

El origen del color en la naturaleza

Ricardo Rafael Contreras:



UNIVERSIDAD DEL VALLE
DIRECCIÓN ACADÉMICA
C O D E P E E

El origen del color en la naturaleza

Una introducción a la química del color

El origen del color en la naturaleza

Una introducción a la química del color

• Ricardo Rafael Contreras



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO
C O D E P R E

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades Universitarias

- *Rector*
Léster Rodríguez Herrera
- *Vicerrector Académico*
Humberto Ruiz Calderón
- *Vicerrector Administrativo*
Mario Bonucci Rossini
- *Secretaria*
Nancy Rivas de Prado

PUBLICACIONES
VICERRECTORADO
ACADÉMICO

- *Director*
Humberto Ruiz Calderón
- *Coordinación editorial*
Luis Ricardo Dávila
- *Asistencia editorial*
Yelliza A. García A.
- *Consejo editorial*
Tomás Bandes
Asdrúbal Baptista
Rafael Cartay
Mariano Nava
Román Hernández
Gregory Zambrano

COLECCIÓN
Textos Universitarios

- *Comité editorial*
María del Carmen Araque
Raquel Flores
Bernardo Fontal
Hebert Lobo
Josefina Peña
Marlene Peñalosa
Iris Perdomo
José Villalobos

COLECCIÓN
Textos Universitarios

Publicaciones
Vicerrectorado
Académico

**El origen del color en la naturaleza.
Una introducción a la química del color**

Primera edición, 2007

- © Universidad de Los Andes
Vicerrectorado Académico
CODEPRE
- © Ricardo Rafael Contreras

- *Concepto de colección
y diseño de portada*
Kataliñ Alava
- *Corrección*
Freddy Parra Jahn
- *Ilustraciones*
Andreína Morillo
- *Diseño y diagramación*
Freddy Parra Cepeda
- *Impresión*
Imprenta de Mérida C.A. IMMECA

HECHO EL DEPÓSITO DE LEY
Depósito Legal: LS23720078001937
ISBN: 978-980-11-1104-7

Prohibida la reproducción
total o parcial de esta obra
sin la autorización escrita
del autor y el editor

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia
Edificio Central del Rectorado
Mérida, Venezuela
publicacionesva@ula.ve
[http://viceacademico.ula.ve/
publicacionesva](http://viceacademico.ula.ve/publicacionesva)

- Los trabajos publicados en la
Colección Textos Universitarios
han sido rigurosamente
seleccionados y arbitrados
por especialistas en las
diferentes disciplinas.

Impreso en Venezuela
Printed in Venezuela

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades Universitarias

- *Rector*
Mario Bonucci Rossini
- *Vicerrectora Académica*
Patricia Rosenzweig
- *Vicerrector Administrativo*
Manuel Aranguren Rincón
- *Secretario*
José María Andrés

PUBLICACIONES
VICERRECTORADO
ACADÉMICO

- *Dirección editorial*
Patricia Rosenzweig
- *Coordinación editorial*
Victor García
- *Coordinación del Consejo editorial*
Roberto Donoso
- *Consejo editorial*
Rosa Amelia Asuaje
Pedro Rivas
Rosalba Linares
Carlos Baptista
Tomasz Suárez Litvin
Ricardo Rafael Contreras
- *Producción editorial*
Yelliza García A.
- *Producción libro electrónico*
Miguel Rodríguez

Primera edición digital 2011

Hecho el depósito de ley

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia
Edificio Central del Rectorado
Mérida, Venezuela
publicacionesva@ula.ve
publicacionesva@gmail.com
www2.ula.ve/publicacionesacademico

Los trabajos publicados en esta Colección han sido rigurosamente seleccionados y arbitrados por especialistas en las diferentes disciplinas

PRESENTACIÓN

El libro *El origen del color en la naturaleza: una introducción a la química del color* de Ricardo Rafael Contreras, en su tercera edición revisada y aumentada, es una importante contribución para el no especialista y para personas interesadas en conocer algo más sobre el fenómeno del color. Los seres humanos compartimos con muchos otros animales la capacidad de percibir con la visión la región del espectro electromagnético en las frecuencias de la luz visible. Pero no sólo somos sensibles a estas frecuencias, sino que nuestro sistema visual es capaz de discriminar los diferentes colores que forman el espectro visible. Esto nos da una infinita capacidad para responder a la infinita variedad de colores y formas que nos ofrecen la naturaleza y los seres vivos tanto animales como vegetales. La iluminación diurna con la luz solar, luz blanca, crea el escenario para que el fenómeno de la visión se expanda en toda su plenitud, pero además, con el ingenio de la luz artificial, podemos disfrutar durante las horas nocturnas de los colores y las formas.

El libro sobre el origen del color establece en forma muy clara, didáctica y sistemática las explicaciones necesarias para tener un mejor entendimiento sobre este fenómeno y francamente para poder disfrutarlo con mayor amplitud y seriedad. En el libro no se han dejado fuera los aspectos físicos y físicoquímicos que explican el origen a nivel atómico y molecular de los colores de las cosas. Se hizo un esfuerzo importante para incorporar ejemplos de las sustancias que dan origen a los colores, desde las sustancias minerales, los colorantes y pigmentos

vegetales que tanta variedad han producido en las flores, los pájaros, los insectos, hasta las sustancias sintéticas que ha aprovechado el ingenio humano para crear todo un arco iris de nuevas sustancias coloreadas. Se ha sido cuidadoso en incorporar las estructuras moleculares de todas estas sustancias coloreadas naturales y sintéticas haciendo énfasis sobre los grupos cromóforos que dan origen al color específico. Esto ayuda a ampliar nuestra visión sobre la riqueza de sustancias y la gran variedad de colores que se conocen o se pueden preparar. Esta edición incluye aspectos importantes en los que el uso del color es de gran utilidad, tales como los aspectos analíticos en la colorimetría y espectrofotometría o el potencial de síntesis química que ofrece la fotoquímica. También incluye aplicaciones interesantes que utilizan el espectro visible, como son los métodos de fotocopiado y reproducción de imágenes y el uso de celdas solares para producción de electricidad.

La lectura y el análisis cuidadoso del libro *El origen del color en la naturaleza: una introducción a la química del color*, puede aportar información y explicaciones de gran utilidad para estudiantes, profesionales y público interesado en general, que los hará más conscientes, activos y discriminadores de ese increíble y variado fenómeno natural llamado “el color”, y que afortunadamente nosotros los seres humanos somos capaces de percibir, para nuestra alegría, gozo y utilidad.

Bernardo Fontal Rivera

Profesor de Química, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes
Coordinador de la Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.

PREFACIO

El hombre y el color están estrechamente ligados desde la génesis de los tiempos. La primera información que recibe el hombre consiste en un patrón de colores, que le permite crear referencias y aprender a diferenciar el mundo de las cosas. Ya para el hombre primitivo el color constituía un valor fundamental, y se esmeraba en buscar materiales (pigmentos) que le permitieran representar (arte rupestre) tanto sus afectos como sus temores y así conseguir a través de esta representación un cierto dominio de aquellas cosas que escapaban a su control. Las grandes civilizaciones antiguas igualmente buscaron en el color de pigmentos y piedras preciosas un vehículo de representación de sus anhelos plasmados en una rica mitología.

Los egipcios en el 1500 antes de J. C. desarrollaron a través de sus artesanos una gran variedad de colores a partir de especies vegetales y minerales, que les permitió desarrollar un espléndido arte pictórico llegando así hasta nuestros tiempos a través de su colorida escritura jeroglífica, su historia, su pensamiento y su cosmogonía. Los griegos (siglos V - II antes de J.C.), en la perfección de su arte clásico utilizaron los colores para enriquecer los frisos que decoraban sus templos, v. gr. el friso del Partenón en Atenas. Las civilizaciones ubicadas en la media luna fértil, también utilizaron los colores para dar vida a las deidades.

Por su parte, los romanos (siglo III antes de J. C. al siglo II después de J. C.), influenciados por la cultura helénica también hicieron uso del color en los frescos que representaban, además de su mitología, una

visión de su vida cotidiana. Con cada centuria crecía el desarrollo en el manejo de la técnica en la elaboración de pigmentos, derivando en pinturas y barnices más refinados. Impulsados por el arte renacentista se alcanzaron niveles magistrales en el uso del color como vehículo de representación del mundo a través de la pintura. Hoy en día, imbuidos por una cultura más pragmática, hemos desarrollado una fuerte industria de pinturas y revestimientos que hace uso del conocimiento ancestral combinado con el pujante desarrollo de la química para crear pinturas decorativas cada vez más resistentes a las condiciones del medio y donde se juega con el color para crear nuevos espacios en la búsqueda de una humanización del entorno hacia la armonía. A continuación se hace una exposición intitulada *El origen del color en la naturaleza: una introducción a la química del color*, que trata algunos aspectos de la fisicoquímica del color, destacando los desarrollos en la química de pigmentos orgánicos e inorgánicos y la aplicación en revestimientos arquitectónicos e industriales y en textiles. Adicionalmente se presentan algunos detalles de la química del color en las piedras preciosas y las aplicaciones experimentales del color en la colorimetría y, finalmente, hemos incluido algunos aspectos relevantes de fotoquímica. La exposición se hace en un lenguaje químico sencillo dirigido a estudiantes de cursos de química media y universitaria, y a todas aquellas personas que desean conocer, desde un punto vista químico, el color en la naturaleza.

El autor



En 1672, Newton descubrió que la luz podía separarse en colores mediante un prisma. Este descubrimiento marcó uno de los hitos fundamentales en la historia de la Física y sirvió de punto de partida para una mayor comprensión de la fisicoquímica del color, lo cual le ha permitido a la humanidad acrecentar el disfrute visual del mundo que nos rodea.

El color y la luz

1.1 La luz: los fotones y las ondas

Sir Isaac Newton, una de las mentes más brillantes en la constelación de personalidades que sirvieron de piedras angulares para el desarrollo de las ciencias, fue uno de los que se hizo preguntas acerca de la naturaleza de la luz: ¿Por qué la luz es “blanca”? ¿Podemos tomar la luz blanca, separarla en sus componentes y volverla a juntar? La genialidad de Newton estuvo en diseñar los experimentos físicos y el desarrollo matemático necesario para producir respuestas a estas y otras preguntas. Por ejemplo, en 1672 descubrió que la luz podía separarse en colores mediante un prisma (Figura 1.1) y utilizó este concepto experimental para ana-



Figura 1.1 La luz blanca y sus colores constituyentes al pasar a través de un prisma.

lizar la luz. Los colores producidos por la luz que atraviesa un prisma se organizan en una serie precisa o espectro, que va desde el rojo pasando por el anaranjado, amarillo, verde, azul, índigo, hasta el violeta. El espectro es el resultado de separar la luz en orden a la longitud de sus ondas constitutivas.

Aproximadamente cien años después descubrimientos de Newton, James Clerk Maxwell demostró que la luz estaba compuesta por un mosaico de radiación electromagnética. Esta radiación contiene las ondas radiofónicas, la luz visible y los rayos-X. La Figura 1.2 muestra la radiación electromagnética como un espectro que se extiende más allá del rango de la radiación visible, para incluir las ondas radiofónicas a un extremo y al otro los rayos gamma. La región visible ocupa una pequeña porción del espectro electromagnético. La luz emitida por el sol cae dentro de la región visible y se extiende más allá del rojo (infrarrojo) y en el ultravioleta (UV) con una intensidad máxima en el amarillo.

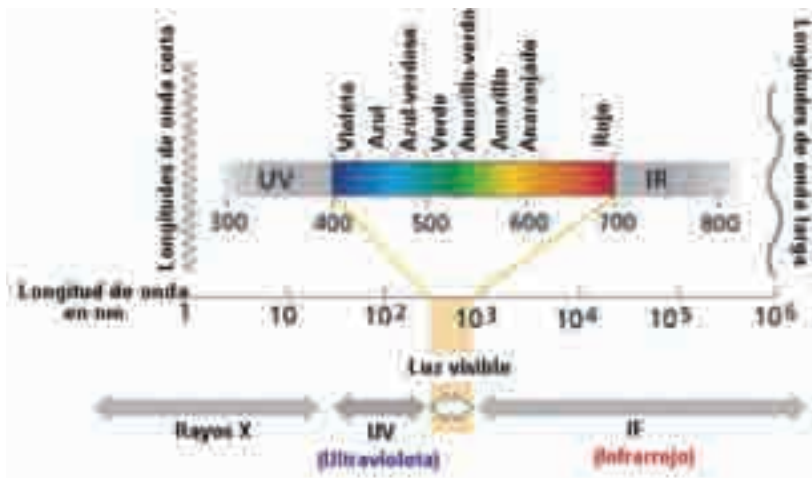


Figura 1.2 El espectro electromagnético que contiene la región visible de la luz, se extiende desde los rayos gamma con longitudes de onda de una centésima de nanómetro (nm), hasta las ondas radiofónicas con longitudes de onda de un metro o mayores.

Cuando consideramos la luz como una onda electromagnética, la firma espectral de un color puede identificarse a través de su longitud de onda. Nosotros percibimos las ondas a través del color, el violeta

posee la longitud de onda más corta y el rojo la más larga. La luz visible es el rango de longitudes de onda dentro del espectro electromagnético al que el ojo responde. Aunque las radiaciones de longitudes de onda más largas o más cortas están presentes, el ojo humano no es capaz de detectarlas.

La longitud de onda es la distancia de una cresta a la próxima y se representa por la letra griega lambda (λ). La luz de color violeta es la radiación electromagnética con la longitud de onda de 410 nanómetros y la luz roja tiene una longitud de onda de 680 nanómetros. En la Figura 1.3 se muestran tres ondas típicas de la luz visible. El nanómetro es una unidad de distancia en el sistema métrico y se abrevia como **nm**. Un nanómetro (nm) equivale a la millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Un nanómetro es una distancia demasiado pequeña para ser resuelta en un microscopio óptico, pero una micra ($\mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$) sí puede ser resuelta. Las longitudes de onda de la luz visible son más pequeñas que los objetos comunes, como el espesor de una hoja de papel o el diámetro de un cabello humano. Éstos poseen espesores mayores a las cien micras, que se traduce en distancias mayores a cien longitudes de onda de la luz visible.

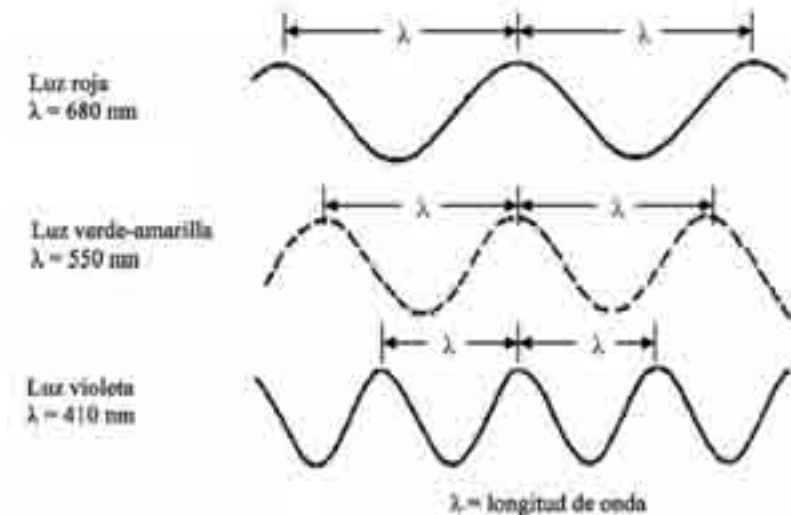


Figura 1.3 Representación de tres tipos de luz: roja, verde-amarilla y violeta. Cada una con una longitud de onda diferente, representada por la distancia entre las crestas de la onda.

La humanidad siempre ha dependido, directa o indirectamente, de la energía de la luz solar, pues ésta se utiliza como fuente de calor y nos proporciona alimento a través de la fotosíntesis. Por lo tanto, el valor que le damos a los rayos de luz solar está relacionado con la manera como nos beneficiamos de la energía de la que son portadores; no obstante, existen implicaciones más fundamentales en la relación entre la luz y la energía. En muchas ocasiones describimos la luz como las ondas electromagnéticas con color identificado por su longitud de onda, mientras que en otras ocasiones consideramos la luz como un flujo o torrente de paquetes diminutos de energía ($E = hv$; $v = 1/\lambda$) denominados “fotones” (A. Einstein en 1905), que crea una perturbación pulsante electromagnética, en el marco de la “Dualidad Onda Partícula” (L. De Broglie 1924).

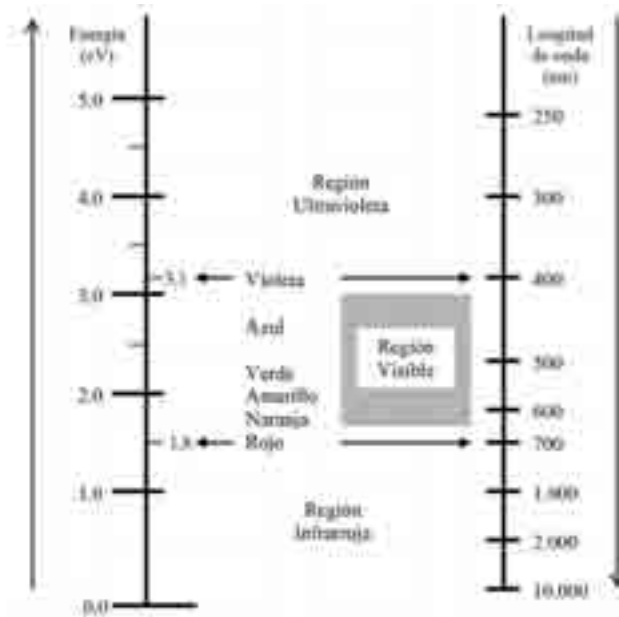


Figura 1.4 Diagrama de la región visible del espectro electromagnético, 400 nm hasta los 700 nm, con energías correspondientes de 3,1 a 1,8 eV. Los receptores del ojo se activan en el rango de energía de 1,8 a 3,1 eV. Energías menores (longitudes de onda más largas) no son detectadas por el ojo humano, pero sí por detectores infrarrojos especiales. Energías mayores (longitudes de onda más cortas) se detectan por medio de películas fotográficas sensibles o por dispositivos especiales.

Un fotón de un color difiere de un fotón de otro color por su energía. En la descripción de la luz la unidad de energía más conveniente para utilizar es el electrón voltio (eV). Un eV es la energía ganada por un electrón que se mueve por un voltaje positivo de un voltio (V).

La luz visible está compuesta por fotones con energía desde los 2 eV hasta los 3 eV (Figura 1.4). A medida que aumenta la energía de la luz, la longitud de onda disminuye. La luz anaranjada con una longitud de onda de 620 nm está compuesta por fotones con una energía de 2 eV.

La intensidad o brillo de la luz son definidos por el flujo, o número de fotones que atraviesan un área de 1 cm²/segundo. Si especificamos una longitud de onda en el rango visible, podemos atribuir a ella un color. Es decir, la luz del láser con una sola longitud de onda de 650 nm es roja. En la Figura 1.5a, se observan los colores espectrales mayores como una sucesión lineal del rojo (700 nm) al violeta (400 nm). Una sucesión circular de estos mismos colores espectrales la realizó sir Isaac Newton, conocida como la “rueda del color” (ver Figura 1.5b). La región purpúrea en la rueda del color se diferencia notablemente de la sucesión lineal. Los colores en esta porción purpúrea de la rueda del color están compuestos de mezclas de longitud de onda y no pueden representarse por una sola.

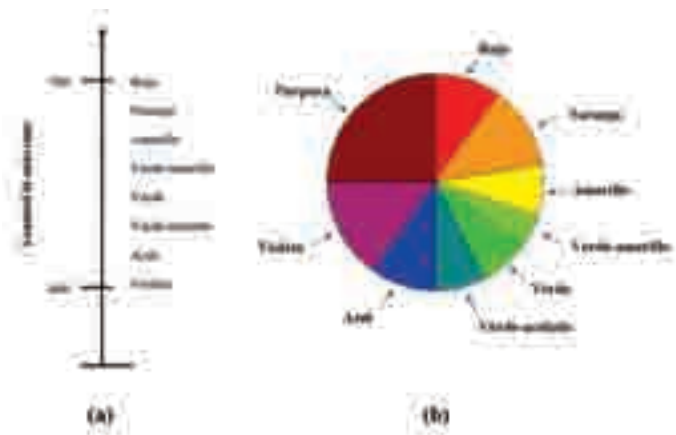


Figura 1.5 Región de la luz visible en longitudes de onda mostradas como un arreglo lineal **(a)** y como un círculo concebido por Isaac Newton **(b)**. El color púrpura mostrado en la rueda del color **(b)** está compuesto de una mezcla de luz en las regiones roja y violeta del espectro, por lo cual no puede representarse por una sola longitud de onda de luz.

1.2 El ojo y la sensación del color

La experiencia del color puede ser catalogada desde la perspectiva de la psicología como una sensación, esto es, que en la naturaleza no existe ninguna materia u onda que sea color por sí misma, aunque nuestro cerebro genere la sensación del color cuando la retina del ojo es estimulada por la energía radiante o lumínica, es decir, por radiaciones electromagnéticas comprendidas entre 400 y 700 nm, la región visible del espectro electromagnético. Como sensación experimentada por los seres humanos y algunos animales, la percepción del color es un proceso neurofisiológico muy complejo que requiere de la participación de diversas áreas de la ciencia para aproximarnos a su comprensión. No obstante, existe un área definida de la ciencia que trata de la medida del color y se denomina colorimetría.

El fenómeno de la visión involucra la interacción casi simultánea de los dos ojos y el cerebro a través de una red de neuronas, receptores y otras células especializadas. Los primeros pasos en este proceso sensorial son: **(a)** el estímulo de los receptores de luz en los ojos; **(b)** la conversión de los estímulos luminosos (o imágenes) en señales eléctricas y **(c)** la transmisión de esas señales que contienen la información de la visión de cada ojo al cerebro, a través de los nervios ópticos. Esta información se procesa en varias fases y finalmente llega a la corteza visual del cerebro. La luz visible que los seres humanos podemos ver normalmente es una mezcla de longitudes de onda cuya composición variante está en función de la fuente de radiación.

Nuestra percepción del color depende de la composición de la luz (espectro de energía de fotones) que absorbe el ojo. La retina, en la superficie más interna del ojo (Figura 1.6), contiene las células fotosensibles. Estas células contienen pigmentos que absorben la luz visible. De las dos clases de células fotosensibles, bastoncillos y conos, son los conos los que nos permiten distinguir entre los diferentes colores. Los bastoncillos son eficaces en la luz oscura y permiten diferenciar la intensidad de la luz (flujo de fotones incidentes) pero no la energía del fotón. Así, en la luz oscura nosotros percibimos los objetos coloreados como las sombras de gris, no las sombras de color.

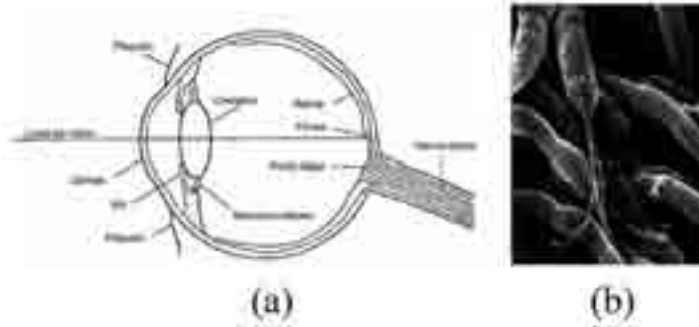


Figura 1.6 (a) Representación esquemática del ojo. En la retina se localizan las células fotosensibles, los conos y los bastoncillos; los conos responden para colorear y los bastoncillos para la intensidad. **(b)** Vista desde un microscopio electrónico de las células fotosensibles, conos y bastones.

En Física, cuando se emplea la palabra color se hace únicamente de forma vaga o someramente descriptiva, pues físicamente lo que distingue a una sensación de color de otra es la longitud de onda de la radiación incidente en la retina, y si, como generalmente sucede, la radiación es compuesta, el ojo no puede analizar las distintas radiaciones o longitudes de onda que recibe y aprecia tan sólo el tinte (mezcla) de color resultante. Entonces, la sensación de color depende principalmente de la composición de luz, que es una mezcla de luz blanca y luz coloreada (que en sí misma es una mezcla de longitudes de onda, como en el caso del púrpura). La luz coloreada puede tener una longitud de onda dominante o color, y hasta qué punto domina un color es conocido como saturación (o croma). La saturación disminuye cuando el color se anula con la luz blanca.

Hay tres receptores en el ojo que responden a longitudes de onda diferentes. Esto ha llevado a hacer grandes esfuerzos por tratar los colores como una mezcla de tres luces primarias. La Figura 1.7 muestra el triángulo del color de James Maxwell; cada uno de los tres vértices posee un color: azul, rojo y verde, conocidos como los colores primarios. La luz se percibe como blanca por los seres humanos cuando las células son estimuladas simultáneamente por igual cantidad de rojo, verde y azul. Un gran número, pero no todos los colores, pueden obtenerse mezclando los tres colores primarios. Un color específico,

por ejemplo verde-azulado (*cyan*), puede representarse por un punto en la reja triangular. Estos colores pueden ser cambiados o degradados a medida que nos movemos en los catetos del triángulo.

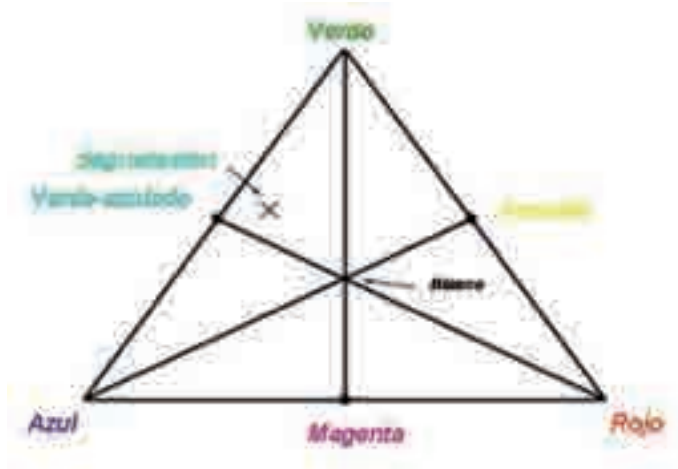


Figura 1.7 El triángulo del color atribuido a James Maxwell. En los vértices se encuentran los colores primarios y en los lados o catetos los colores aditivos y susstractivos.

1.3 Colores primarios

El ojo humano no funciona con la precisión y detalle con que operan los instrumentos de análisis espectral o espectrofotómetros, y puede producirse la misma sensación de color con estímulos físicos diferentes. Así, una mezcla de luces rojas y verdes de intensidades apropiadas parece exactamente igual a una luz amarilla espectral, aunque no contiene luz de las longitudes de onda asociadas al amarillo. Puede reproducirse cualquier sensación de color mezclando aditivamente diversas cantidades de rojo, azul y verde. Por eso se conocen estos colores como colores aditivos primarios. Para representar todos los colores se usan los tres colores primarios “ideales”. En 1931 la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) definió la curva de cromaticidad (modificada en 1967) con patrones y tres fuentes ideales.

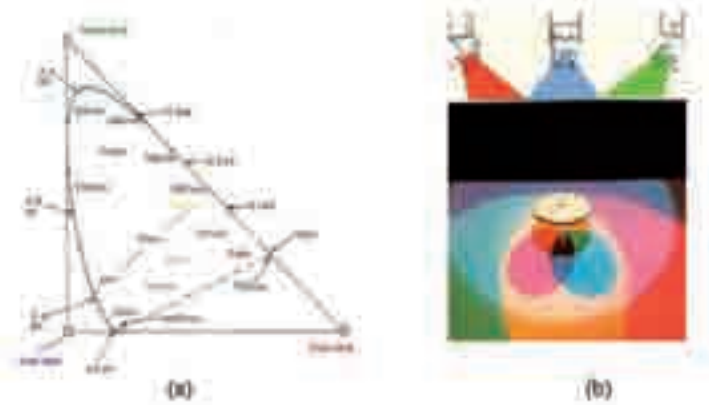


Figura 1.8 (a) Diagrama de cromaticidad de CIE; se observan las longitudes de onda en nanómetros (nm) y las energías en electrón voltios (eV). (b) Sustracción de los tres colores primarios: rojo, azul y verde.

El diagrama de cromaticidad (Figura 1.8a) se construye dibujando un triángulo rectángulo colorido con los tres colores primarios ideales (pero inexistentes) en cada uno de sus vértices. Un color dado se representa por los valores a lo largo de los ejes.

La mayoría de los colores que experimentamos normalmente son mezclas de longitudes de onda que provienen de la absorción parcial de la luz blanca. Los colores que absorben la luz de los colores aditivos primarios se llaman colores sustractivos primarios. Son el magenta (que absorbe el verde), el amarillo (que absorbe el azul) y el azul verdoso (*cyan*, que absorbe el rojo). En la Figura 1.8b se observa que allí donde el disco arroja una sombra sobre uno de los haces coloreados, sustrae un color primario de la mezcla. Donde sustrae el rojo, la sombra aparece de color azul verdoso; donde sustrae el verde, la sombra aparece de color magenta o rojo oscuro, y donde sustrae el azul, la sombra es amarilla. Cuando se sustraen los tres colores primarios la sombra queda negra. La luz que es absorbida (sustraída) se transforma en calor. Esto explica por qué un objeto negro que absorbe todos los colores de la luz que le incide se calienta mucho más ante la acción de la luz solar, que otro de color blanco que refleja todos los colores.

Cuando se produce la mezcla de varias luces de color, el resultado es aditivo en vez de sustractivo. Entonces, cuando los colores aditi-

vos primarios (rojo, azul y verde) son mezclados entre sí el resultado es blanco (Figura 1.9).

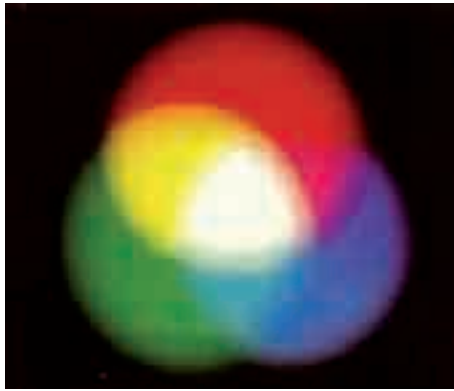


Figura 1.9 Sobreposición de los colores primarios para dar el color blanco. La sobreposición de dos colores primarios (por ejemplo, rojo y verde) crea un color secundario (amarillo).

El color de los objetos

El color de los cuerpos no es una propiedad intrínseca de ellos, sino que va ligado a la naturaleza de la luz que reciben. Decimos que un objeto tiene un color cuando refleja o transmite (con preferencia) las radiaciones correspondientes de un color determinado. Por ejemplo, un cuerpo es rojo por reflexión o transparencia cuando absorbe en casi su totalidad todas las radiaciones menos las rojas, las cuales refleja o se deja atravesar por ellas.

Consideremos un objeto iluminado por la luz blanca (que contiene todas las longitudes de onda). El color del objeto será aquél correspondiente a la longitud de onda que no es absorbida por el objeto. Por ejemplo, un objeto azul iluminado por luz blanca absorbe la mayoría de las longitudes de onda excepto las correspondientes al color azul. Estas longitudes de onda azules son reflejadas por el objeto (Figura 1.10). Debido a que sólo las radiaciones no absorbidas llegan al ojo, sus longitudes de onda indican el color del medio.

Se dice que este color es complementario al color que se percibiría si la luz absorbida se pudiera detectar, debido a que la luz emitida y la absorbida reunidas forman la luz blanca original. De la misma mane-

ra, los objetos que son oscuros u opacos absorben algunas longitudes de onda y reflejan otras cuando son iluminados por luz blanca.

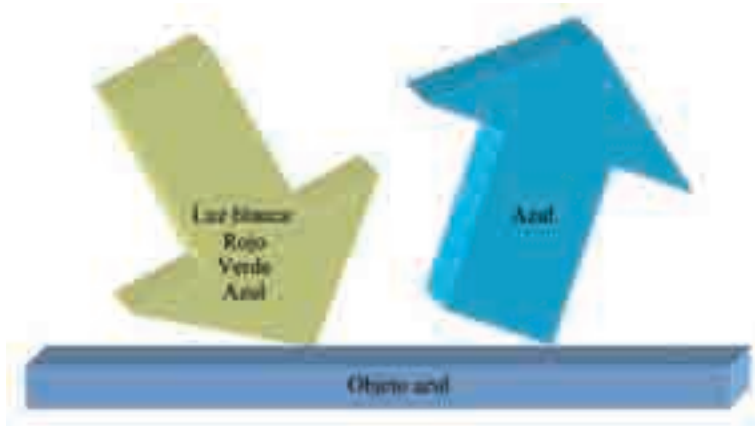


Figura 1.10 La luz blanca compuesta por todas las longitudes de onda incide sobre un objeto y solamente la luz azul se refleja en la superficie.

En la Tabla 1.1 se indican los valores que corresponden a los colores absorbidos y complementarios, y sus longitudes de onda de acuerdo con el espectro electromagnético.

TABLA 1.1 COLORES DEL ESPECTRO VISIBLE: ABSORBIDO Y COMPLEMENTARIO.

λ absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado (complementario)
380-420	Violeta	Verde-amarillo
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde-azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde-amarillo	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violeta
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde-azulado
680-780	Púrpura	Verde

La reflexión de la luz y otras formas de radiación electromagnética ocurren cuando las ondas encuentran un límite que no absorbe la energía de la radiación rebotando las ondas fuera de la superficie. La

onda entrante es llamada onda incidente, y la onda rebotada de la superficie se llama onda reflejada.

Es interesante diferenciar el color por emisión, por reflexión o por transparencia. El color de la luz emitida por un cuerpo en la oscuridad depende de la longitud de onda de la radiación que, a su vez, es función de la temperatura. Un objeto que está a una temperatura inferior a 500 °C nos da una radiación infrarroja; a partir de dicha temperatura la radiación impregna nuestra retina. Por ejemplo, la superficie exterior del Sol está a unos 6.000 °C, temperatura en la que un cuerpo emite radiación que denominamos amarilla.

Como se ha comentado, los colores de las cosas que vemos mediante la luz reflejada dependen del tipo de luz que cae sobre ellas y también depende de la naturaleza de sus superficies. Si una superficie refleja toda la luz que cae sobre ella, el color de la superficie será blanco cuando lo ilumine la luz blanca, rojo cuando lo ilumine la luz roja y así sucesivamente. Una superficie que refleja únicamente la luz verde, por ejemplo, se verá verde únicamente cuando la luz que está iluminándola contiene el color verde; si no es así, se verá negra. Una superficie que absorbe toda la luz que le llega, se verá de color negro.

Para comprender lo anterior, observemos los payasos de la Figura 1.11; el primero de ellos se ve bajo una luz blanca, por lo tanto los colores del vestido del payaso reflejan sus propias tonalidades. Los siguientes payasos están iluminados con luces verde, azul oscura, amarilla y roja, respectivamente.

Como hemos podido corroborar, los fenómenos físicos asociados con la luz inciden en la forma como recibimos la luz en el ojo y, por tanto, en la forma como experimentamos la sensación del color, por esta razón es importante que repasemos rápidamente las definiciones de algunos de estos fenómenos.

La reflexión: Se produce cuando un haz de luz incide sobre una superficie lisa o pulida que no tiene capacidad de absorberla. Si la superficie es plana, el ángulo incidente es igual al ángulo reflejado. Este es uno de los fenómenos más importantes, pues como hemos expuesto anteriormente de él depende la percepción que tiene el hombre sobre los colores de los objetos y del mundo que lo rodea.

La refracción: O doblamiento de la luz, ocurre al pasar un haz de luz de un medio (sustancia) a otro con diferencia en el índice de refracción entre los dos. La refracción de luz visible es una caracterís-

tica importante de los lentes que enfocan un haz de luz hacia un solo punto.



Figura 1.11 Distintas visiones de un payaso iluminado con distintos tipos de luz.

La difracción: Ocurre cuando la onda de luz pasa a través de una abertura físicamente de igual tamaño, o más pequeña que la longitud de onda de dicha radiación. La difracción describe un caso especial de dispersión de la luz, en el cual un objeto de características regulares (tal como una reja de difracción) produce una difracción ordenada de la luz, como modelo de la difracción. En el mundo real los objetos son más complejos en la forma y debe considerarse que son compuestos de muchos rasgos de difracción individual, que pueden producir colectivamente un esparcimiento aleatorio de la luz.

La polarización: La luz natural del Sol y demás fuentes de iluminación artificial transmiten ondas de luz cuyos vectores de campo eléctrico vibran en todos los planos perpendiculares con respecto a la dirección de propagación.

Cuando los vectores del campo eléctrico (E) y magnético (B) se restringen por filtración a un solo plano, entonces se dice que la luz es polarizada con

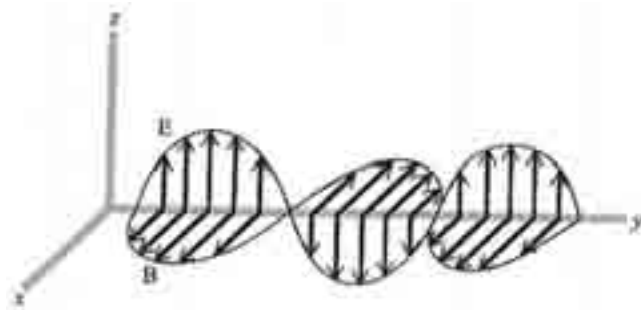


Figura 1.12 Esquema de la luz polarizada linealmente o luz polarizada en el plano. Si la luz natural atraviesa una lámina Polaroid o un prisma de Nicol, la luz que sale tiene sus componentes eléctrica (E) y magnética (B) confinadas en una determinada dirección.

respecto a la dirección de propagación y todas las ondas vibran en el mismo plano (Figura 1.12). Este fenómeno es importante cuando se estudian sustancias (moléculas) que son ópticamente activas, es decir, desvían la luz polarizada hacia una determinada dirección.

La interferencia: Una característica importante de las ondas de luz es su habilidad, bajo ciertas circunstancias, para interferirse entre sí. Uno de los mejores ejemplos de interferencia es demostrado por la luz reflejada de una película de aceite que flota en agua, o una burbuja de jabón que refleja una variedad de interesantes colores, cuando es iluminada por las fuentes de luz natural o artificial.

La temperatura y el color: El concepto de temperatura del color se basa en la relación entre la temperatura y la radiación emitida por un material estandarizado llamado cuerpo negro, enfriado hasta un estado en el cual todo movimiento molecular ha cesado. Este modelo es útil cuando relacionamos el espectro de emisión de fuentes luminosas naturales y artificiales con las características de la emulsión de películas fotográficas y cámaras digitales electrónicas.

La filtración de la luz: Las fuentes luminosas naturales y artificiales emiten un rango ancho de longitudes de onda que cubren todo el espectro de luz visible. Sin embargo, a menudo es deseable producir luz con un espectro de la longitud de onda restringido. Esto puede lograrse fácilmente a través del uso de filtros especializados que transmiten algunas longitudes de onda y selectivamente absorben o reflejan las longitudes de onda no deseadas.

1.4 La absorción electrónica

Hasta el momento hemos descrito, desde el punto de vista de la física, la naturaleza del fenómeno de la visión del color y hemos señalado que el color que observamos en un objeto es el resultado de la reflexión de la longitud de onda de una radiación en particular del espectro visible. Entonces, un objeto es azul por reflexión o transparencia, cuando absorbe en casi su totalidad todas las radiaciones menos las azules, las cuales refleja o se deja atravesar por ellas. Ahora, es necesario que entremos a conocer más interiormente el fenómeno de absorción, para lo cual debemos entrar en el mundo de los átomos y las moléculas, verdaderos responsables de los fenómenos de absorción que originan el color de los objetos.

Desde un punto más cualitativo, el fenómeno del color se produce cuando una especie química (molécula) posee en su estructura **cromóforos**, es decir, grupos funcionales (en química orgánica grupos insaturados: alquenos, cetonas, carboxilato, etc.), o átomos (átomos coordinados a la estructura orgánica, como en caso de los complejos de metales de transición) con capacidad de absorber luz de longitudes de onda específicas de la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Esto último hace necesario –para comprender más plenamente el fenómeno del color– que nos adentremos en los modelos que describen a los átomos: el enlace químico y las moléculas, esto es, la mecánica cuántica. Uno de los modelos que nos facilita comprender mejor las absorciones electrónicas es la Teoría de Orbital Molecular (O.M.). La idea básica de esta teoría es la formación de una molécula, considerando que los núcleos de los átomos que constituyen el esqueleto molecular están en sus posiciones de equilibrio y se desarrolla un sistema de orbitales, similares a los orbitales atómicos (*s*, *p*, *d*), que toman en cuenta a todos los átomos constituyentes de la especie. El modelo de O.M. lo que hace es ampliar el concepto de orbitales atómicos, y se considera que la molécula, como un todo, tiene niveles electrónicos definidos (situaciones energéticas para los electrones) que se corresponden con los niveles atómicos. La teoría contempla tres postulados básicos: 1º) Los átomos presentes en las moléculas contribuyen al enlace químico (región del espacio entre dos núcleos donde existe una alta probabilidad de encontrar electrones), con los orbitales de valencia. 2º) Los orbitales atómicos de los distintos átomos (elementos) que constituyen la molécula, se combinan para generar orbitales moleculares. 3º) Cada orbital molecular contiene un máximo de dos electrones. Llegados a este punto queremos aclarar que los orbitales moleculares, al igual que los orbitales atómicos, describen las “regiones del espacio” en la molécula donde pueden ser encontrados los electrones. La diferencia entre orbitales atómicos y moleculares es simplemente que los primeros forman parte de átomos individuales, mientras que en los segundos existen entre dos o más núcleos de átomos que constituyen el esqueleto de la molécula.

La teoría O.M. describe, entonces, un diagrama de niveles energéticos (Figuras 1.13 y 1.14) para los electrones de los niveles de valencia de los átomos que conforman la molécula. Por cada orbital enlazante (de menor energía) se produce un orbital antienlazante (mayor

energía). Una vez considerados los orbitales atómicos de acuerdo con la configuración electrónica de los átomos involucrados, se procede a realizar una combinación de ellos respetando reglas de simetría y factores energéticos, con lo que se da origen a orbitales moleculares denotados como σ , π y δ , por comparación con los orbitales s , p y d , construyendo un diagrama de niveles energéticos que tendrá el mismo número de orbitales moleculares (orbitales enlazantes y antienlazantes) que el número de orbitales atómicos utilizados. Finalizada la construcción del diagrama se procede a llenar cada nivel u orbital molecular con un par de electrones, respetando el Principio de Exclusión de Pauli y la Regla de Máxima Multiplicidad de Hund, empezando con los niveles más bajos en energía hasta completar la cuenta de los electrones involucrados.

Como se observa en la Figura 1.13, existen niveles u orbitales antienlazantes de alta energía vacíos; estos orbitales tienen la capacidad de albergar un electrón que posea la energía apropiada, es decir, un

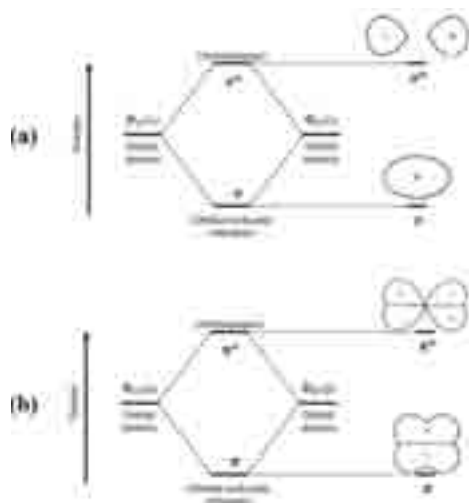


Figura 1.13 Descripción general de orbitales moleculares (O.M.): visión de niveles de energía relativa de los orbitales moleculares σ (a) y π (b), así como las correspondientes regiones de probabilidad.

electrón excitado. Aquí entra en juego el fenómeno de la absorción electrónica, que implica que un electrón puede absorber energía de un fotón de un haz de luz ($E = h\nu$; $\nu = 1/\lambda$), que tenga una longitud de onda (λ)

igual a la diferencia de energía entre el orbital molecular enlazante que ocupa y un orbital molecular antienlazante adecuado. Cuando se utiliza O.M. para explicar las absorciones de la luz por las moléculas es útil hacer énfasis en dos orbitales moleculares en particular: el orbital molecular ocupado (que contiene electrones) de más alta energía HOMO, por su nombre en lengua inglesa (**h**igher **o**ccupied **m**olecular **o**rbital), y el orbital molecular no ocupado de más baja energía LUMO (**l**ower **u**noccupied **m**olecular **o**rbital). La promoción de un electrón, por la absorción de energía de un fotón de luz, desde el HOMO al LUMO, constituye la absorción electrónica más común, especialmente entre ciertas moléculas o, mejor, grupos funcionales.

Como se aprecia en la Figura 1.14, la molécula de monóxido de carbono puede experimentar una transición HOMO→LUMO y otras moléculas o grupos funcionales similares lo pueden hacer. A esta clase de grupos, capaces de absorber fotones en la región del ultravioleta y visibles, se les denomina cromóforos (de *chromo* = color y *foros* = portador). Por definición, un grupo cromóforo, según la teoría de orbitales moleculares, absorbe fotones de ciertas longitudes de onda que pueden provocar transiciones electrónicas interorbitales. Los principales cromóforos son: -C=C- (alqueno), C=O (aldehído o cetona), -N=N- (azo), -N=O (nitro) y combinaciones de estos. Por esta razón es muy importante conocer la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, que definirá la longitud de onda del fotón capaz de causar la tran-

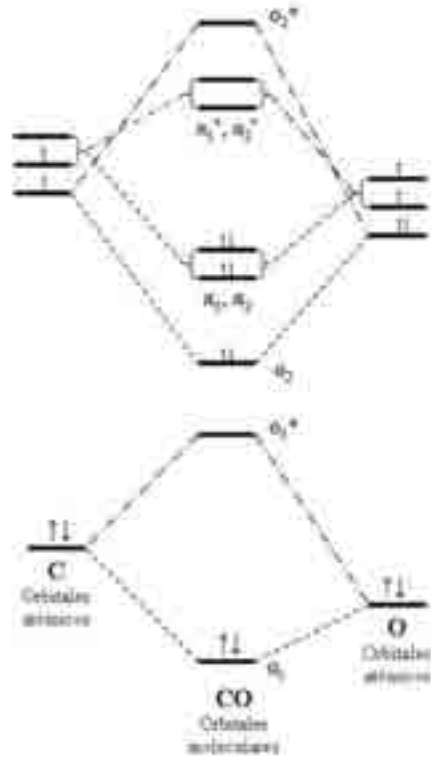


Figura 1.14 Descripción general de orbitales moleculares (O.M.) σ y π , para una molécula diatómica heteronuclear tipo monóxido de carbono.

sición electrónica y, por tanto, la región del espectro en la cual ocurrirá la absorción electrónica o el color observado, si es el caso.

El butadieno (C_4H_6) posee dos dobles enlaces en su estructura, y la diferencia de energía HOMO-LUMO es grande. Luego, es necesario absorber un fotón con longitud de onda igual a 217 nm para producir una absorción o transición electrónica y promover un electrón de un orbital π (enlazante HOMO) hasta su correspondiente π^* (antienlazante LUMO) que se indica como: $\pi \rightarrow \pi^*$. El butadieno, por lo tanto, no tiene color, pues la longitud de onda absorbida se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Por el contrario, los pigmentos orgánicos como el conocidísimo β -caroteno (colorante anaranjado de la zanahoria), que tiene once dobles enlaces conjugados con una diferencia de energía HOMO-LUMO mucho más pequeña, sólo necesitan absorber fotones con una longitud de onda de 500 nm para producir la transición electrónica. Una absorción de este tipo con longitud de onda en la región visible del espectro produce la sensación de color al observador, si absorbe en 500 nm, esto es, luz verde-azulado refleja el resto del espectro visible y, por tanto, se observa color anaranjado (ver Tabla 1.1), que es **color complementario** o la suma de los colores correspondientes al resto de las longitudes de onda de la región visible del espectro.

El cuerpo humano convierte (metaboliza) el β -caroteno en vitamina A, que a su vez es convertida en el grupo prostético fotosensible 11-*cis*-retinol de la proteína rodopsina, que se encuentra en los bastoncillos de la retina del ojo y es responsable de que la luz visible sea “visible” para nuestro sentido de la vista. Por tanto, debemos dar razón a aquella vieja máxima que dice que comer zanahoria es bueno para la vista. Por otro lado, si una sustancia absorbe todas las longitudes de onda del espectro visible, ninguna radiación llega a nuestra retina y entonces se observa el color negro; mientras que si no absorbe ninguna longitud de onda la sustancia parece blanca o incolora.

El estudio de las absorciones electrónicas a través de O.M. merece especial atención, y nos lleva a detenernos en los orbitales “*d*” de la capa de valencia de los metales de transición. Cuando se realizan las combinaciones de orbitales atómicos con miras a obtener un diagrama de niveles de orbitales moleculares de complejos inorgánicos de coordinación (moléculas orgánicas que mantienen metales coordinados a su estructura por medio de átomos donadores como: nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre,

etc.), se observa que los orbitales d hacen las veces de HOMO y de LUMO y, por tanto, la absorción electrónica es del tipo $d \rightarrow d$. **La Teoría de Campo Cristalino** explica los arreglos (desdoblamiento de niveles energéticos) de estos orbitales por efecto de los átomos donadores alrededor del átomo metálico, y también el color observado en muchos compuestos de este tipo, como el complejo hexaacuocromo(II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que absorbe luz anaranjada en 630 nm y se observa de color azul cielo. Muchos colorantes ancestrales están hechos a base de minerales (óxidos, fosfatos, sulfatos, sulfuros, etc. de metales de transición) que son moléculas de complejos inorgánicos que confieren color. El color de muchas piedras preciosas también es responsabilidad de muchos complejos inorgánicos.

Otro tipo de transición electrónica común en complejos inorgánicos son las absorciones por **transferencia de carga**, que tienen particular importancia para fines analíticos, ya que son bastante intensas para efectos de métodos fotométricos. Para que un complejo presente una banda de transferencia de carga (como sería denominada una absorción electrónica de esta naturaleza, observada en el registro producido por un espectrofotómetro), es necesario que uno de sus componentes tenga características de donador de electrones y otro componente de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica la transferencia de un electrón desde el donador hasta un orbital asociado al aceptor.

En consecuencia, la situación a la que ha llegado el electrón impulsado por la absorción es el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno en la molécula. Esta situación difiere de un cromóforo orgánico, donde el electrón impulsado por la absorción de la energía de un fotón llega a un orbital molecular (v. gr. LUMO) formado por dos o más átomos. Uno de los ejemplos más clásicos de especies inorgánicas que poseen absorciones por transferencia de carga es el complejo hierro(III)-tiocianato. La absorción de un fotón da lugar a la transferencia de un electrón del tiocianato (SCN^- , la parte donadora orgánica) a un orbital asociado con el hierro(III).

No podemos concluir esta breve exposición de absorción electrónica desde la perspectiva de la teoría de orbital molecular, sin hacer énfasis en que una absorción electrónica es el desplazamiento de electrones desde una región del espacio (orbital) a otra alrededor de los núcleos de los átomos que conforman la molécula. Como hemos dicho previamente, los orbitales moleculares son “regiones del espacio” en la

molécula, donde pueden ser encontrados los electrones; los electrones en cada una de estas regiones tienen una situación energética particular que se refleja en los niveles energéticos de los diagramas de orbitales moleculares. Por tanto, cuando se produce una absorción electrónica, por ejemplo HOMO→LUMO, lo que está sucediendo es un desplazamiento de ese electrón que tenía una región del espacio particular en la molécula, donde había alta probabilidad de ser encontrado, que por la acción de la absorción de la energía de un fotón de longitud de onda específica cambia su ubicación a otra región del espacio donde se encuentra en una situación de mayor energía a la que tenía en la región u orbital de partida. Hemos querido llamar la atención en este punto para evitar un error muy común que se observa en las personas que manejan este tema y asocian equivocadamente una absorción electrónica con un simple cambio de niveles en un diagrama de orbitales moleculares, olvidando que en realidad el electrón cambió una región del espacio, donde tenía alta probabilidad de ubicarse por otra región del espacio donde ahora puede ser ubicado, respetando siempre el principio de incertidumbre de Heisenberg.



Hoy como ayer, las piedras preciosas o materiales gemológicos llaman la atención de la humanidad por su durabilidad, belleza, rareza, pero especialmente, por su color. Conocer el color de las piedras preciosas implica conocer aspectos relevantes de la cultura humana, de sus anhelos, de sus deseos, de esa búsqueda de la estética.

El color de las gemas

Las piedras preciosas y semipreciosas

Generalizando, podemos decir que las piedras preciosas son minerales con algunas excepciones y estos pueden originarse de diversos modos. Algunos se forman a partir de líquidos fundidos y de gases en el interior de la Tierra, o bien a partir de lava volcánica que llega a la superficie. Otros resultan de la precipitación de soluciones acuosas o crecen con la ayuda de organismos en la superficie terrestre o cerca de ella (minerales sedimentarios). Por último, se forman nuevas especies por recristalización de minerales ya existentes como consecuencia de grandes presiones y elevadas temperaturas en la profundidad de la corteza terrestre.

Casi todos los minerales presentan formas cristalinas determinadas, esto es, cuerpos homogéneos como una red estructural regular de átomos, iones o moléculas. El estado cristalino es sinónimo de estado sólido, definido no como algo que comporta la posesión de una forma o volumen propios, sino como la posesión de una disposición regular de átomos que se suceden de manera idéntica hasta unos 100 millones de veces en la distancia de un centímetro. Esta rigurosa repetición no se cumple, por ejemplo, en los vidrios. Los minerales necesitan muchos milenios para formarse, así como alta temperatura, elevada presión y su posterior enfriamiento. Los minerales tienen varias formas de cristalización, y según sus componentes principales tienen una extensa gama de colores. Esta variada gama de colores ha llamado siempre la atención del hombre, que ya desde los albores de los tiempos ha desarrollado una

tendencia dirigida a la utilización de elementos decorativos personales, a través de los cuales busca manifestar una situación social, anímica, económica, etc., de características particulares. Una de las formas de manifestación más comunes a todas las culturas lo constituye la utilización de gemas o piedras preciosas con las que hombres y mujeres han adornado sus cuerpos. Las gemas o materiales gemológicos incluyen todas las materias naturales o artificiales de origen mineral principalmente, pero también animal, vegetal y meteorítico, que se utilizan para ornamentación y adorno personal. Esta característica se ha vinculado con la vanidad personal, pero también con supuestos poderes mágicos o sobrenaturales atribuidos a estas especies. Se sabe que el hombre primitivo usaba, reconocía y era capaz de tallar hasta 15 tipos distintos de materiales gemológicos, entre los que se hallan el **hueso o marfil**, diversas **conchas**, el **ámbar**, el **azabache** y algunos **vidrios** naturales. La existencia de algunos de estos materiales en puntos muy alejados de su lugar de origen, permite afirmar una movilidad y unos canales comerciales en el Neolítico que no podrían sospecharse si no existieran estos vestigios arqueológicos.

Las características que confieren a las gemas su peculiar atractivo para el hombre son, fundamentalmente, tres:

- **Belleza:** Concepto sin duda subjetivo y sometido a los caprichos de la moda (cultura), pero con componentes objetivos, tales como el color, brillo, transparencia, dispersión y otras propiedades ópticas.
- **Durabilidad:** Capacidad de resistir sin daños mayores los golpes y roces con otros materiales. En tal sentido, se conoce que la admiración que las antiguas culturas mediterráneas sentían por el diamante se debía, no a su brillo, que sólo pudo descubrirse al lograr su talla, sino a su dureza.
- **Escasez o rareza:** Que le confiere un sentido de poder e individualidad.

Estas tres propiedades han dado lugar a que las gemas se hayan usado desde la antigüedad como objetos de trueque, de comercio y de inversión, estableciéndose, en muchos casos, rutas comerciales estables, como sucedió con la seda, las especias o la sal. En épocas más recientes se ha dado lugar a numerosos estudios científicos de los materiales gemológicos, especialmente en los campos de la **Mineralogía**, la **Geología**

y la **Física y Química del estado sólido**, pues al tratarse, en muchos casos, de monocristales muy puros, permiten observar fenómenos que en otros materiales pasan desapercibidos. Una de las propiedades físicas más importantes de las gemas son las que se refieren a su comportamiento ante la radiación electromagnética, especialmente ante luz de la región visible. En este orden de ideas, tenemos que las propiedades más importantes son: color, transparencia, dispersión, refracción y efectos ópticos especiales.

2.1 Gemas (preciosas y semipreciosas) alocromáticas e idiocromáticas

El color que observamos en muchas gemas se debe a la presencia de iones de metales de transición que se encuentran en calidad de impurezas ocluidas en la estructura o red cristalina de estos sólidos; a este tipo de gemas se les suele denominar como **gemas alocromáticas**. Aquí se aplica el principio de los colores complementarios previamente discutido: la impureza metálica en la gema absorbe una longitud de onda particular de la región visible del espectro y refleja el resto del espectro, cuya mezcla genera el color complementario que es observado. La sustitución de una fracción de aluminio en el mineral incoloro conocido como corindón, Al_2O_3 , produce varias gemas; la sustitución con cromo (Cr) produce el rubí; el manganeso (Mn) produce la amatista y el hierro (Fe) forma el topacio. El zafiro, que presenta una variedad de colores, pero con más frecuencia el azul, contiene titanio (Ti) y cobalto (Co). Otras gemas se producen por sustitución de una pequeña cantidad de aluminio en el berilio que es incoloro ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), que junto a otros metales de la serie de transición, producen la esmeralda, si la impureza es cromo, y el aguamarina, si la impureza es hierro. Existe una variedad de gemas semipreciosas o minerales que poseen color propio, conocidas como **gemas idiocromáticas**. El color de este tipo de piedras es consecuencia de la presencia de iones metálicos que forman parte mayoritaria de su composición específica. Son ejemplos de este tipo de minerales la rodocrosita (MnCO_3), el olivino ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), entre otros. En el Mapa conceptual 1 se resume la clasificación de las piedras preciosas, y en la Figura 2.1 podemos apreciar algunos ejemplos de piedras idiocromáticas y alocromáticas.

Mapa conceptual
 1. Clasificación de las gemas o piedras preciosas según su naturaleza química. La gemología, como disciplina científica, se concentra en el estudio de este tipo de materiales:

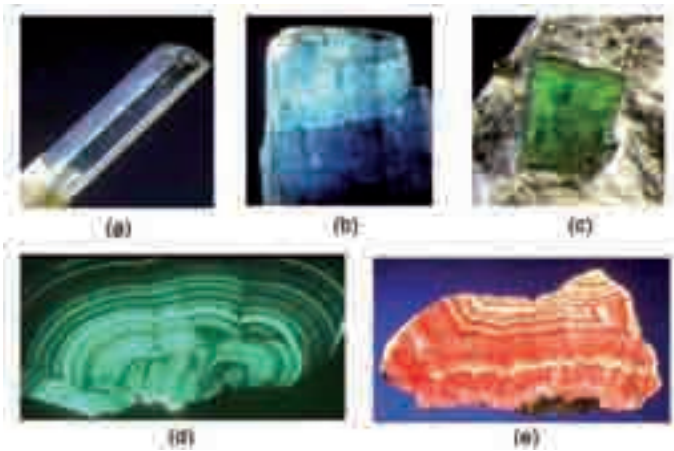
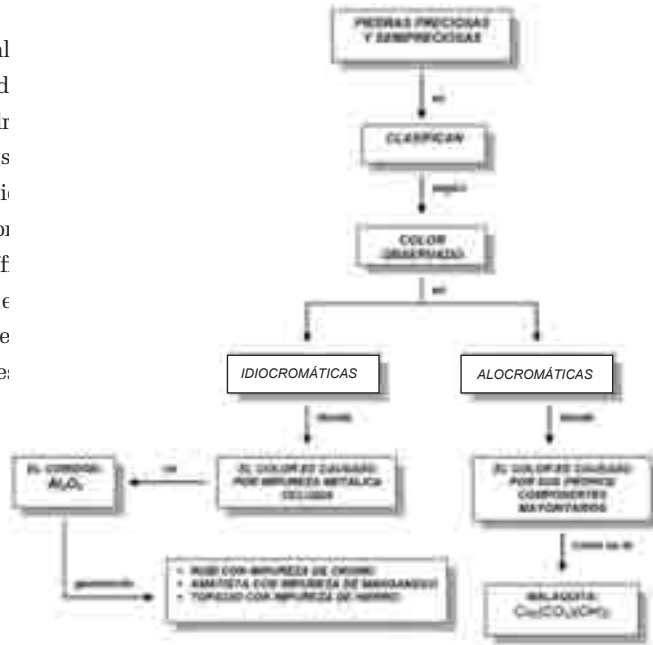


Figura 2.1 Piedras alocromáticas cuyo color es consecuencia de impurezas de iones de metales de la serie de transición en su composición: **(a)** Berilo incoloro; **(b)** Aguamarina (Fe como impureza); **(c)** Esmeralda (Cr como impureza). Minerales idiocromáticos cuyo color es producido por iones de metales de transición que forman parte de su composición original: **(d)** Malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), la piedra más utilizada por la cultura Maya; **(e)** Rodocrosita (MnCO_3).

En la industria de las gemas una mayor pureza e intensidad del color significa, en muchos casos, diferencias en el valor económico de varios órdenes de magnitud. Este trabajo se encomienda a expertos gemólogos con ojos entrenados que alcanzan la finura y flexibilidad necesaria para la discriminación del color. Leves tonalidades azules o amarillentas en el verde de la esmeralda, por ejemplo, hacen variar su precio de forma muy apreciable. Sin embargo, y como consecuencia de un mercado paralelo de piedras preciosas de origen sintético, se están utilizando poderosas tecnologías de última generación en el campo de la óptica y la espectroscopia, a fin de ayudar a los expertos gemólogos a examinar los materiales gemológicos que, incluso para el ojo entrenado de un especialista, son difíciles de determinar como naturales o sintéticos.

A continuación, entraremos a hablar puntualmente acerca de las gemas y minerales preciosos y semipreciosos más comunes.

Berilo

El berilo (Figura 2.1a) como gema está formado por una familia de piedras, exceptuando aquellas de color verde (esmeralda) o azul (aguamarina), que por su composición también pertenecen al grupo del berilo. El berilo puro es transparente y se conoce por el nombre de goshenita. Existen variedades (ver Tabla 2.1) con color que reciben distintos nombres, el heliodoro, la morganita y la bisbita son algunas de ellas.

TABLA 2.1 GEMAS DE LA FAMILIA DEL BERILO.

Denominación	Variiedad
Bisbita	Berilo rojo grosella
Berilo dorado	Berilo amarillo
Goshenita	Berilo incoloro
Heliodoro	Berilo verde amarillo claro
Morganita	Berilo de color rosa delicado a violeta

Aguamarina

Las aguamarinas (Figura 2.1b) van del color azul claro al azul oscuro, estas últimas son las más apreciadas. El nombre de aguamarina viene de su color, “agua del mar”. La aguamarina es sensible a las presiones y puede sufrir exfoliación. La distribución del color es más

homogénea y frecuentemente es más transparente que la esmeralda. Los yacimientos de aguamarinas están extendidos por todos los continentes. La más grande aguamarina encontrada llegó a pesar algo más de 100 kilogramos y su longitud fue de casi 50 cm.

Esmeralda

La esmeralda (Figura 2.1c) pertenece al grupo de los berilos, su color “verde” es el que la “separa” y diferencia del resto de los berilos. Este color es producido por la presencia de impurezas de cromo (Cr) o vanadio (V) en su estructura. La calidad de las esmeraldas está en función de su transparencia, y van desde las muy transparentes y por tanto más costosas, las intermedias en transparencia denominadas “con jardín” (ramificaciones dentro de la gema formadas por algunas oclusiones, grietas, burbujas de aire, etc.), hasta las turbias poco transparentes de menor calidad. Su color va desde el verde claro hasta el oscuro, este último el más demandado, aunque como en todas las gemas el mejor conjunto de tamaño, pureza, talla y color será la característica más solicitada. No hace falta tener conocimientos especiales para determinar en la mayoría de las ocasiones cuál es la gema de mayor calidad. A simple vista, un cliente compara en una joyería varios anillos similares de esmeralda y se decide enseguida por el más “bonito” de acuerdo con su criterio. Seguramente habrá dado con el de más calidad (y el más caro), sencillamente porque el conjunto antes mencionado color, talla, etc., de las gemas le ha llamado la atención sobre los demás anillos. Sólo un treinta por ciento de las esmeraldas extraídas tendrán la calidad necesaria para ser talladas como gema a engastar en una joya. En América Latina, Colombia es la nación más famosa por sus yacimientos de esmeraldas.

Malaquita

La malaquita (Figura 2.1d) presenta los colores verde oscuro o claro. El color verde o quizás también la baja dureza dieron su nombre a esta gema. Pulida, muestra unas bandas claras y oscuras con anillos concéntricos, otras bandas rectas o cualquier otro cuadro. A pesar de su poca dureza y sensibilidad, la malaquita es una de las piedras ornamentales más bellas y conocidas ya desde los antiguos egipcios, que la utilizaban pulverizándola para pintarse los ojos; por su parte los mayas

la utilizaron extensivamente para la elaboración de diversos adornos ceremoniales. La composición química, la dureza y la densidad son análogas a las de la azurita. Fórmula $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Datos cristalográficos: sistema y clase, monoclinico 2/m; grupo espacial: P21/a, datos de la celda unidad: $a = 9,48 \text{ \AA}$, $b = 12,03 \text{ \AA}$, $c = 3,21 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 44'$; $Z = 4$. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidad: 3,9 a 4,1 g/cm³. Las masas “trabajables”, de bello color verde variado, consisten en agregados microcristalinos fibrosos de aspecto opaco. La birrefringencia (= desdoblamiento de un haz de luz incidente) es todavía más fuerte y su brillo aparece vítreo o diamantino en las superficies pulidas, mientras que es sedoso en las fracturas. La malaquita es, sin embargo, blanda y sensible a la acción de los ácidos, pero el efecto decorativo de las bandas paralelas o concéntricas de verdes diversos es verdaderamente bueno.

Cuarzo

El cuarzo (Figura 2.2a) es el mineral más abundante de la Tierra, de fórmula: SiO_2 , clase: silicatos y subclase: tectosilicatos. El de color ahumado no contiene ninguna sustancia que influya en el color, este es debido a la influencia de la radiación en la estructura cristalina de este mineral. Tiene unas propiedades piezoeléctricas muy interesantes: sometido a presión genera corriente, como en el caso de los encendedores piezoeléctricos; y la otra propiedad es que aplicándole corriente el cristal vibra, oscila. Esta última propiedad es utilizada hoy día en millones de aparatos eléctricos: relojes, equipos de radio, ordenadores, etc. La frecuencia de oscilación puede ser desde algunos miles hasta millones de vibraciones por segundo con precisión muy alta. Se consigue variar esta frecuencia por el tallado especial del cuarzo. Este mineral crece en forma de muchas puntas alargadas de diferentes alturas y gruesos.

Cristal de roca

Este mineral (Figura 2.2b) se puede encontrar en todos los continentes y en grandes cantidades. Algunas de estas gemas llegan a tener más de una tonelada de peso. Si se les irradia con rayos-X su color cambia a un tono ahumado. Es incoloro y a veces se encuentran con oclusiones de oro, pirita, turmalina, etc. En bisutería lo podremos ver como imitación del diamante.

Ágata

El nombre ágata deriva probablemente del latín *achates* (del griego *αχατης*), un río de Sicilia. El ágata (Figura 2.2c) es una calcedonia con bandas, ocasionalmente entremezclada con algo de ópalo. Las bandas pueden ser de distinto color o también de un tono muy uniforme; en muchas ocasiones las bandas son concéntricas y recuerdan el corte de un tronco de árbol en sentido circular y se observan regiones que van desde opacas a translúcidas. Se encuentran en rocas volcánicas, su tamaño va desde algunos milímetros hasta varios metros. Exteriormente son como pedruscos feos, mates y negrogriáceos, pero su belleza está dentro. Si en el interior se ha formado un hueco, se pueden ver cuarzos alargados de diferentes colores, amatista, hematites, etc., embelleciendo toda su parte central. En este caso el ágata se denomina “**geoda**”. Existen diferentes variedades, como el ágata listada, dendrítica, musgosa, amurallada, paisaje, etc., dependiendo de los dibujos que forman sus diferentes bandas de color. Algunas ágatas descoloridas y sin aparente dibujo precisan de un teñido especial para sacar toda su belleza. Solo ciertas casas comerciales tienen el secreto para teñirlas, y esta técnica ya viene desde la antigüedad cuando los romanos las trabajaban.

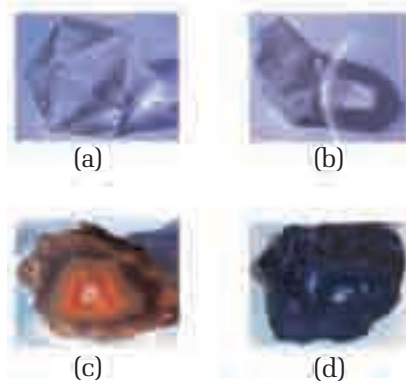


Figura 2.2 (a) Cuarzo. (b) Cristal de Roca. (c) Ágata. (d) Hematites.

Hematites

El nombre de hematites (del latín *haematites* y del griego *αιματιτης*) nos recuerda el nombre de los glóbulos rojos de la sangre, y más aún, al pulir esta gema de color pardo negro el agua que se utiliza

en el pulido sale color rojo sangre. También las hay en color rojo pardo. Estas piedras son opacas sin ninguna transparencia. Fórmula general: Fe_2O_3 . Datos cristalográficos: sistema y clase, hexagonal, 32/m; grupo espacial: R3c; datos de la celda unidad: $a = 5,04 \text{ \AA}$, $c = 13,76 \text{ \AA}$, $g = 120^\circ$; $Z = 6$. Su dureza es discreta y está en el rango de 6,0 - 6,5 en la escala de Mohs, la densidad alta (4,95 - 5,15 g/cm^3) y el índice de refracción muy elevado, el más alto de todas las piedras (2,94 - 3,22).

Amatista

La amatista (del latín *amethystus* y del griego *αμαθυστος*) está constituida principalmente por cristales en forma de pirámide pero mucho más cortos que los del cuarzo corriente, tienen un bello color violeta transparente (Figura 2.3a). Siempre salen de un sustrato; como en el caso del ágata “crecen” en el interior de esa piedra cuando está hueca (geoda). Las amatistas más perfectas se tallan para joyería y el resto se utiliza para hacer objetos de arte. Es la piedra del grupo del cuarzo más apreciada. En la antigüedad decían de esta gema que daba suerte y que protegía de los hechizos. En Madagascar, Brasil y Uruguay están los yacimientos más importantes.

Rubí

Ante la mirada de un observador el rubí (Figura 2.3b) presenta diversos colores de acuerdo con el ángulo en que sea mirado. Algunas veces su color parece más violeta que rojo, y en otras ocasiones es rojo-amarillento, y alcanza hasta el reflejo de un profundo rojo-carmín. Este último se conoce como rubí negro. En algunos casos, el color se puede distribuir en forma de espiral a lo largo del cristal. Este fenómeno de cambiar su color dependiendo del ángulo en que se le observe se denomina **dicroísmo**. En muchas ocasiones los rubíes contienen algunos líquidos y gases ocluidos; cuando la especie ocluida es dióxido de titanio (TiO_2) se presenta una reflexión de la luz en forma de estrellas chispeantes de seis picos. Por analogía con una constelación de estrellas, a este fenómeno se le denomina asterismo. Los rubíes se encuentran generalmente en el mármol y las rocas producto de erupciones volcánicas. El rubí tiene fórmula general CrAl_2O_3 , posee una estructura trigonal. Densidad: 4,0 – 4,1 g/cm^3 . Dureza: 9 en la escala de Mohs.

Espinela

La espinela (Figura 2.3c) regularmente presenta los colores rojo, rosa, violeta y amarillo transparente. Es incierto el origen de la palabra. Podría significar chispa o punta. Existen espinelas en casi todos los colores; la más preciada es de un rojo semejante al del rubí. Tiene la fórmula: MgAl_2O_4 . Datos cristalográficos: sistema y clase, hexagonal, 32/m; grupo espacial: R3c; datos de la celda unidad: $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 12 \text{ \AA}$; $Z = 6$. Dureza: 9 en la escala de Mohs. Densidad: 3,98 a 4,10 g/cm^3 .

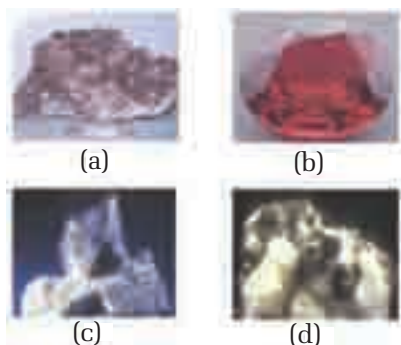


Figura 2.3 (a) Amatista. (b) Rubí. (c) Espinela. (d) Granate.

Granate

Generalmente se piensa que el granate (Figura 2.3d) es una gema de color marrón-rojizo, pero realmente existe en una gama de colores que van desde el verde pasando por el amarillo y terminando en el rojizo. Del grupo de los granates son otras gemas como el almandino, la espesartita y el piropo. Los granates responden a la fórmula general: $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ ó $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_4\text{X}$. Con $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , $\text{B} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} . El silicio es parcialmente reemplazado por Al^{3+} y Fe^{3+} .

Lapislázuli

El lapislázuli (del latín *laps*, piedra, y del árabe clásico *lazaward*, éste del persa *lagvrd* y del sánscrito *rajavarta*, que se traduce como “rizo de rey”), es desde la antigüedad un conocidísimo y muy apreciado mineral. Aparece como una roca (Figura 2.4a) formada por una combi-

nación de tectosilicatos cúbicos: hauina, sodalita, lazurita y noseana. El magnífico color azul ultramar del lapislázuli está enriquecido a menudo por pequeños puntos de pirita que a menudo los comerciantes venden como oro; menos agradables son, por el contrario, las estrías blancas. La dureza es 5,5 en la escala de Mohs y la densidad 2,70 - 2,90 g/cm³. El valor medio del índice de refracción es 1,50. El material de gran valor comercial es azul intenso y procede de Afganistán; collares de este material pueden llegar a costar hasta miles de dólares. También se encuentra lapislázuli en Rusia y las antiguas repúblicas soviéticas.

Topacio

El topacio (Figura 2.4b) tiene los colores: incoloro, amarillo, rojo, marrón, azul claro, rosado o verde pálido. Anteriormente se denominaban topacios a todas las gemas amarillas y de color pardo dorado, y en la antigüedad incluso las verdes. El nombre proviene de la isla Zebirget en el mar Rojo, la antigua Topazos (del latín *topazius* y del griego *τοπαζιον*). Entre las sustancias que favorecen la cristalización del topacio aparece indispensable la presencia del flúor y del agua, que forman parte de la composición química del mineral, bajo forma de iones fluoruro F⁻ y de iones oxidrilos OH⁻ junto al aluminio. Parece que en algunas pegmatitas prevalecen los cristales de la variedad incolora, azulada, amarillo pálido y marrón claro, mientras los bellos ejemplares dorados y rosas (como los de la prestigiosa producción brasileña), se originan sobre todo en las sucesivas fases de solidificación magmática, dentro de las fisuras o geodas de rocas. La dureza es excelente; de hecho, el topacio en la escala de Mohs es el octavo de los 10 términos contenidos. La dispersión es muy baja, por lo que las gemas muestran un especial “fuego”, pero si la talla se ha seguido adecuadamente las piedras son muy brillantes (y curiosamente resbaladizas en las manos). Tratándose de una variedad en la que los oxidrilos OH⁻ prevalecen sobre los iones de flúor, la densidad está sobre valores mínimos para la especie (3,52 - 3,54 g/cm³), mientras que el índice de refracción es de los más elevados (desde 1,63 a 1,64).

Turquesa

La turquesa (Figura 2.4c) tiene los colores: azul celeste, azul verde, verde manzana, generalmente con manchas pardas o negras. El nombre

significa “piedra turca”, porque el camino comercial pasaba antiguamente por Turquía. Es posible una modificación negativa del color por la luz, sudor de la piel, cosméticos, o por pérdida de la humedad natural. “Los anillos de turquesa deben quitarse para lavarse las manos”. El color azul puro es raro, generalmente entremezclado por vetas pardas, gris oscuras o negras. Por lo que respecta al valor de la turquesa, la variedad que se destaca más de todas es la denominada “turquesa persa”, a condición de que su coloración sea pura (azul cielo sin esfumaciones verdosas), uniforme y bastante intensa. El brillo debe ser céreo, no debe ser “duro” ni “frío”, como el de la porcelana y ni siquiera demasiado apagado. La compacidad y la dureza alcanzan los valores más altos para la especie (densidad 2,80 contra 2,60 g/cm³ y también menos en las variedades tibetanas o americanas; dureza 6 contra 5,50 y 5,0 de otras).

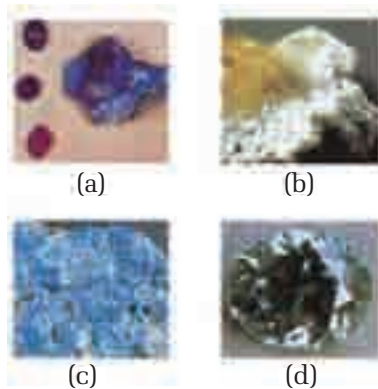


Figura 2.4 (a) Lapislázuli. (b) Topacio. (c) Turquesa. (d) Circón.

Circón

El circón (Figura 2.4d) es principalmente un silicato de zirconio de fórmula $Zr(SiO_4)$, pero en realidad en el circón existen vestigios de un gran número de elementos: hierro, titanio, torio, uranio, “tierras raras”, algunos de los cuales son radiactivos. Los colores son muy diversos; los más abundantes son amarillo, amarillo-marrón, marrón rojizo y marrón verdoso. Por tratamiento térmico (800 - 1.000 °C) de estos cristales se obtiene material incoloro, azul, azul eléctrico o azul verdoso. Estas coloraciones no siempre son estables con la luz solar, rica en rayos ultravioleta. Otros colores son el marrón naranja, el rojo, el rojo violáceo, el verde amarillo y el verde. El brillo es diamantino, tendente

un poco al resinoso. Los datos cristalográficos son: sistema y clase, tetragonal, $4/m2/m2/m$, grupo espacial: $I4/amd$; datos de la celda unidad: $a = 6,60 \text{ \AA}$, $c = 5,98 \text{ \AA}$; $Z = 4$. Dureza: 7,5 en la escala de Mohs. Densidad: 3,9 a 4,8 g/cm^3 . Se ha observado que con el calentamiento muchos cristales, además de asumir las coloraciones que se han mencionado, reconstruyen el edificio cristalino, la densidad y los otros caracteres físicos originales. Es, por tanto, indispensable, una subdivisión en circón “alto”, “intermedio” y “bajo”. El circón alto es incoloro, azul (denominado “estarlitas”), naranja, rojo (jacinto). Los índices de refracción son elevados: 1,925 - 1,984. También son altos sus valores de densidad (4,67 - 4,71 g/cm^3) y su dureza 7,25 - 7,05. La dispersión no es lejana al diamante, y oscila entre 0,038 y 0,039. Estas son las piedras más apreciadas comercialmente, sobre todo las incoloras talladas en brillante. El circón intermedio es verde, verde-amarillo; procede, sobre todo, de Sri Lanka y tiene índices de refracción 1,83 - 1,89; densidad 4,15 - 4,20 y dureza 7. El color varía entre verde amarillento y verde-castaño, raramente amarillo-naranja. El circón “bajo” se presenta a menudo nebuloso y opalescente, porque de hecho es amorfo. Procede también de Sri Lanka y los índices de refracción 1,78 - 1,81, y densidad 3,95 - 4,10 g/cm^3 son similares a los de los granates comunes; la dureza varía entre 6,5 y menos de 6. Parece que contiene agua.

Diamante

El diamante forma parte de una “serie incolora” de piedras preciosas, en la cual la mejor calidad (menos abundante) es el grado incoloro. A medida que baja esta incoloridad empiezan a aparecer matices amarillentos o marrones, hasta llegar al final de la serie con tonos claramente amarillos y terrosos. El color en el diamante se debe principalmente a presencia de impurezas de nitrógeno y boro, existencia de vacantes (ausencia de átomos) y a defectos estructurales. El color del diamante es una de las características que determinan su calidad y por lo tanto su valor.

En la industria del diamante, mucho más desarrollada que la de las demás gemas, se emplean escalas de color, entre las que destacan como más usadas la escala GIA y la CIBJO/HRD (ver Tabla 2.2). La determinación del grado de color consiste en adjudicar una determinada calidad comparándolo con unas muestras patrón. Las diferencias de

matiz entre grado y grado son tan pequeñas que se requieren unas especiales condiciones de observación y una adecuada experiencia práctica. A medida que se desciende en la escala de color, el diamante se hace más amarillento o pardo. Mención aparte merecen los diamantes fantasma, que presentan colores intensos (verde, amarillo, azul, rosa, etc.), que pueden alcanzar precios astronómicos.



Figura 2.5 Diamantes pulidos de valor comercial.

TABLA 2.2 ESCALAS DE COLOR DEL DIAMANTE: GIA, CIBJO/HRD.

Escala GIA	Escala CIBJO/ HRD	
D	Blanco excepcional +	
E	Blanco excepcional	
F	Blanco extra +	
G	Blanco extra	
H	Blanco	
I	Blanco con ligero color	
J		
K	Ligero color	
L		
M	Color	Color 1
N		Color 2
O		
P		
Q		
R		Color 3
S		
T		
U	Color 4	
V, X, Y y Z		

2.2 Gemas de origen orgánico

Perlas

Grupo de las gemas orgánicas (Figura 2.6). Colores: rosa, argéntea, crema, dorada, verde, azul, o negra; traslúcida a opaca. No se sabe con seguridad el significado del nombre, quizás debido a un tipo de molusco o debido a su forma esférica. Las perlas se forman en moluscos como las ostras y algunos otros braquiópodos. Están compuestas por nácar, carbonato de calcio, CaCO_3 (en la forma de aragonito y sustancia orgánica córnea) que actúa como cementante de unos microcristales que se depositan concéntricamente. El tamaño de las perlas oscila entre el de una cabeza de alfiler y el de un huevo de paloma. La mayor perla encontrada pesa 450 quilates. El brillo perlado, también llamado lustrina u oriente, se debe a la ordenación intrincada de las laminillas de aragonito y a las membranas de conchiolina. Esta constitución es también la causa de fenómenos de difracción de la luz y de los colores del arco iris que pueden observarse en las perlas. El color de las perlas varía según el molusco y las aguas. No es posible garantizar la vida de una perla por un tiempo determinado; se estima que alcanza de 100 a 150 años. Pero existen de varios cientos de años de apariencia inmejorable. El cuidado contribuye a su conservación. Una sequedad y una humedad elevada son perjudiciales. Son muy sensibles a los ácidos, sudor, cosméticos y laca.

Coral

Grupo de las gemas orgánicas. Un pequeño ser marino, un pólipo, hace posible mediante la secreción de un producto calizo, ramas de coral en diversos colores (rojo, rosa, blanco y negro), componiendo millones de ellos bosques coralíferos bajo el mar. Al cabo de mucho tiempo estos corales llegan a formar pequeñas islas y arrecifes. El coral de color rojo es el más conocido y apreciado. El tallado convierte al coral en pequeñas figuras y esferas para collares, y también pendientes en forma de gota.

Azabache

Grupo de las gemas orgánicas. El azabache es carbón bituminoso que se puede pulir logrando un brillo y acabado muy elegante. En algu-

nas ocasiones se encuentran inclusiones de pirita en esta gema que le dan una vista diferente. Se puede tallar y tornear perfectamente bien, y al abrillantar se logra un brillo muy intenso. Yacimientos en varios países, y en España (Asturias) existe uno de gran calidad.

Jade

Conocido desde hace miles de años en toda la Tierra, el jade era empleado como puntas de flecha debido a su alta resistencia. En realidad, el jade está compuesto de dos minerales distintos, la nefrita y la jadeíta, y no es una gema de única composición. Piedra opaca y de color verde claro y oscuro en diferentes vetas más o menos claras. Desde hace cientos de años se talla esta gema con infinidad de motivos, resultando de ello únicas obras de arte muy apreciadas.

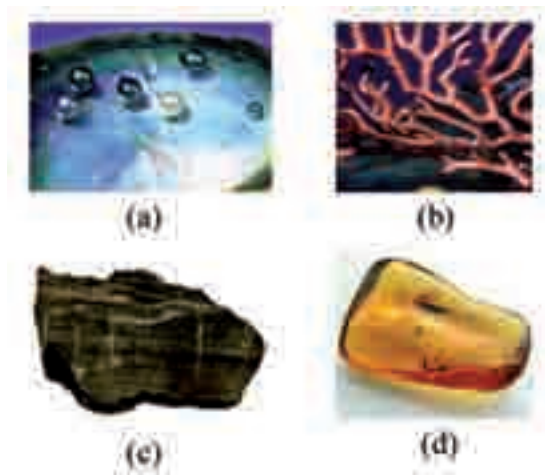


Figura 2.6 Gemas de origen orgánico: **(a)** Perlas. **(b)** Coral rojo. **(c)** Azabache. **(d)** Ámbar.

Ámbar

También del grupo de las gemas orgánicas junto al azabache, las perlas y los corales. Este material viene de la resina de pino fosilizada hace más de 40 millones de años. Imaginemos una gota de esta resina resbalando por el tronco de dicho árbol; si en su trayecto capturó algún insecto o algún musgo, tendremos una preciosa piedra con una oclusión

especial dentro de la misma. Su color transparente va de amarillo claro a marrón muy claro. Si se frota con un paño se carga de estática puede atraer pequeños trozos de papel. En el fondo del mar Báltico se encuentra en grandes cantidades, y de ahí que el *ámbar muy posiblemente fue la primera gema usada por el hombre*, ya que al haber tempestades que removieran los fondos marinos, la resaca lo llevaría a las playas, donde podría haber sido recogido sin más problema por las civilizaciones más primitivas. Lo empleaban como piedra medicinal en la antigüedad por atribuirle propiedades curativas.



Desde la antigüedad, el hombre ha utilizado los pigmentos inorgánicos para realizar sus manifestaciones artísticas, religiosas y culturales en general. El renacimiento, con hombres notables de la altura de L. da Vinci o M. A. Buonarroti, llevó del uso rudimentario de los pigmentos a un uso artesanal, que sirvió de antecedente a la moderna ciencia del color.

Pigmentos inorgánicos

El mundo de las pinturas

Una de las características más notables de los compuestos inorgánicos, ya sean complejos de coordinación de metales de transición o complejos meramente inorgánicos, es la gran variedad de colores que presentan como consecuencia de absorciones electrónicas entre los orbitales d ($d \rightarrow d$) o a las bandas de transferencia de carga. Esta gama de colores ha llevado al hombre a utilizar desde tiempos remotos aquellos compuestos inorgánicos de origen geológico que podían encontrar a flor de tierra, en minas o canteras. Desde las culturas paleolíticas hasta los griegos, romanos, pasando por los egipcios, asirios y chinos, utilizaron en la elaboración de las pinturas de sus viviendas, templos y palacios, muchos pigmentos inorgánicos que eran traídos desde tierras lejanas con el fin de dar color a sus vidas (Figura 3.1). A continuación presentaremos algunos de los pigmentos inorgánicos más frecuentes y su naturaleza química.

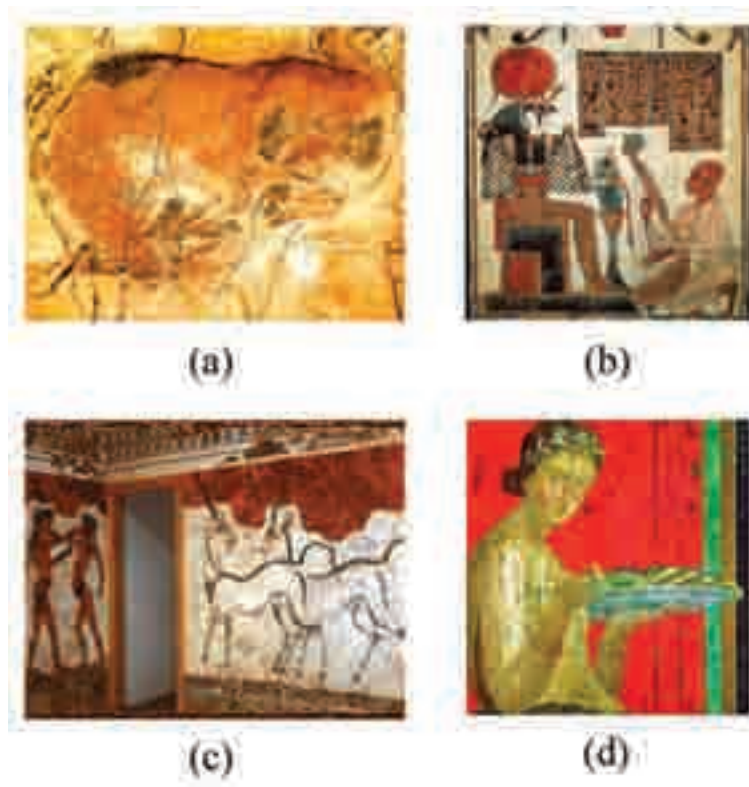


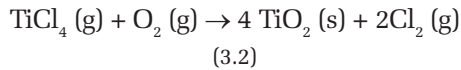
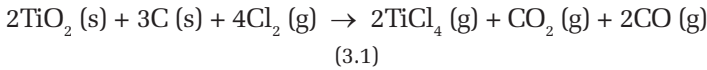
Figura 3.1 Algunos ejemplos del uso de pigmentos inorgánicos por culturas antiguas. **(a)** Arte rupestre: bisonte de la Cueva de Altamira en España (paleolítico). **(b)** Arte pictórico egipcio: representación del dios Horus, hijo de Isis y Osiris; es representado con cabeza de halcón y cuerpo humano. **(c)** Arte decorativo griego: decoración de las paredes de una vivienda griega clásica; se hacía uso de escenas de la vida cotidiana. **(d)** Representación de un joven con ofrendas para los dioses; parte de un fresco de la ciudad de Pompeya.

3.1 Pigmentos blancos

Dióxido de titanio

Los pigmentos blancos generalmente contienen dióxido de titanio (TiO_2). Las partículas muy finas del TiO_2 aparecen blancas debido a

que dispersan la luz visible con alta eficiencia. Las fuentes minerales de TiO_2 , tales como el rutilo, contienen impurezas coloreadas y requieren una purificación. Calentando rutilo, carbón y cloro a $950\text{ }^\circ\text{C}$ ecuación (3.1) se produce tetracloruro de titanio TiCl_4 gaseoso, que se separa de la mezcla sólida. A temperatura ambiente, el TiCl_4 se condensa en un líquido. La oxidación del TiCl_4 con oxígeno a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo a la ecuación (3.2), produce el polvo blanco TiO_2 apropiado para su uso como pigmento comercial.



El dióxido de titanio es usado extensamente en pinturas (una pintura de exteriores común contiene 60% de pigmento repartidos como: 20 % es TiO_2 , 60% talco y 20% mica), como un blanqueador de la superficie en papel y como un relleno en caucho blanco y productos plásticos.

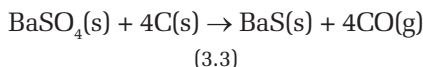
Blanco de plomo

Los artistas originalmente desarrollaron pigmentos para las pinturas por razones estéticas con poca preocupación por su toxicidad. El blanco de plomo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, fue el pigmento escogido para las pinturas blancas antes de 1960. Debido a su toxicidad ha sido desplazado por TiO_2 , que es un mineral insoluble y no tóxico. El pigmento de plomo en las pinturas es también más reactivo que TiO_2 y se degrada reaccionando con el sulfuro de hidrógeno (H_2S) (contaminante atmosférico común de las grandes ciudades) para formar el sulfuro de plomo negro (PbS) deteriorando el revestimiento. Pinturas más viejas que contienen plomo son una amenaza ambiental. Pinturas a base de plomo, escondidas debajo de una capa de pintura no tóxica, permanecen como una amenaza para niños pequeños, quienes, por ejemplo, pueden morder o descascarar la pintura de la superficie e ingerirla. Aquellos que lijan la pintura vieja crean un polvo tóxico que puede ser inhalado. El polvo de pintura finamente pulverizada que contiene

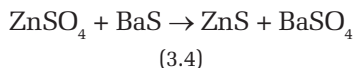
plomo es especialmente peligroso, causando daño cerebral que puede ser permanente.

Litopón

El litopón es otro pigmento blanco muy utilizado por su bajo costo, pues se trata de una mezcla de 30 % de sulfuro de zinc (ZnS) y sulfato de bario. La sensibilidad a la luz se ha controlado a través de la purificación de las materias primas por la adición de agentes como politionatos y sulfato de cobalto. La solución de sulfuro de bario se prepara a partir de su materia prima que es la barita (BaSO_4) con carbón, realizando luego una lixiviación de la masa producida de acuerdo a la ecuación (3.3):



El mineral de zinc concentrado, por su parte, se disuelve en ácido sulfúrico y la solución se purifica. Las dos soluciones se hacen reaccionar y se produce la mezcla de precipitados pesados que contiene 28 a 30% de sulfuro de zinc y 70 a 72% de sulfato de bario de acuerdo a la reacción (3.4):



Sulfato de bario

El propio sulfato de bario (BaSO_4), frecuentemente preparado a partir de la molienda de la barita mineral, es un pigmento poco utilizado a causa de su bajo poder de cubrimiento; no obstante, es comúnmente utilizado como aditivo de otros pigmentos, a los que contribuye aumentando el brillo. La mayor parte de la producción se utiliza en barras de perforación en la extracción de petróleo, mientras que una escasa proporción se utiliza en pinturas. El denominado blanco fijo se prepara a partir de la precipitación de un compuesto de bario soluble (BaS ó BaCl_2) por un sulfato alcalino. Esta forma tiene un tamaño de partícula más fino que la barita granulada y con fre-

cuencia se utiliza en tintas de impresión para alcanzar un buen grado de transparencia.

TABLA 3.3. COMPARACIÓN ENTRE PIGMENTOS BLANCOS

Característica	Dióxido de titanio		Óxido de zinc	Carbonato básico de plomo
	Anastasia	Rutilo		
Índice de refracción	2,55	2,70	2,08	2,0
Tamaño de partícula	0,2	0,2 – 0,3	0,2 – 0,35	1,0
Densidad	3,8 – 4,1	3,9 – 4,2	5,6	6,9 – 7,8
Absorción de aceite (g. de aceite/100 g. de pigmento)	18 - 30	16 - 48	10 - 25	11- 25
Poder recubridor	100	125 - 135	20	15
Costo (\$/Kg)	1,51	1,65	1,03	1,54

3.2 Pigmentos amarillos

Amarillo de cromo

El amarillo de cromo o cromato de plomo (PbCrO_4), continúa siendo el pigmento escogido para las líneas amarillas indicadoras en las carreteras. Contiene plomo tóxico y cromo oxidado, que es cancerígeno. Encontrar un pigmento alternativo es difícil porque pocos sustitutos tienen la tolerancia al gasto mecánico, calor y luz que esta aplicación requiere.

Amarillo de zinc

El amarillo de zinc o cromato de zinc, a pesar de su pobre capacidad colorante se utiliza por su excelente efecto inhibidor de la corrosión en pinturas mezcladas y como cubierta para acero y aluminio. El amarillo de zinc es un complejo de composición aproximada $4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Otros dos pigmentos de cromato amarillo son el cromato de estroncio (SrCrO_4) y el cromato de bario (BaCrO_4), ambos empleados como inhibidores de la corrosión.

3.3 Pigmentos azules

Azul de ultramarino

Consiste en un complejo sintético de sodio, aluminio, silicato y sulfuro, cuya fórmula más general es: $(\text{Na,Ca})_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{S,SO}_4)$, donde las proporciones de Na, Ca, S, y SO_4 son variables y su estructura está compuesta de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 y los demás iones ocupan los huecos de la armazón. Debido al sulfuro presente en su composición no debe utilizarse en superficies de hierro o mezclado con pigmentos de plomo pues podría producirse al sulfuro de hierro o plomo, que deteriorarían el color a negroide. Este pigmento se utiliza ampliamente para dar tonalidades azules en la industria de la lavandería con el fin de neutralizar los tonos amarillos del algodón y del lino.

Azules de ferrocianuro

Estos pigmentos se fabrican a partir de la precipitación de soluciones de sulfato ferroso (algunas veces en presencia de sulfato de amonio) con ferrocianuro de sodio, lo que genera un ferrocianuro ferroso blanco que posteriormente se oxida a ferrocianuro férrico, $\text{M}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, ó a $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, donde M puede ser un metal alcalino o NH_4^+ . Estos azules se conocen como azul de Prusia, azul chino, azul milori, azul bronce, azul espacio, o azul Turnbull. Este pigmento posee un alto poder entintador y buen desarrollo de color; su relativa transparencia es una ventaja para recubrir hojas y objetos de metal brillante y para avisos de carreteras. No se puede utilizar en pinturas a base de agua debido a su poca resistencia a las bases.

3.4 Pigmentos rojos

Plomo rojo

El plomo rojo Pb_3O_4 es una mezcla del óxido de Pb(IV) (de color marrón) y del óxido de Pb(II) (de color amarillento), que se comporta químicamente como: $\text{PbO}_2 \bullet 2\text{PbO}$. Tiene un color rojo anaranjado brillante, alta resistencia a la luz y es muy utilizado como primera apli-

cación o cubierta inicial para estructuras de acero debido a que inhibe con eficiencia el proceso de corrosión. La manufactura del plomo rojo consiste en la oxidación del plomo en presencia de aire para formar el óxido de Pb(II) PbO y luego por oxidación posterior el plomo rojo. En el proceso ahumado que produce un tamaño de partícula menor, se atomiza plomo fundido por medio de aire comprimido y se pasa a través del centro de una flama de gas, que lo convierte en PbO como un humo colectado en bolsas filtrantes. Después se oxida el PbO que pasa al plomo rojo al calentarse en presencia de aire.

Óxido férrico

El óxido férrico (Fe_2O_3) es otro pigmento rojo utilizado en pinturas y fuegos artificiales. Este compuesto es fabricado calentando el sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) en presencia de aire. A partir de este compuesto se manufacturan otros pigmentos como el rojo veneciano, que contiene una cantidad equivalente de sulfato de calcio y se obtiene incorporando cal viva (CaO) al horno donde se oxida el sulfato férrico. El rojo veneciano es un pigmento permanente e inerte especial para madera. El contenido de iones sulfato del $CaSO_4$ incorporado, estimula la corrosión, lo cual impide su utilización sobre superficies de hierro. El rojo indio es un mineral que se presenta en forma natural y cuyo contenido de óxido férrico varía desde 80 a 95 % y el resto es arcilla y sílice.

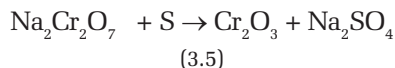
Otros pigmentos rojos

El cromato de plomo básico $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$, se utiliza como un pigmento rojo-anaranjado, excelente inhibidor de la corrosión. Se prepara al hacer ebullición de plomo blanco con una solución de dicromato de sodio. Los rojos de cadmio se fabrican a partir de calcinación del precipitado producto de una mezcla de sulfato de cadmio, sulfito de sodio y selenuro de sodio. Los colores de cadmio varían desde amarillo claro hasta marrón rojizo. Cuanto mayor sea la cantidad de selenio utilizada, mayor será el tono de rojo alcanzado.

3.5 Pigmentos verdes

Verde óxido de cromo

El óxido de cromo Cr_2O_3 es uno de los pigmentos verdes más antiguos. Su uso tiene muchas desventajas, empezando por su alto costo, falta de brillo y opacidad. Se prepara a partir de la calcinación del dicromato de sodio o potasio con azufre según la reacción (3.5):



Verde de Guignet

El verde Guignet (verde esmeralda) es un óxido crómico hidratado, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{OH}_2$, que tiene un color verde mucho más brillante que el óxido combinado con una buena durabilidad. Se prepara por calentamiento de una mezcla de dicromato de sodio y ácido bórico. Buenas pinturas para exteriores se obtienen de una mezcla del verde de Guignet con cromato de zinc y ftalocianina de cobre.

3.6 Pigmentos históricos

Azul de Egipto

El silicato de cobre y calcio azul, al que se le denomina azul de Egipto, es el primer pigmento de fabricación sintética que se conoce, típico de culturas antiguas como la Asiria y Egipcia y fue empleado hasta el fin del imperio romano de occidente. Es un pigmento basado en matriz de cuarzo, es estable en lechada de cal y muy resistente al deterioro o pérdida del brillo (desvaído).

Amarillo de plomo-estaño (estannato de plomo, PbSnO_3)

Es el amarillo más claro usado en la pintura al óleo desde la época medieval hasta 1800.

Rosa (estannato de cromo y aluminio)

Usado originalmente en cerámica, fue el único rosa permanente usado por los acuarelistas ingleses del siglo XVIII y XIX.

Azul Bremer (carbonato de cobre sintético, CuCO_3)

El azul de Bremer es un carbonato de cobre manufacturado y fue ampliamente usado en los siglos XVII y XVIII como pintura de paredes, con un uso continuado hasta el siglo XIX. El carbonato de cobre sintético tiene un tono azul intenso, ligeramente más verdoso que la variedad natural, pero permite aplicaciones más homogéneas. Como pintura, históricamente se solía mezclar con esmalte para conseguir tonos más oscuros. El azul de Bremer es estable a la cal (carbonato de calcio), por lo que se llamó azul de cal; también es adecuado para acuarela y témpera, pero no para óleo.

Azurita

Es un carbonato básico de cobre natural, ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Conocido desde la antigüedad como Lapis armenius, la azurita presenta una tonalidad del azul más verdosa que el lapislázuli.

Verde de malaquita

La malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) fue el verde más importante hasta el siglo XVIII. Sus propiedades son similares a la azurita: torna hacia un verde amarillento en aceite, es permanente en frescos cuando se mezcla con la lechada de cal y es apropiada para temple.

Crisocola (silicato de cobre, de color verde azulado, tono intermedio entre la azurita y la malaquita)

La crisocola era un nombre clásico que se usaba para denominar varios componentes empleados en la soldadura de oro, entre ellos algunos minerales de cobre verdes, el carbonato básico o el silicato. Hoy el nombre se usa en mineralogía, específicamente para el silicato de cobre natural ($(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), con los siguientes datos cristal-

gráficos: sistema ortorrómbico; datos de la celda unidad: $a = 5,7 \text{ \AA}$, $b = 8,9$ y $c = 6,7 \text{ \AA}$. Densidad: $1,93 - 2,4 \text{ g/cm}^3$. Es un mineral relativamente común en depósitos secundarios de mineral de cobre. A menudo se encuentra la crisocola junto a la azurita y la malaquita en un mismo depósito. En su estado natural se parece mucho a la malaquita, aunque su color es algo más azulado. Una vez molido retiene su color verde bastante satisfactorio y puede servir como pigmento en medios acuosos; por estar el cobre unido a una matriz de silicato, no es un pigmento fácilmente soluble en medios ácidos, por lo que, al contrario que la azurita y la malaquita, se puede utilizar en medios oleosos.

Vivianita natural (ocre azul o fosfato ferroso, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)

Singular tierra de color azul, que aparece de forma natural y estable. Se encuentra en depósitos minerales sedimentarios, en barro, páramos, depósitos de hulla parda y como concreciones en huesos, se manifiesta en forma de escamas relucientes, pero generalmente se encuentra en depósitos terrosos. Fue usada durante los siglos XIII y XIV por la escuela de Colonia.

Azul lapislázuli

El color denominado azul de ultramar procedente del lapislázuli; se usó en los tiempos prehistóricos y se le ha comparado con el oro tanto en precio como en aura a lo largo de la historia. La piedra en bruto procede del norte de Afganistán, y el pigmento, de un color y una calidad incomparables, se obtiene mediante un difícil proceso que incluye el amasado de la piedra con una resina.

Amarillo de oropimente (pigmento amarillo inorgánico o sulfuro de arsénico natural, As_2S_3)

Este mineral se encuentra en muchas zonas, aunque en pequeña cantidad. Los principales yacimientos antiguos estaban en Hungría, Macedonia, Asia Menor, Asia central y China. Fue muy usado antes de 1300, pero luego fue sustituido, por ser un pigmento muy escaso y muy venenoso. Se ha encontrado en las pinturas de Telpoco en la Europa continental. Es un amarillo brillante con bastante poder cubriente en

partículas gruesas, estable a la luz y al aire. No le afectan los ácidos diluidos ni los álcalis, pero sí los ácidos fuertes. No es compatible con pigmentos de cobre y algunos de plomo.

Verde de conicalcita (verde esmeralda, verde de Schweinfurt)

La conicalcita es un mineral natural con fórmula $\text{CaCu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ con los siguientes datos cristalográficos: sistema ortorrómbico; datos de la celda unidad: $a = 7,42 \text{ \AA}$, $b = 9,20$ y $c = 5,85 \text{ \AA}$; $Z = 4$. Densidad: $4,33 \text{ g/cm}^3$ y una dureza en la escala de Mohs de 4,5. Su color es similar a una tierra verde clara y no se puede comparar al color de los pigmentos sintéticos con el mismo nombre usados en los siglos XIX y XX.

Fucsita mineral de Brasil (similar a la mica, verde)

Los antiguos yacimientos europeos estaban en Swarzenstein, el Tírol y Rumania. La fucsita es una mica de cuarzo. Su intensa coloración verde esmeralda se produce por silicatos de cromo.

Tierra parda de Otranto (hierro pisolítico)

La tierra parda con depósitos de cal a veces forma pequeñas pepitas de sedimentos de óxido de hierro, también conocidos como mineral en pepita, que en época medieval era empleado para fundir hierro. Se puede encontrar en prácticamente todas las áreas donde exista piedra caliza, especialmente en el otoño, en suelos recién lavados por la lluvia. El color pardo rojizo recuerda a la sangre coagulada y el pigmento obtenido se puede usar en cualquier técnica pictórica.

Negro de atramentum

Elaborado a partir del ácido tánico de la corteza de roble en reacción con sales de hierro, el atramentum es un material negro intenso que difiere de los negros de carbón o de óxido de hierro. Tradicionalmente también llamado tinta de piedra, muestra una

apariencia negro grisácea en medios acuosos, que puede reaccionar nocivamente en soportes de papel, en aceite de linaza o barnices resinosos, sin embargo, este pigmento demuestra una intensidad y brillo incomparables.

Azul cobalto

El azul cobalto es un pigmento relativamente nuevo. Fue descubierto por en 1775, aunque su producción industrial no comenzó hasta principios del siglo XIX. Desde entonces se ha convertido en un pigmento indispensable en todas las técnicas artísticas, incluido el pastel, gracias a su característico tono suave pero intenso, el cual tiende ligeramente a la azurita. Sus efectos son particularmente bellos en medios acuosos, que permiten degradar las tonalidades oscuras hasta un azul suavemente claro. En técnicas al óleo, debe mezclarse con aceites claros, como el de adormidera o nuez, para prevenir el reverdecimiento del tono que otros aceites más amarillos pueden producir; sus propiedades secantes naturales contrarrestan la lentitud de secado y puede acarrear inconvenientes en los tubos: añadir una carga o cera de abejas puede evitar este efecto, pero es aconsejable usar siempre pintura recién preparada. Al moler el pigmento, se debe tener cuidado en no añadir demasiado aceite; si la pasta se vuelve líquida, debe añadirse más cantidad de pigmento. El azul cobalto es el pigmento más caro de entre los más “corrientes” en las paletas de hoy día. Pero es también el único absolutamente estable a la luz y resistente al agua, lo que lo hace ideal para la pintura al fresco; ello, junto al singular efecto visual que la suavidad de su tonalidad produce, lo convierte en un clásico favorito entre los artistas.

3.7 Las pinturas

Generalmente, cuando estamos frente a una pared o un lienzo a pintar, no solemos tener en cuenta los conceptos de estructuras cristalinas o piedras semipreciosas. Sin embargo, es ahí donde radica la diferencia entre las pinturas modernas y las antiguas. Mientras los pigmentos modernos de producción sintética, los cuales constituyen hoy día la mayor parte de las pinturas para paredes de fabricación industrial, tienen una estructura amorfa, las pinturas consideradas históricas esta-

ban hechas con piedras semipreciosas o, al menos, con formas naturales de pigmentos de estructura cristalina. Ninguna teoría del color puede explicar la diferencia óptica entre el pigmento de estructura cristalina o amorfa, pero el espectador nota la viveza con que la luz rebota sobre los cristales, más complejos y variados. Se produce una percepción singular del objeto y del carácter, una profundidad creada por la superficie irregular originada por las partículas cristalinas. La pintura moderna, sin embargo, ofrece una superficie opaca, apagada. La luz, en vez de ser multi-refractada, se mantiene inmóvil ante nuestros ojos. Los colores naturales, tales como las tierras o los pigmentos hechos de piedras semipreciosas, pueden devolverle esa viveza a las superficies y volver a cautivar al ojo en la experiencia del color. Si se utilizan vehículos naturales tales como la caseína, se pueden conseguir acabados bellísimos y al mismo tiempo inocuo y ecológico. Cuanto más densa es la dispersión de los gránulos de pigmento en el medio, el color se hace más brillante.

La pintura medieval europea esconde muchos secretos y es por ello que se suele hablar de “los secretos de los antiguos maestros”. La pintura, como otras artes, se regulaba a través de los gremios, y los miembros de un gremio sólo intercambiaban las recetas de determinados procesos entre ellos mismos. De muchas de estas recetas no ha quedado documentación escrita alguna, lo que las convierte en un rompecabezas para muchos restauradores y artistas de hoy día. Uno de esos misterios sin resolver de la técnica pictórica es por qué la azurita mezclada en aceite no siempre se volvía verde: la azurita contiene cobre, el cual se caracteriza por volverse verde en medios ácidos, tales como el aceite de linaza. Varios análisis científicos han demostrado la presencia de una capa proteica en las partículas de pigmentos de cobre históricos. Por ejemplo el IRPA de Bruselas ha encontrado esta proteína en la mayoría de los pigmentos usados por los hermanos Hubert y Jan Van Eyck, representantes del estilo gótico tardío (*Ars nova*) del siglo XV.



La Naturaleza siempre ha hecho uso de los pigmentos. Plantas y animales, a lo largo de las estaciones del año, hacen grandes despliegues de color en plumajes, pelo, piel, a fin de desarrollarse plenamente. Incluso el hombre se vale del bronceado para manifestarse. Color y Naturaleza van de la mano en el devenir de las eras, en los avatares evolutivos.

Pigmentos orgánicos naturales

La historia de los pigmentos va desde un primer uso muy rudimentario en el arte rupestre, pasando por un uso artesanal por parte de las culturas antiguas, hasta alcanzar niveles más complejos en el Renacimiento, y llegar a la modernidad, donde se ha desarrollado a lo largo de diversos estudios y está tan íntimamente conectada con los adelantos científicos y tecnológicos. Dado que cada color es un recuerdo de su tiempo, sus singulares propiedades visuales realmente logran restituir parte de la experiencia originaria y va definiendo aspectos fundamentales de la cultura. Como hemos visto, muchos de los colores permanentes utilizados por el hombre en sus manifestaciones artísticas, religiosas y utilitarias se deben a la presencia de componentes minerales (elementos metálicos), mientras que algunos de los componentes más simples como el esmalte han sido manufacturados desde épocas muy tempranas. Algunos pigmentos son manufacturados y otros son extraídos de depósitos que son con frecuencia los originales. Ahora bien, el hombre no es el único protagonista de la historia del color; la propia naturaleza ancestralmente se ha valido de muchos pigmentos, y el ejemplo por excelencia lo encontramos en la fotosíntesis. Además, los ha utilizado como herramienta evolutiva, pues plantas y animales hacen grandes despliegues de color (plumaje, pelo, piel), a fin de crear camuflajes, dar advertencias y finalmente en el cortejo, lo cual está relacionado con la transmisión de los genes a las siguientes generaciones. Hay una gran variedad de pigmentos

en la naturaleza; a continuación se hará una exposición de aquellos pigmentos más representativos.

4.1 Porfirinas

El sistema anular de la porfirina (Figura 4.1a), es un macrociclo en el que cuatro unidades de pirrol se hallan unidas por puentes de un solo carbono a través de las posiciones 2 y 5. Su estructura es totalmente insaturada y muestra indicios, por estudios de resonancia magnética nuclear, de que existe una corriente anular. Los cuatro átomos de nitrógeno están dispuestos de manera ideal para formar quelatos con cationes metálicos, por lo cual las porfirinas forman con facilidad complejos con muchos metales. De hecho, la mayoría de las porfirinas se presentan en la naturaleza como complejos metálicos, de los cuales el más importante es el complejo de hierro ferroso conocido como **grupo hemo** (Figura 4.1b), base de la familia de hemoproteínas y componente de la hemoglobina que transporta oxígeno y de la mioglobina que lo almacena en los tejidos rojos. El hemo es responsable del color rojo característico de la sangre y define el sitio donde se une una molécula de oxígeno O_2 . Una molécula de oxihemoglobina tiene dos absorciones electrónicas en 540 y 580 nm que le confieren el color escarlata brillante de la sangre arterial (la que brota del corte de un dedo), mientras que la desoxihemoglobina tiene una absorción en 560 nm que le confiere el color púrpura oscuro a la sangre venosa. Los citocromos son también hemoproteínas que actúan en las cadenas de transferencia de electrones en las mitocondrias, transferencia asociada al par $Fe(II)/Fe(III)$. Se conocen cincuenta citocromos diferentes; su clasificación es complicada y se utilizan sus bandas de absorción electrónica para clasificarlas. Para los citocromos tipo a, esta banda se encuentra por encima de los 570 nm, para los tipo b, entre 555 y 560 nm y para los tipo c en la región de 548 nm y 552 nm.

En la fotosíntesis también aparece una estructura porfirínica, como componente fundamental del pigmento responsable de la absorción de la luz, el cual forma parte fundamental de unas estructuras celulares denominadas cloroplastos. La **clorofila a** (Figura 4.1c), es una estructura estrechamente relacionada con la porfirina, con un enlace saturado en el anillo D (a este sistema de dihidroporfirina se le conoce como clorina) y un átomo de $Mg(II)$ coordinado, el cual solo tiene fun-

ciones estructurales. Una segunda forma o **clorofila b** difiere de la *clorofila a*, en uno de los sustituyentes sobre uno de los anillos pirrólicos (esencialmente un grupo $-C(=O)H$ en lugar de un $-CH_3$ en la posición 3. La *clorofila* es responsable del proceso de fotosíntesis a través del cual las plantas verdes transforman el agua y el dióxido de carbono en oxígeno y carbohidratos, proceso fundamental de la cadena alimenticia. Basados en los dos tipos de *clorofila* existen dos centros de reacción fotoquímicos: el fotosistema I (FSI) que involucra a la *clorofila a*, el cual es responsable de la absorción de fotones en la zona roja del espectro ~ 700 nm y el fotosistema II (FSII), que involucra a la *clorofila b* y absorbe fotones de longitud de onda del orden de 680 nm. Ambos fotosistemas trabajan de manera acoplada en los cloroplastos.

Estos compuestos de importancia fundamental en plantas y animales, tienen como precursor biosintético común al tetrapirrol cíclico uroporfirinógeno III (Figura 4.1d), que a su vez se deriva de cuatro moléculas de porfobilinógeno. Los pigmentos biliares son productos de la degradación oxidativa del hemo. Uno de ellos, la bilirrubina (Figura 4.1e), es un pigmento amarillo que provoca la coloración de la piel característica de la ictericia. Otros sistema macrocíclico de importancia biológica es la **corrina**, la cual está relacionada con el de las porfirinas, pero posee un átomo de carbono menos en el anillo; la corrina más importante es la vitamina B_{12} (5'-deoxiadenosil-cobalamina) con centro metálico de $Co(III)$, (Figura 4.1f), el factor anti-anemia perniciosa.

Las porfirinas pueden depositarse extracelularmente en la piel de muchos invertebrados, bajo la forma de biliverdina. En las plumas de pájaros, ellas pueden estar libres o combinarse con cobre, dando intensos tonos de azul o rojo respectivamente. En este punto la evolución se ha encargado de dotar a machos y hembras de las distintas especies con color en su plumaje como característica sexual secundaria o como camuflaje; en todo caso siempre se trata de un mecanismo dirigido a la preservación de la especie.

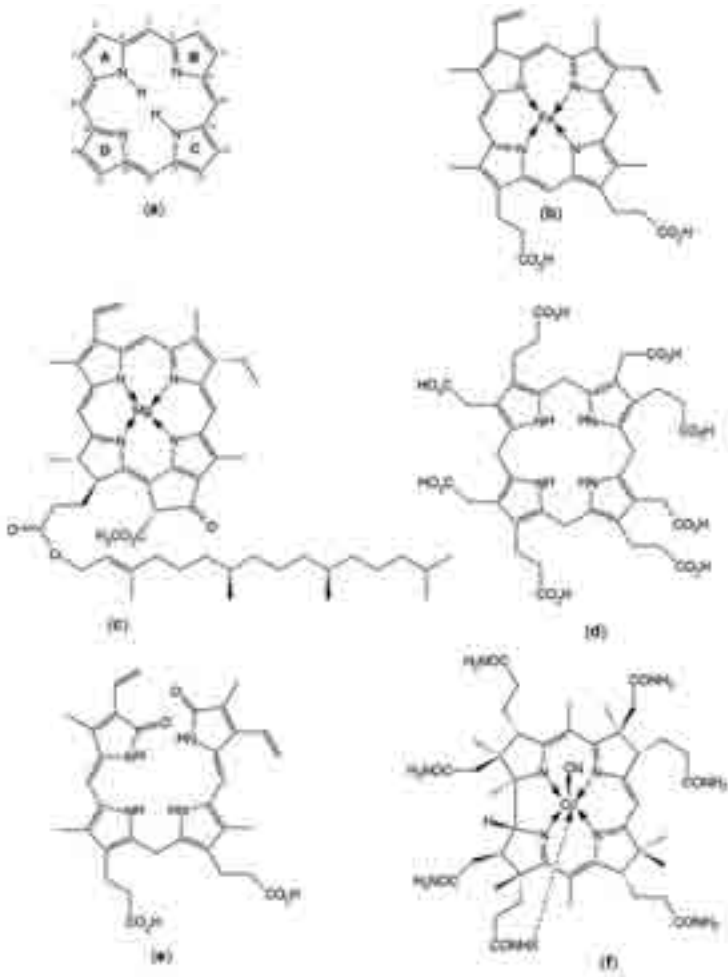


Figura 4.1 (a) Protoporfirina. (b) Grupo hemo. (c) Clorofila a. (d) Uroporfirinógeno. (e) Bilirrubina. (f) Anillo corrina de la vitamina B₁₂; el grupo donador X es el nitrógeno del radical 5'-deoxiadenosilo.

4.2 Carotenoides

Los carotenoides son compuestos terpénicos o polienos lineales de alto peso molecular (40 átomos de carbono). Por su composición química se subdividen en dos grupos:

- Los carotenoides, que no contienen oxígeno en su estructura.
- Los oxicarotenoides, también llamados xantofilas que son los derivados oxigenados de los carotenoides y son los pigmentos de interés en la industria avícola.

El β -caroteno (pigmento de la zanahoria) y el licopeno (pigmento del tomate) (Figura 4.2a y 4.2b) y otros oxicarotenoides como la luteína (Figura 4.2c) y la capxantina (Figura 4.2d) se encuentran en todas las plantas verdes y en muchas bacterias que son capaces de realizar la fotosíntesis (organismos fotosintéticos) y son, por consiguiente, los pigmentos accesorios más comunes. Son los responsables del color de las hojas de los árboles que pierden su follaje en otoño, así como del color anaranjado de las zanahorias o el rojo del tomate.

El color natural de los carotenoides es en principio anaranjado, pero cuando se combinan con proteínas asumen colores desde el amarillo al púrpura. La carotenogénesis solamente se lleva a cabo en el reino vegetal, los animales no pueden sintetizar los carotenoides por lo que dependen de las fuentes dietéticas para cubrir sus diversas necesidades de color, ya sea la piel, pelo o plumas.

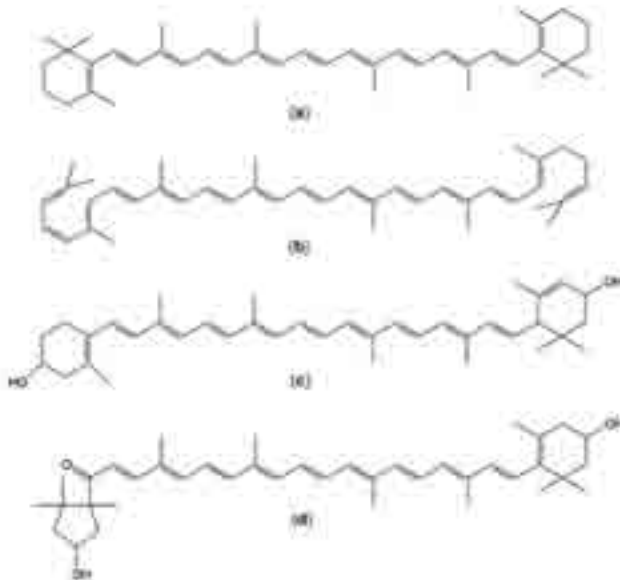


Figura 4.2 (a) β -caroteno. (b) Licopeno. (c) Luteína. (d) Capxantina.

Los organismos fotosintéticos acuáticos, responsables de aproximadamente la mitad de la fotosíntesis del planeta, contienen otros pigmentos accesorios. Esto es consecuencia de que la luz de longitudes de onda, que no pertenecen al intervalo de 450 a 550 nm (luz verde y azul), se absorbe casi por completo al atravesar más de 10 m de agua. De este modo, en las algas rojas y cianobacterias se sustituye la *clorofila a* por una serie de tetrapirroles lineales entre los que destacan la **ficoeritrobilina roja** (Figura 4.3a), con su máximo de absorción en 450, 500 y 550 nm y la **ficocianobilina azul** (Figura 4.3b), con máximo de absorción en 590 nm.

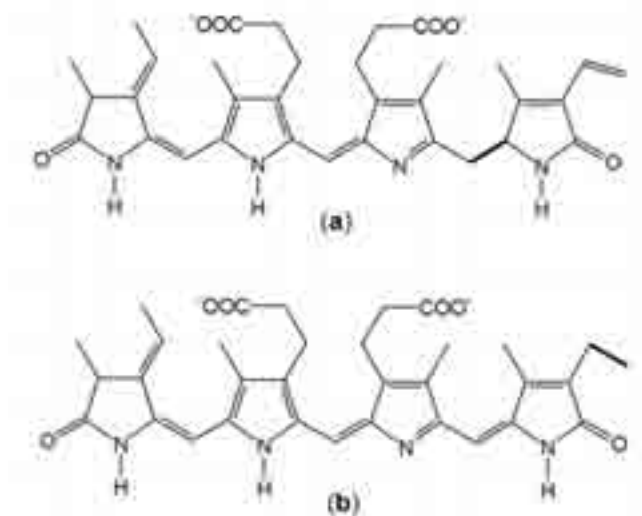
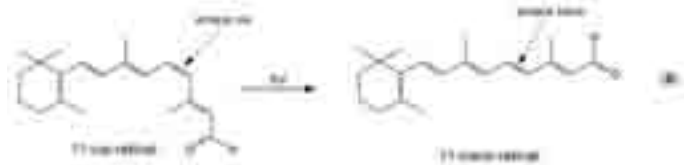


Figura 4.3 (a) Ficoeritrobilina roja y (b) ficocianobilina azul. La diferencia estructural entre estos pigmentos es muy pequeña, solo las distingue la presencia de un doble enlace carbono-carbono.

Una función interesante del β -caroteno es que sirve de sustrato de partida para la biosíntesis de la vitamina A (*trans-retinol*) y posteriormente el *11-cis-retinal*, grupo prostético fotosensible de la proteína **rodopsina**, que en las células cilíndricas o bastoncillos en la retina del ojo humano (ver capítulo 1), es responsable de la absorción de luz con longitud de onda en los 500 nm, la parte verde del espectro visible. La absorción se reduce fuertemente en las regiones azul y amarillo. Esencialmente, no se observa absorción para los colores anaranjado y rojo. La rodopsina debe absorber la luz para que percibamos una imagen. El

amplio espectro de absorción de esta proteína revela por qué las células de los cilindros no son capaces de distinguir los colores. Investigaciones en la composición química de la rodopsina revela que la secuencia de aminoácidos de esta proteína está enlazada a la molécula orgánica *11-cis-retinal*. Cuando el *11-cis-retinal* absorbe un fotón, la molécula rota alrededor de un enlace carbono-carbono, un proceso conocido como isomerización, formando el *11-trans-retinal*, a través de la reacción (6):

Los
p r e f i -
j o s *cis*- y
trans-des-
criben la
geometría



molecular tridimensional alrededor de carbonos enlazados doblemente. Este cambio en la geometría molecular de la molécula del retinal ocurre en la fotoexcitación de la rodopsina y sirve como el disparador del proceso visual. La transformación del *11-cis-retinal* al *11-trans-retinal* mueve el sitio de enlace entre la molécula del retinal y la proteína circundante en 0,5 nm. Esta es una distancia significativa, dada las restricciones geométricas impuestas por la estructura de la proteína. La reacción de isomerización almacena energía lumínica. Esta energía moviliza reacciones químicas adicionales involucradas en el proceso visual. La isomerización del retinal toma lugar en menos de un picrosegundo (1 picrosegundo es 1 trillonésima de un segundo). Siguiendo a este evento fotoquímico inicial, la rodopsina pasa por una serie de reacciones químicas. Estas reacciones transforman la rodopsina en un estado excitado que después interacciona con otras enzimas. Esta serie complicada de reacciones bioquímicas, iniciadas por la absorción original de un fotón, estimula el nervio óptico, iniciando el sentido de la vista.

Las células cilíndricas o bastoncillos (Figura 1.6b) nos permiten ver negro y blanco, pero no intervienen en la percepción del color. Las células de los cilindros son muy sensibles y son esenciales para la visión nocturna. Esto explica por qué algunas personas son daltónicas a bajos niveles de luz. La visión de colores involucra a los otros receptores visuales, los conos. Células de los conos específicas detectan el azul, el verde y el rojo. De nuevo, la molécula responsable de la absorción es la rodopsina. Las diferencias en las propiedades de absorción y del color detectado, surge de alteraciones en la estructura de la proteína en

la vecindad del *11-cis-retinal*. El daltonismo resulta cuando una de las formas de la rodopsina sensible al color está faltando. Las células de los conos no son tan sensibles a la luz como las células de los cilindros. Los animales nocturnos tienden a depender principalmente de las células de los cilindros o bastoncillos para la visión y tienen mucho menos células de los conos que las especies diurnas.

4.3 Pterinas

Las pterinas tienen como núcleo estructural a la pteridina (Figura 4.4a), que es un componente fundamental de la biopterina (Figura 4.4b) que participa en oxidaciones biológicas y la vitamina ácido fólico (Figura 4.4c), que previene la anemia megaloblástica (enfermedad que se caracteriza por las formación de glóbulos rojos gigantes). Las células en los seres afectados por esta enfermedad son grandes e inmaduras, lo cual sugiere que la vitamina contribuye a la proliferación y/o maduración celular. El componente activo es esencial para el crecimiento de pollos y requiere determinados cultivos de bacterias (*Lactobacillus casei* y *Streptococcus faecium*). Se observó que la vitamina, y por tanto su núcleo de pteridina, era abundante en los vegetales de hojas verdes como las espinacas, de allí que se le denominó ácido fólico, con la misma raíz gramatical que follaje. Las alas y los ojos de los insectos contienen pigmentos de pteridina, al igual que la piel de los anfibios y los peces. Las alas de la mariposa contienen pteridinas en cantidades especialmente abundantes y fueron en primer lugar en el que se identificaron estructuralmente los compuestos de este tipo. Estos compuestos reciben su nombre por el término griego pteron que significa ala.

4.4 Purinas y pirimidinas

Los ácidos nucleicos son polímeros lineales cuyo esqueleto está compuesto por unidades alternadas de azúcares y fosfato; las bases pirimidina y purina están unidas al C-1 de los residuos de azúcar. El ácido desoxirribonucleico (ADN) está presente en todas las células vivas y es portador de la información genética; cuatro bases están presentes: adenina (Figura 4.4d), guanina (Figura 4.4e), citosina (Figura 4.4f) y timina

(Figura 4.4g) (un $-\text{CH}_3$ en posición α al carbonilo). Los ácidos ribonucleicos (ARN) son polímeros similares, en los que las unidades de azúcar son ribosas y contienen uracilo (Figura 4.4h) en lugar de timina; el ARN se encarga de la síntesis de proteínas. Los polímeros de purinas y pirimidinas como el ADN y ARN sólo absorben en la longitud de onda del extremo violeta. Se depositan en gránulos, presentan color blanco y si se obtienen cristales, éstos muestran colores azules o verdes iridiscentes, plata y oro.

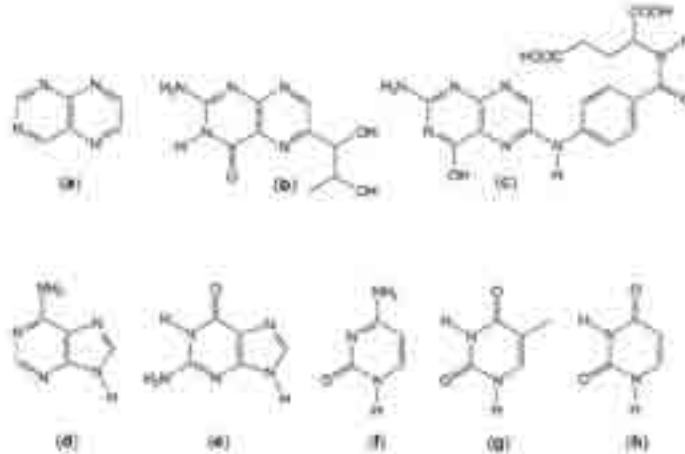


Figura 4.4 (a) Pteridina. (b) Biopterina. (c) Ácido fólico. Purinas: (d) Adenina y (e) Guanina. Pirimidinas: (f) Citosina, (g) Timina y (h) Uracilo.

4.5 Melaninas

La biosíntesis de melaninas (ver Figura 4.5) tiene lugar en las células productoras de pigmentos denominadas melanocitos. En este proceso sólo interviene una enzima que contiene cobre denominada tirosinasa. Esta enzima cataliza la hidroxilación de la tirosina a 3,4-dihidroxifenilalanina a la que se llama comúnmente dopa. La dopa es el sustrato de una oxidación a dopaquinona. Existen dos caminos de reacción alternativos catalizados por la tirosinasa: (a) oxidación del 5,6-dihidroxiindol a indol-5,6-quinona, ruta que conduce a la melanina negra y (b) la dopaquinona reacciona con la cisteína para producir melaninas rojas. La pigmentación o el color de la piel en los humanos, viene dada por las cantidades relativas de melanina roja y negra de la piel. Esta a su

vez, está en función de la distribución y densidad de los melanocitos en las capas basales de la piel. Un déficit genético de la enzima tirosinasa hace que un individuo carezca de pigmentación; a este tipo de personas las llamamos albinos. Las melaninas están presentes en todos los vertebrados y cefalópodos (calamares y pulpos) y confieren los colores negro y desde el marrón (eumelanina), al amarillo (feomelanina, sólo en los pájaros y mamíferos). En los animales invertebrados, el equivalente a la melanina es el omocromo, sintetizado a partir del aminoácido triptófano. Su color normalmente es negro o bronce, salvo el papiliocromo de las mariposas, que puede ir del amarillo al rojo.

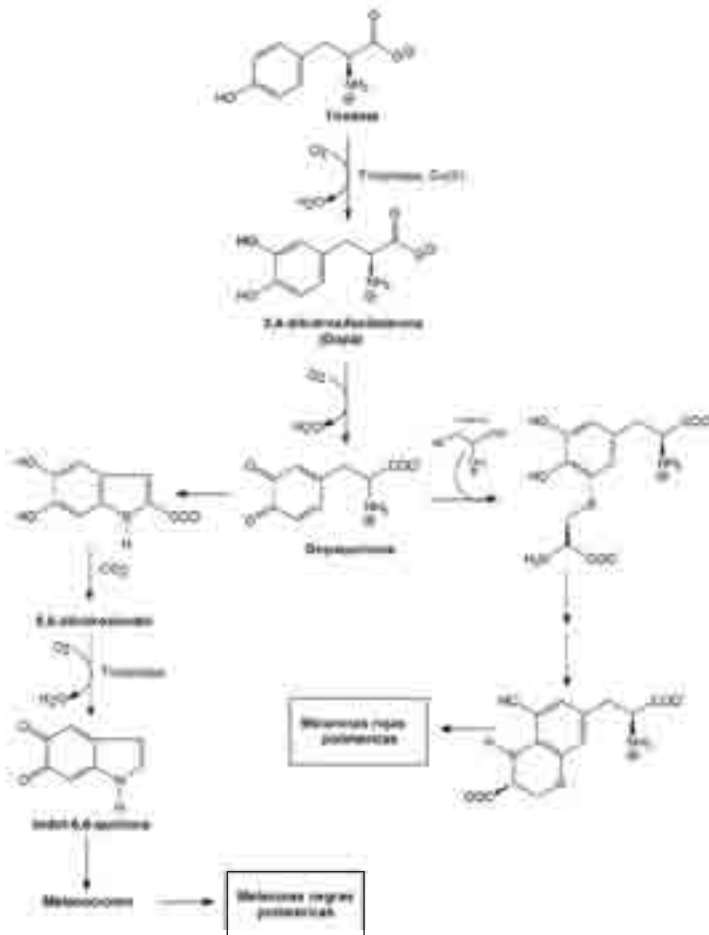


Figura 4.5 Ruta biosintética desde la tirosina hasta las melaninas.

El bronceado de la piel es consecuencia de un proceso fotoquímico que involucra la producción de melanina negra. En la capa exterior de la piel, el cuerpo almacena moléculas del precursor tirosina en estado reducido. En la primera hora de exposición a la luz solar, estas moléculas incoloras absorben luz ultravioleta y se oxidan. Esto causa un aumento inmediato de la concentración de melanina negra en la piel exterior y por tanto se adquiere el bronceado. Demasiada y prolongada exposición a la luz solar puede sobrepasar este mecanismo protector de bronceado del cuerpo y dañar, produciendo un cáncer de piel conocido como melanoma. Una de las formas de proteger en estos casos la piel es la utilización de protectores solares, generalmente a base de óxido de zinc (ZnO) o dióxido de titanio (TiO₂), sustancias blancas que absorben la luz ultravioleta y reflejan todos los colores del espectro visible.

Antocianinas

Las antocianinas conforman una familia de pigmentos hidrosolubles constituidos por una molécula de antocianidina, que se denomina aglucona o aglicona, a la que se une una molécula de azúcar a través de un enlace glucosídico. La estructura fundamental de esta familia de compuestos es el ion flavilio (ver Figura 4.6a), el cual consta de dos grupos aromáticos: un benzopiridilo y un anillo fenólico; la presencia de un oxígeno trivalente le confiere al ion flavilio su carácter catiónico. Las azúcares o carbohidratos presentes son generalmente la glucosa y la ramnosa (L-6-des-oxi-manosa), seguidas de la galactosa (D-aldohexosa), la xilosa (D-aldo-pentosa) y la arabinosa (L-aldo-pentosa), aunque en algunos casos también se encuentran asociadas a las antocianinas, la rutinosa (6-O-β-L-ramnopiranosil-D-glucosa) y la soforosa (β-D-glucopiranosil-(1→2)-D-glucopiranosil). Todos estos residuos de carbohidratos se unen a la antocianina a través del hidroxilo en posición 3 (ver Figura 4.6a) y en segunda instancia en las posiciones 5 ó 7. En la familia de las antocianinas, conformada por aproximadamente 20 compuestos, las más importantes son la pelargonidina, la delfinidina, la cianidina, la petunidina, la peonidina y la malvidina, cuyas estructuras se pueden apreciar en la Figura 4.6. Los nombres de las antocianinas derivan de la fuente vegetal de la cual fueron extraídas por primera vez. La combinación de éstas con los diferentes carbohidratos genera aproximadamente 150 tipos diferentes de antocianinas que abundan en la naturaleza.

Las antocianinas son responsables de los colores rojo, anaranjado, azul y púrpura de las uvas, manzanas, rosas, fresas, y muchas otras frutas y flores. Generalmente, se encuentran en la cáscara o piel, como en el caso de las peras y manzanas, pero también las encontramos en la parte carnosa, como en el caso de las fresas y ciruelas.

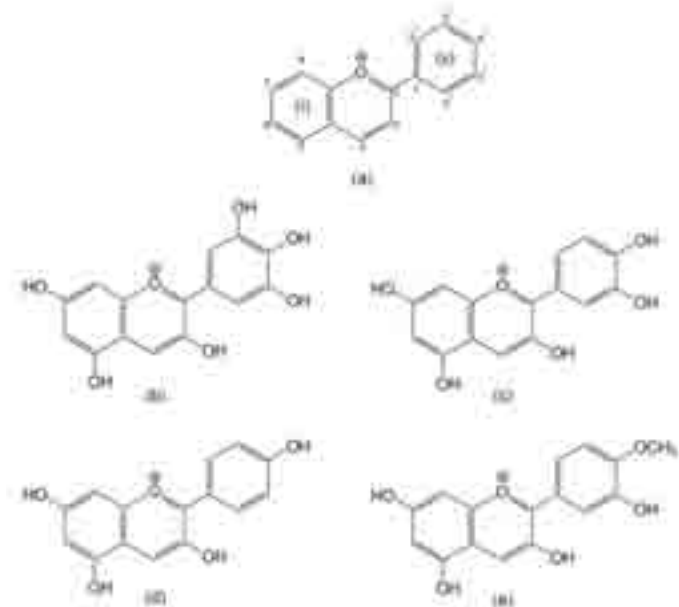


Figura 4.6 Estructura del ion flavilo y de algunas antocianidinas representativas: **(a)** Ion flavilo, el cual consta de un benzopiridilo (i) y un anillo fenólico (ii). **(b)** Delfinidina. **(c)** Cianidina. **(d)** Pelargonidina. **(e)** Peonidina.

Las antocianinas, aprovechando su capacidad quelatante, son capaces de formar moléculas complejas por medio de la coordinación de hierro, aluminio, estaño, magnesio, calcio potasio, sodio. Esto se traduce en un drástico cambio de color, por ejemplo, si la antocianina coordina hierro o aluminio, forma compuestos de color azul intenso. Por esta razón se recomienda que las latas que se utilizan para almacenar alimentos ricos en antocianinas, sean recubiertas con una laca protectora que evite el desprendimiento de los metales.

Las antocianinas también cambian de color cuando forman complejos con otros compuestos fenólicos. El caso de los vinos tintos es interesante, pues los taninos presentes reaccionan con las antocianinas

y forman grandes arreglos poliméricos que pueden llegar a sedimentar durante su almacenamiento; si esto sucede se reduce la intensidad del color y se observa un precipitado de color oscuro. Esto último se manifiesta durante el envejecimiento o el añejamiento del vino, proceso durante el cual éste va cambiando su color de un rojo brillante a un rojo-café o más oscuro. Dicho proceso va acompañado de la reducción de la concentración de antocianinas monoméricas y de un incremento de la formación de compuestos poliméricos. En el caso de algunas frutas y sus preparados, como la mermelada de fresa, se presenta un caso similar, y al cabo de algunos meses de almacenamiento su color rojo ya no se debe a las simples antocianinas monoméricas, sino a las formas poliméricas.

4.6 Flavonoides

Los flavonoides constituyen una familia de compuestos fenólicos que abundan en la naturaleza, especialmente en las frutas, de manera similar a las antocianinas; hay más de 8.000 compuestos conocidos en plantas vasculares. La función de los flavonoides en las plantas son muy variadas y van desde antioxidantes y secuestradores de radicales libres, pasando por antimicrobiales y antitumorales, hasta fotorreceptores, protectores de la luz ultravioleta, agentes quelatantes y pigmentos (generalmente amarillos) atrectores visuales para los insectos, que propician el proceso de la polinización. Son glucósidos formados por una aglucona, derivada generalmente de la 2-fenilbenzopirona. Entre las principales agluconas encontramos la crisina, el flavonol, el flavanonol, la isoflavona, la flavanona, las charconas y los biflavonoides. Las estructuras y sus diferencias químicas se pueden apreciar en la Figura 4.7. Los azúcares más importantes asociados a esta familia de compuestos son: glucosa, ramnosa, galactosa, arabinosa y xilosa.

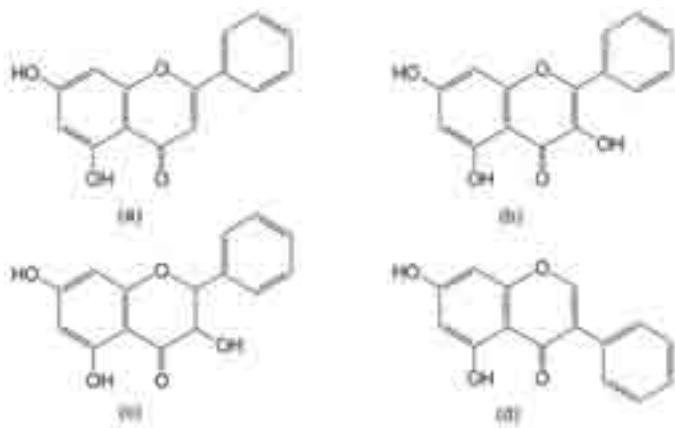


Figura 4.7 Estructura de: (a) crisina. (b) flavonol. (c) flavanonol. (d) isoflavona.

4.7 Taninos

Los taninos, responsables del color de los vinos, conforman una familia de compuestos fenólicos incoloros o amarillos-café, que de acuerdo a su estructura y reactividad con agentes hidrolíticos, especialmente los ácidos, se han clasificado en dos grupos: los hidrolizables y los no hidrolizables.

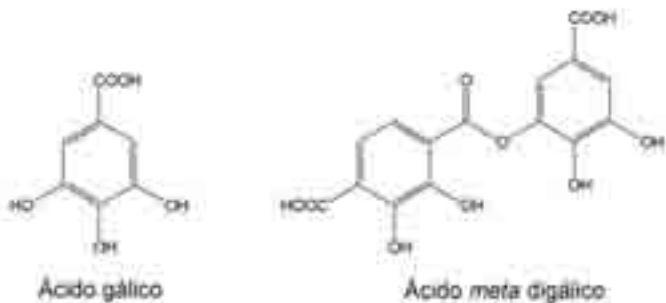


Figura 4.8 Estructuras de los ácidos gálico y digálico.

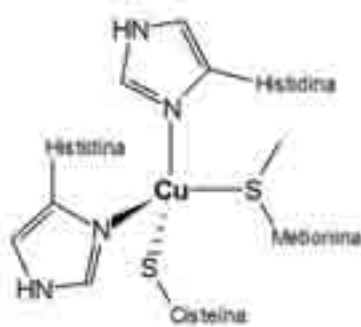
Los taninos hidrolizables son sustancias poliméricas complejas que se clasifican en galotaninos, cuando contienen ácido gálico (ver Figura 4.8) y elagitaninos, cuando está presente el ácido elágico. El ácido

gálico puede aparecer en forma glucosídica al unirse a una molécula de glucosa o esterificarse con él mismo para producir los ácidos di- y tri-gálicos (ver Figura 4.8). Una forma de expresar el contenido de taninos en los vinos es por su equivalente de ácido gálico: el vino tinto de mesa contiene 750 equivalentes/litro, mientras que un rosado solo alcanza los 110 equivalentes/litro.

Los taninos no hidrolizables son generalmente dímeros de catequina (flaván-3-ol) o de antocianidinas (flaván-3,4-diol). Algunos de ellos producen una antocianidina coloreada cuando se tratan con ácidos calientes. Su peso molecular se encuentra en el rango de 500 a 3.000 Da y por su estructura actúan como agentes reductores o como antioxidantes, protegiendo los vinos tintos. Estos compuestos también son utilizados por la naturaleza en reacciones de oscurecimiento enzimático, especialmente en el café y el cacao; además es responsable de la astringencia de muchos frutos inmaduros, como la pera, el plátano, la uva y la manzana.

4.8 Proteínas azules de cobre

Muchos sistemas enzimáticos que contienen cobre presentan una intensa coloración azul, característico de un sitio de coordinación bien definido, razón por la cual en los primeros estudios de las cuproproteínas, se les solía clasificar en “proteínas azules” y proteínas no azules. Posteriores estudios han permitido la clasificación de las proteínas de cobre en tres tipos de sitios. El sitio de cobre tipo 1 es el sitio azul per excelencia y es el responsable de la denominación “proteínas azules de cobre”. Presenta una banda de absorción (banda de transferencia de carga) muy intensa, alrededor de los 600 nm y con un coeficiente de extinción molar unas 300 veces más elevado que el correspondiente a las complejos clásicos de Cu(II). El cobre en este tipo de sitio metálico tiene una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada y en las plastocianinas (electrotransferasa que conecta el fotosistema I con el fotosistema II), metalobiomolécula que se encuentra en las hojas de las plantas verdes, los átomos donadores son dos nitrógenos de residuos de histidina, un azufre de un residuo de metionina y un azufre de un residuo de cisteína. A continuación podemos apreciar la estructura del sitio metálico:



Dentro de la categoría conocida como sitio de cobre tipo III se encuentran las hemocianinas, un centro constituido por dos átomos de Cu(II) que cumple la importante función de transportar oxígeno en la ausencia del sitio hemoglobina. La hemocianina oxigenada tiene un fuerte color azul y literalmente constituye la “sangre azul” de artrópodos y moluscos.

Colorantes y pigmentos orgánicos sintéticos

Coloreando fibras y textiles

En este capítulo se hace necesario discriminar entre el concepto de colorante y pigmento, derivado de sus aplicaciones en la industria textil y de revestimientos. Un colorante es un compuesto que al aplicarse a un sustrato (generalmente una fibra textil, cuero, papel, plásticos o polímeros, alimentos, etc.) le confiere color más o menos permanente. Los colorantes son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. Por su parte, un pigmento está compuesto por partículas pequeñas de un compuesto coloreado disperso en un medio en el que este es insoluble. Los pigmentos no se adhieren a los sustratos en la misma forma que los colorantes, por lo cual se acostumbra dispersarlo en un medio (v.gr. polímero), que sí tiene fuerte interacción con el sustrato al que se desea colorear. Las principales cualidades que los compradores de colorantes buscan son color, resistencia a la luz, y adherencia al sustrato para que el color no se pierda por desgaste o por lavado. También es importante el nivelado del colorante, es decir, la uniformidad del color por área de superficie cubierta; adicionalmente se persigue facilidades de aplicación y compatibilidad con otros colorantes.

Buena parte de los colorantes y pigmentos sintéticos utilizados por la industria textil, de alimentos, de plásticos, son compuestos orgánicos cuya absorción de luz en las regiones del ultravioleta y visible se debe a transiciones electrónicas en los niveles σ ó π que forman los enlaces covalentes o en los orbitales de no enlace, denominados “n”. Los electrones que absorben un fotón de luz de longitud de onda adecuada

ubicados en estos enlaces serán promovidos a los respectivos niveles anti-ligandos σ^* ó π^* . Los electrones de los orbitales σ tienen menos energía que los electrones en niveles π que a su vez se encuentran en niveles inferiores que los correspondientes en los orbitales n . Las llamadas “reglas de selección” gobiernan las transiciones electrónicas (las permiten o las prohíben). Estas reglas de selección toman en cuenta la simetría de los orbitales de partida y de llegada y la multiplicidad de espín. Las transiciones permitidas son del tipo: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$. También se permiten sólo transiciones a niveles superiores en donde los espines de los electrones sin aparear permanecen opuestos uno al otro, como normalmente se encuentran en el estado fundamental (las transiciones $\text{singlete} \rightarrow \text{singlete}$ están permitidas, mientras que por ejemplo las transiciones $\text{triplete} \rightarrow \text{singlete}$ están prohibidas); en general esto significa que las transiciones permitidas son aquellas en las cuales la multiplicidad de espín no cambia. Las bandas de absorción en los colorantes se deben a transiciones $\text{singlete} \rightarrow \text{singlete}$. Las características estructurales que dan origen al color son grupos tales como: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ y anillos aromáticos. Los grupos azo y nitroso confieren color; los otros solo lo hacen en ciertas circunstancias. Todos los grupos cuentan con numerosos electrones π y/o n . Esta clase de compuestos se denomina cromóforos (Ver Tabla 5.1). El color que los cromóforos confieren está relacionado con el medio en que se encuentran y con el hecho de que un grupo que es parte de un sistema conjugado complejo puede sufrir una transición de mucha menor energía que otro aislado.

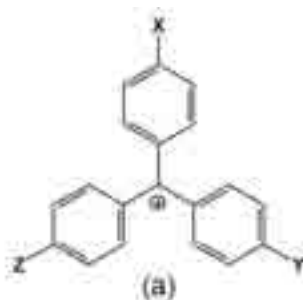
Además de los cromóforos, las moléculas de colorantes tienen otros grupos que cambian el color y la intensidad de absorción de los cromóforos cercanos a ellos, aunque por sí mismos no confieren color. Esta clase de grupos son denominados auxocromos, entre los que encontramos los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) o amino ($-\text{NH}_2$) o los átomos de halógeno ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$) que poseen electrones no compartidos que intensifican la absorción electrónica y cambian la longitud de onda.

El requerimiento de una banda de absorción intensa en la región visible, por parte de un colorante es muy específico y el número de sistemas cromofóricos de importancia comercial es relativamente pequeño, aunque el número de colorantes por separado es muy grande. Los sistemas cromofóricos, aromáticos cíclicos y policíclicos, azoicos y antraquinónicos con mayor importancia a nivel industrial se muestran en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

TABLA 5.1. TRANSICIONES TÍPICAS DE GRUPOS CROMÓFOROS ORGÁNICOS COMUNES.

Sustancia/Cromóforo	Tipo de Transición	Longitud de onda de absorción (λ , nm)	Energía (kJ mol ⁻¹)	Coefficiente de extinción ($\epsilon_{\text{máx}}$) ^a
Etilénico (Etileno, CH ₂ =CH ₂)	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	727	15.000
Bencenoide (Benceno, C ₆ H ₆)	$\pi \rightarrow \pi^*$	256	469	275
Aldehído (Formaldehído, H ₂ C=O)	$n \rightarrow \pi^*$	304	395	3.000
Cetónico (Acetona, (CH ₃) ₂ C=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	188	636	900
Acido Carboxílico (Acido acético, CH ₃ COOH)	$n \rightarrow \pi^*$	204	586	60
Nitrilo (Acetonitrilo, CH ₃ C≡N)	$\pi \rightarrow \pi^*$	<160	748	-
Azo (Azometano H ₃ C-N=N-CH ₃)	$n \rightarrow \pi^*$	347	345	4,5
Nitroso (Nitroisobutano, H ₃ C(CH ₂) ₃ -N=O)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	300 665	399 180	100 20
Nitro (Nitrometano, H ₃ C-NO ₂)	$n \rightarrow \pi^*$	271	441	18,6
Nitrito (Nitrito de amilo, H ₃ C(CH ₂) ₄ -O-N=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	218,5 346,5	547 345	1.120

^aEl coeficiente de extinción $\epsilon_{\text{máx}}$ se relaciona con la intensidad de absorción. Un colorante efectivo exige un coeficiente de extinción alto para la banda de absorción adecuada.



Sustituyentes al catión trifenilo			
X	Y	Z	Color
H	H	H	Anaranjado
H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	Verde
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	Violeta

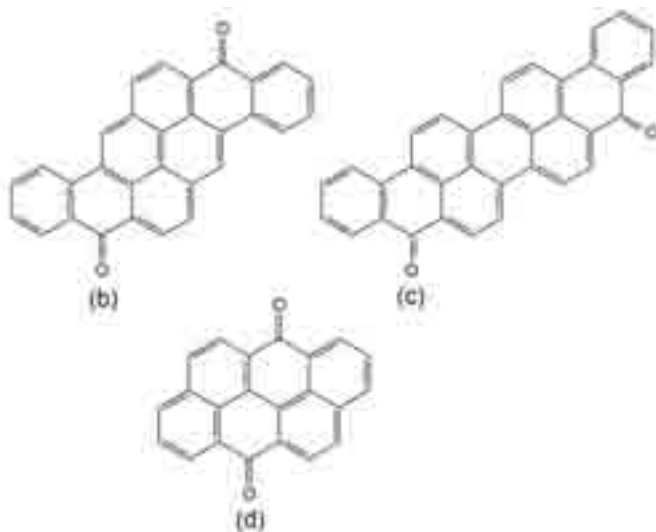


Figura 5.1 Sistemas cromofóricos representativos de pigmentos aromáticos con importancia a nivel industrial; **(a)** Cation trifenilo y sus colores alcanzados con el número de sustituyentes. Aromáticos policíclicos: **(b)** Pirantrona (color dorado). **(c)** Dibenzantrona (color verde azulado). **(d)** Antrantona (color anaranjado).

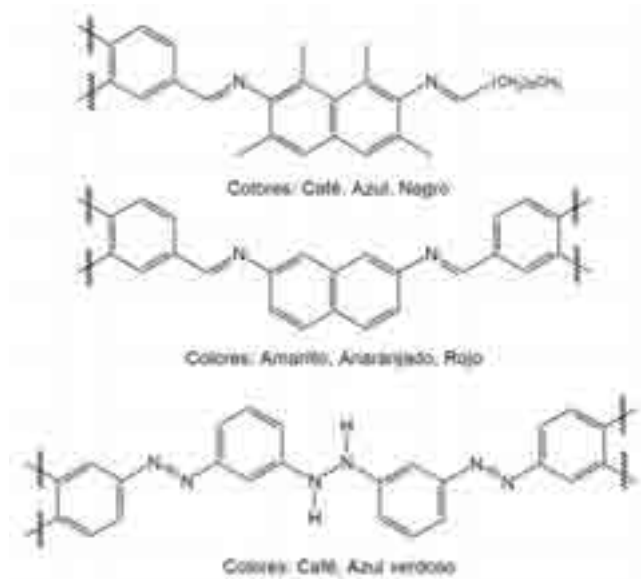


Figura 5.2 Sistemas cromofóricos azoicos y diazoicos con importancia industrial.



Figura 5.3 Sistemas cromofóricos antraquinónicos con importancia industrial.

Se desprende de las figuras anteriores que los enlaces puente de hidrógeno y los grupos sustituyentes modifican la estructura electrónica y por tanto la banda de absorción, especialmente en el caso de los colorantes antraquinónicos. Adicionalmente, la planaridad de los anillos aromáticos que conforman la estructura del colorante influye en la deslocalización de los electrones y el desarrollo de un color intenso como lo observado en los colorantes azoicos. Además de los cromóforos y los auxocromos, las moléculas de colorantes pueden tener otros grupos que cumplen con propósitos específicos de diseño. Los grupos sulfonato $-\text{SO}_3\text{Na}$ confieren solubilidad en agua, especialmente en aquellos colorantes cuya estructura comprende polianillos aromáti-

cos hidrofóbicos y facilitan su aplicación. Los grupos sulfonados y otros grupos ácido-base permiten jugar con el color a través de cambios en el pH (concentración de iones H^+ en solución, $pH = -\text{Log}[H^+]$).

5.1 El índice de colores

La designación de los colorantes de acuerdo con sus nombres químicos (IUPAC) no es práctica debido a la complejidad de la estructura de la mayoría de estos compuestos. No solamente serían nombres demasiado largos y complejos, sino que no proveerían al usuario de información útil. Por esta razón, la nomenclatura de colorantes se fundamenta en un Índice de Colores (The Colours Index, C.I.) que edita la U.K. Society of Dyers and Colorist y la American Association of Textile Chemists and Colorists. Este índice confiere un nombre genérico como Verde básico 4, que indica que se trata de un colorante verde básico utilizado en fibras acrílicas, papel y/o lana. El índice también proporciona información técnica acerca de la aplicación, firmeza y otros datos importantes inherentes al colorante; adicionalmente proporciona el nombre comercial y el nombre de acuerdo con la estructura química e indica posibles métodos de preparación.

5.2 Firmeza de los colorantes

La firmeza o resistencia a la luz es un requisito importantísimo que deben cumplir los colorantes que se utilizan, por ejemplo, en cortinas, alfombras y ropa de vestir. Los colorantes de trifenilmetano (Figura 5.1a) tienen poca firmeza debido a que experimentan una reducción fotoquímica. Los colorantes azoicos, una clase grande e importante, también son susceptibles a la fotodescomposición debido a una ruptura del enlace $-N=N-$. En este último caso la fotodescomposición se puede remediar estabilizando el enlace “azo” a través de la incorporación en su estructura de: 1) Grupos sustituyentes atractores de electrones, en posición orto al grupo azoico y 2) Grupos voluminosos que protejan al grupo azoico y puedan formar complejos metálicos. Por ejemplo, un compuesto o,o-dihidroxiazo formará rápidamente complejos con cromo produciendo una estructura estable:

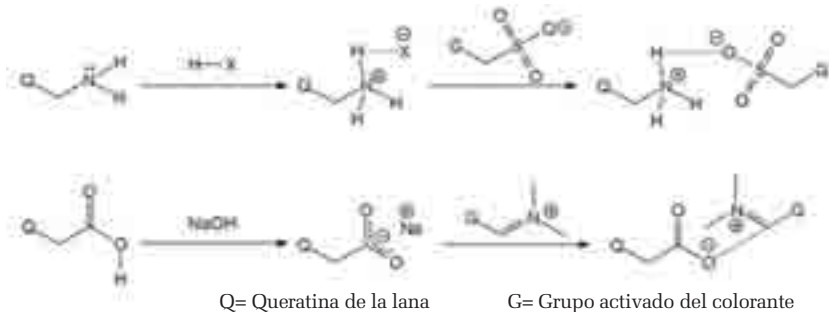


Los colorantes pueden unirse a los sustratos mediante cinco mecanismos: 1) Formación de una solución sólida; 2) Formación de un enlace electrovalente; 3) Formación de un enlace covalente; 4) Formación de un enlace de hidrógeno y 5) Insolubilización.

El mecanismo seguido depende de la estructura del sustrato y de su carácter hidrofóbico o hidrofílico. Esto nos indica que existe una gran especificidad en la aplicación de colorantes en la industria.

5.3 Colorantes ácido-base

Los colorantes ácido-base se utilizan preferiblemente en sustratos tipo lana. La lana, constituida por queratina, compuesto que forma cadenas largas de proteína a partir de unidades de α -aminoácidos, tiene grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ disponibles para formar enlaces electrovalentes o de tipo iónico con moléculas de colorantes ácidos o básicos. Este tipo de colorante se denomina ácido-base y se aplica controlando el pH de la solución. En un colorante ácido el proceso se puede representar como:



Por lo general, los colorantes ácidos son sales sódicas de los ácidos sulfónicos, por lo demás, ácidos mucho más fuertes que los carboxílicos y que se obtienen por sulfonación. Por su parte, los colorantes básicos son por lo regular aminas cuaternarias, que forman cationes estables. En la Figura 5.4 se pueden observar algunos ejemplos de estos colorantes. El teñido a través de colorantes ácido-base esencialmente es un proceso reversible de intercambio de iones.

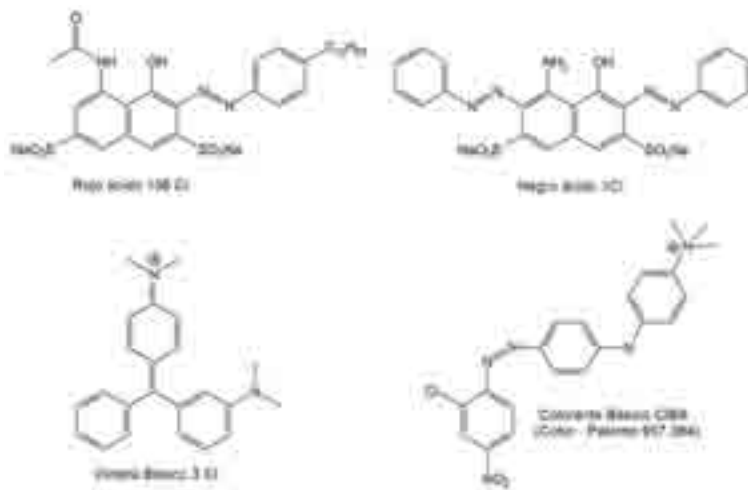


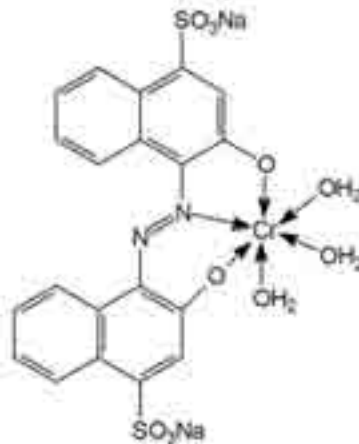
Figura 5.4 Colorantes ácido-base más representativos.

5.4 Colorantes mordentes

En la industria textil se suele utilizar como colorantes mordentes a los complejos azoicos de metales de transición (Cr y Co), con la finalidad de remediar problemas de firmeza en húmedo que presentan algunas categorías de colorantes, tales como los colorantes ácido base. La utilización de colorantes mordentes se lleva a cabo especialmente en aquellos casos en los cuales la brillantez no es un problema. En estos casos la fibra a teñir es tratada con un colorante cuya estructura tiene sitios de coordinación (mordida, de allí el término teñido con mordente) para los iones cromo y cobalto. En el siguiente esquema podemos observar como funcionan los colorantes tipo mordente:



Uno de los ejemplos más representativos de los colorantes mordentes es el Negro mordente 11, C.I. 14645 ó negro de eriocromo T. La preparación del complejo de cromo(III) in situ perjudica las fibras textiles, por lo cual se han desarrollado colorantes básicos premetalizados que pueden aplicarse a partir de una solución neutra. Un ejemplo es el derivado del Negro mordente 11, colorante azul ácido 158, C.I. 14880:



5.5 Colorantes directos

Las fibras celulósicas como el algodón, el lino, o el rayón, no tienen grupos ácido-base en su estructura, como en el caso de la queratina de la lana, y por tanto carecen de grupos que sean capaces de formar enlaces covalentes o iónicos. No obstante, tienen un gran número de grupos hidroxilo y pueden teñirse con moléculas que forman enlaces de hidrógeno con éstos. Este tipo de colorantes con capacidad de formar

enlaces de hidrógeno se denominan colorantes directos y se aplican de una solución neutra y caliente, a la cual se ha añadido un electrolito.

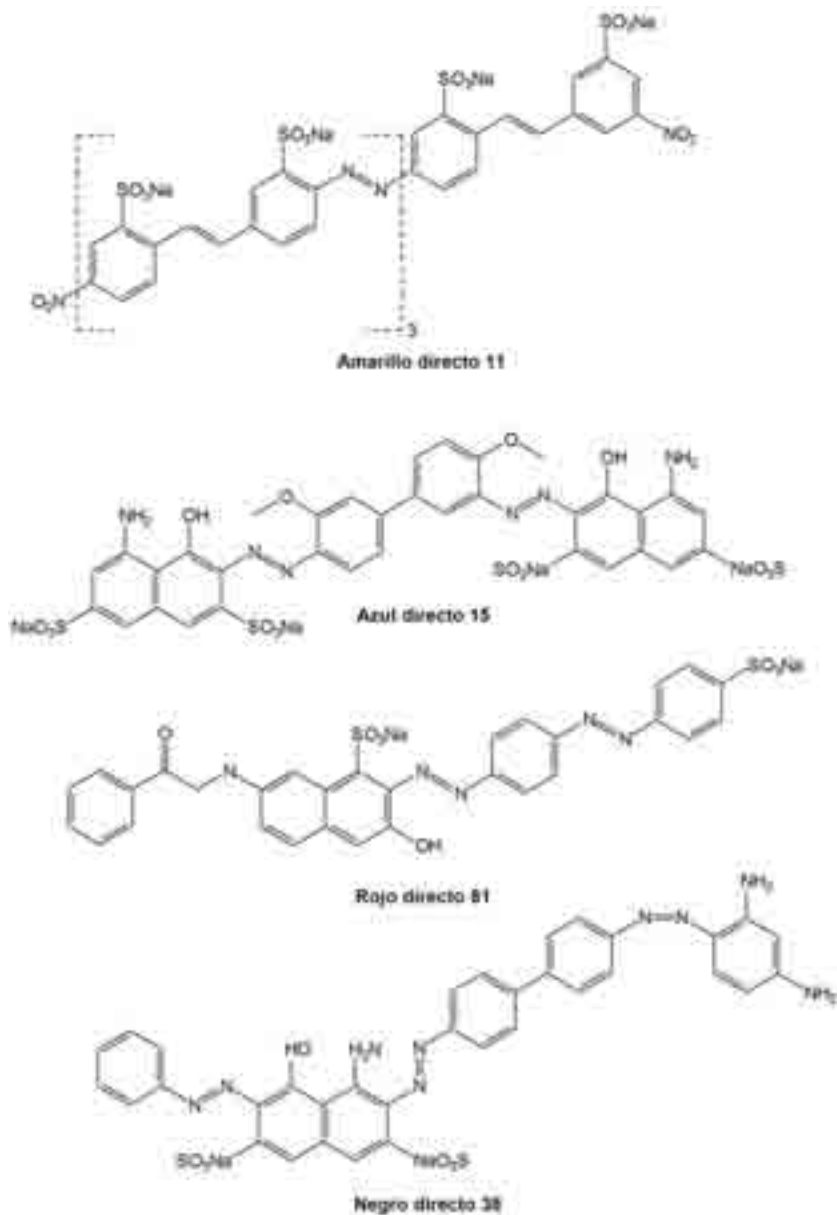
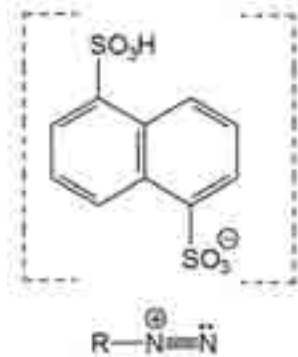


Figura 5.5. Colorantes directos estilbencénicos y poliazocicos.

Además de conferir el color adecuado, los colorantes deben cumplir con otros requerimientos tales como: tener una estructura con una cadena carbonada lineal y plana, con capacidad de formación de enlaces de hidrógeno en los sitios correctos para interactuar con los grupos hidroxilos del polímero de celulosa. Debido a que un solo enlace de hidrógeno no es suficiente para retener la molécula de colorante, es importante que en su estructura exista más de un sitio activo con esa capacidad. Para que el colorante se deposite sobre el sustrato, debe tener una solubilidad mínima en agua, suficiente para que pueda ser aplicado en solución acuosa. La mayoría de los colorantes directos son compuestos poliazoicos o compuestos de estilbenceno que tienen enlaces tipo úrea. El más importante de estos colorantes directos es el Amarillo directo 11, C.I. 40000. En la Figura 5.5 podemos apreciar algunos de estos colorantes directos más representativos.

5.6 Colorantes azoicos

Un sistema alternativo, donde puede aprovecharse el potencial de enlaces de hidrógeno total de una molécula de colorante, es el teñido en rama, en el cual se genera un colorante in situ sobre la tela. Las arilamidas del ácido 2-hidroxi-3-naftoico son sustancias del algodón que se absorben fuertemente. Un colorante típico de este tipo se aplica en solución alcalina y se trata con una solución de diazonio, preparada a partir de una amina que no posee grupos hidrofílicos en su estructura. Los dos componentes condensan formando un compuesto azoico insoluble unido a la fibra por enlaces de hidrógeno. Los colorantes azoicos son más firmes, pero su aplicación es más complicada y los técnicos desearían evitar el procedimiento de diazonar, procedimiento que se hace necesario dado que la mayoría de las sales de diazonio son inestables. El problema se ha resuelto a través del desarrollo de sales de diazonio más estables como el tetraclorozincato, $[\text{RN}_2^+]_2[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ o los nafta-1-5-disulfonatos.



5.7 Colorantes de tina

Los colorantes de tina son parecidos a los colorantes azoicos en su forma de acción y también se utilizan principalmente para el teñido de algodón. La mayoría de los colorantes de tina tienen como base estructural la antraquinona y dependen de la facilidad con que los derivados insolubles de la antraquinona se reducen a las formas solubles, denominadas “leuco” por acción del hidrosulfito de sodio en condiciones alcalinas. El sustrato a teñir se sumerge en una solución del leuco, que al exponerse al aire se reduce a antraquinona insoluble. A causa de la insolubilidad, y a que se forma en los intersticios de la fibra o sustrato, los colorantes de tina son estables al lavado y a la luz. No obstante, tienden a producir colores opacos. En la Figura 5.6 se observa la estructura de algunos colorantes de tina.

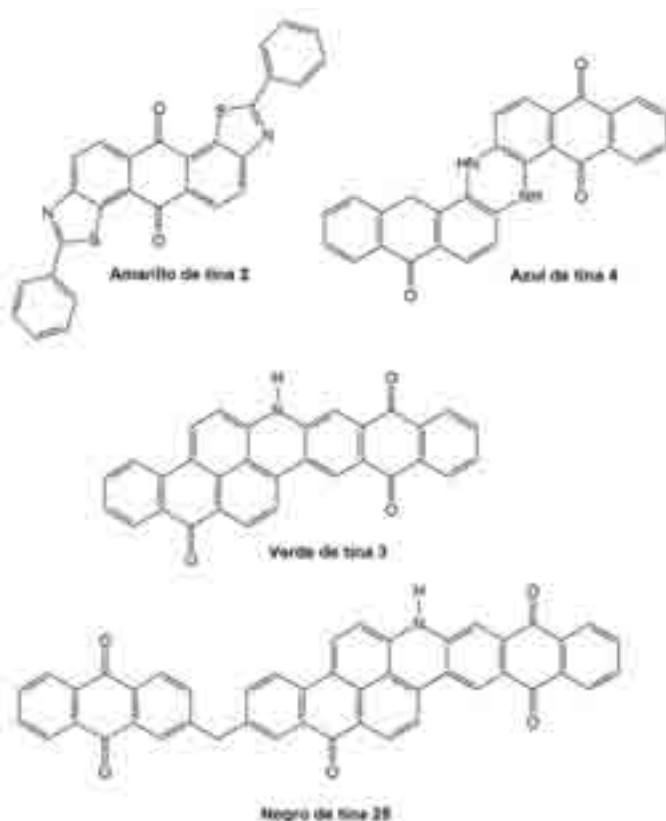


Figura 5.6 Colorantes de tina representativos.

5.8 Colorantes al azufre

Los colorantes al azufre se han utilizado para teñir algodón durante más de un siglo. Este tipo de colorante es similar a los colorantes de tina, debido a que son insolubles en agua y tienen que ser primero reducidos a una forma soluble. El agente reductor es sulfuro de sodio (Na_2S) que se aplica a la fibra y el colorante se regenera por contacto con el aire. El miembro más importante de esta familia de colorantes es el Negro al azufre 1 (C.I. 53185), el Negro al azufre T, que se obtiene por calentamiento del 2,4-dinitrofenol en presencia de polisulfuro de sodio acuoso. Se hace pasar aire a través del colorante para oxidar cualquier forma reducida a la forma insoluble. Los anillos aromáticos se enlazan por puentes de disulfuro o disulfóxido, los cuales durante su uso se rompen formando grupos $-\text{SNa}$ unidos a los anillos aromáticos. Estas últimas moléculas, más pequeñas, son solubles en agua y la oxidación con el aire regenera el material insoluble original.

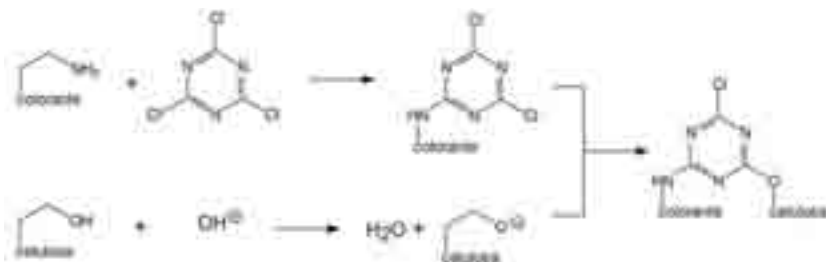
5.9 Colorantes reactivos para fibras

Una de las mejores soluciones al teñido de algodón y otras fibras celulósicas son los colorantes reactivos para fibras. Este tipo de colorante se une a las fibras de celulosa mediante enlaces covalentes, lo que le confiere una alta firmeza al lavado.

Los primeros colorantes de esta naturaleza (introducidos por la empresa ICI) se basan en la triclorotriazina simétrica, reactivo que se hace reaccionar con un colorante en particular. No existe ninguna restricción en cuanto al tipo de colorante, excepto que tenga un grupo amino o un grupo hidroxilo.

Los colorantes reactivos a fibras más comunes son los azoicos, antraquinónicos y ftalocianinas. El colorante reacciona produciendo una triazina sustituida, que después se aplica a la fibra en solución débilmente alcalina.

Si el colorante tiene una afinidad sustancial por la celulosa, reacciona con los grupos hidroxilos bastante ionizados de la celulosa, formando una molécula de colorante, unida a la fibra por un puente de triazina según el esquema:



A causa de la formación del enlace covalente, son innecesarias propiedades moleculares tales como un elevado peso molecular o varios grupos azoico y, en consecuencia, pueden usarse cromóforos simples y para colores muy brillantes. Existen otros colorantes reactivos para fibras basados en el tricloropirimidilamino, las vinilsulfonas, los derivados de dicloroquinoxalina-6-carbonilamino, dicloropiridazonas, los derivados de 2-sulfatoetilsulfonilamina y ciertos derivados del ácido acrílico.

5.10 Colorantes dispersos

La mayoría de las fibras sintéticas como el nylon, poliéster y las fibras de triacetato de celulosa, son hidrofóbicas y requieren de un tratamiento con colorantes específicos, denominados colorantes dispersos. Los colorantes dispersos son hidrofóbicos o ligeramente solubles y se aplican en forma de dispersión coloidal acuosa caliente estabilizada por un detergente aniónico o no iónico. El colorante se transfiere de la dispersión y forma una solución sólida dentro de la fibra, donde se retiene por medio de fuerzas de Van der Waals. Su insolubilidad asegura su resistencia al lavado. Lo mismo que con los removedores de pintura, la penetración del polímero requiere de una molécula pequeña, por lo cual los colorantes dispersos se basan en moléculas pequeñas, con frecuencia compuestos monoazoicos simples, insolubles en agua como el Rojo disperso 1 (C.I. 11110). Los colorantes dispersos producen un color muy nivelado con el nylon, pero no es demasiado intenso ni resistente al lavado y con frecuencia se emplean complementados con colorantes ácidos que se unen a los grupos amino de la cadena de poliamida. Precisamente la naturaleza hidrofóbica del triacetato de celulosa y de las fibras de poliéster, obliga a utilizar los colorantes dispersos, los

cuales requieren de condiciones severas de temperatura y presión durante su aplicación. Para evitar estas condiciones severas se utiliza con frecuencia un agente portador como el alcohol bencílico, $C_6H_5CH_2OH$ y el *o*-hidroxidifenilo, $o-C_6H_5(C_6H_4)OH$. Esta clase de compuestos son capaces de propiciar un ensanchamiento de los espacios interfibras, lo cual favorece el acceso de las moléculas de colorante; de igual modo el agente portador proporciona una fase de transferencia compatible tanto con la solución como con las fibras.

En la Figura 5.7 se puede observar la estructura de algunos colorantes dispersos representativos.

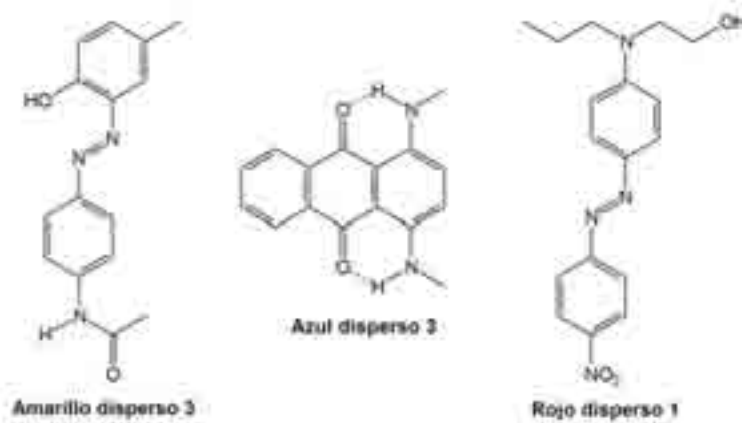
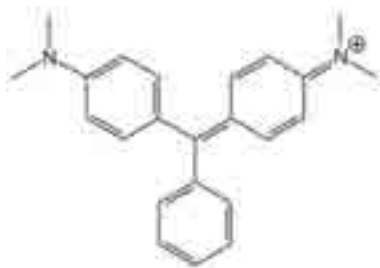


Figura 5.7 Colorantes dispersos para fibras hidrofóbicas: amarillo disperso 3, C.I. 11855; azul disperso 3, C.I. 61505 y rojo disperso 1, C.I. 11110.

Las fibras de poliacrilonitrilo no aceptan con facilidad moléculas de colorante, por lo que es normal incluir en el proceso de polimerización una pequeña cantidad (<5 %) de un monómero que posea una alta afinidad por un colorante determinado; la vinilpiridina fue uno de los primeros monómeros en ser utilizado con este fin. Otros monómeros aditivos como el ácido vinilbencensulfónico, $CH_2=CH-C_6H_5-SO_3H$, el ácido itacónico, ácido isobuten-1-sulfónico y sulfoalquil-acrilamida, también son empleados y proporcionan sitios ácidos donde se puede fijar un colorante básico. Otro procedimiento consiste en la hidrólisis parcial de los grupos $-CN$ del poliacrilonitrilo, lo que proporciona sitios ácidos. Cualquiera que sea el método utilizado, los colorantes básicos son el principal grupo de colorantes que se aplican a las fibras

acrílicas. Un ejemplo de uno de estos colorantes básicos muy utilizado es el Verde de malaquita que se observa a continuación:



5.11 Pigmentos orgánicos

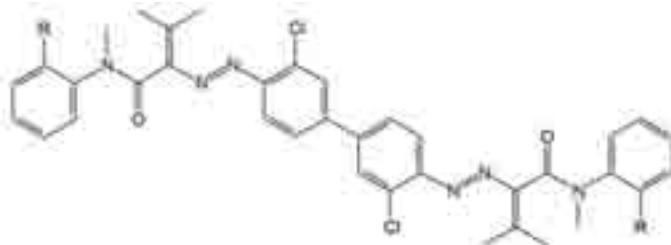
Previamente hemos señalado que a nivel de la industria manufacturera del textil es necesario distinguir entre colorante y pigmento, y hemos dicho que un colorante se define como una especie molecular que interacciona con el sustrato (fibra textil, cuero, papel, etc.) a través de interacciones moleculares fuertes (v.gr. enlaces: covalentes, puentes de hidrógeno), mientras que las moléculas insolubles de colorantes se dispersan sobre el sustrato e interaccionan débilmente (v.gr. fuerzas de Van der Waals). A diferencia de los colorantes, los pigmentos se utilizan con vehículos adherentes. A continuación presentaremos algunos de los pigmentos agrupados en función del color.

Pigmentos amarillos

Los pigmentos amarillos se clasifican en dos grupos: los amarillos de acetoacetarilida y los amarillos de bencidina. Los amarillos de acetoacetarilida se forman por diazoación de nitroanilina, que condensa con una molécula de acetoacetarilamida. El miembro más importante de la clase es el pigmento Amarillo 74:



Los amarillos de bencidina se producen por diazoación de la 3,3'-dicloro-bencidina, al condensar con acetoacetanilida, formando el pigmento Amarillo 12, con acetoacet-o-toluidina, el Amarillo 14 y acetoacet-o-anisidida el Amarillo 17:



Pigmento amarillo 12 (R = -H), 14 (R = -CH₃), 17 (R = -OCH₃)

Los amarillos de acetoacetarilamida tienden a ser más verdesos que los del grupo bencidina y tienen mejor resistencia a la luz, pero el color es más débil, así como su estabilidad al calor y a los solventes. A pesar de que la bencidina misma está prohibida en EE.UU., la 3-3'-diclorobencidina es una “sustancia controlada” y su fabricación se permite en la actualidad, aunque bajo estrictas normas de higiene y seguridad.

Pigmentos azules

Una gran parte de los pigmentos azules basan su estructura en la ftalocianina de cobre. La ftalocianina se sintetiza a partir de la reacción del anhídrido ftálico con urea y una sal de cobre (v.gr. acetato o nitrato de cobre) en nitro- o triclorobenceno y en presencia de molibdato de amonio. Otro proceso de importancia comercial se inicia con o-ftalonnitrilo, que se calienta en presencia de cloruro cuproso, generando el compuesto que se observa en la Figura 5.8:

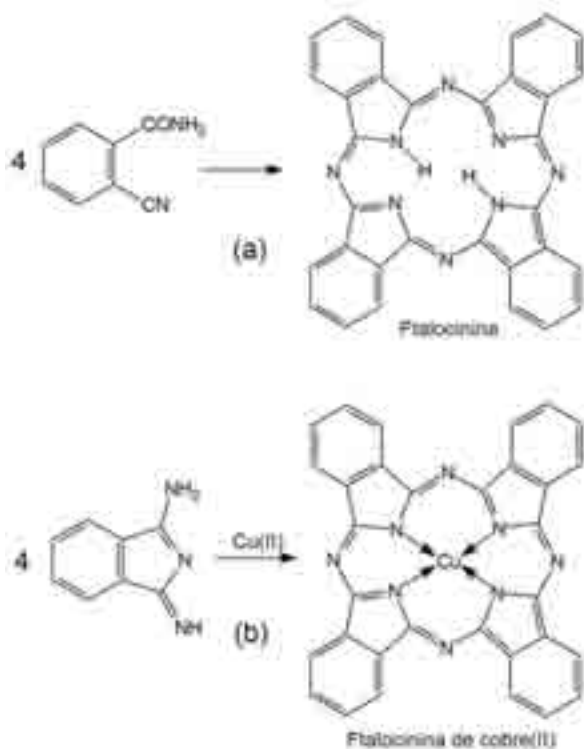


Figura 5.8 (a) Síntesis de la ftalocianina a partir del 2-cianobenzamida. (b) Síntesis de la ftalocianina de cobre(II) a partir de 1-amino-3-iminoisoindolina y la correspondiente sal de cobre(II).

La ftalocianina de cobre existe en dos formas cristalinas, una forma α -, que es el “pigmento azul” y una forma β -, que es el pigmento verdoso (denominado verde de ftalocianina, utilizado como pigmento de pinturas arquitectónicas). El pigmento a base de la forma α pierde su color con el tiempo; este defecto se corrigió incorporando al pigmento pequeñas cantidades de cloro, lo que se produce automáticamente si los materiales de partida en el proceso de síntesis son el ftalonitrilo y el cloruro cuproso. La introducción de las ftalocianinas en la década de 1930 como pigmento azul, introdujo nuevas formas de firmeza a la luz, brillantez y fuerza de color que no fueron igualadas sino recientemente. El desarrollo de pigmentos a base de ftalocianina ha sido exitoso, se

han introducido, por ejemplo, grupos sulfonato produciendo el Azul 15 (azul turquesa).

Pigmentos rojos

La mayoría de los pigmentos rojos son compuestos monoazoicos simples en donde una anilina sustituida se diazona y condensa con 2-naftol o con uno de sus derivados. El pigmento Rojo 3 se obtiene de o-nitro-p-toluidina y 2-naftol, es un pigmento de bajo costo y se utiliza en pinturas, tintas de impresión y papel tapiz. Los pigmentos Rojos, 48, 49, 52, y 57 se basan en las sales sódicas solubles de colorantes aniónicos, que se tratan con sales de bario, calcio o manganeso y se precipita el pigmento insoluble. Para obtener la variedad de rojos, el compuesto diazo, una anilina sustituida o naftilamina, se diazona y condensa con 2-naftol o un derivado. En la Figura 5.9 podemos apreciar la estructura de algunos de estos colorantes.

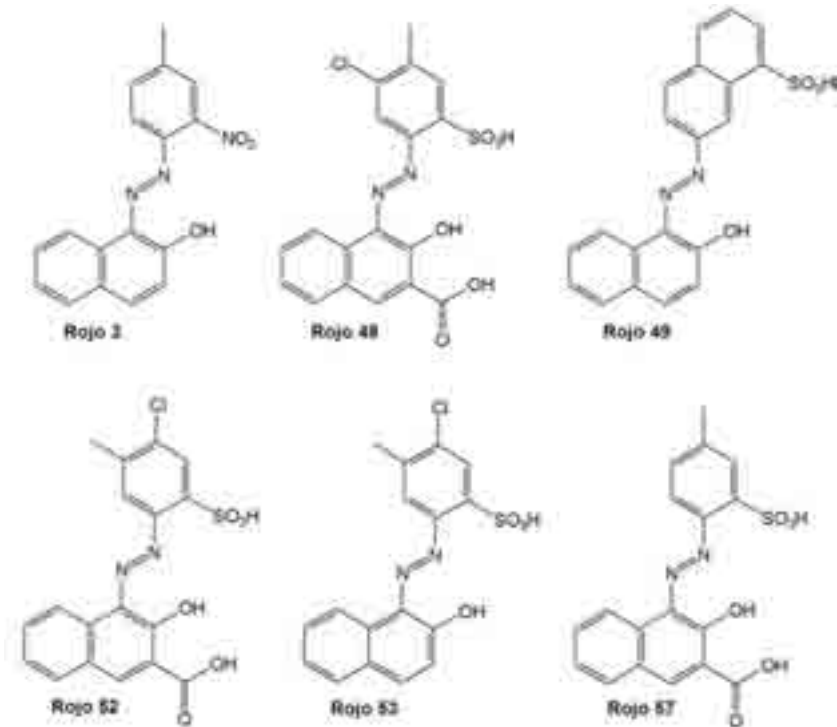


Figura 5.9 Pigmentos Rojos 3, 48, 49, 52, 53, y 57.

Pigmentos verdes

El más conocido de los pigmentos verdes es el pigmento Verde 7. Este pigmento se obtiene por cloración directa de ftalocianina de cobre o por cloración de anhídrido ftálico, que sirve como material de partida para obtener anhídrido tetracloroftálico. El producto comercial es una mezcla de derivados policlorados con un promedio de 14 a 15 átomos de cloro por molécula y comparten las propiedades favorables de la ftalocianina de cobre.



Los pigmentos aparecen naturalmente en los alimentos haciéndolos atractivos, suculentos o todo lo contrario. La industria, consciente de ello se vale, para bien o para mal del consumidor, de colorantes que cambian el aspecto de los alimentos.

Colorantes para alimentos

Los colorantes se agregan a los alimentos principalmente por razones estéticas, y se ha establecido que la aceptación de un alimento está relacionada con su aspecto, pues el primer contacto del consumidor tiene lugar a través del sentido de la vista y ello determinará en buena medida si el alimento es aceptado o rechazado. De hecho, el gran público desea encontrar siempre el mismo color en los alimentos, de otro modo crece la desconfianza hacia la calidad del mismo. En consecuencia, es alta la importancia que la industria que manufactura alimentos le da a los colorantes, y en el mercado existen diversos agentes químicos que cumplen esta función.

Fundamentalmente, encontramos dos grandes grupos de colorantes para alimentos: colorantes de origen natural y colorantes sintéticos. Entre los primeros encontramos varios de los mencionados en el capítulo 4, que incluye los carotenoides, la clorofila, las antocianinas, los taninos y flavonoides, pero debemos incluir aquí a la betalaína y el ácido carmínico.

6.1 Betalaínas

Con el término betalaínas se ha querido agrupar a una familia de aproximadamente 70 pigmentos hidrosolubles, fundamentalmente derivados de la 1,7-diazoheptametina. Se han dividido en dos grandes clases: los rojos o betacianinas y los amarillos o betaxantinas. Estos pig-

mentos se pueden aislar de algunas pocas plantas y flores, entre las cuales destacan la remolacha o betabel (*Beta vulgaris*) y la tuna roja, junto a otras ocho familias del orden *Centrospermae*.

Las betalaínas más tradicionalmente estudiadas son las extraídas de la remolacha. Su betacianina principal recibe el nombre de betanidina y representa hasta un 95% del total de sus pigmentos. Su estructura la podemos apreciar en la Figura 6.1. Por su parte, la principal betaxantina se conoce como vulgarixantina I.

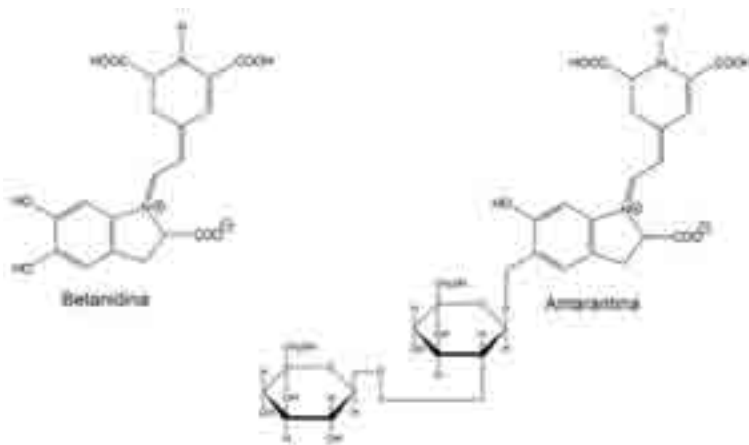


Figura 6.1 Betanidina (pigmento rojo de la remolacha) y amarantina (pigmento rojo carmesí del amaranto).

Del amaranto (planta originaria de la India, *Amaranthus tricolor*), es aislada una betacianina cuya estructura es similar a la aislada de la remolacha, pero que difiere en un sustituyente al anillo indólico por un grupo disacárido. Este pigmento se ha utilizado en varios países para colorear diversos alimentos con la tonalidad rojo carmesí.

La betanidina puede perder su coloración rojiza por medio de transformaciones que pueden derivarse de diversas causas tales como: el pH, las altas temperaturas, el oxígeno, la luz y finalmente la hidrólisis. Generalmente su estabilidad térmica depende de la acidez y del oxígeno disuelto en el medio. El rango de pH óptimo se ubica entre 4 y 6, rango en el cual resiste tratamientos térmicos.

A causa de las restricciones legales impuestas a los colorantes rojos artificiales, se ha sugerido utilizar intensivamente a las betalaínas como sus sustitutos. Sin embargo, los problemas de estabilidad que presentan,

restringen su uso a productos tales como: postres en general, gelatinas y bebidas, productos en los cuales el pigmento se conserva más fácilmente. De igual manera, se ha sugerido utilizar a las betalaínas como aditivos en los productos cárnicos embutidos, fundamentalmente a causa de los problemas que los nitritos y nitratos tienen, asociados a la posible producción de las nitrosaminas, compuestos reconocidos como cancerígenos. Se ha propuesto que una mezcla de betalaínas y sorbato de potasio (sal potásica del ácido 2,4-hexanodioico: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOK}$) podrían sustituirlos. Ya en varios embutidos a base de carne de pollo se ha encontrado que el color producido por las betalaínas es más estable que los producidos por los nitritos y se conserva el sabor.

6.2 Carmín. Ácido carmínico

Desde hace algunas décadas ha adquirido importancia comercial el “carmín” como un pigmento rojo alternativo a los colorantes rojos sintéticos. El carmín se extrae de unos insectos conocidos con el nombre genérico de “cochinillas” o “grana” (*Coccus cacti* ó *Dactylopius coccus* y *D. indicus*), insecto hemíptero originario de México. De hecho, la palabra cochinilla proviene del latín *ceccinos*, que se traduce como escarlata o grana.

El carmín, un producto compuesto por los cuerpos secos de las hembras adultas de las cochinillas, está constituido por aproximadamente un 10% de **ácido carmínico** (cuya estructura se puede apreciar en la Figura 6.2), un 40% de proteínas, un 12% de lípidos y un 2% de cenizas y diversos polímeros estructurales queratinosos propios del insecto. Industrialmente hablando, se requiere alrededor de 130.000 insectos para obtener un kilogramo de carmín. A partir de los cuerpos triturados de las cochinillas se obtiene una masa de color rojo intenso, que sirve de punto de partida para diversos derivados comerciales a base de ácido carmínico: a) Un extracto acuoso-alcohólico, con una concentración de 1,8% de ácido carmínico; b) Propiamente el carmín, que es una laca de aluminico-cálcica que contiene más de un 50% del ácido carmínico y c) El ácido carmínico en su forma más pura. Generalmente, la industria de alimentos utiliza los dos primeros productos, pues obtener ácido carmínico puro es muy costoso.

Es interesante hacer notar que este producto era utilizado por los antiguos pueblos precolombinos mesoamericanos para teñir telas.

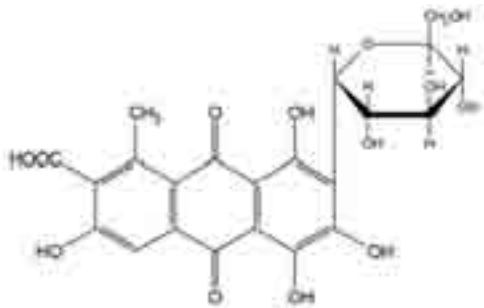


Figura 6.2 Estructura del ácido carmínico.

6.3 Otros colorantes de origen natural

Haciendo grandes esfuerzos por ajustarse a la legislación vigente, la industria de los alimentos está evitando al máximo el uso de colorantes sintéticos y volviendo al uso de colorantes naturales, incluso ancestralmente conocidos. Por esta razón vuelven a emplearse las betalainas, capxantina y el β -caroteno. En la Tabla 6.1 se pueden apreciar algunos de los pigmentos usados como colorantes naturales para alimentos.

Vale la pena mencionar que se están sintetizando varios carotenoides con la finalidad de utilizarlos como colorantes. Este es el caso del propio β -caroteno, el β -apo-8'-carotenal (Figura 6.3a), el éster etílico del ácido β -apo-8'-carotenoico y la cantaxantina (Figura 6.3b), cuyos colores van desde el amarillo hasta el rojo intenso. Estos pigmentos están disponibles en el mercado en forma de suspensión, gel, deshidratados y suelen emplearse en la manufactura de mantequillas, margarina, quesos, helados, bebidas, sopas, postres, entre otros.

TABLA 6.1 ALGUNOS PIGMENTOS NATURALES USADOS COMO COLORANTES PARA ALIMENTOS.

Origen del colorante	Agente activo
Achote, achiote, anoto, bija (<i>Bixa orellana</i>)	Bixia (carotenoide)
Azafrán (<i>Crocus sativus</i>)	Crocetina (carotenoide)
Cúrcuma (<i>Curcuma longa</i>)	Curcumina
Cempasúchil (<i>Tagetes erecta</i>)	Luteína (carotenoide)
Enocianina	Polímeros de antocianinas
Pimiento rojo (<i>Capsicum annum</i>)	Capxantina (carotenoide)
Zanahoria (<i>Daucus carota</i>)	β -caroteno

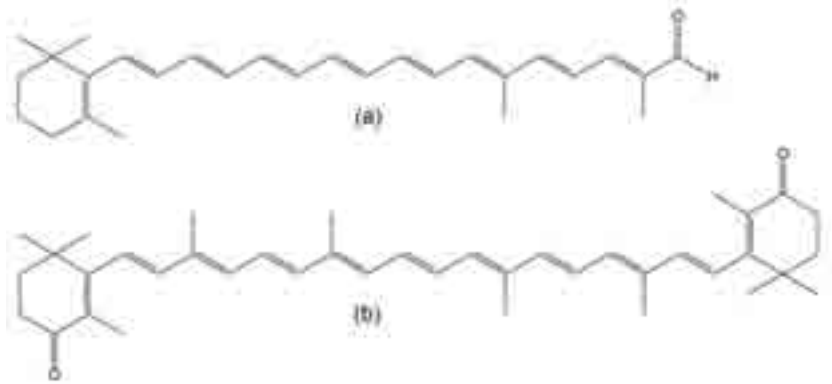


Figura 6.3 Estructuras de (a) β-apo-8'-carotenal y (b) cantaxantina.

6.4 Colorantes sintéticos

En general, los pigmentos orgánicos sintéticos rojos, anaranjados y los amarillos son compuestos monoazoicos, y los café y negros son compuestos diazoicos. Los verdes, azules y violetas son colorantes trienilmetano. Las únicas excepciones a esto son la eritrosina (tetraiodofluoresceína, $C_{20}H_8O_5I_4$), un colorante rojo derivado de la fluoresceína, y el carmín índigo, que es un derivado sulfonado del índigo. En la Figura 6.4 podemos apreciar la estructura de algunos de los colorantes de alimentos más comunes.

La lista de los colorantes permitidos para alimentos ha disminuido a lo largo de los años por alegarse toxicidad en muchos de ellos. Se piensa que mientras que los conservadores, emulsificantes y otros aditivos similares tienen una función útil y necesaria, los colores no son esenciales y deben abandonarse a la menor evidencia de efectos secundarios. Una consecuencia de ello es que hay poca concordancia entre los países sobre lo que se permite o se prohíbe. Todos proscriben los carcinógenos notorios como el Amarillo mantequilla 5 (CI 11020), *p*-dimetilamino-azobenceno, pero de los 14 colorantes para alimentos autorizados en los Estados Unidos en 1960, nueve se prohibieron en el Reino Unido. La Comunidad Económica Europea ha tratado de establecer normas europeas y desde 1977 los británicos han tenido que

aceptar un colorante “dorado” distinto en sus salmones ahumados y uno rosado en sus salchichas. Los colorantes tipo trifenilmetano o la eritrosina parecen excretarse sin cambio, pero el enlace $-N=N-$ en los colorantes *azo* se rompe en el intestino humano. Sin duda, esto explica la conversión del prontosil, el primer medicamento de sulfa a sulfanilamida. Es probable que los fragmentos de esta ruptura tengan efectos tóxicos. Cuando se solubilizan, existen grupos de ácido sulfónico en ambos lados del enlace *azo*, los fragmentos de colorantes se excretan con facilidad y es probable que el colorante no sea muy tóxico. En ausencia de un grupo ácido sulfónico, uno de los fragmentos bien podría ser soluble en lípidos y acumularse en el cuerpo.

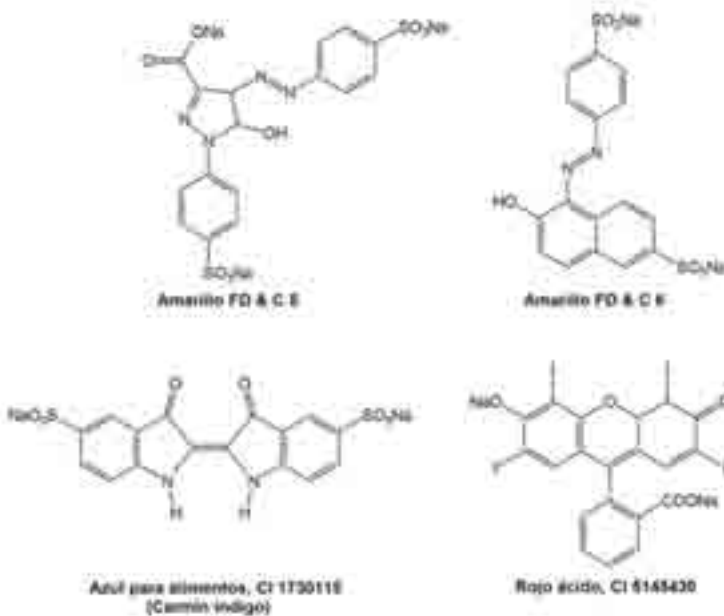


Figura 6.4 Estructura de algunos colorantes de alimentos representativos.



La colorimetría como ciencia estudia las aplicaciones del color como herramienta de investigación científica, sin embargo, tiene otras aplicaciones como la Pirotecnia. La pirotecnia siempre ha acompañado a la humanidad en las grandes celebraciones deportivas, patrias, culturales, religiosas. El hombre quiere darle color a todos los aspectos de su vida.

Colorimetría

La colorimetría es un área que permite la determinación de sustancias dependiendo de su habilidad de absorber luz visible. Es un método que se basa en la comparación del color de una solución de concentración no conocida, contra el color de una solución patrón de concentración conocida. La colorimetría se emplea para designar la medida de la fracción de la luz de una lámpara que pasa a través de un medio líquido o disolución. En la química, la colorimetría es una de las formas más útiles para determinar la concentración de solución de una especie de interés a la que denominamos analito, si éste tiene color.

Los métodos colorimétricos visuales tienen varias desventajas: debe utilizarse siempre un patrón o serie de patrones y además el ojo no es capaz de comparar colores si está presente en la disolución una segunda sustancia coloreada. Finalmente, el ojo no es tan sensible a pequeñas diferencias en la absorbancia como un dispositivo fotoeléctrico; como consecuencia, no pueden ser detectadas diferencias de concentración más pequeñas que alrededor de un 5 % relativo. En este sentido, se han diseñado equipos electrónicos basados en la óptica, generalmente denominados espectrofotómetros, los cuales permiten desarrollar métodos para hacer determinaciones de analitos con altos grados de precisión y exactitud.

En el análisis cualitativo se ha desarrollado un protocolo de pruebas con el fin de identificar la presencia en solución de elementos químicos, especialmente metales de alcalinos, alcalino-térreos y de tran-

sición, generalmente en forma de cationes, este proceso es conocido como “marcha de cationes”. Las pruebas se basan en la inducción de cambios en los analitos cuando se añaden compuestos que pueden reaccionar formando especies coloreadas en solución (iones complejos) o compuestos sólidos (precipitados).

7.1 Colorímetros

El colorímetro es un instrumento que nos permite conocer la concentración desconocida comparando con otra solución de concentración conocida. La luz proviene de una fuente uniforme de iluminación, oculta en la base del aparato, pasa por las ventanas (filtros) de la parte superior de la base, luego por las soluciones a comparar. Al pasar los haces de luz por las soluciones, parte de esta luz es absorbida; esto depende de la concentración y espesor de las soluciones. Los dos haces de luz que pasan por los vástagos se llevan a un eje común mediante un sistema de prismas. Mirando por el ocular se ve un amplio campo circular, el cual proviene de una cubeta que ilumina la mitad del campo y la luz que ha pasado por una segunda cubeta, ilumina la otra mitad del campo. El ojo humano es el detector del comparador de Duboscq, por lo que a una baja concentración y a muy altas concentraciones ocurren interacciones que no permiten hacer la comparación. Los fotómetros son colorímetros más avanzados que permiten realizar la comparación de la intensidad de la luz transmitida por una solución de analito a través de complicados sistemas ópticos acoplados a fotodetectores que convierten esa luz transmitida en una señal eléctrica, que a su vez llega a un computador. El notable desarrollo de la electrónica ha facilitado la creación de instrumentos cada vez más sensibles que nos permiten resolver los problemas de indefinición que ocurrían en los colorímetros ópticos clásicos.

7.2 Espectrofotometría

Como hemos señalado, los objetos pueden ser visualizados por medio de la luz que reflejan; el color de la luz reflejada depende del color de la luz incidente y de la forma como se modifique el color en el

proceso de reflexión, debido a que la mayor parte de los objetos no reflejan uniformemente todo el espectro. De lo anterior se desprende que podemos detenernos a estudiar la naturaleza de la luz que es reflejada por un objeto y definir parámetros como el factor de reflexión. El factor de reflexión, esto es, la fracción de luz incidente que es reflejada o transmitida, es función de la longitud de onda y se dice, de muchos objetos, que presentan reflexión selectiva. Los métodos para medir el factor de reflexión de un objeto, para luz de determinada longitud de onda, constituyen una rama de la ciencia experimental, denominada espectrofotometría y los equipos o instrumentos desarrollados para realizar esta clase de estudios se denominan espectrofotómetros.

El campo de la espectrofotometría es muy amplio, ya no solo se estudia lo que le pasa a un haz de luz cuando incide sobre una superficie, lo que se denomina reflectancia, sino que se estudia la absorción de luz por parte de, en este caso, un analito (= en química analítica denominación que reciben los componentes de una mezcla que se desea analizar) que se desea estudiar. De hecho, la espectroscopia de absorción electrónica ó del UV/Vis, constituye una herramienta muy útil para el estudio de pigmentos y colorantes, pues se puede estudiar y determinar la longitud de onda de absorción del grupo cromofórico que da lugar a la coloración específica. Fundamentalmente, el funcionamiento de un espectrofotómetro de UV/Vis, cuyo esquema lo podemos apreciar en la Figura 7.1, lo podemos resumir de la siguiente manera: la luz procedente de una fuente A es dispersada por un prisma B y la rendija C aísla o filtra un rango muy pequeño de longitudes de onda. El haz procedente de la rendija se divide en D en dos haces de igual intensidad por medio de un sistema óptico tipo espejo sectorizado. El primer haz incide sobre una celda que contiene la muestra y el segundo haz orientado por medio del espejo E, incide sobre una referencia. Un sistema de dos espejos F y G permiten al detector comparar exactamente para la misma longitud de onda las intensidades transmitidas por los dos haces. Este esquema corresponde a un espectrofotómetro denominado de “doble haz”, considerado como uno de los mejores arreglos instrumentales, especialmente en el campo de la espectroscopia del ultravioleta/visible. Con esta clase de equipos, los químicos analíticos son capaces de realizar mediciones conducentes a determinar la presencia de metales de transición, agentes tóxicos y otras clases de analitos de interés significativo, construyendo curvas de calibrado que se basan en la ley de Beer.

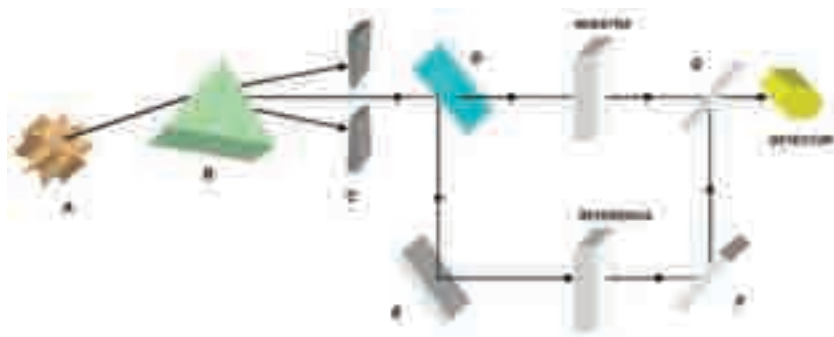


Figura 7.1 Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.

La ley de Beer es un formulismo matemático que nos permite relacionar la intensidad de la luz absorbida con la concentración de la solución, a través de la ecuación $A = \epsilon bc$, donde: A = absorbancia, una medida de la intensidad de la luz incidente (T_0) en la solución con respecto a la intensidad de la luz transmitida (T) luego de atravesar la solución del analito, matemáticamente se expresa como: $\text{Log}_0 \left[\frac{T_0}{T} \right]$. El coeficiente de extinción “ ϵ ” representa una constante de proporcionalidad y permite correlacionar la intensidad de la luz absorbida por el analito con la concentración, parámetro c en la ecuación y la longitud de la cubeta que contiene la solución del analito o paso óptico, parámetro b de la ecuación. Si el paso óptico se expresa en centímetros y la concentración en molaridad el coeficiente de extinción se denomina coeficiente de absorptividad molar.

Para profundizar en las técnicas espectroscópicas recomendamos consultar los libros clásicos de análisis instrumental citados en las referencias bibliográficas, que desarrollan en detalle los métodos y la instrumentación (fuentes de radiación, filtros, sistemas ópticos, detectores) especialmente recomendamos a Hernández y González (2002) Rouessac y Rouessac (2003) y Skoog y Leary (1996).

7.3 Indicadores de pH

Uno de los métodos clásicos para la determinación de la acidez o basicidad (concentración de protones, $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$) de una solución desconocida se basa en la utilización de indicadores ácido-base que

permiten determinar el punto de equivalencia durante el proceso de titulación o valoración. Los indicadores son compuestos ácidos o bases orgánicas cuyo color en medio ácido es diferente al presentado en medio básico. Un ejemplo de estos indicadores es el colorante extraído del repollo morado. Si representamos a un indicador en su forma ácida como HIn, podemos expresar el equilibrio de la disociación de HIn como:



De acuerdo a la concentración de H^+ en el medio, el equilibrio se desplazará por el efecto del ión común, dando el color ácido o básico correspondiente. Un indicador en su forma disociada tiene un color determinado; a medida que se desplaza el equilibrio, el color de la solución que contiene el indicador cambia poco a poco al color de la forma asociada, según sea el caso. Por ejemplo, el indicador rojo de fenol cambia de amarillo a rojo en el intervalo de pH de 6,8 a 8,2; es decir, en la titulación de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio, se va a observar el cambio de color alrededor de $\text{pH} = 7$, que es el punto de equivalencia en esta titulación. Si la constante de disociación del indicador es de acuerdo a la ecuación:

$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \text{ despejando: } [\text{H}^+] = K_{\text{in}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

El indicador estará a medio camino del cambio de color cuando la concentración de la forma no disociada [HIn] es igual a la de la forma disociada [In⁻], por lo que la [H⁺] del sistema en el cual está el indicador es igual a K_{in} y el pH es igual al $\text{p}K_{\text{in}}$. Por ejemplo, la fenolftaleína presenta los cambios de color a pH 8,3 – 10, cuando la estructura fenólica pasa a la quinona cuyo $\text{p}K_{\text{in}}$ es 9,7. Esto significa que, en el punto de equilibrio el pH es 9,7. A valores muy alcalinos (> 12) la fenolftaleína es nuevamente incolora. Los cambios de color se deben a las variaciones de la distribución electrónica sobre toda la molécula del indicador, lo cual genera secuencias de dobles y simples enlaces alternados (sistemas conjugados) diferentes. Las características de estos sistemas conjugados dependen del pH de la solución en la cual se encuentra el indicador y de ahí las diferencias de color para diferentes valores de pH. Algunos indicadores presentan dos zonas de viraje que corresponden a sistemas conjugados diferentes, v.gr., el azul de timol, en el intervalo ácido (pH

1,2 a 2,8) cambia de rojo a amarillo, y en el intervalo básico (8,0 - 9,6) cambia de amarillo a violeta.

En general, K_{In} depende de la temperatura, fuerza iónica de la solución y del solvente, porque de estos factores depende la ionización. Por ejemplo, el viraje del azul de timol en el intervalo ácido es de 1,2 - 2,8 unidades de pH a 18 °C, pero es de 1,2 - 2,6 a 100 °C y en la zona básica varía a 8,0 - 9,6 a 18 °C y entre 8,2 - 9,2 a 100 °C. Los cambios de viraje por variación de la temperatura son tan pequeños que prácticamente no alteran la apreciación del punto final o de equivalencia de una titulación. Se puede, entonces, determinar el punto de equivalencia de una titulación utilizando indicadores, sin necesidad de medir el pH, y graficar los volúmenes ya que al llegar al punto de equivalencia la solución cambia de color. En la Tabla 7.1 se muestran varios indicadores con sus diferentes colores y su zona de viraje.

En la selección de un indicador para la titulación de un sistema determinado, hay que tomar ciertas precauciones. Si recordamos el caso de las titulaciones de ácidos débiles y de bases débiles, el punto de equivalencia no corresponde al valor 7 en unidades pH, por lo tanto, un indicador que cambia de color a este pH no sirve necesariamente si estamos trabajando en sistemas de ácidos o bases débiles.

En la titulación de una base débil, por ejemplo, etilamina (0,02 M) con ácido clorhídrico, el punto de equivalencia está a pH 6,38 debemos utilizar un indicador cuya zona de viraje comprenda este valor. De la Tabla 7.1 se deduce que el indicador apropiado es azul de bromotimol. Análogamente, para la titulación del ácido benzoico (0,02M) contra hidróxido de sodio con punto de equivalencia 8,08 podría escogerse el rojo de fenol o azul de timol.

En general, en una titulación ácido-base, es recomendable una diferencia de dos unidades de pH para observar un cambio nítido en el color del indicador. Este cambio debe ocurrir con el añadido de 0,1 - 0,2 mL del reactivo de titulación para observar el punto de equivalencia apropiadamente, de otra manera, el cambio de color será muy lento y necesitará de volúmenes grandes del reactivo de titulación. Esta situación es frecuente en las titulaciones de ácidos y bases débiles, o cuando se trata de muestras muy diluidas. También es importante considerar las concentraciones del ácido y de la base, ellas deberían ser similares. La experiencia indica que: (a) Para ácidos y bases cuyas constantes de disociación se encuentran del orden de 10^{-5} o mayores, pueden ser va-

lorados con soluciones de titulante del orden de 0,1M. (b) No se logra un buen punto de equivalencia si se realiza la titulación de un ácido débil con una base débil, o viceversa. En aquellos casos donde las constantes de disociación son muy bajas 10^{-6} o menores, no puede apreciarse un cambio de color y por ello se prefiere las titulaciones potenciométricas (titulaciones donde el pH se mide a través de cambios en corriente y/o diferencia de potencial eléctrico de una solución, medidas a través de una celda electroquímica).

TABLA 7.1 INDICADORES ÁCIDO-BASE DE USO FRECUENTE.

Indicador	Color		pH de la zona de viraje de color
	Ácido	Básico	
Rojo de cresol	Rojo-anaranjado	Azul	0,0 – 1,0
Púrpura de m-cresol	Rojo	Amarillo	0,5 – 2,5
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1,2 – 2,8
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul	2,8 – 4,6
Rojo congo	Azul	Rojo	3,0 – 5,0
Anaranjado de metilo	Rojo	Anaranjado	3,1 – 4,4
Azul de bromocresol	Amarillo	Verde	3,0 – 4,6
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	3,8 – 5,4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,4 – 6,2
Rojo de clorofenol	Amarillo	Rojo	4,6 – 7,0
Púrpura de bromocresol	Amarillo	Púrpura	5,2 – 6,8
Rojo de bromofenol	Amarillo	Rojo	5,2 – 7,0
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6,0 – 7,6
Rojo neutro	Rojo	Anaranjado	6,8 – 8,0
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 – 8,2
Rojo de cresol	Amarillo	Rojo	7,2 – 8,8
Púrpura de m-cresol	Amarillo	Violeta	7,6 – 9,2
Azul de timol	Amarillo	Azul	8,0 – 9,6
Fenoltaleína	Incoloro	Rojo	8,3 – 10,0
Timoltaleína	Incoloro	Azul	9,3 – 10,5
Amarillo de alizarina	Azul	Amarillo	10,0 – 12,0
Indigo de carmín	Azul	Amarillo	11,4 – 13,0

7.4 El color de los compuestos y el análisis cualitativo

En el análisis cualitativo, las reacciones en las cuales se forman compuestos coloreados son muy útiles para reconocer la presencia de

iones. De hecho, un compuesto coloreado es generalmente más característico y más fácilmente reconocible que uno incoloro.

Como ya se ha mencionado, la absorción de un fotón por una sustancia excita los electrones de la sustancia, esto es, puede provocar la transferencia de un electrón a un nivel superior del átomo. Estas transferencias o transiciones electrónicas son particularmente importantes en el caso de los metales de transición, que tienen los orbitales d parcialmente ocupados, y cuyos iones son generalmente coloreados.

En la Tabla 7.2, se indican los colores de los iones (hidratados) de los metales de la primera serie de transición y de algunos metales que los anteceden y que les siguen. De la tabla se desprende que los iones con un nivel electrónico completo o de capa cerrada, los alcalo-térreos K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , que tienen 18 electrones, y los iones de metales de transición Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , que también tienen 18 electrones, son incoloros. Los otros iones, con los cinco orbitales d parcialmente ocupados, tienen en solución acuosa diferente coloración, según el número de electrones d ; por ejemplo, el ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (con la configuración d^7 , es decir, siete electrones en los orbitales d) es de color rosa, mientras que el ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (d^8) es verde. Los iones Mn^{2+} y Fe^{3+} que tienen ocupada la mitad del nivel o los orbitales d , tienen color menos intenso que los otros.

TABLA 7.2 COLORES DE ALGUNOS CATIONES HIDRATADOS
EN SUS ESTADOS DE OXIDACIÓN MÁS COMUNES.

Cationes	Número de electrones d	Colores observados
K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+}	0	Incoloro
Ti^{3+}	1	Rosa
V^{3+}	2	Verde
Cr^{3+}	3	Violeta
Cr^{2+}	4	Azul
Mn^{2+}	5	Rosa pálido
Fe^{3+}	5	Violeta pálido
Fe^{2+}	6	Verde
Co^{2+}	7	Rosa
Ni^{2+}	8	Verde
Cu^{2+}	9	Azul
Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}	10	Incoloro

Como el color de los iones depende del número de electrones d , este color cambia al variar el estado de oxidación; por ejemplo el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^3) es azul, mientras que el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^4) es violeta; el Cu^{2+} es azul y el Cu^+ es incoloro. El color de estos iones puede cambiar drásticamente cuando la distribución de los electrones en los orbitales d es perturbada por la presencia de un agente acomplejante o quelatante (ligando, con átomos donadores de electrones), o cuando un segundo ligando viene a sustituir al primero. Así por ejemplo, el níquel(II) en el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es verde, mientras que el $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es azul y el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ es marrón; por otro lado los complejos de titanio H_2TiF_6 es incoloro, el H_2TiCl_6 es amarillo, el H_2TiBr_6 es rojo y el H_2TiI_6 es negro. En muchas ocasiones el cambio de ligando está acompañado por un cambio de la estructura o estereoquímica; así, el ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tiene una conformación octaédrica y un color rosa; mientras que el ion $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$, es tetraédrico y de color azul. Otros casos se indican en la Tabla 7.3.

El color de los compuestos de naturaleza iónica depende del color de los iones simples constituyentes. En algunos pocos casos de compuestos netamente iónicos y constituidos por dos iones, ambos coloreados, el color del compuesto deriva de la simple combinación de los colores de los dos iones simples. En la mayor parte de los casos, sin embargo, los compuestos constituidos por dos iones coloreados, derivan de elementos de transición y no de los iones, así que sus colores no provienen de una simple combinación de colores de los iones simples, por ejemplo, el $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ es rojo ladrillo, el $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ es marrón y el $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ es gris verdoso.

En el color de muchos complejos inorgánicos intervienen además de las transiciones denominadas $d \rightarrow d$ las bandas de transferencia de carga, estas últimas muy intensas y de gran interés desde el punto de vista analítico.

Las sustancias covalentes también pueden ser coloreadas, aunque estén constituidas por iones originalmente incoloros. Por ejemplo, el CdS es amarillo, a pesar de contener los iones incoloros Cd^{2+} y S^{2-} ; el Bi_2S_3 es negruzco y el PbS es negro, a pesar de contener también iones incoloros. La intensidad del color en tales casos parece depender del grado de covalencia. Así el, AsCl_3 , es incoloro, el AsBr_3 , es amarillento y el AsI_3 , rojo ladrillo, mientras que el AgCl es blanco, el AgBr es amarillento y el AgI es amarillo. Igualmente, el SnI_2 es incoloro, el GaI_3 es

amarillo y el GeI_4 es rojo. Algunos compuestos cuyos colores no pueden preverse a partir de sus iones, se indican en la Tabla 7.3.

Las absorciones que producen transferencia de carga explican el color de varios óxidos, de muchos sulfuros metálicos y, quizá también, de compuestos como el cromato, K_2CrO_4 , y el KMnO_4 , aunque en estos últimos el Cr(VI) y el Mn(VII) tiene la configuración electrónica del gas noble que les precede. También se producen absorciones que implican transferencia de cargas en compuestos que contienen átomos del mismo elemento en dos estados diversos de oxidación, por ejemplo, el hexacianoferrato (azul de Prusia), se puede considerar ya sea como $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$, o como $\text{KFe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ y que contiene el hierro en los estados de oxidación +2 y +3. Ciertas sustancias presentan en el estado sólido o gaseoso un color algunas veces diferente del que presentan en solución. Esto se debe a menudo a un diferente estado de asociación. Por ejemplo, el yodo en el estado sólido es gris, mientras que en el gaseoso es violeta y en solución de éter o alcohol es rojo oscuro, y en cloroformo o benceno es violeta, en esta última la molécula de yodo es diatómica como en el estado gaseoso.

TABLA 7.3 COLORES DE ALGUNOS COMPUESTOS COMUNES.

Compuesto	Color	Compuesto	Color	Compuesto	Color
$\text{Ag}_3(\text{AsO}_4)$	Rojo oscuro	CdS	Amarillo	Hg_2O	Marrón
$\text{Ag}_2(\text{CrO}_4)$	Rojo	CeO_2	Amarillo-Anaranjado	HgS	Negro o rojo
$\text{Ag}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$	Rojo	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Gris verdoso	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Azul
$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Anaranjado	CoS	Negro	MnO_2	Marrón
$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Amarillo	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Amarillo-Anaranjado	MnS	Rosa o verde
AgI	Amarillo	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Azul	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Violeta
Ag_2O	Marrón	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Marrón	$\text{Ni(II)-dimetilglioxima}$	Rojo
AgS_2	Negro	CuOH	Amarillo	NiS	Negro
AsI_3	Rojo oscuro	Cu_2O	Rojo	PbI_2	Amarillo
As_2S_3	Amarillo	CuS	Negro	PbO_2	Marrón
As_2S_5	Amarillo	$\text{Fe}(\text{OH})^3$	Marrón	PbS	Negro
AuBr	Amarillo	FeS	Negro	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	Rojo
$\text{Au}(\text{OH})_3$	Marrón	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Amarillo	$[\text{Pt}_6]^{2-}$	Negro
$(\text{AuBr}_4)^-$	Rojo	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Rojo	SbI_3	Rojo
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	Incoloro	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{2+}$	Rojo	Sb_2S_3	Anaranjado

CONTINUACIÓN TABLA 7.3

$[\text{AuCl}_4]^-$	Amarillo	Hg_2Br_2	Amarillo	$[\text{SnI}_6]^{2-}$	Negro
AuI_3	Verde oscuro	HgCrO_4	Rojo	TiI_4	Amarillo o Rojo
Au_2S_3	Marrón	Hg_2CrO_4	Rojo	Ti_2S	Azul
BiI_3	Rojo oscuro	HgI_2	Rojo o amarillo	UO_2S	Marrón

De todo lo antes expuesto, resulta evidente que a partir del color de una sustancia se pueden extraer indicaciones muy útiles para reconocer sus constituyentes, a través de reacciones sencillas y establecer protocolos de identificación. Algunos ejemplos de reacciones de interés para la identificación son:

- El potasio forma el compuesto $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, cuyo color amarillo se debe a una banda de transferencia de carga, transiciones que no son muy influidas por el catión alcalino, tanto es así, que el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ es amarillo.
- El magnesio forma un hidróxido blanco, pero puede unirse a ciertos colorantes orgánicos, formando compuestos coloreados característicos, denominados a veces impropriadamente lacas.
- También el aluminio, que no presenta transferencia de carga en sus complejos, puede reconocerse mediante colorantes orgánicos con los cuales forma compuestos característicos (las verdaderas lacas), cuyo color se debe a transiciones internas del colorante.
- El hierro(III) forma con el anión SCN^- un complejo cuyo color se debe a una banda de transferencia de carga. Con el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, el hierro(III) forma un compuesto de color azul; también en este caso hay una transferencia de carga del anión.
- El cromo(III) puede ser oxidado a ion cromato CrO_4^{2-} amarillo (cabe destacar que los iones análogos MoO_4^{2-} son prácticamente incoloros). El cromo forma también un peróxido CrO_5 , cuyo color azul se debe a la transferencia de carga del oxígeno al metal.
- El cobalto(II) y el níquel(II) forman sulfuros negros, mientras que el zinc(II) forma uno negro y el manganeso uno color rosa. El zinc(II) (d^{10}) no da muchas reacciones coloreadas porque no tiene posibilidad ni de transiciones $d \rightarrow d$, ni de transferencias de carga (estas últimas requieren mucha energía pues tanto el Zn^+ como el Zn^{3+} son muy inestables con relación al Zn^{2+}).

- El manganeso(II) forma un hidróxido blanco que se torna fácilmente a marrón debido a que se oxida a Mn(III) y Mn(IV). Mediante oxidaciones más intensas se llega al color verde del manganato y al violeta del permanganato. Estos colores se deben probablemente a transferencias de carga.
- El Ni²⁺ se reconoce por un compuesto característico que forma con la dimetilgloxima, cuyo color rojo-fresa se debe a la transferencia de carga del níquel(II) hacia el ligando. Con el cobalto la dimetilgloxima da sólo una coloración amarillenta, tal diferencia de comportamiento se debe a las diferentes estructuras electrónicas del níquel y el cobalto.
- El cobre se puede reconocer por el color azul cielo del ion complejo [Cu(NH₃)₄]²⁺, color debido a transiciones *d*→*d*, o también por el color del compuesto Cu₂[Fe(CN)₆], cuyo color marrón se debe a transferencia de carga.

Prueba de la llama

Una de las pruebas más rápidas de identificación (especialmente de metales alcalinos y alcalino-térreos) consiste en atomizar a través de la llama de un mechero Bunsen el analito y observar el color producido en la llama. El color que se observa cuando se introduce un analito en la llama del mechero (a través de un alambre limpio de platino, se introduce en una solución del cloruro del analito y después se sitúa en el borde de la llama incolora, al momento aparece la coloración causada por el analito ensayado), es consecuencia de la emisión de un fotón de luz por relajación de un electrón que se encontraba en un nivel excitado, electrón promovido por la energía calórica de la llama. En la Tabla 7.4 podemos apreciar el color a la llama de algunos elementos.

Todos los elementos se ionizan en mayor o menor grado en una llama, de modo que en ese medio caliente existe una mezcla de átomos, iones y electrones. Por ejemplo, cuando una muestra que contiene iones bario se atomiza, se establece en el interior de la llama el equilibrio:



La posición de este equilibrio depende de la temperatura de la llama y de la concentración total del bario, así como de la concentración

de electrones producidos por ionización de todos los elementos presentes en la muestra. A la temperatura de las llamas más calientes (> 3.000 K), casi la mitad del bario puede estar presente en forma iónica. Por esta razón el color que se observa puede cambiar dependiendo del tipo de llama o de la zona de la llama utilizada y de la adición de un fundente como el bórax (tetraborato de sodio, $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$), utilizado en la prueba de llama en perla de bórax. Esta prueba se realiza colocando un trozo de bórax en el extremo de una varilla de platino unida a una varilla de vidrio. El bórax es calentado en la llama del mechero hasta fundirlo, formando la perla, la que posteriormente se impregna en la solución de la sal de metal que se quiere estudiar y se lleva de nuevo a la llama examinando el color producido (ver Tabla 7.5). La adición de un fundente de esta naturaleza disminuye el punto de ebullición del compuesto en estudio y por tanto gobierna el equilibrio entre las especies en estado atómico y/o iónico, por lo tanto el color observado es diferente al producido sin la presencia de dicho fundente, por lo cual su elección será según convenga para la mayor claridad del análisis.

TABLA 7.4 COLOR A LA LLAMA DE ALGUNOS ELEMENTOS.

Elemento	Color directo de la llama (Color a través de un vidrio azul de cobalto)*
Litio	Rojo carmesí
Sodio	Amarillo oro (inoloro)
Potasio	Violáceo (carmesí)
Calcio	Rojo-anaranjado (verde claro)
Estroncio	Rojo intenso (púrpura)
Bario	Verde claro (verde azulado)
Cobre, boratos	Verde
Plomo, arsénico	Verde
Antimonio, bismuto	Azul pálido
Cobre	Azul pálido

*Con el fin de evitar interferencias, es práctica común observar la llama a través de un vidrio azul de cobalto para corroborar la información obtenida

TABLA 7.5 COLOR OBSERVADO EN LA PRUEBA DE LA LLAMA CON PERLA DE BÓRAX*.

Elemento	Color llama oxidante	Color llama reductora
Cobre	Verde en caliente, azul frío	Incolora u opaca en frío
Níquel	Pardo rojiza en frío	Gris o negra y opaca en frío
Cobalto	Azul, en caliente y frío	Azul en caliente y en frío
Hierro	Pardo-amarillento o roja en caliente, amarilla en frío	Verde en caliente y en frío
Manganeso	Violeta (amatista) en caliente y en frío	Incolora en caliente y en frío
Cromo	Verde en caliente y frío	Verde en caliente y en frío

*Se coloca en contacto con la perla una pequeña cantidad de la sustancia y se calienta en la llama externa u oxidante. Se observa el color cuando esté fría. Después se calienta la perla en la llama interna o reductora y se observa el color en caliente y en frío.

7.5 Pirotecnia

Cuando se estudia el color de las llamas no podemos dejar de pensar en la pirotecnia y su industria, cuyos fundamentos son los mismos.

A causa de las leyes en contra de los fuegos artificiales, la industria pirotécnica de hoy sólo mantiene una fracción de su antigua importancia. Sin embargo, las mezclas pirotécnicas tienen todavía cierto número de usos: bengalas y cohetes de señales, las señales rojas empleadas por transporte pesado para indicar una emergencia y las mezclas luminosas de colores utilizadas con propósitos militares. En general, estos productos consisten en mezclas de agentes oxidantes fuertes, materiales fácilmente oxidables, y muchos otros materiales que actúan como aglutinantes y que alteran el carácter de la llama, junto con el producto químico mismo que produce el color. Una composición usual que se emplea en la manufactura de bengalas de señales contiene los siguientes materiales: nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (agente oxidante), 34%; magnesio (para dar calor), 36%; polvo de aluminio (para dar una luz fuerte), 8%; oxalato de sodio, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (para proporcionar un tinte amarillo), 20%, y estearato de calcio, aceite de ricino ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}(\text{OH})\text{COOH}$, con *cis*-9) y aceite de linaza ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, con *cis* en 9, 12, y 15),

estos últimos como aglutinantes, en una proporción del 2%. Como esta mezcla no se enciende fácilmente, siempre se usa un deflagrador (sustancia que permite arder con flama y sin explosión), que consiste en una mezcla de 75% de pólvora negra y 25% de la fórmula anterior para encender la llama. La combustión de la fórmula se inicia mediante un dispositivo mecánico.

Fotoquímica

La fotoquímica es una disciplina científica que se encarga de estudiar las reacciones químicas producidas por la luz. Ya en el siglo XIX Grotthus y Draper habían reconocido que cualquier efecto de la luz es consecuencia de la energía lumínica que absorbe el sistema en cuestión. Formalmente, la absorción de un fotón de luz suministra la energía necesaria para producir que una molécula pase de un estado basal o fundamental a un estado electrónico, ahora denominado estado excitado. Muchos compuestos experimentan reacciones químicas mucho más fácilmente si se encuentran en un estado electrónico excitado. Precisamente, en las reacciones fotoquímicas la energía de activación, barrera energética que debe ser cruzada a fin de que se produzca la reacción, es suministrada por la absorción de luz. El efecto inicial, como hemos dicho, consiste en el traslado de la energía lumínica ($E = h\nu$) hasta las moléculas del reactante, incrementado su energía a un nivel más alto en el cual aumenta su reactividad, a fin de poder disociarlo en fragmentos mucho más reactivos que el producto de partida. Obviamente, los fotones deben poseer la energía suficiente para llevar a cabo el proceso deseado. Por consiguiente, es importante reconocer la relación entre el fotón, la energía y longitud de onda, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\text{kcal mol}^{-1} = 2,86 \times 10^5 / \text{\AA}$$

En la Tabla 8.1 se ofrece la relación entre la energía (en kcal mol⁻¹) y las correspondientes longitudes de onda (λ en ángstrom, 1 Å = 10⁻¹⁰ m). En consecuencia, una reacción en que el paso inicial es la disociación de un enlace y que por lo tanto requiere por lo menos de 100 kcal, no podría efectuarse utilizando una fuente de luz visible. Esta reacción requeriría de por lo menos luz ultravioleta con longitud de onda más corta del orden de los 3.000 Å.

TABLA 8.1 LONGITUD DE ONDA Y LA ENERGÍA ASOCIADA.

Longitud de onda (Å)	Energía asociada (kcal mol ⁻¹)
2.000	143
3.000	96
4.000	72
5.000	57
7.000	41
10.000	29

Para que la reacción sea eficaz, los reactantes deben tener la capacidad de absorber la luz, esto es, poseer grupos cromóforos como parte de su estructura química. También pueden utilizarse intermediarios cromofóricos capaces de absorber la energía lumínica y transferirla a las especies reaccionantes.

Muchas reacciones de fluoruros (reacciones con xenón para formar XeF₂) requieren de la disociación inicial de moléculas de flúor que pasan a flúor atómico. La energía de disociación del F₂ es 36,7 kcal, correspondiendo a 7.800 Å. Sin embargo, el flúor no tiene ninguna absorción fuerte en esa región, por lo cual la síntesis fotoquímica del XeF₂ no puede proceder con luz roja. Sin embargo, el flúor tiene una intensa banda de absorción ultravioleta, cuya cola se extiende en la región azul del espectro visible, por lo cual el XeF₂ puede ser sintetizado irradiando la mezcla Xe + F₂ con luz visible o del rango del ultravioleta.

8.1 Las fuentes de luz

En fotoquímica es muy importante utilizar la fuente de luz apropiada, a fin de proveer de los fotones con la longitud de onda adecuada

y requerida para la reacción que se desea propiciar. A continuación se describen cuatro de las fuentes de luz clásicas utilizadas en síntesis.

Lámparas de mercurio de baja presión

Las lámparas de mercurio de baja presión funcionan por medio de descargas eléctricas a través del vapor del mercurio enrarecido en varios milímetros presión de un gas inerte, como neón o argón. La mayoría de la radiación en estas lámparas se concentra en longitudes de onda del orden de 1,849 Å y 2,537 Å, denominadas como líneas de resonancia. Las lámparas son útiles cuando la luz que se requiere debe tener una pequeña longitud de onda o en el caso de reacciones sensibilizadas por vapor de mercurio.

Lámparas de mercurio de presión media

Las lámparas de mercurio de presión media funcionan por medio de descargas eléctricas a través del vapor del mercurio enrarecido en por lo menos 1 atm. de presión de un gas inerte. El espectro de emisión consiste en muchas líneas de alta intensidad; aproximadamente un 30 % de la energía total del espectro se encuentra en la región del ultravioleta, un 18 % se encuentra en el visible, y el resto en el infrarrojo.

Riesgos en el manejo de las lámparas de mercurio

El manejo de las lámparas de mercurio se debe hacer con extremo cuidado. Es indispensable que el aparato se encuentre completamente cubierto, de modo que ningún haz de luz pueda incidir en los ojos de ninguna persona, bajo riesgo de ceguera por daños irreversibles a la retina. Incluso una mirada fugaz a una lámpara de vapor de mercurio encendida puede causar un daño irreparable. Adicionalmente, la piel puede sufrir quemaduras, incluso por la acción de cortas exposiciones a la radiación ultravioleta; los efectos normalmente no se notan hasta varias horas después de la exposición. Cabe destacar que durante la utilización de estos sistemas se puede formar ozono (O₃, tóxico) alrededor de las lámparas ultravioletas; por consiguiente el aparato debe ser instalado y utilizado en una campana extractora. No es despreciable el riesgo de una explosión por sobrepresión del ozono producido. Tam-

bién se debe tener cuidado en el manejo de los sistemas eléctricos de la lámpara, que generalmente funciona con alto voltaje.

Lámparas de tungsteno

Una lámpara de filamento de tungsteno de 200 a 1.000 W es muy conveniente en síntesis fotoquímica si se requiere trabajar en el rango de la luz visible o infrarrojo cercano. Este tipo de lámparas emiten grandes cantidades de radiación infrarroja, por lo cual los aparatos de reacción requieren de sistemas de enfriamiento. Pocas fuentes de luz en el laboratorio pueden acercarse a la intensidad de la luz del sol de verano y por tanto a las longitudes de onda sobre los 3.500 Å. Cabe resaltar que muchas reacciones fotoquímicas pueden llevarse a cabo simplemente exponiendo en recipiente de la reacción directamente a la luz del sol.

8.2 Ley de Stark-Einstein

De manera general, el número de fotones absorbidos en un proceso fotoquímico, es igual al número de moléculas que experimentan una transición a un estado electrónico excitado, lo que vendría a ser el enunciado de la Ley de *Stark-Einstein* (1905). Sin embargo, existen ciertas circunstancias en las cuales esta ley es violada, tal es el caso de los procesos que involucran una fuente láser. Un láser de alta potencia aporta una densidad muy alta de fotones, por lo cual existe la posibilidad de que una misma molécula sea golpeada simultáneamente por dos fotones, lo que produciría una transición a un nuevo estado electrónico que es producto de la absorción de dos fotones.

Ahora bien, partiendo del cumplimiento de la Ley de *Stark-Einstein* podemos definir un parámetro importante en las reacciones fotoquímicas, el **rendimiento cuántico**. El rendimiento cuántico de una reacción (Φ_x) se define como el número de moles de un producto X formado, dividido entre el número de fotones absorbidos. Si se mide la velocidad de formación de la nueva especie X en moléculas por segundo, lo que se representa como dN_x/dt y reconociendo que el número de fotones absorbidos por segundo es equivalente a la intensidad de absorción (I_a), entonces el rendimiento cuántico se puede expresar como:

$$\Phi_x = \frac{dN_x/dt}{I_a}$$

De esta ecuación se desprende que, para determinar el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica es necesario medir la velocidad de la reacción y la cantidad de luz absorbida a través de varios arreglos experimentales bien conocidos en el campo de la fisicoquímica. Para ahondar en la materia recomendamos consultar los libros de fisicoquímica de G. W. Castellan, I. Levine, D. W. Ball y los libros de Química Experimental de D. Shoemaker y M. Sienko.

8.3 Importancia de la reacciones fotoquímicas

Las reacciones fotoquímicas tienen gran importancia biológica, pues un proceso tan fundamental como la fotosíntesis entra en esta clasificación. También la fotodisociación del ozono en la atmósfera, proceso que ayuda a filtrar la radiación ultravioleta del Sol y que protege la vida en la superficie de la tierra, es un proceso fotoquímico. La fotografía y las celdas solares involucran igualmente procesos fotoquímicos. A continuación se desarrollarán algunos de ellos.

La fotosíntesis

En esencia, la fotosíntesis, proceso que ocurre en las plantas verdes y en algunas bacterias, utiliza la energía solar ($h\nu$) para convertir dióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno. En las plantas este proceso ocurre en ciertas estructuras celulares llamadas cloroplastos. Encapsulado en estas células, un complejo sistema bioquímico constituido por un grupo de grandes biomoléculas permite llevar a cabo todas las reacciones fotoquímicas. En la Figura 8.1 podemos ver esquematizada la fotosíntesis.

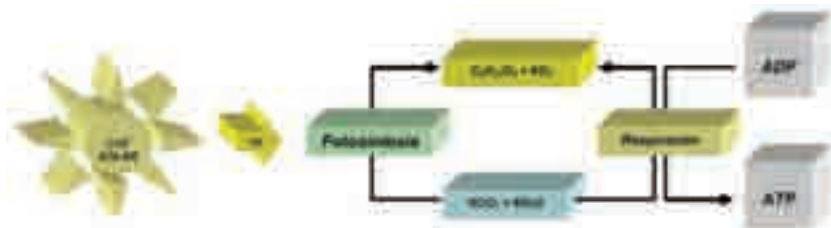


Figura 8.1 En la fotosíntesis, las plantas utilizan la energía solar para hacer reaccionar el dióxido de carbono y el agua a fin de generar los carbohidratos (C₆H₁₂O₆ ó glucosa), proceso en el cual se libera oxígeno. Por otra parte, en la respiración de plantas y animales se produce la oxidación de estos carbohidratos, liberando en el proceso bioenergía (ADP/ATP) y nuevamente dióxido de carbono y el agua.

Existen dos centros de reacción fotoquímica, denominados respectivamente fotosistema I (FSI) y fotosistema II (FSII). El FSI involucra a la *clorofila-a* (ver capítulo 4), que es responsable de la absorción de fotones con una longitud de onda de 700 nm. Una vez fotoexcitado, el FSI actúa como un agente reductor y los electrones que él transfiere son utilizados en última instancia para la reducción de CO₂ hasta llegar a carbohidratos. La forma oxidada del FSI, remanente luego de la transferencia electrónica, no es suficientemente fuerte para oxidar al agua. Por lo tanto, vuelve al estado reducido, y este proceso está acoplado con la transformación de dos moléculas de ADP en ATP.

Por su parte el FSII, que se fundamenta en la *clorofila-b*, opera con luz de longitud de onda igual a 680 nm. Este sistema genera una forma oxidada con fuerza suficiente como para oxidar agua. Esta reacción involucra un cúmulo de Mn/O que es responsable de transferir los electrones al centro fotoquímico.

Por otro lado, la luz absorbida por los fotosistemas debe ser transferida rápida y eficientemente. Esto ocurre mediante la utilización de los sistemas llamados “clorofilas antenas” y a través de una serie de cadenas carotenoides.

Celdas solares

Por definición, las celdas solares, también llamadas celdas fotovoltaicas (Figura 8.2), son dispositivos capaces de transformar la luz solar en energía eléctrica. Estas celdas pueden ser fabricadas a partir

de materiales denominados semiconductores, que fundamentalmente utilizan silicio elemental como base. Otros materiales semiconductores comunes son el telurio y el selenuro cadmio (CdTe y CdSe) y el arsenuro de galio (GaAs).



Figura 8.2 Celdas fotovoltaicas: **(a)** celda fotovoltaica unitaria. **(b)** paneles solares de uso doméstico contruidos a partir de las celdas fotovoltaicas unitarias.

En un cristal de silicio puro, cada átomo tiene cuatro electrones de valencia (Si: $[\text{Ne}]3s^23p^2$) y está unido mediante enlaces covalentes a otros cuatro átomos de silicio. Para fabricar una celda fotovoltaica se contamina el silicio con pequeñas cantidades de impurezas específicas, v.gr. 1 ppm de arsénico, sintetizando nuevos monocristales. Los átomos de arsénico tienen cinco electrones de valencia (As: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$), cuatro de los cuales son utilizados para formar enlaces con el silicio, quedando remanente un quinto electrón que goza de cierta libertad para desplazarse. Este tipo de cristal, con electrones remanentes, es denominado “cristal donador”. También se fabrica un segundo tipo de cristal, que se sintetiza añadiendo 1 ppm de boro, el cual tiene solo tres electrones de valencia (B: $[\text{He}] 2s^22p^1$). Estos tres electrones sirven para enlazarse a los átomos de silicio, con el faltante de un electrón, lo que genera un “agujero o hueco positivo” en el nuevo cristal. Este cristal, que se dice está “dopado” con boro, se denomina “cristal receptor”. Para construir la celda fotovoltaica se ponen en contacto los dos tipos de cristal, la capa de cristal receptor da la cara al sol, mientras que la capa de cristal donador se encuentra en el interior de la celda (ver Figura 8.3) Cuando se unen estos dos materiales (receptor y donador), los electrones remanentes tienden a migrar rápidamente del donador al receptor. Los huecos, cerca de la unión entre ambos materiales, se llenan con los electrones móviles cercanos y el flujo cesa. Cuando la luz

solar incide sobre la celda fotovoltaica, se produce un desplazamiento de electrones y se crean más electrones móviles y más agujeros positivos. Si los dos tipos de material se conectan mediante un conductor, fluyen los electrones desde la capa donadora a la capa aceptora, lo cual cierra el circuito.

Un panel solar normal es capaz de producir aproximadamente 100 W/m^2 , esto es, un metro de panel solar es capaz de alimentar una bombilla de 100 W . El desarrollo de las celdas fotovoltaicas ha experimentado un pujante crecimiento especialmente en las últimas décadas del siglo XX y se ha asomado como una opción al problema energético. Se han utilizado paneles solares para generar la electricidad que consumen las naves espaciales y los instrumentos meteorológicos instalados en lugares remotos.

El principal problema de las celdas solares es su rendimiento, pues no son muy eficientes y buena parte de la luz solar incidente es reflejada y en consecuencia no aprovechada. Las eficiencias alcanzadas oscilan alrededor del 10%, por lo cual para cubrir la demanda energética sería menester techar extensas regiones con paneles solares. Hoy en día, la investigación científica se concentra en el desarrollo de celdas solares más eficientes y se espera muy pronto alcanzar niveles superiores al 25%.

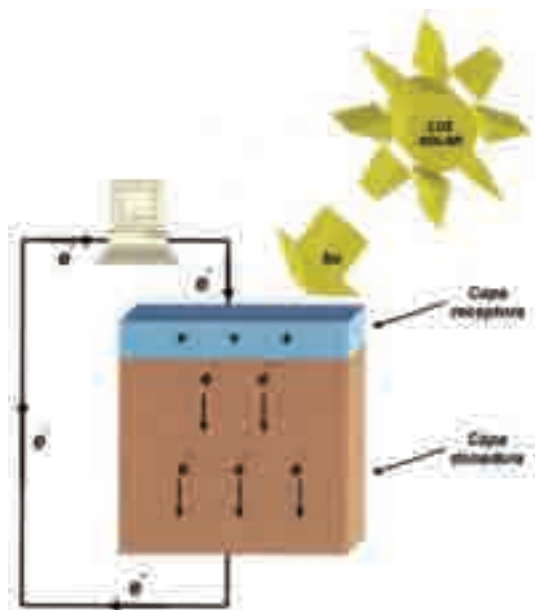


Figura 8.3 Diagrama de una celda fotovoltaica. Los electrones fluyen del cristal donador, que forma la capa donadora, al cristal receptor, que forma la capa receptora, a través del circuito eléctrico.

8.4 Aplicaciones de tintes y pigmentos en la reprografía

De acuerdo con el *Diccionario de la Real Academia Española de la Lengua*, la reprografía trata con la reproducción por diversos medios, como la fotografía, el microfilme, entre otros. El término fue utilizado por primera vez en la década de 1960 para definir una serie de nuevas tecnologías de reproducción de imágenes que incluyen la xerografía, el electrofax o la termografía, técnicas que estaban surgiendo y revolucionado el campo de la reproducción de documentos. Todas estas nuevas tecnologías de reproducción de imágenes han tenido un espectacular desarrollo de la mano con los nuevos avances en el área de la computación, lo cual hace ya asequible estos medios a la demanda tanto de hogares como oficinas, donde se ha impuesto cotidianamente el uso de fotocopiadoras o impresoras.

Electrofotografía o fotocopiado. Impresoras láser

Con el término electrofotografía se agrupa a lo que conocemos como fotocopiado e impresión láser. Estas técnicas se valen del uso de un importante conjunto de componentes electrónicos que controlan la adquisición de los datos (la imagen) y manejan el sistema de impresión que utiliza tintas o “tónér”. El tónér, que regularmente se presenta como un polvo, está constituido por un pigmento, un agente que controla la carga electrostática y un agente aglutinante de bajo punto de fusión. En términos generales, los sistemas que imprimen con tónér utilizan métodos ópticos o eléctricos para crear una imagen electrostática por la que el tónér es atraído, para ser finalmente transferido al soporte (la hoja de papel).

En el proceso de fotocopiado uno de los aspectos esenciales es un material fotoconductor que conduce la electricidad en presencia de la luz pero es un aislante en la oscuridad. En la primera etapa del proceso se le proporciona una carga eléctrica uniforme a la superficie fotoconductora oscura de un cilindro. En la etapa de formación de la imagen, el documento que será copiado es iluminado con luz blanca; donde no hay impresión la luz se refleja sobre la superficie fotoconductora oscura del cilindro, lo cual provoca que la carga se disipe. Allí donde hay texto, la luz se absorbe y no alcanza al fotoconductor, de modo que se forma una imagen electrostática latente, una impronta sobre el cilindro

conductor. A continuación, el cilindro se expone a las partículas del tóner, las cuales tienen una carga opuesta a la del cilindro; luego por la Ley de Coulomb, las partículas del tóner son atraídas por las áreas que contienen la imagen en la superficie fotoconductor. La siguiente etapa implica la transferencia de la imagen del cilindro al soporte, lo cual se hace aplicando en el reverso del papel un potencial eléctrico de carga eléctrica opuesta a la del tóner. Finalmente, se fija la imagen al papel mediante un tratamiento en caliente, que funde el aglutinante del tóner y lo fusiona al papel.

En la impresión con láser, la primera etapa es similar a la del fotocopiado y se suministra una carga eléctrica al cilindro fotoconductor. Empero, en la segunda etapa se hace uso de un láser para transcribir la información almacenada en la memoria de la impresora sobre el cilindro fotoconductor. En contraste con el proceso de fotocopiado, la carga se disipa en las áreas que contienen la imagen. En este caso, el tóner soporta una carga del mismo tipo que la superficie del cilindro, por lo que es repelido desde las zonas que no contienen imagen hacia las áreas de imagen, no cargadas. A partir de allí, las etapas subsiguientes son similares a las del proceso de fotocopiado.

Los tóneres utilizados en las fotocopadoras e impresoras láser (ver Figura 8.4), como hemos mencionado, son polvos compuestos por un pigmento, un componente de control y un aglutinante o resina polimérica de bajo punto de fusión (60 - 70 °C). El pigmento más frecuentemente utilizado es el negro de humo, pues la mayoría de las impresiones son en blanco y negro. No obstante, desde hace ya un buen tiempo se ha popularizado el uso de impresiones a color, las cuales requieren de pigmentos; en este caso se usa pigmentos de los tres principales colores primarios sustractivos: amarillo, magenta y verde-amarillo. Regularmente los amarillos son pigmentos tipo diazo mientras que el verde-amarillo se obtiene a partir de la ftalocianina de cobre (ver capítulo 4 y 5). Los denominados agentes de control de carga electrostática son materiales iónicos que pueden o no ser coloreados. En el caso del tóner para impresiones a blanco y negro se usan complejos azoicos de cromo, similares a los utilizados como tintes de lana.



Figura 8.4 Algunos elementos de electrofotografía comerciales: **(a)** fotocopiadora comercial. **(b)** impresora láser. **(c)** varios tipos de tóner y otros componentes disponibles en el mercado.

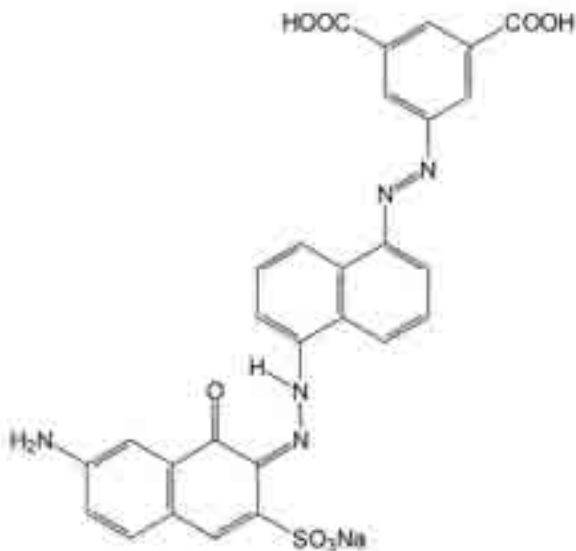
Impresión por inyección de tinta

La impresión por inyección de tinta ha experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas y constituye un método óptimo de generación de imágenes monocromáticas o en color muy eficiente. Su uso se ha extendido desde el hogar hasta la oficina y se perfila un aumento a nivel industrial. Existen varias modalidades de impresión, entre las que destaca el método de impulso o gota según demanda (*drop on demand*). Este método consiste en aplicar una presión sobre la tinta para formar una pequeña gota que es aplicada allí donde se requiere la aplicación de color. Se utiliza una matriz ordenada de boquillas para generar toda la imagen y es necesario que el cabezal de impresión esté tan próximo como sea posible a la superficie del papel o cualquier otro tipo de soporte de impresión.

En la impresión por inyección de tinta se requiere de tintas con propiedades muy específicas y en su fabricación se debe dar cumplimiento a una variedad de criterios fisicoquímicos y medioambientales. Este tipo de tintas poseen una muy baja viscosidad a fin de que se pueda generar la dispersión en gotas que requiere el método. Las tintas consisten en un disolvente, generalmente agua, y un colorante, junto con otros aditivos de acuerdo a las especificaciones de uso. Los tintes y especial-

mente los pigmentos utilizados en las imprentas son diferentes a los tintes de impresión por inyección de tinta; aquí el tamaño de partícula es muy importante pues se debe evitar la obstrucción de las boquillas del cabezal de impresión. Inicialmente, se emplearon un conjunto de tintes de uso común en el área de los textiles, especialmente tintes ácidos, directos o reactivos o tintes para alimentos, estos últimos utilizados fundamentalmente por su baja toxicidad. La nota característica de estos pigmentos es la presencia de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3\text{Na}$) que les confiere hidrosolubilidad. Sin embargo esta clase de tintas presentaron problemas en cuanto a la durabilidad de la imagen y en muchos casos la figura impresa se manchaba si era manipulada con los dedos húmedos. La segunda generación de pigmentos utilizados se basaba en la estructura de los primeros pero incorporó mejoras en cuanto a la solubilidad. Esta clase de pigmentos desarrollados son solubles a pH alcalino (7,5 – 10), pero son insolubles al pH ligeramente ácido (4,5 – 6,5) del soporte o el papel. Esta cualidad se alcanzó sustituyendo algunos de los grupos sulfonato por ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), que se ionizan a pH alcalinos, y en consecuencia se solubilizan, pero se protonan e insolubilizan a pH ácidos. En la Figura 8.5 se puede apreciar la estructura del pigmento negro de segunda generación derivado del pigmento C.I. negro para alimentos 2.

Figura 8.5 Colorante hidrosoluble de segunda generación utilizado en tintas para impresión con inyección de tinta. Este colorante es un derivado del C.I. negro para alimento 2.



8.5 La fotografía

Estrictamente hablando, la fotografía es un procedimiento por el que se consiguen imágenes permanentes sobre una superficie sensibilizada, a través de la acción fotoquímica de la luz o de otras formas de energía radiante. En este campo también la tecnología moderna ha tenido un notable impacto y hoy encontramos fotografía ultravioleta, fotografía infrarroja, fotografía astronómica, fotografía científica, fotografía submarina, fotografía aérea y microfilmación. Se ha avanzado mucho en el desarrollo de los componentes de las cámaras fotográficas, especialmente en materia de filtros, exposímetros, fuentes de luz, objetivos o lentes. Pero el siglo XXI experimenta la incursión de las cámaras fotográficas digitales, que están desplazando poco a poco la antigua fotografía. Sin embargo, vale la pena estudiar desde un punto de vista químico el clásico fenómeno fotográfico.

En el campo de la fotografía se aprovechó el ennegrecimiento de los halogenuros de plata por la acción de la luz, fenómeno que fue reportado por primera vez por Johann H. Schulze en 1727. Poco después Thomas Wedgwood, con ayuda de una lente, consiguió formar una imagen sobre un trozo de papel tratado con nitrato de plata, produciendo así la primera fotografía. Para 1827 Nicéphore Niépce realizó unas fotografías denominadas heliografías y para 1831 el pintor Louis Jacques Mandé Daguerre realizó fotografías en planchas recubiertas con una capa sensible a la luz de yoduro de plata, inaugurando el método fotográfico. Las placas fotográficas clásicas se preparaban impregnando, en la oscuridad, un vidrio plano con soluciones de nitrato de plata (AgNO_3) y bromuro de amonio (NH_4Br) de modo que se genera una suspensión coloidal, prácticamente una emulsión, que da lugar a la formación, sobre la superficie del soporte, de una película de bromuro de plata (AgBr). A fin de obtener una fotografía, eran llevadas a cabo varias operaciones que comenzaban por la “exposición”, la cual consistía en someter la placa fotográfica a la acción de la luz. El tiempo de exposición era generalmente de 0,1 a 0,25 segundos o menos, y como consecuencia se producía una imagen sobre la placa, a esta imagen se dio el nombre de “imagen latente”. Esta imagen se manifestaba luego de un tratamiento con varios tipos de agentes reductores, tales como la hidroquinona, denominados genéricamente como “reveladores”. El proceso final consistía en el “revelado”, el cual era realizado en un cuarto oscu-

ro, solo iluminado con luz roja, la cual no posee la energía suficiente para producir alguna reacción fotoquímica. El revelado produce sobre la placa una imagen negativa del objeto fotografiado, pues las zonas más iluminadas producen un ennegrecimiento mayor del bromuro de plata. Terminado el revelado, la imagen se fija eliminado el bromuro de plata no alterado con tiosulfato o hiposulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Con estas operaciones se obtenía el “negativo”. Para obtener el “positivo” o lo que sería propiamente la fotografía sobre un soporte (papel), era realizado un proceso análogo con la impresión en el papel fotográfico, haciendo pasar luz a través del negativo, con esto quedan invertidos los negros y los blancos y la imagen así obtenida responde a la realidad.

El siguiente paso en la historia del método fotográfico consistió en el desarrollo de la película fotográfica, la cual no es más que un sustrato plástico utilizado para soportar la emulsión que contiene el haluro de plata, el cual es dispersado uniformemente. El sustrato plástico hace que la película, a diferencia de las placas fotográficas, sea flexible y pueda ser enrollada a fin de generar el rollo fotográfico. El soporte clásico en fotografía es el celuloide, un polímero formado a partir de la reacción entre el nitrato de celulosa, o piroxilina, con agentes de relleno en una disolución de alcanfor ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) y alcohol. Al calentarse, el celuloide se vuelve flexible y maleable, y puede moldearse y hacerse películas. Estas películas de celuloide fueron aprovechadas por George Eastman, quien en 1898 desarrolló la cámara Kodak. El agente emulsificante que se utiliza para generar la gelatina o emulsión puede ser colágeno, una proteína animal, constituyente mayoritario de cartílagos, piel o ligamentos.

Las placas y películas fotográficas clásicas solo eran fotosensibles a la parte más energética del espectro visible, esto es, la región azul (alrededor de 450 nm). Esta es la razón por la cual las antiguas fotografías eran a blanco y negro. La fotografía a color se desarrolló en la segunda mitad del siglo XX, como consecuencia de añadir pigmentos a la emulsión que genera la película fotográfica. Esta operación hace que los haluros de plata se sensibilicen a luz de otras longitudes de onda; los pigmentos añadidos absorben la luz de su propio color. La película fotográfica así mejorada, denominada ortocromática, supuso la primera mejora de la película de sensibilidad azul, pues incorporaba pigmentos amarillos a la emulsión, que eran sensibles a todas las longitudes de onda excepto a la roja. El siguiente paso consistió en el desarrollo de una nueva película llamada pancromática, a la que se añadieron pig-

mentos de tonos rojos, por lo que resultó sensible a todas las longitudes de onda del espectro visibles. Aunque ligeramente menos sensible a los tonos verdes que la ortocromática, reproduce mejor toda la gama de colores. De hecho, la mayoría de las películas utilizadas en la actualidad son pancromáticas. Hay películas especiales, sensibles a longitudes de onda, que sobrepasan el espectro visible. La película infrarroja responde tanto a la luz visible como a la parte infrarroja invisible del espectro.

Otro paso importante en la historia de la fotografía, fue la invención de la película instantánea, lanzada por la empresa POLAROID a finales de la década de 1940. Este invento permitió conseguir fotografías a los pocos segundos o minutos de hacer la exposición (disparar), por medio del uso de cámaras fotográficas especialmente diseñadas. En la película instantánea, la emulsión y los productos químicos de revelado se combinan en el paquete de película o en la propia foto. El revelado e impresión se producen dentro de la cámara. POLAROID, utiliza una emulsión de haluros de plata convencional; después de la exposición y habiendo obtenido el negativo, éste pasa entre el papel fotográfico y los productos químicos. Finalmente, una sustancia gelatinosa transfiere la imagen del negativo al papel y la foto queda lista.

Bibliografía:

- Angenault J. (1998). Diccionario enciclopédico de química. México: CEC-SA.
- Austin G. T. (1988). Manual de procesos químicos en la industria. (5ª ed.). México: McGraw Hill.
- Baran E. (1994). Química bioinorgánica. Madrid: MacGraw Hill.
- Badui Jergal S. (1999). Química de los alimentos. (3ª ed.). México: Addison Wesley longman.
- Ball DW. (2004). Fisicoquímica. México: Thomson.
- Beyer L, Fernández Herrero V. (2000). Química inorgánica. Barcelona, España: Ariel Ciencia.
- Brown TL, LeMay HE., Burstein BE. (1995). Química: la Ciencia central. (5ª ed.). México: Prentice Hall.
- Butler IS, Ardo JF. (1992). Química inorgánica. Principios y Aplicaciones. Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberoamericana.
- Casabó J. (1999). Manual de joyero. Buenos Aires: ediciones Albatros.
- Castellan GW. (1987). Fisicoquímica. (2ª ed.). Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberoamericana.
- Celsi SA, Iacobucci AD. (1983). Química inorgánica. (18ª ed.). Buenos Aires: editorial Kapelusz.
- Cotton FA, Wilkinson G. (1996). Química inorgánica básica. México: LIMUSA / Noriega Editores.
- Christie RM. (2001). La química del color. Zaragoza (España): Editorial ACRIBIA.
- Fontal B. (2000). Enfrentando los elementos. Mérida, Venezuela: Publicaciones del Vicerrectorado Académico de la Universidad de Los Andes (CODEPRE).
- Gilchrist TL. (1995). Química heterocíclica. (2ª ed.). Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberomericana.
- Giuffrida M, Morón A. (2000). Un enfoque biológico de la química. Maracaibo: EDILUZ.
- Hernández Hernández L, González Pérez C. (2002). Introducción al análisis instrumental. Barcelona, España: Ariel Ciencia.
- Hill JW, Kolb DK. (1999). Química para el tercer milenio. (8ª ed.). México: Addison Wesley Longman.

- Holum JR. (1997). Introducción a los principios de química. México: LIMUSA.
- Huheey JE, Keiter EA, Keiter RL. (1997). Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. (4ª ed.). México: Oxford University Press y Harla.
- Jolly WL. (1970). The Síntesis and Characterization of Inorganic Compounds. New York: Prentice-Hall.
- Levine IN. (1996). Fisicoquímica. (Vol 2). (4ª ed.). Madrid: MacGraw-Hill/ Interamericana de España.
- Mabry TJ. (1966). The betacyanins and betaxanthins. In: Comparative phytochemistry. London: Academic Press.
- Marcano D (Ed). (1992). El enlace químico. Caracas, Venezuela: Editorial Miró.
- Marcano D (Ed). (1992). Equilibrio químico. Caracas, Venezuela: Editorial Miró.
- Marcano D., Hasegawa M. (2002). Fotoquímica orgánica. Caracas, Venezuela: ediciones del CDCHT-ULA.
- Mathews CK, Van Holde KE. (2000). Bioquímica. (2ª ed.). Madrid, España: McGraw Hill Interamericana.
- Marcano D, Cortés L. (1998). Fundamentos de Química Orgánica. Caracas, Venezuela: ediciones del Vicerrectorado Académico de la Universidad Central de Venezuela.
- Pérez de Márquez O. (1988). *Manual* de laboratorio de química analítica Cualitativa. Mérida: Universidad de Los Andes.
- Rayner-Canham G. (2000). Química inorgánica descriptiva. (2ª ed.). México: Pearson-Educación.
- Rodger G. (1995). Química inorgánica. Madrid, España: McGraw Hill.
- Rouessac F y Rouessac A. (2003). Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas. Madrid, España: McGraw Hill.
- Smart L, Moore E. (1995). Química del estado sólido. Wilmington (Delaware), EE.UU. : Addison-Wesley Iberoamericana.
- Sears FW, Zemansky MW. (1960). Física general. (4ª ed.). Madrid, España: ediciones Aguilar.
- Shoemaker, DP, Garland CW, Steinfield JI. (1974). Experiments in physical chemistry. New York, EE.UU. : McGraw-Hill.
- Sienko M., Plane R. (1973). Experimental Chemistry. Madrid, España: Aguilar.

- Silberberg M. S. (2003). Chemistry: the molecular nature of matter and Change. NY, EE.UU. : Mc-Graw Hill.
- Skoog DA, Leary JJ. (1996). Análisis instrumental. (4ª ed.). Madrid, España: MacGraw-Hill/Interamericana de España.
- Valenzuela Calahorro C. (1999). Introducción a la química inorgánica descriptiva. Madrid, España: McGraw Hill Interamericana.
- Voet D, Voet J. (1992). Bioquímica. Barcelona, España: ediciones Omega.
- Williams RJP, Fraústo da Silva JJR. (1997). The natural selection of the chemical elements. The Environment and Life's Chemistry. Oxford (UK): Clarendon Press - Oxford University Press.
- Wittcoff HA, Reuben BG. (1999). Productos químicos orgánicos industriales. (Vol. 2). México: LIMUSA / Noruega Editores.
- Wingrove AS, Caret RL. (1994). Química orgánica. México: Ediciones Harla.

Contenido

7 Presentación

9 Prefacio

1 Capítulo

13 EL COLOR Y LA LUZ

13 1.1 La luz: los fotones y las ondas

18 1.2 El ojo y la sensación del color

20 1.3 Colores primarios

26 1.4 La absorción electrónica

2 Capítulo

35 EL COLOR DE LAS GEMAS

LAS PIEDRAS PRECIOSAS Y SEMIPRECIOSAS

37 2.1 Gemas (preciosas y semipreciosas)
alocromáticas e idiocromáticas

49 2.2 Gemas de origen orgánico

3 Capítulo

55 PIGMENTOS INORGÁNICOS

EL MUNDO DE LAS PINTURAS

56 3.1 Pigmentos blancos

59 3.2 Pigmentos amarillos

60 3.3 Pigmentos azules

60 3.4 Pigmentos rojos

62 3.5 Pigmentos verdes

62 3.6 Pigmentos históricos

66 3.7 Las pinturas

4	Capítulo
71	PIGMENTOS ORGÁNICOS NATURALES
72	4.1 Porfirinas
74	4.2 Carotenoides
78	4.3 Pterinas
78	4.4 Purinas y pirimidinas
79	4.5 Melaninas
83	4.6 Flavonoides
84	4.7 Taninos
85	4.8 Proteínas azules de cobre
5	Capítulo
87	COLORANTES Y PIGMENTOS ORGÁNICOS SINTÉTICOS COLOREANDO FIBRAS Y TEXTILES
92	5.1 El índice de colores
92	5.2 Firmeza de los colorantes
93	5.3 Colorantes ácido-base
94	5.4 Colorantes mordentes
95	5.5 Colorantes directos
97	5.6 Colorantes azoicos
98	5.7 Colorantes de tina
99	5.8 Colorantes al azufre
99	5.9 Colorantes reactivos para fibras
100	5.10 Colorantes dispersos
102	5.11 Pigmentos orgánicos
6	Capítulo
109	COLORANTES PARA ALIMENTOS
109	6.1 Betalaínas
111	6.2 Carmín. Ácido carmínico.

112	6.3 Otros colorantes de origen natural
113	6.4 Colorantes sintéticos

7 Capítulo

117	COLORIMETRÍA
118	7.1 Colorímetros
118	7.2 Espectrofotometría
120	7.3 Indicadores de pH
123	7.4 El color de los compuestos y el análisis cualitativo
130	7.5 Pirotecnia

8 Capítulo

133	FOTOQUÍMICA
134	8.1 Las fuentes de luz
136	8.2 Ley de Stark-Einstein
137	8.3 Importancia de las reacciones fotoquímicas
141	8.4 Aplicaciones de tintes y pigmentos en la reprografía
145	8.5 La fotografía
149	Bibliografía