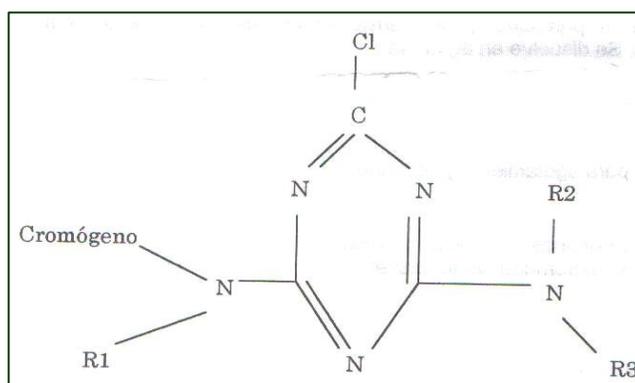


CAPÍTULO 4

4.1 - COLORANTES REACTIVOS

GENERALIDADES

Los colorantes reactivos son sustancias de estructuras no saturadas, orgánicas solubles en agua se preparan comercialmente para tener uno o dos átomos de cloro que reaccionen con la celulosa formando enlaces covalentes con los grupos nucleofilos de la fibra. Obedecen a la misma estructura química básica, es decir todos pertenecen al grupo cromóforo denominado MonoCloroTriazina (**MCT**) (Fórmula a).

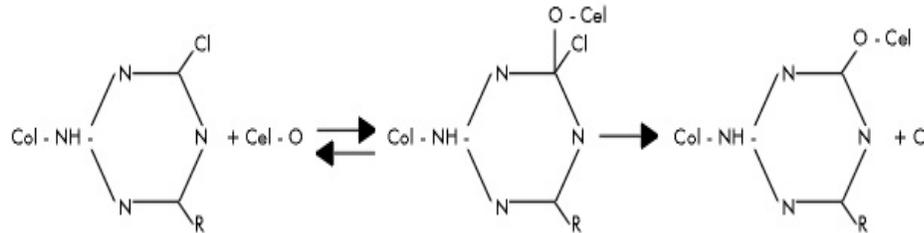


Colorantes reactivos

a) Fórmula

Estas sustancias son solubles en medio ácido, neutro o básico, poseen una estructura molecular no saturada. Es decir son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a determinada longitud de onda, si fueran estables absorberían todas o rechazarían todas.

Los colorantes reactivos de baja reactividad tienen ésteres de celulosa y están formados por anillos heterocíclicos en su molécula y su reacción se basa en sustitución nucleófila, como se expone en la formula que representa su estructura molecular.



Estructura molecular colorante reactividad baja

b) Fórmula

Los Colorantes Reactivos tipos Monoclorotriazina y Diclorotriazina son aplicados por el método de agotamiento, se usan normalmente a temperaturas entre 80-85°C. Tienen la posibilidad de teñir todo tipo de celulosa, teniendo las siguientes ventajas:

- Excelente rendimiento de color.
- Excelente compatibilidad.
- Consistente nivel de repetición de tintura a tintura.

Los colorantes reactivos deben aplicarse en un medio acuoso y con una buena agitación ya que en ellos compiten tres reacciones: reacción entre colorante y fibra, reacción entre agua y colorante (hidrólisis), y auto asociación o reacción entre moléculas de colorante, la reacción que se desea es la primera la segunda puede reducirse considerablemente

controlando el ph y la temperatura lo que es de vital importancia.

La tintorería desde el punto de vista científico estudia a los cuerpos coloreados a través de moléculas activas llamadas CROMÓFOROS, cuya característica principal es darle el color, transformando al hidrocarburo incoloro en cromógeno, conocido como generador del color. Pero este cromógeno no es un colorante hasta que se introduce en la molécula, otro grupo de átomos llamado AUXÓCROMOS.

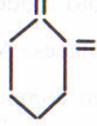
4. 1. 1 - GRUPOS CROMÓFOROS

Son todos aquellos compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia y por eso absorben luz y al unirse refuerzan la absorción de radiación. Los Cromóforos imparten color a la molécula.

Proviene del griego:

Cromo = color Foro = llevar

Que significa llevar el color, los cromóforos son grupos que contienen uno o varios dobles enlaces, entre los grupos más importantes están los siguientes, Tabla I)

| PRINCIPALES GRUPOS CROMOFOROS | | |
|-------------------------------|--------------|---|
| $-N=N-$ | Azo |  |
| $>C=S$ | Tiocarbonilo | |
| $-N=O$ | Nitroso | Paraquinona |
| $-C=C-$ | Etilénico | |
| $>C=O$ | Carbinoil |  |
| $-C=N-$ | Azometino | |
| $-S=S-$ | Disulfuro | |
| $-C=O$ $ $ H | | Ortoquinona |

I. Tabla

Todos ellos son compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia por eso absorben y rechazan luz que al unirse por ejemplo con un anillo de benceno, naftaleno o antraceno (anillos insaturados) refuerzan la absorción de la radiación, pero estas sustancias que se forman aún no son auténticos colorantes. Para ello es necesario que contengan en sus moléculas grupos auxóchromos que son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos pueden incluso intensificar el papel de los cromóforos.

4. 1. 1. - GRUPOS AUXÓCROMOS.- Son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos intensificar la labor de los cromóforos.

Se derivan del griego:

Auxo = aumentar

Cromos = color

Significa aumentar el color, al reaccionar cambian las moléculas, originando propiedades tintóreas, los grupos auxócromos más importantes son: (Tabla II)

| GRUPOS AUXOCROMOS | |
|---|------------------------------------|
| — OH | Hidróxilo |
| — NH ₂ | Amino |
| — COOH | Carboxilo |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{— N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | Amino monosustituido |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{— N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ | Amino disustituido |
| — CO — r | Ácido (r = radical de ácido graso) |
| — SO ₃ H | Sulfónico |
| — SR | Sulfuro |

II. Tabla

Estos grupos son dadores de electrones, así mismo son responsables de la formación de sales débiles y fácilmente solubles para su reacción con el material textil y sea susceptible de convertir la sustancia coloreada en un colorante. Los grupos cloro, bromo e iodo también actúan como auxócromo transmitiendo la solidez a los colorantes. El sulfónico, carboxílico y el hidroxílico dan carácter aniónico a la molécula del colorante, mientras que el amínico le proporciona un carácter catiónico. Aunque hay colorantes que presentan aminas y por lo tanto tienen su parte básica en la molécula, entonces depende a qué pH los usemos, son anfóteros, o sea pueden ser

catiónicos o aniónicos, la misma molécula puede estar cargada distinto.

4. 2 - TINTURA CON COLORANTES REACTIVOS DE BAJA REACTIVIDAD.

La tintura es el fenómeno que se produce, cuando un colorante soluble o dispersable en fase líquida, es absorbido por un sustrato, en este caso las fibras textiles de algodón, de forma que las moléculas de colorante penetren en el interior de la tela y queden unidos en virtud de fuerzas de tipo químico o físico-químico de tal manera que el sustrato teñido presenta resistencia a la deserción del colorante cuando se encuentra de nuevo en fase líquida.

4. 2 1. - Características técnicas de los colorantes de baja reactividad

Los colorantes Reactivos H-E fueron la primera gama de colorantes bifuncionales en ser comercializados para el agotamiento del teñido de fibras celulósicas. Esta gama de colorantes se desarrolló con cada colorante que contiene dos grupos de monoclorotriazinas (MCT). El propósito de tener dos grupos de reactivos MCT en cada molécula de colorante fue para aumentar la posibilidad de fijación del colorante en la fibra. Además, elegir grupos reactivos MCT de baja reactividad evita la fijación del colorante a 60° C, que favorece la difusión y

migración de las moléculas más grandes de colorantes dentro del substrato de celulosa con buen nivel de propiedades de teñido. Sin embargo, los colorantes Reactivos H-E, tienden a demostrar la baja sensibilidad a cambios en la relación de baño y en la concentración de electrolitos; las moléculas grandes de los colorantes poseen generalmente pocas propiedades de difusión y pueden ser difíciles de lavar. Aunque químicamente los colorantes Reactivos ESL al igual que los Reactivos H-E, poseen dos grupos de reactivos MCT para asegurar altos niveles de fijación.

4. 2 2 - Característica de teñido de colorantes reactivos HE

Los colorantes Reactivos H-E han sido diseñados de tal manera que todos los colorantes individuales poseen similares perfiles de teñido. Algunos valores típicos de varios miembros de la gama Reactivos H-E, se muestran en la Tabla IV. Los colorantes tienen similar substantividad (70~80%), MI (>85 %) y LDF (>70%). Los colorantes que reúnan estos criterios, serán altamente compatibles en mezclas binarias y terciarias, y por consecuencia, se comportarán como un solo colorante, asegurando los mejores niveles de propiedades de teñido y el máximo provecho. En la Tabla III) se detallan algunos colorantes de baja reactividad.

| COLORANTES DE BAJA REACTIVIDAD | |
|--------------------------------|---|
| Amarillo 84 |  |
| Amarillo 105 |  |
| Azul 71 |  |
| Azul 160 |  |
| Azul 171 |  |
| Azul 198 |  |
| Naranja 84 |  |
| Rojo 120 |  |
| Rojo 141 |  |
| Verde 19-A |  |

III. Tabla

| Colorante Reactivo | S (Sustantividad) (%) | E (Agotamiento) (%) | F (Fijación) (%) | MI (%) | LDF (%) |
|--------------------|-----------------------|---------------------|------------------|--------|---------|
| Amarillo 84 | 78 | 93 | 85 | 86 | 72 |
| Naranja 84 | 79 | 95 | 87 | 92 | 77 |
| Rojo 141 | 71 | 89 | 82 | 89 | 71 |
| Azul Oscuro 160 | 75 | 93 | 86 | 96 | 77 |
| Marino 171 | 77 | 91 | 84 | 86 | 73 |

Agotamiento de colorantes Reactivos H-E

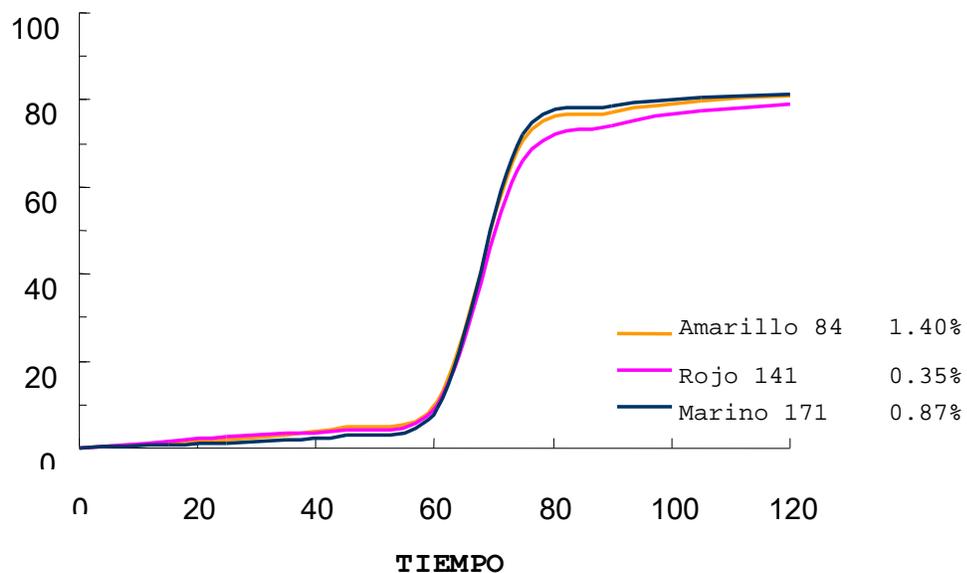
IV. Tabla

Cualquier gama de colorantes reactivos que sean de costo efectivo al teñir, exhibirá altos valores de **E** (Agotamiento) y **F** (Fijación). Si un grupo reactivo de la molécula del colorante reacciona con la fibra, el segundo grupo reactivo puede formar un segundo ligamiento con la misma, si esto no es posible, se puede hidrolizar. Con esto, una característica importante de los Reactivos H-E, es que despliegan un alto nivel de fijación. La

mayor parte del colorante se fija a la fibra, y menos colorante sin fijación o hidrolizado tienen que ser removidos durante el lavado. Además, los colorantes tienen valores similares de fijación, por lo que se puede esperar la reproducibilidad de las formulaciones, con respecto al tiempo de fijación y temperatura, en otras palabras, los cambios pequeños en ambas variables deben causar una pequeña o ninguna variación en el color final.

La curva i), por ejemplo, muestra los perfiles de fijación de una selección tricromática de Reactivos H-E. Los valores de fijación del amarillo, rojo y azul marino son muy cercanos uno al otro en la mezcla del marrón, esto disminuirá la necesidad de realizar algún ajuste en el matiz y al mismo tiempo, proporciona una excelente reproducibilidad e igualación.

**% de colorante en la
fibra**



Fijación de mezclas tricromáticas

i. Curva

4. 3. - COMPATIBILIDAD DE COMBINACIONES TRICROMATICAS

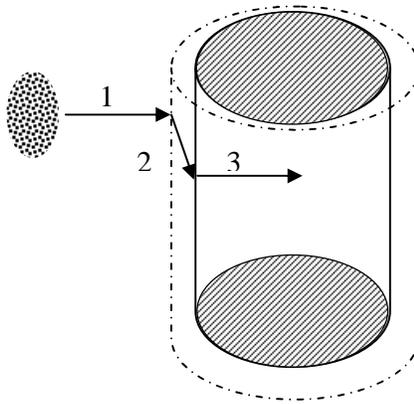
Aunque la mayoría de las gamas comerciales de algunos colorantes comprenden varios de estos, recorriendo los matices del amarillo verdoso al turquesa, la mayoría de las formulaciones emplean generalmente mezclas de dos (combinación binaria) o tres colorantes (combinación terciaria o tricromática). Por consecuencia, es esencial que todos los miembros individuales de una gama dada de colorantes, sean compatibles uno al otro, mostrando propiedades semejantes de conducta y rapidez al teñido.

Si todos los procesos del fabricante fuesen controlados exactamente, el producto final de teñido siempre será aceptable. Sin embargo, esto es rara vez el caso en la práctica; cualquier proceso está sujeto siempre a errores asociados con el equipo y la técnica usada, y de aquí en adelante el producto final puede variar en la calidad.

4. 4. - ETAPAS DE TINTURA

4. 4. 1 - Absorción

Es la primera etapa de la tintura, el colorante reactivo no sufre ninguna descomposición, produciéndose tan sólo la difusión hacia el interior de la fibra donde se absorbe sobre las cadenas celulósicas a través de Fuerzas de tipo secundario.



Esquema de las etapas del proceso de tinte

1. Gráfico

Una pequeña parte de colorante se encuentra en el agua contenida en el interior y el resto permanece en la solución externa.

- 1.- Difusión en el baño
- 2.- Adsorción en la superficie de la fibra
- 3.- Difusión en la fibra
- 4.- Fijación en la fibra

Una vez alcanzado el equilibrio en la absorción, añadimos álcali a la solución de tinte iniciándose la segunda fase, la reacción, la cual se simultánea con una mayor absorción.

Gráfico 1

En la absorción influyen los siguientes parámetros.

- Naturaleza del colorante
- Relación de baño
- Concentración de electrolito

- pH
- Temperatura
- Tipo de fibra

Es muy importante mencionar que muchos de ellos se interrelacionan, así por ejemplo un cambio de temperatura afecta a la afinidad, mientras que la influencia del electrolito varia con la temperatura, afinidad de colorante, relación de baño y naturaleza de la fibra. Por último y teniendo en cuenta que lo que se desea es el máximo rendimiento de la tintura, no debe olvidarse que algunos de estos factores afectan también a la reacción como son el pH y la temperatura.

4.4.1.1 - Influencia de la naturaleza del colorante

El motivo de la baja afinidad es que no siendo posible impedir una cierta hidrólisis del colorante en la tintura, al final de la misma siempre existe una parte mayor o menor de colorante hidrolizado sobre la fibra. Si el colorante fuese de elevada afinidad, el hidrolizado también tendría una afinidad, del mismo orden por presentar la misma estructura química con la única diferencia de cambiar un cloro por un hidroxilo, por lo tanto cuanto mayor sea la afinidad mayor seria la cantidad de colorante hidrolizado sobre la fibra, lo cual seria más difícil de eliminar de la fibra debido a la mayor fortaleza de los enlaces secundarios con la celulosa. Pero si el colorante tiene

baja afinidad la cantidad de colorante hidrolizado sobre la fibra será menor, por estar su equilibrio más desplazado hacia la fase acuosa. En la fijación de un colorante reactivo con la celulosa entre menos átomos de cloro tenga el grupo triazina menos reactiva será la molécula, así los colorantes diclorados son más reactivos que los monoclorados.

4.4.1.2 - Influencia de la relación de baño

Este es uno de los factores que más influencia tiene en el agotamiento de los colorantes reactivos. El aumento de la relación de baño produce una fuerte disminución del agotamiento en los colorantes de baja afinidad mientras que los colorantes de elevada afinidad se verán poco influenciados por la relación de baño.

4.4.1.3 - Influencia de la concentración de electrolito.

La adición de sal se hace con el fin de que una molécula del reactivo reaccione con un OH de la celulosa en lugar de hacerlo con un OH del medio (hidrólisis), es importante forzar a las moléculas de soluto a hacerse a la superficie de la celulosa es por este motivo que se considera que en este momento comienza la reacción o se activa el colorante. La presencia de electrolitos neutros influye mucho más en la absorción de los colorantes reactivos, para lo cual se debe neutralizar el potencial electronegativo de la fibra, las cantidades de sal a utilizar

son función de la concentración del colorante (Tabla V) y de la relación de baño, a mayor intensidad de tintura se precisan mayores concentración de electrolito; y si disminuye la relación de baño se requiere una menor cantidad de electrolito.

| CANTIDAD DE ELECTROLITO Y ALCALI DE ACUERDO A LA CONCENTRACION DE COLORANTE (REACTIVIDAD BAJA) | | | |
|--|--------------------------|--|--|
| COLORANTE (%) | ELECTROLITO (gr. /lt) | ALCALI (CARBONATO DE SODIO) (gr/lt) | ALCALI (Ca ₂ SO ₃) (NaOH) (gr/lt) |
| 0.5 ≤ | 30 | 10 | - |
| 0.5 - 1 | 40 | 15 | 1 + 0.5 |
| 1 - 2 | 50 | 20 | 5 + 0.8 |
| 2 - 3 | 60 | 20 | 5 + 1 |
| 3 - 4 | 70 | 20 | 5 + 1 |
| 4 - 5 | 90 | 20 | 10 + 1.5 |

V. Tabla

4.4.1.4. - Influencia del pH.

La etapa de absorción en los colorantes reactivos se realiza a pH neutro, puesto que la elevación del pH produce la reacción del colorante con la fibra o con el agua, y si el colorante no está aún absorbido en la fibra se incrementa la hidrólisis. Por otra parte se ha observado que al aumentar el pH cuando excede de 11, se produce una disminución del agotamiento además de una mayor hidrólisis. Los colorantes reactivos, reaccionan preferentemente bajo condiciones alcalinas con moléculas que tengan grupos nucleófilos como OH, NH o SH. Para controlar la

alcalinidad se hace adicionando cantidades de carbonato de sodio y sosa cáustica para tonos intensos.

4.4.1.5.- Influencia de la temperatura

Al igual que en todos los sistemas tintóreos, el incremento de la temperatura disminuye el agotamiento al equilibrio, en los colorantes reactivos, debido a sus mayores coeficientes de difusión se puede realizar la tintura en frío, llegándose al equilibrio en tiempos inferiores a una hora, mientras que en los colorantes menor reactivos como los monoclorados se eleva posteriormente la temperatura.

El medio de reacción debe de tener una temperatura de hasta 80° - 85°C por otro lado la hidrólisis es más rápida cuando se sobre pasa esta temperatura o baja el pH debido a un efecto auto catalítico del HCL liberado por lo que aumentar la temperatura seria contraproducente.

4.4.1.6.- Influencia de la fibra.

Existen marcadas diferencias en el agotamiento de los colorantes entre las distintas fibras celulósicas, de tal manera que el algodón mercerizado da mayor agotamiento que el algodón sin mercerizar.

4. 4. 2 - REACCIÓN

Estas etapas sucesivas a nivel de molécula individual se simultanean en la etapa cinética y finalizan cuando la tintura ha llegado al equilibrio. Una vez alcanzado el equilibrio a pH neutro, se añade álcali a la solución iniciándose la reacción del colorante con la celulosa y con el agua. Es sorprendente que siendo posible la reacción del colorante con la celulosa y con el agua y estando ésta última en más proporción superior, el colorante reaccione preferentemente con la celulosa.

4. 4. 3. - ELIMINACIÓN DEL COLORANTE HIDROLIZADO

La última etapa de la tintura consiste en la eliminación del colorante hidrolizado, que si bien se procura que sea mínimo, siempre existe en mayor o menor proporción. De acuerdo con la fase final, dicho colorante hidrolizado se encuentra en dos situaciones distintas.

Se halla disuelto en la fase acuosa, con lo cual su eliminación se reduce al vaciado del baño de tintura.

Y al lavado con agua para extraer la solución intermicelar de la fibra con el arrastre consiguiente del colorante.

Esta última etapa se considera como etapa controlante del proceso ya que las restantes etapas suelen desarrollarse en forma suficientemente rápida como para no interferir considerablemente en dicho proceso, por lo que su estudio parece más importante desde el punto de vista físico-químico ya que la parte

correspondiente a las restantes etapas ha sido ya estudiada desde el punto de vista de diseño de maquinaria textil por algunos autores.

La difusión más lenta se produce en el interior de la fibra ya que el colorante deberá vencer las barreras físicas constituidas por las propias cadenas macromoleculares que constituyen la estructura interna de la fibra.

Por todo ello, el fenómeno de la difusión de los colorantes se verá representado por la concentración de colorante sorbido en intervalos de tiempo concretos, lo que permitirá asumir que el seguimiento del fenómeno de difusión podrá realizarse mediante la determinación de la concentración de colorante que hay en el baño de tintura. En la tabla se puede apreciar el proceso de tintura con colorantes reactivos y la curva 2) a seguir con los mismos.

4.5. - AUXILIARES PARA LA TINTURA DE ALGODÓN CON COLORANTES REACTIVOS.

Los productos auxiliares se utilizan con la finalidad de mejorar la calidad y reproducibilidad de todos los procesos textiles en húmedo posibles ayudando a un mejor rendimiento de los colorantes utilizados. Dentro de la tintura de algodón los principales auxiliares son: Dispersante-igualante y coloide protector, antiespumante, secuestrante y antiqiebre.

- Un dispersante-igualante: permite que todas las moléculas de colorante se encuentren en movimiento, incrementando así la

penetración y distribución uniforme del baño de teñido, lo cual produce una mejor igualación durante todo el proceso de tintura entre la parte interior y exterior de la tela teñida de igual manera protege contra la precipitación de sales de agua dura y mejoran la estabilidad del baño.

- Antiespumante: Previene la formación de espuma o la destruye cuando ésta ya se ha formado, incluso en máquinas con vigorosa circulación de baño, de igual manera acelera la penetración como efecto combinado de la supresión de espuma, desaeración y humectación. Detiene permanentemente la formación de espuma por medio de la eliminación del aire del tejido y del baño, aún en presencia de agentes surfactantes fuertemente espumantes.

Desplazamiento seguro de la tela, evita paros en el proceso y daños en los tejidos.

- Antiquiebre: Es un lubricante utilizado con la finalidad de prevenir la formación de quiebres, arrugas, "patas de gallo" y marcas en los procesos en húmedo de los textiles.

- Secuestrante: Son moléculas orgánicas capaces de mantener en solución metales pesados que producen interferencias en los procesos húmedos de la tintorería. Dentro de la tintura un buen secuestrante debe tener el poder para secuestrar iones metálicos y alcalinotérreos que pueden formar compuestos con los colorantes, interfiriendo su aplicación o bloqueando su subida sobre la fibra. Dentro de la tintura un factor muy importante

es la dureza del agua, la dureza en el agua es causada principalmente por la presencia de iones de calcio y magnesio. Algunos otros cationes divalentes también contribuyen a la dureza como son, estroncio, hierro y manganeso, pero en menor grado ya que generalmente están contenidos en pequeñas cantidades.

La dureza la adquiere el agua a su paso a través de las formaciones de roca que contienen los elementos que la producen. El poder solvente lo adquiere el agua, debido a las condiciones ácidas que se desarrollan a su paso por la capa de suelo, donde la acción de las bacterias genera CO_2 , el cual existe en equilibrio con el ácido carbónico. En estas condiciones de pH bajo el agua ataca las rocas, particularmente a la calcita (CaCO_3), entrando los compuestos en solución.

Según el grado de dureza las aguas se clasifican de la siguiente forma:

GRADO DE DUREZA DEL AGUA

| | |
|---------------------------------|----------------|
| 0 - 75 mg/1 CaCO_3 | agua blanda |
| 75 - 150 mg/1 CaCO_3 | agua semi-dura |
| 150 - 300 mg/1 CaCO_3 | agua dura |
| más de 300 mg/1 CaCO_3 | agua muy dura |

VI. Tabla

Cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de las alcalinidades de carbonatos y bicarbonatos, la cantidad de dureza que es su equivalente a esta suma se le llama dureza

carbonatada, también llamada temporal, ya que al elevarse la temperatura del agua hasta el punto de ebullición, el calcio y el magnesio se precipitan en forma de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio respectivamente.

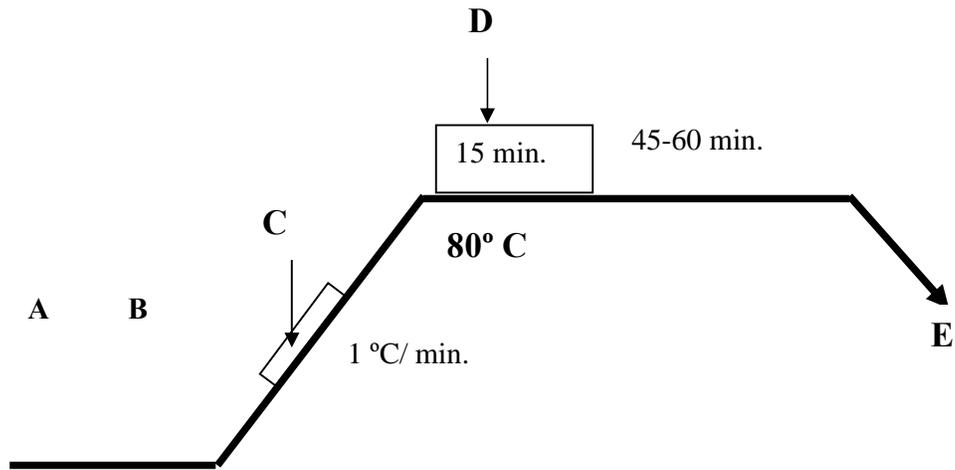
La cantidad de dureza en exceso de la carbonatada se le llama dureza de no carbonatos y se distingue como permanente, es decir, no puede eliminarse por agitación térmica, sino que son necesarios procesos químicos para eliminarla del agua.

4. 6. - HOJA PATRÓN PARA EL PROCESO DE TINTURA DE ALGODÓN 100% CON
 COLORANTES REACTIVOS DE BAJA REACTIVIDAD (TABLA VII)

| PRODUCTOS | gr/lt |
|---|--|
| A: AUXILIARES | |
| Igualante - Dispersante | 1 - 2 |
| Antiespumante | 0.5 - 1 |
| Antiquiebre | 1 - 2 |
| Secuestrante | 1 - 2 |
| B: COLORANTES DISUELTOS | |
| C: SAL TEXTIL (dosificar en 3 partes) | De acuerdo al tono |
| D: CARBONATO DE SODIO Y SOSA CAUSTICA (ajustar pH 11-11.2) | De acuerdo a la concentración de colorante |
| E: LAVADO | |
| NEUTRALIZADO (ácido acético) | 1 |
| JABONADO (detergente industrial) | 0.5-2 |
| F: FIJADO | 0.5 - 2 % |
| G: SUAVIZADO | 0.5 - 3 % |

VII. Tabla

CURVA DE TINTURA PARA ALGODÓN



ii. Curva

4.8.- CURVAS DEL PROCESO DE LAVADO, NEUTRALIZADO, JABONADO, FIJADO Y SUAVIZADO PARA COLORANTES REACTIVOS (MCT)

1.- 70° C 10 min.



2.- 70° C 10 min.



2.1.-Neutralizado

1gr/lt Acido acético

3.- Jabonado 85° C 15 min.

2gr/lt Agente de Lavado.



4.- 50° C 10 min.

5.- Fijado: 40° C 20

Nota: Repetir este paso

min. Ph 4.5

Hasta que el agua este clara

0.5 - 2 % Fijador

Según el tono.



6.- **Sua vizado:** 40° C 20 min. Ph 6

0.5 - 3 % suavizante según el tono



iii. Cur va