

ESTUDO DA HISTORIA E DOS PROCESOS TINTORIOS DA PÚRPURA E DO ÍNDIGO: APORTACIÓNS PARA O DESEÑO DUN CURSO DE POSGRAO

CARMEN PÉREZ ESCUDERO,

cpescudero@edu.xunta.es

I.E.S. Ricardo Mella. Vigo

MARÍA ÁLVAREZ LIRES

lires@uvigo.es

Facultade de Ciencias da Educación e do Deporte

Universidade de Vigo. Campus de Pontevedra

RESUMEN: A partir de traballos existentes sobre a historia de los colorantes, se ha realizado un estudio de la historia y de los procesos tintóreos de la púrpura y del índigo, dos de los más importantes tintes de la antigüedad, con la finalidad de poner de manifiesto las relaciones entre Ciencia, Tecnología y Sociedad, así como la de utilizar estos conocimientos, de manera didáctica, en el diseño de un curso de Posgrado en Historia de las Ciencias y de las Técnicas.

PALABRAS CLAVE: Historia, Ciencia, Técnica, Sociedad, Colorantes, Proceso tintóreo, Posgrado, Didáctica.

ABSTRACT: From previous works on the history of dyestuffs, a study of the history and the dyeing processes of the purple and índigo has been made, two of most important dyes of the antiquity, with the purpose of showing the relationships between Science, Technology and Society, as well as the one to use these knowledge didactically in the design of a postuniversity degree in History of Sciences and Technology.

KEYWORDS: History, Science, Technique, Society, Dyestuffs, Dyeing, Postuniversity degree, Didactics.

RESUMO: A partir de traballos previos sobre a historia dos colorantes, realizouse un estudo da historia e dos procesos tintorios da púrpura e do índigo, dúas das máis importantes tintas da antigüidade, coa finalidade de poñer de manifesto as relacións entre Ciencia, Tecnoloxía e Sociedade, así como a de utilizar estes coñecementos, de xeito didáctico, no deseño dun curso de Posgrado en Historia das Ciencias e das Técnicas.

PALABRAS CHAVE: Historia, Ciencia, Técnica, Sociedade, Colorantes, Proceso tintorio, Posgrado, Didáctica.

1. INTRODUCCIÓN

A cor é un elemento omnipresente no mundo desde as primeiras etapas da cultura humana. Naceu da necesidade de adornar ou embelecer multitude de obxectos de uso corrente e foi utilizada para cuestións tan diversas como a representación dunha idea, o tinguido de teas ou a gravación de tatuaxes. Antigas civilizacións como a asiria, babilonia ou a exipcia realizaron verdadeiros prodixios nas artes decorativas grazas ao coñecemento de numerosos produtos colorantes e a sofisticados procedementos de preparación dos mesmos. Actualmente, abonda con ollar ao noso redor, pois a propia

Natureza ofrece unha riquísima gama de cores, pero tamén están presentes nos materiais de uso común en sectores como a cosmética, o téxtil e coiro, a alimentación, o papel e os plásticos, as pinturas para automóbiles, avións, barcos, ou satélites. A cor, ademais, inflúe no noso estado de ánimo e no gozo do noso contorno.

Entre os colorantes máis antigos figuran o vermellón, o minio, o hysginum (o pastel), o indicum ou índigo, a orchila e outros cuxo uso non se coñeceu en Europa Occidental ata o século XIV; os carbonatos e acetatos de cobre, o azul de Alexandría, escarlatas gregos e árabes chegaron a Occidente contra os séculos XV e XVI. O descubrimento de América e a comunicación coas Indias Orientais forneceron a Europa de moitas materias colorantes, sobre todo de orixe vexetal. Aínda que no século XVI se descubriu o azul cobalto e no XVIII o azul de Prusia, non será ata ao século XIX cando os colorantes artificiais aparezan masivamente. Desde este momento, a súa fabricación artesanal pasou ás mans da industria. Chegado o século XX os adiantos da Ciencia e da Técnica permitiron descubrir novos colorantes resistentes á auga e ao medio ambiente como os acrílicos, así coma outros materiais poliméricos de síntese. Técnicas como a proba do alcohol, a agulla hipodérmica, os raios X, os infravermellos, ou a microfluorescencia de raios X permitiron investigar a natureza dos procedementos utilizados na antigüidade (Rodríguez Leyva, A., 2006).

O noso interese polos colorantes ten unha dobre face: o estudo da súa propia historia e a dos procesos utilizados na aplicación dos mesmos, así como o destino didáctico destes coñecementos (Pérez Escudero, C., 2005). O presente traballo forma parte do deseño dun curso específico, co obxectivo de integralo no Programa de Doutoramento de Historia das Ciencias e das Técnicas das Universidades de Vigo e Santiago de Compostela, integración que se xustifica pola importancia destas substancias. Baste salientar que o seu desenvolvemento facilitou o progreso da Química, sobre todo o da Química Orgánica, serviu de fonte de riqueza en moitos casos e levou á ruína de países enteiros noutros. Constitúe, tamén, un exemplo de relación entre a Ciencia e a Técnica e representa a loita pola hexemonía de países e multinacionais como BASF, AGFA ou BAYER. Así pois, tales coñecementos pódense converter en instrumentos didácticos dos enfoques Ciencia-Tecnoloxía-Sociedade (CTS).

Dado que o campo ao que nos estamos a referir é inconmensurable, faremos unha escolla baseada nas dúas tintas máis importantes da antigüidade, o **índigo** e a **púrpura** (Bender M., 1947, p. 2). Ambos dous colorantes teñen unha estrutura química moi semellante, son indigoides e xunto ás antraquinonas (Gilabert Pérez, E. J., 2003, p.

265) forman parte do importante grupo dos **Colorantes Carbonílicos** (Christie, R.M., 2003, p. 69). O seu grupo cromóforo básico é o carbonilo e súa excepcional estabilidade débese aos enlaces de hidróxeno intermoleculares que posúen. Aínda que teñen importancia na área dos matices azuis, abranguen todo o espectro visible.

2. HISTORIA DA PÚRPURA

A PÚRPURA é unha substancia colorante de cor vermella violácea que se utilizou como tinta en documentos e para tinxir téxtiles.

Os primeiros documentos sobre a púrpura remóntanse á cultura Asiria. Minoicos e fenicios (Druding, S.C., 1982, González Brizuela A., 2003, p. 16., Khalaf, S.G., 2005) foron os primeiros en produci-la e difundila ás civilizacións mediterráneas, durante uns tres milenios. Segundo conta unha lenda, cando o deus fenicio Merkarth paseaba á beira do mar co seu can observou que o nariz do animal, despois de ulir certos moluscos presentes na area, tinguíase dunha fermosa e intensa cor vermella. Pensou, entón, en mandar tinguir coas secrecións deses caracois unha túnica para a súa amada.

A Púrpura de Tiro, tamén chamada púrpura real ou imperial, foi símbolo de riqueza e poder en numerosas civilizacións e alcanzou mesmo o valor do ouro (Kanold I. B., 2005). Formou e aínda forma parte das cores litúrxicas de diversas relixións (Sterman B., 2001). A caída de Bizancio, en 1453, marcou o fin do reinado da púrpura.

2.1 Especies utilizadas na obtención da púrpura

A obtención da púrpura era secreta. Diversos documentos indican procedementos de obtención que aínda se utilizan actualmente (Haubrichs, R., 2005). Obtíñase a partir de diversas especies de moluscos mediterráneos e incluso atlánticos; as máis empregadas foron: *Murex trunculus* (científicamente *Hexaplex trunculus*, ou *Phyllonotus trunculus*), *Murex brandaris* (*Bolinus brandaris*) e *Purpura haemastoma* (*Stramonita haemastoma*, ou *thais haemastoma*). Non obstante, tamén era coñecida noutras culturas como as civilizacións paracas, maia, azteca e xaponesa (Romeu, E., 2000).

2.2. Obtención da tinta

O precursor da tinta está presente no exsudado da glándula hipobranquial do molusco correspondente que se recolle fundamentalmente antes da primavera. Os métodos para obter a tinta foron e son diversos:

- Mediante a extracción coidadosa do corpo do animal, practicando un burato nun lado da concha, e sacando a glándula hipobranquial rapidamente.

- Nas especies máis pequenas, machucábase o molusco completo; engadíase sal e deixábase macerando durante tres días. Quentábase logo nun medio alcalinizado con urina para eliminar proteínas e graxas. Despois diluíase con auga e volvíase quentar moderadamente, retirando os restos flotantes, quedando a tinta no fondo. Logo somerxíase un pedazo de la no licor, quentando outra vez ata que se cumpriran as expectativas sobre a cor. Finalmente, engadíase cinzas de madeira, concentrábase e estabilizábase a mestura a temperatura ambiente. Os recipientes de bronce ou ferro descartáronse porque lle daban un matiz desagradable á tinta, mentres que o estaño (“chumbo branco” segundo Plinio), ao pórse en contacto coa mestura, desprende hidróxeno que produce unha oxidación máis lenta.

- En América, ata os anos oitenta, as mulleres mixtecas utilizaron un método ecolóxico e sostible: extraían a tinta do caracol vivo e devolvían ao mar (Turok, M., 1988).

2.3 Procesos tintorios

Existen dous procesos para tinguir con púrpura:

* O método directo, no que os tecidos ou o papel se somerxen no líquido de maceración das glándulas hipobranquiais en auga durante algunhas horas. Posteriormente hai que aclaralos, pero a tinta resultante non é homoxénea.

* A tinta “á cuba” que é máis complexa pero de resultados sólidos e homoxéneos. Segundo Plinio os precursores da púrpura salgábanse durante tres días, fervíanse en auga e deixábanse outros dez días en repouso. Os tecidos somerxíanse no baño varios días e expúñanse logo ao aire e á luz para que a cor se desenvolvese: cambiaba de cor branca transparente a amarela escura, verde, azul e finalmente púrpura. Os tons de tinta obtidos podían variar desde o azul puro ao violeta, segundo a especie ou o proceso de extracción da glándula, aínda que o proceso de tinguido é máis determinante que o tipo de molusco.

Na actualidade pénsase que o cambio de cor se produce pola acción dunha bacteria, que provoca unha fermentación de efectos bastante rápidos. As diferenzas de ton proceden esencialmente da relación índigo/púrpura proporcionada polo molusco.

2.4 Investigacións sobre a natureza química e o proceso de tinguido

En 1864, **Gaillardot** descubriu preto de Saida, a antiga Sidón, un outeiro formado por cunchas de *Murex Trunculus*, todas elas fracturadas da mesma forma na parte onde se localiza a glándula hipobranquial que segrega a púrpura. Este feito vén confirmar a importancia que tivo esta industria naquela época. Cabe pensar que nos grandes espazos de tinguido convivírase cun cheiro enormemente desagradable nun perímetro de varios quilómetros. Sabemos agora que o cheiro procede da parte xofrada do precursor da tinta que se desprende formando mercaptanos (unha substancia que se engade ao butano para detectar posibles escapes).

A finais do século XIX, **Schunk** illou a cor na *Purpura lapillus*. Obtivo só 7 mg de cor a partir de 400 conchas, esta cantidade non foi suficiente para identificar o produto. **Letellier** continuará estas investigacións, sen chegar a determinar as estruturas.

No século XX, cando se coñeceu a composición química da púrpura, foi posible interpretar os procesos de tinguido. En Viena, **Friedländer** (1909) sintetiza un derivado xofrado do índigo de cor violeta cuxas características recordaban a descrición da produción da púrpura dos textos antigos: ¿tería fabricado a púrpura de Tiro sen sabelo? A hipótese merecía ser comprobada e despois dun arduo traballo, conseguiu illar 1,4 g dunha substancia moi escura a partir de 12.000 cunchas de *Murex Brandaris*. Unha análise coidadosa determinou que non contiña xofre e permitiu confirmar que a molécula obtida era parecida á do índigo, e que se trataba do composto 6,6'-Dibromoíndigo(6-bromo-2-(6-bromo-1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-iliden)-1,2-dihidro-3H-indol-3-on). Tamén demostrou que o licor contiña dúas substancias: unha azul, o ácido ciánico, e outra vermella brillante, o óxido purpúrico; segundo a especie utilizada varía a proporción entre elas e de aí deriva a diferenza de tons observados. En 1922, achou que os 7 mg illados por Schunk en 1879 eran idénticos ao composto do *Murex brandaris*. Pero foron **Fouquet** (1970) e **Baker** (1974) os que levaron a cabo as contribucións máis importantes para a comprensión química dun proceso no que están implicados diversos encimas, osíxeno e luz. Estudos recentes identificaron os compoñentes minoritarios da tinta e as razóns polas que unicamente o composto 6,6'-dibromoíndigo é de cor púrpura. Aclarouse así o misterio da púrpura despois de varios milenios.

Actualmente coñécese claramente a química do proceso de produción da tinta. Os precursores son diversos derivados do indol que posúen un grupo de variacións do ácido indoxilsulfúrico (Steinhart, C.E., 2001, p. 444).

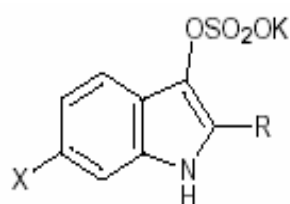


Fig. 1

onde X pode ser H ou Br, e R corresponde a H, SCH₃, ou SO₂CH₃. As diferentes especies conteñen combinacións variadas, aínda que o composto máis habitual é o sulfato de 2-metanosulfonilo-6-bromoindoxilo.

A primeira reacción acontece no baño de tintura: unha hidrólise encimática catalizada pola purpurasa presente na secreción, unha arilsulfatasa.

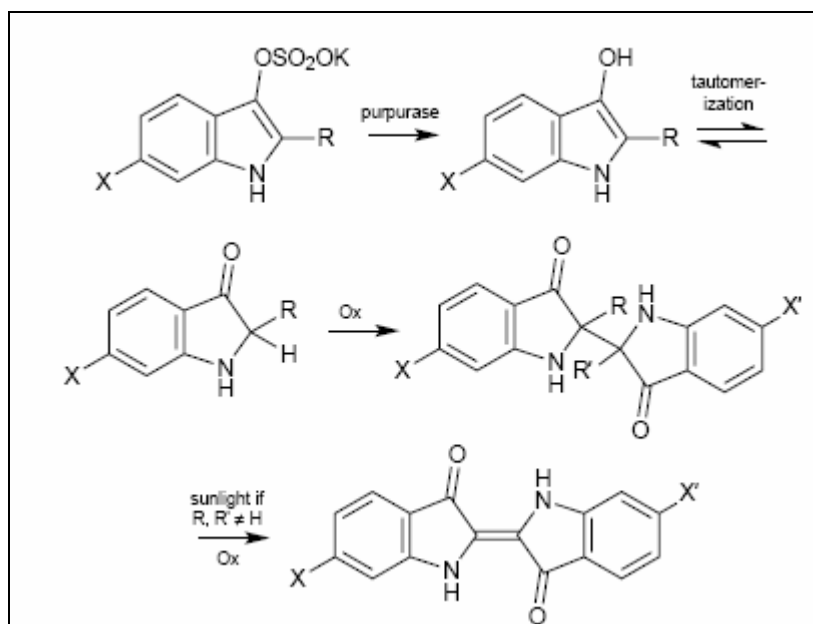


Fig. 2

Posteriormente, unha oxidación e unha condensación producen tiriverdina que, por exposición á luz de 400 nm, dá dibromoíndigo e un mercaptano como subproduto, que explica o cheiro fétido producido pola exposición ao sol. A cor final da tinta

depende de se X e X' son H ou Br. A cantidade de precursor presente no animal é tan pequena que se precisan uns vinte mil caracois para obter dous gramos de colorante, suficiente para tinguir un metro de tea. Así se explica o seu valor incalculable, e que só os máis poderosos puidesen acceder ás teas tinguidas de púrpura. A gran explotación do *murex* puxo a especie en perigo de extinción tendo que ser protexido nalgunhas rexións, por exemplo en Oriente Medio onde forma parte do patrimonio histórico.

Aínda que puidera parecer factible, a púrpura de Tiro –6,6'- dibromoíndigo– non se pode obter por simple bromación do índigo, xa que a substitución ocorrería en calquera posición aberta do anel aromático, agás na 6 e 6' e a colocación dos átomos de bromo nesa posición é crucial: é o único derivado bromado do índigo que ten cor vermella. A substitución en calquera outra posición dá unha tinta azul (Schatz, P.F., 2001).

A estrutura cristalina da molécula da púrpura obtida por Raios X indica que os aneis están máis próximos nela que na molécula de índigo, e a interacción de Van der Waals entre os átomos de bromo conduce á cor púrpura en estado sólido, mentres que é azul en disolución.

En canto ao proceso de tinguido da antigüidade as investigacións datan ¡de finais do século XX e principios do XXI! Os informes conservados son confusos e incompletos. Ningunha das descrições corresponde ao procedemento *Tina* ou *Cuba*, xa citado. Os autores dos traballos máis importantes foron Takako Terada, Joseph Doumet (1980), Otto Elsner (1985), John Edmonds (2001) e Chris Cooksey. Inge Boesken Kanold (re)descubre a forma de conservar o produto fresco para utilizacións posteriores.

2.5. Outras púrpuras

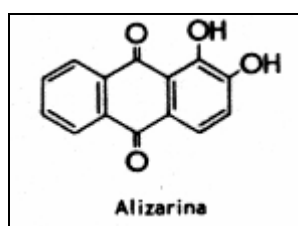
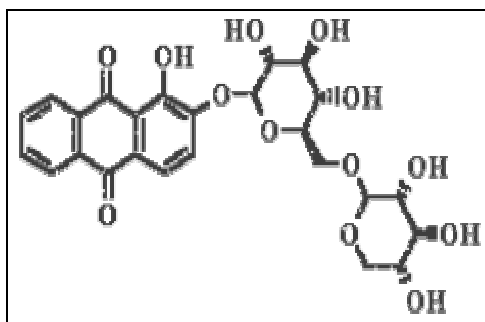
Dado o altísimo prezo alcanzado polas teas tinguidas de púrpura, que chegou a ser cen veces maior que o das tinguidas de cor vermella-azulada con Kermes ou anil, apareceron numerosas imitacións. O Papiro de Estocolmo, encontrado nunha sepultura do terceiro século a.n.e. contiña a receita coñecida máis antiga para a imitación da púrpura. Co tempo fóronse introducindo outras tintas máis baratas como as que se examinarán deseguido:

* A **rubia** ou **granza** é unha planta da familia das rubiáceas que produce un colorante vermello, barato, moi sólido e resistente á luz. As especies con maior cantidade de colorante son a *Rubia mun gâta* e a *Oldenlandia umbellata* procedentes da India; a *Rubia peregrina*, chamada tamén *lizari* ou *alizari*, de Irán, mentres que a *Rubia*

tinctorum do Cáucaso, Turquía e Europa meridional foi a de maior importancia económica en Europa.

As testemuñas máis antigas sobre tinguido de fibras de algodón con granza datan das civilizacións do Indo e Exipto entre 3000 e 1600 a.n.e. Plinio menciona o cultivo de granza nos arredores de Roma, Carlomagno (768-814) ordenaba a plantación de rubia nas súas terras que foi a tinteira vermella máis utilizada na Europa medieval. Un procedemento chegado de Oriente Próximo para tinguir o algodón, que alcanzou unha sonda extraordinaria, foi o coñecido como **Vermello Turco**, utilizado para dar a cor característica ao fez turco ou aos tapices cazakos. Precisaba dun custoso proceso de branqueo en vinte etapas diferentes, mordentado, tinguido e un complicado secado de case un mes de duración, e aínda seguen sen comprenderse todos os aspectos fisicoquímicos do mesmo. Só se podían usar fibras da mellor calidade para que puidesen resistir o proceso e así, as teas tinguidas desta cor tiñan sonda de ser indestrutibles. En 1782 e ata a Revolución Francesa, Francia era o primeiro produtor europeo. Cando Louis Philippe decretou o uso obrigatorio de capas e pantalóns de cor vermella para o exército produciuse un rexurdimento do cultivo desta planta. (Doucet, J., 2001-2002, p. 11).

As raíces da rubia conteñen dous colorantes solubles en auga: a *alizarina* e a *purpurina*; a purpurina dá unha cor vermella máis viva, pero é menos resistente á luz. A raíz desecada e pulverizada contén ácido ruberítrico, un glicósido que por fermentación se hidroliza dando glicosa, xilosa e alizarina. Estas substancias producen unha coloración débil en fibras sen tratar, pero se se trata primeiro o téxtil nunha disolución cun mordente¹ obtense cores máis fortes e sólidas. A maioría das tintas naturais pertencen a este grupo de tintas mordentes. A alizarina necesita un mordente para fixarse á fibra, forma con facilidade complexos metálicos dentro das fibras, mostrando así cores máis intensas e mellores propiedades de solidez. Co aluminio orixina unha cor vermella viva, mentres que co ferro a cor obtida é violeta.



Ácido Ruberítrico

Fig. 3

A alizarina, illada no laboratorio en 1826, é a 1,2-dihidroxiantraquinona. En 1868, **Karl Graebe** (1841-1927), **Wilhe Hofmann** (1818-1892) e **Karl Libermann** (1842- 1914), axudantes de **Adolf von Bayer** (1835-1917) en Berlín, descubriron a súa estrutura. A fórmula, cuxo esqueleto coincidía co do antraceno, deduciuse a partir das estruturas dos compostos de degradación, mediante quecemento en presenza de zinc en po. **Heinrich Caro** (1834-1910), director da BASF, especialista en colorantes sintéticos conseguiu en 1868 transformar antraceno en alizarina. A síntese consistía en oxidar o antraceno con ácido nítrico para formar antraquinona, e introducir despois os grupos OH que faltaban. A última operación debía efectuarse indirectamente por sulfonación facendo reaccionar, previamente, o ácido sulfúrico concentrado coa antraquinona; pero esta reacción, clásica hoxe, non se lograba naquela época. Nun dos últimos ensaios, Caro, ausentouse un momento do laboratorio e, cando regresou, comprobou que a mestura se requentara: unha parte incrustárase no teito do laboratorio, pero o que quedou no matraz contiña o produto desexado. A reacción que buscaba só se producía a temperatura moi elevada. A BASF labrou a súa prosperidade mediante a explotación das patentes da alizarina e derivados e, desta maneira, os cultivos europeos de rubia acabaron por desaparecer.

William Henry Perkin (1838-1907), quen obtivera en 1856 o primeiro colorante sintético, a malveína, tamén conseguiu sintetizar a alizarina a partir de antraceno. Patentou o seu proceso o 26 de xuño de 1869, ¡un día despois que Caro, Graebe e Libermann! En vez de pelexarse pola explotación das patentes, como sucedeu por exemplo coa fucsina, Perkin e os seus colegas alemáns puxéronse rapidamente de acordo para colaborar e intercambiar licenzas de fabricación. Sen embargo, en Francia, as autoridades subvencionaron durante un tempo os cultivos de granza para que puidesen seguir utilizando o colorante natural no tinguido dos pantalóns dos uniformes militares dos “fantassins”. Dita práctica perdurará ata comentos da Primeira Guerra Mundial.

* O **Kermes** ou “escarlata veneciana” é outro exemplo de tinta mordente. Extráese das escamas da femia do insecto *Kermes vermilio*, ou do *Kermes ilicis* coñecidos como “cochinilla das aciñeiras” porque viven nas follas e troncos dalgúñas especies de carballo. Foi o colorante máis utilizado para tinguir a seda na antiga

Mesopotamia, en Roma formaba parte dos tributos e as técnicas de tinguido eran ben coñecidas pola cultura árabe.

A palabra “kermes”, de orixe armenia, deriva do carmesí pola cor escarlata brillante e a materia colorante é o ácido kermésico, derivado antraquinónico, que se aplicaba sobre mordentado de aluminio. Foi desprazado a finais do século XVII pola cochinilla procedente de México.

* **A Cochinilla** ou **grana** extráese das femias do insecto *Dactylopius coccus* que se alimenta das pencas do nopal; daba unha tinta carmín superior ó kermes que contiña dez veces máis materia colorante e era máis barato que aquel. Este produto entregábase como tributo dos pobos vasallos aos mexicas na época precolombiana e introduciuse en Europa no século XVI. En 1820 chegaron a Cádiz oito nopais cargados de insecto e tras facer ensaios en diversos lugares cultivouse en Tenerife, chegando a constituír a principal riqueza de Canarias no século XIX.

O principio colorante é o ácido carmínico, unha glicopiranosina derivada da alizarina. O seu uso máis famoso foi o de tinguir os uniformes dos soldados británicos do século XVIII, o que lles valeu o nome de “Redcoats”. A aparición de tintas sintéticas fixo que o cultivo diminuíse bruscamente aínda que se emprega moito en alimentación, por ser un produto natural, en cosmética ou na industria farmacéutica. As tintas sintéticas son moito máis baratas pero menos inocuas.

* **Púrpuras obtidas a partir de liques**. Sábese da súa existencia desde tempos bíblicos, pero a diferenza doutras tintas antigas a súa orixe e composición química son menos coñecidas. Os métodos de obtención teñen moitos puntos en común: o produto déixase en auga e hidrolízanse os precursores incolores existentes no lique para dar orcinol, que se fai reaccionar con amoníaco (antigamente urina) e aire durante varias semanas dando como resultado unha mestura complexa de fenazonas coloreadas. Quizais a tinta máis importante obtida a partir dun lique sexa a **Orchila** (Laning C. 1997), coñecida como a púrpura dos pobres, xa citada por Teofrasto e Dioscórides. (Cocq, M., 1812).

A química do proceso é a seguinte:

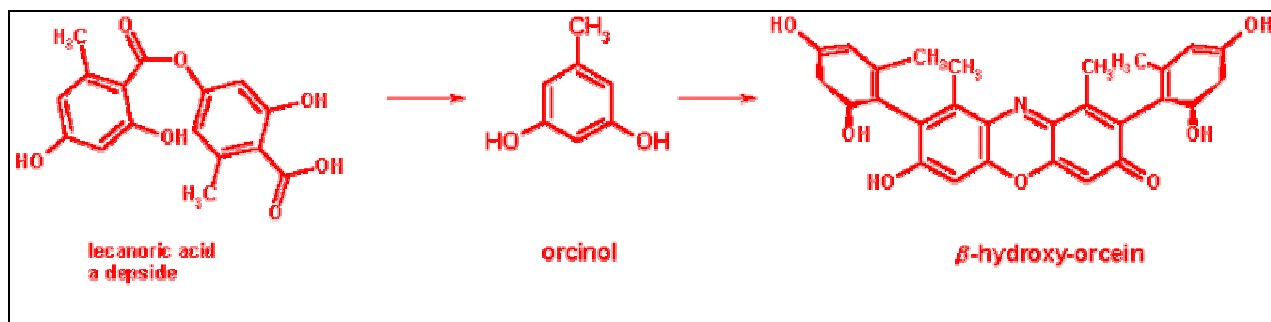


Fig. 4

* O **Muréxido**, cuxo nome evoca a púrpura antiga extraída do múrex foi un dos primeiros colorantes sintéticos. Ata o século XIX todas as tintas eran naturais, non había outras, pero por esas datas entra en xogo unha ciencia que comezaba a súa andadura e que revolucionará o mundo do tinguido permitindo dispoñer de produtos e resultados facilmente reproducibles e baratos. Os procesos químicos inspiráronse, en primeiro lugar, na Natureza para tratar de igualar as súas cores empezando por modificar os produtos naturais. O muréxido menciónase por primeira vez en 1776 porque chamou a atención a intensa cor vermella-púrpura que se obtiña cando se disolvían cálculos humanos de ácido úrico en ácido nítrico, evaporábase a disolución e despois se trataba con amoníaco o sólido resultante. A produción industrial de muréxido comeza en Francia en 1855 trala importación masiva de guano peruano como fonte de ácido úrico. Con todo, o guano era un produto caro e, desde 1863, a produción de muréxido foi insignificante. Friedländer identificouno en 1909 como o 6,6'-dibromo-índigo. Coa chegada das tintas sintéticas, derivadas do alcatrán de hulla, desapareceu case por completo o uso dos colorantes procedentes de produtos naturais.

3. HISTORIA DO ÍNDIGO

O **ÍNDIGO** ou **ANIL** é probablemente o colorante natural máis utilizado e importante de todos os tempos. O nome ten a súa orixe no grego “indikón” que significa “substancia procedente do val do Indo”. En Portugal, nos tempos nos que dominou o mercado, chamáronlle “anil”, modificación do termo hindú “nilah”.

Esta cor ten unha historia ben repleta e aínda inacabada. A modo de mostra, as lexións romanas tremían de medo ante os guerreiros celtas ou xermanos que enzoufaban a pel de tintura azul. Newton usou este nome para designar unha cor no intervalo de luz comprendido entre 440 e 420 nm, situado entre o azul e violeta no espectro visible.

O índigo é unha substancia tintoria moi antiga usada desde o Neolítico ata a actualidade, que tivo grande importancia nas civilizacións india, exipcia e romana así como en África, Asia, Oceanía e América do Sur. Os fenicios introducírono na zona mediterránea, de onde pasou a Europa (Haubrichs, R., 2005).

A diferenza da púrpura, cor oficial durante o Imperio Romano, o azul era considerado unha cor bárbara, pero co tempo chegaría a ser a preferida de reis e poderosos combinada co ouro e mesmo se tomou como símbolo de sabedoría, piedade e felicidade. Igual que a granza para os tons vermellos, o índigo foi de vital importancia para os uniformes dos exércitos.

Marco Polo fixo a primeira mención do anil como materia colorante a finais do século XIII, aínda que xa se usaba en Venecia desde o XII. Alcanzou prezos moi elevados, pero desde o descubrimento da ruta de Indias por Vasco de Gama, en 1498, abaratouse e abriuse a porta á súa importación masiva. Numerosos decretos tentaron prohibir a súa importación para protexer aos produtores de pastel europeos, pero aínda así non conseguiron frear o comercio ilegal, nin a súa entrada procedente de América. No século XVII o pastel foi substituído polo anil, debido a que o índigo era 20 veces máis denso, máis fácil de utilizar e seis veces máis barato.

O índigo foi unha gran fonte de riqueza: primeiro para os británicos, que tiñan enormes plantacións na India; despois do XIX foino para os alemáns grazas á fabricación do índigo sintético. A máis dun século da súa produción industrial e de cinco milenios do seu descubrimento, aínda merece o apelativo de “rei dos colorantes”.

3.1 Especies utilizadas para obter índigo

Ata finais do século XIX, a única fonte de obtención era a vexetal, se ben ningún indicio exterior das plantas empregadas permitía adiviñar que puidesen servir para tinguir de azul. As especies que máis se usaron foron:

* A *Isatis tinctoria* que é o glasto ou pastel, da familia crucífera. Era a especie máis usada en Europa e cubriu as necesidades de tintura azul ata o século XVI. As follas sécanse e móense parcialmente facendo unhas boliñas chamadas “cocagnes” (de aí a expresión francesa “pays de Cocagne” que significa Jauja, sinónimo de opulencia). Estas producen un granulado que serve de base para obter a tintura.

* O *Polygonum tinctorum* dáse en climas temperados.

* A *Indigofera*, da familia Fabaceae, dáse nos trópicos. Coñécense máis de 800 especies, sendo a *Indigofera tinctoria* a máis rica en colorante.

3.2. Procesos tintorios e obtención de índigo a partir de produtos naturais

Os procesos bioquímicos necesarios para a transformación da planta en tinta soluble, aínda que se coñecen desde hai milenios, foron considerados como místicos durante moito tempo. As plantas cortadas colócanse a macerar en grandes cubas, con auga alcalinizada con cal ou urina e ao fermentar dan amoníaco. Conteñen un glicósido soluble e incoloro chamado *indican* (indoxil- β -D-glicopiranosido), no caso da *Indigofera*, e *isatan* no do pastel, que se libera por acción dunha encima dando indoxilo e un azucre. Despois dun tempo, que pode oscilar entre 10 e 15 horas dependendo da temperatura, concentración e outros factores, hai que axitar a disolución para que o osíxeno reaccione co indoxilo e forme unha capa de cor cobreada na superficie. A medida que o medio se enriquece en índigo, este precipita en forma dun po azul intenso. Déixase sedimentar e logo hai que extraer o exceso de líquido prensando a pasta varias veces. Finalmente hai que cortala en cubos e deixala secar ao aire; debe ter un aspecto case graxo ao tacto e deixar un trazo azul uniforme sobre o papel. Canto máis coidadosamente se efectúe o proceso, máis puro é o índigo obtido e máis caro resulta.

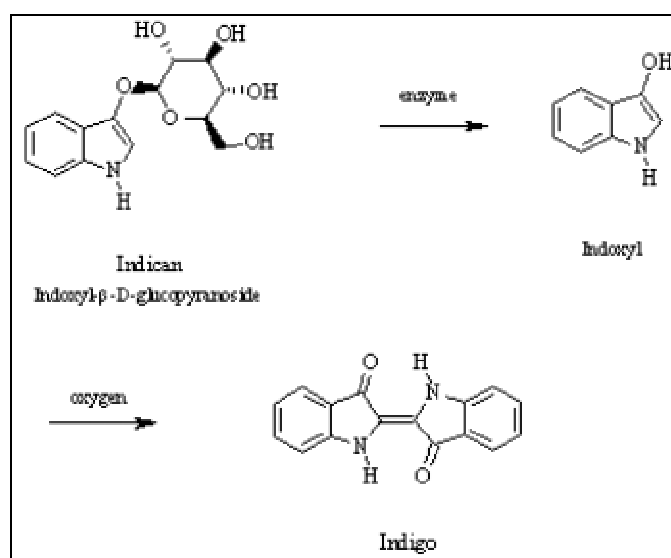


Fig. 5

O rendemento mellora engadindo algunhas plantas subministradoras de gomas que faciliten a aglomeración do colorante (cuba *Bio*). Antigamente, o precipitado tratábase con sulfuro arsenioso (reductor e velenoso) nun medio alcalino a base de cinza. No século XVI comprobouse que unha tina de pastel era capaz de reducir grandes

cantidades de anil, evitando os perigos asociados ao uso do sulfuro arsenioso. Así se tinguiu a la ata o século XX, practicamente, cando se empezou a utilizar o hiposulfito.

A insolubilidade do índigo en auga obriga a desenvolver un procedemento especial para poder aplicalo aos téxtiles, chamado tinguido de cuba. É preciso solubilizalo nun medio anaerobio para que poida unirse intimamente á fibra. Coñécese unha gran variedade de axentes redutores suaves para converter o índigo insoluble no leucoíndigo ou índigo branco que é incoloro e soluble en álcali.

O proceso de tinguidura consta de dúas etapas indispensables:

- O material tinxible mergúllase nun *baño* co leucoíndigo, deixándoo polo menos dez minutos. Para obter un azul de menor intensidade é preferible usar unha cuba menos concentrada en índigo en lugar de reducir o tempo de baño. Se a cor ha de ser máis sólida, é recomendable deixar secar a fondo o tecido antes de lavallo e tratándose de fibras animais convén utilizar unha cuba de maior acidez que para as vexetais co fin non danar as máis finas.

- A *oxidación* deposita o índigo nas fibras: en contacto co osíxeno o pigmento pasa de amarelo a azul, tórnase insoluble e fíxase ao tecido. Para eliminar o exceso de pigmento hai que lavallo e deixalo secar colgándoo ao sol.

Existen varios tipos de cuba (Doucet, J., 2001-2002, p. 2):

* **Cuba «bio»:** apenas se utiliza actualmente por ser de difícil mantemento e producir cheiros insoportables.

* **Cuba con sosa:** é moi cáustica e pouco cómoda.

* **Cubas parcialmente reducidas:** son máis simples de preparar e menos corrosivas. Hai dous métodos de redución: con cal e zinc e con cal e sulfato de ferro. Esta última permanece estable a temperaturas moito máis baixas (ata -15°C), mentres que a de cal e zinc necesita temperaturas relativamente elevadas ($20-25^{\circ}\text{C}$). A combinación cal-sulfato de ferro presenta o problema do depósito de caliza na superficie da cuba e do tecido, pero isto serve de protección eficaz contra a entrada de osíxeno e contribúe a darlle estabilidade á tinta. Para neutralizar o material calcario, hai que someter os tecidos a un aclarado en disolución de ácido sulfúrico, operación que non é necesaria nas cubas de cal e zinc.

3.3. Investigacións sobre a natureza química do índigo

O índigo, de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, obtíñase antigamente en Asia a partir do anil e en Europa da isátida. Esta cor suscitou, desde sempre, a curiosidade dos

químicos e levounos a conseguir a súa síntese. As investigacións sobre a súa composición empezan no século XVIII cando **Woulfe** oxida o índigo con ácido nítrico obtendo o ácido pícrico que se utilizou para tinguir a seda de cor amarela-verdosa, pero as tinturas eran de mala calidade especialmente no referente á resistencia á luz. Usouse tamén para conseguir verdes brillantes.

En 1826, **Unverdorben** conseguiu illar o indican, ao quentar fortemente índigo con cal, observando que se producía, ademais, un aceite nauseabundo que chamou *krystallin* (anilina).

En 1841, **Fritzsche** obtivo ácido antranílico quentando índigo con potasa. A partir do ácido produciu un composto ao que chamou anilina². Este descubrimento será clave na obtención dos colorantes sintéticos pois fixo posible a síntese da mauvéine³ por oxidación. A anilina alcanzará en poucos anos tal importancia que pasará a formar parte do nome de numerosas empresas, tales como a BASF en 1865: *Badische Anilin und Soda Fabrik*; ou a AGFA en 1873: *AktienGesellschaft Für Anilinfarben*. Hofmann descubrirá a síntese da anilina facendo reaccionar benceno con ácido nítrico e reducindo o nitrobenceno formado a anilina.

Estes coñecementos proporcionaron a **Adolf von Bayer** (1835-1917) as bases para sintetizar o índigo e establecer, aínda que erradamente, a súa estrutura. Comezou a traballar en 1865, atendendo á conversión de índigo en leucoíndigo, e á relación coa isatina, co oxoindol e co indol. En 1880 patentou a primeira síntese afortunada. En 1881 foi distinguido por estes traballos coa *Davy Medal* e premiado co Nobel en 1905.

Por outra parte, a reacción de Bayer Drewson permite obter o índigo no laboratorio (Mckee, J.R. e Zanger, M., 1991, p. 242), disolvendo o-nitrobenzaldehído en acetona. Ao engadirille unha disolución acuosa de hidróxido de sodio ten lugar un conxunto de reaccións que conducen á formación de índigo, con bo rendemento, segundo o esquema que se reproduce:

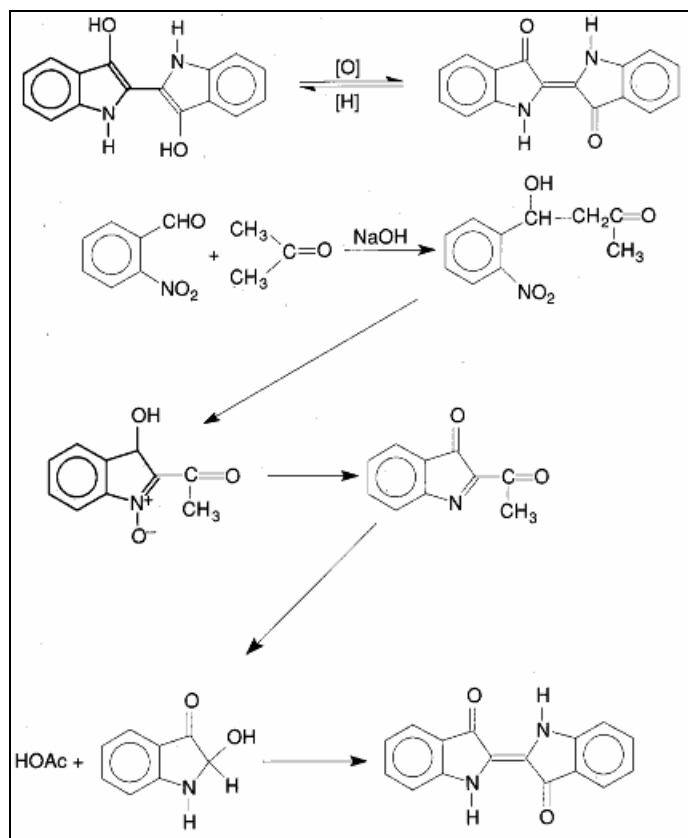


Fig. 6

Dado que a síntese de Bayer non tivo aplicación industrial, propuxéronse varias maneiras para conseguila. En xullo de 1897, a BASF desenvolveu a síntese de **Heumann** a partir do naftaleno, con un custo igual ao capital da empresa naquela data⁴.

As reaccións implicadas son as seguintes (Gilabert Pérez, E.J., 2003, p. 297):

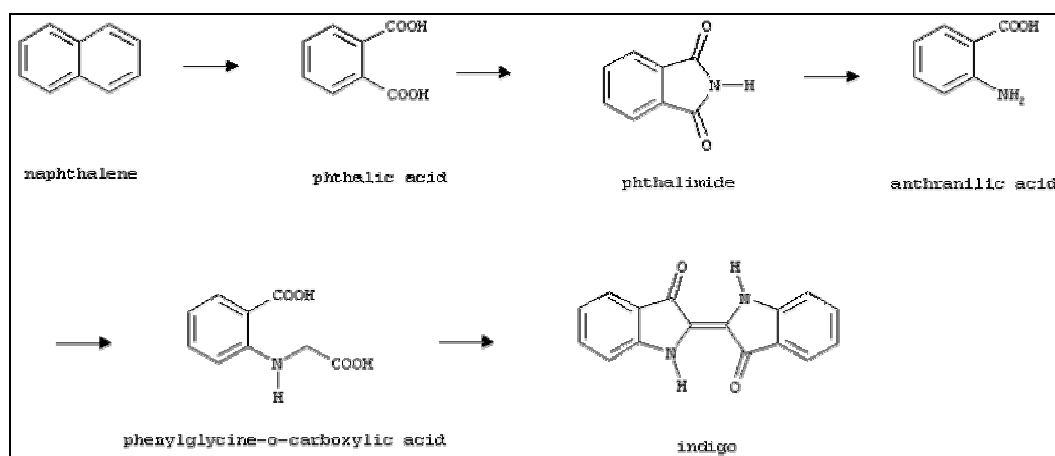


Fig. 7

A conversión do naftaleno en anhídrido ftálico era moi lenta e con rendemento variable. A ocasión para mudar o procedemento presentouse cando, durante o proceso de fabricación, rompeu un termómetro sobre a mestura quente; case inmediatamente o naftaleno se converteu en anhídrido ftálico: o mercurio reaccionara co ácido sulfúrico dando sulfato mercurioso, que actuou como catalizador. Este “accidente” tan afortunado permitiu á BASF fabricar un índigo sintético máis barato que o natural. A síntese actual parte da anilina ou algún dos seus derivados. Nunha primeira etapa a anilina condensa con formaldehído-bisulfito sódico e cianuro sódico para dar N-cianometilanilina. Este composto hidrolízase a fenilglicinato sódico, ciclase por fusión alcalina con hidróxido sódico e sodamina e dá, finalmente, indoxilo. Todos os procesos de obtención de indigoides finalizan cunha oxidación ao aire. Na síntese dos tioíndigos utilízase o xofre. Era difícil de interpretar o feito de que unha molécula relativamente pequena como o índigo fose capaz de absorber a lonxitudes de onda correspondentes a unha cor tan intensa. Esta cor depende da contorna de tal maneira que en fase vapor, onde se encontra en estado monomolecular, é vermella; pola contra, en disolución mostra un solvatocromismo positivo pronunciado debido ás pontes hidróxeno (en disolventes apolares é violeta, mentres que nos polares é azul). En estado sólido tamén é azul pero, mesmo neste estado, a forma cristalina é máis batocrómica que a amorfa. A estrutura cristalina determinada por **Posner** en 1926, mediante difracción de Raios X, demostrou que o índigo existe como isómero trans (non cis como propuxera Bayer), tanto en disolución como en estado sólido. En estado sólido é un colorante polímero no que cada molécula está unida a outras catro por enlaces de hidróxeno intermoleculares. Estes enlaces e a alta polaridade explican tamén o desprazamento batocrómico, a súa baixa solubilidade e o punto de fusión relativamente alto (390-392°C).

A partir de datos do espectro visible/UV dalgúns derivados do índigo comprobouse o efecto que diversos substituíntes teñen sobre a súa cor: a presenza dun grupo que ceda densidade electrónica en posicións *orto* e *para* ao grupo NH, estabiliza o primeiro estado excitado por aumentar a densidade electrónica sobre o átomo de nitróxeno, dando lugar a un desprazamento batocrómico. Pola contra, un grupo que retire densidade electrónica nesas posicións produce inestabilidade porque aumenta a carga positiva sobre o nitróxeno, xa de por si deficiente en densidade electrónica, ocasionando un desprazamento hipsocrómico (Christie, R.M., 2003, p. 76).

3.4. Aspectos sociais relacionados coa industria do índigo

A síntese do índigo foi un proceso complexo, non só polo nivel avanzado de química que requiría, senón tamén polas innovacións técnicas introducidas. Moitos dos reactivos usados, como o ácido cloroacético, non estaban dispoñibles e houbo que fabricalos especialmente. Ademais, o rendemento da reacción debía ser máximo para conseguir un produto máis barato que o natural. Os subprodutos da reacción se reutilizaban; por exemplo o óxido sulfuroso xerado na primeira etapa convertíase en ácido sulfúrico. Porén, non será ata finais do século XIX cando estas investigacións sexan rendibles: en 1897 importábanse en Alemaña 1.000 toneladas de índigo por valor de 8,3 millóns de marcos. En 1913 as exportacións ascendían a 33.000 toneladas do produto sintético por valor de 54 millóns de marcos. Na actualidade a produción mundial de índigo é de 17.000 toneladas/ano; o 40% delas é producido pola BASF.

Malia esta longa carreira de obstáculos, o índigo sintético conseguiu ser máis barato e de calidade superior ao natural. Este último contiña impurezas que alteraban a cor final da tintura, así que as vantaxes de utilizar un colorante relativamente puro con un ton reproducibile e constante, xunto ao seu prezo, fixeron que ao cabo de dez anos a maioría do índigo empregado fose sintético.

A enorme demanda de índigo, xunto ao branqueo de tecidos obrigará á BASF a desenvolver a industria do cloro con todas as dificultades ligadas á manipulación deste gas altamente corrosivo e venenoso. Esta experiencia foille moi útil á BASF para o posterior desenvolvemento do amoníaco sintético que, co ácido nítrico, servirá para fabricar abonos e explosivos durante as dúas guerras mundiais.

Pero axiña lle sairá competencia ao índigo por parte doutro colorante fabricado pola BASF, o Indantreno® (contracción de índigo e antraceno), un composto antraquinónico de cor azul brillante que ofrecía unha maior solidez ao lavado e á luz, descuberto por René Bohn en 1901. A produción de índigo que chegou a alcanzar máis de 40.000 toneladas baixará, en consecuencia, a algúns milleiros de toneladas por ano.

Os bombardeos das fábricas durante a Primeira Guerra Mundial e o reparto das patentes roubadas a Alemaña polas tropas aliadas marcan o fin do *quasi-monopolio* alemán da fabricación de colorantes.

Nos anos setenta do século pasado, a moda dos blue-jeans⁵ fai revivir a produción do índigo que subiu a 14.000 toneladas, cantidade suficiente para tinguir máis de mil millóns de pantalóns por ano. A súa solidez á luz, aínda que moderada, presenta a característica de se descolorar sen mudar de cor: sóltase pouco a pouco en

cada lavado, dando unha cor azul debilitada típica. Esta particularidade, de extrema importancia para a moda, fai que o seu uso máis importante, con diferenza, sexa o tinguido de artigos de tea *denim*⁶ para roupa vaqueira que o converteu no colorante azul máis empregado. As implicacións económicas da síntese do índigo avalíanse, a partir de entón, polo número de vaqueiros fabricados. En realidade, a continuidade do éxito comercial do índigo dependerá estreitamente da persistencia desta moda. Un colorante máis sólido como o Indantreno non experimentaría esta perda de cor por lavado.

Desde que apareceu o índigo sintético no mercado, en 1897, preparáronse centenaes de derivados pero só uns poucos alcanzaron importancia comercial. O propio índigo aínda é o colorante máis importante desta clase, máis barato que os azuis de antraquinona que, sendo tamén brillantes (croma alto) e excelentes, son máis hipocrómicos.

4. A MODO DE CONCLUSIÓNS

Se ben noutros traballos realizados anteriormente (Álvarez Lires, M., 2003 e 2006; Pérez Escudero, C., 2005) utilizamos a Historia da Ciencia nas aulas de ESO e Bacharelato, nesta ocasión, a complexidade dos contidos, en especial os referentes á interpretación química dos procesos tintorios, e a experiencia previa desenvolvida no Programa de Doutoramento xa citado, levounos a abordar o deseño dun curso específico destinado a integrarse no futuro nun Posgrao de Historia das Ciencias e das Técnicas. Ata o momento presente abordamos, unicamente, os contidos conceptuais do mesmo. É preciso, polo tanto, desenvolver a súa aplicación didáctica, tarefa á que nos dedicaremos de inmediato; de aí que aínda non se poidan ofrecer resultados concluíntes acerca da experimentación do curso, que será a que nos poida indicar as dificultades existentes para a súa posta en práctica e as liñas de mellora desta.

NOTAS

¹ O mordente é un produto absorbido pola fibra que atrae ao colorante axudando a fixalo. Pode aplicarse en disolución para tinguir completamente o tecido ou en forma de pasta de impresión cando se queren tinguir só algunhas partes dun motivo. Os máis usados son os sais metálicos de cobre, cromo, estaño e ferro, alumbre e taninos. Os ions metálicos forman complexos fortes entre o sal metálico, o colorante e a fibra. Na antigüidade o mordentado conseguíase levando a cabo o tinguido en recipientes de cobre ou estaño, ou engadindo cravos de ferro.

² De “anil”, produto resultante da descomposición do índigo ou anil.

³ Descubierta por Perkin, en Inglaterra, en 1856. Esta data considérase o principio da industria dos colorantes sintéticos.

⁴ Dezaoitto millóns de marcos en ouro.

⁵ De Gènes.

⁶ Tecido de algodón fabricado en Nîmes, confeccionado en diagonal con fío branco e azul.

BIBLIOGRAFÍA

ÁLVAREZ LIRES, M. e outras (2003): *Las científicas y su historia en el aula*. Madrid, Síntesis.

ÁLVAREZ LIRES, M. e outros (2005): *Presentation of the History of Chemistry in Text Books: A Flagrant Lack*, en SALDAÑA, J.J. (coord.): *Science and Cultural Diversity*, México, UNAM y SMHCT, ESCUELA ESPAÑOLA.

ÁLVAREZ LIRES, M. (2006): “La historia de la ciencia en la enseñanza y en la formación del profesorado”, en QUINTANILLA, M. (coord.): *Conocimiento y práctica de los profesores de ciencias naturales: algunas distinciones y aproximaciones*, Santiago de Chile, PUC (en prensa).

BENDER, M. (1947): “Colors for textiles ancient and modern”, en *Journal of Chemical Education*, pp. 2-10.

CHRISTIE, R.M. (2003): *La química del color*. Zaragoza, Acribia.

COCQ, M. (1812): “Mémoire sur la fabrication et l'emploi de l'orseille”, en *Annales de Chimie*, vol. 81, pp. 258-278.

DOUCET, J. (2001-2002): *L'impression textile en Hongrie*

DRUDING, S.C. (1982): *Dye history from 2600 to the 20th century*, written for a Seminar presented in Seattle, Washington at Convergence 1982, a bi-annual gathering of weavers, dyers and spinners. Disponible en <http://www.straw.com>

GILABERT PÉREZ, E. J. (2003): *Química textil. T. II Materias colorantes*. Valencia, Ed UPV.

GONZÁLEZ BRIZUELA, A. (2003): “Los fenicios y su negocio de la púrpura”, en *Revista de 100 años de Ingeniería en Cádiz*, año VIII, nº 27, pp. 16-18. Disponible en <http://ww.copiticadiz.com/Boletines/Copiti27.pdf>

HAUBRICHS, R. (2005): *L'indigo et la pourpre: 5000 ans d'histoire haute en couleurs*. Disponible en <http://www.okhra.com>

KANOLD, I. B. (2005): *La pourpre, couleur venue de la mer*. Disponible en: <http://www.dotapea.com/violetsetmauveshtm>, de <http://pourpre.com>

KHALAF, S. G. (2005): *Phoenician industrial art & manufacturing*, 24. Disponible en: <http://www.phoenicia.org/industry.html>

LANING, C. (1997): *Orchil, the poor person's purple*. Disponible en <http://www.ravensgard.org/>

- McKEE, J.R. e ZANGER, M. (1991): "The microscale laboratory. A microscale synthesis of indigo: vat dyeing", en *Journal of Chemical Education*, vol 68, pp. 242-244.
- PÉREZ ESCUDERO, C. (2005): *Aplicaciones didácticas de la historia de los colorantes púrpura e índigo*. Trabajo de Investigación Tutelado inédito. Vigo, Universidade de Vigo.
- RODRÍGUEZ LEYVA, A. (2006): "El color: teoría, historia y significado". Disponible en: <http://www.mailxmail.com/curso/vida/color/capitulo4.htm>
- ROMEU, E. (2005): *Púrpura pansa: UNA HISTORIA DE TINTAS Y CARACOLES*. Disponible en <http://www.conabio.gob.mx>
- SCHATZ, P. F. (2001): "Indigo and Tyrian purple-in Nature and in the Lab", en *Journal of Chemical Education*, vol 78, nº11, pp. 14-42.
- STEINHART, C. E. (2001): "Biologie of the blue" en *Journal of Chemical Education*, vol 78, nº 11, pp. 444.
- STERMAN, B. (2001): *Tekhelet*. Disponible en <http://www.tekhelet.com/pdf/>.
- TUROK M. (1988): *El caracol púrpura*. México, Dirección General de Culturas Populares.