó fué el rojo escarlata preparado por Nistuki en

1879, pero el primer colorante sustantivo apareció hasta fines de 1884 y correspondió al rojo Congo descubierto por Bottiger que es el que nos ocupa en éste trabajo.

El descubrimiento de la tartracina por Zeigler inició en 1885 la serie de azoicos derivados de la pirazolona.

Al verde de diazina le hicieron Hoffman y Dainler en 1891, fué difícil su obtención.

El azul AS, así como los azoicos de sus derivados representan descubrimientos de 1911 por la Grisehain Elctrica A.C.

En la actualidad continúa el descubrimiento de colorantes azoicos de valor técnico, si bien los tipos fundamentales no han sido alterados de manera radical.

C A P I T U L O II

CONCEPTOS GENERALES DE COLORANTES

Para que una sustancia química aparezca coloreada a nuestros ojos es preciso que absorba determinadas radiaciones del espectro de la luz blanca, presentándose con el color complementario que es el que observamos.

<i>mμ</i>	Absorción del	Color observado
400-435	Violeta	Verde amarillento
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul claro	Anaranjado
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde amarillento	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Anaranjado	Azul claro
605-750	Rojo	Verde azulado

Según esto las sustancias incoloras no presentan absorción selectiva en la zona visible del espectro. Se ha comprobado experimentalmente que las combinaciones alifáticas saturadas solamente tienen bandas de absorción en el ultravioleta (abajo de los 200 μ), los compuestos coloreados son siempre no saturados y por reducción pierde su color, hecho que ya fué observado en 1868 por Graebe y Liebermann, Witt llamó grupos cromóforos a los no saturados que provocan la aparición de las bandas de absor-

ción en las proximidades de la zona visible del espectro y cromógenos a las moléculas que contienen tales grupos. Son grupos cromóforos por ejemplo el etileno $-CH=CH-$, el carbonilo $>C=O$, el nitroso $-N=O$ y principal el aro $-N=N-$

En general un solo grupo cromóforo no basta para producir coloración, pues la banda de absorción queda en el ultravioleta. Pero si en una molécula se hallan varios cromóforos en posición conjugada se influyen recíprocamente de modo que aparece muchas veces una nueva banda de absorción que no solo es más intensa, sino que también esta más desplazada hacia la región visible. Así el dimetil fulveno es ya de color rojo amarillado. Los difenil polienos obtenidos por Kuhn, $C_6H_5(CH=CH)_n C_6H_5$ presentan las siguientes coloraciones. Amarillo-verdoso para $n=3$; rojo-amarillado para $n=5$, rojo cobre-azulado para $n=8$. En los hidrocarburos puramente alifáticos aparece la coloración tan pronto como se encuentra por lo menos cuatro dobles enlaces en posición conjugada.

Los carotenoides con un número mayor de enlaces dobles son intensamente coloreados. De un modo completamente general podrá esperarse coloración en la región visible cuando los electrones más sueltos de los grupos aislados se acoplen por conjugación. Así se explica que los grupos amino y oxi, que tienen electrones libres, no compartidos refuerzan la acción de los cromóforos que tenga la molécula dándoseles el nombre de auxocromos. Si se desplaza una banda de absorción del ultravioleta

hacia el verde disminuye la frecuencia por efecto de dife-
rentes sustituyentes se modifica el color de la sustancia
en la dirección del verde hacia el rojo. A esto se dice
que aumenta la profundidad del color (efecto batocromico)
mientras tomado del mismo color azul. Al caso opuesto se le
llama elevación del color (efecto hipocromico), estas
expresiones no tienen que ver con la impresión fisiológi-
ca de ser un color más o menos claro, o fuerte.

C A P I T U L O I I I

CLASIFICACION DE COLORANTES

Existe actualmente dificultad para poder identificar plenamente a determinado colorante y se debe a que el fabricante lanza al mercado un colorante y en la mayoría de las veces usa una nomenclatura particular. Solamente los colorantes más usuales conservan un nombre que es por lo general, el que originalmente se le dió.

En el Índice de colores (Color Index), cada colorante tiene un número al cual sirve para identificarlo, desgraciadamente dicho número es poco usado; Se há observado el nombre generalmente se divide en tres partes, primera de ellas representa la marca registrada de una compañía y -- que lo há adoptado para indicar cierta línea de colorantes, de una clase particular o aplicación. La segunda parte es el nombre más comúnmente usado y la última indica la concentración. Por ejemplo Verde Directo Tx. Conc., Directo, indica la familia; Verde el color; Tx. Conc., máxima concentración.

Actualmente existe una sociedad Británico - Americana que trata de establecer normas de nomenclatura recomienda indicar los matices y propiedades por medio de las letras siguientes, que indican:

B.- Seguido de un número, indica el grado azulado indicado por el número.

R.- Rojizo

- Y.- Amarillento
- L.- Resistente a la luz
- Conc.- Concentrado
- Ex. ó X.- Extra concentrado
- N.- Nuevo
- S.- Estándar o normal
- Pdr.- Polvo
- Pst.- Pasta

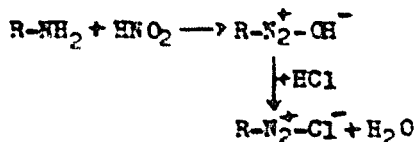
LA CLASIFICACION QUIMICA DE COLORANTES.- Más aceptada es la siguiente (8).

GRUPO	SUBGRUPO	CLASE
I.- Nitro		
II.- Nitroso		
III.- Azo	Monoazo	} Simple } Pirasolona
	Diazo	
	Triazo	
	Poliazo	
IV.- Azoico	Bases colorantes firmes	
	Salas colorantes firmes	
	Nitrosomida	
	Compuestos Diazomino	
	Compuestos Naftol AS	
V.- Estilbena		
VI.- Cetonimida		
VII.- Azometilideno		
VIII.- Quinolina	Cianina	
	Polimetilideno	

GRUPO	SUBGRUPO	CLASE
XII.- Pirimidinonas	<ul style="list-style-type: none"> Uraquina Timina Desoxitimidina Citidina 	
XIII.- Lantano	<ul style="list-style-type: none"> Indole Indol Flavono 	<ul style="list-style-type: none"> Hidroxitaleina Anti-hidroxitaleina
XIV.- Amino		
XV.- Nitrilo		
XVI.- Indolizina	<ul style="list-style-type: none"> Indole Indolizina Indolizina 	
XVII.- Amino	<ul style="list-style-type: none"> Indole Indole 	
XVIII.- Al. Nitro		
XIX.- Indolizina y Quinolina	<ul style="list-style-type: none"> Indolizina Acetato Pura Lina A la Tira Lina/Asteros 	
XX.- Indolizina	<ul style="list-style-type: none"> Indigo Indolizina Lina/Asteros/indolizina 	
XXI.- Pigmentos Pteridina.		

C A P I T U L O I V
PREPARACION DE SOLUCIONES DE DIAZONIO

Las aminas primarias aromáticas, a diferencia de las alifáticas dan con el ácido nitroso un compuesto diazoico estable a baja temperatura. El hidróxido de diazonio, producto primario de la reacción entre la amina y el ácido nitroso, produciendo una sal de diazonio que queda disuelta en el líquido acuoso:



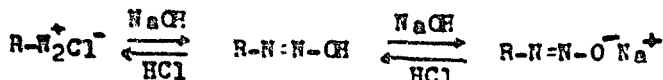
El primer diazoico descubierto fué el del ácido picrámicó descubierto por Peter Griess en 1858.

Los compuestos de diazonio se descomponen lentamente con el tiempo y con la luz y elevando la temperatura muy rápidamente, siendo recomendable su preparación en el momento de ser utilizada para reacciones subsiguientes, en solución diluida y temperatura inferior a 5°C.

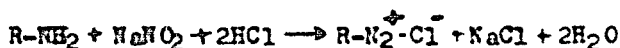
Una solución de un diazoico no debe calentarse nunca, pues se descompone con facilidad. Son excepcionales los diazoicos que pueden calentarse sin que se descompongan; p. ej., el diazoico de la o-anisidina resiste 100°C. sin alterarse.

Los hidróxidos de diazonio son bases fuertes, las soluciones de sales de diazonio tienen reacción neutra de -

por sí. Si se neutraliza una sal de diazonio en solución en el primer momento se forma el hidróxido de diazonio y es inestable en presencia del álcali, se isomeriza rápidamente formando una sal alcalina de un oxidiazoico. Acidulando la disolución de un diazoato se regenera la sal de diazonio:



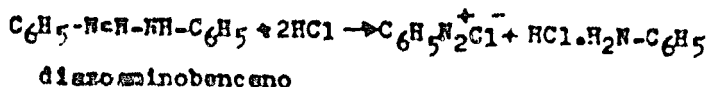
El profesor A. Hantzsch (1921), ha dado el nombre de pseudobases a los oxidiazoicos que resultan de isomerizarse los hidróxidos de diazonio. En efecto no son bases, pero es más bien tienen carácter ácido débil, pero con los ácidos producen sales de diazonio.



Una mol. de amina primaria requiere 1 mol. de NaNO_2 y 2 mol. de HCl . Se emplea ácido clorhídrico, que suele dar las sales más solubles de las aminas primarias. En caso de utilizar ácido sulfúrico que es raro, no olvidarse que 1 mol. de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl}$.

El nitrito de sodio debe emplearse en la proporción más exacta posible, el ácido clorhídrico en cambio se utiliza en exceso 0.5-1 mol. más. El exceso de ácido tiene por objeto evitar la condensación de una parte de la sal de diazonio ya formada con otra parte de amina no diazotada todavía. En solución neutra o débilmente ácida se pro-

duce un diazoaminoderivado que sólo es descompuesto por un exceso de ácido mineral, según la reacción:



Como los derivados diazoaminos precipitan en solución débilmente ácida, su formación sirve de índice sobre la marcha de la diazoación, basta amortiguar la reacción fuertemente ácida con acetato de sodio y ver si precipita. Cuando ya no se forme diazoaminoderivados, la diazoación es completa y se ha consumido toda la amina.

Existen aminas que una vez diazoadas copulan consigo misma aún en solución fuertemente ácida, como en el café bismarck. Tales casos no son frecuentes.

Cuando se trata de diazoar aminas débilmente básicas cuales son las cloraminas, cuyas sales se hidrolizan profundamente con agua se aumenta el exceso de ácido 1-3 equivalentes, en lugar de 0.5-1. En el caso en que dicho exceso sea insuficiente, como en las nitrocloroanilinas es necesario diazoar en suspensión y consiste en lograr una fina dispersión empleando la amina en forma de pasta con tal fin se disuelve la amina en ácido sulfúrico se vierte sobre agua helada, se filtra y se lava, resulta una pasta con la amina en dispersión muy fina.

En los frecuentes casos en que un amino ácido aromático no es soluble en agua a reacción ácida se recomienda practicar la diazoación disolviendo en álcalis acuosos - mezclando las soluciones neutras la cantidad teórica de

nitrito y vertiendo la mezcla sobre el clorhídrico diluido, poco a poco y agitación enérgica. De esta forma el aminoácido y el ácido nitroso son liberados simultáneamente por lo general reaccionan entre sí antes de que el primero tenga tiempo de precipitar.

Habitualmente se diazoa en vasos de vidrio rodeado de hielo y sal, puede añadirse el hielo al interior del matraz; y y agitando a mano con una varilla. la cantidad de nitrito agregada ha de ser lo más precisa, un exceso altera los componentes o el colorante final si se hace en medio ácido como es lo normal. En el caso en que tanto diazoación como copulación se efectúa en medio alcalino un exceso de nitrito de sodio no produce ningún daño por el contrario, un defecto da lugar a la formación de diazaminoderivados o la copulación de la amina diazoada consigo misma. Como el nitrito no es 100%, resulta conveniente conocer su riqueza. En la práctica es suficiente controlar la adición de nitrito mediante el papel de yoduro de potasio hasta que tome un color azul negro y transcurridos 3 minutos después de la última adición, la diazoación esta concluida.

Una vez preparada la solución del diazoico debe emplearse inmediatamente para copular.

REACCIONES DE COPULACION

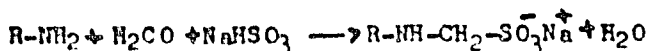
Copulación es el método práctico para la obtención de colorantes azoicos y consiste en copular o acoplar un compuesto de diazonio con un fenol o con una amina.

En general todos los fenoles libres son aptos para la copulación, también son aptos de copular compuestos cetónicos alifáticos que pueden tautomerizarse en una agrupación enólica.

Entre los fenoles usados para copular cuentan los derivados del benceno y naftaleno no se emplean fenoles de antraceno ni de hidrocarburos policíclicos pero excepcionalmente se utilizan fenoles heterocíclicos aunque en realidad estos últimos deben ser asimilados a las cetonas -- enolizables más que a los verdaderos fenoles, tal es el caso de las pirazolonas.

Aminas primarias, secundarias o terciarias con el -- átomo de nitrógeno unido directamente al núcleo son aptas para copular. Aminas con el átomo de nitrógeno en una cadena lateral no sirven para la copulación.

Una reacción ácida insuficiente, al copular con una -- amina primaria puede dar lugar a la formación de diazoaminoderivados isómeros que hay que evitar, cuando se trata de copular una amina con gran tendencia a la formación de diazoaminos, puede recurrirse al artificio de bloquear el amonio con formaldehído y bisulfito de sodio.



El ácido que se forma es el metilsulfónico que acopla bien, sin reacciones secundarias y que se hidroliza después regenerando el $-NH_2$. Son aptos para la copulación -- compuestos nitrógenados heterocíclicos, en que el carácter básico es atenuado como en el indol y pirrol.

Compuestos aromáticos que tienen posición orto o -- para dos grupos de amina, dos oxhidrilos o uno de cada grupo, son muy difíciles de copular son oxidados por los diazoicos con producción de quinonas.

En la copulación hay que tener presente que tanto el calor como una reacción alcalina provocan una descomposición del diazoico, lo cual es particularmente interesante en los casos de copulaciones lentas que son precisamente aquellas en que más se necesitan los efectos estimulantes por regla general se aconseja practicar las copulaciones lentas en frío y a una reacción lo más cercana posible a la neutralidad. De esa forma puede prolongarse el tiempo de copulación.

Las copulaciones difíciles deben realizarse en soluciones lo más concentradas que sea posible. La solución de cloruro de sodio o de disolventes miscibles en agua como alcohol o piridina produce el mismo efecto que un aumento en la concentración. La piridina incluso neutraliza el -- ácido al mismo tiempo.

La forma de efectuar la copulación consiste en verter lentamente la solución del diazoico recién preparada sobre la solución del fenol o de la amina, agitando y temperatura baja. Cuando la copulación es instantánea se puede trabajar a temperatura de ambiente, en copulación lenta - se enfría con hielo o impide el acceso directo de luz.

Por regla general los fenoles se copulan en medio alcalino. Ahora bien como los fenoles no son solubles en el agua ni tampoco se disuelven en carbonato sódico lo usual

consiste en disolver el fenol en la cantidad teórica de hidróxido de sodio diluido y añade el carbonato de sodio necesario. En excepcionales casos en que el fenol es soluble en agua como la resorcina o la copulación de ácido fenilsulfónico o fenolcarboxílico, soluble en carbonato de sodio, no es preciso disolver en hidróxido de sodio, sino que directamente se disuelve en la cantidad necesaria de carbonato sódico, un exceso innecesario de álcali cáustico descompone los diazoicos. En cambio un exceso de carbonato sódico no es perjudicial, si bien tampoco es beneficioso.

La cantidad de carbonato empleada debe ser suficiente para que todo el ácido de la solución de diazonio tanto al libre como el combinado reaccione con ella produciendo bicarbonato sin llegar a desprender CO_2 que molesta por la espuma producida.

Se conoce el final de la copulación agregando una gota de la mezcla reaccionante sobre el papel filtro la mancha coloreada queda rodeada por un halo incoloro. Al ligdo se coloca otra gota de una disolución de anilina diazoada, al extenderse la gota incolora de dicha solución y mezclarse con el halo incoloro de la otra gota no debe producirse, ningun color intenso cuando la reacción esta terminada. Si se emplea cloruro de fenildiazonio sabemos que no queda compuesto diazoico sin descomponer. Los reactivos indicados se emplean por la facilidad que tiene para copular.

C A P I T U L O V
ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACION
DEL ROJO CONGO

Para la producción del Rojo Congo, se usa como materias primas, los siguientes compuestos:

Acido Clorhídrico
Acetato de Sodio
Carbonato de Sodio
Cloruro de Sodio
Diclorhidrato de Bencidina
Naftionato de Sodio
Nitrito de Sodio
Hielo

PUREZA.- Se sabe que la pureza de las materias primas es un factor determinante en la elaboración de cualquier colorante. Para obtener buenos rendimientos y una concentración óptima en la producción del Rojo Congo, se practicarán análisis en la materia prima.

DETERMINACION DE PUREZA DEL DICLORHIDRATO DE BENCIDINA

Es uno de los principales compuestos para la elaboración del Rojo Congo. Se determina con una solución de nitrito de sodio al 10%.

Procedimiento Analítico.- Se pesan 5 g. de diclorhidrato de bencidina y disuelven con poca agua (eventualmente se calienta, en caso de base libre se agrega HCl hasta disolución). Se lleva con agua fría a volumen de 1000 ml; se agrega 30 ml. de ácido clorhídrico y se titula con

una solución de nitrito de sodio al 10% y como indicador papel de yoduro de potasio. La prueba del ácido nitroso debe permanecer 1 min; en el papel indicador mancha negra violácea no muy intensa.

P.M. Diclорhidrato de Bencidina 257.16

1 mol. Diclорhidrato de Bencidina reacciona con 2 mol. de nitrito de sodio. En la titulación del Diclорhidrato de Bencidina se gastaron:

muestra 1.- 15.6 ml. de Nitrito de sodio

" 2.- 15.0 " " " " "

De donde se saca la media aritmética 15.3

$15.3 \times 0.1 = 1.53$ g. de NaNO_2

257 - 138

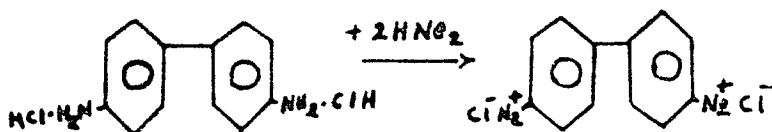
X = 2.85 g. de Diclорhidrato

X - 1.53

5 - 100

X = 57% de pureza

2.85 - X



Propiedades físicas y químicas del Diclорhidrato de bencidina, la base libre forma cristales incoloros, anhidros si cristaliza por encima de 80°C . con 1 H_2O si cristaliza n por debajo de 60°C . Se oscurecen al aire y a la luz, --

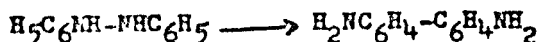
P.f. 128° - 129°C; poco soluble en agua fría, soluble en agua caliente, éter y alcohol.

Una solución del diclorhidrato, acidulada con ácido clorhídrico diluido y tratado con dicromato de potasio - se forma un precipitado de color azul oscuro. Si a otra parte se agrega solución de carbonato de sodio, al neutralizar se precipita la amina libre, que es soluble en sulfuro de carbono. Si a esta solución se agrega agua de bromo, se obtiene un color azul intenso que cambia a verde.

En análisis químico se utiliza como reactivo del ácido sulfúrico para valoraciones cuantitativas, pues el sulfato de bencidina es insoluble. Trabajando en medio acético sirve para determinaciones cuantitativas del ácido fosfórico. Se usa como reactivo de diversos metales Ce, Cr, Co, Cu con los que da colores azules o verde.

Método de obtención de Bencidina.- A partir del azobenceno, ácido clorhídrico y zinc en polvo.

La reacción, el azobenceno es reducido por el zinc - en presencia de ácido clorhídrico dando hidrazobenceno - que se traspone inmediatamente con producción de bencidina.



Añadiendo a las aguas madres más ácido clorhídrico se obtiene más sal de bencidina.

DETERMINACION DE PUREZA DEL NAFTIONATO DE SODIO

Esta determinación es semejante a la anterior, se usa solución de nitrito de sodio al 10%.

Procedimiento analítico.- Se pesan 5 g. de naftionato de sodio se disuelven en 50 ml. de agua y se le agrega 10 ml. de ácido clorhídrico se agita unos minutos y se titula con la solución de nitrito de sodio a temperatura de ambiente usando papel de yoduro de potasio como indicador hasta que la mancha sea negra violácea no muy intensa en el papel, debiera permanecer 1 minuto. Se hace por duplicado.

Muestra 1.- 12.1 ml. de nitrito de sodio al 10%

" 2.- 11.9 " " " " " " "

Se toma la media aritmética 12.0

$$12.0 \times 0.1 = 1.2 \text{ g. NaNO}_2$$

$$245 - 69$$

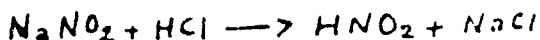
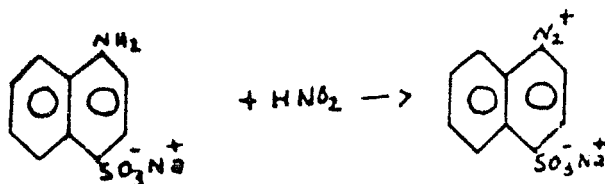
$$5 - 100$$

$$X - 1.2$$

$$4.26 - X$$

$$X = 4.26$$

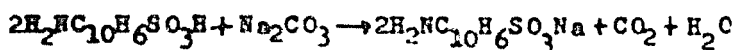
$$X = 85\% \text{ de pureza}$$



Propiedades físicas.- Se presenta en forma de granos o escamitas de color rosa, muy soluble en agua fría y su solución acuosa es transparente con intensa fluorescencia

azul. Aparte de 4 mol. de agua de cristalización, no debe contener otra impureza que NaCl en pequeñas cantidades - no debe contener alfa naftilamina libre, para comprobar se extrae con alcohol y el filtrado no debe dejar residuo si se evapora a sequedad.

Método de obtención del naftionato de sodio, a partir del ácido naftionico, carbonato de sodio, cloruro de sodio y carbón como decolorante. La reacción:



El ácido naftionico se disuelve en agua, se neutraliza con carbonato hasta que tenga débil reacción alcalina se añade carbón y se filtra. El líquido filtrado se satura con cloruro de sodio finamente molido. Se calienta -- hasta que la sal se disuelva y se deja cristalizar por enfriamiento.

ACIDO CLORHIDRICO.- Para que pueda usarse en la producción de colorantes, debe regirse por las siguientes - normas.

HCl.....mínimo 30%

Cloro libre.....máximo 0.01%

Determinación del contenido de HCl.-Se hace por titulación con solución de hidróxido de sodio, usando como indicador al rojo de metilo sódico en solución acuosa al 0.2%. La solución de NaOH usada fué 0.5 N.

Método: Se pesa por diferencia aproximadamente 1.5g. de HCl con 0.001 g. de exactitud, se diluye con agua has

ta 200 ml., se agregan 3 ó 4 gotas de rojo de metilo y se titula con la solución 0.5 N. de hidróxido de sodio hasta que vire de color rosa fuerte a amarillo rosado.

Cálculos para determinar el contenido de HCl. la fórmula que se aplica para saber el porcentaje de ácido clorhídrico en la muestra es la siguiente:

$$\% \text{ HCl} = \frac{b \times 1.0233}{a}$$

a.- es el peso de la muestra en g.

b.- consumo de hidróxido de sodio en ml.

El peso de la muestra fué de 1.4850 g.

El consumo de sosa cáustica 0.5 N fué 25.8 ml.

Substituyendo a la fórmula anterior:

$$\% \text{ HCl} = \frac{25.8 \times 1.0233}{1.485}$$

$$\% \text{ HCl} = 31.75$$

Es conveniente hacer dos determinaciones y la diferencia entre ellas no debe exceder de 0.2%

Determinación del contenido de CLORO LIBRE en el HCl para este análisis se emplea una solución de tiosulfato de sodio 0.01 N, yoduro de potasio solución al 10% recién preparada y almidón en solución al 0.2%.

Se pesan 20 g. de la muestra de ácido clorhídrico y se diluyen a 100 ml; y se agrega 10 ml. de la solución de yoduro de potasio, luego se añaden 1 ó 2 ml. de la solución de almidón dando un color azul. Se titula con tiosulfato de sodio hasta cambio del color azul a incoloro. El porcentaje se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% \text{Cl}_2 = \frac{0.071 \times b}{a}$$

a.- es el peso de la muestra en g.

b.- consumo de tiosulfato de sodio en ml.

Cálculos para determinar la cantidad de cloro libre:

Se peso 19.7910 g. de ácido clorhídrico y el consumo de tiosulfato fué de 2.5 ml. 0.01 N; Sustituyendo:

$$\% \text{Cl}_2 = \frac{0.071 \times 2.5}{19.791} \quad \% \text{Cl}_2 = 0.0090$$

Lo cual quiere decir, que el ácido clorhídrico esta dentro de las normas requeridas.

NITRITO DE SODIO.- Se presenta en forma de cristales de color amarillo, debe conservarse en recipientes cerrados porque se oxida lentamente en el aire, P.f. 271°C. es muy soluble en agua, contiene una pureza de 98% ó más.

Determinación del contenido de nitrito de sodio

Se pesan 34.5 g. de nitrito de sodio y se diluyen a 1000 ml. Se llena la bureta con esta solución y se titula con ácido sulfanílico 0.5 N. de la cual se colocan 25 ml, en un matraz Erlenmeyer, se acidifican con 10 ml. de HCl 2.5 N. y se agrega 1 g. de bromuro de potásio, se agrega el nitrito de sodio de la bureta y el punto final se ve cuando una gota de la solución puesta en papel de yoduro de potásio, da una coloración violeta instantánea, muy ligera y que se observa a contraluz. si pasados 3 minutos otra gota de la misma solución, da la misma reacción leve, se toma la lectura en la bureta y se procede a los cálculos.

Cálculos para determinar el contenido de nitrito de sodio se pesó 34.50 g. exactamente y se diluyó a 1 litro para tener una solución 0.5 N. para titular 25 ml. de solución de ácido sulfanílico 0.5 N. Se gastó 25.40 ml. de la solución de nitrito.

Los volúmenes deberían corresponder, si el nitrito fuera 100 %, ya que la normalidad de las soluciones es igual.

$$\% \text{NaNO}_2 = \frac{V_1}{V_2} \times 100$$

V_1 volumen de ácido sulfanílico en ml.

V_2 volumen de NaNO_2 en ml.

$$\% \text{NaNO}_2 = \frac{25}{25.4} \times 100$$

$$\text{Pureza de } \text{NaNO}_2 = 98.5\%$$

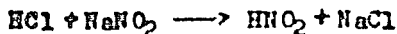
C A P I T U L O V I

PROCESO DE ELABORACION DEL COLORANTE ROJO CONGO

El proceso químico para fabricar el Rojo Congo como cualquier otro colorante azoico, se inicia haciendo una diazoción de la substancia principal. En este caso del Diclorhidrato de Benicidina.

Diazoción.- Es la substitución de los hidrógenos de un radical amino por nitrógeno. Por lo regular las diazociones se hacen en grupos aminos de compuestos cíclicos ya que todos los colorantes azoicos se derivan del citado tipo de compuestos.

La diazoción de los compuestos se logra mediante el empleo del ácido nitroso, que se obtiene por la reacción entre el ácido clorhídrico y el nitrito de sodio. La reacción es la siguiente;

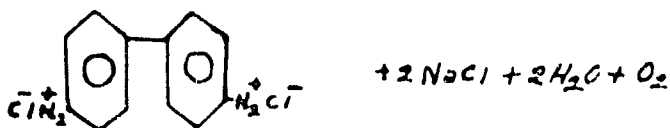
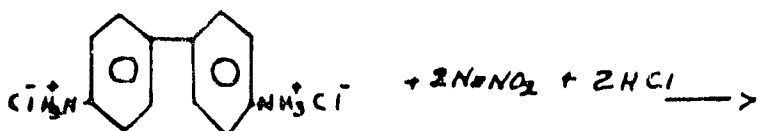


Esta reacción se lleva a cabo a temperatura de 0°C., ya que el ácido nitroso producido es inestable a temperaturas superiores. Se usa hielo tanto en el laboratorio como en la fábrica.

La forma como actúa el ácido nitroso, es reaccionando con el grupo amino del compuesto cíclico, desalojando los hidrógenos de éste.

El ácido nitroso tiene una acción oxidante sobre el nitrógeno del grupo amino, ya que aumenta su valencia a

5 y deja su nitrógeno trivalente unido al oxidado.

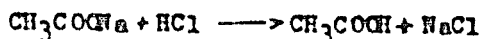


El ácido clorhídrico se calcula exactamente más un exceso que es conveniente agregar de manera que en cualquier momento que se compruebe la diazoación dará reacción ácida al papel rojo congo. Este exceso de HCl, se pone generalmente en todas las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido.

Concentración de las reacciones.- En la producción de los colorantes, se forman reacciones secundarias indeseables que hay que evitar, dan por resultado un cambio en el tono final del colorante y baja el rendimiento del mismo. En la fabricación del Rojo Congo debe cuidarse -- perfectamente este punto porque un ligero exceso o disminución de reactivo puede bajar el rendimiento.

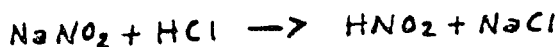
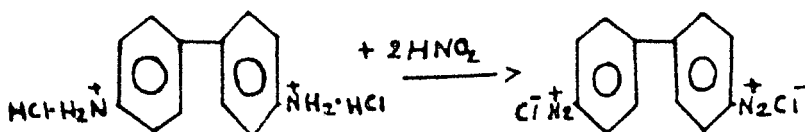
Control del pH.- Es una de las formas más usadas y eficientes para controlar las reacciones en la fabricación de colorantes, en el buen control del pH redundará en la rapidez o lentitud en que se desarrollen las reacciones, la calidad del producto depende en gran parte de es-

te factor. Para el Rojo Congo, el pH ideal está entre 8 y 9. Para mantener el pH constante, se usa acetato de sodio que reacciona con el exceso de ácido clorhídrico produciendo ácido acético, la reacción es como sigue:



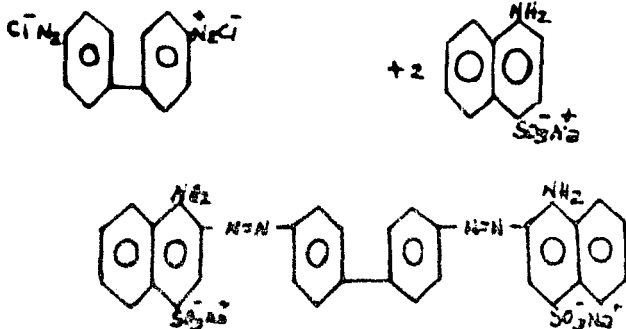
El ácido acético tiene un pH mínimo de 4, de tal manera que se conserva siempre este valor como mínimo y la copulación que es la siguiente etapa del proceso, se efectúa sin contratiempos.

REACCIONES IMPORTANTES.- Tetrazoación del Diclорhidrato de Bencidina, reacciona con el ácido nitroso producido por el ácido clorhídrico y nitrito de sodio a baja temperatura.



La cantidad del Diclорhidrato de Bencidina que es necesario para esta reacción se debe calcular estequiométricamente.

COPULACION.- Una vez que se ha formado la tetrazo Bencidina, se agrega a la cantidad calculada de naftionato de sodio necesario para copular. Esta reacción se lleva a temperatura de 10°C., o de ambiente, la reacción es la siguiente.



Acido difenil-diazo-1-naftilemina-4 sulfonato de sodio
(ROJO CRUGO)

CALCULOS.- Se toma como base del cálculo una mol. g de
Diclorhidrato de Benzidina su P.M. 257, (Pureza 57%)

$$\begin{array}{r} 257 - 100 \\ 57 - X \end{array} \quad X \quad \frac{257}{5700} = 450 \text{ g de Diclorhidrato al } 57\%$$

Para obtener el ácido nitroso se requieren 2 mol. g.
de nitrito de sodio P.M. 69

$$69 \times 2 = 138 \text{ g. de NaNO}_2$$

Este producto su pureza es de 98.5%

$$\begin{array}{r} 138 - 100 \\ 98.5 - X \end{array} \quad X \quad \frac{138}{9850} = 140 \text{ g de NaNO}_2 \text{ al } 98.5\%$$

El ácido Clorhídrico necesario es de 2 mol. g., P.M.
es de 36.5 (Pureza es de 31.75%)

$$\begin{array}{r} 73 - 100 \\ 31.75 - X \end{array} \quad \frac{73}{3175} = 230 \text{ g. de HCl}$$

Pero para que se efectue la reacción requiere un excg
so de HCl. En este caso se puso 35% más.

Total de HCl necesario $230+80 = 310$ g HCl al 31.75%

Naftionato de Sodio se requieren 2 mol g. P.M. 245

$245 \times 2 = 490$ (Pureza 85% del Naftionato)

490 - 100

85 - X $\frac{490}{85\%} = 577$ g de Naftionato de sodio

El Acetato de sodio requerido es de 40 g y sirve para contrarrestar la ácidos en la copulación.

El carbonato de sodio necesario es de 180 g. y sirve para que después de la copulación el pH sea alcalino.

El cloruro de sodio necesario es de 240 g., y sirve para cristalizar el colorante. Estos últimos cálculos fueron sacados en la práctica.

PROCESO DE FABRICACION DEL ROJO CONGO.- Se pesarán -- 450 g. de Diclorhidrato de Bencidina 57%, se disolverán en 2,600 ml. de agua, una vez bien disueltos se agrego el HCl 310 g., temp. 0°C (agregando hielo), se agito durante 20 minutos y diazoto con NaNO_2 140 g. disueltos en 450 ml. de agua, se comprueba la ácidos con papel rojo congo dando una coloración azul el papel. El NaNO_2 se comprueba con papel de KI que da coloración violeta.

La solución tetrazoica se vierte después de 30 minutos de agitar sobre la solución de Naftionato y de 40 g. de acetato de sodio disueltos en 1200 ml. de agua, el tetrazo pasa en 30 minutos, terminada de pasar enseguida se le pasa la solución de carbonato de sodio 180 g disueltos en 900 ml. de agua, esta solución tarda en pasar 1 hora. Se deja trabajando de 8 a 10 horas, se ajusta el pH a 9 -

se calienta a 80°C y se agrega 240g de cloruro de sodio se filtra una vez cristalizado el colorante.

Resultados: 2,840 g. de torta (colorante húmedo)

Se obtuvo 885 g. de colorante seco.

El Rojo Congo seco represento el 32% de la torta, el agua del filtrado salio exento de Rojo Congo ya que la cristalización fué buena, el colorante se obtuvo de alta pureza.

CANTIDADES DE MATERIAS PRIMAS.- Para obtener 1000 Kg de colorante seco Rojo Congo concentrado.

Diclorhidrato de bencidina 292 kg.

Acido clorhídrico 32%..... 351 "

Nitrito de sodio 156 "

Naftionato de sodio 554 "

Acetato de sodio comercial 45 "

Carbonato de sodio 208 "

Cloruro de sodio 273 "

Para el Diclorhidrato de Bencidina y el Naftionato de sodio son para base 100%. Desde luego dichos productos - tienen purezas menores, entonces se hacen los cálculos - de acuerdo con el % de pureza.

EQUIPO.- Los tanques de reacciones en el diagrama de flujo estan en la parte superior izquierda sirven para - preparar los diazos y copulaciones. Estas soluciones fluyen por gravedad.

Todos los tanques estan calibrados de manera que se sabe qué volumen en litros se tiene en cualquier momento

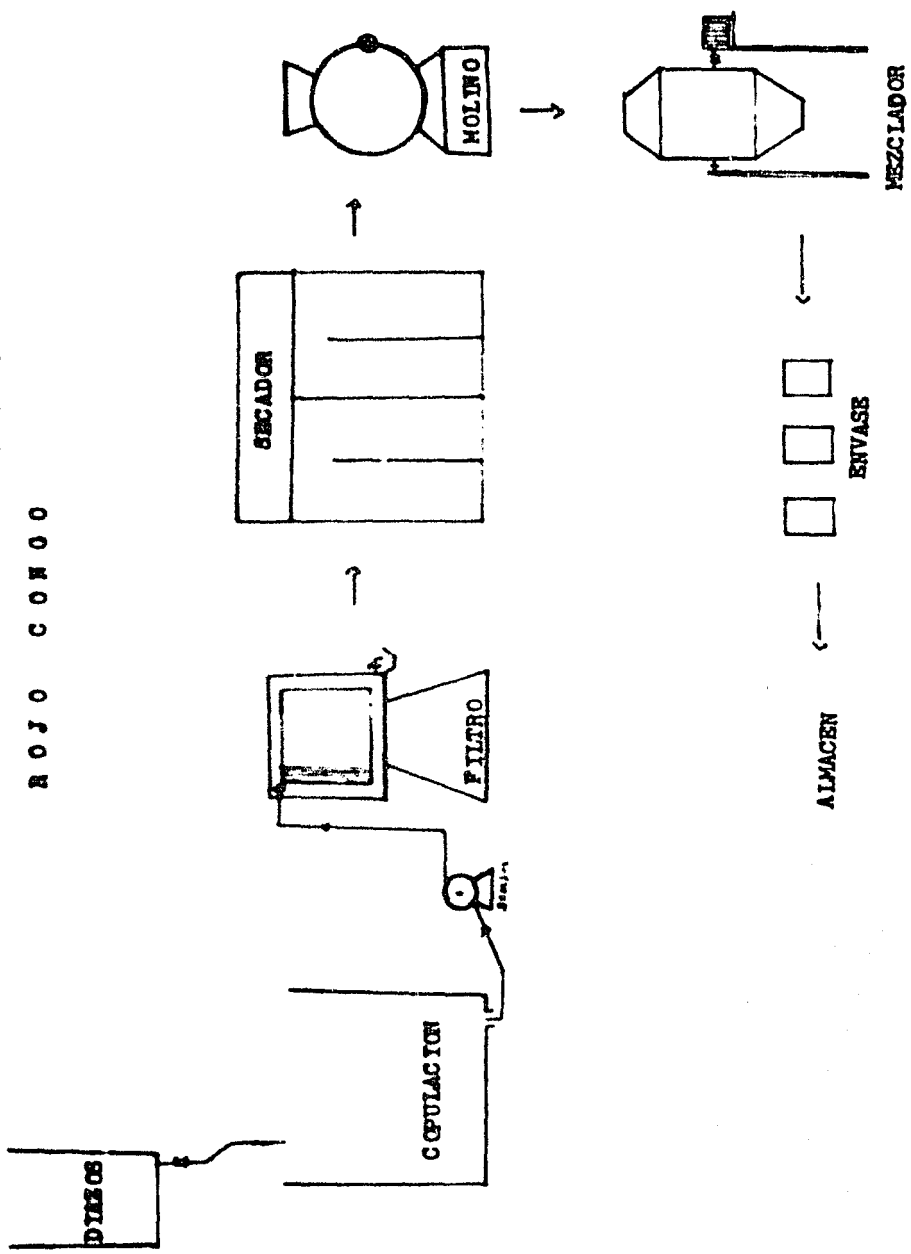
CRISTALIZACION DEL COLORANTE.- Para cristalizar el colorante se sobresatura con cloruro de sodio, que al ser más soluble en el agua que el colorante, cristaliza a éste dejándolo en suspensión. Esto se hace una vez calentado a 80°C. por medio de vapor inyectado directamente dentro del tanque de reacciones. Se agita durante 1 hora y se filtra.

FILTRACION.- Terminada la cristalización del colorante se procede a llenar el filtro prensa, con montajugos y aire comprimido de una compresora ó con una bomba, el líquido al entrar en el filtro prensa va dejando el colorante obtenido en forma de pasta, entre los marcos del mismo el líquido filtrado se tira al drenaje. Cuando el filtro se ha llenado se sopla con aire comprimido con el fin de extraerle lo más que se pueda de agua a la pasta, luego se abre el filtro y se descarga en charolas, estas a su vez son llevadas a un carro.

SECADO.- El carro con charolas se mete a un secador con aire calentado por medio de vapor que circula el serpentín. El aire caliente se hace circular por el secador impulsado por un ventilador, aquí se elimina el agua que contiene la pasta 65-70%. Temperatura de secado 100°C.

MOIENDA.- Se efectua en un molino que tiene 2 juegos de discos dentados. Aquí se pulveriza el colorante seco que pasa posteriormente al mezclador donde se le agregan los diluyentes, para ajustar la concentración. Con esto queda listo el colorante para envasarse y posteriormente distribuirse.

DIAGRAMA DE FIJO PARA EL COLORANTE
ROJO CONGO



C A P I T U L O V I I

C O N C L U S I O N E S

1.-Las pruebas en el laboratorio son satisfactorias de manera que los resultados obtenidos en la planta son optimos. lo más importante para obtener colorantes de alta calidad, es la pureza de las materias primas como quedo establecido en el control del mismo.

El equipo que sirve para fabricar el Rojo Congo, -- puede hacerse una gama muy variada de colorantes, lavan do perfectamente el equipo y enseguida puede producirse un colorante distinto.

2.-Estas industrias pueden usar su equipo para emp^g zar a fabricar intermedios, evitando fugas de divisas, lo cual es de desearse porque se lograría una magnifica integración de la Industria Nacional.

3.- Los costos de los colorantes en México son meng^r res a la mayoría de los fabricantes mundiales. No se di ga a los de los EE. UU. como se sabe sus costos en ésto son más altos a los del mercado internacional. Esto se debe a que la mano de obra en México no es tan cara co- mo en otros países y a la protección del gobierno. Al no permitir la importación de colorantes. Las materias pri mas se pueden adquirir en cualquier país al no existir restricción de divisas.

4.- Ampliación del mercado. Lo ideal sería ingresar al mercado mundial para la venta de estos productos, de

desde luego el consumidor más importante son los EE.UU. que se le daría calidad y precio y en muchos casos un 25% menos a los de sus fábricas. Otros clientes importantes los países miembros de la ALAIC.

5.- Se ha visto que los comerciantes de colorantes menosprecian al pequeño consumidor que tienen industria familiar y con una importante población de los estados de México, Tlaxcala y Puebla. No dándoles el servicio técnico requerido que les enseñe el mejor uso de los mismos. Les entregan los colorantes con concentraciones que no corresponden a las normales. En esto debería la Secretaría de Industria y Comercio establecer las normas respectivas.

6.- Estas industrias tienen los medios económicos necesarios para hacer investigaciones profundas en el terreno de la Química Orgánica. Ya es necesario que en México se destine una mínima parte de las ganancias en investigaciones. Sino se quiere para que México no se estanque es muy necesario que los industriales inviertan por este concepto. Estos gastos redundarían con buenos resultados y buen prestigio ya que mejoraría la calidad de los productos.

En algunos países, Las investigaciones industriales son auspiciadas por los propios gobiernos y financiada por la industria con un pequeño porcentaje de las ganancias. En México es indispensable crear una Institución de esa naturaleza.

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

- 1.- G. H. FRANK
THE MANUFACTURE OF INTERMEDIATES AND DYES.
CHEMICAL PUBLISHING CO., NEW YORK 1952.
- 2.- FIESER L. AND FIESER M.
ORGANIC CHEMISTRY
REINHOLD PUBLISHING CO., N.Y. 1958
- 3.- T. HALL - RIVED
QUIMICA ANALITICA
UTENIA., MEXICO 1949.
- 4.- HERBERT A. LUBS
THE CHEMISTRY OF SYNTHETIC DYES AND PIGMENTS
REINHOLD PUBLISHING CORP., N. YORK 1955
- 5.- R. NORRIS SHREVE
DYES CLASSIFIED BY INTERMEDIATES
THE CHEMICAL CATALOG CO. INC. 1952
- 6.- SHRUTER, FUSCH, CURTIN
IDENTIFICACION SISTEMATICA DE COMPUESTOS ORGANICOS
EDITORIAL LIMUSA - WILEY, S.A., MEXICO 1966
- 7.- THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS
COLOUR INDEX 1956
LOWELL TECHNOLOGICAL INST., LOWELL MASS.



- 8.- RAYMOND KIRK AND DONALD OTTNER
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
VOLUME 5, 323-348
THE INTERSCIENCE ENCYCLOPEDIA., N.Y.
- 9.- STECHER, PINDEL, SIEGMUND
THE MERCK INDEX OF CHEMICALS AND DRUGS
MERCK CO., INC. 17th EDITION
RAHWAY, N.J., U.S.A., 1956
- 10.- MIELAND G.
QUIMICA ORGANICA AVANZADA
EDITORIAL CONTINENTAL, S.A.
MEXICO., 1963