

**Universidad Politécnica de Valencia**  
**Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales**



**TRABAJO FINAL DE MÁSTER EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES:**

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA EN TEJIDO DE ALGODÓN**

Presentado por:  
Enrique Torró Doménech

Directoras:  
Dra. Dolores Julia Yusá Marco  
Dra. Laura Fuster López  
Dra. Sofía Vicente Palomino



## **Resumen**

El resultado de los estudios preliminares de la caracterización analítica y de las propiedades mecánicas de nuevos tejidos de algodón teñidos con cochinilla, ha mostrado diferencias entre las muestras de control de algodón y las muestras teñidas. Los resultados de los ensayos han evidenciado que los distintos procedimientos de tinción con mordientes y la propia naturaleza química de la fibra, debido a su diferente sensibilidad a los reactivos químicos, tienen una consecuencia directa en el comportamiento mecánico.

Este trabajo pretende iniciar una línea de investigación cuyo objetivo sería conseguir un planteamiento completo para conocer y cuantificar el deterioro sufrido por las piezas textiles históricas de algodón y poder seleccionar de forma crítica los materiales más adecuados para su conservación y restauración.

## **Abstract**

The preliminary studies of the analytical characterization and the mechanical properties of new cotton fabrics dyed with cochineal, evidence differences between control samples and those dyed. The results of the tests have demonstrated that different mordant procedures of dyeing as well as the chemical nature of the cotton fibre itself (and due to its specific sensitivity to the chemical reagents), have direct consequences in the mechanical behaviour of the samples tested. Dyeing cotton with no mordant has showed to be worthless since cochineal colouring compounds cannot be fixed to cotton fabrics.

This work presents the preliminary results of a new research field recently started, whose objective is to gain insight in the deterioration undergone by historical cotton textiles and quantify their chemical degradation as well as the changes in their mechanical properties with the aim of select the most appropriate materials and methods for their conservation.



## **Agradecimientos.**

Deseo realizar una enumeración de las personas que han colaborado en la realización de este trabajo, como forma de reconocerles sinceramente sus aportaciones; pido disculpas por las posibles omisiones.

A las directoras del estudio Dra. Sofía Vicente-Palomino, Dra. Lola Yusá-Marco Dra. Laura Fuster-López sin cuyo apoyo y dedicación, no habría sido posible la consecución del mismo.

A mis compañeros de universidad Eva Montesinos-Ferrandis, Antonio F. Batista dos Santos por su colaboración y ayuda.

A todo el personal del departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, por sus atenciones y dedicación

No quiere olvidarme de mi familia, por su comprensión y sacrificio para poder completar este trabajo.

El desarrollo de este trabajo ha sido posible gracias a la financiación recibida de los:

"Programas de Ayuda de Primeros Proyectos del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Desarrollo", Proyecto 20070325 (Cod.4720), financiado por el Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad Politécnica de Valencia.

"Proyectos de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico para Equipos de Investigación Emergentes o de Reciente Creación" Proyecto GV/2007/212, financiado por la "Generalitat Valenciana", Conselleria de Empresa, Universitat i Ciencia, Dirección General de Investigación y Transferencia Tecnológica".

"Acciones especiales del Programas de Apoyo a la Investigación Científica y Desarrollo", 5 (Cod.4466), financiado por el Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad Politécnica de Valencia.

Diciembre 2008



## ÍNDICE





# Índice

	Página
Capítulo 1 INTRODUCCION	
1. Introducción	03
1. 1. Algodón	04
1.1.1. Estructura físico-química de la fibra de algodón	06
1. 2. Colorante natural: Cochinilla	08
1. 3. Mordientes	09
Capítulo 2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO	
2. 1. Objetivo	15
2. 2. Plan de trabajo	15
2.2.1. Optimización del proceso de tinción	16
2.2.2. Análisis de las probetas preparadas	17
Capítulo 3. PROCESO EXPERIMENTAL	
3.1. Reactivos y soluciones químicas	21
3.2. Preparación del material de referencia: Tejido de algodón control y teñido	21
3.2.1. Tratamiento previo: Proceso de lavado	21
3.2.2. Procedimiento de mordentado	21
3.2.3. Procedimiento de tinción	22
3.3 Instrumentación	24
3.4. Procedimiento de análisis	26
3.4.1. Análisis colorimétrico	26
3.4.2. Análisis químico	27
3.4.2.1. Identificación del colorante: Ácido carmínico	28
3.4.2.2. Identificación del agente mordiente	29
3.4.4. Ensayos mecánicos y dimensionales	30
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1.- Procedimiento de tinción	33
4.1.1 Proceso de mordentado	33
4.1.2. Baños de colorante	33
4.1.3. Proceso de tintura	33
4.2.- Análisis colorimétrico	37
4.3.- Caracterización química	38
4.3.1. Identificación del colorante: Ácido carmínico	38
4.3.2. Identificación del agente mordiente	43
4.4. Ensayos mecánicos y dimensionales	48
4.4.1. Descripción de los ensayos desarrollados	48
4.4.2. Curva esfuerzo deformación en el algodón control C	49
4.4.3. Efecto de la tinción	50
4.4.4. Efecto de las tinciones modificadas con agente químico	51
4.4.5. Efecto de los mordientes	52
4.4.6. Comparación de las tinciones con mordentado previo	53
4.4.7. Comparación de las tinciones modificadas y con mordentado previo	54
4.4.8. Curvas comparativas a partir de un punto de deformación	56
4.4.9. Correlación entre análisis químico y ensayos mecánicos	58
Capítulo 5. CONCLUSIONES	63
06. BIBLIOGRAFÍA	67
07. ANEXO Fichas de tintura	71
08. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	91
09. FIGURAS Y TABLAS	
9.1 Figuras	99
9.2 Tablas	102
10. URL's	105



**Capítulo 1**  
**INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCION

Los tejidos históricos, son por su naturaleza, bienes muebles de gran fragilidad siendo por tanto complejos y difíciles de conservar. Estas obras están estrechamente unidas a nuestra historia social y forman parte de nuestra vida cotidiana. Es necesario reivindicar su papel en la historia y la necesidad de su preservación para las futuras generaciones.

Esta investigación estará incluida dentro de la corriente actual de estudio de materiales y técnicas textiles que conlleva una mayor comprensión de su complejidad material y al mismo tiempo nos aporta datos que contribuyen a mejorar las propuestas y métodos de conservación preventiva y restauración.

Uno de los procesos más interesantes y que aun sigue planteando incógnitas, es el proceso de creación del tejido y la relación de este con los colorantes naturales. Las fibras textiles, debido a su estructura orgánica, están expuestas a múltiples degradaciones, tanto internas como externas, que les afectan física, mecánica y químicamente. Los procesos degenerativos se inician ya durante su manufactura y prosiguen con su uso posterior y las influencias del entorno. El envejecimiento de las fibras es irreversible y depende, en muchos casos, del grado de vulnerabilidad de los componentes que forman la base del tejido. Los tintes y los elementos decorativos están expuestos, igualmente, a procesos de degradación que les afectan de una manera u otra según su naturaleza [1].

El tejido de algodón se ha utilizado desde antiguo en distintas culturas, para el Mediterráneo y más en concreto para la Península Ibérica la expansión musulmana implica la llegada de dos fibras no cultivadas hasta ese momento el algodón y la seda.

Los tejidos de algodón se han teñido con tintes naturales, tanto de origen vegetal como animal. El factor ambiental y el histórico económico también inciden, al igual que la expansión de determinadas fibras como el algodón, o el uso y fabricación de los tintes. El ejemplo más claro de sustitución de tintes lo tenemos debido al descubrimiento de América. Un claro exponente es la introducción del insecto de cochinilla, esta materia tintórea sustituye en gran parte a los tintes anteriores utilizados tales como el quermes y la granza en España o la laca en china [2]. A partir de aproximadamente 1510 (fecha en la que aparece la primera pieza conocida tintada con este tinte). Se convierte en una materia prima de gran interés económico. Esto ocurrió con muchas materias tintóreas.

De esto se desprende que los colorantes naturales tuvieron una consideración y un peso económico considerable. Sin embargo, la importancia de estos colorantes naturales disminuyó a finales del siglo XIX, a causa del descubrimiento y perfeccionamiento de los colorantes derivados del alquitrán de hulla mas conocidos como anilinas. Dichos sucesos provocaron que los tintes naturales fueran reemplazados al cien por cien por los sintéticos. Hasta el punto de que las empresas productoras de estos materiales se arruinaron totalmente antes de que finalizará el siglo. Dando inicio a la industria moderna de los colorantes sintéticos que fueron acogidos por el público, quién los consideró de mayor calidad y menor costo que los escasos colorantes naturales [3].

No obstante, no es este hecho el que nos interesa en esta investigación. Lo que realmente nos ocupa en este trabajo es la interacción de los tejidos celulósicos con determinados tintes naturales y el proceso de tintura con mordientes que facilitaban la fijación del color sobre el tejido. Es evidente y se ha observado en gran cantidad de textiles históricos que existe una relación directa de este proceso con el deterioro selectivo de determinados colores asociado a determinadas fibras. Por tanto profundizar en el conocimiento de la aplicación de la tinción del algodón con colorantes naturales, sus agentes de mordentado y las implicaciones que conlleva en sus propiedades físicas y químicas, y en cómo éstas se ven modificadas debido a su

proceso de envejecimiento, nos permitirá comprender mejor los mecanismos de deterioro en los tejidos históricos.

Como ya hemos apuntado, los tratamientos de acabado de los tejidos principalmente la tinción con colorantes naturales requiere la ayuda de agentes que faciliten la fijación del colorante en la fibra. Estos agentes llamados *mordientes* son sustancias que reaccionan con el colorante formando compuestos insolubles, mejorando su fijación y perdurabilidad, pero a la vez provocan una importante agresión al tejido que se ve favorecida, por la exposición a los factores medioambientales como la humedad relativa, calor, luz y aire que catalizan las proporciones de deterioro. La intención del presente estudio ha sido una aproximación al conocimiento de las degradaciones producidas por los mordientes y poner a punto un protocolo de actuación para futuros trabajos encuadrados en esta línea. Para ello, se ha acotado el campo de actuación a una única fibra, el algodón, la tinción se ha centrado en un único colorante natural, la cochinilla, los agentes de mordentado se han concretado en cinco, sales metálicas (aluminio, cromo, cobre, hierro y estaño). Los ensayos se han centrado en la identificación de los componentes que intervienen en el proceso de tinción de la fibra como son el colorante natural, ácido carmínico, así como los agentes mordientes y por otro lado, establecer sus efectos sobre la fibra mediante ensayos de las propiedades mecánicas y dimensionales del tejido.

### 1. 1. Algodón

El algodón es una planta del género *Gossypium* de la familia de las malváceas. Es un arbusto con hojas lobuladas y flores grandes. El fruto (Figura 1), es una cápsula con cinco cavidades en las que se encuentran numerosas semillas envueltas en pelos largos que constituyen la fibra de algodón. La variedad más antigua conocida es la *Gossypium arboreum* en la Edad Media y en el Renacimiento era conocida como el árbol del algodón porque se parecía a un pequeño árbol con ramas leñosas. Vivía de 10 a 20 años y producía una fibra corta de 1 a 2 mm. de longitud. La otra variedad *Gossypium herbaceum* es un arbusto, que necesita replantarse todos los años, pero producía una fibra de algodón mas larga, de superior calidad. La mayoría de algodón que llegó a Europa durante el la Edad Media y el Renacimiento era de la variedad *herbaceum*, aunque la variedad *arboreum* también se utilizó para diferentes propósitos [4].

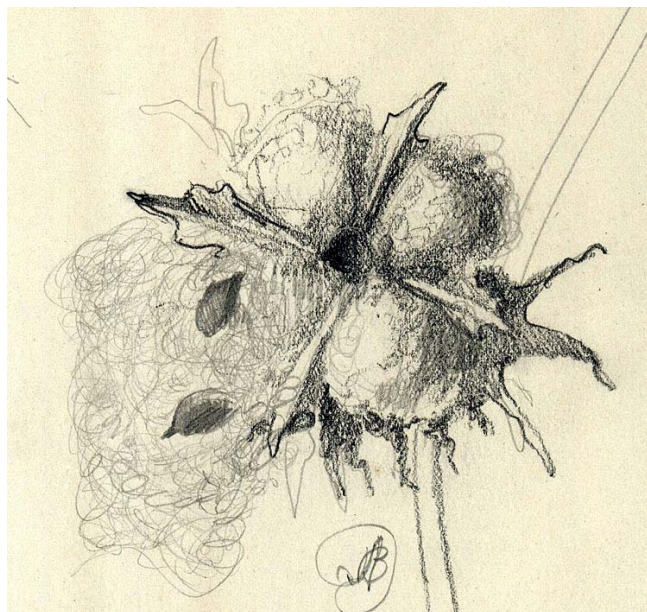


Figura 1. Fruto de algodón

El algodón es una fibra muy antigua que se ha encontrado en muchas partes del mundo. Aparece en tumbas que datan de los Incas, en tumbas egipcias en el Antiguo

Egipto, y ha sido cultivado y utilizado en la India desde la antigüedad. Los textos sánscritos de los Vedas atestiguan su uso en la indumentaria, pasó de allí al sur de China, Herodoto habla de una planta especial que da "un fruto lleno de una lana superior a la de los corderos", con la que los índicos confeccionaban los vestidos. En Egipto la fibra reina era el lino y el algodón era considerado como un lujo exótico. En Roma lo utilizaban las mujeres, pero los hombres lo rechazaban porque consideraban que un tejido tan suave era demasiado afeminado. A España llegó con los árabes como *al kotoun* que lo compraban a las caravanas que comerciaban con Bagdad [5]. En 1350 John Mandeville (seudónimo), escribió: " En la India crecía un árbol maravilloso que en los extremos de sus ramas crecían diminutos corderos (Figura 2). Estas ramas eran tan flexibles que se doblaban hacia abajo permitiendo a los corderos que se alimentaran cuando estaban hambrientos. [6]



Figura 2. El árbol del algodón

El Mediterráneo fue el destino de la ruta de comercio de algodón de la India, y cuando creció la demanda para los productos de algodón, los árabes iniciaron el cultivo de la planta de algodón, lo cual impulsó la expansión del algodón, extendiendo la planta a España, Sicilia, y Africa Norte antes del final del primer milenio.

En el Levante, las comunidades que hablaban en árabe favorecieron el algodón en todos los tipos de usos de vestir. Con toda seguridad el algodón fue conocido y utilizado durante los siglos X al XII. El algodón se presentó por primera vez en Europa después de la Primera cruzada. Italia fue la primera nación cristiana en entender la importancia del algodón, y empezó comercializándolo a partir del siglo XII. El primer registro del algodón como un tejido de lujo, figura en Alemania en 1282, en un transporte por tierra desde Venecia. La demanda de algodón en Francia empezó después de que aparecía en las Ferias de Champán, el primer registro de venta fue de 1376. De esas ferias, se extendió a Inglaterra, pero en pequeñas cantidades, donde no se divulgó hasta después de la derrota de la Armada española en 1588, y los buques mercantes ingleses cruzaron hacia el Levante. Incluso entonces, había una oposición muy fuerte por los gremios y comerciantes de lana, hasta que algodón dió alcance a la lana en popularidad a mediados del siglo XVIII.

España, como nación árabe estaba familiarizada con el algodón desde la invasión árabe en el siglo VIII. Sin embargo, el algodón español fue cultivado para consumo local, y nunca fue en realidad un artículo para exportación. La reconquista de las naciones cristianas expulsó a los árabes y con ellos, el consumo del algodón. Los árabes-españoles continuaron usando el algodón, y sus usos se extendieron a los conquistadores cristianos. Con la expulsión definitiva de los árabes, el algodón se reemplazó por los tejidos más normales de las naciones cristianas. La única excepción, fue Barcelona que tuvo un importante negocio haciendo velas para naves

Cristóbal Colón, en 1492 encontró algodón (lana de árbol) en las Bahamas. Los colonos que se establecieron en el siglo XVII en Virginia llegaron con semillas de las Antillas, Chipre, Esmirna y China que empezaron a aclimatarse en este lugar. A partir de 1650 las plantaciones se extendieron desde Virginia a la Luisiana francesa, a Georgia y a Carolina del Sur. Los sucesivos fracasos para disponer de personal en las plantaciones dieron lugar a la importación y comercio de esclavos que se mantuvo hasta su prohibición en 1808 aunque no logró terminar completamente el tráfico.

### 1.1.1. Estructura físico-química de la fibra de algodón

En el algodón, conviven distintos tipos de uniones físicas y químicas que lo mantienen cohesionado.

#### a) Uniones físicas:

##### Torsión:

En el artículo del profesor Meulemeester [7], se describe que: "Mediante la torsión de las fibras de algodón se logra su unificación en una espiral y, por tanto, su cohesión, lo cual confiere al hilo su resistencia característica. El hilo es un conjunto constituido por delgadas y delicadas fibras textiles, más o menos paralelas, consolidadas en general, por la torsión. La resistencia de un hilo, depende de la torsión: Si se somete un hilo a una torsión creciente, la resistencia crece hasta un máximo que corresponde a la llamada torsión saturante, por debajo de la torsión saturante, la rotura tiene lugar principalmente por deslizamiento de las fibras, mientras que para la torsión saturante y por encima de ella, la rotura del hilo se produce por rotura de las fibras. La torsión influye en los hilos, en la resistencia, robustez, elasticidad, suavidad o dureza, encogimiento, forma de la sección y regularidad. La torsión engendra tensiones de presión entre las fibras, de donde resulta un incremento de la resistencia al deslizamiento y un aumento de la solidez del hilo" (Figura 3)



Figura 3. Torsión en S

##### Falsa torsión:

El aspecto de la fibra de algodón es el de una cinta con los bordes algo engrosados y presentando algunas vueltas de torsión. Al madurar el algodón y empezar a secarse, todavía dentro de la cápsula, la fibra tiene tendencia a torcerse, pero como no lo puede hacer libremente por tener uno de sus extremos empotrado en la semilla, y el otro más o menos fijado por el contacto con las paredes de la cápsula, la fibra coge la torsión consistente en una o dos



vueltas en uno y otro sentido por pequeñas porciones, de donde viene el nombre de falsa torsión (Figura 4 y 5). Si se somete la fibra a una fuerte tensión, estas vueltas desaparecen, esto le da la gran elasticidad que posee el algodón [8]

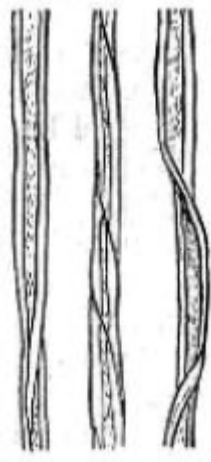


Figura 4. Falsa torsión



Figura 5. Giros de torsión

Uniones químicas:

Polimerización:

El algodón una vez está preparado y blanqueado, es un 99 % de celulosa pura. La celulosa es una macromolécula hecha de unidades de monómero de anhidroglucosa unidas por puentes 1, 4, de oxígeno (Figura 6). Las unidades de anhidroglucosa están unidas como beta-celubiosa. Por lo tanto, el dímero de la anhidro-beta-celubiosa es la unidad que se repite en la cadena de polímero. Al número de estas unidades repetidas que están unidas para formar el polímero de celulosa se le conoce como el grado de polimerización (dp) [9].

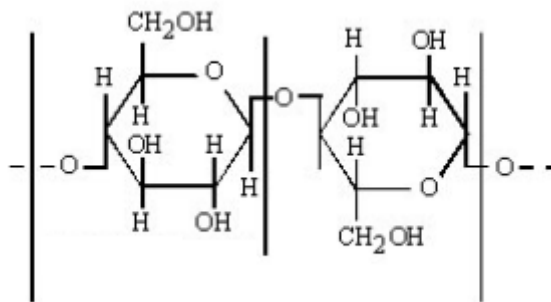


Figura 6. Polímero de celulosa

Puentes de hidrógeno:

La celulosa del algodón tiene un grado alto de polimerización y un grado más alto de cristalinidad. La cristalinidad indica que las moléculas de la fibra están más empaquetadas y paralelas entre sí. La Figura 7 muestra la cristalinidad promediado de las fibras celulósicas.

Las cadenas de celulosa dentro de las fibras del algodón suelen mantenerse en su lugar por los enlaces de hidrógeno. Estos enlaces de hidrógeno ocurren entre los grupos hidroxilos de las moléculas adyacentes y son más prevalentes entre las moléculas fuertemente empaquetadas y en paralelo en las áreas cristalinas de la fibra [8].

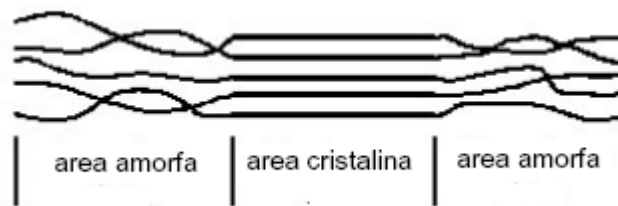


Figura 7. Zonas cristalinas y amorfas en la celulosa

## 1.2. Colorante natural de la cochinilla

En el Viejo Mundo se producía una tinción roja brillante que no desteñía, a partir de un insecto (*Coccus caca*) que habita en las hierbas *Aeluropus litoralis* y *Aeluropus leavis*. Las hembras de estos insectos se recogían, secaban, se trituraban y se utilizaban como tinción, que debía fijarse con un mordiente. Esta cochinilla; se producía solamente en Armenia y en el norte de Persia y era sumamente costosa. De otro insecto, *Kermococcus vermilio*, parásito de la coscoja *Quercus cocifera*, una especie de encina, que los griegos lo denominaron “kokkos” y los latinos “coccum”, de donde derivó el término cochinilla, se obtenía un colorante rojo menos brillante y más barato, llamado quermes. Esta tinción también se elaboraba a partir de las hembras y el color resultante era estable. Ambos colorantes eran denominados qirmiz por los árabes, de donde viene la palabra turca kirmizi, rojo, así como “carmesí”. El segundo tipo, de cochinilla, se producía en la provincia de Sevilla y en cercanías de Valencia en la época musulmana [10]. También se llamó “granum” por la creencia de que los cuerpos esféricos de las hembras, eran granos producidos por la propia planta, y de ahí en nombre castellano de grana.

La cochinilla se cultivó por primera vez en el Nuevo Mundo en forma comercial en la región de Oaxaca. Se trataba de un insecto distinto, *Dactylopius coccus* [Figura 8], y también de un anfitrión distinto, el nopal, una especie de cacto del género *Opuntia*, muy similar a la *Opuntia indica*, también llamado chumbera o higo berberisco. Esta tinción ya se producía en México en épocas pre-colombinas, donde se la denominaba nochezli. Los españoles lo asociaron al insecto mediterráneo y le dieron los mismos nombres, grana cochinilla. Bajo el dominio español no tardó en convertirse en una exportación valiosa destinada a Europa. Sevilla pasó a ser el mercado principal de cochinilla para la industria textil europea.

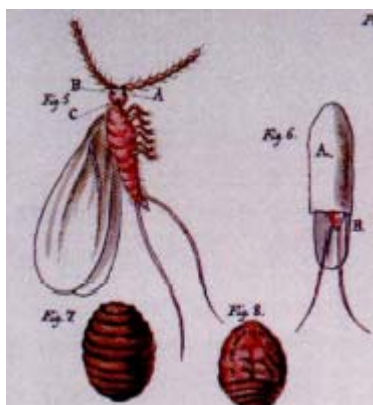


Figura 8. *Dactylopius coccus*

Con la llegada de los españoles a América comenzó un intenso intercambio de productos entre ambos continentes. La cochinilla fue uno de los principales, la primera exportación de cochinilla a Europa se hizo en 1523. El impacto del colorante en Europa fue tan grande que se convirtió en el tercer artículo de exportación de la Nueva España

(Figura 9), después de la plata y el oro. En el año 1530 la grana fue incorporada al sistema de tributos reales, y para 1550 el consumo en Europa ya se había generalizado; el carmín de la cochinilla se utilizaba para teñir los ropajes de la nobleza y de los eclesiásticos; posteriormente con grana se tiñeron también las chaquetas del ejército británico [11].



Figura. 9 Representación de costales de cochinilla en la Matrícula de tributos.

La materia colorante de la cochinilla es el ácido carmínico, objeto de innumerables estudios científicos para determinar su constitución. Se le atribuye una composición compleja en la cual sólo se determina un núcleo naftaleno quinónico. Aproximadamente 140.000 insectos pesan 1 Kg. y una plantación de 3 Ha. rinde alrededor de 300 Kgs. de cochinilla. Este producto contiene alrededor de un 10% de pigmento, obtenido por molienda de las masas de insectos después de someterlas al vapor o al calor seco. [12]

Su principal composición es el ácido carmínico Colour Index Natural Red 4. (Figura 10), la cochinilla contiene trazas del ácido kermésico, ácido flavokermésico y varios componentes llamado dcII dcIV y dcVII. La relación entre las materias colorantes es de 94-98% de ácido carmínico, de 0,4 a 2,2 de ácido kermésico + ácido flavokermésico y de 1,4 a 3,8% de dcII [13].

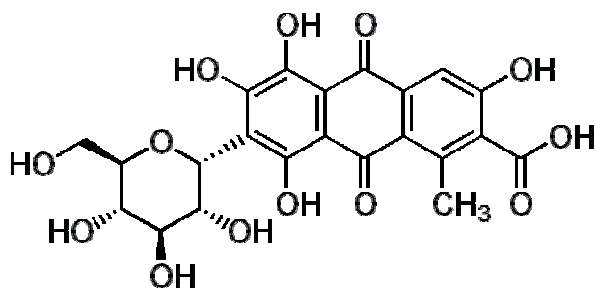


Figura 10. Ácido Carmínico

### 1.3 Agentes mordientes

La palabra mordiente viene del Latín *mordere*, que significa “morder, apresar, agarrar” [14]. El término mordiente se aplicaba a cualquier sustancia de origen natural o sintético que sirviera para fijar el colorante en la fibra. El mordiente hacía tres funciones: Ayudaba a que los tintes se fijaran en la fibra, afectaba el color que producían tintes, intensificándolo o reduciéndolo y actuaba para mantener los colores estables en presencia de la luz. Los tintoreros han utilizado los mordientes desde la antigüedad.

En época romana, se utilizaban mordientes de diferente origen: animal, como la orina; vegetal, como las cenizas de madera (que proporciona potasa), algunas plantas hervidas como algunas especies de la familia de la convulváceas; o mineral, como las arenas de batanería (sosa o potasio) o sales solubles (aluminio, cromo, hierro o estaño) [15, 16]. El alumbre se obtenía de las formaciones rocosas de las islas griegas,

especialmente de Melos, o por tostado de la alunita [17]. La importancia de este producto lo constata el tráfico existente por el Mediterráneo y su transporte en ánforas [18].

En la Edad Media los mordientes más usados fueron el sulfato de hierro (vitriolo verde) y el de cobre (vitriolo azul); el agente tánico más común, la nuez de agalla, aunque también se emplearon taninos vegetales como la cáscara de granada y la algarrobbilla; y a estas materias básicas se añadían mordientes como vinagre, orina, salitre, sal, amoníaco y, sobre todo, alumbre; y aglutinantes muy variados del tipo colas, gomas (arábiga, áloe, tragacanto, almáciga) y gelatinas. El sulfato metálico más citado en las recetas es el vitriolo, cuyo nombre deriva del latín *vitriolum* [19], y éste a su vez de vidrio porque los sulfatos se presentan bajo la forma de cristales transparentes, dado que se trata de sales metálicas cristalizadas de diferente color según su naturaleza: el vitriolo verde es sulfato de hierro, mientras que el azul es sulfato de cobre hidratado. El más empleado en la Edad Media fue el vitriolo azul, también llamado caparrosa y acije (o aceche, término derivado de su nombre en árabe, *az-zaj*), que se presenta en forma de bellos cristales de un azul profundo pues aunque en seco tiene un color de polvo blanco, a la menor humedad retoma el color azul. Por su parte, el tanino más habitual fue el extraído de las agallas, una materia vegetal que se forma por la picadura de un insecto que pone sus huevos en ciertos árboles, en especial robles y encinas, y a cuya acción la planta reacciona con la formación de una excrescencia anormal, la agalla, en cuyo interior se desarrollan los huevos. Las nueces de agalla propiamente dichas se forman sobre las hojas o los brotes jóvenes tras la picadura del insecto *Cynips tinctoria* y las más ricas en tanino son las que se recogen antes de la salida del insecto; sus taninos constituyen una de las materias primas más usadas para la fabricación de tintas negras, pero también para el teñido de sedas y pieles y como mordiente empleado antes de la aplicación de las tintas, en ambos casos. La cáscara de la granada contiene también un alto porcentaje de sustancias tánicas y ha sido con frecuencia usada en la preparación de tintas vegetales o metaloácidas en el Próximo Oriente [20].

Las primeras colonias americanas hacían uso de cualquier sustancia que tuvieran cerca. Las sustancias que se utilizaban eran sal, vinagre, crema de tártaro, soda, y hierro. Así mismo, hacían uso de una sustancia alcalina que se usa para la elaboración de jabón. Esta sustancia era obtenida de las cenizas de madera o de los orines (proporciona diferentes sales y amonio). Con el tiempo hicieron uso del tanino como mordiente, el cual se obtenía del roble y del abeto americano. Muchos pueblos indígenas de América también hicieron uso de diferentes sustancias como mordientes. Las mujeres “Navajo”, tradicionalmente para mordentar usaban agua mezclada con las cenizas provenientes de la combustión de las ramas de un árbol llamado “enebrina”. En América del Sur, hacían uso de las cenizas de madera como mordientes. Los “Ojibway” utilizaban cualquier material que se les ocurría como mordientes, por ejemplo: cenizas de madera, agua con sarro, arcillas locales, y polvo de rocas trituradas. En Bali, las hojas de las palmas de coco quemadas y mezcladas con agua, también se utilizaban como mordientes. En muchas culturas diferentes un mordiente que utilizaban comúnmente era la mezcla de excremento de oveja con agua [14].

Además de los mordientes anteriormente mencionados, históricamente los tintoreros muchas veces emplearon calderos de metal, los cuales actuaban como mordientes a la hora de la tinción. Algunos de los más tradicionales tintoreros orientales usaban calderos de aluminio, hierro, cobre y estaño. Sin embargo, este método (utilizar calderos como mordientes) tiene el problema que la cantidad de sales del metal del caldero que se libera no puede ser controlada, por lo tanto no se tiene una uniformidad en los colores que se obtienen ni que se desean. Aunque el utilizar los calderos de metal como mordientes tiene la ventaja de que son seguros para el tintorero, ya que muchas sales metálicas puras son muy tóxicas, como por ejemplo la sal de cobre [14].

Tabla 01.- Cuadro de mordientes utilizados en el presente trabajo

Tipo de mordiente	Imagen del mordiente
<p>Alumbre (Sulfato de aluminio y potasio) <math>\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}</math>                      Es un mineral blanco depositado en el fondo de muchos tipos de formaciones rocosas, en diferentes partes del mundo. Es el mordiente que más frecuentemente se usa por los tintoreros naturales. No es tóxico relativamente, pero es muy astringente y puede secar la piel. Este mordiente es de mediana resistencia a la luz y se usa casi siempre en combinación con el cremor tártaro [21].</p>	 <p>Alumbre (Sulfato de aluminio y potasio)</p>
<p>(Dicromato de potasio) <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math>                      De color naranja claro, el cual es muy sensible a la luz y por lo tanto es necesario almacenarlo en lugares oscuros y mantenerlo tapado. Es una sustancia muy cáustica y venenosa en todas sus formas (en polvo, en solución líquida o en humo), no se puede utilizar en conjunto con otros mordientes. El cromo se utiliza en pequeñas cantidades para obtener su efecto y por eso no se utiliza mucho en la actividad tintórea, debido a que es muy difícil manejar dichas cantidades. Este mordiente es más efectivo cuando se usa después del teñido, debido a que se disminuye el tiempo en que el cromo estará expuesto a la luz.</p>	 <p>Dicromato potásico</p>
<p>(Sulfato de cobre) <math>\text{CuSO}_4</math>                      También se le conoce como vitriolo azul). Es muy venenoso. El cobre generalmente tiene un efecto verde claro cuando se está utilizando en la tinción. El cobre puede ser utilizado sólo como mordiente, o puede ser añadido como postmordiente para oscurecer los colores, o convertir un amarillo o un amarillo – verde a un verde más definido.</p>	 <p>Sulfato de cobre</p>
<p>(Sulfato ferroso) <math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>                      Se le conoce también como vitriolo verde, y su efecto es oscurecer los colores. Generalmente el hierro se usa, cuando al final de una tinción sobra tinte al cual se le desea cambiar el tono. Se deben hacer pruebas en las fibras a teñir, ya que en fibras finas puede causar daños.</p>	 <p>Sulfato de hierro</p>
<p>(Cloruro de estaño) <math>\text{SnCl}_4</math>                      Esta sustancia es utilizada en pequeñas cantidades, debido a que puede causar daños a la fibra. La mejor forma para utilizar el estaño es como postmordiente, con el fin de aclarar los colores. Este mordiente produce los colores más brillantes que otros mordientes de carácter alcalino.</p>	 <p>Cloruro de estaño</p>



**Capítulo 2**  
**OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO**





## 2. 1. Objetivos

Existen numerosos trabajos de investigación sobre la degradación de las fibras naturales tintadas con colorantes sintéticos [22-27]. Sin embargo, son escasos los trabajos sobre la relación de los mordientes y los colorantes naturales en la degradación de las fibras naturales [28]. Es por ello, que todavía no son muy conocidas las relaciones entre la degradación química y los cambios en la conducta estructural del tejido antiguo de algodón, a pesar de la importancia en la conservación de los tejidos históricos.

Consecuentemente, el enfoque de este trabajo se ha centrado en una fibra natural, el algodón, teñido con un colorante natural, la cochinilla y fijado a la fibra con la ayuda de agentes mordientes. Esta selección, se ha basado en el criterio de iniciar esta línea de investigación, por los componentes más conocidos y ampliamente utilizados en el pasado, de los cuales, a pesar de haber extenso conocimiento histórico y científico de cada uno de ellos por separado, todavía quedan aspectos en los que profundizar sobre las consecuencias de su interacción.

Por tanto los objetivos a desarrollar, son:

Profundizar en el estudio, identificación y valoración de los agentes de mordentado y del tinte de cochinilla sobre el algodón.

Conocer los cambios sufridos en las propiedades mecánicas del tejido de algodón como consecuencia de su teñido, en muestras sin envejecer, con el fin de poder entender los mecanismos que tienen lugar en las piezas históricas.

## 2. 2. Plan de trabajo

Se pretende determinar el grado de influencia de los diferentes procesos de tinción con cochinilla en los tejidos de algodón, por medio de los siguientes pasos:

- a) Optimizar el procedimiento de mordentado y tinción de algodón con cochinilla, definiendo sus parámetros. Conocer de qué modo afecta cada mordentado a la tinción resultante final.
- b) Obtener una valoración objetiva del color de cada una de las tinciones, a partir de la medición de sus coordenadas CIElab.
- c) Identificar los compuestos tintóreos de la cochinilla tras teñir la fibra de algodón mediante los diferentes procesos de tinción mediante Espectrofotometría UV-Vis y Cromatografía HPLC.
- d) Identificar y cuantificar los agentes de mordentado y obtener la distribución elemental en el tejido de algodón tras los procesos de mordentado por medio de la técnica SEM-EDX.
- e) estudiar los cambios en las propiedades mecánicas experimentados por las muestras sometidas a diferentes tratamientos de mordentado y tinción y correlacionarlo con el deterioro experimentado por tejidos históricos.

## 2.2.1 Optimización del proceso de tinción

El procedimiento a seguir para la optimización del proceso de tinción y la preparación y obtención de las probetas de referencia, con los siguientes tratamientos, se presenta en la figura 11 y consta de:

- Lavado previo: Eliminación de cualquier tipo de material adherido al tejido a consecuencia de los tratamientos de hilatura, tejeduría y acabado del mismo, que puedan interferir en los procesos posteriores.
- Mordentado por medio de agentes químicos que permiten un enlace entre fibra y colorante y facilitan que el tinte se fije sobre la fibra, modifique el color y mejore la estabilidad del mismo. La utilización de mordientes químicos puesto que con ello se facilita la reproducibilidad.
- Tinción directa, el colorante se combina con el algodón pasando al interior de la fibra y fijando sobre ella sin intervención de otros agentes.
- Tinción con baño de colorante modificado mediante agente químico ácido y básico: Conocer de que modo influyen las condiciones del baño en el colorante y en el comportamiento del algodón.
- Tinción sobre tejido mordentado: El mordiente se adhiere a las fibras y fija el colorante sobre éstas. Este proceso también produce una laca, aunque en dos etapas. En la primera etapa se fija el mordiente sobre la fibra y en la segunda etapa se fija el colorante sobre el mordiente.

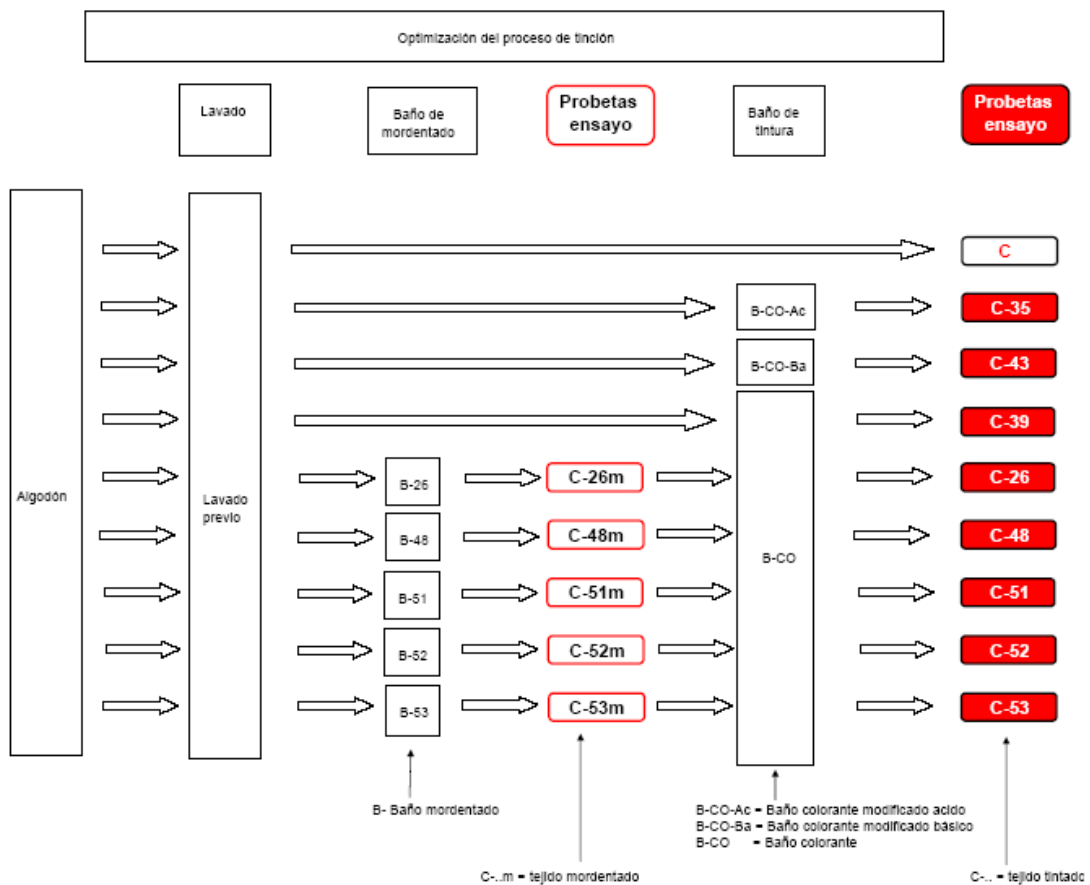


Figura 11 Optimización del proceso de tinción y obtención de las probetas de ensayo o de referencia

## 2.2.2 Análisis de las probetas de referencia

El esquema de las técnicas aplicadas para los análisis de las probetas (Figura 12), son las siguientes:

- Análisis colorimétrico de cada probeta de tejido, con objeto de caracterizar el color obtenido en cada proceso de tinción.
- Espectrofotometría UV-Vis sobre el baño de tinción y sobre el extracto del colorante de la fibra textil en la región UV y visible, para identificar la especie colorante utilizada y definir su espectro característico de absorbancia.
- Análisis cromatográfico por HPLC sobre el extracto del colorante de la fibra textil para separar y conocer la especie colorante de cada probeta teñida.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) de cada probeta de tejido, para observar la distribución elemental y la concentración de cada mordiente.
- Ensayos mecánicos y dimensionales con exposición a incrementos de tensión a tiempos definidos para observar gráficamente el perfil de comportamiento del tejido según cada tratamiento y las consecuencias que se derivan de su observación comparada.

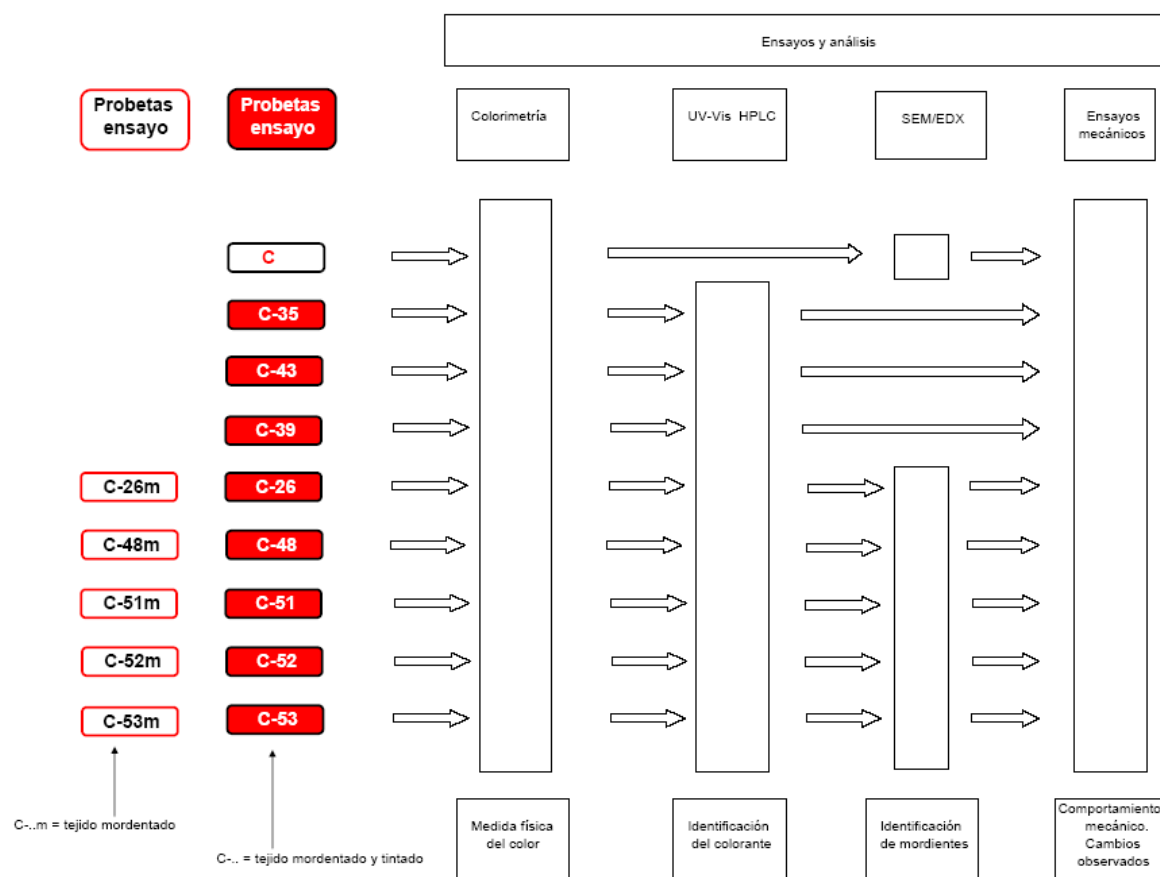


Figura 12 Análisis y mediciones sobre las probetas de ensayo



**Capítulo 3**  
**PROCESO EXPERIMENTAL**



### 3. PROCESO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos y soluciones químicas

Los reactivos químicos y las soluciones utilizadas han sido: Sulfato de hierro, ACS, Carlo Erba, Alumbre (Sulfato de aluminio y potasio), ACS Carlo Erba, Sulfato de cobre, ACS, Carlo Erba, Dicromato potásico, PRS, Panreac, Tetracloruro de estaño, ACS, Carlo Erba, Ácido clorhídrico 37%, RS Carlo Erba, Acetonitrilo (ACN) y Metanol (MeOH), gradiente-HPLC, Carlo Erba; Acido Trifluoroacético (TFA,) 99% (Panreac), Agua desionizada grado-HPLC, Medica Elga (Veolia Water). Solución de HCl 3M:MeOH:H<sub>2</sub>O (2:1:1) y solución de MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1).

El colorante natural utilizado en este trabajo procede del insecto de la cochinilla *coccus cacti*, desecado, [Cl: Natural Red 4] Ref. 36040, proporcionado por Kremer pigmente GmbH & Co KG.

Las características del tejido seleccionado para este estudio, proporcionado por Productos de Conservación S.A, son:

Nombre:	Batista de algodón
Composición:	Algodón 100%
Número de hilos:	46 hilos (urdimbre), 34 pasadas (trama)
Urdimbre:	hilo a un cabo torsión S
Trama:	hilo a un cabo torsión S
Gramaje del tejido:	116 g/m <sup>2</sup>

#### 3.2. Preparación del material de referencia: Tejido de algodón control y teñido

En el presente estudio se utilizan, tejido de control (sin tinter) así como probetas con diferentes mordientes, tintadas posteriormente con cochinilla.

##### 3.2.1. TRATAMIENTO PREVIO. PROCESO DE LAVADO

Con objeto de eliminar los productos de apresto que pudieran interferir en el estudio, el tejido se somete a un proceso de lavado durante 1 hora a 70° C, con agitación permanente del baño y secado a la sombra. El tejido de algodón así preparado, lo denominaremos, a partir de este momento, como Algodón control (C).

##### 3.2.2. PROCESO DE MORDENTADO

Los mordientes a utilizar en los tratamientos son: Sulfato de hierro, alumbre (sulfato de aluminio y potasio), cloruro de estaño, sulfato de cobre, dicromato potásico.

a) *Preparación del mordiente:* La cantidad de mordiente se calcula en relación al peso de tejido, resultando un 8%, para el hierro, estaño, cobre y cromo y un 15% para el alumbre, según la bibliografía consultada al respecto [29-31]. Se pulveriza en mortero, se disuelve en 300 ml. de agua desionizada. Se calienta a 90° C hasta disolución completa y se mide el pH. En la tabla 2 se indican las denominaciones de los baños de los mordientes obtenidos.

Tabla 2.- Baños de mordientes

Sal mordiente	Baño mordiente
SULFATO DE HIERRO	B-26
ALUMBRE	B-48
CLORURO DE ESTAÑO	B-51
SULFATO DE COBRE	B-52
DICROMATO POTÁSICO	B-53

- b) *Mordentado*: A cada uno de los baños de mordiente anteriormente obtenidos, se añade agua desionizada hasta un total de 2 l. Después se introduce la tela previamente mojada y se mantiene a la temperatura de 70° C durante 1 hora con agitación continua del baño. Se anota el pH inicial y pH final del mordentado. Se escurre el tejido y sin aclarar, se seca a la sombra. En la tabla 3 se indican las denominaciones de las telas mordentadas:

Tabla 3.- Telas mordentadas

Tela mordentada
C-26m
C-48m
C-51m
C-52m
C-53m

### 3.2.3. PROCESO DE TINCIÓN

- a) *Preparación del colorante*

a.1.) *Preparación del colorante sin modificar*. La cantidad de colorante se calculó en relación al peso de tejido, se aplica una relación del 15% en peso [30]. El procedimiento consiste en: Se tritura el colorante de la cochinilla en mortero hasta polvo. Se disuelve en 300 ml. de agua desionizada, y después se mantiene durante 1 hora a 90° C. La disolución de colorante se filtra en Nylon fino de 32 hilos, y por último se anota el pH. El baño de colorante obtenido se le denomina (B-CO).

- a.2.) *Preparación del colorante modificado mediante agente químico*

a.2.1.) *Agente químico ácido*: Se prepara un nuevo baño de colorante modificándolo mediante la adición de un 1% de ácido acético sobre el baño (B-CO) denominándolo (B-CO-Ac) y se anota el pH.

a.2.2.) *Agente químico básico*: Se prepara un nuevo baño de colorante modificándolo mediante la adición de un 1% de amoníaco sobre el baño (B-CO) obteniendo el baño (B-CO-Ba) y se anota el pH.

En la tabla 4 se indican las denominaciones de los baños de colorante de acuerdo con las distintas preparaciones.

Tabla 4.- Baños de colorante

Preparación del colorante	Baño de colorante
Directo	B-CO
Modificado con Acido Acético	B-CO-Ac
Modificado con Amoníaco	B-CO-Ba

- b) *Procedimientos de tinción*

b.1.) *Tinción directa*. El baño de tinción se prepara adicionando 2 l. de agua desionizada al baño de colorante previamente preparado (B-CO). Se introduce la tela de algodón (C) previamente mojada, y se mantiene el agua a la temperatura de 90° C durante un tiempo de 1 hora, con agitación continua del baño, anotándose el pH inicial y pH final de la tinción.



- b.2.) *Tinción con modificación del baño de colorante mediante agente químico.* El baño de tinción se prepara adicionando 2 l. de agua desionizada a cada uno de los dos baños de colorante previamente preparados (B-CO-Ac y B-CO-Ba). Se introduce la tela de algodón (C) previamente mojada, y se mantiene el agua a la temperatura de 90°C durante un tiempo de 1 hora, con agitación continua del baño, anotándose el pH inicial y pH final de la tinción.
- b.3.) *Tinción con tratamiento de mordentado previo.* El baño de tinción se prepara adicionando 2 l. de agua desionizada al baño de colorante previamente preparado (B-CO). Se introduce la tela de algodón, ya mordentada (C-26m, C-48m, C-51m, C-52m, C-53m), previamente mojada, y se mantiene el agua a la temperatura de 90° C. durante un tiempo de 1 hora, con agitación continua del baño, anotándose el pH inicial y pH final de la tinción. Se repite el mismo procedimiento en cada uno de los cinco tejidos mordentados.
- c) *Lavado posterior de la tinción.* En todos los casos, se deja enfriar, y se aclara con agua fría desionizada. Se anota la temperatura inicial y final, el pH inicial y final, por ultimo se deja secar a la sombra.

### 3.3 Instrumentación

A continuación se indica el equipamiento empleado en este estudio:

#### 3.3.1. ANÁLISIS COLORIMÉTRICO

El análisis colorimétrico fue realizado con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d enlazado a un PC (Figura 13). Las medidas se realizaron con el componente especular excluido e incluido (SCE y SCI) usando iluminante CIE D65 (6500°K) y observador estándar 10° (KONICA MINOLTA SENSING, Inc.)



Figura 13 espectrofotómetro CM-2600d

#### 3.3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis.

Las mediciones espectrales se realizaron en la región UV-Vis con un espectrofotómetro de doble haz HITACHI U2010 (Figura 14). Las condiciones de trabajo fueron intervalo espectral desde 200-1000 nm, velocidad de escaneo de 800 nm.min<sup>-1</sup>, barrido de longitud de onda de 2 nm y un ancho de banda de 10 nm. Los datos fueron procesados con el software UV Solution versión 1.2. (HITACHI INSTRUMENTS, Inc.)



Figura 14 Espectrofotómetro U2010

#### 3.3.2. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ELEVADA EFICIENCIA (HPLC).

El sistema HPLC (Figura 15), incluye bombas Water 515, detector de UV diodo-serie Waters 2996 (WATERS, Milford, MA, USA) y un puerto inyección manual (Rheodyne 7725i) con un loop de 20 µl (RHEODYNE, Cotati, CA, USA) con una estación de trabajo Waters Millennium PDA. La columna cromatográfica de 5 µm C18 Kromasil (Teknochroma) de 250 x 4.6 mm.

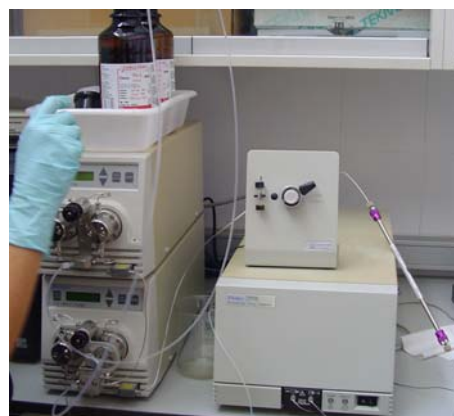


Figura 15 Equipo de HPLC-PDA

### 3.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El microscopio electrónico de barrido empleado Jeol JSM 6300 opera con un sistema de microanálisis Link-Oxford-Isis de rayos-X (Figura 16). Las condiciones analíticas fueron 20-kV de voltaje,  $2 \times 10^{-9}$  A de amperaje y con una distancia de trabajo de 15 mm.



Figura 16 Microscopio e. Jeol JSM 6300

### 3.3.5. ENSAYOS MECÁNICOS Y DIMENSIONALES

Los ensayos fueron ejecutados con el equipo donado por el Smithsonian Museum Conservation Institute (Washington D.C.) (Figura 17).

El equipo consiste en una caja de metacrilato rectangular que actúa como una cámara climática donde la humedad relativa (HR) y temperatura (T) pueden controlarse. En su interior (zona superior) se encuentran los diferentes tensiómetros o máquinas de tracción mientras que en la parte inferior se coloca la bandeja que contendrá el gel de sílice con el que se controlarán los niveles de HR. Un pequeño ventilador hace circular el aire dentro de la cámara. El ventilador acelera la absorción de humedad de la gel de sílice y crea unas condiciones medioambientales estables y homogéneas dentro de la cámara. Un higrómetro de punto de rocío de alta precisión está conectado a la cámara y en el interior de ésta se coloca un segundo higrómetro. Los ensayos se desarrollaron a temperatura ambiente (23°C) y humedad relativa constantes (45-50%).

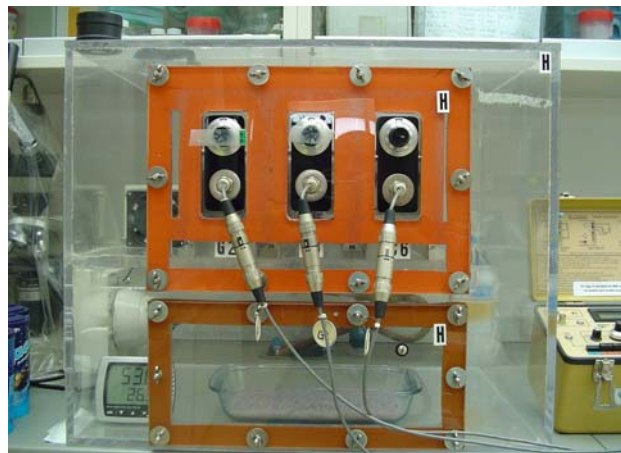


Figura 17 Equipo para ensayos mecánicos

### 3.4. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

#### 3.4.1. Análisis colorimétrico

Las muestras de algodón C, C-35, C-39, C-43, C-26, C-48, C-51, C-52 y C-53 fueron caracterizadas mediante las medidas de color con el espectrofotómetro Minolta CM-2600d (diámetro muestras 10 mm). Los resultados de la medición de los colores se dieron en coordenadas CIELab, donde  $L^*$  corresponde al brillo (100 = blanco, 0 = negro),  $a^*$  corresponde a las coordenadas de rojo-verde (signo positivo = rojo, signo negativo = verde) y  $b^*$  corresponde a las coordenadas de amarillo-azul (signo positivo = amarillo, signo negativo = azul). Cada muestra de algodón fue medida por triplicado, obteniéndose los valores promedio  $L^*$   $a^*$   $b^*$  CIELab y se calculó su desviación standard.

En la figura 18 se observa el ajuste de la probeta con visor del equipo antes de realizar la medida de color, y en la Figura 19 se aprecia el momento de la medición de la probeta y el registro de datos en el archivo de la memoria propia del equipo



Figura 18 Visor para el ajuste de la probeta



Figura 19 Momento medición colorimétrica

### 3.4.2. Análisis químico

El análisis químico se realiza a dos niveles, por un lado, se identifica la especie colorante ácido carmínico, por otro lado, se identifica el agente mordiente metálico. En la figura 20 se detallan las etapas del procedimiento químico mediante el diagrama de flujo.

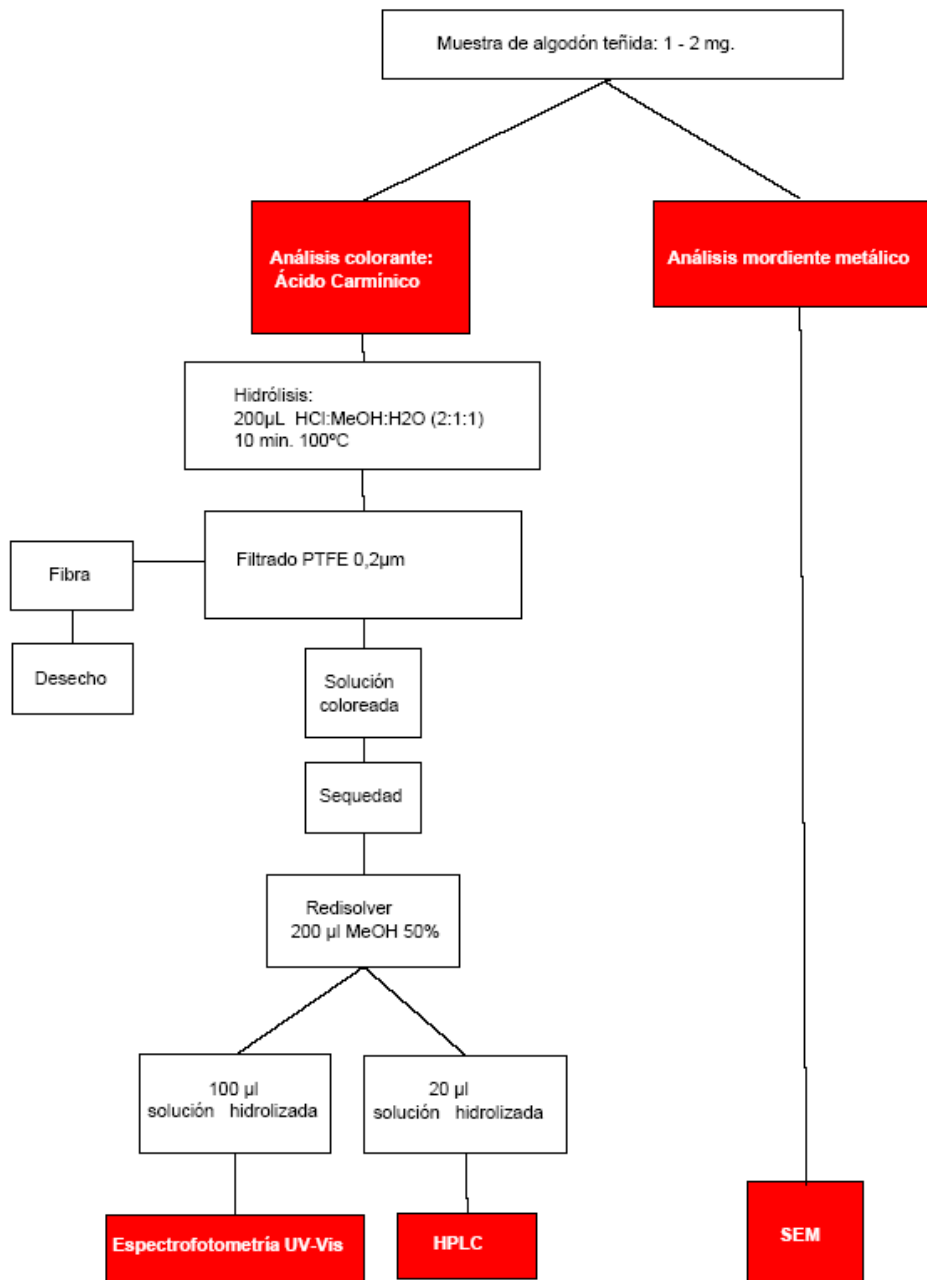


Figura 20 Diagrama de flujo de las etapas del análisis químico

### 3.4.2.1. Identificación del colorante. Ácido carmínico

La identificación del colorante se lleva a cabo, mediante el análisis por espectrofotometría UV-Vis y HPLC, para ello se deben seguir las siguientes etapas:

a) Extracción del colorante de la fibra de algodón.

Las muestras de algodón C-35, C-39, C-43, C-26, C-48, C-51, C-52, C-53, se pesan de 1 a 2 mg y se hidrolizan durante 10 minutos a 100°C en una estufa utilizando 200 µL de la solución de HCl:MeOH:H<sub>2</sub>O (2:1:1).

b) Filtrado

La solución hidrolizada se hace pasar por un filtro PTFE 0,2µm para separarla de los restos de fibra de algodón, una vez filtrada, la solución se lleva a sequedad en estufa.

c) Análisis químico

El extracto seco se redisuelve con 200 µl MeOH 50%. Se toma una alícuota de 100 µl y se analiza con el Espectrofotómetro UV-Vis., y otra alícuota de 20 µL se analiza mediante HPLC.

c.1). Espectrofotometría UV-Vis

La solución coloreada es medida utilizando una microcelda de cuarzo de 50 µl HELLMMA en el espectrofotómetro. La medida de la absorbancia se llevó a cabo en el intervalo espectral de 200nm y 700nm.

c.2). Cromatografía HPLC

Separación cromatográfica del hidrolizado se realiza en modo de gradiente lineal. El programa de elución está descrito en la tabla 5. El eluyente A contiene un 5% Acetonitrilo (ACN) y 0.1% ácido trifluoroacético (TFA) en agua. El eluyente B contiene un 0.1% (TFA) en (ACN). El flujo de la fase móvil es de 1ml/min. Las muestras se inyectan la columna por medio de un *loop* de 20 µl y la absorción se registra a 254nm.

Tabla 5. Programa cromatográfico de la fase móvil del método de gradiente

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	%A	%B	Curva
0.0	1.0	90.0	10.0	Lineal
5.0	1.0	90.0	10.0	Lineal
35.0	1.0	10.0	90.0	Lineal
40.0	1.0	10.0	90.0	Lineal
45.0	1.0	90.0	10.0	Lineal
55.0	1.0	90.0	10.0	Lineal

Eluyente A, 5% ACN y 0.1% TFA en agua;

Eluyente B, 0.1% TFA en ACN

### 3.4.2.2. Determinación del agente mordiente

Las muestras de algodón teñidas C-26, C-48, C-51, C-52, C-53 de un tamaño de 10 x 10 mm., se montan sobre un portamuestras de carbono grafito, posteriormente se somborean con grafito (Figura 21), y se analizan mediante SEM/EDX.



Figura 21 Muestras preparadas para ser analizadas en SEM/EDX.

### 3.4.3. Ensayos mecánicos

Los diagramas de esfuerzo-deformación proporcionan información acerca del comportamiento mecánico de las muestras de algodón. Las condiciones de los ensayos se establecieron de acuerdo con el estudio realizado previamente por Fuster et al. para la seda [32]. Tras diferentes ensayos, se estableció que las muestras de tejido debían de realizarse con 20 hilos en sentido trama. En cuanto a su longitud, se determinó que la distancia entre mordazas debería de ser de 4" (10.16 cm) ello permitiría optimizar el proceso dado que se acortaba el tiempo del ensayo y se disminuía asimismo la desviación standard (debido a que todas las muestras presentan el mismo nº de hilos). De acuerdo con ello se obtuvieron las probetas de 20 hilos de trama de cada tejido sólo en la dirección de la trama. Todas las muestras se desflecaban en todos sus bordes. Las dimensiones de la muestra típicas eran: 0,44 cm. (ancho) x 0.08 cm (espesor) para los hilos de la trama. Se sometieron a ensayo tres probetas idénticas por cada muestra.

Se montaron las probetas en las mordazas y se acondicionaron en la cámara durante 24 horas a  $48 \pm 0.5\%$  hR y  $24 \pm 0.5$  °C previo a los ensayos. Los incrementos de tensión 0,0025 fueron progresivamente aplicados en intervalos de 30 segundos. Se ensayaron las muestras de algodón seleccionadas en la dirección de la trama.

Se realizó los ensayos de tensión para cada muestra y se obtuvieron las curvas de esfuerzo-deformación. Fue posible determinar las propiedades mecánicas como la fuerza y la deformación a la rotura en las probetas de algodón a partir de estas curvas.

En este caso específico, el eje vertical (ordenadas, Y), indica la fuerza por hilo (expresado en Newton por hilo) de la probeta ensayada, puesto que no es práctico calcular la deformación que experimenta un área, en el caso de tejidos.

El eje horizontal (abscisas, X) representa la deformación [Ec.1] que es el cambio de longitud de la probeta dividida por su longitud original:

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 = \Delta L / L_0 = \delta / L_0 \quad [1]$$

Donde L = nueva longitud e la muestra

$L_0$  = longitud original de la muestra

$\Delta L = \delta$  = diferencia entre la longitud nueva y la original de la misma muestra (estiramiento).

El porcentaje de elongación [Ec.2 y Ec.3], nos indica la deformación que puede soportar un material antes de romper y se calcula:

$$\text{Elongación} = (L_f - L_0 / L_0) \times 100 = \varepsilon \times 100 \quad [2]$$

$$\text{Elongación} = \Delta L / L_0 \times 100 = \% \quad [3]$$

Donde:  $L_f$  = longitud final

$L_0$  = longitud original / inicial.

$\Delta L = \delta$  = diferencia longitud



**Capítulo 4**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4.1 Procedimientos de tinción

### 4.1.1. Proceso de mordentado

En los tratamientos de mordentado del algodón C se midieron los valores de pH en estos baños preparados según se indica en el apartado 3.2.2 y el pH final de las telas mordentadas (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de pH iniciales y finales de los baños de mordentado y de las telas mordentadas

Baño mordentado			Tela mordentada		
	pHini	pHfin		pHini	pHfin
B-26	<b>3,69</b>	<b>3,64</b>	C-26m	<b>7,30</b>	<b>4,54</b>
B-48	<b>2,85</b>	<b>2,94</b>	C-48m	<b>7,30</b>	<b>3,49</b>
B-51	<b>1,70</b>	<b>1,67</b>	C-51m	<b>7,30</b>	<b>2,26</b>
B-52	<b>4,72</b>	<b>4,02</b>	C-52m	<b>7,30</b>	<b>4,41</b>
B-53	<b>4,42</b>	<b>5,01</b>	C-53m	<b>7,30</b>	<b>5,08</b>

Blanxart [33] señala que las sales metálicas utilizadas, disueltas en agua, generan ácidos minerales que actúan siempre muy intensamente sobre el algodón, unas veces perjudicándolo y destruyéndolo, y otras veces modificándolo. Conociendo la acción agresiva de los ácidos minerales sobre el algodón, se plantea la hipótesis de, a mayor valor ácido del baño de mordentado, mayores deterioros en la fibra de algodón. A partir de este supuesto se ordenan las telas mordentadas de mayor a menor pH ácido, dando la siguiente secuencia: C-51m, C-48m, C-52m, C-26m, C-53m.

### 4.1.2. Baños de colorante

Se desarrollaron tres formulaciones (Tabla 7): baño de colorante (B-CO), baño de colorante modificado con 1% de ácido acético (B-CO-Ac), y baño de colorante modificado con 1% de amoníaco (B-CO-Ba), observando tres valores de pH muy distanciados entre sí.

Tabla 7. Valores de pH de los baños de colorante

	Baño de colorante	Tipo de tinción
	pH	
B-CO	<b>5,66</b>	Directa
B-CO-Ac	<b>2,76</b>	con modificación de baño con agente químico ácido
B-CO-Ba	<b>10,99</b>	con modificación de baño con agente químico básico

### 4.1.3. Proceso de tinción y lavado posterior

Se desarrollaron un total de 9 tinciones (Tabla 8), con lo que se formaron tres grupos diferenciados:

- Tinción directa
- Tinción modificada con agente químico ácido ó básico
- Tinción con mordentado previo.

Tabla 8. Valores de pH del proceso de tinción y después del lavado final de la tela de algodón teñida

Muestra teñida	Tinción de la tela		Lavado tela
	pHini	pHfin	pHfin
C-39	<b>6,12</b>	<b>6,26</b>	<b>7,00</b>
C-35	<b>3,03</b>	<b>3,70</b>	<b>3,90</b>
C-43	<b>10,16</b>	<b>6,76</b>	<b>7,00</b>
C-26	<b>4,54</b>	<b>4,77</b>	<b>5,03</b>
C-48	<b>3,49</b>	<b>4,81</b>	<b>5,67</b>
C-51	<b>2,26</b>	<b>4,96</b>	<b>5,40</b>
C-52	<b>4,41</b>	<b>5,30</b>	<b>6,79</b>
C-53	<b>5,08</b>	<b>5,40</b>	<b>6,82</b>

Se generaron tres muestras (C-35, C-39 y C43), donde el tejido de algodón no fue expuesto al tratamiento previo de mordentado y por tanto estuvo afectado únicamente por el proceso de tinción.

La muestra C-39 fue la que mantuvo unas condiciones de pH menos agresivas, dado que su tinción fue directa, sin embargo el pH es ligeramente ácido dado que el colorante, ácido carmínico posee naturaleza ácida.

La muestra C-35 ha sido expuesta a la acción del baño de colorante modificado con ácido acético, le confiere un pH ácido probablemente éste degrade a la fibra de algodón, puesto que según bibliografía [34], los ácidos producen sobre la celulosa, hinchamiento, despolimerización e hidrólisis, formándose hidrocélulosa.

La muestra C-43 ha sido expuesta a la acción del baño de colorante modificado con amoníaco, le confiere un pH básico, que sobre la celulosa coadyuva a la despolimerización, hidrólisis e hinchamiento, formándose hidracélulosa, que es un producto de menos despolimerización que la hidrocélulosa [34], por lo tanto, en general se podría decir que el algodón resiste mejor la acción de los álcalis que la de los ácidos.

En la Figura 22 se representa los cambios producidos en el pH de las muestras de algodón antes y después del proceso de tinción y posterior lavado.

Conociendo el efecto que produce sobre el algodón los baños de colorante modificados con ácido acético y amoníaco, junto con la agresión de los ácidos minerales generados por los baños de mordentado, se amplió la hipótesis anterior, respecto al orden en que podrían producirse los mayores deterioros de tejido de algodón. Ordenando las telas de mayor a menor acción degradante sobre el algodón, la secuencia sería: C-35, C-51, C-48, C-26, C-52, C-53, C-43, C-39.

En la tabla 9 se ordenan todas las probetas de cada tejido. También se incluyen imágenes tomadas a escala 1:1 con un scanner HP 2400 y con ampliaciones a 50x con una lupa estereoscópica Leica Wild M8. Las primeras imágenes permiten comparar de manera subjetiva, las tonalidades de color entre las mismas y las microfotografías a 50x permiten apreciar la construcción del tejido y la disposición de los hilos.

Escala de pH comparada con valores de pH de lavado y tintura muestras algodón

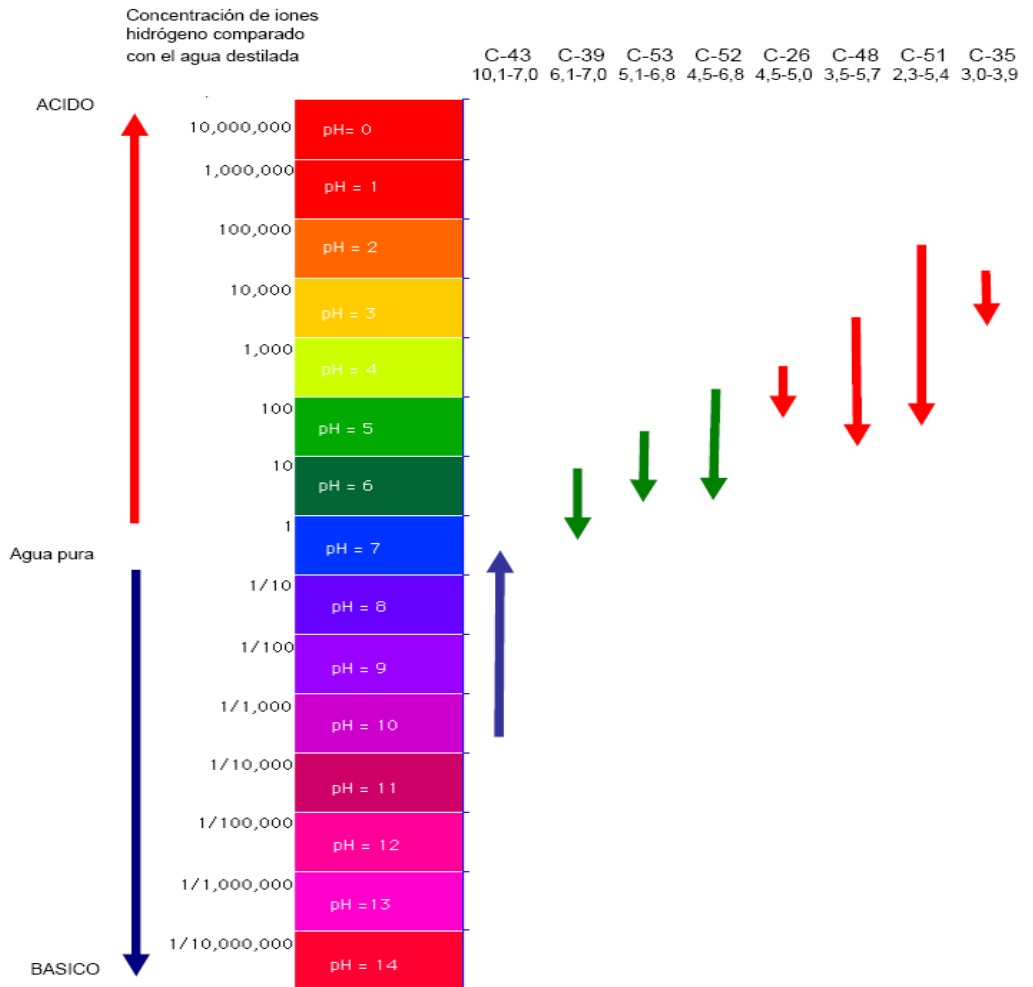
















Figura 22. Escala de pH comparada con los pH de tinción y lavado de la tela algodón

Tabla 9. Resumen de las muestras preparadas de algodón

referencia	Lavado		Proceso	Mordentado			Tintura		
	muestra	muestrax50		referencia	muestra	muestrax50	referencia	muestra	muestrax50
C			---	---	---	---	---	---	
---	---	---	tintura modificada Áceticio	---	---	---	C-35		
---	---	---	tintura directa	---	---	---	C-39		
---	---	---	tintura modificada Amoníaco	---	---	---	C-43		
---	---	---	Sulfato hierro	C-26m			C-26		
---	---	---	Sulfato aluminio y potasio	C-48m			C-48		
---	---	---	Cloruro estaño	C-51m			C-51		
---	---	---	Sulfato cobre	C-52m			C-52		
---	---	---	Dicromato potásico	C-53m			C-53		

En el Anexo se incluyen las fichas de tintura de los procesos desarrollados.

#### 4.2.- Análisis colorimétrico

En la tabla 10 se presentan las mediciones colorimétricas de cada muestra de algodón, una vez obtenido el promedio de las tres muestras y su desviación standard

Tabla 10 valores CIE L\*a\*b\* de las muestras de algodón control C y teñidas

SCI			
Probeta	L* ± S	a* ± S	b* ± S
C	88,3 ± 0,658	2,867± 0,006	-11,897± 0,006
C-39	87,75 ± 0,064	6,4± 0,102	-5,79± 0,045
C-35	79,1 ± 0,445	16,4 ± 0,873	11,9 ± 0,846
C-43	87,814 ± 0,009	6,21 ± 0,020	-5,69 ± 0,034
C-26	61,95 ± 0,067	2,98 ± 0,021	5,75 ± 0,021
C-48	63,8 ± 0,100	16,02 ± 0,077	-7,68 ± 0,052
C-51	83,11 ± 0,045	7,980 ± 0,005	3,88 ± 0,015
C-52	70,49 ± 0,027	12,52 ± 0,048	-4,50 ± 0,018
C-53	60,31 ± 0,044	15,83 ± 0,029	-8,50 ± 0,022

A partir de la comparación de cada muestra de algodón con la muestra de referencia algodón control C, se observa con respecto al nivel de luminosidad en la coordenada L\*, que son muestras que están en el rango de los claros a muy claros. A partir de la tonalidad de color, se observa en la coordenada a\* que todas las muestras son valores positivos lo que indica que son cercanos al rojo, unos con mayor proporción que otros, van desde el máximo de la muestra C-35 al nivel más bajo de la muestra C-26, próxima a la muestra de referencia. Respecto a la coordenada b\* en general tienden a azul, excepto las muestras C-35, C-26 y C-51 que tienden a amarillo.

Hay que hacer la observación que las muestras C-43 y C-39 son muy semejantes, sus valores de L\* a\* b\* son muy próximos entre sí, aunque la muestra C-43 es ligeramente más luminosa y la muestra C-39 es más rojiza y azulada.

### 4.3 Caracterización química

#### 4.3.1. Identificación del colorante: Ácido carmínico

##### *Espectrofotometría UV-Vis*

Se determinó el espectro de absorción del baño de tinción con cochinilla B-CO (Figura 23) obteniéndose un máximo de absorbancia de 0,3 u.A. a 490 nm de longitud de onda, este valor corresponde con el color rojo.

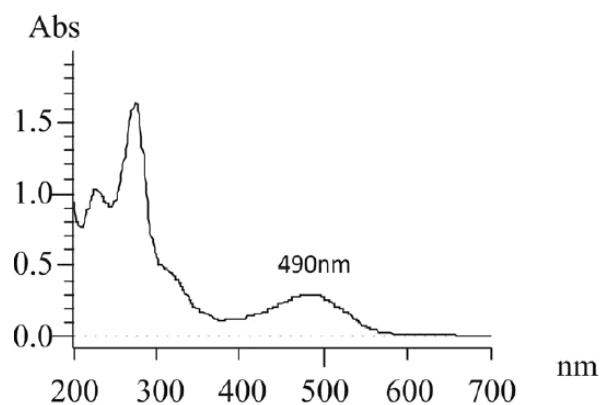


Figura 23. Espectro UV-Vis del baño de tinción de ácido carmínico B-CO

Posteriormente, tras extraer el colorante de la fibra textil de cada una de las muestras teñidas, se analizaron mediante espectrofotometría UV-Vis. En ninguno de los casos, se pudo detectar el pico de absorbancia correspondiente al ácido carmínico. Este hecho podría ser debido a la baja concentración de ácido carmínico fijada en el algodón, dado que las tinciones dieron tonalidades claras o muy claras, según indicaron las medidas de las coordenadas de color (Tabla 10).

##### *Cromatografía HPLC*

El análisis mediante HPLC se llevó a cabo, en primer lugar del baño de tinción y posteriormente de las muestras teñidas. La Figura 24 presenta el cromatograma obtenido para el baño de tinción B-CO. En la tabla 11 se indican los tiempos de retención y los valores de absorción de los componentes identificados en el baño, que coinciden con los que se documenta en la bibliografía consultada [14].



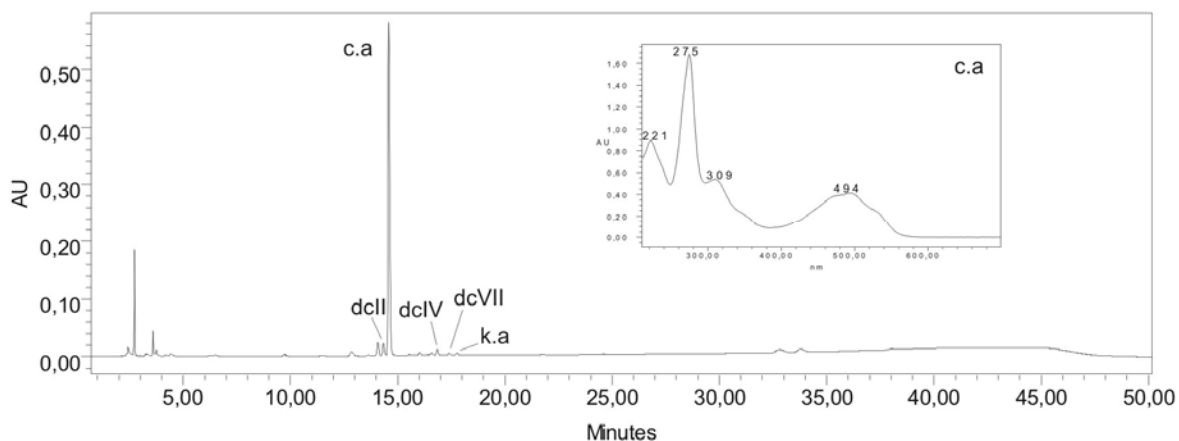


Figura 24. Cromatograma del extracto del baño de tinción (B-CO)

Tabla 11. Valores del tiempo de retención y de absorción de los componentes identificados en el baño de tinción B-CO.

Pico	t <sub>r</sub> (min)	UV-vis Absorción(nm)	Compuesto
dcII	14,34	219, 285, 433	dcII
c.a	14,58	221, 275, 309, 494	Acido carminico
dcIV	16,84	221, 276, 311, 492	dcIV
dcVII	17,40	221, 276, 310, 492	dcVII
k.a	17,76	273, 313, 491	Acido Kermesico

Una vez identificados los picos correspondientes a los diferentes componentes del colorante, se realizaron separaciones cromatográficas HPLC de los hidrolizados de cada muestra de algodón teñida, con objeto de separar los compuestos presentes en cada uno de ellas. En el cromatograma obtenido para el tejido de la probeta C-39 (Figura 25), a 14,58 minutos de tiempo de retención, se observa el pico característico del ácido carmínico. En el cromatograma obtenido para el tejido de la probeta C-35 (Figura 26), además del pico correspondiente al ácido carmínico se observan a 16,84 y a 17,40 minutos de tiempo de retención, los picos de los compuestos dcIV y dcVII. En el cromatograma obtenido para la probeta C-43 (Figura 27), se observa en este caso que el pico característico de ácido carmínico es menos intenso.

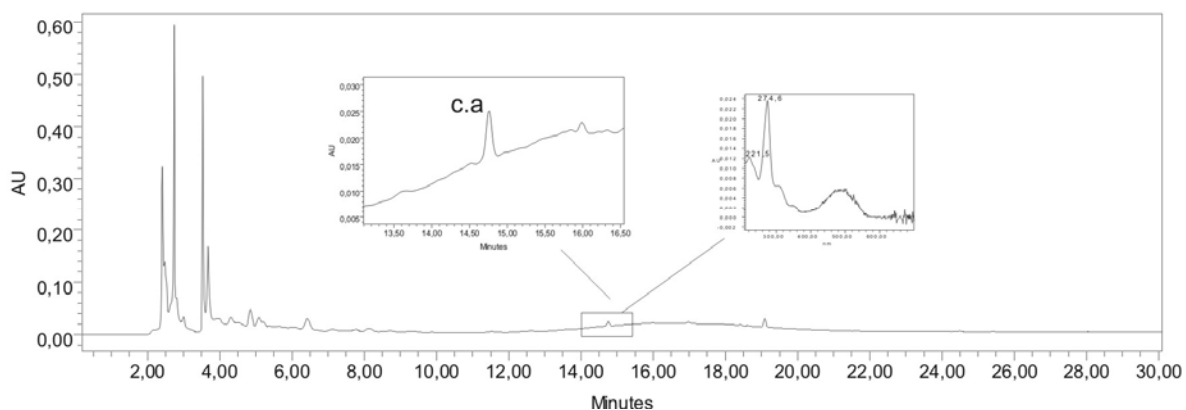


Figura 25 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-39

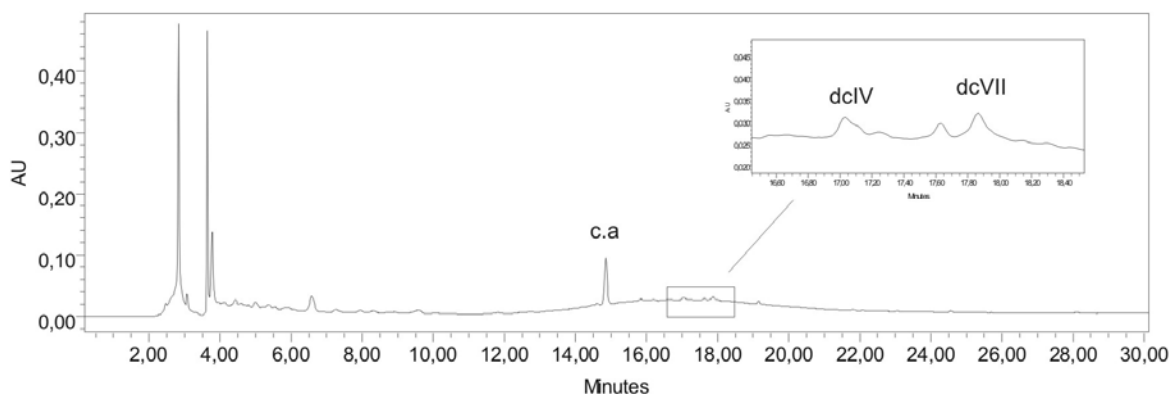


Figura 26 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-35

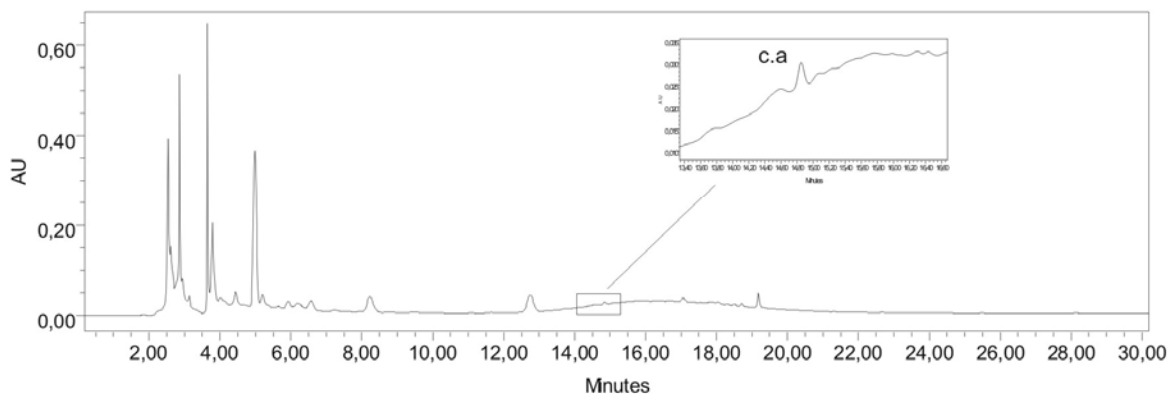


Figura 27 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-43

Por lo tanto, dado que en la muestra C-35 se han podido identificar tanto el pico del ácido carmínico como de los componentes secundarios dcIV y dcVII, mientras que en las muestras C-39 y C-43 únicamente el del componente principal, esto podría indicar que la cantidad de colorante fijada en el tejido es mayor y por lo tanto, que el modo de tinción es más efectivo en el caso del empleo del modificador ácido en el baño de tinción directa.

En el caso de los tejidos teñidos previo tratamiento de mordentado, los cromatogramas obtenidos (Fig. 28-32) muestran la identificación del pico del ácido carmínico, siendo más intenso en las muestras C-52 y C-53, con una menor intensidad en las muestras C-48 y C-51 y en el caso de la muestra C-26 no se identifica pico alguno. Esto indicaría que el agente mordiente menos efectivo es la sal de hierro, mientras que los demás proporcionan similares resultados en el teñido del algodón con cochinilla.

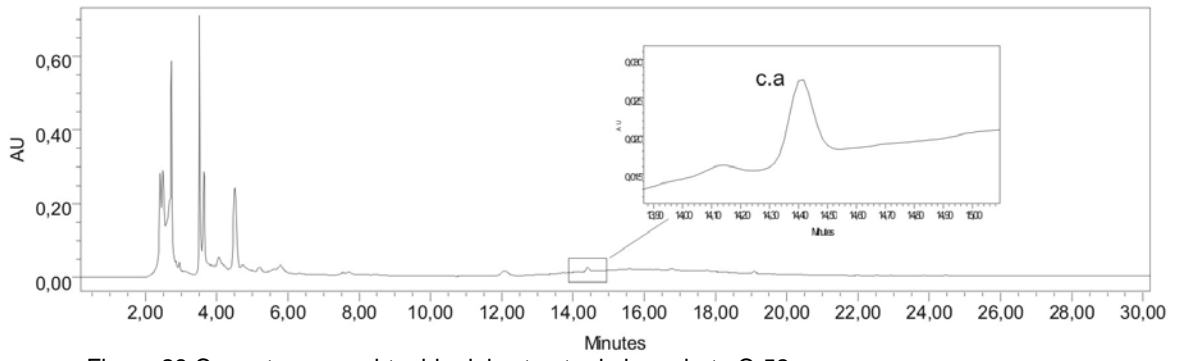


Figura 28 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-52

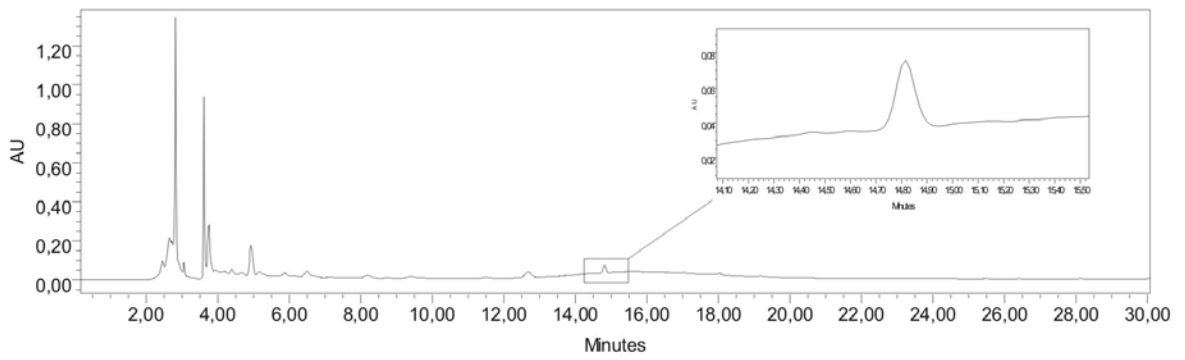


Figura 29 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-53

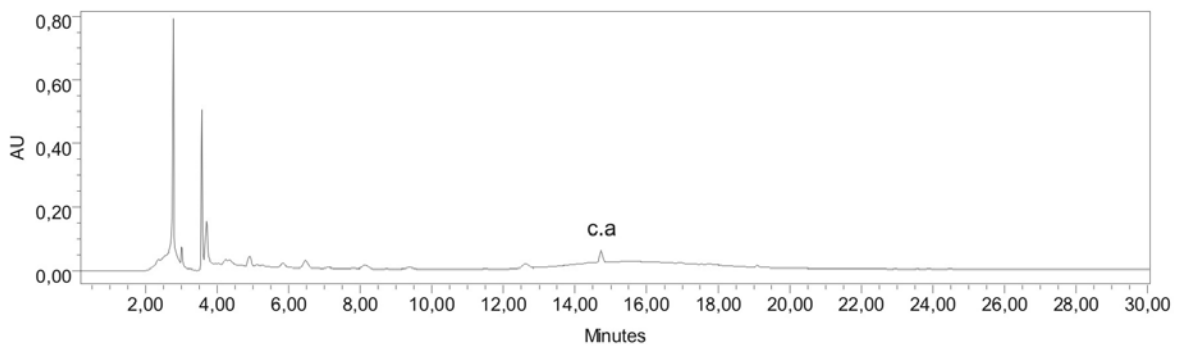


Figura 30 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-48

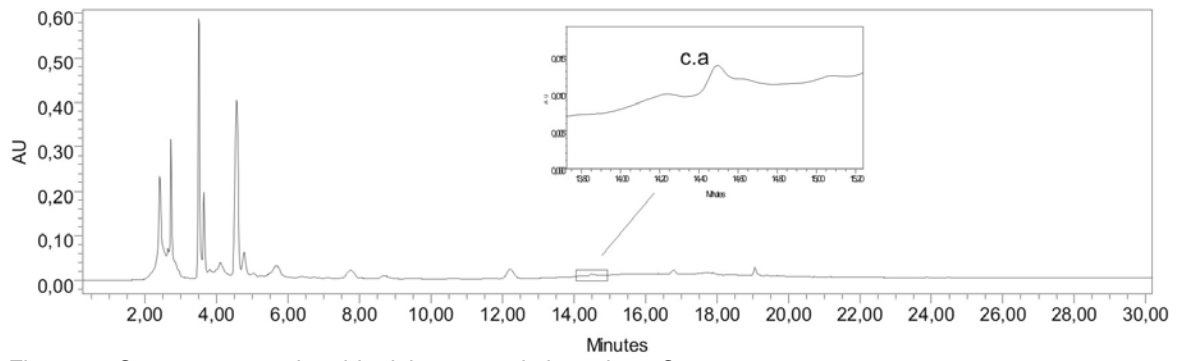


Figura 31 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-51

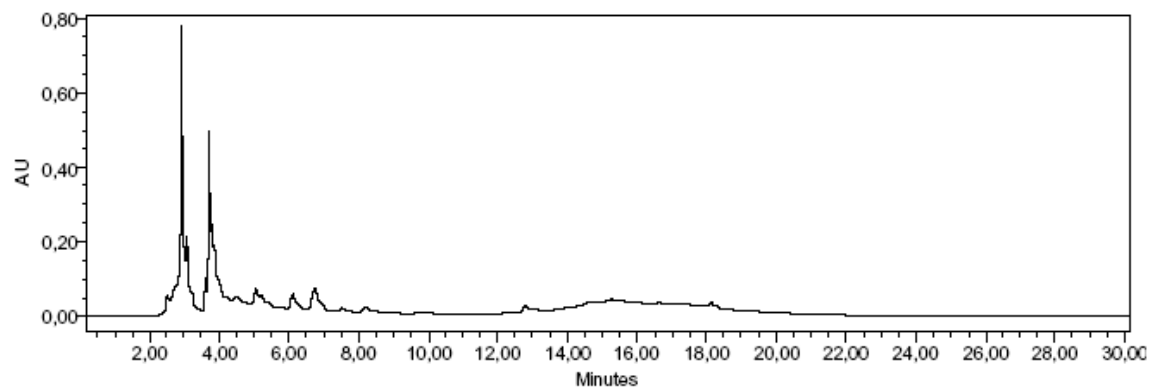


Figura 32 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-26

### 4.3.2. Identificación del agente mordiente

Los agentes mordientes presentes en las muestras objeto de estudio fueron determinados con la técnica de microscopía electrónica de barrido combinada con microanálisis con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

Se analizó la muestra de Algodón control (C) (Figura 33), tejido sin tratamiento de mordentado ni de tinción, así como las muestras mordentadas (Figuras 34-38). Primero se obtuvo el espectro del análisis cualitativo y después su cuantificación mediante el método ZAF. Con el fin de examinar la homogeneidad de la distribución elemental de los componentes metálicos, se obtuvo el análisis SEM/EDX en modo "mapping".

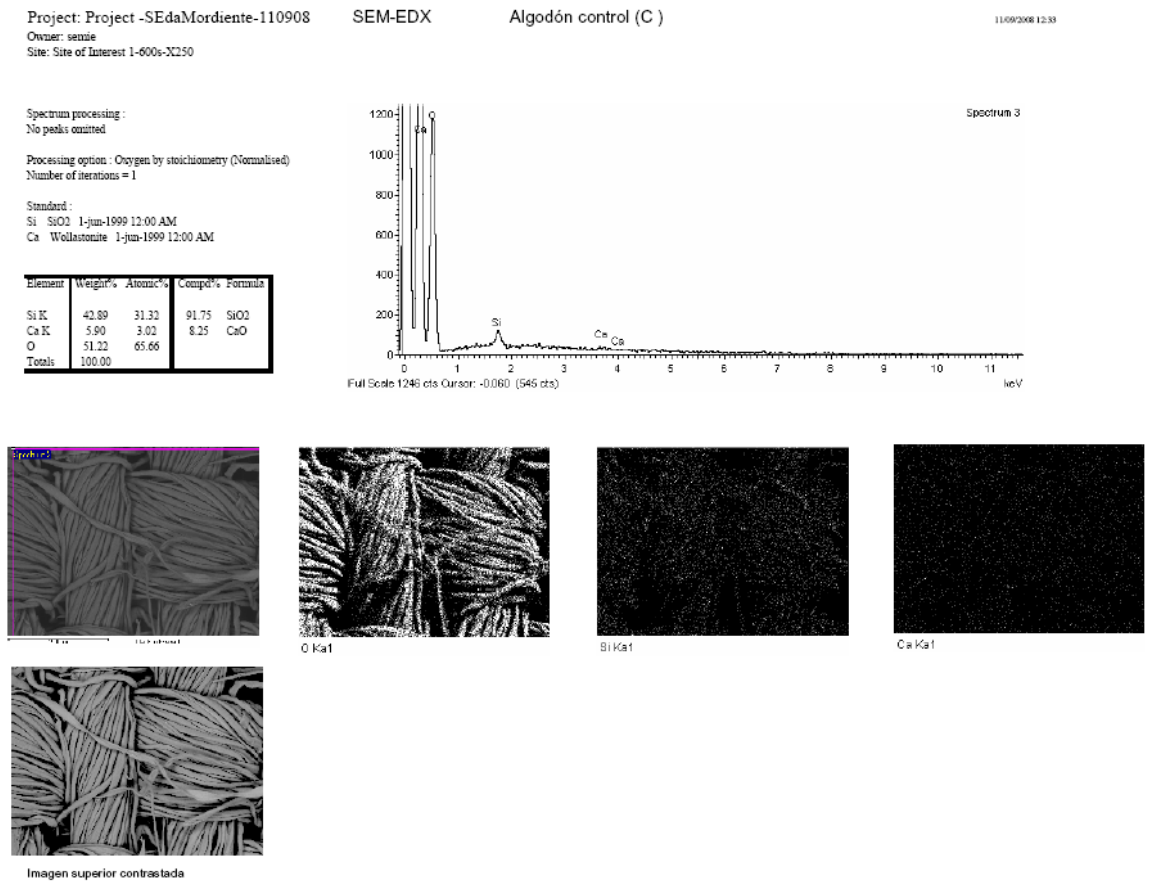


Figura 33.-Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra Algodón control (C)

Spectrum processing :  
 No peaks omitted  
 Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 1  
 Standard :  
 Si SiO2 1-jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Si K	22.43	18.98	47.98	SiO2
S K	5.43	4.03	13.57	SO3
K K	1.39	0.84	1.67	K2O
Ca K	5.25	3.11	7.34	CaO
Fe K	22.88	9.74	29.44	FeO
O	42.62	63.30		
Totals	100.00			

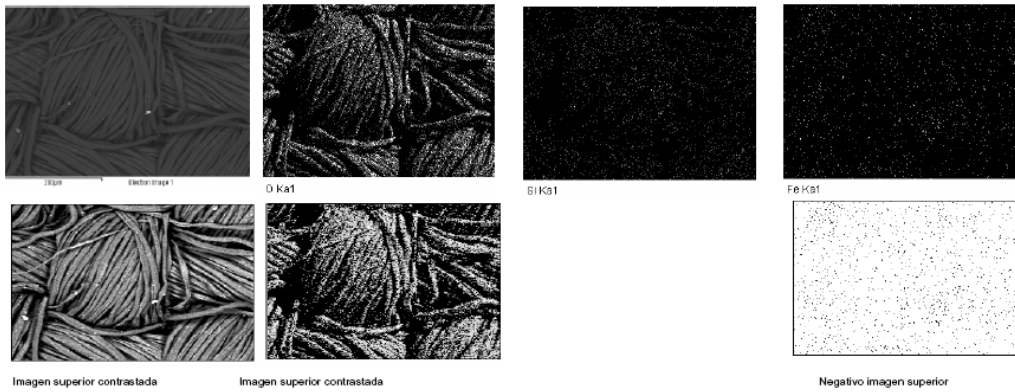
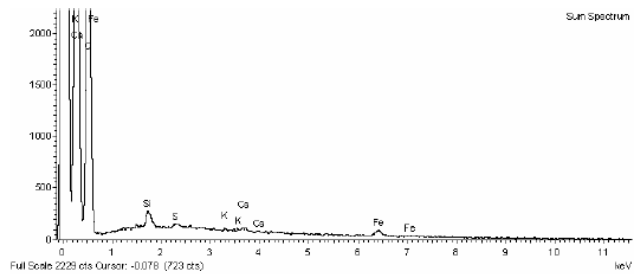


Figura 34.- Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Sulfato de hierro (C-26)

Spectrum processing :  
 No peaks omitted  
 Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 1  
 Standard :  
 Al Al2O3 1-jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-jun-1999 12:00 AM  
 K MAD-10 Feldspar 1-jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	19.29	14.42	36.44	Al2O3
Si K	29.69	21.26	63.32	SiO2
K K	0.20	0.10	0.24	K2O
O	50.92	64.21		
Totals	100.00			

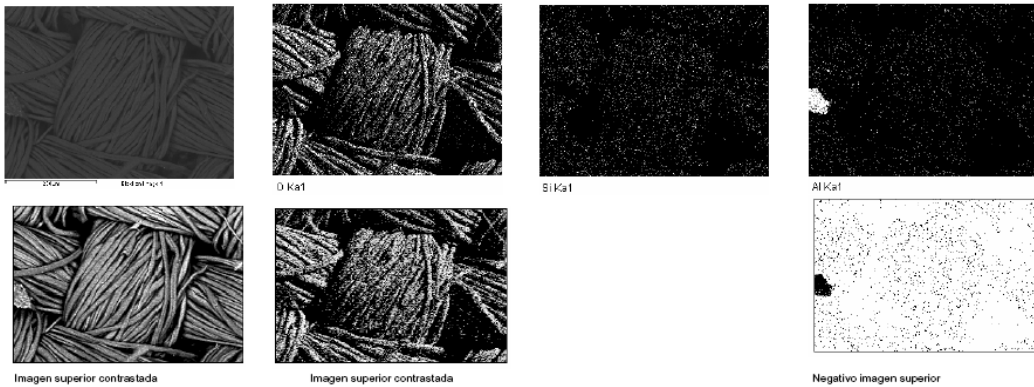
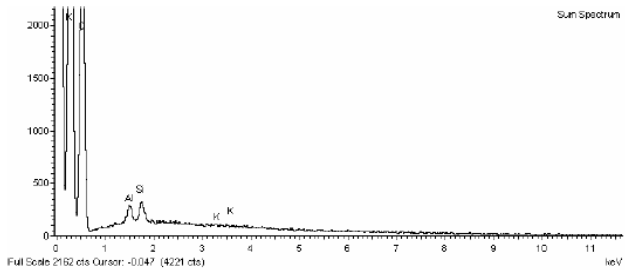


Figura 35.- Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Alumbre (C-48)

Project: Project 1-Seda Mordiente-110908-BIS  
 Owner: senze  
 Site: Site of Interest 1-600s-250x

SEM-EDX

C-51 algodón mordentado cloruro estaño+tintura

11/09/2008 14:38

Spectrum processing:  
 No peaks omitted  
 Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 1

Standard:  
 Si SiO2 1-jun-1999 12:00 AM  
 Cl KCl 1-jun-1999 12:00 AM  
 Sn Sn 1-jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Si K	17.11	19.70	36.60	SiO2
Cl K	0.30	0.27	0.00	
Sn L	49.70	13.54	63.10	SnO2
O	32.89	66.48		
Totals	100.00			

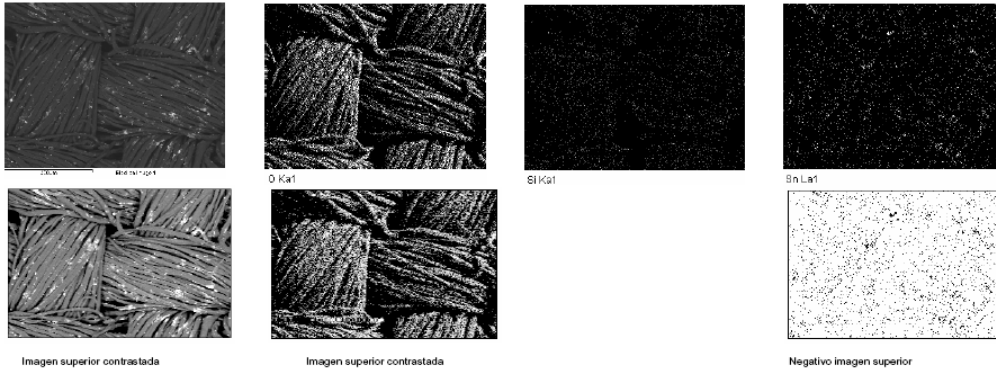
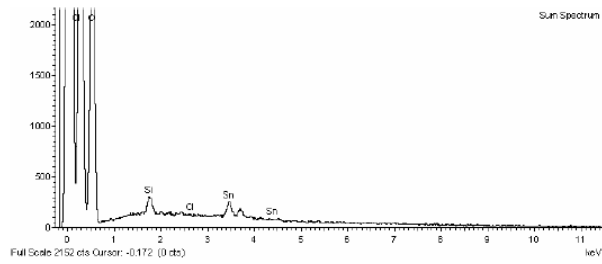


Figura 36.- Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Cloruro de estaño (C-51)

Project: Project 1-Seda Mordiente-110908-BIS  
 Owner: senze  
 Site: Site of Interest 1-600s-250x

SEM-EDX

C-52 algodón mordentado sulfato cobre+tintura

11/09/2008 14:38

Spectrum processing:  
 No peaks omitted  
 Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 1

Standard:  
 Si SiO2 1-jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-jun-1999 12:00 AM  
 Ca Wellstonite 1-jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Si K	38.49	29.56	82.34	SiO2
S K	-0.18	-0.12	-0.44	SO3
Ca K	6.19	3.33	8.66	CaO
Cu K	7.54	2.56	9.44	CuO
O	47.96	64.66		
Totals	100.00			

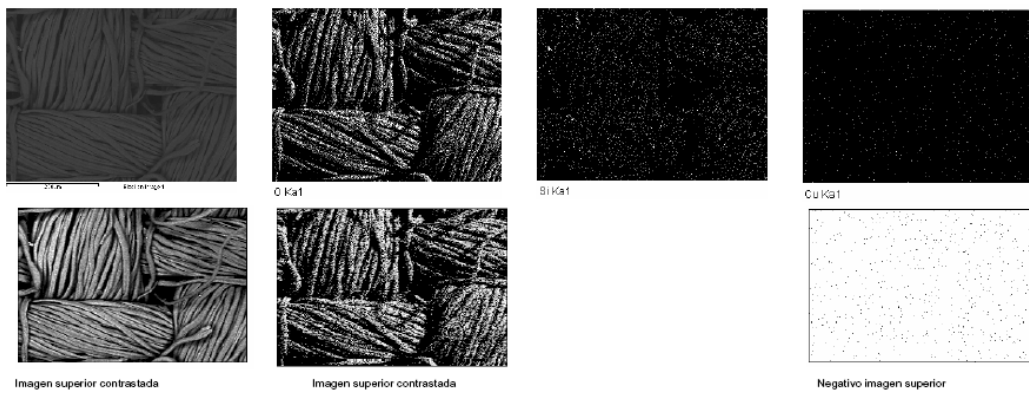
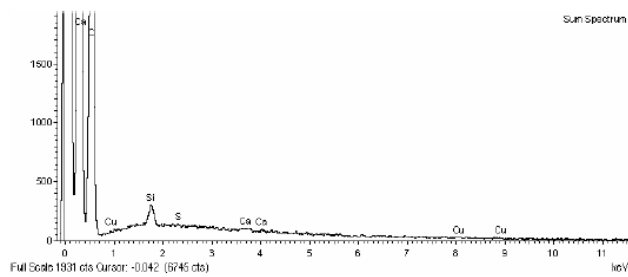


Figura 37.- Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Sulfato de cobre (C-52)

Spectrum processing:  
 No peaks counted  
 Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 1  
 Standard:  
 Si SiO2 1-jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-jun-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %	Compound	Formula
Si K	59.86	29.93	85.28	SiO2
Cr K	10.07	4.09	14.72	Cr2O3
O	50.06	65.99		
Totals	100.00			

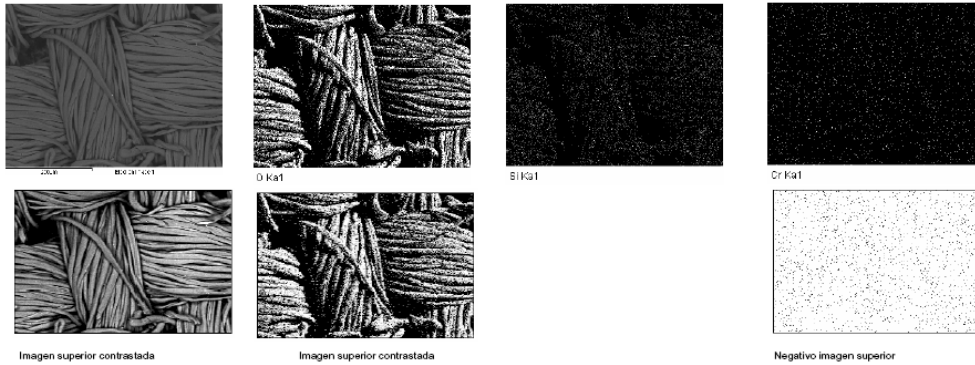
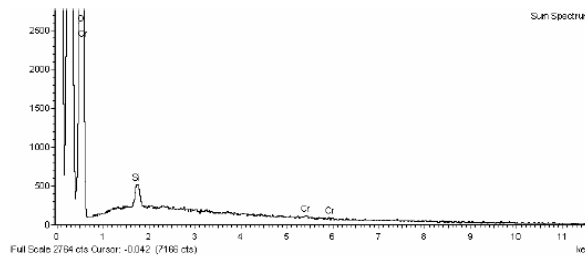


Figura 38.- Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo “mapping” a 250x y 600s de muestra mordentada con Dicromato de potasio (C-53)

En la tabla 12 se recogen los concentraciones de los metales constitutivos de los distintos mordientes utilizados en forma de óxidos obtenidos por el método ZAF.

Tabla 12.- Análisis cuantitativo mediante SEM/EDX de las muestras mordentadas obtenido con el método ZAF

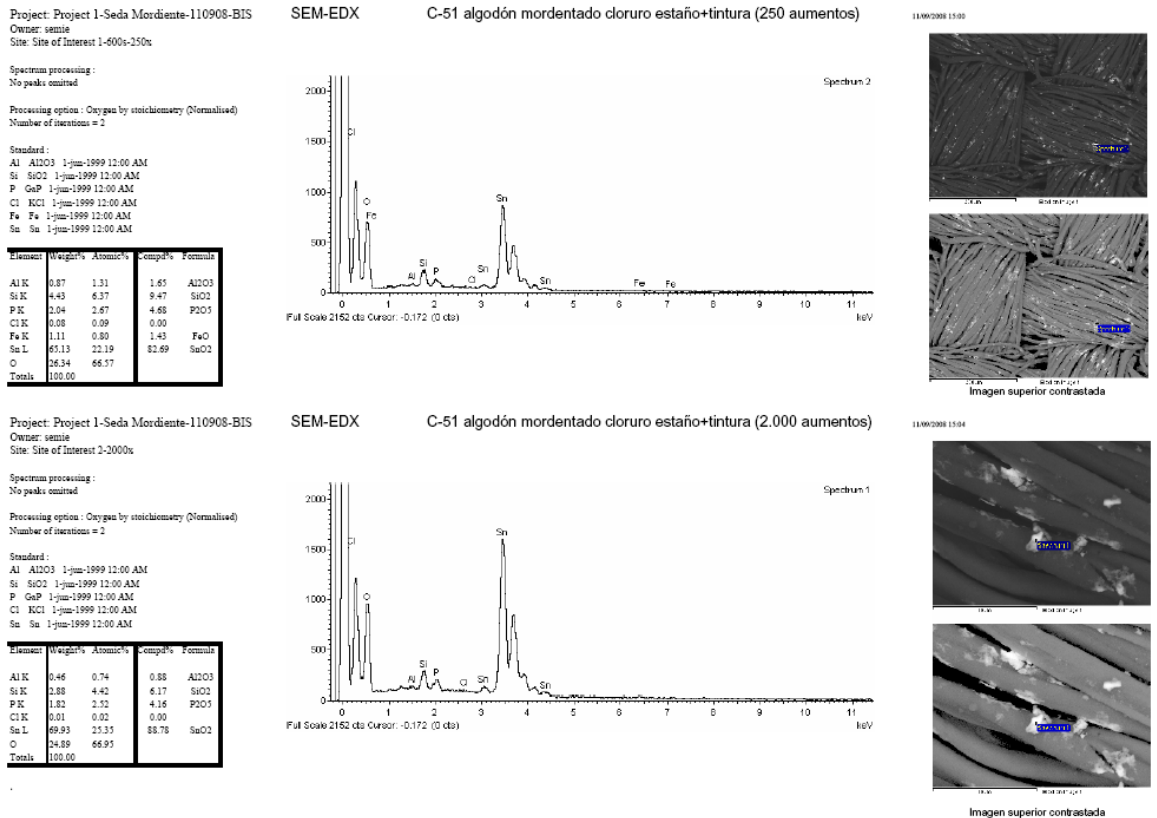
Muestra	% en peso como óxidos					
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
C	-	-	-	-	-	91,75%
C-26	-	-	-	29,44%	-	47,98%
C-48	-	-	36,44%	-	-	63,32%
C-51	-	-	-	-	63,10%	36,60%
C-52	-	9,44%	-	-	-	82,34%
C-53	14,72%	-	-	-	-	85,28%

En las imágenes obtenidas por la técnica SEM/EDX por electrones retrodispersados registradas de cada mordiente, se pueden observar la distribución de cada elemento metálico procedente del mordiente. Se observa una alta densidad con agrupaciones apelotonadas formando grumos en el caso del estaño (Figura 36), lo que indica una distribución irregular del mismo. El aluminio presenta en algunas zonas densidades mas elevadas, sin que aparezcan apelotonamientos o grumos y una agrupación con una elevada densidad en la zona media del extremo izquierdo (Figura 35). El cromo y el hierro son los que presentan una distribución más semejante en cuanto a densidad de puntos, siendo ligeramente más elevada en el cromo (Figura 38 y 34). El cobre es el que presenta una menor densidad de puntos (Figura 37). La apreciación de los puntos sobre las imágenes solo es perceptible con la



retroiluminación de la pantalla del ordenador, se hace prácticamente imposible apreciarlo en la imagen impresa. Se ha intentado manipular las imágenes digitales, forzando el balance de gamma aproximándolo al máximo, con objeto de compensar sobre el papel la iluminación que atraviesa la imagen en la pantalla con objeto de conseguir una correcta apreciación del documento impreso.

En el mordentado con estaño, se han realizado dos análisis a 250x y a 2000x a partir de la superficie que presenta aglomerados o depósitos sobre las fibras, los resultados evidencian que el estaño permanece superficial (Figura 39).



#### 4.4. Ensayos mecánicos y dimensionales

##### 4.4.1. Descripción de los ensayos desarrollados

Se realizaron los ensayos de tracción para la probeta algodón control (C) y las probetas mordentadas (C-26m, C-48m, C-51m, C-52m, C-53m), las probetas teñidas (C-35, C-39, C-43) y las mordentadas y teñidas (C-26, C-48, C-51, C-52, C-53) (Figura 40) Por cada probeta se realizaron 3 ensayos de tracción. La coincidencia de las curvas obtenidas para las tres réplicas realizadas en cada muestra, pone de relieve la consistencia y validez de los resultados.

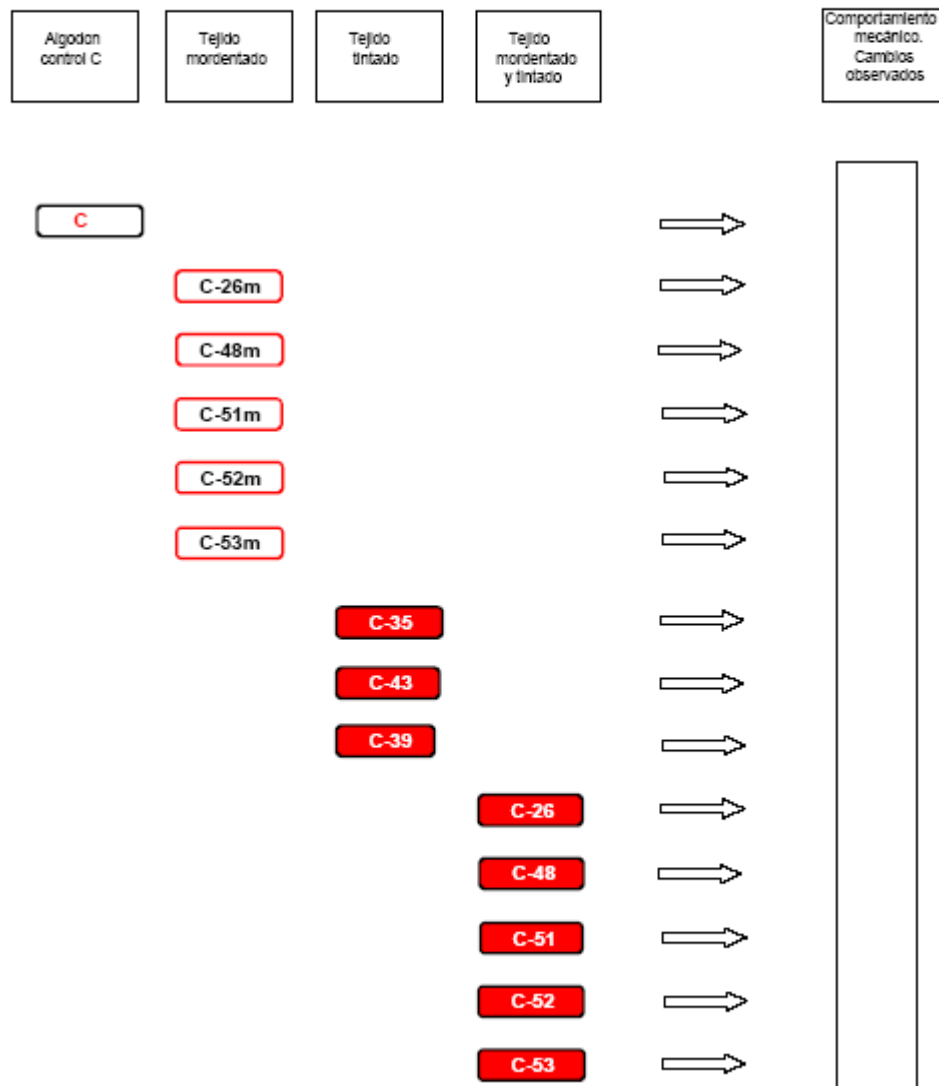


Figura 40 Probetas de referencia testadas mediante ensayos mecánicos y dimensionales

#### 4.4.2. Curva esfuerzo-deformación en el algodón control C

En la muestra algodón control (C) (Figura 41), la curva característica de esfuerzo-deformación permite observar varias zonas diferenciadas. En este caso la curva presenta un diseño particular debido a la propia estructura del hilo de algodón. A pesar de diferencias evidentes con curvas de esfuerzo-deformación teóricas (Figura 42), es posible determinar las propiedades mecánicas de las muestras objeto del estudio.

En la curva se aprecia inicialmente una región curvilínea (AB) donde con muy poco esfuerzo existe mucha deformación. Esta región determina un módulo de elasticidad inicial reducido. Esto se debe a que en esta zona la torsión del hilo y la propia estructura de la fibra de algodón conocida como *falsa torsión*, juegan un papel preponderante, el módulo de elasticidad reducido es indicativo de una escasa rigidez del tejido. Una vez la fibra ha tensado, la curva despunta. En la región (BC) la curva pasa a ser lineal, en esta zona es proporcional el esfuerzo aplicado con la deformación producida. El punto B es el punto de inflexión a partir del cual la deformación de la fibra pasa a ser plástica. El punto C representa el punto de ruptura de la muestra, es decir su resistencia máxima antes de romper.

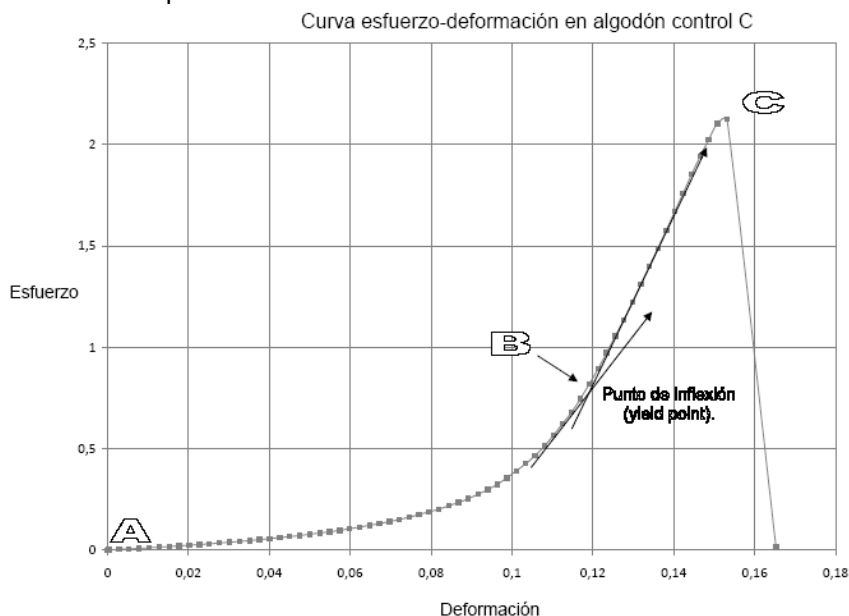


Figura 41 Curva esfuerzo-deformación en algodón control C

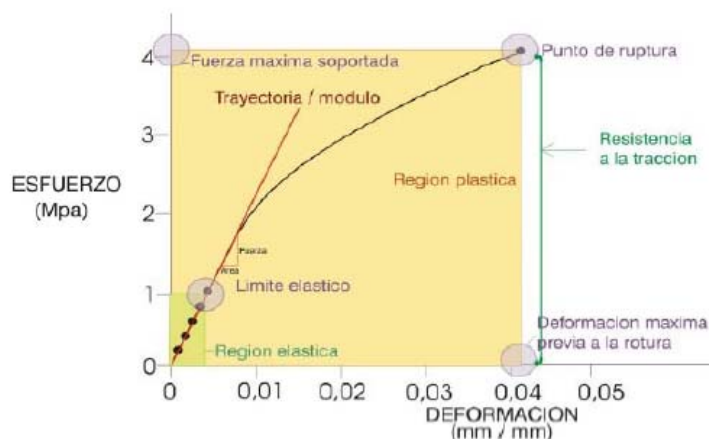


Figura 42 Curva esfuerzo-deformación teórica

#### 4.4.3. Efecto de la tinción

Se han comparado el algodón control (C) con el algodón teñido directo (C-39).

Vemos en la Figura 43 que las curvas se solapan de manera idéntica en la región inicial y ello es indicativo de que presentan un módulo similar. Sin embargo, a partir del punto de inflexión se empiezan a intuir diferencias por efecto del ácido carmínico.

Se observa una merma de la resistencia máxima a la rotura del 16,53% en el caso de la muestra tintada. Frente a un valor de 2,30 N/yarn del algodón control, la muestra teñida presenta un esfuerzo máximo de 1,92 N/yarn.

Ligera pérdida de la capacidad de deformación previa a la rotura del 2,18% en el caso de la muestra tintada. Frente a un valor de 0,147 mm/mm. Del algodón control, la muestra teñida presenta una deformación de 0,144 mm/mm.

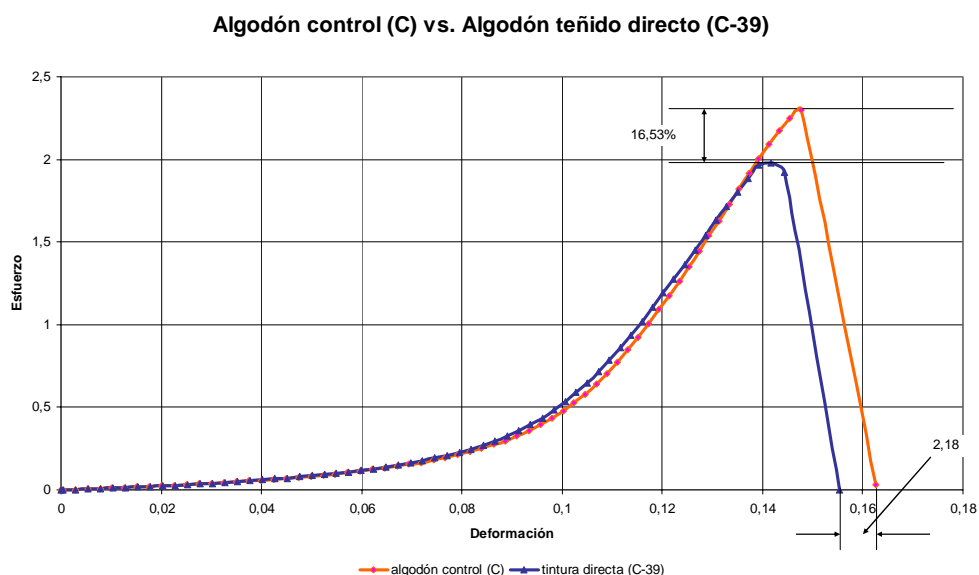


Figura 43 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón control C (rojo) y algodón teñido directo C-39 (azul)

Resulta evidente que la presencia del ácido carmínico modifica ligeramente las propiedades mecánicas de la fibra de algodón.

#### 4.4.4. Efecto de las tinciones modificadas con agentes químicos

Se han comparado el algodón teñido directo (C-39), con el algodón tenido con baño modificado con agente químico ácido (C-35) y el algodón tenido con baño modificado con agente químico básico (C-43).

Vemos en la Figura 44 la merma tan acusada en esfuerzo que presenta, tanto el modificado con agente ácido (C-35) como el modificado con agente básico (C-43).

Se observa un merma de la resistencia máxima a la rotura del 94% en los dos casos, modificado con agente ácido y con agente básico. Frente a un valor de 1,92 N/yarn del algodón teñido directo, la muestra modificada con ácido presenta un esfuerzo máximo de 0,101 y la muestra modificada con básico su esfuerzo máximo era de 0,108 N/yarn.

Las muestras aumentan su capacidad de deformación previa a la rotura del 17% la modificada con agente ácido y del 21% en el caso de la muestra mordentada y tintada. Frente a un valor de 0,144 mm/mm., del algodón teñido directo, la muestra modificada con agente ácido presenta una deformación de 0,1698 mm/mm. Y la muestra modificada con agente básico presenta una pérdida de deformación de 0,1427 mm/mm.

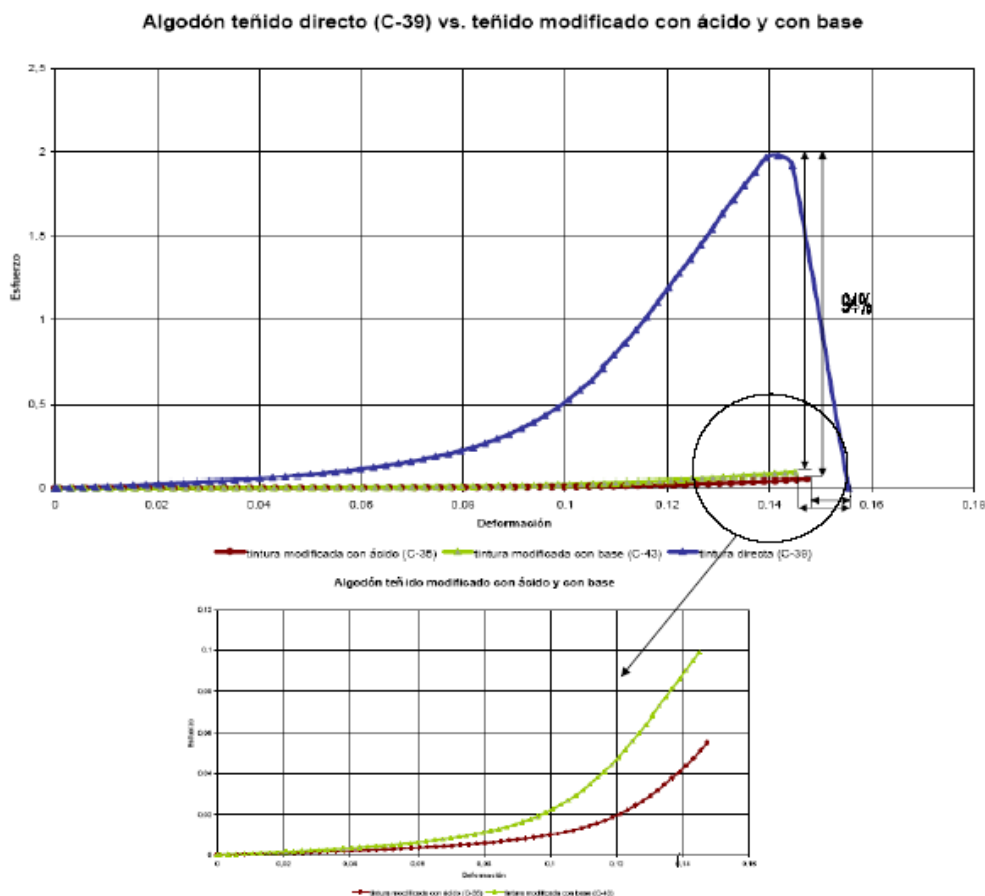


Figura 44 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón teñido directo C-39 (azul), tenido con baño modificado con agente químico ácido C-35 (granate) y tenido con baño modificado con agente químico básico C-43 (verde).

#### 4.4.5. Efecto de los mordientes

Se han comparado el algodón teñido directo (C-39), con el algodón mordentado con estaño (C-51m) y con el algodón mordentado con estaño y teñido (C-51).

Vemos en la Figura 45 la acusada merma en esfuerzo que presentan, tanto el mordentado (C-51m) como el mordentado y teñido (C-51).

Se observa un merma de la resistencia máxima a la rotura del 95% aprox. en los dos casos, mordentado y mordentado y teñido. Frente a un valor de 1,92 N/yarn del algodón teñido directo, la muestra mordentada presenta un esfuerzo máximo de 0,095 y la muestra mordentada y teñida su esfuerzo máximo era de 0,099 N/yarn.

Las muestras aumentan su capacidad de deformación previa a la rotura del 36% en la muestra mordentada y del 21% en el caso de la muestra mordentada y tintada. Frente a un valor de 0,144 mm/mm del algodón teñido directo, la muestra presenta una deformación de 0,194 mm/mm. Y la mordentada y teñida de 0,174 mm/mm.

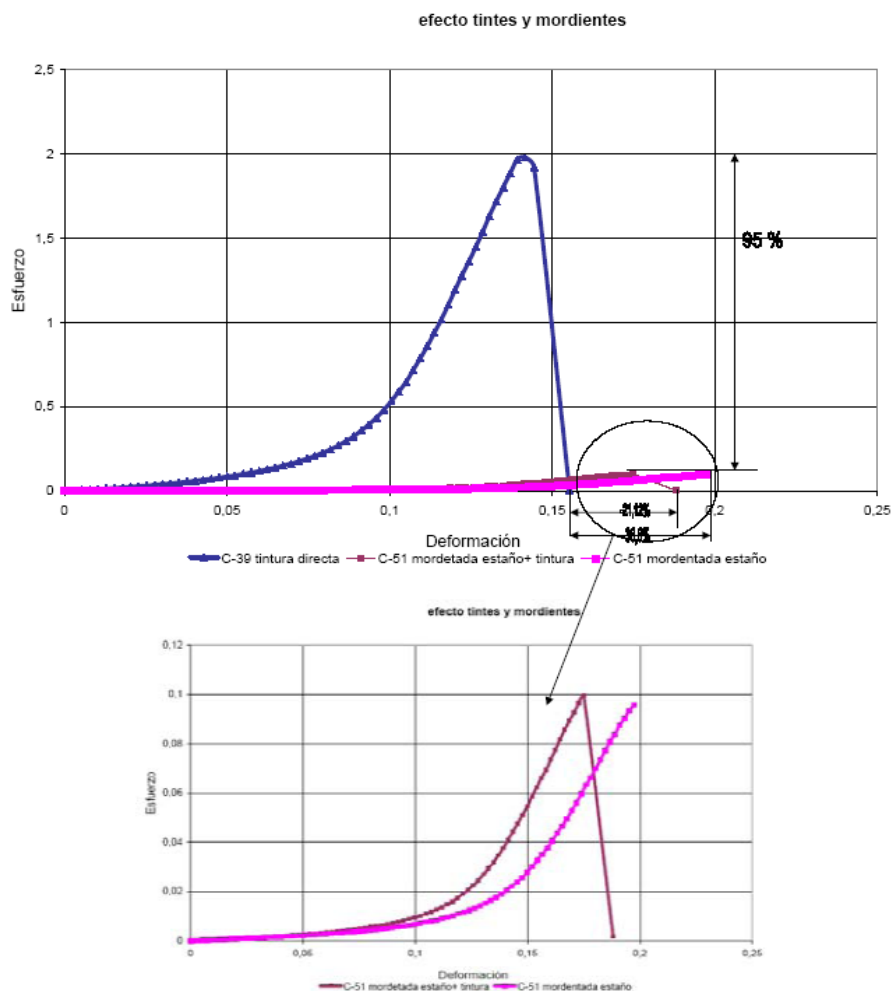


Figura 45 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón teñido directo C-39 (azul), algodón mordentado con estaño (C-51) (fresa), algodón mordentado y teñido (C-51) granate.

#### 4.4.6. Comparación de las tinciones con mordentado previo

Se han comparado los algodones teñidos y mordentado previo con sulfato de hierro (C-26), alumbre (C-48), cloruro de estaño (C-51), sulfato de cobre (C-52) y dicromato potásico (C-53).

Teniendo en cuenta que la merma en la resistencia a la rotura comparado con el algodón control C está en un promedio de 95%, como se vio en la Figura 45, vemos ahora, al comparar entre sí las tinciones con mordentado previo en la Figura 46 que el comportamiento de todos los mordientes es semejante, aunque con pequeñas diferencias entre ellos.

La resistencia máxima a la rotura oscila desde un valor de 0,11947 N/yarn del algodón teñido y mordentado previo con alumbre a un valor de 0,0918 N/yarn del algodón teñido y mordentado previo con estaño, valores muy bajos frente al valor de la muestra con tinción directa de 1,92 N/yarn

Las muestras aumentan su capacidad de deformación previa a la rotura desde un valor de 0,168 mm/mm del algodón teñido y mordentado previo con alumbre a un valor de 0,1491 mm/mm algodón teñido y mordentado previo con dicromato potásico.

Comportamiento de las muestras mordentadas y teñidas

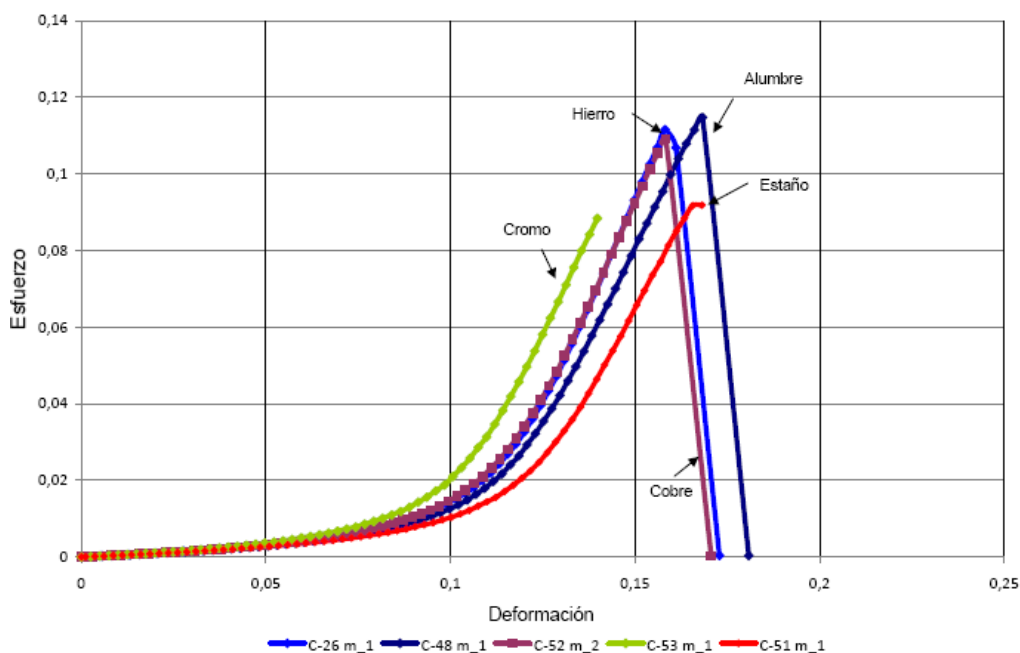


Figura 46 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodones teñidos y mordentados previamente con sulfato de hierro C-26 (azul), alumbre C-48 (azul oscuro), cloruro de estaño C-51 (rojo), sulfato de cobre C-52 (granate) y dicromato potásico C-53 (verde).

#### 4.4.7. Comparación de las tinciones modificadas y con mordentado previo

Se han comparado el algodón teñido con baño modificado con agente químico ácido (C-35), el algodón teñido con baño modificado con agente químico básico (C-43) y la tinción con mordentado previo de cloruro de estaño (C-51).

Se observa en la Figura 47, que la resistencia máxima a la rotura la muestra modificada con ácido presenta un esfuerzo máximo de 0,101 y la muestra modificada con básico su esfuerzo máximo era de 0,108 N/yarn y la muestra del algodón teñido y mordentado previo con estaño queda en 0,0918 N/yarn.

Su capacidad de deformación previa a la rotura, la muestra modificada con agente básico presenta una pérdida de deformación de 0,1427 mm/mm, la muestra modificada con agente ácido presenta una deformación de 0,1698 mm/mm, y la muestra de algodón teñido y mordentado previo con estaño presenta una deformación de 0,1680 mm/mm, muy próxima al comportamiento de la muestra modificada con agente ácido.

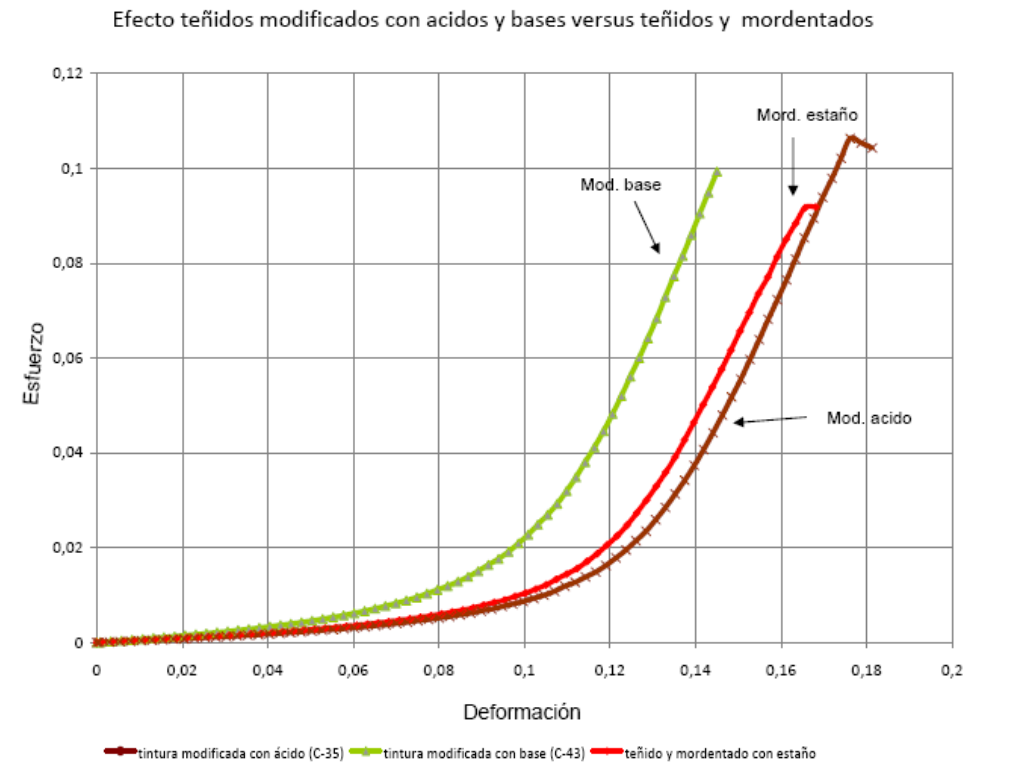


Figura 47 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón teñido con baño modificado con agente químico ácido C-35 (granate) y teñido con baño modificado con agente químico básico C-43 (verde) y para algodón teñido y mordentado previo cloruro de estaño C-51 (rojo).



Pese a presentar todas las gráficas el mismo comportamiento, se ha podido observar que hay diferencias muy acentuadas en el punto máximo de rotura, tal y como se observa en tabla 13, en el que aparecen las muestras por orden decreciente de esfuerzo máximo realizado por hilo. Se han tomado los valores promedio de cada probeta, descartando las gráficas que se desvían, para tener una mayor fiabilidad en los resultados

Tabla 13.- Clasificación en función N/yarn en el punto de rotura

MUESTRAS	Referencia	N/yarn
Algodón control	C	2,302
Algodón+tinte	C-39	1,980
Algodón+mordiente+tinte	C-48	0,115
Algodón+mordiente	C-53m	0,112
Algodón+mordiente+tinte	C-26	0,112
Algodón+tinte	C-43	0,110
Algodón+mordiente	C-26m	0,110
Algodón+mordiente+tinte	C-52	0,109
Algodón+mordiente	C-48m	0,108
Algodón+mordiente	C-52m	0,101
Algodón+mordiente+tinte	C-51	0,099
Algodón+mordiente	C-51m	0,096
Algodón+mordiente+tinte	C-53	0,095
Algodón+tinte	C-35	0,048

#### 4.4.8. Curvas comparativas a partir de un punto de deformación

Se ha tomado el valor de 0,14 N/yarn como punto representativo en todas las curvas de esfuerzo-deformación, al ser un punto máximo de deformación que alcanzan todas las curvas lo que permite utilizarlo como punto de comparación. A partir de este punto, se han trazado gráficos de barras donde se evidencia el diferente nivel de esfuerzo necesario para llegar a la misma deformación sobre valores promedio (Figura 48) .

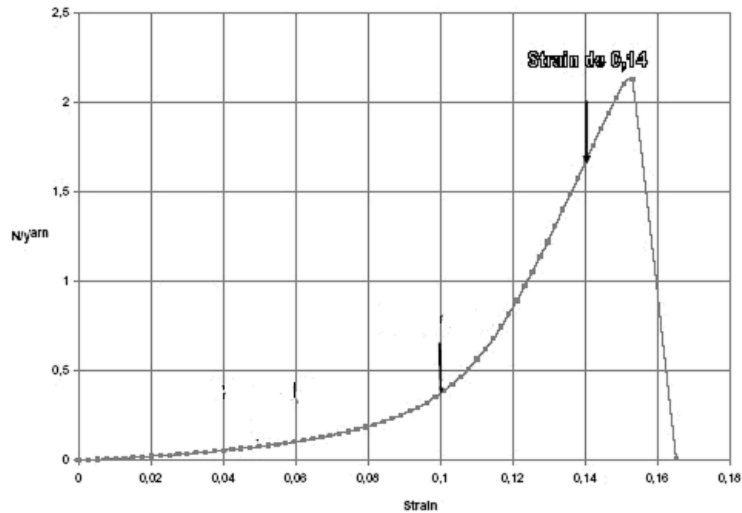


Figura 48 Curva esfuerzo-deformación para Algodón control (C) donde se han marcado el punto 0,14 N/yarn representativo para desarrollar las graficas de barras.

#### Serie 1 muestras tintadas C, C-39, C-35, C-43, C-26, C-48, C-51, C-52, C-53

En la serie 1, se han comparado las probetas de control algodón y todas las demás tinciones. (Figura 49). Se observa dos partes diferenciadas; en primer lugar, resulta evidente la agresión del ácido carmínico en la tinción directa C-39, da lugar a una merma de resistencia moderada, en segundo lugar las tinciones con los baños modificados o mordentados previamente presentan una pérdida de resistencia dramática.

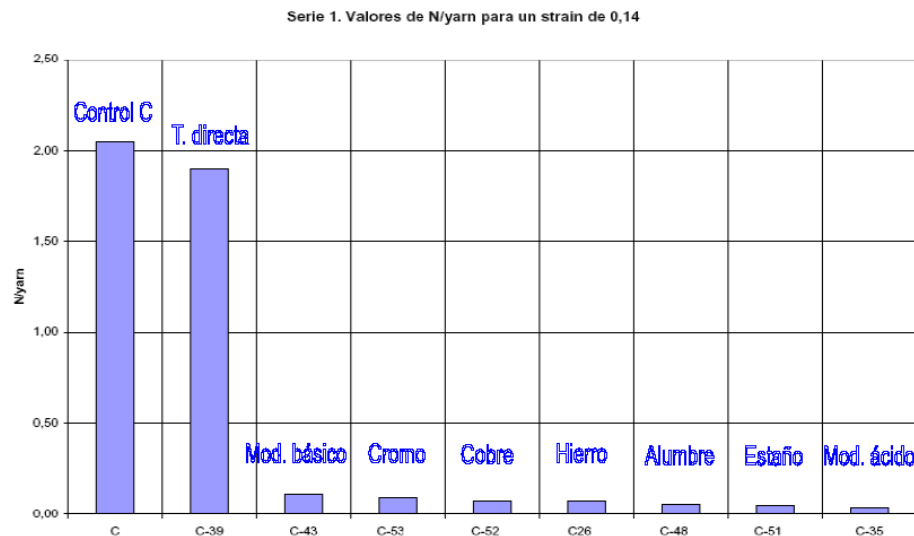


Figura 49. Serie 1. Valores de esfuerzo en N/yarn para una deformación de 0,14.

### Serie 2 muestras tintadas C-35, C-43, C-26, C-48, C-51, C-52, C-53

En la serie 2, se han comparado de nuevo las probetas, pero excluyendo el control algodón (C) y la tinción directa (C-39), (Figura 50). La merma de resistencia ha sido menor en el C-43 debido a que en parte el efecto base neutraliza el carácter ácido del tinte, aumenta la merma de resistencia en las tinciones con mordentado previo y por último la tinción modificada con agente ácido C-35, se incrementa la merma de resistencia, a causa del doble poder de alteración por la acidez del colorante y la incorporación del ácido en el baño de tinción.

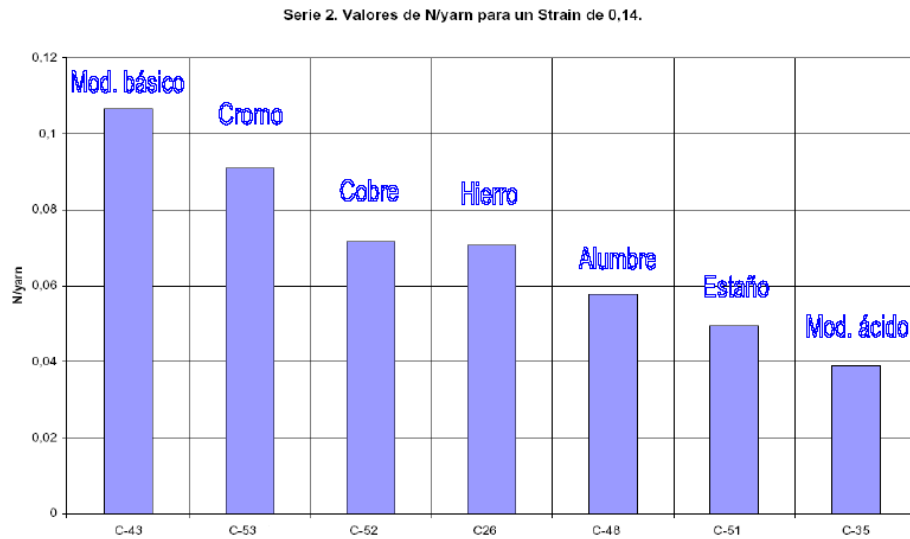


Figura 50. Serie 2. Valores de esfuerzo en N/yarn para una deformación de 0,14.

En la serie 3, se han comparado de nuevo las probetas, pero únicamente aquellas que tenían un mordentado previo. En el Figura 51 se pone de relieve la diferente resistencia máxima a la tracción de las muestras mordentada para un mismo punto de deformación (0,14 mm/mm.). Resulta evidente la merma de dicha resistencia para diferentes mordientes. Ello podría correlacionarse con el comportamiento químico previamente analizado.

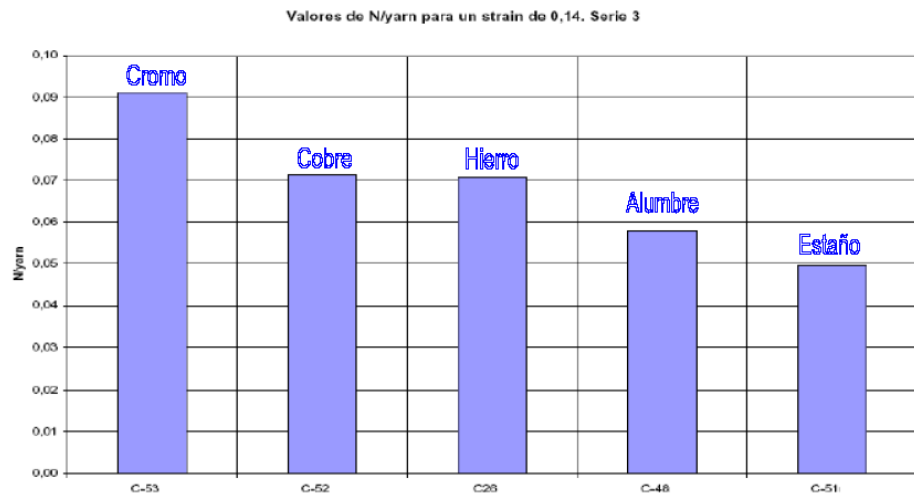


Figura 51 Valores en N/yarn para una deformación de 0,14 probetas de mordentado +tinción

#### 4.4.9. Correlación de análisis químico y ensayos mecánicos

Una vez analizado por separado, análisis químicos y pruebas mecánicas, este apartado pretende justificar los cambios en el comportamiento mecánico de las diferentes muestras en función de los cambios observados en la composición química de las muestras de tejido sometidas a los diferentes procesos de tinción. La Figura 49 evidencia las diferencias observadas.

Detallando caso por caso de menor a mayor degradación, se observa:

##### C-39 Tinción directa

Es poco significativa la pérdida atribuida únicamente a la tinción. El pH de los baños osciló entre 5,66 al inicio de la preparación y 7,00 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido de 7,31%, y en el punto de resistencia máxima de C-39 respecto a C ha mermado en un 14% aprox. Y la deformación máxima a la rotura se ha visto reducida en un 4 % aprox.

##### C-43 Tinción modificada mediante agente químico básico.

El primero que inicia las pérdidas importantes. El pH de los baños osciló entre 10,99 al inicio de la preparación y 7,00 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido de del 94,79%, en el punto de resistencia máxima de C-43 respecto a C ha mermado en un 95,02%, Y la deformación máxima a la rotura se ha visto aumentada en un 13,96%. El algodón tiene un mejor comportamiento comparativo a los álcalis respecto a los ácidos. De hecho es la pérdida más baja de todas excluida la tinción directa.

##### C-53 Mordentado con dicromato potásico + tinción.

El pH de los baños osciló entre 4,42 al inicio del mordentado y 5,08 al final del mordentado, y en la tinción de 5,50 al inicio de la preparación y 6,82 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 95,55%, en el punto de resistencia máxima de C-53 respecto a C ha mermado en un 95,87%. Y la deformación máxima a la rotura se ha visto reducida en un 3,46%.

##### C-52 Mordentado con sulfato de cobre + tinción.

El pH de los baños osciló entre 4,72 al inicio del mordentado y 4,41 al final del mordentado, y en la tinción de 5,50 al inicio de la preparación y 6,79 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 96,51%, en el punto de resistencia máxima de C-52 respecto a C ha mermado en un 95,26%, Y la deformación máxima a la rotura se ha visto aumentada en un 7,25%.

##### C26 Mordentado con sulfato de hierro + tinción

El pH de los baños osciló entre 3,59 al inicio del mordentado y 3,78 al final del mordentado, y en la tinción de 5,50 al inicio de la preparación y 5,58 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 96,55%, en el punto de resistencia máxima de C-26 respecto a C ha mermado en un 95,15%, Y la deformación máxima a la rotura se ha visto aumentada en un 7,11%. Se empieza a apreciar correlación entre pH ácido, menor fuerza aplicada para un mismo valor y aumento de la elongación.

##### C-48 Mordentado con alumbre + tinción.

El pH de los baños osciló entre 2,83 al inicio del mordentado y 3,36 al final del mordentado, y en la tinción de 5,50 al inicio de la preparación y 6,41 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 97,17%, en el punto de resistencia máxima de

C-48 respecto a C ha mermado en un 95,02%. Y la deformación máxima a la rotura se ha visto aumentada en un 13,96%. Continúa la correlación entre pH ácido, menor fuerza aplicada para un mismo valor y aumento de la elongación.

C-51 Mordentado con cloruro de estaño + tinción.

El pH de los baños osciló entre 1,70 al inicio del mordentado y 2,26 al final del mordentado, y en la tinción de 5,50 al inicio de la preparación y 5,40 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 97,58%, en el punto de resistencia máxima de C-51 respecto a C ha mermado en un 95,69%, Y la deformación máxima a la rotura se ha visto aumentada en un 18,50%. Se alcanza la máxima elongación de las probetas mordentadas y al mismo tiempo se alcanza el pH más ácido durante el mordentado.

C-35 Tinción modificada mediante agente químico ácido.

Se alcanza la máxima merma de resistencia. El pH de los baños osciló entre 2,76 al inicio de la preparación y 3,90 en el lavado final. Para un strain de 0,14 la merma en la resistencia con respecto al algodón control (C) ha sido del 98,09%, en el punto de resistencia máxima de C-35 respecto a C ha mermado en un 97,91. Y la deformación máxima a la rotura se ha visto reducida en un 0,68.

Un análisis más detallado (Figura 50) permite observar diferencias más sutiles en el comportamiento de las muestras tratadas.



**Capítulo 5**  
**CONCLUSIONES**





## 5. CONCLUSIONES

Este estudio ha optimizado el procedimiento de mordentado y tinción de algodón con cochinilla, definiendo sus parámetros. Ha constatado que cada mordentado, a nivel colorimétrico, confiere al algodón unas propiedades diferentes en la tinción final. El hierro oscurece el color y el estaño lo aclara, el alumbre presenta el mayor rendimiento de color, el cobre da un ligero cambio a morado y el cromo vira a pardo. Los valores de pH de estos tratamientos indican el distinto carácter ácido-básico de cada uno de ellos.

La técnica de Espectrofotometría UV-Vis permitió constatar que la concentración de ácido carmínico presente en el tejido de algodón teñido era muy baja dado que no se pudo identificar su pico en el espectro visible.

Las separaciones cromatográficas del baño de tinción B-CO permitieron observar los picos característicos del ácido carmínico y de sus componentes secundarios. Los cromatogramas HPLC de los hidrolizados de las muestras de algodón teñidas señalaron que en la muestra C-35, tinción modificada con agente químico ácido, fueron identificados los mismos picos que los encontrados en el baño de tinción, lo cual indica que el modo de tinción, en este caso, es más efectivo. Sin embargo, las tinciones con mordentado previo de cobre C-52 y de cromo C-53 únicamente se identifica con intensidad el pico del ácido carmínico; con alumbre C-48 y con estaño C-51 con menor intensidad y con mordiente de hierro no se identifican picos.

Se identificaron y cuantificaron los agentes de mordentado por medio de la técnica SEM-EDX, alcanzando el estaño, la concentración más elevada en óxidos, se observó una distribución en superficie poco homogénea e irregular. El aluminio, hierro y cromo tuvieron menores concentraciones y el cobre fue el que presentó la menor concentración. Se detectó silicio y calcio en todas las muestras, que podrían proceder de tratamientos textiles efectuados por el fabricante de este tejido comercial. Este tejido fue seleccionado y adquirido por ser considerado según varios centros de restauración textil, de buena calidad para sus intervenciones.

Las pruebas mecánicas confirmaron que la pérdida de un 95-98% aproximadamente de la resistencia máxima a la ruptura del algodón, es consecuencia directa de la exposición a los agentes químicos y a los tratamientos de mordentado, puesto que el proceso de tinción apenas modifica el comportamiento del algodón. La merma en la resistencia mecánica es la evidencia del efecto del proceso de teñido y mordentado. Este estudio ha permitido establecer una gradación en los tratamientos, siendo el más agresivo, la tinción efectuada con el baño modificado con agente químico ácido, seguido (por orden decreciente), del mordentado con estaño, alumbre, hierro, cobre, cromo y por último la tinción efectuada con el baño modificado con agente químico básico. Esto pone de relieve que cualquier tratamiento tiene un efecto directo sobre el comportamiento mecánico de la fibra de algodón. Trasladando este hecho al campo de la conservación y restauración de tejidos históricos implica que es posible intuir que determinados colores se degradarán en mayor o menor medida en función de tintes y mordientes presentes en su composición.

Con este estudio se inicia una nueva línea de investigación en el ámbito de la conservación y restauración de tejidos históricos. En esta se pretende realizar ensayos de envejecimiento artificial acelerado en las muestras, con el fin de verificar el grado de degradación inducido por factores medioambientales como la humedad relativa, temperatura y radiación ultravioleta. Con ello será posible determinar y establecer, como la fuerza a la rotura y la elongación se ven alteradas en cada caso y cómo determinadas condiciones termohigrométricas contribuyen a modificar su comportamiento. Todo ello conducirá a verificar qué mordientes y procedimientos de mordentado merman de manera significativa la durabilidad de los textiles.

Los estudios planteados a partir de esta investigación pretenden combinar los datos actuales con aquellos que se obtengan al envejecer las muestras, con el fin de poder correlacionar las reacciones químicas catalizadas por las partículas metálicas presentes en los algodones mordentados y teñidos y sus implicaciones en los cambios observados en sus propiedades mecánicas. Ello permitirá conocer de forma más detallada, el deterioro que sufren las piezas textiles reales y poder seleccionar de forma crítica, los materiales más adecuados para su conservación y restauración.



## **06 BIBLIOGRAFÍA**



## 6 BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Masdeu C., Morata L. (2000): "Restauración y conservación de tejidos", Publicado por Centre de Documentació i Museu Tèxtil, Tarrasa, España, 2000
- [2] Cardon. D (2003). Le monde des teintures naturelles, Publicado por E. Belin, 2003
- [3] Cedano M., Villaseñor L. (2005). Organic Dyes from Fungi and Lichens. Chapter 16. pp 375–406. In: Deshmukh, S.K and M. K. Rai (Editors). Biodiversity of Fungi: Their Role in Human Life. Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi.
- [4] Mazzaoui M.F (1981), The Italian Cotton Industry in the Later Middle Ages 1100-1600, Cambridge, Cambridge University Press (c) 1981
- [5] Yafa S. (2006), Cotton: The Biography of a Revolutionary Fiber, Publicado por Penguin books, 2006
- [6] Anonymous (2004), The Travels of Sir John Mandeville, Publicado por Kessinger Publishing, 2004
- [7] Meulemeester, D (1962) "Propiedades mecánicas de los hilos de algodón en función de las características de las fibras" Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial Tarrasa (1962).
- [8] Blanxart D., (1942) "Materias textiles". Publicado A. Ortega Barcelona , 1954
- [9] Marjory L. Joseph, (1966) "Introductory textile science" , Publicado por Holt Rinehart and Winston, 1966
- [10] Lunde P. (1992) The New World through Arab eyes. Houston Aramco Services Co (1992)
- [11] Pérez M.. (2001) Nocheztli: el insecto del rojo carmín. Biodiversitas. año 6 nº 36 mayo 2001
- [12] Mayer F.. (1950) La química de las materias colorantes naturales. Ediciones Aguilar S. A. (1950)
- [13] Hofenk de Graaff (2004) J. The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs Publicado por Abegg-Stiftung, 2004
- [14] McRae, B. (1993). Colors from Nature: Growing, Collecting & Using Natural Dyes. Storey Publishing. United States. 1993
- [15] Alfaro, C. (1997): El tejido en época romana. Cuadernos de Historia 29, Arco/Libros, Madrid. 1997
- [16] Ventosa, S. (1983): Història dels tints naturals de fibres tèxtils. Ciència, 24 (3): 40-45. 1983
- [17] Mcneil, I. (ed.) (1990): An Encyclopedia of the History of Technology. Routledge, Londres & Nueva York. 1990
- [18] Borgard, PH. (1997): The amphoras of Lipari and the alum trade in the antiquity. Dyes in History and Archaeology, 16, Londres. 1997
- [19]. Zerdoun, M., Les encres noires au moyen âge, Publicado por Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1983.

- [20].Cordoba de la Valle R. Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier. Publicado en la España Medieval 2005, 28 7-48
- [21].Roquero A., Cordoba C.(1981)" Manual de tintas de origen natural para lana" Publicado por Ediciones del Serbal. Barcelona, 1981
- [22]. Hirabayashi, K. et al. Archaeology and Natural Science 1984, 17, 61-72
- [23]. Hersh, S.P. et. al. Archaeological Chemistry IV; Allen R.O., Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1989, pp.429-449
- [24]. Becker, M.A. et al..N.C. Stud. Conserv. 1997, 42, 27-37
- [25]. Patfield, T et al. Stud. Conserv. 1996, 11, 181-196
- [26]. Duff, D.G. et al. Stud. Conserv. 1977, 22, 161-169
- [27]. Kashiwag. et al.Scientific Papers on Japanese Antiques and Art Crafts. 1982, 27, 54-65
- [28].Nohara N.et al. (2001)" Degradation and chemical color fading of cotton fabrics dyed with natural dyes and mordants". Historic Papers, Textiles, and Polymers in Museums. ACS Symposium Ser. 779. Ed. Jeanette M. Cardamone and Mary T. Baker. Washington, DC: American ChemicalSociety, 2001. 74-85.
- [29] Roquero A.,(2006)" Tintes y tintoreros de América: Catálogo de materias primas y Registro Etnográfico de México, Centro América, Andes Centrales y Selva Amazónica", Publicado por Instituto del Patrimonio Histórico Español, 2006
- [30] Goded E.,García M. (1999) "El taller textil en el aula. Tintes naturales" Publicado por la Universidas nacional de educación a distancia UNED, 1999
- [31] Lopez F.,Sazaki H,(1998)" Corantes naturais da flora brasileira: guia práctico de tingimento com plantas. Optagraf Editora e Gráfica, 1998
- [32] Fuster L. et. al. (2007 )"Effects of mordants on the mechanical behaviour of dyed silk fabrics: preliminary tests on Cochineal dyestuffs. Arché. Publicación del instituto universitario de restauración del patrimonio de la upv - núm. 2 - 2007
- [33] Blanxart D., (1942) "Materias textiles". Publicado A. Ortega Barcelona , 1954
- [34] Riquelme M., (1949) "Blanqueo de fibras textiles". Publicado Manuel Marín Barcelona , 1949
- [35] Carrión F., Serna M., (1997) "Estructura y propiedades de los suavizantes textiles de organoxiloxanos (siliconas)". Boletin Intexter (U.P.C.) Barcelona , 1997. nº 112
- [36] Carrión F., (2001) " influencia de los suavizantes de organopolisiloxano en la mejora de las propiedades físicas de tejido de algodón aprestado y en la redeposición de impurezas en el lavado". Boletin Intexter (U.P.C.) Barcelona , 2001. nº 119
- [37]CEPIS/OPS - Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil.  
<http://bvsde.per.paho.org/eswww/repamar/gtzproye/impacto/anexo4.htm>
- [38] Riquelme M., (1961) "Aprestos y acabados de fibras textiles". Publicado Dalmau y Jover, Barcelona 1961

**07 Anexo**  
**Fichas de tintura**





Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS,  
DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C

Fecha: 08 / 07 / 2008

Colorante:		Nombre científico:	
Grupo Cromógeno:	Origen: 0	Color final	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34,00 g

**Preparación del tejido** LAVADO DEL TEJIDO DURANTE 1 HORA A 70°C EN AGUA DESIONIZADA

Mordiente:	Formula:	Cantidad:	Tipo del mordentado:
Cantidad de agua de la disolución: Temperatura del agua:		Cantidad agua del baño: Temperatura del baño:	
Tiempo:	pH:	Aclarado:	Seque:

**Preparación del colorante**

Cantidad colorante: g	Característica:	Cantidad agua: ml	Frio Caliente	pH: ° C
-----------------------	-----------------	-------------------	------------------	---------

Proceso:

**Preparación del tinte**

Cantidad: ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua:	Temperatura: ° C	Tiempo: MIN Inicio Final	pH ini: C pH fin °C:
-----------------------------	----------------	------------------	--------------------------------	-------------------------

Observaciones: 0

**Aclarado**

Baño:	Seque: SOMBRA
-------	---------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 08 / 07 / 2008

**Muestra del tinte:**

C- MUESTRA TEJIDO ALG. LAVADO

:





Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS,  
DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-39

Fecha: 08 / 07 / 008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA	Origen: KREMER - 36040	Color final LIGERO TONO ROSADO	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34,00 g

#### Preparación del tejido

Mordiente: DIRECTO	Formula:	Cantidad:	Tipo del mordentado:
Cantidad de agua de la disolución: Temperatura del agua:		Cantidad agua del baño: Temperatura del baño:	
Tiempo:	pH:	Aclarado:	Seque:

#### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frío Caliente X	pH: 5,66 a 44° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	-----------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

#### Preparación del tinte

Cantidad: 2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 12 Final 13	pH ini:6,12 a 62°C pH fin:6,26 a 66°C
------------------------------	----------------------	--------------------	---	--

Observaciones: TELA MOJADA – REVOLVER DURANTE EL BAÑO

#### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA FRIA DESIONISADA – pH: 7,00 a 25°C	Seque: SOMBRA
---	---------------

Observaciones: prácticamente ha desaparecido el color. ligero tono rosado  
Se han guardado 300 ml de baño final de tintura

Fecha de conclusión: 08/ 07 / 2008

#### Muestra del tinte:

C-39

MUESTRA TEJIDO ALG. TINTADO:





Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS,  
DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-35-

Fecha: 08 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA	Origen: KREMER - 36040	Color final LIGERO TONO SALMÓN	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34,00 g

#### Preparación del tejido

Mordiente: DIRECTO+Acético	Formula:	Cantidad:	Tipo del mordentado:
Cantidad de agua de la disolución:	Cantidad agua del baño:		
Temperatura del agua:	Temperatura del baño:		
Tiempo:	pH:	Aclarado:	Seque:

#### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSETO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frio Caliente X	pH: 2,76 a 36° C
----------------------------	----------------------------------	-----------------------	-----------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS +1% sobre total de baño de ACIDO ACETICO (20 ml)

#### Preparación del tinte

Cantidad: 2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 12,15 Final 13,15	pH ini: 3,03 a 56°C pH fin 3,70 a 76°C:
------------------------------	----------------------	--------------------	---	--

Observaciones: TELA MOJADA – REVOLVER DURANTE EL BAÑO

#### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA FRIA DESIONISADA – pH: 3,90 a 27°C	Seque: SOMBRA
---	---------------

Observaciones: ligero color coral-salmon  
Se han guardado 300 ml de baño final de tintura

Fecha de conclusión: 08/ 07 / 2008

#### Muestra del tinte:

C-35

: MUESTRA TEJIDO ALG. TINTADO





## Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-43

Fecha: 08 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA	Origen: KREMER - 36040	Color final: LIGERO TONO ROSADO en algodón	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34,00 g

### Preparación del tejido

Mordiente: DIRECTO+Amoniaco	Formula:	Cantidad:	Tipo del mordentado:
Cantidad de agua de la disolución: Temperatura del agua:		Cantidad agua del baño: Temperatura del baño:	
Tiempo:	pH:	Aclarado:	Seque:

### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSETO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frío Caliente X	pH: 10,99 a 30°C
----------------------------	----------------------------------	-----------------------	-----------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS +1% sobre total de baño de ACIDO ACETICO (20 ml)

### Preparación del tinte

Cantidad:2000ML DE LA SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 12,30 Final 13,30	pH ini10,16 a 54°C pH fin:6,76 a 76°C
--------------------------------	----------------------	--------------------	---	--

Observaciones: TELA MOJADA – REVOLVER DURANTE EL BAÑO

### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA FRIA DESIONISADA – pH: 7,00 a 27,3°C	Seque: SOMBRA
---	---------------

Observaciones: prácticamente ha desaparecido el color. ligero tono rosado  
Se han guardado 300 ml de baño final de tintura

Fecha de conclusión: 08/ 07 / 2008

### Muestra del tinte:

C-43:

MUESTRA TEJIDO ALG. TINTADO







Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS,  
DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-26

Fecha: 10 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA	Origen: KREMER - 36040	Color final: Marrón grisáceo	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34 g

#### Preparación del tejido

Mordiente: SULFATO DE HIERRO	Formula: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Cantidad: 2,72 g	Tipo del mordentado: CALIENTE
Cantidad de agua de la disolución: 300 ML Temperatura del agua: 90° C		Cantidad agua del baño: +1700 ML Temperatura del baño: 95° C	
Tiempo: 60Minutos	pH: 3,69 A 92°C INICIO pH: 3,64 A 95°C FINAL	Aclarado: NO	Seque: A LA SOMBRA

#### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frio Caliente X	pH: 5,50 a 56° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	-----------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

#### Preparación del tinte

Cantidad: 2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 10,45 Final 11,45	pH ini: 5,32 a 68°C pH fin 4,77 A 77C:
------------------------------	----------------------	--------------------	---	---

Observaciones: TELA MORDENTADA Y MOJADA EN EL TINTE – REVOLVER DURANTE EL BAÑO  
Tintura mas irregular aspecto pardo grisáceo con zonas amoradas

#### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA TIBIA Y AGUA FRÍA DESIONIZADA pH: 5,03 A 28° C	Seque: A LA SOMBRA
---	--------------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 10/ 07 / 2008

#### Muestra del tinte:

C-26:

MUESTRA TEJIDO ALG. MORDENTADO +TINTADO





## Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-48

Fecha: 09 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA		Origen: KREMER - 36040	Color final: carmesí en algodón
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34 g

### Preparación del tejido

Mordiente: ALUMBRE	Formula: $KAl(SO_4)_2$	Cantidad: 5,12 g	Tipo del mordentado: CALIENTE
Cantidad de agua de la disolución: 300 ML Temperatura del agua: 90° C		Cantidad agua del baño: +1700 ML Temperatura del baño: 95° C	
Tiempo: 60Minutos	Ph :2,85 A 91°C INICIO pH: 2,94 A 95°C FINAL	Aclarado: NO	Seque: A LA SOMBRA

### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frio Caliente X	pH: pH: 5,50 a 56° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	-----------------	----------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

### Preparación del tinte

Cantidad:2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 11,00 Final 12,00	pH ini:5,32 a 68°C pH fin 4,81a 75C:
-----------------------------	----------------------	--------------------	---	---

Observaciones: TELA MORDENTADA Y MOJADA EN EL TINTE – REVOLVER DURANTE EL BAÑO  
Deja un tono carmesí sobre algodón, aparentemente el mejor tintado

### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA TIBIA Y AGUA FRÍA DESIONIZADA pH:5,67,a 25°C	Seque: A LA SOMBRA
---	--------------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 10/ 07 / 2008

### Muestra del tinte:

C-48:

MUESTRA TEJIDO ALG. MORDENTADO +TINTADO:





## Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-51

Fecha: 10 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA		Origen: KREMER - 36040	Color final: Rosa viejo claro
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34 g

### Preparación del tejido

Mordiente: CLORURO DE ESTAÑO	Formula: SnCl <sub>4</sub>	Cantidad: 2,70 g	Tipo del mordentado: CALIENTE
Cantidad de agua de la disolución: 300 ML Temperatura del agua: 90° C		Cantidad agua del baño: +1700 ML Temperatura del baño: 95° C	
Tiempo: 60Minutos	Ph :1,70 A 64°C INICIO pH: 1,67 A 94°C FINAL	Aclarado: NO	Seque: A LA SOMBRA

### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frio Caliente X	pH: 5,50 a 56° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	--------------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

### Preparación del tinte

Cantidad:2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 11,15 Final 12,15	pH ini:5,32 a 68°C pH fin 4,96 a 77°C:
-----------------------------	----------------------	--------------------	---	---

Observaciones: TELA MORDENTADA Y MOJADA EN EL TINTE – REVOLVER DURANTE EL BAÑO  
Aspecto rosa viejo tono claro

### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA TIBIA Y AGUA FRÍA DESIONIZADA pH:5,40 a 27°C	Seque: A LA SOMBRA
---	--------------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 10/ 07 / 2008

### Muestra del tinte:

C-51:

MUESTRA TEJIDO ALG. MORDENTADO +TINTADO





## Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-52

Fecha: 14 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA		Origen: KREMER - 36040	Color final: Carmesí fuxia
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34 g

### Preparación del tejido

Mordiente: SULFATO DE COBRE	Formula: $\text{CuSO}_4$	Cantidad: 2,72 g	Tipo del mordentado: CALIENTE
Cantidad de agua de la disolución: 300 ML Temperatura del agua: 90° C		Cantidad agua del baño: +1700 ML Temperatura del baño: 95° C	
Tiempo: 60Minutos	Ph :4,72 A 42°C INICIO pH: 4,02 A 86°C FINAL	Aclarado: NO	Seque: A LA SOMBRA

### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frio Caliente X	pH: 5,50 a 56° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	--------------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

### Preparación del tinte

Cantidad:2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 11,30 Final 12,30	pH ini:5,32 a 68°C pH fin 5,30 a 75°C:
-----------------------------	----------------------	--------------------	---	---

Observaciones: TELA MORDENTADA Y MOJADA EN EL TINTE – REVOLVER DURANTE EL BAÑO  
Aspecto carmesí fuxia

### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA TIBIA Y AGUA FRÍA DESIONIZADA pH 6,79 a 23°C	Seque: A LA SOMBRA
---	--------------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 14/ 07 / 2008

### Muestra del tinte:

C52-

MUESTRA TEJIDO ALG. MORDENTADO +TINTADO







## Fichas de tinte

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIOS PRELIMINARES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DEL EFECTO DE LOS PROCESOS DE TINCIÓN CON COCHINILLA, EN TEJIDO DE ALGODÓN



Numero del tinte: C-53

Fecha: 14 / 07 / 2008

Colorante: COCHINILLA		Nombre científico: COCCUS CACTI	
Grupo Cromógeno: ANTRAQUINONA	Origen: KREMER - 36040	Color final: Carmesí viejo	
Tejido: X	Fibra:	Material: ALGODÓN	Cantidad: 34 g

### Preparación del tejido

Mordiente: DICROMATO POTÁSICO	Formula: $K_2Cr_2O_7$	Cantidad: 2,72 g	Tipo del mordentado: CALIENTE
Cantidad de agua de la disolución: 300 ML Temperatura del agua: 90° C		Cantidad agua del baño: +1700 ML Temperatura del baño: 95° C	
Tiempo: 60Minutos	Ph :4,42 A 78°C INICIO pH: 5,01 A 86°C FINAL	Aclarado: NO	Seque: A LA SOMBRA

### Preparación del colorante

Cantidad colorante: 5,10 g	Característica: INSECTO TRITURADO	Cantidad agua: 300 ml	Frío Caliente X	pH: 5,50 a 56° C
----------------------------	-----------------------------------	-----------------------	--------------------	------------------

Proceso: TRITURADO EN MORTERO HASTA POLVO HERVIDO POR 60 MIN Y COLADO EN NYLON FINO 32 HILOS

### Preparación del tinte

Cantidad:2000ML DE SOLUCIÓN	Cantidad agua: 1.700	Temperatura: 95° C	Tiempo: 60 MIN Inicio 11,45 Final 12,45	pH ini:5,32 a 68°C pH fin 5,40 a 67°C:
-----------------------------	----------------------	--------------------	---	---

Observaciones: TELA MORDENTADA Y MOJADA EN EL TINTE – REVOLVER DURANTE EL BAÑO  
Aspecto carmesí viejo

### Aclarado

Baño: ENFRIAR, ACLARAR EN AGUA TIBIA Y AGUA FRÍA DESIONIZADA pH:6,82 a 27°C	Seque: A LA SOMBRA
---	--------------------

Observaciones:

Fecha de conclusión: 14/ 07 / 2008

### Muestra del tinte:

C-53

MUESTRA TEJIDO ALG. MORDENTADO +TINTADO:





## **08 CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS**



## 9. Contribuciones científicas

### Publicaciones Científicas:

1.- "*Study of cochineal present in dyed cotton fabrics: chemical identification and analysis of changes induced in the mechanical properties of dyed specimens*", L. Fuster López, D.J. Yusá Marco, S. Vicente Palomino, E. Montesinos Ferrandis, J. de la Cruz Cañizares, E. Torró Doménech, ARCHÉ. Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV, 3, (2008), Aceptado

### Comunicaciones a Congresos:

1.- "Cochineal Dyestuffs: Assessment of changes induced in the mechanical properties of unaged silk and cotton textiles" PO-OCAI-29, p.475, D.J. Yusá-Marco, L. Fuster-López, M. Mecklenburg, M.T. Doménech-Carbó, S. Vicente-Palomino, A.F. Batista dos Santos, J. de la Cruz-Cañizares, E. Torró-Doménech, E. Montesinos-Ferrandis, 12<sup>AS</sup> JORNADAS DE ANALISIS INSTRUMENTAL, JAI, Barcelona, (Spain), 21-23 Octubre 2008

2.- "Early study on the behavior of cotton fabrics. Preliminary tests on the mechanical properties of cochineal dyed specimens." Pag. 780, L. Fuster López, S. Vicente Palomino, D.J. Yusá Marco, E. Torró Doménech, 17th INTERNATIONAL MEETING ON HERITAGE CONSERVATION, Vilarreal (Castellón), Spain, 21-23 Noviembre 2008



# COCHINEAL DYESTUFFS: ASSESSMENT OF CHANGES INDUCED IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF UNAGED SILK AND COTTON TEXTILES

Yusá-Marco, D.J.<sup>1\*</sup>, Fuster-López, L.<sup>1</sup>, Mecklenburg, M.<sup>2</sup>, Doménech-Carbó, M.T.<sup>1</sup>, Vicente-Palomino, S.<sup>1</sup>, Batista dos Santos, A.F.<sup>1,3</sup>, de la Cruz-Cañazares, J.<sup>1</sup>, Torró-Doménech, E.<sup>1</sup>, Montesinos-Ferrandis, E.<sup>1</sup>

1. Instituto Universitário de Restauración del Patrimonio, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera 17, 46022, Valencia, Spain  
 2. Smithsonian Institution, Museum Conservation Institute, 4210 Silver Hill Road, Suitland, MD 20746-2863, United States  
 3. IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional, 13<sup>a</sup>.sr, Rua Januária 130, 30.110-055, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil  
 Corresponding author: doymar@crbc.upv.es

## INTRODUCTION

Failure of historic textiles can be easily determined by simple observation and is directly related to chemical, physical and mechanical degradation. Tears, folding and drapes are common signs of both the lack of strength and elasticity of textiles where the technical characteristics of the fabric itself (weight, density and chemical composition) play a crucial role by increasing the rate of damage. Such loss of strength and increased brittleness has also a correlation with the chemical processes that take place within the molecular structure of fabrics. On the other hand, the exposure of fabrics to environmental factors such as relative humidity, heat, light and oxygen equally contribute to catalyze deterioration rates dramatically.

To date, several chemical analytical techniques have been widely used to determine changes in the molecular structure of fabrics as a consequence of ageing. However, studies on the correlation of chemical degradation and changes in the structural behavior of historic textiles are scarce. This study focuses on the use of cochineal natural dyes in historic cotton and silk textiles. For this purpose, cochineal dyed cotton and silk reference materials were prepared in the laboratory in the same way as referred in historic recipes and formulations. The characterization of these samples through both chemical and mechanical tests helped establish standards for comparison with actual textiles.

The identification of the carminic acid was performed through spectrophotometry and chromatography techniques. On the other hand, tensile tests helped determine the stiffness and flexibility of each sample as well as their elongation and strength to failure within specific environmental conditions. The objective of this research was to compare the effects of cochineal direct dyeing in the mechanical behaviour of both cotton and silk unaged fabrics under specific environmental conditions.

## EXPERIMENTAL

### Reference materials

A white pongee silk, with a plain-weave construction (60x40 yarns/cm, 0.175g/m<sup>2</sup>) supplied by Soditex, S.L (ref. 2008-Pongee) was the test fabric.  
 A white *Batista de Algodón*, with a plain-weave construction (46x34 yarns/cm, 0.116g/m<sup>2</sup>) supplied by Productos de Conservación, S.L was the test fabric.

### Preparation of reference materials

Aqueous extracts of the coloured compounds from cochineal was used for the dyeing procedure. Non-mordanted silk was then immersed in the dye bath.

### Preparation of dyeing baths


The quantity of 20 g of cochineal insect was powdered and soaked in 500 ml of deionised water. After that it was heated at 70°C for 1 hour. The hot solution was filtered with a nylon filter, and this concentrated dye bath was named "1C". Then this solution was diluted to 500 ml and used for dyeing. Its pH was 5.55. This dyeing bath from cochineal was named B-CO-1C.

### Instrumentation

Spectra in the UV and visible region were obtained using quartz microcells 50 µL HELLM in a HITACHI U-2010 recording double beam spectrophotometer. The absorbance measurements were carried out in the range 200 cm<sup>-1</sup> to 1000 cm<sup>-1</sup>.

HPLC analysis was carried out using a Waters 515 pump, a Waters 2996 diode-array UV detector (WATERS, Milford, MA, USA) and an injection port (Rheodyne 7725i) with a 20 µl loop (RHEODYNE, Cotati, CA, USA) with Waters Millenium PDA workstation. The column used was 250 x 4.6 mm 5 µm C18 Kromasil.

Tensile testing was conducted with the equipment donated by the Smithsonian Museum Conservation Institute (Washington D.C.). The equipment consists of a rectangular methacrylate box that contains several tensile testers. This box acts as a climatic chamber where relative humidity (RH) and temperature (T) can be controlled. The tensile testers are located in the upper part of the chamber whereas the light bulb and the tray are located on the lower level. A small fan makes the air circulate within the chamber. The fan accelerates the humidity absorption of the silica gel and creates stable and homogenous environmental conditions inside the chamber. A high precision dew point hygrometer is connected to the chamber and a small hygrometer is also located inside it. The tests were run at room temperature (23°C) and controlled relative humidity (45-50%).

Photography	Dye	Origin	Chemical basis	Chemical composition of the primary colorant	Latin name	ref.	Supplier
	Cochineal	Cochineal insects	Antraquinone-based	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> (Carminic acid)	<i>Coccus Cacti. Auct.</i>	#36640	Kremer Pigmente (Germany)

## RESULTS AND DISCUSSION

### UV-Vis Spectrophotometry

The colour of dyeing bath standard with cochineal (DBC-39) was characterized by UV-Vis spectrophotometry. The absorption spectrum of the dyed silk (T-39) or dyed cotton (C-39) exhibits maximum values, which are markedly shifted to the red (T-39) or pale rose (C-39). In the case of dyed silk both values are similar. The minimum Abs value to C-39 indicates that direct dyeing process to cotton is not the better procedure.

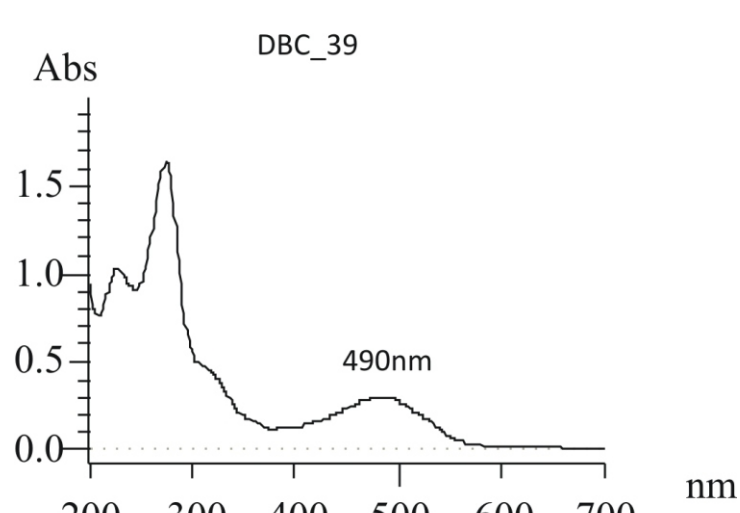


Figure 1. UV-Vis spectrum of dyeing bath DBC-39 obtained by means of direct extraction procedure using 100µl MeOH:H<sub>2</sub>O.

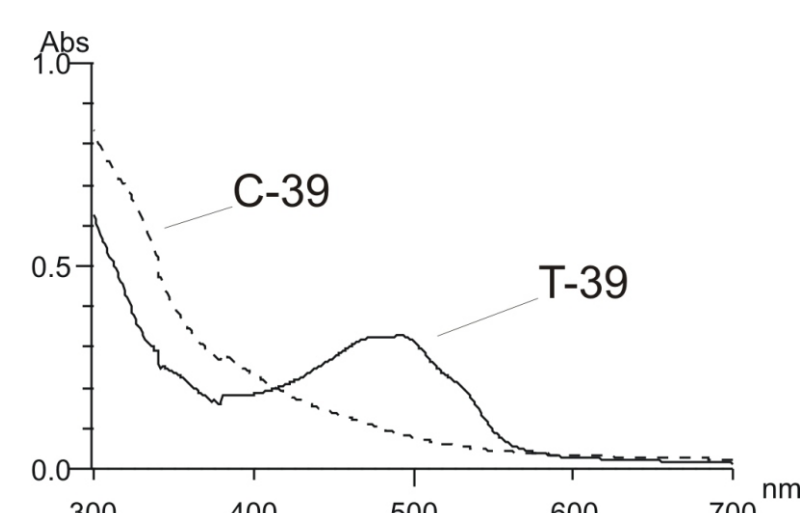


Figure 2. UV-Vis spectra of samples T39 and C39 corresponding to 0.0055g dyed silk or cotton without mordant obtained by means of direct extraction procedure using 100µl MeOH:H<sub>2</sub>O.

### HPLC Analysis

Chromatograms obtained for extracted solution of natural dye (DBC-39) and dyed silk (T-39) and dyed cotton (C-39) are shown in Figures 3-4 together with UV-Vis spectra corresponding to identify chemical species.

The UV-Vis spectra were obtained at chromatographic peak and were considered similar to those spectra obtained by UV Spectrophotometry.

The complete list of examined dyeing bath is shown in Table 1, together with retention times in the chromatographic conditions used.

Cochineal is a natural dye extensively known with carminic acid as their main component, an anthraquinoid which UV-Vis spectra is available.

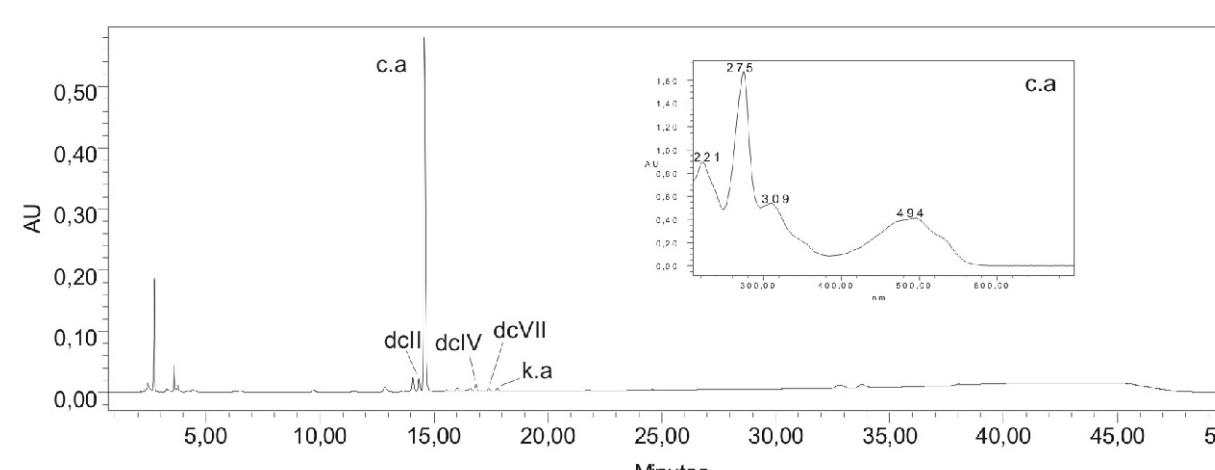


Figure 3. Chromatogram obtained for solution of dyeing bath from Cochineal DBC-39.

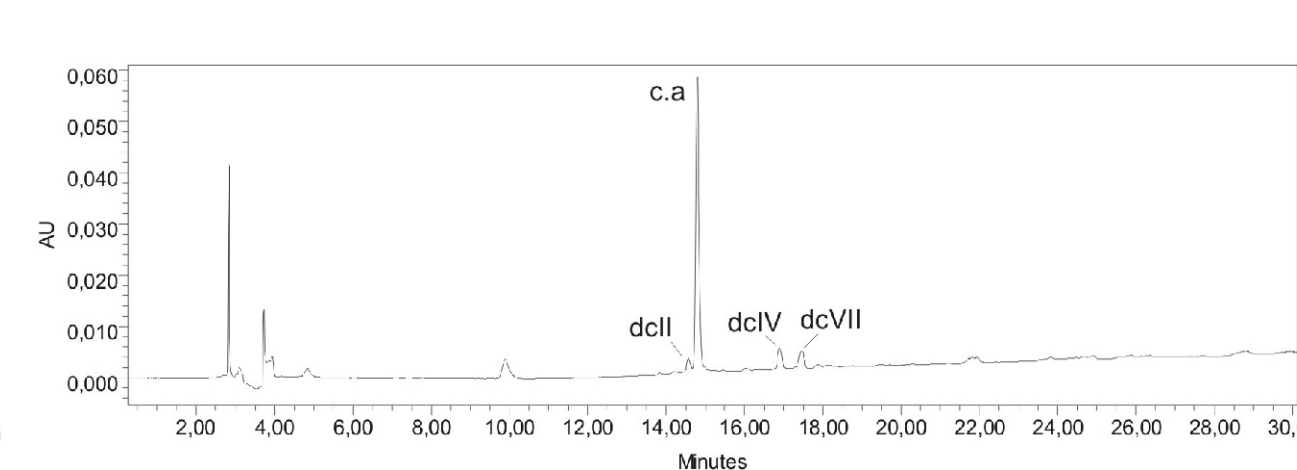


Figure 4. Chromatogram of dyed silk T39 obtained by means of direct extraction procedure using 100µl MeOH:H<sub>2</sub>O.

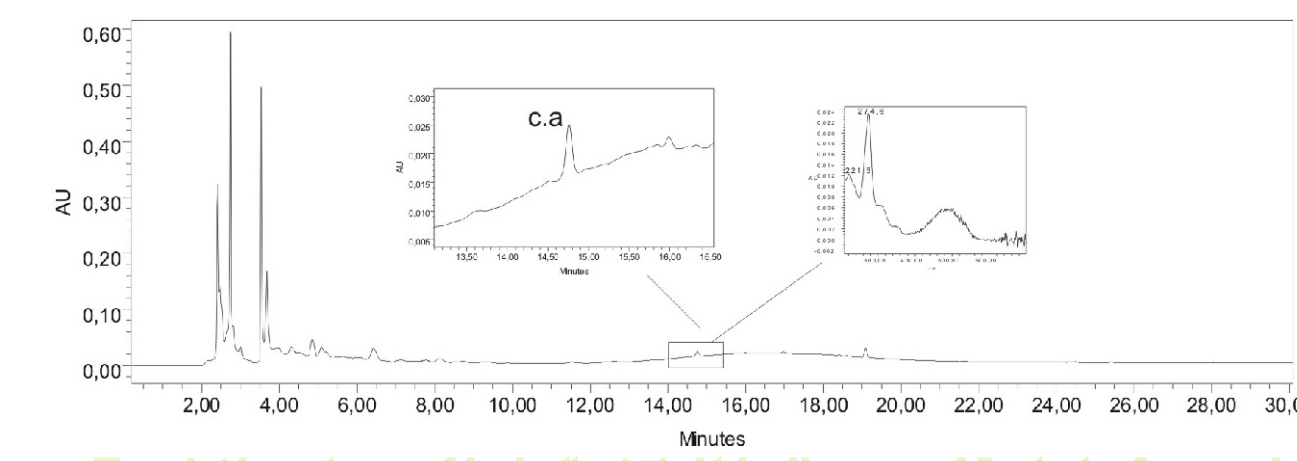


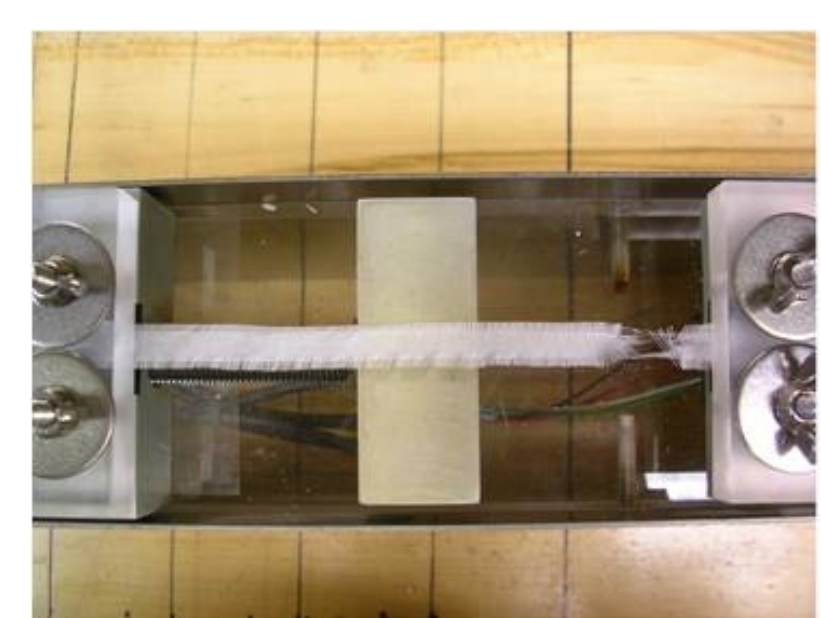
Figure 5. Chromatogram of dyed cotton C39 obtained by means of direct extraction procedure using 100µl MeOH:H<sub>2</sub>O.

Table 1. Chromatographic retention time (min) and absorption maxima (nm) for solution obtained from dyeing bath (DBC-39).

DBC-39	Peak	UV-Vis (nm)	Compound
dcII	14.5	219, 293, 433	dcII
ca	14.5	221, 273, 309, 494	Carminic acid (ca)
dcIV	16.8	221, 273, 311, 492	dcIV
dcVII	17.6	221, 273, 313, 492	dcVII
ca	17.6	273, 313, 491	Carminic acid (ca)

### TENSILE TESTING

Tensile testing help determine differences induced in the behavior of silk and cotton fabrics as a function of dye presents in their composition. In this section the main differences between the mechanical properties of control silk sample (S, undyed silk) or control cotton sample (C, undyed cotton) and silk or cotton samples subjected to direct dyeing with cochineal (without mordant): (T-39) and (C-39) are addressed. The measured mechanical properties are mainly focused on the elongation at break and the breaking strength of samples prior failure.



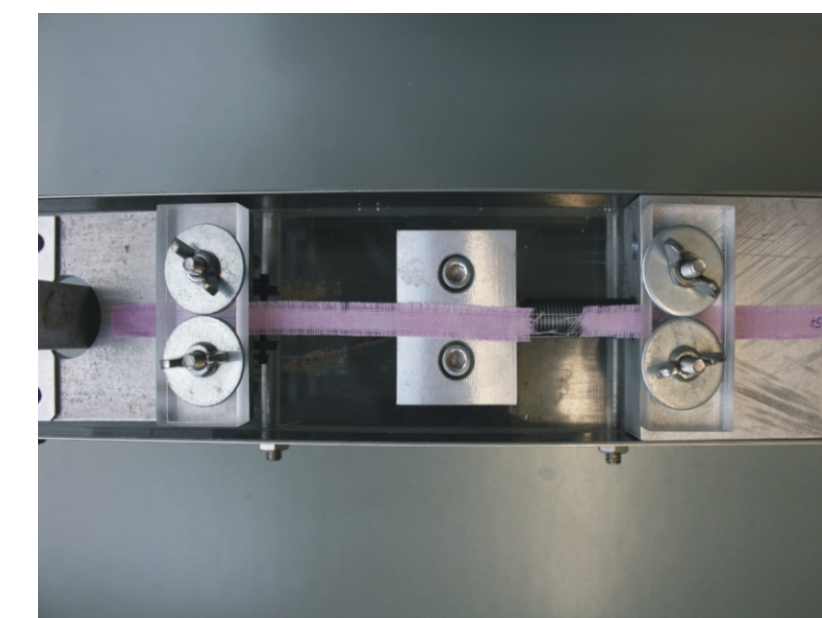
Undyed SILK Standard (S)



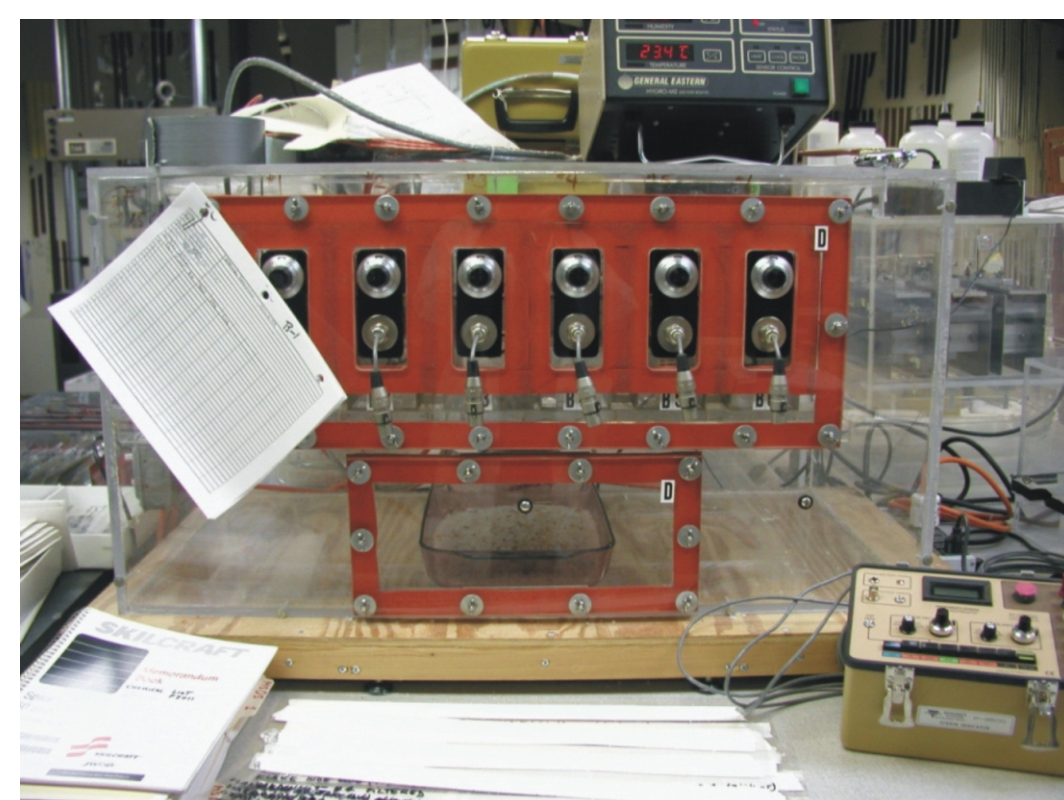
Undyed COTTON Standard (C)



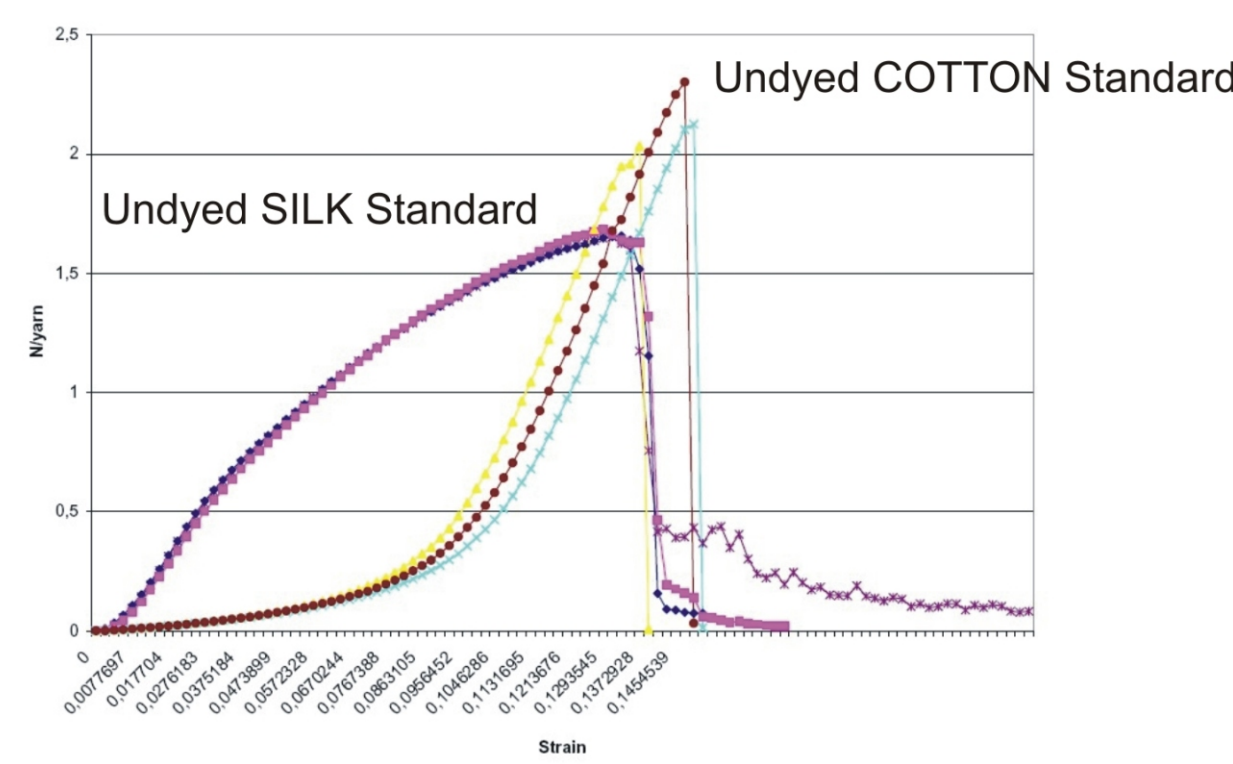
Direct dyed SILK (T39)



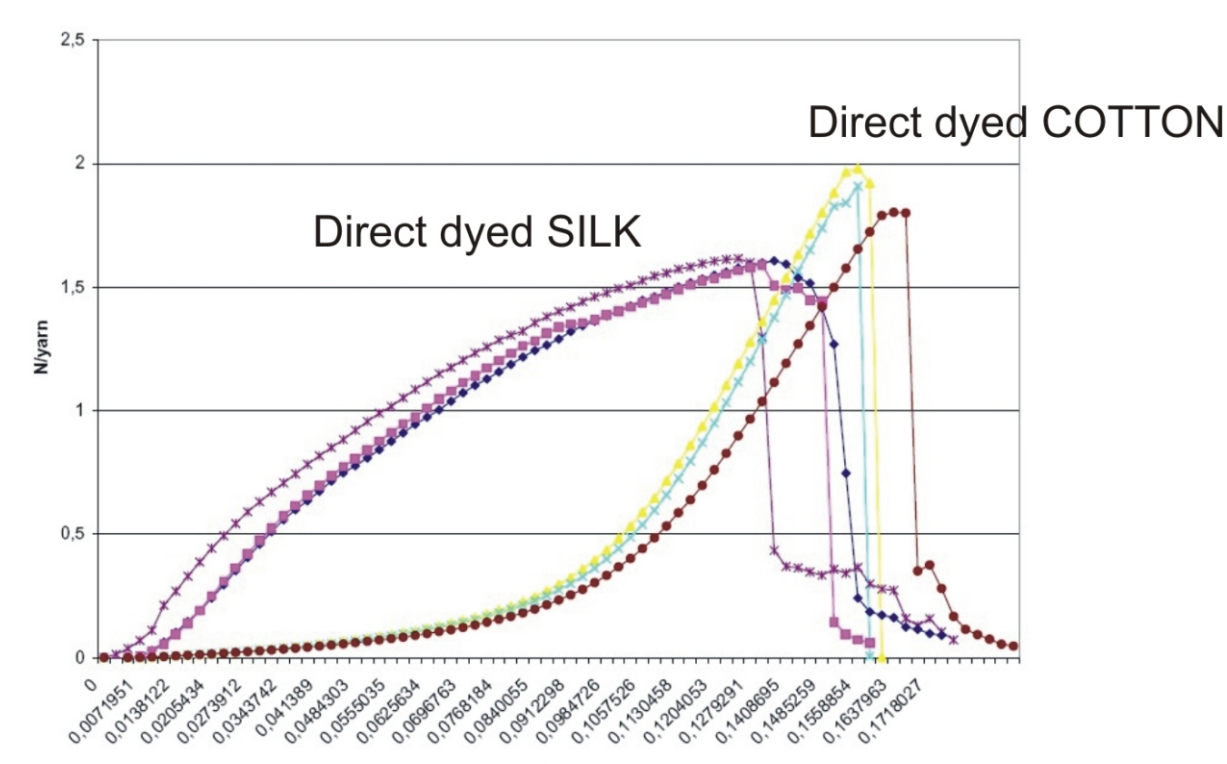
Direct dyed COTTON (C39)



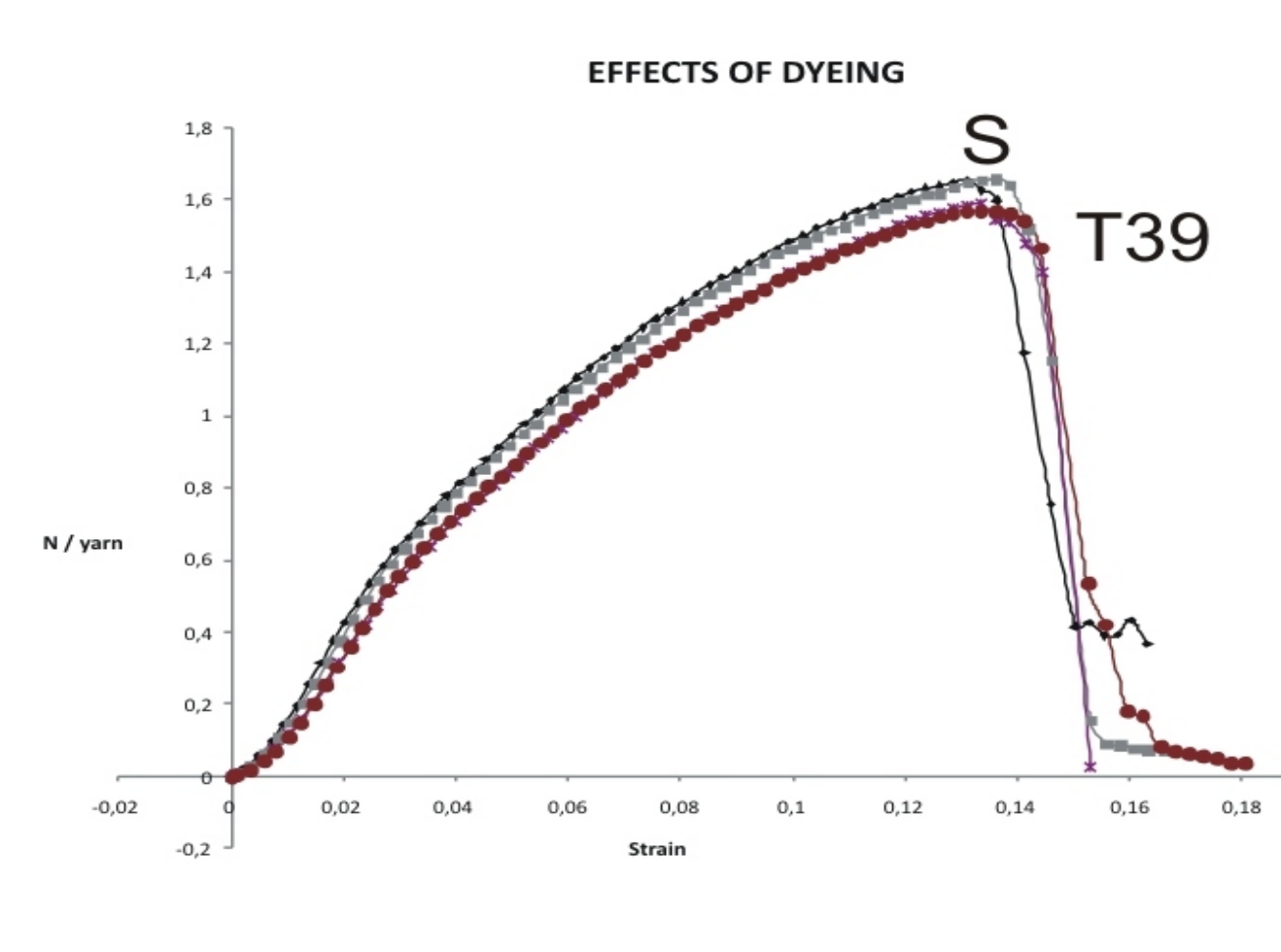
Equipment donated by the Smithsonian Museum Conservation Institute (Washington D.C.)



Tensile tests run at room conditions for undyed silk and cotton specimens evidence a different behavior as it can be seen in figure (6). The higher modulus of silk (S) indicates that silk samples are stiffer than the cotton ones (C). It can also be observed that both specimens present a similar elongation at break. Nevertheless, the ultimate tensile strength of cotton (2.8 N/yarn) is about 40% higher than that of silk (1.8 N/yarn). This means that a higher force is needed to break it and to elongate it.



Cotton and silk samples dyed with cochineal (carminic acid) behave as seen in figure (7). Again differences between cotton and silk can be observed in tests run at room conditions. Whereas the modulus is higher for cotton samples than for silk samples as seen in undyed specimens, cotton's elongation at break has increased. Also in the case of cotton the ultimate tensile strength has decreased considerably (1.9 N/yarn). It can be concluded that dyeing processes affect the mechanical properties of cotton whereas silk's properties stay almost the same apparently. This can be explained chemically by observing the behavior of sample T39 (cotton). The solution of hydrogen bonds affects the strength of silk samples.



On the other hand, the figure on the left is showing the behavior of silk. Dyed silk specimens evidence a lower tensile ultimate strength as well as a lower deformation at break than undyed ones. This evidences that the dyeing procedure also influences the behavior of silk in a similar way as seen before in the case of cotton. Nevertheless, the differences observed are more significative for cotton samples.

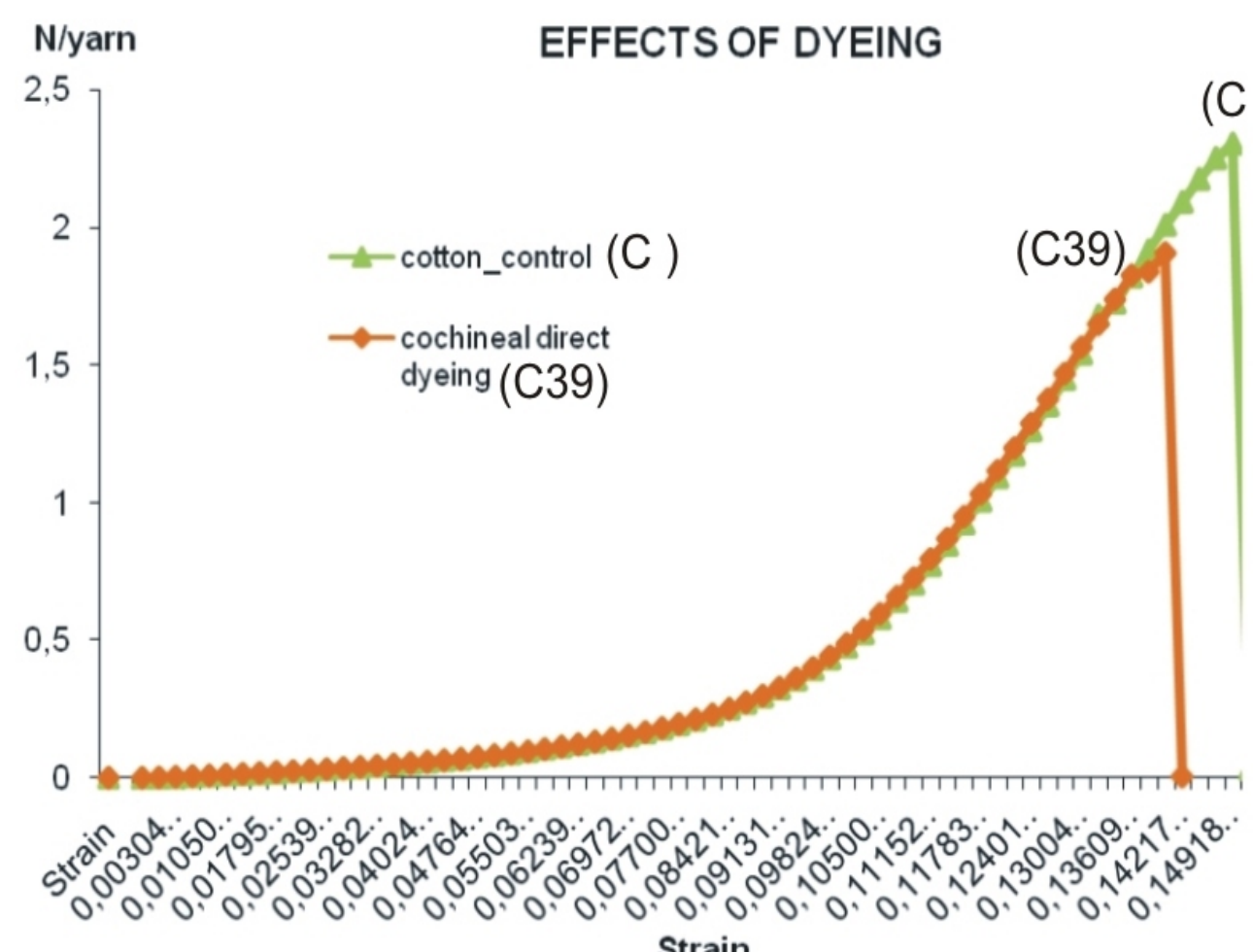
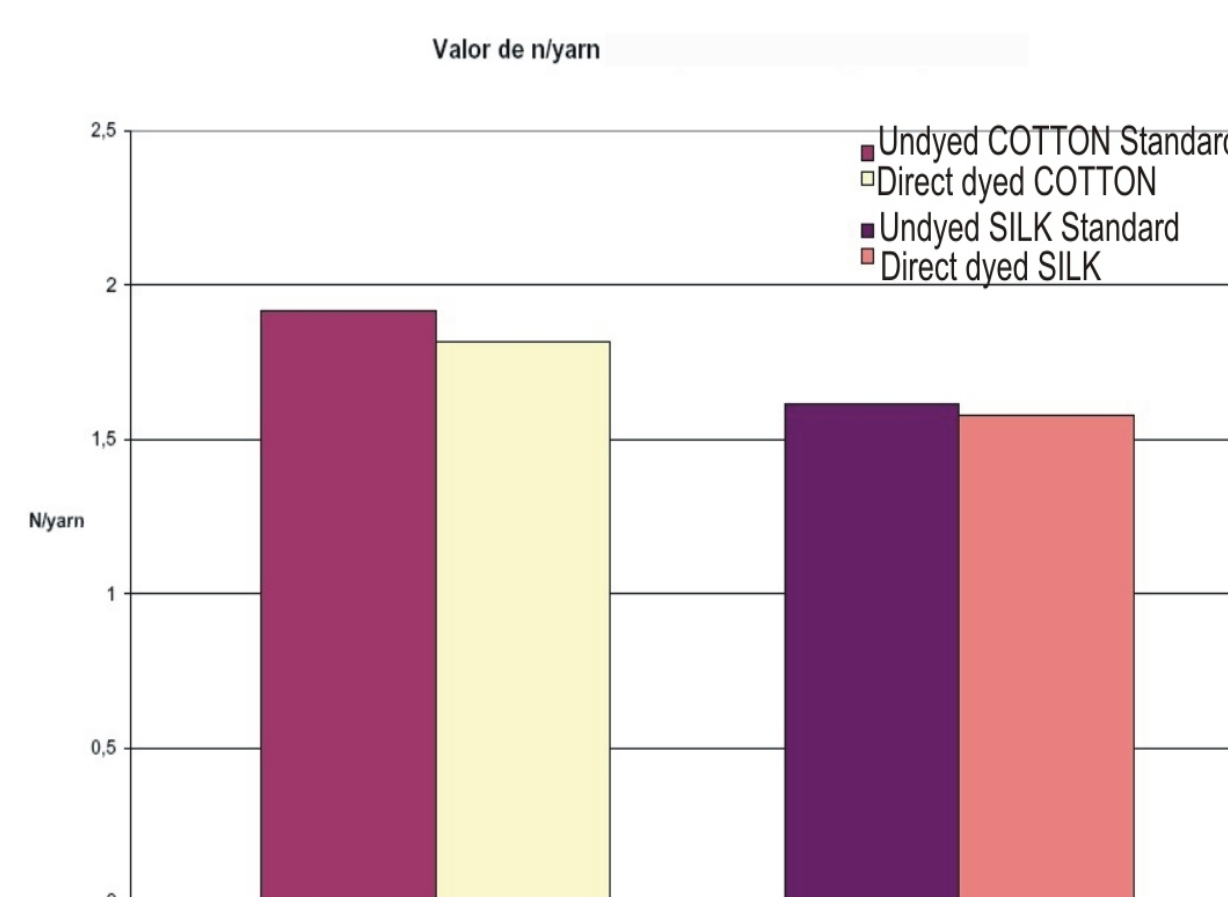


Figure (right) evidence the loss of strength of the dyed cotton sample (C39) in comparison to the undyed specimen (C). It can also be observed a decrease in its ability to elongate before breaking. It can be stated that dyeing procedures (and more specifically the chemical bonds formed between the carminic acid and the fibres) do influence the behavior of cotton, turning it into weaker yarns that will break much before undyed specimens do. From the conservator's point of view it can be expected that dyed textile will deteriorate faster than undyed ones.



Direct dyeing with carminic acid significantly influences the behavior of cotton, while differences observed in silk samples are discrete. So that it can be expected that cotton (historic dyed textiles) will deteriorate faster than the silk ones.

## CONCLUSIONS

The colour of the dyeing bath standard with cochineal was characterized by UV-vis spectrophotometry. The absorption spectrum of the dyed silk and the dyed cotton exhibit maximum values, which are markedly shifted to the red or pale rose. In the case of dyed silk both values are similar. The minimum Abs value for dyed cotton indicates that direct dyeing dramatically affects the tones and shades of cotton samples.

The UV-Vis spectra were obtained at chromatographic peak and were considered similar to those spectra obtained by UV Spectrophotometry. Cochineal is a natural dye extensively known containing carminic acid as main component, an anthraquinoid which UV-vis spectra is known.

It can be concluded that direct dyeing with carminic acid affects the behavior of cotton samples significantly while minor difference have been observed in silk samples subjected to similar procedures. It can be therefore expected that dyed cotton textiles will deteriorate faster than dyed silk ones when subjected to similar environmental conditions.

## Acknowledgments

Financial support from the Valencian Regional Government "I+D Generalitat Valenciana" GV/2007/212 and the Research and Development Support Programme of the Universidad Politécnica de Valencia PAID-06-06 Project 2007/0325 (Cod.4720), is gratefully acknowledged. This research was also possible thanks to a Research Fellowship from the Museum Conservation Institute and the Research and Development Support Programme of the Universidad Politécnica de Valencia (PAID-00-07-2607 and PAID 08-07).

The authors want to acknowledge Anne Marei Hacke at the British Museum for contributing silk testing protocols she developed.

Finally, the authors acknowledge the Scholarship Program of IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional) - CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Ministério da Educação) is acknowledged as well.





# EARLY STUDY ON THE BEHAVIOR OF COTTON FABRICS. PRELIMINARY TESTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COCHINEAL DYED SPECIMENS.

Fuster-López, L., Yusá-Marco, D.J., Vicente-Palomino, S., de la Cruz-Cañizares, J.,  
Torró-Doménech, E. and Montesinos-Ferrandis, E.

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera 17, 46022, Valencia, Spain  
Corresponding author: doymar@crbc.upv.es

## INTRODUCTION

This paper describes the use of cochineal natural dyes in historic cotton textiles. Cochineal dyed cotton samples were prepared in the laboratory as a function of old recipes and formulations. The characterization of samples through both chemical and mechanical tests helped establish standards for comparison with actual textiles.

The identification of the carminic acid was performed through spectrophotometry and chromatography techniques. The mechanical properties were determined through tensile tests. Stress-strain curves helped determine the stiffness and flexibility of each sample as well as their elongation and strength to failure within specific environmental conditions.

The objective of this research was to determine changes in the structural behavior of cotton as a function of yarn direction as well as to compare the effects of natural dyes such as cochineal - both alone and in combination with specific mordants- in the mechanical properties of cotton fabrics.

Table 1. Summary of undyed and dyed cotton samples and pH final values.

Name Sample	Chemical/Mordant agent, (%)	pH final		
		Chemical/Mordant bath	Mordant cotton	Mordant+Dyed cotton
C	--	7.30	--	--
C39	--	5.66	--	6.26
C35	CH <sub>3</sub> COOH, 1%	2.76	--	3.70
C43	NH <sub>3</sub> , 1%	10.99	--	6.76
C51	SnCl <sub>4</sub> , 8%	1.67	2.26	4.96
C52	CuSO <sub>4</sub> , 8%	4.02	4.41	5.30
C53	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 8%	5.01	5.08	5.40
C48	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O, 15%	2.94	3.49	4.81
C26	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O, 8%	3.64	4.54	4.77

## Dyeing Process REPORT

*(Detailed description of the dyeing process report form, including sections for sample identification, mordant preparation, dyeing process, and finishing. The form includes various fields for chemical names, concentrations, temperatures, and times.)*

## TENSILE TESTING

Tensile testing help determine differences induced in the behavior of cotton fabrics as a function of dye and mordant agents present in their composition. In this study the main differences between the mechanical properties of cotton control sample (C, undyed cotton) and cotton samples subjected to mordanting process and dyeing with cochineal were addressed. The measured mechanical properties were mainly focused on the elongation at break and the breaking strength of samples prior failure.

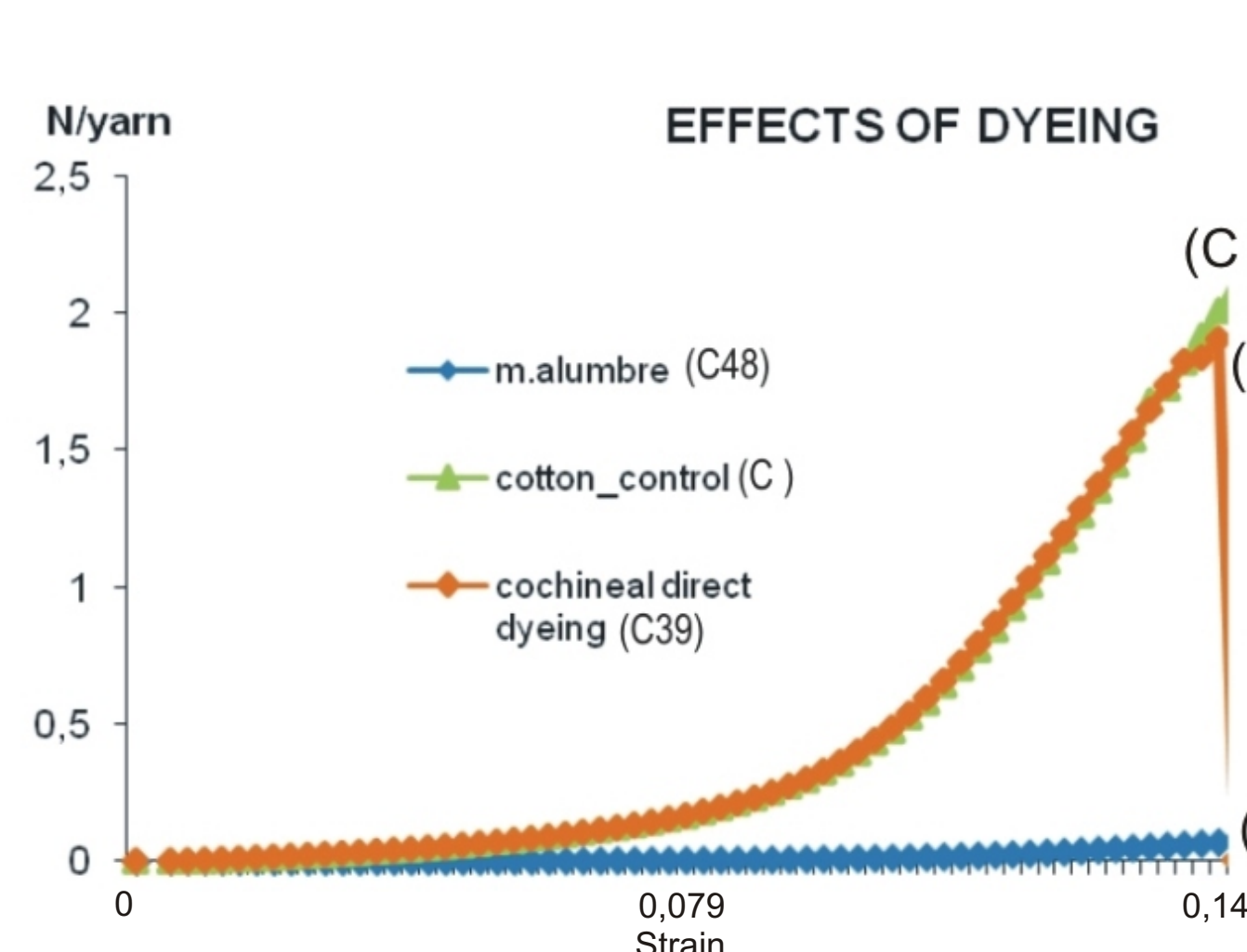
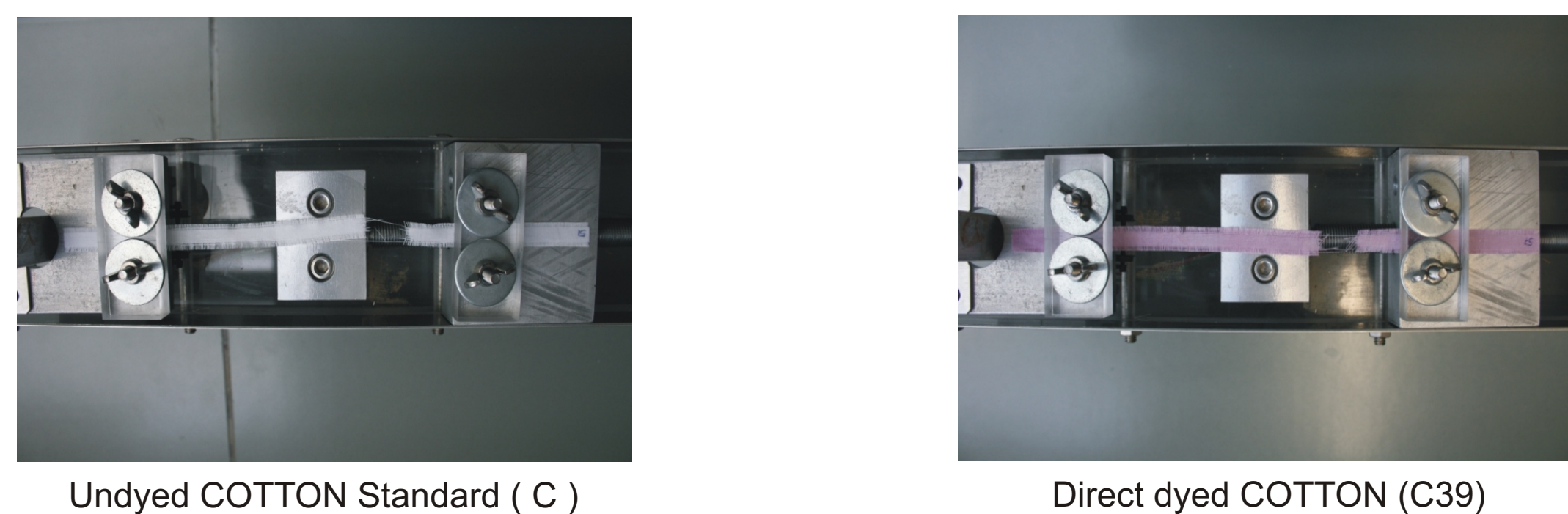
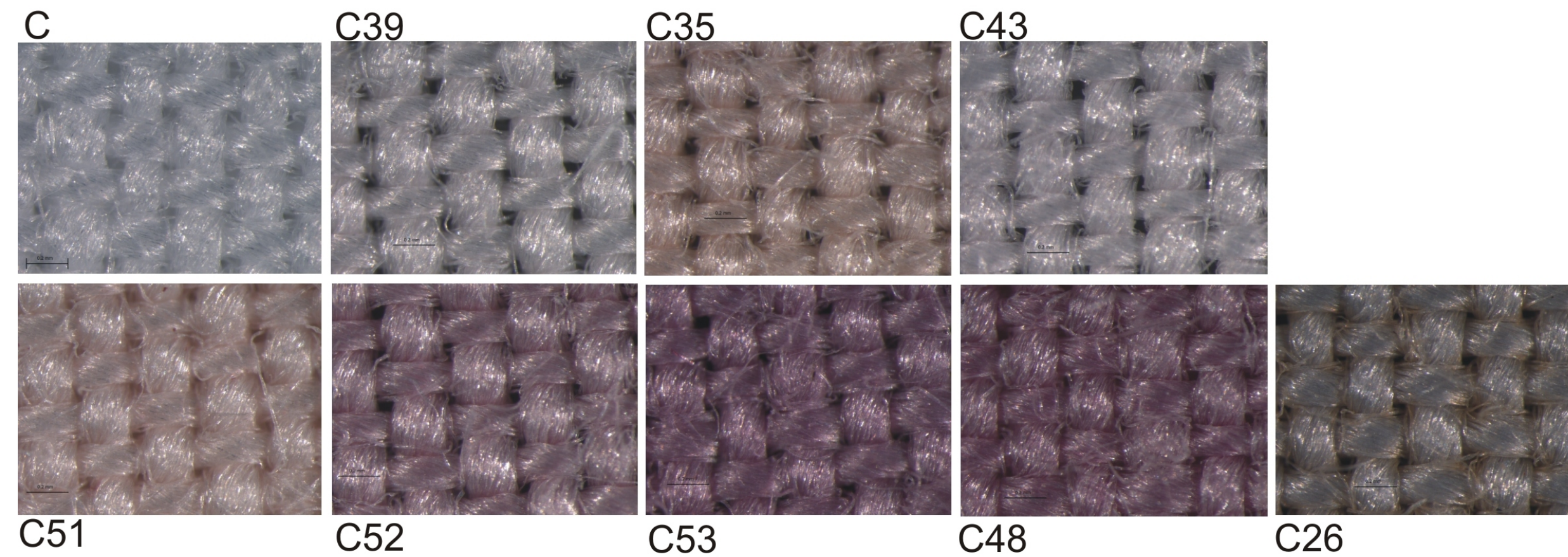


Figure (up) evidences the decrease of strength of the dyed cotton sample (C39) in comparison to the undyed specimen (C). It can also be observed a decrease in its ability to elongate before breaking. It can be stated that dyeing procedures (and more specifically the chemical bonds formed between the carminic acid and the fibres) do influence the behavior of cotton, turning it into weaker yarns that will break much before undyed specimens do. From conservators' perspective, it can be expected that dyed textile will deteriorate faster than undyed ones.

## RESULTS AND DISCUSSION

### COTTON SAMPLES



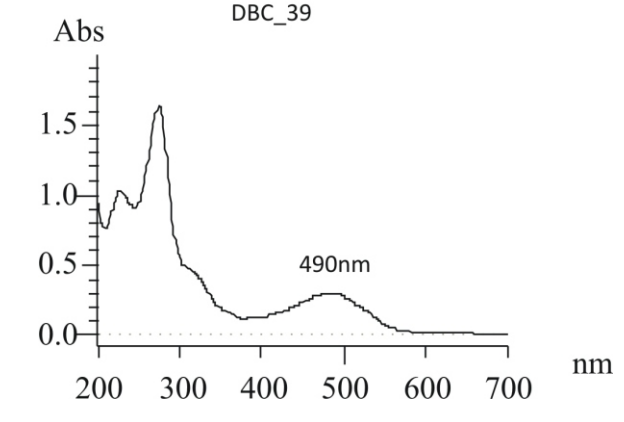
### Colorimetric Analysis

The values L\* a\* b\* (CIE Lab) of the standards of undyed and dyed cotton presented in Table 2 show the chromatic coordinates of each sample obtained from different dyeing processes.

Cotton standard	L*	a*	b*
C	88,3 ± 0,7	2,867 ± 0,006	-11,897 ± 0,006
C39	87,75 ± 0,06	6,4 ± 0,1	-5,39 ± 0,05
C35	79,1 ± 0,4	16,4 ± 0,9	12,1 ± 0,8
C43	87,814 ± 0,008	6,11 ± 0,02	-5,23 ± 0,03
C51	82,97 ± 0,04	7,981 ± 0,007	3,972 ± 0,013
C52	70,47 ± 0,02	12,50 ± 0,04	-4,381 ± 0,013
C53	60,24 ± 0,03	15,82 ± 0,03	-8,46 ± 0,02
C48	63,7 ± 0,1	16,02 ± 0,08	-7,65 ± 0,05
C26	61,92 ± 0,06	2,96 ± 0,02	5,78 ± 0,02

### UV-Vis Spectrophotometry

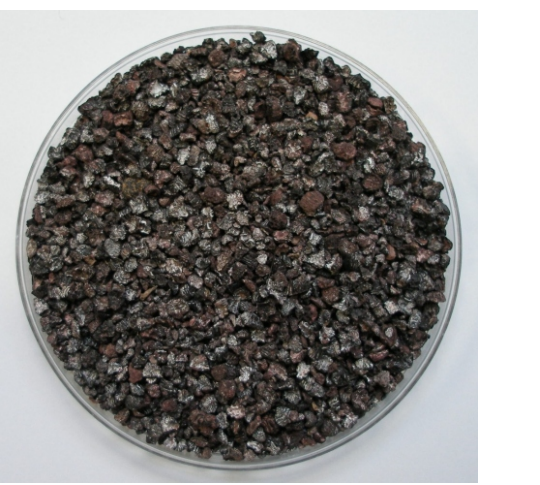
The colour of dyeing bath standard with cochineal (DBC-39) was characterized by UV-vis spectrophotometry.



## EXPERIMENTAL

### Reference materials

A white *Batista de Algodón*, with plain-weave construction (46x34 yarns/cm, 0.116g/m<sup>2</sup>) supplied by Productos de Conservación, S.L was the test fabric.



The raw cochineal dye (*Coccus Cacti*, Auct.) was purchased from Kremer Pigmente (Germany); ref.36040

### Preparation of reference materials

Aqueous extracts from cochineal coloured compounds were used for dyeing. Mordanted silk was then immersed in the dye bath.

### Preparation of dyeing baths

20 g of cochineal insect was powdered and soaked in 500 ml of deionised water. After that it was heated at 70°C for 1 hour. The hot solution was filtered through a nylon net being such concentrated solution named "1C". Then this solution was diluted to 500 ml and used for dyeing. Its pH was 5.55. This dyeing bath from cochineal was named DBC-39.

### HPLC Analysis

Chromatograms obtained for extracted solution of the natural dye (DBC-39) and dyed cottons (C35,C39,C43,C51,C52,C53,C54,C48 and C26) are shown in Figures 2 and 3 together with UV-Vis spectra corresponding to identified chemical species. The UV-Vis spectra were obtained at chromatographic peak and were considered similar to those spectra obtained by UV Spectrophotometry. The complete list of the examined dyeing bath is shown in Table 3, together with the retention times used in the chromatographic conditions.

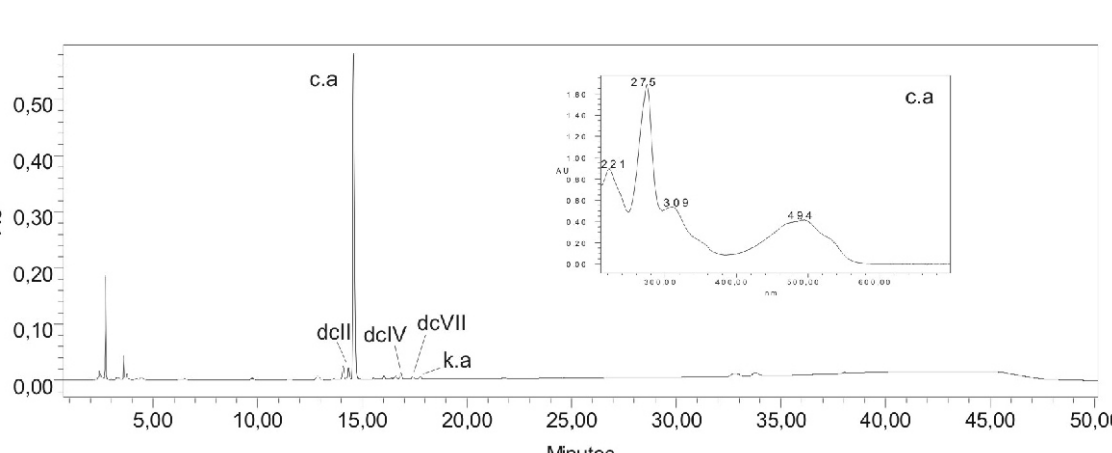


Table 3. Chromatographic retention time (min) and absorption maxima (nm) for solution obtained from dyeing bath (DBC-39)

Peak	t <sub>r</sub>	UV-vis (nm)	Compound
dcII	14,34	219, 285, 433	dcII
c.a	14,58	221, 275, 309, 494	Carminic acid (c.a.)
dcIV	16,84	221, 276, 311, 492	dcIV
dcVII	17,40	221, 276, 310, 492	dcVII
k.a	17,76	275, 315, 491	Kermesic acid (k.a.)

### SEM EDX

The morphology of the yarns from control (C) and mordanted cotton C51, C52,C53, C48 and C26 samples at the micrometer level is shown in Figures 4a5a. Mordant agents were identified by SEM/EDX; X-ray energy spectrum and EDX analysis in mapping distribution mode are shown in Figures 4b-5b.

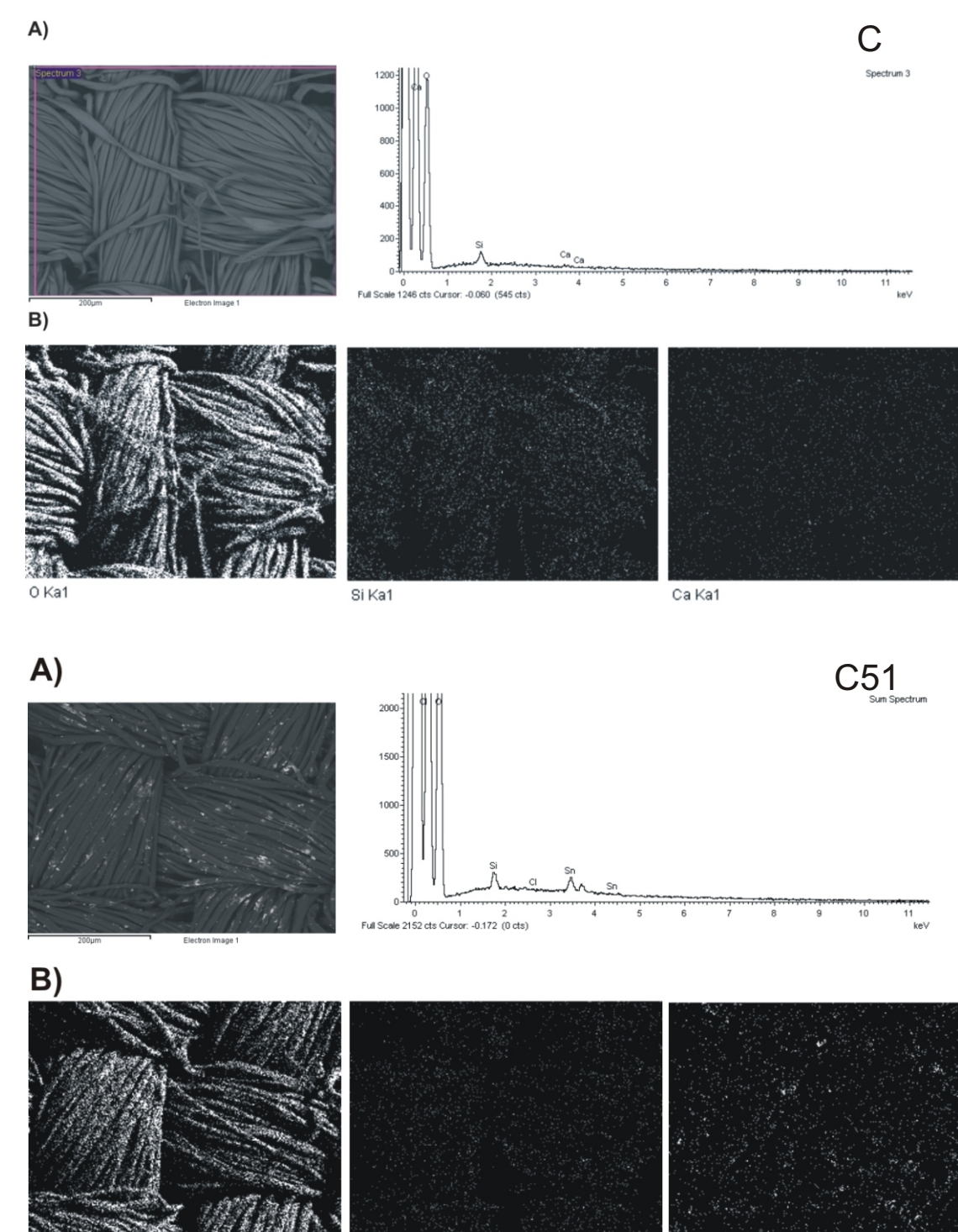


Table 5. Chemical composition of the studied control and mordanted cotton samples expressed as weight % of indicated oxides, obtained by means of SEM-EDX

Sample	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
C	91,75	--	--	--	--	--
C51	36,60	63,10	--	--	--	--
C52	82,34	--	9,44	--	--	--
C53	85,28	--	--	14,72	--	--
C48	63,32	--	--	--	36,44	--
C26	47,98	--	--	--	--	29,44

## CONCLUSIONS

Cotton can be usually found in historic textiles and the huge variety of tones and shades they present correspond to natural and/or synthetic dyes present in their composition. Cochineal natural dyes (obtained from Carminic acid) was popular among them. Dye extractions as well as analysis by colorimetric, UV-Vis Spectrophotometry and HPLC have showed to perform well for its chemical characterization. Satisfactory results were obtained for it since analytical signal at visible range spectrum was obtained. SEM/EDX has contributed to identify to identify metallic mordant agents. FTIR helped determine changes observed in the chemical structure of the cotton fibre. The differences induced in the behaviour of cotton fabrics as a function of dyes and mordant agents present in their composition were determined through tensile tests. In the stress-strain curves one can observe that undyed cotton samples show a higher modulus than that observed in the mordanted or/and dyed ones. This can be explained as a consequence of two questions: the first one is related to the chemical structure in "false torsion" of cotton, which provides an inherent elongation and stiffness to the yarns. The second one is that mordants and dyes directly influence the mechanical properties of cotton yarns.

### Acknowledgments

Financial support from the Valencian Regional Government "I+D Generalitat Valenciana" GV/2007/212 and the Research and Development Support Programme of the Universidad Politécnica de Valencia PAID-06-06 Project 20070325 (Cod.4720), is gratefully acknowledged. This research was also possible thanks to a Research Fellowship from the Museum Conservation Institute and the Research and Development Support Programme of the Universidad Politécnica de Valencia (PAID-00-07-2607 and PAID 08-07).

The authors want to acknowledge María Teresa Doménech Carobó (IRP-UPV) and Marion F. Mecklenburg (Smithsonian Institution) for advising this research; María Luisa Martínez-Bazán for providing colorimetric equipment for material testing. Equipment donated by the Smithsonian Institution is equally acknowledged.



## **09 FIGURAS Y TABLAS**



## 8.1 FIGURAS

Figura 01. Fruto de algodón

Figura 02. El árbol del algodón

Figura 03. Torsión en S

Figura 04. Falsa torsión

Figura 05. Giros de torsión

Figura 06. Polímero de celulosa

Figura 07. Zonas cristalinas y amorfas en la celulosa

Figura 08. *Dactylopius coccus*

Figura 09 Representación de costales de cochinilla en la Matrícula de tributos.

Figura 10. Ácido Carmínico

Figura 11 Optimización del proceso de tinción y obtención de las probetas de ensayo

Figura 12 Análisis y mediciones sobre las probetas de ensayo

Figura 13 espectrofotómetro CM-2600d

Figura 14 Espectrofotómetro U2010

Figura 15 Equipo para HPLC

Figura 16 Microscopio electrónico Jeol JSM 6300

Figura 17 Equipo para ensayos mecánicos

Figura 18 Visor para el ajuste de la probeta

Figura 19 Momento medición colorimétrica

Figura 20 Diagrama de flujo de las etapas del análisis químico

Figura 21 Muestras preparadas para ser analizadas en SEM/EDX

Figura 22 Escala de pH comparada con los pH de tintura y lavado de la tela algodón

Figura 23 Espectro UV-Vis del baño de tintura de ácido carmínico B-CO

Figura 24 Cromatograma del extracto del baño de tinción (B-CO)

Figura 25 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-39

Figura 26 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-35

Figura 27 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-43

Figura 28 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-52

Figura 29 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-53

- Figura 30 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-48
- Figura 31 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-51
- Figura 32 Cromatograma obtenido del extracto de la probeta C-26
- Figura 33 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra Algodón control (C)
- Figura 34 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Sulfato de hierro (C-26)
- Figura 35 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Alumbre (C-48)
- Figura 36 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Cloruro de estaño (C-51)
- Figura 37 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Sulfato de cobre (C-52)
- Figura 38 Análisis cuantitativo por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" a 250x y 600s de muestra mordentada con Dicromato de potasio (C-53)
- Figura 39. Analisis por SEM-EDX y análisis en modo "mapping" 250x y 600s y a 2000x y 600 s de muestra mordentada con Cloruro de estaño (C-51)
- Figura 40. Probetas de referencia testadas mediante ensayos mecánicos y dimensionales
- Figura 41. Curva esfuerzo-deformación en algodón control (C)
- Figura 42 Curva esfuerzo-deformación teórica
- Figura 43 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón control C y algodón teñido directo C-39
- Figura 44 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón teñido directo C-39 (azul), tenido con baño modificado con agente químico ácido C-35 (granate) y tenido con baño modificado con agente químico básico C-43 (verde).
- Figura 45 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón teñido directo C-39 (azul), algodón mordentado con estaño (C-51) (fresa), algodón mordentado y teñido (C-51) granate
- Figura 46 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodones tintados y mordentados previamente con sulfato de hierro C-26 (azul), alumbre C-48 (azul oscuro), cloruro de estaño C-51 (rojo), sulfato de cobre C-52 (granate) y dicromato potásico C-53 (verde).
- Figura 47 Curvas comparativas esfuerzo-deformación para algodón tenido con baño modificado con agente químico ácido C-35 (granate) y tenido con baño modificado con agente químico básico C-43 (verde) y para algodón tintado y mordentado previo con cloruro de estaño C-51 (rojo)
- Figura 48 Curva esfuerzo-deformación para Algodón control (C ) donde se han marcado el punto 0,14 N/yarn representativo para desarrollar las graficas de barras
- Figura 49. Serie 1. Valores de esfuerzo en N/yarn para una deformación de 0,14.

Figura 50. Serie 2. Valores de esfuerzo en N/yarn para una deformación de 0,14.

Figura 51. Serie 3. Valores de esfuerzo en N/yarn para una deformación de 0,14.

## 8.2 TABLAS

Tabla 01.- Cuadro de mordientes utilizados en el presente trabajo

Tabla 02.- Baños de mordientes

Tabla 03.- Telas mordentadas

Tabla 04.- Baños de colorante

Tabla 05. Programa cromatográfico de la fase móvil del método de gradiente:

Tabla 06. Mordentado, valores de pH iniciales y finales

Tabla 07. Valores de pH de los baños de colorante

Tabla 08. Valores de pH de la tintura y lavado de la tela algodón

Tabla 09. Muestras de algodón, cada probeta identifica el mordentado y la tintura utilizada.

Tabla 10 Mediciones colorimétricas en valores CIE L\*a\*b\*

Tabla 11 Valores del tiempo de retención y de absorción de los componentes identificados en el baño de tintura B-CO

Tabla 12.- Análisis cuantitativo mediante SEM/EDX de las muestras mordentadas

Tabla 13.- Clasificación en función N/yarn en el punto de rotura



**10 URL's**



- URL Consultas 2008
- Fine Ceramic or Pottery Repair and Restoration, Dye Analysis and Navajo Textile Certification <http://www.material-insight.com/> (1 de 2)09/03/2008 23:32:09
- Science and Art Through Dye Analysis [http://www.material-insight.com/Science\\_and\\_Textiles.htm](http://www.material-insight.com/Science_and_Textiles.htm) (1 de 4)09/03/2008 23:11:48
- Seda, trabajo y sociedad en la Murcia del siglo XVII Tesis Doctora Autor: Pedro Miralles Martínez [http://www.tdr.cesca.es/TDX/TDR\\_UM/TESIS/AVAILABLE/TDR-12011](http://www.tdr.cesca.es/TDX/TDR_UM/TESIS/AVAILABLE/TDR-12011)
- Resistencia de Materiales. Ing. Luis González Osorio <http://www.angelfire.com/pro2/resmat/U02/01diagramaesfuerzo/diaesf.htm>
- Cochineal cotton <http://tides.sfasu.edu:2006/cdm4/it>
- US Patent 5403362 - Mordant and method of dyeing fibers <http://www.patentstorm.us/patents...>
- Cotton <http://en.wikipedia.org/wiki/Cotton>
- Moorish Fashion in Thirteenth Century Spain <http://www.spanishpeacock.com/violante/kwcs.pdf>
- El uso de plantas para el lavado y teñido de tejidos en época romana <http://www.ucm.es/BUCM/revistas/ghi/11316993/articulos/CMPL0>
- Dye analysis of pre-columbian peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode-array detection JAIC 1992, Volume 31, Number 2, Article 7 (pp. 237 to 255) [http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic31-02-007\\_idx.htm..](http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic31-02-007_idx.htm..)
- A Study on the dyeing of wool felt using cochineal and mordants - change of color and image analysis of dyed felt -Lee, Jung-Min · Kim, Jong-Jun Journal of Fashion Business Vol. 9, No. 6, pp.117125(2005) 117 <http://fashionfabi.co.kr/bbs/pdf/09609.pdf>
- History of Dyes from 2600 BC to 20th Century - natural dyes, synthetic <http://www.straw.com/sig/dyehist.htm> 28/01/2007
- Plantes tintòries: recuperació, conreu, extracció i aplicació de colorants Agustí Nieto Galan Universitat Autònoma de Barcelona <http://www.irta.es/cat/que/publicacions/ponencies/colorants>
- Cochinilla, Carmin <http://taninos.tripod.com/Cochinilla.htm> (1 de 15)14/12/2007 8:48:52
- Fabricación de polvo de "cochinilla" colorante soluble y también en forma de tintura concentrada (nº 2006) INDUSTRIAS VARIAS <http://taninos.tripod.com/Cochinilla.htm>
- Dyes manufacture dyes manufacturers purple making how to make purple <http://www.wholesaleexporter.com/liquid-dyecolors.htm>
- Non-wood forest products for rural income and sustainable forestry - INSECT DYES 5 <http://www.fao.org/docrep/V8879e/v8879e08.htm>
- Lilliput - Roma y los Tintes [http://www.lilliputmodel.com/articulos/mikethomas/roma\\_tintes/roma\\_tintes.htm](http://www.lilliputmodel.com/articulos/mikethomas/roma_tintes/roma_tintes.htm)

- Espectroscopia de absorción molecular UV – Vis  
<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/schreier/espectrofotometro.html>
- Dyes from the Tumilaca and Chiribaya Cultures, South Coast of Peru Journal of  
Archaeological Science (1996) 23, 853–861  
[http://www.ingentaconnect.com/content/ap/as/1996/00000023/00... -](http://www.ingentaconnect.com/content/ap/as/1996/00000023/00...)
- Curatorial Care of Textile Objects NPS Museum Handbook, Part I (2002)  
<http://www.nps.gov/history/museum/publications/MHI/mushbkl.h...>
- ScienceDirect - Journal of Chromatography A : Sampling and identification of natural  
dyes i.. [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TG8-4K48NBP-1&\\_user=1...](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG8-4K48NBP-1&_user=1...)
- Madder, minerals and indigo: cotton dyeing in the 18th & 19th century By Kimberly  
Wulfert, PhD <http://www.fabrics.net/joan1002.asp>
- Estudio nacional del mercado de tintes, colorantes y pigmentos naturales. Instituto  
Alexander von Humboldt - Ministerio del Medio Ambiente. Agosto 2004 Santiago  
de Cali <http://www.humboldt.org.co/obio/obioBiocomercio/documentos/E...>