

## Análisis y discusión de resultados

La extracción del colorante amarillo presentó un sin numero de problemas, inicialmente se pretendió emplear la flor de cempoalxóchitl (*Tegetes erecta*) o flor de muerto, planta cuya flor contiene el colorante. En la industria alimenticia actualmente se usan sus propiedades pero en el teñido de fibras textiles es muy inestable.

Se realiza la extracción del colorante con ayuda de un equipo Soxhlet y etanol como disolvente. Se obtiene un extracto que es secado y se observa que es insoluble en agua motivo por el cual se descarta el cempoalxóchitl como fuente primaria. El colorante por sus características oleosas es ideal para un proceso de estampación no de teñido. Así también se descarta el Zacatlaxcalli por su altísimo contenido de impurezas que resaltan a simple vista, se comenzó a trabajar con el camotillo del azafrán, este se consiguió en el supermercado. Al igual que el cempoalxóchitl se empleo el equipo Soxhlet con etanol como disolvente para la extracción del colorante de la fuente vegetal.

Después del procedimiento anterior, se obtuvo un precipitado viscoso a temperatura ambiente que incluía compuestos solubles e insolubles en agua, por lo que se procedió a hacer una extracción liquido-liquido empleando el sistema etanol-agua-hexano-éter con el que se separó los compuestos no polares de los polares, dicha extracción se realizo 3 veces para asegurar la limpieza del colorante.

No se obtuvo una eficiencia elevada, ya que el consumo de tiempo y energía limitaron la extracción, se mantuvo el Soxhlet trabajando más de 150 horas, cuidando el agua de enfriamiento y procurando que los vapores del disolvente no se perdieran, y se condensaran adecuadamente.

Los rendimientos aproximados fueron del 4.80% peso de colorante por peso de materia prima (camotillo de azafrán), de este 4.80% de colorante solo el 68% es útil, después de los lavados empleados para remover moléculas no polares con fin este sea soluble en agua.

Al extracto se le removieron los disolventes que contenía obteniendo el mismo precipitado viscoso pero ahora un poco más soluble en disolventes polares. Se realizó la cromatografía de columna (empacada con gel de sílice) empleando hexano como disolvente principal y se aisló un solo componente con el que se realizó el análisis elemental del compuesto obtenido, dicho análisis se hizo por espectroscopia infrarroja, resonancia magnético nuclear que incluye el análisis de carbono y protón y por último una cromatografía de gases con detector de masas para determinar la estructura química del compuesto, dando un peso molecular de aproximadamente 350 uma.

La purificación del Añil se suspendió porque se encontró que los compuestos presentes en la mezcla de añil, (amarillo, violeta y verde) contribuyen al color final que genera el añil. Se decide entonces emplearlo como se adquirió a pesar de las impurezas que este contenga.

No se realizan purificaciones posteriores en el ácido carmínico debido a que se adquirió químicamente puro. Para el palo de Campeche fue imposible determinar el sistema de disolventes ya que no se pudo disolver en ninguno que fuera no-polar.

Se puede observar que los agotamientos obtenidos para el ácido carmínico fueron superiores al 98% del camotillo del azafrán mayores al 90%, empleando palo de Campeche se obtuvo un agotamiento superior al 96% y con añil se obtuvo un agotamiento mayor del 99% (ver graficas de agotamiento).

Se trabajó a bajas concentraciones iniciales de colorante debido a que el espectrómetro Datacolor con UV integrado con el que se contaba, se encuentra restringido al no poder leer concentraciones altas lo justificó el uso de concentraciones bajas iniciales del orden de 0.03 gr./lt a 0.25gr./lt empleando 0.5 gramos de fibra por cada tintura. Se podía haber trabajado empleando concentraciones más altas pero las mediciones tendrían que haber sido de manera indirecta, tomando una muestra y diluyéndola para que el equipo pudiera realizar la medición de manera precisa, pero los objetivos de este estudio es de realizar las mediciones de forma continua y no discreta como los que se reportan en la literatura.

El análisis elemental demostró la acidez de los colorantes como el ácido carmínico, el camotillo del azafrán y el palo de Campeche señalando ácidos carboxílicos en sus moléculas, debido a la reactividad de dichos colorantes se calcularon las respectivas constantes de velocidad de reacción, el análisis indico la presencia de grupos *azo* en la molécula del Índigo o añil y de acuerdo con la literatura estos colorantes funcionan como directos, por lo que se midieron las 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 percatarnos fue en el momento en que el espectrómetro registraba una curva barriendo el espectro visible diferente a las iniciales, lo que orillo que se trabajara a temperaturas no mayores de 60° C ya que a partir de este punto se hidroliza el colorante generando otra longitud de onda máxima (otro compuesto) errando así los resultados finales.

En las graficas de agotamiento se observa también que ese alcanza una fijación del colorante en la fibra; cada colorante natural tiene un mordente especial que además de ayudar al transporte de los colorantes del baño de tintura a la fibra sirve a la vez de fijador.

Bajo la suposición de que solo un sitio activo en la fibra resguarda una sola molécula de colorante, se inicio el cálculo de la velocidad de reacción empleando la ecuación de Arrhenius como punto de partida y se realizo la comparación de velocidades obtenidas contra los modelos cinéticos textiles de velocidades de reacción existentes en la literatura.

La constante de velocidad de reacción aparente del ácido carmínico validada estadísticamente es de orden 1.0 (ver tablas de resultados); muestra que el proceso que gobierna el proceso de tintura no es la velocidad de reacción si no la velocidad de adsorción con que el colorante se adsorbe en la fibra, esto es de esperarse debido al gran tamaño de la molécula, esta genera problemas de difusión, y al estudiar la molécula en el espacio con ayuda del simulador de moléculas ChemDraw 3D, se obtiene una estructura no plana y

doblada, lo que dificulta aun más el proceso de adsorción. Las ecuaciones cinéticas empíricas textiles como el modelo Exponencial y de Vickerstaff dan una constante de velocidad aparente muy similar, contrastando con la calcula por la velocidad de orden 1.0 como se observa en la tabla.

	40° C	50° C	60° C	$\sigma$ 40	$\sigma$ 50	$\sigma$ 60
%Agota	95.67	95.74	95.76	0.00143	0.00312	0.00158
C equilibrio	0.23918	0.23934	0.23939	0.00000	0.00001	0.00000
Orden 1.0	0.0015	0.0012	0.0020	0.0060	0.0052	0.0071
Orden 2.0	0.0061	0.0048	0.0084	0.0249	0.0216	0.0297
Exponencial	0.1060	0.0925	0.1668	0.2589	0.2310	0.3134
Parabólica	0.1125	0.1005	0.1398	0.0916	0.0846	0.1064
Etters-Ubanik	0.6342	0.6415	0.9058	0.2811	0.2490	0.2800
Rais	0.0616	0.0532	0.0956	0.1561	0.1391	0.1890
Cegarra-Puente	0.0887	0.0786	0.1424	0.2056	0.1837	0.2488
Vickerstaff	0.1060	0.0925	0.1668	0.2589	0.2310	0.3134

Tabla 10.2 Ácido Carmínico Experimentación #1

Para el azafrán, el estudio de la molécula indica que es plana pero con el inconveniente de que es muy larga, y cuenta con 2 ácidos carboxílicos, con lo que se espera un orden de reacción de 2.0. El orden de reacción calculado es de 2.0 (ver tablas de resultados) y el proceso que gobierna el fenómeno de tintura es la velocidad de adsorción y no la de reacción. Las ecuaciones que generan datos similares son las ecuaciones de Exponencial y Vickerstaff, pero también difieren del orden 2.0 calculado.

	40° C	50° C	60° C	$\sigma$ 40	$\sigma$ 50	$\sigma$ 60
%Agota	97.51	98.02	98.03	0.01741	0.01283	0.02202
C equilibrio	0.02925	0.02941	0.02941	0.00001	0.0000	0.00002
Orden 1.0	0.3274	0.1939	0.1581	0.7027	0.5234	0.4669
Orden 2.0	0.0896	0.0619	0.0494	0.3048	0.2516	0.2234
Exponencial	0.2405	0.1254	0.0990	0.3624	0.2528	0.2228
Parabólica	0.1793	0.1330	0.1184	0.1236	0.1005	0.0929
Etters-Ubanik	1.0168	0.6979	0.6114	0.3034	0.2388	0.2227
Rais	0.1398	0.0740	0.0584	0.2227	0.1569	0.1382
Cegarra-Puente	0.2014	0.1029	0.0813	0.2795	0.1917	0.1693
Vickerstaff	0.2405	0.1254	0.0990	0.3624	0.2528	0.2228

Tabla 10.5 Azafrán Experimentación #1

El palo de Campeche muestra en la grafica del logaritmo de k contra el inverso de T que es casi lineal, y al igual que el ácido carmínico y el azafrán el orden de reacción es de 1.0 (ver tablas de resultados) con lo que se podría decir que la velocidad de adsorción se considera despreciable donde el proceso de tintura esta gobernado por la reacción. Las ecuaciones que resultan en velocidades similares son las ecuaciones: exponencial, parabólica, Exponencial y Vickerstaff, que también difieren del orden 1.0 calculado.

	40° C	50° C	60° C	$\sigma$ 40	$\sigma$ 50	$\sigma$ 60
%Agota	93.57	94.49	97.28	0.00345	0.00361	0.019
C equilibrio	0.02339	0.02362	0.02432	0.0000	0.0000	0.0000
Orden 1.0	0.1384	0.1467	0.2101	0.4381	0.4521	0.5462
Orden 2.0	0.1047	0.1088	0.1383	0.3904	0.4009	0.4671
Exponencial	0.0916	0.0892	0.1128	0.2294	0.2317	0.2369
Parabólica	0.1141	0.1168	0.1398	0.0912	0.0924	0.1017
Etters-Ubanik	0.5582	0.4720	0.5813	0.2462	0.2637	0.2397
Rais	0.0544	0.0541	0.0688	0.1412	0.1437	0.1503
Cegarra-Puente	0.0743	0.0702	0.0881	0.1764	0.1760	0.1733
Vickerstaff	0.0916	0.0892	0.1128	0.2294	0.2317	0.2369

Tabla 10.8 Palo de Campeche Experimentación #1

Las ecuaciones de Etters-Ubanik y el modelo hiperbólica difieren de los demás resultados en todos los casos, sobre todo el modelo hiperbólico, resultando en valores incongruentes. Las predicciones de los modelos cinéticos son buenas, pero difieren mucho del orden de reacción calculado en todas las experimentaciones. En los estudios cinéticos, los tiempos de estudio fueron variables para cada colorante, pero están en función del tiempo en que tarda en alcanzar la concentración al equilibrio la fibra. Los tiempos en minutos de cada tintura se muestran a continuación:

Col. / Temp.	40° C	50° C	60° C
Ácido Carmínico	283	360	180
Palo de Campeche	267	250	164
Azafrán	195	250	105
Añil	129	171	150

Tabla 12.1 Tiempos de tintura para cada temperatura

Los tiempos de paro de las experimentaciones fueron determinadas visualmente a través del instrumento de medición. El criterio que se siguió fue cuando la concentración del baño de tintura no variaba al menos en 30 minutos, con lo que se confirmaba que la fibra había alcanzado su punto de saturación.

No se realizaron las experimentaciones en un orden específico por lo que los tiempos presentados se presentan de una manera un tanto aleatoria. Es importante señalar que la estabilidad del sistema está en función de la temperatura, agitación y flujo de la bomba. La ausencia de un controlador de temperatura obligó que los tiempos de experimentación fueran largos o bien hasta que la estabilidad del sistema fuera alcanzada. La temperatura difícilmente variaba una vez alcanzado el estado estable en intervalos no mayores a 3 horas, el sistema de agitación se reguló a través de un reóstato sujeto a los cambios variables de voltaje de la línea eléctrica. La bomba peristáltica se reguló con ayuda de dos reóstatos ajustando el flujo aproximado de 50ml/min.

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 superficie de la fibra y regresan al baño de tintura; en cambio, un equilibrio termodinámico se traduce como una serie de equilibrios infinitos donde la diferencia de energías libres de Gibbs en la fibra y en el baño son igual a cero, indicándose así que existe un intercambio de materia y energía diferencial tan pequeño a lo largo de la serie de equilibrios que no es cuantificable.

La isoterma de adsorción calculada para el añil muestra claramente que se alcanza una mayor concentración al equilibrio entre más alta sea la temperatura de operación. Esta 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 el equipo de tintura Mathis Labomat cuya característica principal, es de ser un sistema cerrado con un buen controlador de temperatura mientras que el otro equipo era abierto a la atmósfera y con un control de temperatura manual. La oxidación del colorante durante la

tintura mejora el agotamiento del mismo, fenómeno que no sucede en el Labomat por estar cerrado a la atmósfera. 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.