# UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

## UTILIZACIÓN DE COLORANTES NATURALES EN EL TEÑIDO DE FIBRAS DE ALGODÓN EN TEJIDO DE PUNTO APLICADOS POR EL MÉTODO DE AGOTAMIENTO

JORGE MARIO GUTIÉRREZ TOLEDO
ASESORADO POR ING. JOSÉ VICENTE GARAVITO

**GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2005** 

# ÍNDICE GENERAL

ÍNI	DICE 1	DE ILUS	STRACIONES	V
GL	OSAR	OL		IX
RE	SUME	EN		XI
OB	JETIV	OS		XIII
IN	ГROD	UCCIÓ	N	XV
AN	TECE	DENTE	S	XVII
1.	LOS	TEJID(	OS DE ALGODÓN	1
	1.1	Fibra d	le Algodón	1
	1.2	Tejidos	S	2
2.	EST	RUCTU	URA FÍSICA Y QUÍMICA DE FIBRAS NATURALES	5
	2.1	Estruct	tura física	5
	2.2	Estruct	tura química	8
3.	CIN	ÉTICA I	DE LOS COLORANTES NATURALES	11
	3.1	Isotern	nas y Afinidad	11
	3.2	Isotern	nas de adsorción	12
		3.2.1	Isoterma de Nernst	13
		3.2.2	Isoterma de Freundlich	14
		3.2.3	Isoterma de Langmuir	15
	3.3	Termo	dinámica del proceso de tintura	17
	3.4	Velocio	dad de reacción	20
	3.5	Enlace	s químicos en fibras textiles	23

	3.6	Model	os cinéticos empíricos	30
		3.6.1	Ecuación de Vickerstaff	30
		3.6.2	Ecuación de Cegarra-Puente	32
		3.6.3	Ecuación de McGregor	33
	3.7	Influer	ncia de condiciones tintóreas sobre la velocidad de tintura	36
	3.8	Factor	es mecánicos: agitación, circulación, relación de baños,	
		diámet	tros medios	36
	3.9	Influer	ncia de la temperatura	38
4.	CLA	ASIFICA	ACIÓN DE COLORANTES NATURALES	41
	4.1	Caract	erísticas físicas	41
	4.2	Usos t	radicionales	42
	4.3	Caract	erísticas químicas	42
	4.4	Añil		44
		4.4.1 4.4.2	Composición química Extracción	44 45
	4.5	Grana	de Cochinilla	45
		4.5.1	Composición química	45
		4.5.2	Extracción	46
		4.5.3	Técnicas para teñir	46
5.	ME	ГОDOL	.OGÍA	49
	5.1	Obtención del Colorante Natural		49
	5.2	Purific	eación del Colorante	49
	5.3	Obten	ción de fibras naturales	49
	5.4	Prueba	as de tintura	50
	5.5	Plan d	e tinturas	50
	5.6	Experi	mentación	51
	5.7	Diseño	Experimental	51
		5.7.1	Distribución de tratamientos	51

	5.7.2 Modelo Estadístico	52
6.	RESULTADOS	53
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
CO	ONCLUSIONES	63
RE	CCOMENDACIONES	65
BII	BLIOGRAFÍA	67
AP	PÉNDICE 1	69
AP	PÉNDICE 2	79
AN	NEXO	83

# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

## **FIGURAS**

1.	Logaritmo natural de las velocidades de reacción aparentes del	
	colorante de Ácido Carmínico contra el inverso de la temperatura	55
2.	Isoterma de adsorción del Añil a 40 °C	56
3.	Isoterma de adsorción del Añil a 50 °C	56
4.	Isoterma del Añil a 60 °C	57
5.	Curva de calibración del colorante de Ácido Carmínico	70
6.	Curva de calibración del colorante Añil	71
7.	Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 40 °C	72
8.	Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 50 °C	72
9.	Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 60 °C	73
10.	Agotamiento del Añil a 40 °C	74
11.	Agotamiento del Añil a 50 °C	74
12.	Agotamiento del Añil a 60 °C	75
13.	Curva de Calibración del Añil en la adsorción	76
	TABLAS	
	I. Clasificación de las fibras según su afinidad	6
Ι	I. Comparación de diversas fibras con relación a la permeabilidad	7
II	I. Tipos de colorantes flavonoides	42
IV	7. Tipos de colorantes Carotenoides	43
V	7. Tipos de colorantes quinona	43

VI.	Concentraciones iniciales de colorantes naturales	52
VII.	Combinaciones de la factorial con valores máximos y mínimos de	
	las variables, en forma simbólica	52
VIII.	Combinaciones de la factorial con valores máximo y mínimos de	
	las variables, en forma numéricos	52
IX.	Valores de porcentaje de agotamiento y tiempos al equilibrio para el	
	colorante de Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas	53
X.	Valores de concentración al equilibrio para el colorante de	
	Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas	53
XI.	Valores de porcentaje de agotamiento y tiempos al equilibrio	
	para el colorante de Añil a 3 diferentes temperaturas	54
XII.	Valores de concentración al equilibrio para el colorante de	
	Añil a 3 diferentes temperaturas	54
XIII.	Constantes de velocidad del colorante de Ácido Carmínico	
	según los diferentes modelos cinéticos empíricos a	
	diferentes temperaturas	55
XIV.	Constantes de adsorción del Añil a diferentes temperaturas	57
XV.	Datos para curva de calibración del colorante de	
	Ácido Carmínico con 5 diferentes disoluciones de colorante	
	en un volumen de 100 ml. Utilizando para dichas	
	lecturas de las distintas concentraciones un espectrofotómetro	
	marca Spectroflash modelo SF-600 plus	69
XVI.	Datos para curva de calibración del colorante de	
	Añil con 5 diferentes disoluciones de colorante	
	en un volumen de 100 ml. Utilizando para	
	dichas lecturas de las distintas concentraciones un	
	espectrofotómetro marca Spectroflash modelo SF-600 plus	70

XVII.	Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas	71
XVIII.	Agotamiento del colorante de Añil a 3 diferentes temperaturas	73
XIX.	Valores de Logaritmo natural de la velocidad de reacción	
	aparente del Ácido Carmínico contra el inverso de la temperatura	75
XX.	Valores obtenidos de Absorbancia y Concentración del baño	
	para la curva de calibración del Añil en la adsorción	76
XXI.	Datos para isoterma de adsorción del Añil a 40 °C	77
XXII.	Datos para isoterma de adsorción del Añil a 50 °C	77
XXIII.	Datos para isoterma de adsorción del Añil a 60 °C	78

#### **GLOSARIO**

Absorbancia Capacidad que tienen los objetos de adsorber en

mayor o menor medida los rayos de luz.

**Adsorción** Acción y efecto de atraer y retener en la superficie

de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.

Afinidad Tendencia de ciertas sustancias a reaccionar

químicamente entre sí.

**Agotamiento** Efecto de extraer todo el líquido que hay en una

capacidad cualquiera. Gastar del todo, consumir.

**Alumbre** Sulfato doble de aluminio y potasio. Se emplea

para aclarar las aguas turbias; sirve de mordiente

en tintorería

Celulosa Componente orgánico de estructura química

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, presente en fibras vegetales y animales, como el algodón y le proporcionan a este

resistencia, flexibilidad y elasticidad.

**Desorción** Separación de un gas o un líquido volátil de una

mezcla por simple evaporación.

Difusión

Fenómeno mediante el cual las moléculas de varios fluidos situados en el mismo recinto, debido a su movimiento continuo, tienden a formar una mezcla homogénea. Reflexión o refracción, en todas las direcciones, de la luz o el calor.

**Enlace Covalente** 

Enlace químico en el cual se comparten los electrones.

Espectrofotómetro

Equipo de medición de la absorbancia y reflactancia de la luz visible en función de la longitud de onda, para análisis de color.

Mordiente

Sustancia que en tintorería y otras artes sirve de intermedio eficaz para fijar los colores.

Saturación

Acción de añadir una sustancia a un disolvente hasta que este no admita mayor concentración de ella.

Tintóreo

Perteneciente o relativo a los tintes o sustancia colorantes.

Trama

Serie transversal de hilados que están presentes en un tejido plano.

**Urdimbre** 

Serie longitudinal de hilados que están presentes en un tejido plano.

#### RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se pretende estudiar, en base a análisis cinéticos, los colorantes naturales para poder ser introducidos dentro de la industria textil en el teñido de fibras de algodón en el tejido de punto. Los colorantes naturales analizados fueron el ácido carmínico y el añil. Además, se determinó la fijación de los colorantes en la fibra de algodón a través de curvas de agotamiento.

Para dicho análisis se procedió a realizar experimentaciones para cada colorante utilizando un equipo de tintura marca Mathis Labomat con lo que se obtuvieron los datos experimentales de concentración del baño cada minuto a través de un espectrofotómetro. Las experimentaciones se realizaron a 3 diferentes temperaturas 40, 50 y 60 °C. Utilizando para la tintura el método de agotamiento.

Los resultados obtenidos fueron los del porcentaje de agotamiento de cada colorante para cada temperatura, constantes de velocidad de reacción en base a modelos cinéticos empíricos para el ácido carmínico y velocidad de adsorción para el añil, a través de isotermas de adsorción.

Se llegó a obtener una mejor fijación, es decir, un mayor porcentaje de agotamiento conforme aumentaba la temperatura. La fijación fue mejor para el colorante ácido carmínico que para el añil para un sistema de tintura cerrado.

De los resultados obtenidos se pudo observar que la temperatura óptima para el proceso de tintura de las fibras de algodón con colorantes naturales es de 60 °C, sin embargo, se puede utilizar también 40-50 °C.

En base a la naturaleza del colorante añil, éste pertenece a los colorantes directos ya que se adsorbe a la fibra, por lo que el estudió cinético se realizó por medio de las isotermas de adsorción.

#### **OBJETIVOS**

#### • General

Estudiar en base al análisis de la cinética de adsorción, los colorantes naturales para que éstos puedan ser introducidos dentro de la industria textil en el teñido de fibras de algodón para el tejido de punto.

## • Específicos

- 1. Establecer las mejores condiciones para la utilización del añil y del ácido carmínico como colorantes en el teñido de fibras de algodón.
- 2. Determinar la fijación del colorante en la fibra de algodón a través de las curvas de agotamiento.
- Conocer la naturaleza del colorante para poder ubicarlos en la clasificación de colorantes y así decidir el tipo de estudio cinético a desarrollar en cada uno de ellos.

# INTRODUCCIÓN

La importancia de los colorantes naturales en la industria textil desapareció con el uso ya extendido de los colorantes sintéticos empleados en distintas fibras, esto, además, de haber generado un progreso notable a traído consigo distintos problemas de contaminación y de salud. Pero durante los últimos 10 años, el uso de los colorantes naturales, en el ámbito mundial, se ha incrementado en forma casi explosiva, debido a la exigencia y demanda de la industria.

Aunque existe un gran número de colorantes naturales, se emplea sólo una minoría de ellos generalmente en forma individual tales como, caracol, púrpura, grana, cochinilla, añil, lo que limita la cantidad de colores. Es claro que el desarrollo de una tricromía permitiría ampliar la repetibilidad de los colores obtenidos y comprobar, además su solidez, hecho imprescindible para que sean utilizados como colorantes textiles.

Durante dicho proyecto, se pretende estudiar los colorantes naturales para poder ser introducidos en la industria textil y así poder ayudar con los problemas de salud y contaminación.

Los colorantes naturales a estudiar son: el añil y el ácido carmínico proveniente de la grana cochinilla. Dichos colorantes se emplean en fibras naturales de algodón en tejido de punto. Para tal efecto, tuvo que conocerse la naturaleza química de los colorantes empleados.

Una vez determinada la naturaleza reactiva o directa de los colorantes, se les asignó de acuerdo a la cinética el tipo de estudio, es decir la velocidad de reacción. Las mediciones a lo largo del proceso de tintura se realizaron de forma continua con el fin de obtener un monitoreo continuo durante las tinturas.

#### **ANTECEDENTES**

En lo que se refiere a antecedentes relacionados con el tema de estudio, cabe mencionar que en 1980 el Ing. Luis Eduardo Vides realizó un estudió acerca de la tintura de colorantes reactivos sobre fibras celulósicas, por el método de agotamiento, para determinar los rendimientos a diferentes concentraciones de un colorante reactivo llamado azul levafix E-FBA sobre un sustrato de algodón, sin embargo, dicho estudio se realizó respecto de colorantes sintéticos, lo cual difiere de los colorantes naturales.

También, la Inga. Silvia Girón, en 1999, realizó la evaluación del índice de solidez al frote en seco y húmedo de colorantes ecológicos y no ecológicos en un proceso de tintura por agotamiento en frío, es decir, a una temperatura entre 40-60 °C y así se concluyó que los colorantes ecológicos tienen mejor resultado a la solidez al frote en seco y húmedo que los no ecológicos, pero sólo realizó una comparación de la fijación de cada colorante y no el estudio propio del comportamiento de los colorantes.

En el año 2002, el Ing. Gabriel Lam, evaluó el proceso de teñido de fibras de algodón mediante el estudio de tres tipos de colorantes reactivos a nivel de manufactura, los colorantes utilizados fueron el Rojo Drimaren, Azul Intracron y el Amarillo Everción, los cuales pertenecen al tipo de colorante sintético.

Por último, en ese mismo año, el Ing. Luis Fernando García propuso y evaluó la factibilidad de instalar una planta de teñido de hilos de fibras naturales utilizando materiales colorantes naturales, sin embargo, su enfoque está relacionado con un estudio de mercadeo y económico de la industria textil en Guatemala, si bien él propone el uso de colorantes naturales, no realiza una estudio profundo de las condiciones y optimización de la utilización de este tipo de colorantes.

# 1. LOS TEJIDOS DE ALGODÓN

Las fibras textiles pertenecen a la clase de compuestos macromoléculas. Estas poseen resistencia, flexibilidad, elasticidad y se utilizan para elaborar tejidos y otros artículos textiles. Las fibras por su origen y composición química se dividen en:

- Naturales: de origen vegetal, tales como el algodón, lino, cáñamo y yute; y de origen animal como la seda y la lana.
- Químicas: artificiales, obtenidas fundamentalmente de celulosa como la viscosa, cuproanoniacales, de acetato; y sintéticas, obtenidas fundamentalmente de resinas clorovinílicas, polivinílicas, poliacrílicas y poliésteres como el clorín, nitrón, crapón, lavsan.

#### 1.1 Fibras de Algodón

El algodón es, en sí, obtenido de las cápsulas del algodonero. El algodonero es una planta de cultivo que se cosecha en las regiones con clima caluroso. La calidad de la fibra se determina por su longitud, grosor, resistencia y grado de madurez. La fibra de algodón tiene la forma de una cinta plana, torcida en forma de espiral, en la que se distinguen dos capas o paredes, la primaria y la secundaria, las cuales están distribuidas en forma concéntrica en relación con su eje.

La capa primaria de la fibra es una nube exterior fina; esta contiene la mayor cantidad de impurezas naturales (sustancias pécticas, ceras, grasas y otras). La pared secundaria es la principal de la fibra y se compone fundamentalmente de celulosa. La composición química de la fibra es la siguiente:

- Celulosa del 94 al 96%;
- Ceras y grasas del 0.5 al 0.6%;
- Sustancias pécticas del 1 al 2%;
- Sustancias nitrogenadas del 1 al 2%;
- Sustancias minerales 1.14%;
- Otras sustancias 1.32%.

La calidad de la fibra se determina por su longitud, grosor, resistencia y grado de madurez. La longitud oscila entre los límites de 12 mm y 50 mm; el grosor es de 15  $\mu$  a 24  $\mu$ ; la resistencia a la rotura igual a 0.4 N – 0.5 N; y el alargamiento promedio antes de la rotura o elongación es del 8%. La fibra de algodón es higroscópica y en condiciones normales de humedad relativa del aire ésta contiene de 6% a 8% de humedad.

La sustancia fundamental del algodón, como la de otras fibras vegetales, es la celulosa. Esta le comunica a la fibra resistencia, flexibilidad, elasticidad y otras valiosas propiedades, necesarias para la obtención de la hilaza, tejidos, etc..

#### 1.2 Tejidos

Con el nombre de tejido se conoce el género obtenido en forma de lámina más o menos resistente, elástica y flexible, mediante cruzamiento y enlace de dos series de hilos: una longitudinal y otra transversal.

El surtido de los tejidos es extraordinariamente variado. En dependencia del tipo de fibra empleada, los tejidos se pueden dividir en dos grupos:

- 1. Los tejidos preparados de una fibra cualquiera (lino, algodón, lana) llamados homogéneos.
- 2. Los tejidos que contienen fibras de varios tipos llamados heterogéneos (algodón con lavasan, lino con viscosa, etc..).

Otra forma de clasificar los tejidos es según el método de ligamento empleado a la hora de tejer. Hay tejidos que están formados por un solo hilo que se enlaza consigo mismo, como por ejemplo el género de punto, el ganchillo, etc.. Otros están formados por una serie longitudinal de hilos que se cruzan y se enlazan perpendicularmente con las de otra serie transversal, a las que se les llama tejidos planos.

La serie longitudinal de hilos recibe el nombre de urdimbre y cada uno de los elementos que la constituyan se denomina hilo. La serie transversal recibe el nombre de trama y cada una de sus unidades se denomina pasadas.

# 2. ESTRUCTURA FÍSICA Y QUÍMICA DE FIBRAS NATURALES

#### 2.1 Estructura Física

Se puede definir la tintura como aquel proceso durante el cual una materia textil puesta en contacto con la solución de un colorante, absorbe a éste de tal forma que el cuerpo teñido tiene alguna resistencia a devolver la materia colorante del baño del cual la absorbió.

Esta resistencia a devolver el colorante es una consecuencia de la energía de su unión, dependiendo a su vez de las relaciones existentes entre las estructuras moleculares de dichos cuerpos y de la forma como se ha efectuado la tintura. Se ha podido apreciar que el colorante penetra en el interior de la fibra y que cuanto más ha penetrado, más íntima es su unión y más resistencia opone a ser apartado de ella.

Los materiales textiles pueden fabricarse a partir de fibras sueltas, hilos y filamentos tramados y tejidos. A pesar de la forma precisa del material elaborado por las mejores máquinas a escala comercial, la naturaleza de la fibra por sí sola determina la clase de colorante y el proceso de teñido que se le debe aplicar.

Las fibras naturales pueden ser diferentes de la siguiente manera:

- a) Celulosas: algodón, lino, yute, etc.. Todas estas derivadas de fuentes vegetales y constituidas principalmente por celulosa, materia estructural de las plantas.
- b) Proteicas: lana, seda y fibras de pelo de animales.

Las principales clases de fibras pueden clasificarse de acuerdo a su afinidad a ciertos colorantes como se muestra a continuación:

Tabla I. Clasificación de las fibras según su afinidad

Celulosas	Proteicas
Directos	Ácidos
Azufrados	Mordentados
Azoicos	Reactivos
De tina	
Reactivos	

Examinando la constitución de todas las fibras textiles, nos encontramos con un punto común en todas ellas, ya que sus moléculas están agrupadas formando polímeros lineales. Así, por ejemplo, la lana y la seda son polipéptidos, las fibras vegetales y el rayón viscosa son compuestos de policelobiosa y el nylon es una poliamida, de tal manera que los filamentos fibriales están orientados por regla general, a lo largo del eje de estas macromoléculas, dependiendo de la forma y magnitud de ésta orientación determinadas propiedades físicas, así como su mayor o menor aptitud para la tintura.

Generalmente las tinturas se efectúan en medio acuoso y se observa que cuando una fibra textil se sumerge en el agua tiene tendencia a hincharse más o menos, según los grupos hidrofílicos de la molécula. Los rayos X nos demuestran que los espacios de las cadenas cristalinas en las fibras no presentan variación cuando la fibra está en estado seco o húmedo y que, por consiguiente, es necesario buscar la causa del hinchamiento de la fibra en la sustancia amorfa, de tal forma que el poro que la constituye aumenta extraordinariamente de tamaño al encontrarse la fibra en estado húmedo, facilitando la difusión del colorante hacia el interior de la fibra.

Prácticamente puede probarse esta afirmación tomando filamentos de rayón completamente secos e introducirlos a la vez que otros húmedos en una solución alcohólica de un colorante directo, los primeros permanecen incoloros, no ocurriendo así con los segundos. Es evidente que si podemos disponer de una molecular o apreciación de la magnitud de dichos poros y de la longitud de las moléculas colorantes, podemos deducir a priori si la tintura puede o no efectuarse.

La valoración del tamaño de los poros en las fibras es de gran dificultad y sólo han podido hallarse valores aproximados. Estos se han logrado mediante medidas de permeabilidad, tanto en estado seco como en húmedo, pudiéndose constatar todo lo dicho anteriormente sobre el aumento en el tamaño de los poros cuando las fibras se encuentran en estado húmedo.

Morton ha efectuado algunas investigaciones de tipo comparativo entre las diversas fibras de naturaleza celulósica, las cuales se pueden apreciar en la siguiente tabla:

Tabla II. Comparación de diversas fibras con relación a la permeabilidad

FIBRAS	Gr. de Agua / 100 gr. de fibra
Rayón Viscosa	95
Rayón Cupromoniacal	90
Algodón mercerizado sin tens	56
Algodón mercerizado con tens	46
Lino	46
Algodón Americano	42
Ramio	42

Estas diferencias, entre las diversas fibras de naturaleza celulósica, nos suministran una explicación del por qué para una misma tintura en el cual se tiñen conjuntamente rayón, algodón mercerizado y sin mercerizar, la intensidad de color sobre la fibras está en proporción decreciente de la primera a la última, siendo en este caso muy difícil de llegar a una perfecta igualación de intensidad en la práctica. Este hecho es conocido de todos los tintoreros, los cuales saben de las dificultades de conseguir una tintura uniforme en artículos en donde exista rayón y algodón, y de solamente con colorante especiales o seleccionados y con una correcta regulación de la temperatura durante el teñido se puede lograr aquella.

En el caso de fibras de naturaleza proteínica, la magnitud del diámetro de los canales intermicelares, ha sido medida por Speakman en una forma indirecta a través del trabajo requerido para estirar la fibra de lana en varios líquidos, llegando a la conclusión de que dicho diámetro tiene una magnitud de 6 À en estado seco de la fibra, elevándose a 41 À en estado húmedo, permitiendo en este caso la entrada de las moléculas de colorante

#### 2.2 Estructura Química

El soporte de la constitución química de todas las fibras vegetales es la celulosa, la cual entra en proporciones más o menos grandes y adulteradas con otros compuestos, dando lugar a una serie de fibras que se extienden desde su forma más simple en el algodón, hasta los compuestos de rayón, pasando por las denominadas fibras bastas. Toda esta clase de fibras pueden quedar encuadradas en el mismo grupo en cuanto a su conducta tintórea se refiere, existiendo como es natural diferencias en su comportamiento, que no alteren en modo alguno la base general de la conducta tintórea del conjunto.

Se puede apreciar que en esta cadena cada grupo posicional, se va repitiendo cada dos unidades. En la estructuración cristalográfica de la celulosa, la distancia entre cada dos grupos aislados es de 10<sup>3</sup> À, distancia que, tal como se mencionará adelante, influye sobre la afinidad de los colorantes capaces de teñir sobre la celulosa. De la estructura química de la celulosa puede deducirse que es un compuesto hidrofílico, siendo estas características las sobresalientes para dictaminar el comportamiento de los colorantes directos sobre esta fibra.

El comportamiento de los colorantes directos para con la celulosa, viene medido por la denominada afinidad del colorante por la fibra, que es la propiedad que presentan los colorantes de ser absorbido por la celulosa y su resistencia a la deserción, cuando la fibra teñida se somete a lavados ulteriores. Cuando más fácilmente sea absorbido un colorante directo por la celulosa y mayor resistencia tenga la fibra teñida a eliminar parte del colorante absorbido en la tintura, mediante un lavado posterior, mayor afinidad presentará el colorante por la fibra. Es natural que ocupando los colorantes directos sobre las fibras celulósicas un lugar preeminente en las tinturas de estas fibras, fuese objeto de preocupación, el por qué compuestos de la misma familia química presentaban en alto grado dicha afinidad y en otros, ésta era mediana o nula. El problema se presenta pues en el sentido de saber qué condiciones debían reunir las moléculas de los colorantes para que éstos tuviesen una marcada afinidad por la celulosa.

# 3. CINÉTICA DE COLORANTES NATURALES

El estudio de isotermas de adsorción y las velocidades de reacción para colorantes naturales es importante porque provee información acerca de la saturación al equilibrio llevada acabo por el colorante en la fibra, además de predecir el agotamiento de los baños de tintura para una concentración dada. La información de la saturación del colorante en el substrato es útil para determinar la cantidad de colorante necesaria para obtener una tintura eficiente.

#### 3.1 Isotermas y Afinidad

Es necesario determinar cuándo se alcanza el equilibrio tintóreo a fin de evitar errores como consecuencia de falsas apreciaciones. En efecto, sucede muchas veces que se tiene la impresión de que se ha llegado a un estado de equilibrio, siendo falso, pues si bien la fibra aparenta estar bien teñida, solo lo está superficialmente, como se puede ver fácilmente en cortes transversales efectuados con un micrótomo y observados al microscopio.

Especialmente debemos asegurarnos de haber alcanzado el equilibrio cuando se trabaja sobre fibras de naturaleza muy cristalina o bien en el caso de tener que operar a bajas temperaturas, pues en estos casos, el movimiento del colorante en el interior de la fibra, puede llegar a ser tan insignificante, que la concentración del colorante en el baño permanezca prácticamente constante y, como regla general, se deduce el estado de equilibrio de la constancia de la concentración del baño de tintura, estableciendo un tiempo de equilibrio falso con todos los inconvenientes inherentes al caso.

La forma más corriente de obtener el tiempo de equilibrio, consiste en efectuar una serie de tinturas idénticas durante diferentes espacios de tiempo determinando en cada caso la distribución del colorante entre la fibra y el baño. Si se observa un cambio conforme aumenta el tiempo, es necesario prolongar la duración de la tintura, hasta que dicha variación en la distribución del colorante sea nula, en cuyo caso se habrá alcanzado el estado de equilibrio tintóreo.

Como es necesario efectuar esta prueba en todos los procesos tintóreos, debido al diferente comportamiento de los colorantes, incluso dentro de los de un mismo grupo, pudiera ocurrir que no se alcanzara el estado de equilibrio hasta transcurridas una o más semanas, lo que traería como consecuencia la posible alteración de las fibras y de los colorantes, siendo las menos afectadas las fibras sintéticas y acusando una mayor degradación las proteicas. Por otra parte, ciertos colorantes pueden disgregarse y los productos no coloreados o de diferente estructura molecular, y en las tinturas sobre fibras proteicas con colorantes ácidos, éstos actúan sobre las proteínas, produciéndoles una hidrólisis progresiva que altera el equilibrio del sistema. En estos casos es necesario el tiempo de equilibrio, lo cual se puede generalmente conseguir aumentando la temperatura, ya que se esta forma se aumenta la difusión de los colorantes.

#### 3.2 Isotermas de adsorción: Leyes de Nernst, Freundlich y Langmuir

Conocidos los métodos para la determinación de las concentraciones del colorante en la fibra y en la solución, procederemos a analizar el trazado y estudio de las isotermas de adsorción. El objetivo de dicha isoterma es estudiar las variaciones de la concentración del colorante en la fibra, su relación con la concentración del colorante en la solución, y deducir de ellas las conclusiones oportunas que pueden tener una aplicación científica y técnica.

La mayoría de las isotermas de tintura, pueden ser encuadernadas en tres ecuaciones comunes conocidas como ecuaciones de Nernst, Freundlich y Langmuir.

#### 3.2.1 Isoterma de Nernst

La ecuación de Nernst es similar a la ley de Henry para los gases, queda establecida de la siguiente manera:

$$[C]_f = k[C]_s$$
 (3.1)

En donde [C]<sub>f</sub> y [C]<sub>s</sub> expresan las concentraciones del colorante en la fibra y en la solución, respectivamente, y k es una constante que viene a ser la constante de reparto del colorante entre la solución y la fibra. La forma de esta isoterma es lineal, colocando en abscisas la concentración del colorante en la solución y en ordenadas el colorante sobre la fibra, se obtiene una línea recta que termina precisamente en la tintura del poliéster con colorantes dispersos muy pocos solubles.

Isotermas como estas, que son lineales y que aumentan su pendiente a medida que se incremente la concentración del colorante en el baño se les conoce como isotermas de Nernst. Son las isotermas más simples de interpretar e indican que la distribución del colorante entre las fibras y el baño es una simple partición del colorante en dos disolventes diferentes hasta que uno de ellos se encuentre saturado del mismo.

Algunos han defendido que estas isotermas de Nernst son meramente un caso especial de la isoterma de Freundlich o la isoterma de Langmuir, pero en la isoterma de Nernst la concentración disuelta del colorante en la solución está restringida a través de solubilidad de alcanzar niveles bastantes altos para que la isoterma se aproxime a las isotermas Freundlich y Langmuir hacia el eje X (Colorante). Sin embargo, la

solubilidad saturada de los colorantes dispersos no puede ser desviada en el agua, apareciendo un pequeño punto preocupante encima de esta hipótesis.

La otra diferencia importante entre la isoterma de Nernst y las demás es que el coeficiente de partición k, es los sistemas de Nernst se mantiene constante a medida que la concentración del colorante aumenta. Sin embargo, el valor k decrece a medida que temperatura aumenta y la propiedad del agua para disolver el colorante también aumenta.

#### 3.2.2 Isoterma de Freundlich

La segunda ecuación, establecida experimentalmente por Freundlich en 1907 puede ser expresada:

$$[C]_f = k[C]_s^x$$
 (3.2)

En donde "k" es una constante y "x" es un exponente característico del sistema considerado, cuyos valores oscilan entre 0.5 y 0.8 según las fibras y el colorante empleado. Como x es siempre menor que 1, la isoterma de adsorción es una parábola, sin tender a un límite determinado de la concentración del colorante sobre la fibra. Por consiguiente, no siempre para elevadas concentraciones, porque generalmente la adsorción esta limitada por la saturación del colorante de la fibra.

Está ecuación se caracteriza porque, a bajas concentraciones, la relación entre el colorante sobre la fibra y en solución tienden a aparecer lineal, pudiéndose llegar en algunos casos a una relación constante. Tomando logaritmos, la ecuación se transforma en:

$$\text{Log } [C]_f = \log (k) + x \cdot \log [C]_s$$
 (3.3)

Que es la ecuación de una recta en la que "x" es la pendiente y log k la ordenada en el origen.

#### 3.2.3 Isoterma de Langmuir

Así como la isoterma de Freundlich tiene una base empírica, Lagmuir obtiene la suya por fundamentos cinéticos sobre los procesos de tintura. El postulado básico sobre el que se fundamenta, es que el colorante es absorbido por la fibra en lugares específicos, de tal modo que cuando una molécula ocupa un lugar, éste queda saturado e incapaz de una adsorción ulterior. Supongamos una fibra conteniendo [C]<sub>f</sub> moles de colorante por kg de fibra, en equilibrio con una solución tintórea de concentración [C]<sub>s</sub> moles de colorante por litro de solución, de modo que cuando todos los lugares de la fibra estén ocupados por el colorante, la concentración de éstos será [C]<sub>SAT</sub>.

Si el colorante es continuamente separado de la superficie de la fibra, su velocidad de desorción:

$$\begin{array}{cc} - & \underline{[C]_f} & (3.4) \\ & dt \end{array}$$

Será proporcional a la concentración del colorante en la fibra, o sea

$$- \underbrace{[C]_f}_{dt} = K[C]_f \underbrace{(3.5)}$$

Al mismo tiempo, el colorante llega continuamente a la superficie de la fibra proveniente de la solución y es absorbido. La velocidad de adsorción referida al colorante en solución, que es igual al colorante en fibra pero cambiada de signo, es proporcional a la concentración de colorante en la solución y también al número de lugares no ocupados, que a su vez es proporcional a [C]<sub>SAT</sub> - [C]<sub>f</sub>, o sea que:

- 
$$[C]_f = K_2 [C]_s ([C]_{SAT} - [C]_f)$$
 (3.6)

En el equilibrio, las velocidades de desorción y de adsorción son iguales y por consiguiente

$$K_1[C]_f = K_2[C]_s([C]_{SAT} - [C]_f)$$
 (3.7)

Y haciendo  $K_1/K_2 = K$ , obtenemos:

$$K = \underline{[C]_{f}}$$
([C]<sub>SAT</sub> - [C]<sub>f</sub>) [C]<sub>s</sub> (3.8)

De donde K viene a ser una constante de equilibrio de la reacción.

Colorante + Fibra sin teñir ↔ Fibra teñida

$$C_s - C_{SAT} - C_f \leftrightarrow C_f$$

El fenómeno de migración esta gobernado por algún paso controlante que puede ser por reacción o transporte (difusión). Sin embargo, al tratarse de colorantes directos, los puntos de reacción superficial así como el de productos no se consideran.

La isoterma de Langmuir se diferencia de la Freundlich en que el valor de la concentración del colorante en la fibra tiende hacia un limite de saturación, lo cual no sucedía en aquella. Prácticamente se llega a resultados satisfactorios con ambas ecuaciones, si bien hemos de aconsejar la ecuación de Langmuir para obtener resultados precisos, y la de Freundlich cuando deseamos mayor rapidez y no sea necesaria tanta exactitud.

Por medio de estas isotermas de adsorción, podemos apreciar comparativamente, cómo influyen las variables de temperatura, concentración de electrolito, pH del baño, en la distribución del colorante entre la fibra y la solución, llegando a poder establecer analogía de comportamiento entre los diversos colorantes.

No obstante ello, podemos considerar la isoterma de adsorción, como una fase final de los procesos de distribución del colorante entre fibra y baño, siendo por consiguiente, necesario ver en virtud de qué fuerzas se realiza esta distribución y qué leyes o principios son aplicables a la regulación del proceso.

La explicación teórica del equilibrio de tinturas es posible hacerla de varias maneras, siendo hoy día preferido por todos, el estudio termodinámico en atención a la mayor concisión y precisión de las fórmulas empleadas. Durante el desarrollo de dicho estudio termodinámico del equilibrio tintóreo nos referimos al colorante distribuido entre las dos fases, o sea, aquel que está en un estado de tránsito de una fase a otra fase, dicha superficie o mejor dicho, interfase, tiene gran importancia para explicar los fenómenos eléctricos durante la tintura.

En la nomenclatura que empleamos, el subíndice "s" será utilizado para indicar la concentración en el baño de tintura en moles por litro, y "f" para lo mismo en la fibra, referido a moles por kilogramos de fibra seca. Cuando se tenga que considerar la concentración del colorante absorbido en la zona de separación, emplearemos el subíndice "∞".

#### 3.3 Termodinámica del Proceso de Tintura

Químicamente la afinidad o potencial químico es una propiedad intrínseca de la materia en virtud de la cual un cuerpo tiene avidez de reaccionar con otro.

Este potencial químico puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln (a)$$
 (3.9)

 $\mu$  es el potencial químico absoluto del sistema,  $\mu^{\circ}$  el potencial estándar y "a" la actividad. Si tenemos en cuenta que el potencial químico es la variación de la energía libre cuando varía el número de moles del sistema. Por tanto, una disminución en el valor absoluto del potencial químico del sistema, que equivale a un  $\Delta\mu$  negativo, es la medida de la fuerza directora de la reacción, esto es de la afinidad.

Si se considera a la tintura de fibras textiles con colorantes como un sistema cerrado, a presión y temperatura constante, que solo puede intercambiar calor con los alrededores y a su vez, constituido por dos subsistemas abiertos: baño y fibra, que pueden intercambiar materia además de calor; si además suponemos que el sistema es discontinuo, esto es, la concentración de colorante en la fibra es independiente de la posición, podemos aplicar los conceptos termodinámicos.

En efecto, el potencial químico de los dos subsistemas será:

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} + R \ln (a_s)$$
 (3.10)

$$\mu_f = \mu_f^{\circ} + R \operatorname{Ln}(a_f)$$
 (3.11)

Ahora bien, el paso del colorante del subsistema solución al subsistema fibra, según la siguiente reacción:

Colorante en solución  $\rightarrow$  Colorante en la fibra (3.12)

Ocurrirá según dijimos con una disminución del potencial químico del sistema, luego si tenemos en cuenta que:

$$\Delta \mu = \mu_f - \mu_s \qquad (3.13)$$

Restando de la ecuación 3.10 la 3.11, obtenemos:

$$\Delta \mu = \mu_f - \mu_s = \mu_f^\circ - \mu_s^\circ + RT \ln \underline{(a_f)}_{(a_s)}$$
 (3.14)

Y finalmente

$$\Delta \mu = \Delta \mu^{\circ} + RT \ln \underbrace{(a_{f})}_{(a_{s})} \quad (3.15)$$

Aquí,  $\Delta\mu$  entre la fibra y solución será el incremento de potencial químico instantáneo del proceso, que varía con el tiempo en su camino hacia el equilibrio. Este incremento de potencial químico será negativo cuando la tintura tenga lugar y será la media de la fuerza directora del proceso, esto es, de la afinidad instantánea del colorante por la fibra.

Esta afinidad instantánea no es fácil de medir, pero se sabe que en el equilibrio es nula, luego de la ecuación 3.15 se deduce que

$$-\Delta \mu^{\circ} = RT \ln \underline{(a_{\rm f})}_{\rm (a_s)_{\rm equilibrio}}$$
 (3.16)

Y finalmente

$$-\Delta \mu^{\circ} = RT \ln (K)$$
 (3.17)

Que es la medida de la tendencia de un colorante a moverse de su estado estándar en solución a su estado estándar en la fibra, o sea una medida cuantitativa de la afinidad del colorante por la fibra. Un valor negativo significa que el equilibrio está desplazado hacia la fibra teñida, un valor positivo está desplazado hacia el baño.

Hemos de hacer resaltar que el término afinidad estándar posee este significado en cuanto se trata de especificar una cualidad de un colorante y que no debe ser complicada como denominación de una serie de fenómenos de la velocidad de tintura.

Dicho de otro modo, la afinidad estándar se refiere al equilibrio y la afinidad instantánea al proceso cinético.

# 3.4 Velocidad de reacción

El fenómeno de tintura involucra difusividad interna y externa y velocidades de adsorción y reacción. Las moléculas de colorante deben pasar del baño de tintura a la interfase formada por el baño y la fibra, etapa conocida como difusividad externa, enseguida, el colorante debe atravesar la interfase hasta llegar a la superficie de la fibra, a esta etapa se le denomina difusividad interna, una vez ahí comienza el proceso de adsorción de las moléculas por la fibra, la rapidez con que se absorbe se conoce como velocidad de adsorción, una vez absorbidas las moléculas de colorante comienza la interacción del colorante con los sitios activos de la fibra, mejor conocida como la etapa de reacción, dicha rapidez se interpreta como la velocidad de reacción. Todos estos procesos consumen un tiempo determinado y el proceso que más tarde se le considera como el paso controlante del proceso de difusión o del proceso de reacción.

La manera de determinar las eficiencias de los procesos de tintura es a través del agotamiento, esto se define en términos de porcentaje en donde  $C_i$  es la concentración inicial y  $C_f$  la concentración final y se define de la siguiente manera:

% Agotamiento = 
$$100 \cdot C_i - C_f \over C_i$$
 (3.18)

La cinética de tintura esta directamente relacionada con la difusión. El valor del coeficiente de difusión en formas geométricas simples puede obtenerse variando los valores iniciales frontera de la ecuación diferencial de Fick, en su forma geométrica, de error o de series de Bessel en estado estacionario. Es difícil describir el valor del coeficiente de difusión en estructuras porosas o irregulares, porque la forma y el tamaño no pueden ser definidos con cierto grado de confianza. Inclusive, el cálculo de dicho coeficiente en estructuras simples es laborioso.

Se han encontrado a partir de experimentos con distintos colorantes y materiales de teñido, especialmente por tinturas de baños infinitos, que los coeficientes de teñido pueden ser expresados con precisión por expresiones exponenciales. La adsorción sobre materiales textiles puede ser escrita de la siguiente forma:

$$a = a_e [1 - \exp(-kA_o t)]^n$$
 (3.19)

Donde a es la adsorción en el tiempo t, a<sub>e</sub> es la adsorción al equilibrio, A<sub>o</sub> es la concentración del adsorbente, k es el coeficiente específico constante, y n es la constante de resistencia estructura heterogénea de difusión (0<n<1). La adsorción al equilibrio depende de las interacciones entre el colorante, el medio de difusión (disolvente) y el adsorbente.

En todos los procesos de tintura diluidos, moléculas orgánicas o iones, son primeramente adsorbidos en la superficie de las fibras (substratos) y se difunden en él hasta que más o menos sean distribuidos a lo largo del mismo. De cualquier manera, una vez que el proceso de tintura ha concluido, es necesario que los colorantes, ahora en la fibra, deban presentar un cierto grado de resistencia de ser movidos con disolvente como el agua, que sirvió como disolvente y transporte de los colorantes a la fibra, a derivados de colorantes o bien a precursores fuera del baño de tintura en primera instancia. Este requerimiento podría llamarse resistencia al lavado y con esto, los colorantes para fibras de celulosa tendrán distintas propiedades o respuestas a la resistencia al lavado, por lo general los colorantes reactivos tienen altas resistencias al lavado que los directos.

Obteniendo una alta resistencia al lavado trae consigo más dificultades en las fibras de celulosa debido a su alta retención de agua. Esta retención ofrece poca protección contra el lavado por agua de colorantes solubles que se difundieron dentro de la fibra. En contraste, este fenómeno no se presenta en fibras de poliéster que ofrece una baja oportunidad de que el agua penetre en su estructura, incluso hirviéndola a presión atmosférica.

Tintoreros y químicos de colorantes saben que existen tres formas o métodos de cómo los colorantes pueden ser retenidos por las fibras, donde las dos primeras formas han sido empleadas desde tiempos inmemorables. Dichos métodos se describen a continuación:

1. Adsorción Física: Esta cuenta que con las mismas fuerzas con las cuales se atraen los colorantes a la fibra, inicialmente son suficientemente fuertes para retener las moléculas y resistir los tratamientos subsecuentes de lavado.

- 2. Adsorción Mecánica: Esta consiste en la formación de materiales y pigmentos insolubles libres de la solubilidad química con que fueron difundidos en la fibra.
- 3. Reacción en Fibra: Aquí las moléculas o iones de colorante no pierden todos sus grupos funcionales solubles después de ser difundidos dentro de las fibras, pero en las condiciones correctas reaccionan y se enganchan así mismo por enlaces químicos covalentes a las moléculas largas de la fibra formando nuevas derivaciones de color en las fibras. El número pequeño de grupos funcionales solubles es totalmente inadecuado y causa que las nuevas moléculas grandes se disuelvan en agua.

## 3.5 Enlaces químicos en fibras textiles

La atracción entre átomos que dan lugar a moléculas o iones, combinándose entre sí mismas o con diferentes moléculas o iones por distintas interacciones o productos de reacción depende del movimiento y de la distribución de las cargas eléctricas, de la energía requerida por el proceso y de la estabilidad de los productos. Las cargas eléctricas representan la probabilidad de encontrar grandes o pequeños excesos localizados, o deficiencias en la distribución de electrones alrededor de átomos particulares.

Para el químico, los diferentes tipos de enlaces involucrados en el proceso de tintura pueden ser discutidos con términos químicos. Aquí se describe entonces el tratamiento de manera simple y descriptiva.

1. Enlace Covalente: Existen dos posibles casos extremos cuando consideramos enlaces entre átomos. Uno de las casos extremos consiste en el enlace covalente, por ejemplo, el de carbón e hidrógeno de la mayoría de los compuesto orgánicos.

En este caso ambos átomos donan un electrón al enlace y el par resultante de electrones se encuentran compartidos entre sí. Como los enlaces comparten una gran cantidad de energía y ello requiere aun más energía para separarlos. Los enlaces entre colorantes reactivos y fibras de celulosa son de este tipo.

- 2. Enlace Iónico: El otro caso extremo del enlace covalente está en el enlace iónico. En este caso muy simple, los dos átomos adyacentes podrán tener un electrón disponible para contribuir al enlace, pero solo un átomo es capaz de ganar estabilidad tomando ambos electrones para sí mismo, por consiguiente ganará un electrón extra. Esto dejará al otro átomo con un electrón menos, que lo hará más estable. Dichas atracciones electrostáticas están involucradas en el proceso de tintura con los colorantes ácidos y básicos donde las moléculas de la fibra pueden llevar cargas opuestas a aquellos iones de colorante que se apliquen y por esta causa sean atraídos.
- 3. Polarización y Reactividad: Es esperado que la limpieza con la que los electrones son compartidos deben variar continuamente entre el idealizado enlace covalente compartido y el átomo que gana y se lleva todo el enlace iónico. Algunos de estos átomos unidos por un enlace covalente en compuestos orgánicos siempre querrán compartir más de un simple par de electrones, por medio del cual ellos mismos tiendan a adquirir el carácter electronegativo y los carbones vecinos el carácter electropositivo.

Esta tendencia normalmente no permite la formación de iones. Es llamada polarización, y hace átomos individuales de las moléculas más susceptibles a la interacción electrostática con átomos de características opuestas cuando ellos estén muy cerca. Muchas reacciones entre diferentes materiales con enlaces covalentes son iniciadas por polarización, y pueden ser completados por la formación de productos con diferentes enlaces que los reactantes originales.

En el teñido de fibras de celulosa pueden ser considerados los siguientes pasos por orden de aparición.

- Difusión de las moléculas de colorante de la fase acuosa a la interfase celulosasolución.
- 2. Adsorción de las moléculas de colorante de la interfase a la superficie de la fibra.
- 3. Difusión de las moléculas de colorante a la microestructura de la celulosa.
- 4. Reacción entre las moléculas de colorante y los grupos hidroxilo de la celulosa en medio alcalino.
- 5. Reacción entre las moléculas de colorante y el agua en medio alcalino.
- 6. Adsorción de los colorantes hidrolizados de la solución.
- 7. Hidrólisis de las moléculas del colorante en la superficie de la celulosa.

Generalmente se observa que de un 30 a 70% del colorante se enlaza químicamente y el resto del colorante se hidroliza. En la primera etapa el colorante no se utiliza por completo y en la segunda, la remoción del colorante de la fase sólida (fibra) consume agua, tiempo, energía y agentes químicos.

La fijación del colorante puede ser mejorada de la siguiente manera:

- 1. Mejorando la estructura de celulosa o bien abriendo la estructura introduciendo más grupos activos tratando de hacer más sitios activos y/o
- 2. Modificando la interfase entre la solución y la celulosa y/o
- 3. Modificando la técnica de aplicación.

La adición de álcali a los baños de tintura causa la hidrólisis del colorante en la fase acuosa así como en la fase sólida. Sin embargo, se puede suponer como primera hipótesis de trabajo que la hidrólisis se lleva a cabo principalmente en la solución y es despreciable en la fibra.

Esto indirectamente sugiere que el agotamiento del colorante se da por la unión química con la celulosa. De cualquier forma, el método más simple para mejorar la eficiencia de la fijación podrá ser mejorando el agotamiento.

La adsorción del colorante de la fase acuosa depende de:

- 1. El estado de las moléculas del colorante en la solución,
- 2. La naturaleza de la interfase entre la celulosa y el baño de tintura y
- 3. El potencial de resistencia a transferir el colorante de la fase acuosa a la fibra.

Generalmente, los colorante reactivos tienen baja substantividad, pero sí se le agrega alguna sal se obtiene una adsorción apreciable del colorante. En una solución neutra los colorantes reactivos se comportan como colorante directos. Se conoce que en el caso de los colorantes directos el agotamiento aumenta cuando se incrementa la concentración de electrolitos. Esto es atribuido al decremento del potencial de barrido, impidiendo que el colorante en su forma aniónica alcance la superficie del algodón cargada negativamente.

No todas las partículas de un sistema tintóreo realizan una determinada transformación al mismo tiempo, si ello fuese así, en todo momento, durante la tintura todas las partículas estarían en alguna configuración intermedia y no podría detectarse ni el estado inicial ni el final de la tintura. La observación muestra que los reactivos y los productos de reacción coexisten durante toda la transformación.

Es evidente que en cada instante una pequeña fracción de moléculas no mesurables de todas las disponibles está implicada en la transformación, y la gran mayoría estén en el baño de tintura o en el interior de la fibra.

Entonces la extensión del fenómeno al tiempo "t" puede ser medida por la fracción transformada " $C_t$ " de colorante adsorbida. La velocidad de tintura al tiempo t sería  $dC_t/dt$ . En general la velocidad de tintura es una función del tiempo o mejor aun función de  $C_t$ .

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = K \cdot f(C_t) \tag{3.20}$$

La velocidad de tintura cuando se refiere a las sustancias que desaparecen de la fibra lleva signo negativo, y cuando se refiere a las que aparecen lleva signo positivo. En la cinética de la tintura la velocidad se refiere siempre a la cantidad de colorante sobre fibra, luego llevará signo positivo.

Según determinados coloristas, la velocidad de tintura viene definida por el peso de colorante adsorbido en unidad de tiempo, o en los primeros "t" minutos de tintura, expresándose por regla general el colorante adsorbido por la fibra, en función del % de agotamiento del baño de tintura. Esta forma de definir la velocidad está de acuerdo con el uso que prácticamente se hace de este concepto, ya que si preguntamos a un tintóreo cuál de los colorante existentes en una mezcla tiñe más rápidamente, dirá que aquel que en la base inicial de la tintura sea adsorbido con mayor rapidez por la fibra, para lo cual sólo tendrá que inspeccionar la forma cómo se desarrolla la tintura en sus primeros minutos y ver cuál de los colorantes del baño es el primero en manifestarse sobre el artículo. Esta concepción de velocidad de tintura está bien en cuanto se refiere a una apreciación de tipo cualitativo, ya que cuando hemos de darle a ella un valor numérico, surgen una serie de inconvenientes relativos a la elección del tiempo que ha de servir de modelo para definir esta velocidad y a otros factores de tipo experimental, que hacen que dicho procedimiento no sea muy práctico y exacto en su aplicación.

Se ha intentado solucionar toda esta serie de contratiempos mediante la aplicación del denominado tiempo de media tintura, entendido por tal el requerido sistema, para que la fibra adsorba la mitad del colorante que sería adsorbido en estado de equilibrio. Según dicho sistema, dos colorantes tendrán la misma velocidad de tintura cuando sus tiempos medios sean iguales.

Esta forma de definir la velocidad de tintura de un colorante tiene la ventaja sobre la anterior, de aquí que se expresen conjuntamente la cinética del sistema con su estado de equilibrio y, por consiguiente, el valor dado al tiempo no será arbitrario, sino una consecuencia de la forma como se desarrolla el sistema.

El método para determinar el  $t_{1/2}$  y  $C_{\infty}$ , consiste en medir el equilibrio por agotamiento, empleando generalmente una tintura a tiempo prolongado trazando la curva de adsorción del colorante con relación al tiempo y en ella a partir de un valor  $C_{\infty/2}$  se deduce el valor de  $t_{1/2}$  como expresión de la velocidad de tintura. A partir de dicho valor, puede entonces efectuarse una selección de colorantes en función de su velocidad de tintura.

Una forma más completa de definir la velocidad de tintura es a través de ecuaciones cinéticas empíricas, que nos permitan el cálculo de constantes específicas de velocidad. Estas constantes son características de cada sistema tintóreo, en el que habría que considerar además del colorante y la fibra, la relación de baño, la agitación, etc.. La temperatura, como en todos los estudios cinéticos, debe de permanecer constante.

De las ecuaciones cinéticas de tintura que se conocen, la más sencilla de todas del tipo parabólico y la más utilizada es la propuesta por Patterson y Sheldon, y es deducida de la ecuación reducida de la difusión, que nos dice que la cantidad de colorante por unidad de peso de la fibra adsorbido en un tiempo "t" es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

$$C_t = k \cdot \sqrt{t} \tag{3.21}$$

Los citados autores incluyen en ella la concentración del baño de tintura "C<sub>b</sub>".

$$C_t = C_b \cdot k \cdot \sqrt{t} \qquad (3.22)$$

Para calcular la constante k de la ecuación se construye una gráfica de  $C_t$  en función de  $\sqrt{t}$  resultando una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es la constante de velocidad. La ecuación solo se adapta a los resultados experimentales desde el origen de la tintura hasta el tiempo medio aproximadamente y, en determinados casos, puede cumplirse hasta un 80% de agotamiento.

En cinética tintórea también se ha utilizado con frecuencia la ecuación de primer orden de las reacciones homogéneas.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = k \cdot (C_{\infty} - C_t) \qquad (3.23)$$

Esta ecuación supone que la velocidad de tintura es directamente proporcional a la cantidad de fibra no teñida representa por  $(C_{\infty}$  -  $C_t)$  siendo  $C_{\infty}$  la cantidad de colorante al equilibrio e integrando la ecuación anterior obtenemos:

$$\operatorname{Ln}\left(1 - \underline{C}_{t}\right) = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{t} \qquad (3.24)$$

Que es la ecuación de una recta que pasa por el origen y de pendiente k en el tramo recto.

# 3.6 Modelos Cinéticos Empíricos

## 3.6.1 Ecuación de Vickerstaff

Según este modelo, el proceso de tintura puede ser dividido en tres pasos diferentes:

- 1. El transporte del colorante del baño de tintura a la superficie de la fibra.
- 2. Adsorción del colorante en la fibra.
- 3. Difusión y adsorción del colorante dentro de la fibra.

En principio, cualquiera de estos tres pasos puede controlar o influir en la velocidad de teñido. Existen muchos reportes experimentales que indican que el paso 3 determina el proceso de tintura, pero muchos de ellos usualmente se refieren al teñido de materiales como películas de polímero, fibras sueltas bajo condiciones de agitación eficiente. Una agitación eficiente en los baños de tintura le resta importancia al paso 1, desde que el colorante es llevado a la superficie de la fibra a una velocidad que es entonces más adecuada para mantener la velocidad de tintura. También ha habido reportes de casos donde el proceso de tintura esta influenciado por obstáculos en la superficie de las fibras —donde incluimos los efectos descritos en el paso 2- donde estos obstáculos pueden ser lo suficientemente grandes como para influir considerablemente en la velocidad de tintura de lana, o en la difusión del colorante a través de membrana de celulosa.

La adsorción de colorantes directos en películas de celulosa, muestran peculiaridades en su comportamiento que pueden ser explicadas con el supuesto de que el proceso de adsorción con el substrato ocurre muy lento comparado con el proceso de difusión dentro de la fibra.

Estas complicaciones sugieren que los pasos 2 y 3 puedan tomarse en cuenta en la práctica con dificultad, especialmente desde que, a excepción, estos efectos ocurran en sistemas diferentes.

En principio se deben hacer las siguientes suposiciones básicas que en ciertos casos son inaplicables:

- 1. El proceso de adsorción en la fibra ocurre muy rápido en comparación con el proceso de difusión, y existe un equilibrio instantáneo entre las concentraciones de los colorantes libres y adsorbidos en la fibra.
- 2. Los procesos de adsorción y desorción en la fibra ocurren muy rápidamente.
- 3. No existen obstáculos que impidan el paso del colorante a través de la interfase agua-fibra, como podría suponerse de las interacciones eléctricas entre los iones de colorante y la fibra.

La ecuación de Vickerstaff esta descrita de la siguiente forma:

$$\underline{\underline{M}_{t}} = 1 - \exp(-kt)$$
 (3.25)

Donde  $M_t$  y  $M_\infty$  son las concentraciones del colorante en la fibra en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente, y k es la constante de velocidad aparente del sistema.

Esta ecuación es buena cuando se trabaja en condiciones muy cercanas al equilibrio, pero en las etapas iniciales del proceso de tintura la siguiente ecuación empírica se ajusta mejor:

$$\underline{\underline{M}_{t}} = kt^{1/2} \qquad (3.26)$$

$$\underline{M}_{\infty}$$

Vickerstaff, para sus estudios de cinética tintórea, propuso una ecuación de tipo hiperbólico:

$$\frac{1}{C_{\infty} - C_{t}} - \frac{1}{C_{\infty}} = k \cdot t \qquad (3.27)$$

Cuya forma diferencia es:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = k \cdot (C_{\infty} - C_t)^2 \qquad (3.28)$$

Por consiguiente se trata de una ecuación cinética de segundo orden.

# 3.6.2 Ecuación de Cegarra-Puente

Esta ecuación esta basada en una propiedad fundamental de los equilibrios tintóreos, que establece la reversibilidad de los mismos. En los procesos tintóreos existe una velocidad directa de colorante del baño hacia la fibra y una velocidad de la fibra hacia el baño, que en el equilibrio son iguales. Por tanto, en principio podremos escribir que la velocidad de tintura será igual a la velocidad directa Vd menos la inversa Vi.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = Vd - Vi \qquad (3.29)$$

La velocidad directa para un baño de concentración constante, la ecuación 3.29 se convierte en:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\underline{k_d} - k_t \cdot C_t}{C_t} \qquad (3.30)$$

Como en el equilibrio las velocidades directas e inversas son iguales y  $C_t$  se convierte en  $C_{\infty}$ , podemos escribir:

$$\underline{\underline{K}}_{\underline{d}} = k_t \cdot C_{\infty} \tag{3.31}$$

Despejando  $k_d$ , sustituyendo en la ecuación 3.30 y agrupando términos constantes en una nueva constante, que la llamaremos también k, obtenemos:

$$\frac{\partial C_{t}}{\partial t} = k \cdot \underline{C}^{2}_{\underline{\infty}} - \underline{C}^{2}_{\underline{t}} \qquad (3.32)$$

Si integramos entre los limite t = 0,  $C_t = 0$  y t = t,  $C_t = C_t$ , tendremos:

$$\operatorname{Ln}\left(1 - \underline{C}_{t}^{2}\right) = -k \cdot t \qquad (3.33)$$

Ecuación de una recta que pasa por el origen y que adapta bastante bien a todos los puntos experimentales de las tinturas en baño de concentración constante que cumplen la segunda ley de Fick.

# 3.6.3 Ecuación de McGregor

McGregor plantea bajo el punto de vista de la termodinámica de los procesos irreversibles, aplicado a la tintura. Para ello, considera un sistema discontinuo en el que la concentración de colorante sobre la fibra es uniforme. En tal sistema la afinidad instantánea  $\Delta\mu$  es la fuerza directora del proceso, pudiéndose plantear la siguiente ecuación de velocidad.

Velocidad instantánea de tintura = Afinidad instantánea/Resistencia instantánea (3.34)

O sea, que la velocidad instantánea de tintura es inversamente proporcional a la resistencia que opone el medio y directamente proporcional a la afinidad.

La ecuación 3.34 puede escribirse de un modo más simple haciendo

Velocidad Instantánea = 
$$\frac{\partial C}{\partial t}$$
 (3.35)

$$\underline{1}$$
 = B (3.36) resistencia instantánea

Afinidad instantánea = 
$$-\Delta\mu$$
 (3.37)

Luego 
$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{B} \cdot \Delta \mu$$
 (3.38)

En la que: c =  $C_f$  /  $C_{f\infty}$ ,  $C_f$  colorante en fibra, B constante de velocidad y -  $\Delta\mu$  afinidad instantánea.

El signo (-) es convencional, esto significa en otras palabras que el colorante desaparece del baño de tintura o bien que aparece en la fibra.

La afinidad de tintura para colorantes reactivos y fibras celulósicas viene dada por:

$$\Delta \mu = \Delta \mu^{o} + R \cdot T \cdot Ln \frac{C}{C_{b}}$$
 (3.39)

Y

$$\Delta \mu^{o} = R \cdot T \cdot Ln \frac{C_{b\infty}}{C_{fxo}}$$
 (3.40)

Introduciendo la ecuación 3.40 en la 3.39 queda de la siguiente manera:

$$\Delta \mu = R \cdot T \cdot Ln \, \underline{C_{b\infty}}_{f\infty} + R \cdot T \cdot Ln \, \underline{C_f}_{f} = R \cdot T \cdot Ln \, (\underline{C_{b\infty} \cdot C_f})$$

$$C_{f\infty} \qquad C_b \qquad (C_{f\infty} \cdot C_b) \qquad (3.41)$$

Para un baño de concentración constante  $C_b = C_{b\infty}$  con lo que la ecuación 3.41 se transforma en:

$$\Delta \mu = R \cdot T \cdot Ln \frac{C_f}{C_{f\infty}} = R \cdot T \cdot Ln (c)$$
 (3.42)

Finalmente sustituyendo en la ecuación 3.38 quedaría:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{Ln} \ (\mathbf{c}) \tag{3.43}$$

Ecuación cinética muy sencilla aunque difícil de integrar, pero si tenemos en cuenta que BRT = k y ln (c)  $\rightarrow$  (c-1) cuando c  $\rightarrow$  1, aproximadamente podremos escribir que:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{k} \cdot (1 - \mathbf{c}) \tag{3.44}$$

Ecuación cinética similar a las de primer orden que una vez integrada da:

$$Ln (1-c) = -k \cdot t$$
 (3.45)

#### 3.7 Influencia de las condiciones tintóreas sobre la velocidad de tintura

Hemos visto como la velocidad de tintura puede ser definida por el valor numérico de un tiempo en alcanzar un estado de saturación media en la fibra, o por el valor numérico de las constantes de velocidad, sin que ello nos aclare cuáles son los factores que determinan el que dichos valores tengan una magnitud más o menos grande, cuestión de extraordinaria importancia para nosotros, ya que conociendo la ley de variabilidad de velocidad en función de los factores que actúan sobre ella, podremos desplazar la cinética del sistema a nuestra voluntad y predecir antes de efectuar la tintura, el resultado, si no exacto, si aproximado, de cómo se desarrollará aquélla.

Además de las condiciones específicas de cada colorante tales como, su afinidad por la fibra y su velocidad de difusión, la velocidad de tintura se ve afectada en gran manera por las condiciones mecánicas del proceso y por la temperatura a que tiene lugar, factores ambos de gran influencia y que merecen ser tratados con detenimiento.

## 3.8 Factores mecánicos: agitación, circulación, relación de baño, diámetros medios

Entre los factores de tipo mecánico hemos de examinar los relativos al movimiento entre la fibra y baño tintóreo, las relaciones entre el volumen del baño de tintura y el peso de la fibra, la influencia de los diámetros de los hilos, la estructura de los artículos. Como es natural, no podemos abarcar todos los problemas que de ellos se derivan prácticamente, puesto que son múltiples, pero al menos pretendemos incitar la curiosidad por una serie de hechos que la mayoría de las veces pasan desapercibidos, y que en determinados casos puede ser la solución de problemas existentes en la tintorería.

En primer lugar, pasemos a estudiar el movimiento relativo entre la fibra y baño tintóreo en la velocidad de tintura de un sistema determinado. Se ha comprobado que la velocidad relativa de circulación entre baño y fibra tiene una trascendencia enorme para evaluar la velocidad de tintura de un sistema, en forma que si bien no se puede regular ello por una ley matemática, se puede dejar afirmado, que en cuanto mayor sea aquella, se necesitarán tiempos menores para llegar al citado de equilibrio del sistema.

Podemos llegar a la conclusión de que variando las velocidades entre fibra y solución, la cinética del sistema cambia completamente y que por consiguiente, será muy dificil que lleguemos a resultados perfectamente idénticos entre pruebas de laboratorio y tinturas obtenidas en las máquinas, si antes no ajustamos las condiciones de aquellas en forma tal que sean una reproducción en miniatura de cómo afectan estas en las máquinas.

Se han efectuado una serie de experiencias mediante las cuales se puede apreciar la influencia de este factor en la velocidad de tintura, llegándose a la conclusión que para los colores directos dicha velocidad aumenta cuando disminuía la relación entre fibra y baño tintóreo, favoreciéndose en este caso el agotamiento del baño tintóreo.

Todas estas variaciones de la velocidad de tintura por efectos puramente mecánicos, no puede decirse que tenga una explicación muy satisfactoria, ya que en ellos van tan ligadas la afinidad del colorante y la velocidad de difusión que se hace muy difícil el deslindar que parte ocupa cada una en dicha variación. Parece ser que al aumentar la velocidad relativa de circulación, la superficie de la fibra toma un valor relativo mayor que si ella permaneciese fija y entonces como el proceso de adsorción de un colorante es proporciona a las superficies puestas en contacto, a mayor abundamiento de aquélla, la adsorción es más rápida.

La influencia de los diámetros de las fibras en la velocidad de tintura, no podemos decir que sea considerable, ya que en la mayoría de los casos experimentales sólo influyen en un 3% los diferentes grosores filamentales. En estos casos, la variación de la velocidad de tintura puede atribuirse a diferencias de diámetro con relación a la unidad de peso o a la diferente permeabilidad de los filamentos como consecuencia de su diámetro.

No obstante, existen colorantes los cuales acusan las diferencias de una forma más ostensibles que otros, siendo estas irregularidades de diámetro en los hilos los que causan verdaderos disgustos cuando se requiere obtener efectos uniformes sobre un tejido.

# 3.9 Influencia de la temperatura

Vistos, pues, todos los factores mecánicos que pueden influir en la velocidad de tintura y la forma como ellos se hacen ostensibles en los procesos de tintura, cabe analizar, ahora, la influencia de la temperatura en cuando a la velocidad se refiere. Se sabe que la velocidad de tintura aumenta con la temperatura.

A veces ocurre que a los efectos de aumento de velocidad, se superponen los de afinidad del colorante por la fibra, y como éstas son menores conforme aumenta la temperatura, resulta que el sistema presenta una mayor adsorción a baja temperatura.

El aspecto teórico de la influencia de la temperatura en la cinética de tintura es similar al de la difusión. Pueden calcularse las energías de activación usando constantes de velocidad, del mismo modo que utilizamos coeficientes de difusión. Esto puede hacerse así porque las energías de activación de Arrhenius no dependen de la naturaleza de la constante de velocidad usada.

A veces, las energías de activación encontradas por cinéticas diferentes difieren de las calculadas de difusión. Por ejemplo, si los coeficientes de difusión se calculan punto a punto usando las tablas correspondientes y las constantes de velocidad se obtienen despejando la "k" de la ecuación cinética y sustituyendo el tiempo y la cantidad de colorante adsorbido, las energías de activación encontradas por ambos métodos son prácticamente iguales. En cambio, si los coeficientes de difusión se obtienen punto a punto y las k de velocidad a través de rectas de regresión, las energías de activación pueden ser distintas, sobre todo cuando hay aglomeraciones de punto experimentales en algún tramo de la cinética.

# 4. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES NATURALES

Los colorantes naturales se pueden agrupar en diferentes formas; por tipo de teñido, composición química, características físicas y otras.

#### 4.1 Características físicas

- A. Colorantes Directos: Son los grupos de colorantes de antocianina, carotinoide derivados de calcona. Los colorantes son obtenidos de una solución acuosa y esta extracción se usa directamente para teñir en frío o en caliente. A veces se usa sustancias auxiliares como ácidos o sales. Como ejemplo tenemos, entre otras, la flor de cártamo, cúrcuma y azafrán.
- B. Mordentados: Este tipo de colorantes no tienen por si mismo el poder en entintar, solo con un tratamiento especial de sales metálicas solubles que reaccionan sobre la fibra. Esta técnica se aplica a la mayoría de las plantas que dan color como la gardenia, rubia, cochinilla y palo de Campeche.
- C. Tipo de Reducción: Derivados del Indol, estas materias colorantes se encuentran en el interior de los cuerpos vegetales o animales, pero son insolubles, para darles solubilidad, se les aplica una sustancia reductora, obteniéndose una solución incolora que se aplica a la fibra y después, mediante una oxidación aparece el color, como ejemplo esta el añil.
- D. Pigmentos: Polvos de materiales minerales, son insolubles que no tienen poder de entintar, por lo cual solo pueden utilizarse mezclándose con otro cuerpo, como el engrudo, cola, resina y caseína, con los que se forma una pasta para pintar.

#### 4.2 Usos tradicionales

- A. Untado directamente sobre la fibra: Se aprovecha directamente el color de la fibra.
- B. Exprimidos: El caracol púrpura da un color que aparece por oxidación con el aire
- C. Aprovechamiento de colorantes naturales rojos de la cochinilla mediante la aplicación de mordentes y calor
- D. Cocción de colorantes: Por extracto de cocción aparecen varios tonos con el uso de mordentes, como por ejemplo de la flor de dalia
- E. Separación del colorante: Las sustancias que permiten su separación pueden ser ácidas o cenizas como la flor de cártamo
- F. Reducción y oxidación como el añil flora
- G. Mordentes naturales: Se sumerge la fibra previamente teñida con extractos de colorantes en agua, que contenga alumbre, o hierro, el color aparece con diferentes tonos según las sales minerales que lo fijan.

# 4.3 Características químicas

A. Colorantes flavonoides: Son cuatro grupos principales:

Tabla III. Tipos de colorantes flavonoides

Grupo	Color	Procedencia
Flavonol	Amarillo	Bidens
Flavonona	Crema Amarillo	Perejil
Calcona	Rojo y Amarillo	Cártamo
Antocianina	Rojo y Violeta	Tinantía

B. Colorante Carotenoides: Son dos grupos principales:

Tabla IV. Tipos de colorantes Carotenoides

Grupo	Color	Procedencia
Caroteno	Anaranjado	Zanahoria
Xantofila	Amarillo	Achiote

C. Colorantes tipo quinona: Son dos grupos:

Tabla V. Tipos de colorantes quinona

Grupo	Color	Procedencia
Antroquina	Rojo	Rubia Cochinilla
Naftoquinona	Violeta	Henna

- D. Derivados de Indol: Color azul proveniente del añil
- E. Derivados de Delfinidina: Color azul proveniente de la hierba de pollo
- F. Derivados de Dihidropilano: Color rojo y violeta proveniente del palo de Brasil
- G. Grupo Betaleína: Color rojo proveniente del Betabel
- H. Grupo Xantonas: Color amarillo proveniente de algunos líquenes
- I. Grupo Tanino-Pirogallo y Catecol: Color café proveniente del castaño
- J. Grupo Clorofila: Color verde proveniente de las plantas verdes

## **4.4 Añil**

Su nombre en maya fue "Choch", es un arbusto de 1 a 2 m de altura, de tallo erguido con hojas simples ovalo-oblongas que miden 2.5 a 4 cm de color verde oscuro, sus flores son rosadas o amarillentas.

El añil flora o azul índigo es considerado como el rey de los colorantes, se ha usado en casi todo el mundo y no se puede separar de los textiles antiguos. El teñir con azul índigo es muy complejo, primero tiene que fabricarse el añil con hojas frescas, después preparar la solución y enseguida teñir las telas combinando diferentes formas de oxidación y reducción.

# 4.4.1 Composición química

La planta de añil contiene un glucósido natural incoloro que se llama indicán. Por mercerización con agua se hidroliza el glucósido. La hidrólisis enzimática elimina la glucosa y libera el indoxilo. Al teñir y reducirse ante la presencia de álcali, produce un leuco (compuesto anódico, análogo a un fenol) da una solución incolora. Este leuco índigo es absorbido por enlaces de hidrógeno y al exponerse al aire se oxida y se vuelve insoluble produciendo una tinta sólida de color azul.

El añil contiene indirrubina o rojo de índigo, indihumina o pardo de índigo. El de buena calidad no debe producir más del 70% de ceniza ligera, flota sobre el agua y es de color azul oscuro con reflejos cobrizos metálicos adherente a los labios. Se disuelve en piridina, ácido acético glacial, ácido sulfúrico concentrado formando según las condiciones en que se opera.

#### 4.4.2 Extracción

Se unta la masa de hojas frescas sobre una tela, si se le agrega cenizas a una solución del tinte, el color azul es más intenso y firme. Para obtener el añil flora existen dos procedimientos principales: con hojas secadas al sol, almacenadas y fermentadas a temperatura ambiente, o bien sumergiendo las hojas frescas en un tanque de agua para recoger por sedimentación el producto de la fermentación.

El índigo azul se encuentra en las hojas que contienen una sustancia llamada indicán, que por un proceso especial se convierte en un índigo soluble que tiene la capacidad de teñir. El añil índigo no es soluble en agua y para teñir se necesita mezclar en una solución alcalina.

#### 4.5 Grana cochinilla

Originaria de México o de Perú, es un insecto parásito de las pencas del nopal. La hembra da el colorante que desde tiempos remotos se ha utilizado para teñir. El colorante es el rojo, puede varias desde el cereza al violeta, usando diferentes técnicas y mordentes.

## 4.5.1 Composición química

El insecto adulto hembra contiene 10% de ácido carmínico, de color violeta brillante soluble en agua. Es un glucósido derivado de la antraquinona. Otros componentes son 10% de grasas triglicéridos, 2% de ceras y 40% de materia proteica. La cochinilla pura en general tiene 2% de ceniza y no debe exceder 7% de ésta. El colorante se llama carmín y es una laca lumínica, obtenida de una preparación de cochinilla que contiene 50% de ácido carmínico. La capa blanca cerosa de la cochinilla puede fundirse a más de 106 °C y el insecto queda negro y calcinado.

## 4.5.2 Extracción

Cultivo de la cochinilla, plantación de nopal. En ciertas especies de nopal, bien adaptadas al clima regional después de 2 ó 3 años de haber sido plantada se puede cultivar la cochinilla. Se cortan las pencas junto con la cochinilla madre y antes de la reproducción se guardan en un lugar especial dentro de una bodega o a la sombra, otras veces sobre el nopal se coloca una tela para proteger a la cochinilla madre del frío o de la lluvia.

## 4.5.3 Técnica para teñir

Según el tipo de mordente pueden obtenerse distintas tonalidades: cereza, salmón, escarlata, rosa, rojo, violeta, etc.. La mezcla con otros colorantes da otra escala de tonos desde el anaranjado hasta el morado. Las fibras de origen animal como la lana o la seda son fáciles de teñir con la cochinilla, pero el algodón y el lino dificilmente lo aceptan.

Las técnicas generales para teñir son:

- Se calienta el extracto de la solución y se introduce en un recipiente todo el material para ser premordentado. Se deja hervir 15 minutos, luego se enfría, se lava bien y se seca al sol.
- Otra técnica habla de hervir de 1 a 2 horas el material a teñir y la cochinilla, se emplean varios limones y un mordente de aluminio, estaño, hierro o cromo, después se deja enfriar y al día siguiente se lava y se seca al sol.
- Se hierve durante una hora el material, la cochinilla y alumbre a la cual se le añade limón y ácido cítrico y se deja enfriar. Posteriormente, se lava la tela con jabón, se enjuaga y se seca al sol.

Una técnica japonesa habla de mezcla el extracto de cochinilla (80gr) con bicarbonato de sodio (25gr) en 5 litros de agua manteniendo el pH en 10.8. El proceso dura una hora y posteriormente se le agregan 190ml de ácido acético.

# 5. METODOLOGÍA

#### 5.1 Obtención del Colorante Natural

El ácido carmínico (rojo) se obtuvo a través del almacén de reactivos de la universidad, para iniciar este trabajo de investigación.

El colorante añil se obtuvo a partir de las fuentes naturales, para lo cual se realizó una extracción utilizando como disolvente el alcohol etílico con el fin de evitar el uso de disolventes no polares.

## 5.2 Purificación del Colorante

Se eligió el método de extracción para la obtención de los colorantes a partir de las fuentes naturales, empleando como disolvente alcohol etílico con el fin de evitar el uso de disolventes no polares y extender las aplicaciones posteriores del colorante.

#### 5.3 Obtención de fibras Naturales

Se obtuvo algodón en tejido de punto descrudado a través de Liztex, empresa textil ubicada en el municipio de Amatitlán, departamento de Guatemala. La necesidad de que el material estuviese libre de blanqueadores ópticos, de gomas y otros agentes químicos para el tejido, fue con el fin de obtener un estudio más confiable ya que dichos agentes químicos intervendrían como contaminantes afectando directamente el comportamiento cinético de los colorantes naturales en el momento de su aplicación.

## 5.4 Pruebas de Tintura

Se realizaron pruebas de compatibilidad empleado el colorante obtenido sobre las fibras de algodón. Las pruebas, además, incluyeron el uso de mordentes como NaCl y FeSO<sub>4</sub>, con el objetivo de obtener una fijación adecuada del colorante y así entonces realizar el estudio cinético.

## 5.5 Plan de Tinturas

Una vez obtenidas las condiciones de operación como tipo de mordente y fibra para el colorante natural, se definieron entonces de acuerdo con la literatura existente, las experimentaciones a tres diferentes temperaturas 40, 50 y 60 °C con 3 repeticiones para cada temperatura.

Se eligieron dichas temperaturas porque arriba de 60 °C los colorantes se descomponen por presencia de oxígeno de la atmósfera y por utilizarse un sistema abierto durantes las experimentaciones; y a temperaturas menores de 40 °C no se presenta el fenómeno de tintura de la fibra. Las concentraciones iniciales para cada colorante se muestran a continuación:

Tabla VI. Concentraciones iniciales de colorantes naturales

Colorante	Ácido Carmínico	Añil
Concentración	0.25 g/l	0.25 g/l
Mordente	20% spf	20% spf
Fibra	Algodón	Algodón

# 5.6 Experimentación

Se realizaron las experimentaciones y para cada colorante se utilizó un equipo de tintura marca Mathis Labomat y cristalería del laboratorio de la empresa, con el que se realizó la obtención de datos experimentales, empleando a un espectrofotómetro electrónico marca Spectroflash modelo SF-600 plus, encargado de censar la concentración del baño de tintura a cada minuto y almacenar dicha información en el disco duro de una computadora.

En el equipo de tintura Mathis Labomat se realizó la obtención de datos experimentales para la isoterma de adsorción debido a la exactitud de su controlador de temperatura, fácil manejo y opción de ejecutar 8 experimentaciones en forma simultánea.

# 5.7 Diseño experimental

Para realizar el diseño experimental estadístico, se evaluaron dos variables seleccionadas: temperatura y concentración. En este caso la variable respuesta es el porcentaje de agotamiento de cada colorante.

# 5.7.1 Distribución de los tratamientos

Para dos variables con dos niveles (máximo y mínimo) el número de experimentos es  $2^2$  con un total de tratamiento igual a 4.

Para el caso en que la variable de respuesta es el porcentaje de agotamiento del colorante, en la tabla VII se muestra la combinación de las variables como + y - (máximo y mínimo) y en la tabla VIII se muestran las combinaciones de las variables en forma numérica.

Tabla VII. Combinaciones de la factorial con valores máximos y mínimos de las variables, en forma simbólica

Corrida	Temperatura °C	Concentración
1	+	-
2	+	+
3	-	+
4	-	-

Tabla VIII. Combinaciones de la factorial con valores máximos y mínimos de las variables, en forma numérica

Corrida	Temperatura °C	Concentración	% Agotamiento
1	40	0.2382	95.32
2	40	0.2352	94.52
3	50	0.2352	93.79
4	50	0.2382	95.7

## 5.7.2 Modelo Estadístico

 $Sea: \quad Y_{ij} = u + A_i + B_j + AB_{ij} + E_{ij}$ 

En donde:  $Y_{ij}$  = es la variable de respuesta a la ij-ésima unidad experimental expresada como el porcentaje de agotamiento del colorante

u = efecto de la media general

A<sub>i</sub> = efecto del i-ésimo nivel de la variable temperatura

B<sub>j</sub> = efecto del j-ésimo nivel de la variable concentración del colorante al equilibrio

 $AB_{ij}$  = interacción del i-ésimo nivel de la variable A con el j-ésimo nivel de la variable B

 $E_{ij}$  = error experimental asociado a la ij-ésima unidad experimental

# 6. RESULTADOS

Tabla IX. Valores de porcentaje de agotamiento y tiempos al equilibrio para el colorante de Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas

Corrida	Temperatura	40°C	50°C	60°C
1	% Agotamiento	95.32	95.65	95.7
2	% Agotamiento	94.28	94.52	94.84
3	% Agotamiento	93.22	93.79	93.83
	Tiempo (min)	215	200	140

Tabla X. Valores de concentración al equilibrio para el colorante de Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas

Corrida	Temperatura	40°C	50°C	60°C
1	Concentración	0.2382	0.2386	0.239
2	Concentración	0.237	0.2378	0.2387
3	Concentración	0.2352	0.236	0.2375

Tabla XI. Valores de porcentaje de agotamiento y tiempos al equilibrio para el colorante de Añil a 3 diferentes temperaturas

Corrida	Temperatura	40°C	50°C	60°C
1	% Agotamiento	83.52	84.21	85.01
2	% Agotamiento	81.78	82.33	83.16
3	% Agotamiento	79.65	79.94	81.01
	Tiempo (min)	90	85	100

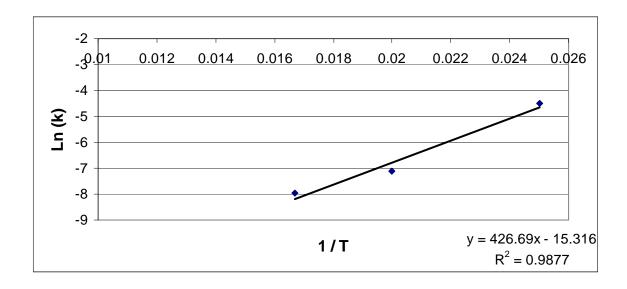
Tabla XII. Valores de concentración al equilibrio para el colorante de Añil a 3 diferentes temperaturas.

Corrida	Temperatura	40°C	50°C	60°C
1	Concentración	0.205	0.214	0.219
2	Concentración	0.201	0.214	0.223
3	Concentración	0.197	0.202	0.213

Tabla XIII. Constantes de velocidad del colorante de Ácido Carmínico según los diferentes modelos cinéticos empíricos a diferentes temperaturas

	40 °C	50 °C	60 °C
% Agotamiento	95.32	95.65	95.7
Concentración equilibrio	0.2382	0.2386	0.239
Orden 1	0.011	0.0008	0.000342
Orden 2	0.00471	0.00403	0.00396
Exponencial	0.0946	0.1197	0.114
Parabólica	0.1402	0.1411	0.1409
Etters-Ubanik	0.6691	0.8465	0.806
Rais	0.0305	0.0309	0.03092
Cegarra-Puente	0.0808	0.1059	0.1002
Vickerstaff	0.1402	0.1411	0.1409

Figura 1. Logaritmo natural de las velocidades de reacción aparentes del colorante de Ácido Carmínico contra el inverso de la temperatura



Se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9877, por lo que el efecto de la velocidad de adsorción no es significativo. El proceso que gobierna el proceso de tintura es la velocidad de reacción, con un mecanismo de reacción de orden 1.

Figura 2. Isoterma de adsorción del Añil a 40 °C

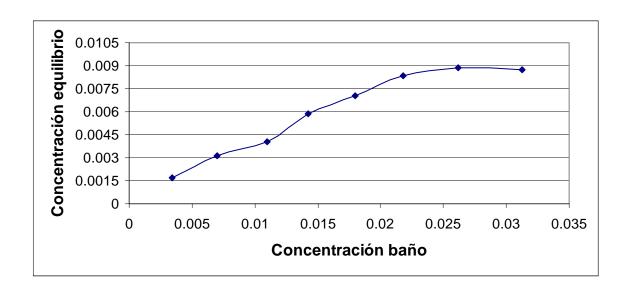


Figura 3. Isoterma de adsorción del Añil a 50 °C

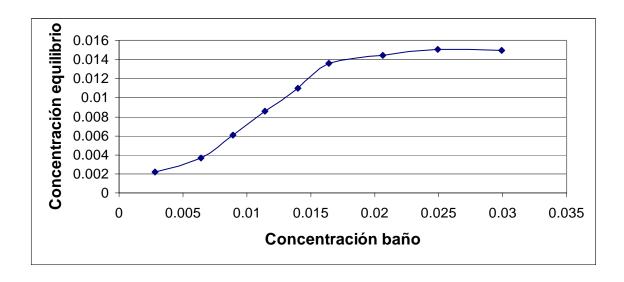


Figura 4. Isoterma del Añil a 60 °C

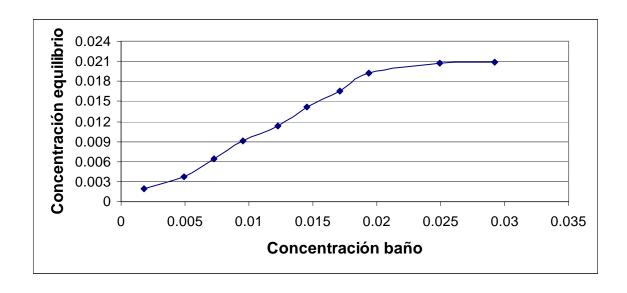


Tabla XIV. Constantes de adsorción del Añil a diferentes temperaturas

Temperatura	Constante de Adsorción
40 °C	23.21
50 °C	17.25
60 °C	8.39

## 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se pudo observar que los agotamientos obtenidos para el ácido carmínico superan el 95% mientras que para el añil el agotamiento fue superior al 84% (Ver Tablas IX y XI), lo que demuestra que para un proceso de tintura de un sistema abierto, tiene mejor rendimiento el ácido carmínico que el añil.

Se trabajó a bajas concentraciones iniciales de colorante debido a que el espectrofotómetro Datacalor, con el que se contaba, se encuentra restringido al no poder leer concentraciones altas, lo justificó el uso de concentraciones bajas iniciales del orden 0.03 g/l a 0.25 g/l empleando 0.5 gramos de fibra para cada tintura.

En base a la naturaleza del colorante ácido carmínico, el cual posee ácido carboxílico en sus moléculas, señalando la reactividad de dicho colorante, por lo que se calcularon las constantes de velocidad de reacción utilizando modelos cinéticos empíricos, mientras que el colorante añil, debido a la presencia de grupos azo en su molécula, la literatura indica que dichos colorantes actúan como directos, es decir que el colorante se adsorbe en la fibra, por lo que el análisis cinéticos se realizó por medio de isotermas de adsorción.

Las temperaturas de operación 40, 50 y 60 °C fueron limitadas por la oxidación o reducción del colorante, ya que al trabajar en condiciones abiertas a la atmósfera, el oxígeno presente afectaba directamente el proceso de tintura descomponiendo rápidamente el colorante.

La manera de percatarse fue en el momento en que el espectrofotómetro mostró una curva, barriendo el espectro visible que fue diferente a las iniciales, lo que provocó que no se trabajara a temperaturas mayores a los 60 °C, ya que a partir de este punto se hidroliza el colorante generando otra longitud de onda máxima, errando los resultados finales.

En los resultados de agotamientos de los colorantes analizados se alcanza una fijación del colorante en la fibra; en este caso los dos colorantes naturales utilizaron un mordente que fue el alumbre que, además de ayudar al transporte de los colorantes del baño de tintura a la fibra, sirve a la vez de fijador.

La constante de velocidad de reacción aparente del ácido carmínico validada es de orden 1.0 (ver Figura 1); muestra que el proceso que gobierna la tintura es la velocidad de reacción y no la velocidad de adsorción, esto es de esperarse debido al gran tamaño de la molécula, la cual genera problemas de difusión, y al estudiar la molécula en 3 dimensiones, se obtiene una estructura no plana y doblada, lo que dificulta aun más el proceso de adsorción. Las ecuaciones cinéticas empíricas textiles, como los modelos Exponencial y de Vickerstaff, dan una constante de velocidad aparente muy similar, contrastando con la calculada por la velocidad de orden 1.0. Las ecuaciones de Etters-Ubanik y el modelo hiperbólico difieren de los demás resultados, sobre todo del modelo hiperbólico, resultando en valores incongruentes. Las predicciones de los modelos cinéticos son buenas, pero difieren mucho del orden de reacción (ver Tabla XIII).

Es importante señalar que el equilibrio tintóreo es diferente al equilibrio termodinámico, ya que el tintóreo se refiere al momento en que la fibra no puede retener más colorante y sencillamente ya no lo acepta, las moléculas de colorante al no encontrar algún sitio activo chocan contra la superfície de la fibra y regresan al baño de tintura.

En cambio, un equilibrio termodinámico se traduce como una serie de equilibrio infinitos donde la diferencia de energía libre de Gibbs en la fibra y en el baño son iguales a cero, indicándose así que existe un intercambio de materia y energía diferencial tan pequeña a lo largo de la serie de equilibrio que no es cuantificable.

La isotermas de adsorción calculadas para el añil muestran claramente que se alcanza una mayor concentración al equilibrio entre más alta sea la temperatura de operación. Está información es útil para no desperdiciar colorante en el momento de realizar la tintura.

Los datos divergen de los porcentajes de agotamiento, porque se obtuvieron empleando un equipo de tintura marca Mathis Labomat, cuya característica principal es ser un sistema cerrado con un buen controlador de temperatura, mientras que el otro equipo era un sistema abierto a la atmósfera con un controlador de temperatura manual.

La oxidación del colorante durante la tintura mejora el agotamiento del mismo; esto se comprueba fácilmente al comparar las curvas de calibración en sistema abierto, el colorante absorbe luz a 680nm y en sistema cerrado a 577nm.

### **CONCLUSIONES**

- 1. La fijación del colorante en la fibra se determinó a través de los valores de agotamiento, en los cuales se observó que el porcentaje de agotamiento aumentaba conforme aumentaba la temperatura.
- 2. El colorante añil no presenta buenos rendimientos para un sistema de tintura abierto uso de Labomat pero los agotamientos mejoran cuando se utiliza en un sistema cerrado, utilizando alumbre como mordente para el sistema abierto y cloruro de sodio para el sistema cerrado.
- 3. Para teñir algodón con ácido carmínico es necesario premordentar el material textil antes del proceso de tintura, para lo cual se utiliza alumbre como mordente, ya que, ofrece una buena fijación.
- 4. La temperatura óptima utilizada en los proceso de tintura de fibras de algodón es de 60 °C, pues, genera mejores rendimientos de fijación, sin embargo, pueden utilizarse también 40-50 °C.
- 5. Los estudios de velocidad de reacción aparentes realizados de forma continua y no discreta generan información más confiable para el cálculo de las constantes, ofreciendo un mejor panorama que conjuga fijación y punto máximo de saturación en las fibras, monitoreando minuto a minuto el progreso de las mismas.

6. En base a la naturaleza de los colorantes se determinó que el añil, el cual pertenece a la familia de colorantes directos, ya que se adsorbe a la fibra, se tiene que realizar el estudio cinético por medio de isotermas de adsorción.

### RECOMENDACIONES

- 1. Es necesario verificar los tiempos de caducidad de los colorantes naturales obtenidos, ya que, entre más viejos son, sus moléculas pueden verse alteradas, variando las condiciones óptimas del proceso de tintura.
- 2. Se pueden utilizar concentraciones altas de los colorantes naturales en los procesos de tintura, pero, siempre teniendo en cuenta el poder de medición del instrumento con que se cuente.
- 3. El problema del transporte de materia de los baños de tintura a la fibra se hizo presente en las experimentaciones, por lo que deben emplearse agentes o compuestos químicos que mejoren transferencia de materia en los procesos de tintura.
- 4. Emplear materiales textiles libres de agentes químicos como gomas, blanqueadores ópticos, etc. para garantizar la efectividad del trabajo, así como, también, determinar su interacción o sus efectos en los procesos de tintura.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Cegarra J., Puente P., Valldeperas J. Fundamentos Científicos de la tintura de Materiales Textiles. España: Universidad Politécnica de Barcelona, ETSIT, Terrasa, 1981.
- 2. Galderán Escobet, Vicente. Tecnología del tejido. Tarrasa, 1960.
- **3.** Kochkin, D.N., Plaskin, S.A. y Iablokov, S.N. **Acabado de los tejidos planos de algodón.** Cuba: Editorial Científico-Técnica, 1981.
- **4.** Shitrata, Yoshiko. **Colorantes Naturales.** México: Biblioteca Nacional de Antropología e Historia, 1996.
- **5.** Smith, J. M. **Chemical Engineering Kinetics.** McGraw-Hill Book Company, Third Edition, 1981.

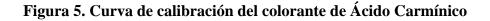
# **APÉNDICE 1**

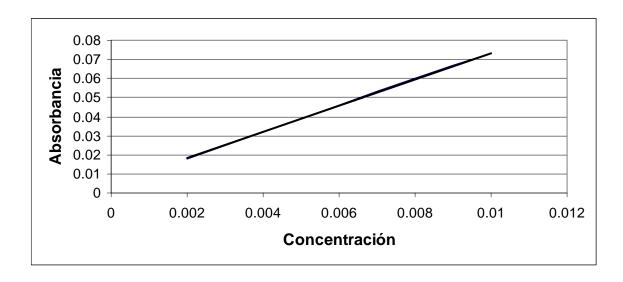
### **Datos calculados**

Tabla XV. Datos para curva de calibración del colorante de Ácido Carmínico con 5 diferentes disoluciones de colorante en un volumen de 100 ml. Utilizando para dichas lecturas de las distintas concentraciones un espectrofotómetro marca Spectroflash modelo SF-600 plus

Concentración	Absorbancia
0.002	0.018
0.004	0.032
0.006	0.046
0.008	0.06
0.01	0.073

A partir de los datos de la tabla XV se realizó la siguiente gráfica





Se obtiene un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.998$  con la siguiente ecuación:

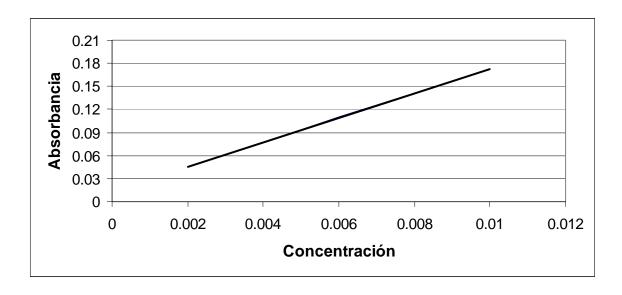
$$Y = 6.9X + 0.044$$

Tabla XVI. Datos para curva de calibración del colorante de Añil con 5 diferentes disoluciones de colorante en un volumen de 100 ml. Utilizando para dichas lecturas de las distintas concentraciones un espectrofotómetro marca Spectroflash modelo SF-600 plus

Concentración	Absorbancia
0.002	0.045
0.004	0.077
0.006	0.11
0.008	0.141
0.01	0.172

A partir de la Tabla XVI se realizó la siguiente gráfica

Figura 6. Curva de calibración del colorante Añil



Se obtiene un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9998$  con la siguiente ecuación:

$$Y = 15.9X + 0.0136$$

Tabla XVII. Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 3 diferentes temperaturas

Tiempo (min)	Concentración a 40°C	Concentración a 50°C	Concentración a 60º
0	0.23	0.231	0.231
50	0.2361	0.238	0.2382
100	0.2378	0.2384	0.2387
150	0.238	0.2385	0.239
200	0.2381	0.2386	0.239
250	0.2382	0.2386	0.239

A partir de la Tabla XVII se realizaron las siguientes gráficas

Figura 7. Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 40 °C

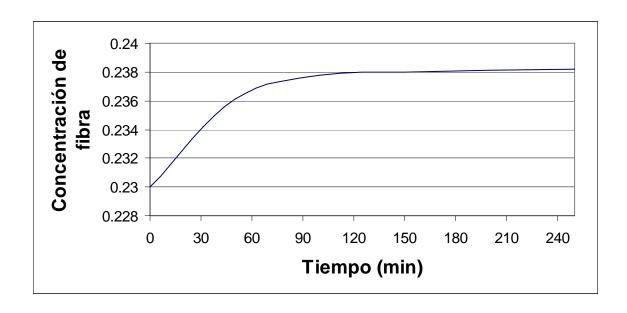


Figura 8. Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 50 °C

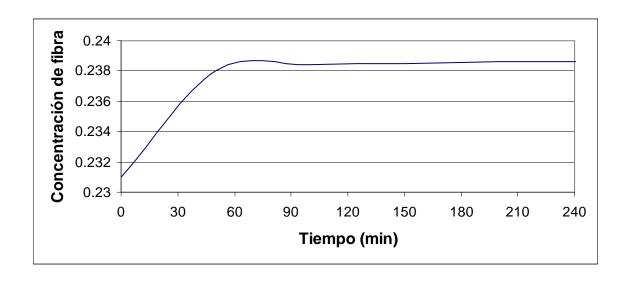


Figura 9. Agotamiento del colorante de Ácido Carmínico a 60 °C

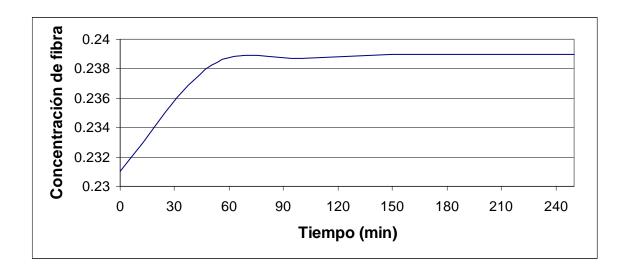


Tabla XVIII. Agotamiento del colorante de Añil a 3 diferentes temperaturas

Tiempo (min)	Concentración a 40°C	Concentración a 50°C	Concentración a 60°C
0	0.005	0.08	0.001
20	0.133	0.154	0.1
40	0.186	0.187	0.183
60	0.199	0.198	0.207
80	0.2	0.214	0.212
100	0.205	0.214	0.219

A partir de la Tabla XVIII se realizaron las siguientes gráficas

Figura 10. Agotamiento del Añil a 40 °C

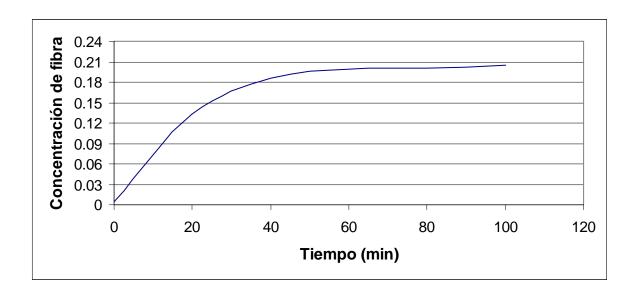


Figura 11. Agotamiento del Añil a 50 °C

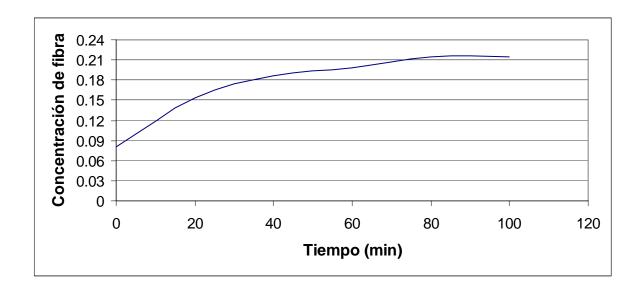


Figura 12. Agotamiento del Añil a 60 °C

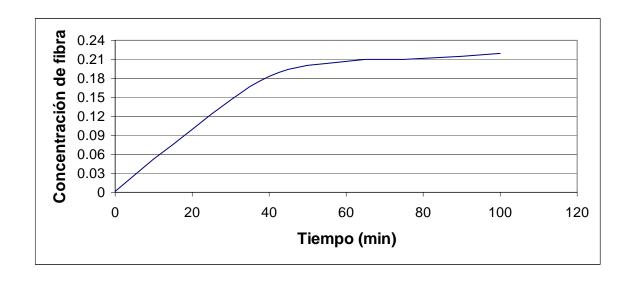


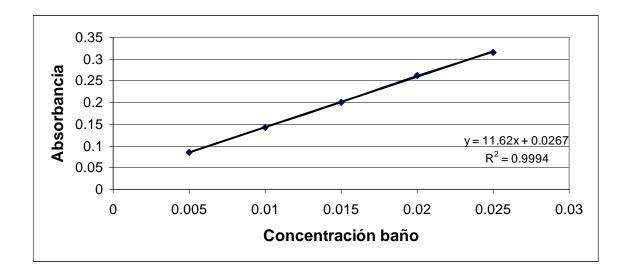
Tabla XIX. Valores de Logaritmo natural de la velocidad de reacción aparente del Ácido Carmínico contra el inverso de la temperatura

1/T	Ln K
0.025	-4.5099
0.02	-7.1309
0.0167	-7.98

Tabla XX. Valores obtenidos de Absorbancia y Concentración del baño para la curva de calibración del Añil en la adsorción

Concentración baño	Absorbancia
0.005	0.085
0.01	0.142
0.015	0.2
0.02	0.263
0.025	0.315

Figura 13. Curva de Calibración del Añil en la adsorción



Es importante mencionar que la curva de calibración difiere de la reportada anteriormente ya que las tinturas se realizaron en sistemas abiertos y en este caso en un sistema cerrado utilizando el Mathis Labomat para tener un buen control de la temperatura.

Tabla XXI. Datos para isoterma de adsorción del Añil a 40  $^{\rm o}{\rm C}$ 

Concentración baño	Concentración equilibrio	Absorbancia	Adsorbato
0.00343	0.00167	0.052	0.00249
0.00698	0.00312	0.095	0.00249
0.011	0.00407	0.144	0.00249
0.0142	0.00585	0.183	0.00249
0.018	0.00705	0.229	0.00249
0.0218	0.00834	0.274	0.00249
0.0262	0.00888	0.328	0.00249
0.0313	0.00876	0.39	0.00249

Tabla XXII. Datos para isoterma de adsorción del Añil a 50 °C

Concentración baño	Concentración equilibrio	Absorbancia	Adsorbato
0.00285	0.00215	0.045	0.00249
0.00639	0.00361	0.0879	0.00249
0.00889	0.00611	0.1182	0.00249
0.0114	0.00861	0.1484	0.00249
0.014	0.011	0.1797	0.00249
0.0164	0.0136	0.209	0.00249
0.0206	0.0144	0.2604	0.00249
0.0249	0.0151	0.3125	0.00249
0.0299	0.015	0.3732	0.00249

Tabla XXIII. Datos para isoterma de adsorción del Añil a 60 °C

Concentración baño	Concentración equilibrio	Absorbancia	Adsorbato
0.00177	0.00188	0.0319	0.00249
0.00494	0.00371	0.0703	0.00249
0.00728	0.00637	0.0986	0.00249
0.00951	0.00914	0.1256	0.00249
0.0123	0.0114	0.159	0.00249
0.0145	0.0142	0.186	0.00249
0.0171	0.0166	0.217	0.00249
0.0194	0.0192	0.2459	0.00249
0.0249	0.0207	0.3127	0.00249
0.0292	0.0208	0.364	0.00249

# **APÉNDICE 2**

# HOJA DE CÁLCULO

## 1. Cálculo de valores cinéticos utilizando los modelos empíricos:

El estudio cinético correspondiente a los colorantes naturales reactivos comprende el cálculo de la velocidad de reacción. Las ecuaciones cinéticas empleadas en reactores como en textil para el procesamiento de los datos se recopilaron de la literatura existente y se muestran de manera esquemática a continuación:

Modelo	Ecuación	Información adicional
Orden de Reacción	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -kC_{Ao}^{ n}$	$2 \le n \ge 0$
Exponencial	$\underline{\underline{M_t}} = 1 - \exp(-kt)$ $\underline{M_{\infty}}$	
Parabólica	$\underline{\underline{M}}_{\underline{t}} = kt^{1/2}$ $\underline{M}_{\infty}$	
Hiperbólica	$\frac{1}{M_{\infty} - M_{t}} - \frac{1}{M_{\infty}} = kt$	
Vickerstaff	$\underline{\underline{M}_{t}} = 1 - \exp(-kt)$ $\underline{M}_{\infty}$	
McGregor	$M_{\infty}$ - $M_t$ = exp (-kt)	
Etters-Ubanik	$\underline{M_t} = 1 - \exp(-kt^a)$ $\underline{M_\infty}$	a = 1/2
Rais	$\underline{M_t} = \tanh(kt)$ $M_{\infty}$	
Cegarra-Puente	$\underline{\underline{M}_{t}} = [1 - \exp(-kt)]^{1/2}$ $\underline{M}_{\infty}$	

Donde  $M_t$  es la concentración en el tiempo t,  $M_{\infty}$  es la concentración al equilibrio y k es la constante de velocidad de reacción. Teniendo en cuenta la primera ecuación:

$$\frac{\partial C_{\underline{A}}}{\partial t} = -kC_{\underline{Ao}}^{n}$$

Expresa que el cambio de la concentración con respecto al tiempo es proporcional a una constante k por la concentración inicial elevada a la n, donde n representa el orden de reacción que va de 0 a 2.

Agrupando términos:

$$\frac{\partial C_{\underline{A}}}{C_{Ao}} = -k\partial t$$

Integrando ambos lados de la ecuación y haciendo n = 1 (suponiendo reacción de primer orden) se obtiene:

$$\operatorname{Ln} \frac{\underline{C}_{\underline{A}\underline{i}}}{C_{\underline{A}\underline{o}}} = -k t$$

La constante k obtenida a partir de los datos experimentales fue validad estadísticamente. Es importante señalar que k no es una velocidad de reacción real sino aparente la cual es obtenida directamente de los modelos cinéticos. Empleando la ley de las potencias podemos definirla de la siguiente forma:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_r} + \frac{1}{r_a}$$

Donde r<sub>o</sub> es la velocidad de reacción aparente, r<sub>r</sub> es la velocidad de reacción y r<sub>a</sub> es la velocidad de adsorción. La forma de determinar cual de estas últimas velocidades es la que gobierna el fenómeno es graficando Ln K vrs. 1/T si resulta una línea recta entonces la velocidad de adsorción resulta muy pequeña que se puede despreciar, pero si resulta una curva, la velocidad de adsorción es la que gobierna el proceso cinético.

#### 2. Cálculo de isotermas de adsorción para el colorante añil:

Para el cálculo de las isotermas de adsorción se tomaron las siguientes consideraciones:

$$C_{f} = \underbrace{C_{ads}kC_{b}}_{1+kC_{b}}$$

$$\underline{1} = \underline{1 + kC_b}$$

$$C_f \quad C_{ads}kC_b$$

$$\underline{1} = \underline{1} + \underline{1}$$

$$C_f \quad C_{ads}kC_b \quad C_{ads}$$

 $C_f$  es la concentración al equilibrio en la fibra,  $C_b$  la concentración final del baño después de la tintura,  $C_{ads}$  es la cantidad de adsorbato y k es la constante de adsorción donde la pendiente de la recta es:

$$m = \frac{1}{C_{ads}k}$$

Y la ordenada al origen:

$$b = \underline{1}$$

$$C_{ads}$$

Sustituyendo se obtiene la constante de adsorción:

$$k = \underline{b}$$
 $m$ 

En cada una de las experimentaciones se obtuvieron las concentraciones al equilibrio en la fibra y en el baño, dichos valores se fueron obtenidos en base a la curva de calibración.

#### **ANEXO**

Actualmente el producto se cultiva en Guatemala únicamente para uso interno, sin embargo, debido a modificaciones en la legislación de otros países, especialmente en la Unión Europea, se estima que la demanda del añil tendrá una tendencia ascendente. Por ser un tinte natural, las actuales tendencias del mercado podrían influir a que se incremente la demanda del consumo de añil, de ahí la importancia de conocer el potencial de cultivo de dicho producto en Guatemala.

Por las razones anteriores, se incluye el siguiente artículo publicado en un diario local, en septiembre de 2005, relacionado con el resurgimiento del cultivo del añil en la República de Guatemala, en determinadas regiones localizadas al norte de los departamentos de Huehuetenango y Quiché.

#### EL AÑIL RESURGE DE LAS CENIZAS

Aunque el cultivo de añil no desapareció a causa de un incendio, fue relegado por el mercado de los colorantes sintéticos, al igual que el Ave Fénix renace de las cenizas, retorna para ocupar un lugar de preferencia, frente a la tendencia actual hacia los productos orgánicos.

La crisis del café obligó a los campesinos a buscar nuevos cultivos, y así fue como labriegos de 11 comunidades de Barillas, Huehuetenango, y 7 de Playa Grande, Quiché, encontraron en el añil un nuevo sembrado que luego de 3 años de trabajarlo, hoy experimenta un crecimiento del 27% al año.

La producción total del índigo, por hectárea, es un promedio de 46 kilos. En otras palabras, cada cuerda cultivada se obtienen 2 kilos de tinta, afirma Mariano Rodolfo Suasnávar, gerente general de Asociación de Cooperación al Desarrollo Integral de Huehuetenango (Acodihue), organización dedicada a coordinar y brindar apoyo técnico para el cultivo del añil a las 18 comunidades del Altiplano.

### Apuesta por exportar

Suasnávar afirma que a la fecha hay plantados más de 7 mil arbustos de añil que generan una producción de 40 quintales al año, en 3 cosechas. La mayor parte se distribuye a los mercados locales de Salcajá, Quetzaltenango, utilizada para teñir hilos.

Su mayor uso es artesanal. También se comercializa en Momostenango, Totonicapán. Retomar el cultivo del índigo como respuesta para afrontar la crisis del café fue positivo, comenta el gerente de Acodihue.

Ahora, el objetivo de la asociación es ocupar de nuevo el mercado del que un día Guatemala fue el pionero.

"Tenemos muchas posibilidades de retomar el mercado. La Unión Europea estableció una Ley en la cual prohíben el uso de colorantes sintéticos. Estos nos favorece, porque quiere decir que los tintes naturales nuevamente resurgirán, y estamos trabajando por ser los mejores", indica Suasnávar.

Gerardo de León, encargado del cultivo en Acodihue, asegura que realizan estudios para implementar una planta procesadora que unifique las cosechas de las 18 comunidades, para ser más competitivos y mejorar la calidad de su producto.

Afirma que el Ministerio de Economía y la Cooperación Técnica de Bélgica los están apoyando para efectuar el estudio de mercado del añil en el ámbito nacional y determinar así el potencial que el país tiene para producir y exportar la tinta (vea: Economía con nuevo tinte).

De momento se desconoce el porcentaje de pureza del añil guatemalteco. "El mercado externo paga 1\$ (Q7.60) por porcentaje de indigotina (pureza) en el tinte. El producido en Oaxaca, México, tiene un 75% de indigotina, mientras que el de El Salvador, un 40%", dice Suasnávar, quien considera que el producido en el país puede tener mejor calidad que el salvadoreño.

Para ello es necesario instalar una planta y un laboratorio. De momento tienen apoyo de la compañía alemana ASA, que les envió una ingeniera química para colaborar con la instalación del laboratorio y brindará asesoría en la metodología de extracción del índigo. Solicitaron apoyo al Programa Nacional de Competitividad, pero aún esperan respuesta.

### Economía con nuevo tinte

El cultivo del añil viene en crecimiento desde el 2003, tanto en área sembrada como en familias participantes.

Año	Hectáreas	Familias
2003	22	30
2004	30	35
2005	35	40

Fuente: Acodihue

1. Jackelinne Castillo, "El añil resurge de las cenizas", Siglo 21, Sec. Economía: 8. 2005