



El color i la química

- 27 de novembre del 2013 a les 20.00 h
- Centre de Congressos d'Andorra la Vella

En el marc de la 8a Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans, coorganitzada per la Societat Catalana de Química i la Societat Andorrana de Ciències



Ernest de Jesús i Alcañiz

Catedràtic de química, al departament de Química Orgànica i Química Inorgànica de la Universidad de Alcalá. Campus Universitario Alcalá de Henares

▲ Currículum

Catedràtic de Química Inorgànica de la Universitat d'Alcalá (UAH).

Va néixer a la Seu d'Urgell el 1959 i va fer els estudis secundaris a l'institut Màrius Torres de Lleida. Es va llicenciar en Ciències Químiques per la Universitat de Saragossa i va obtenir el doctorat per la Universitat d'Alcalá. Posteriorment, va fer una estada de formació postdoctoral de dos anys a l'institut de Chimie de la universitat Louis Pasteur d'Estrasburg. És professor titular a la Universitat d'Alcalá des del 1992 i catedràtic des del 2009. Va ser vicedegà de la facultat de Química d'aquesta universitat entre el 2000 i el 2006 i coordinador de diversos programes de màster i doctorat amb esment d'excel·lència els últims deu anys.

La seva recerca s'ha desenvolupat en l'àrea de la química organometàl·lica, la catàlisi i la química de dendrímers. Ha dirigit cinc projectes dels plans estatals d'R+D del govern d'Espanya.

És autor de nombroses publicacions i revisions en revistes internacionals, així com d'algunes patents nacionals i internacionals, una de les quals premiada per la Fundación para el Conocimiento MADRID+D, de la Comunitat de Madrid.

Ha estat professor convidat a la Universidad Nacional del Sur, a Bahía Blanca (Argentina). Així mateix, ha impartit al voltant de 25 conferències convidades en reunions científiques, universitats i centres de recerca espanyols i estrangers. Entre les labors de divulgació científica, cal destacar la seva participació en activitats dirigides a infants i joves al Museo Nacional de Ciencia y Tecnología de Madrid.

Introducció. Aquest text és una adaptació de la conferència impartida a la 8a Trobada de Joves Investigadors del Paísos Catalans, celebrada a Andorra la Vella el novembre del 2013 i organitzada per la Societat Catalana de Química i la Societat Andorrana de Ciències. La relació entre la química i el color s'utilitza com a fil conductor per recollir, amb un llenguatge divulgatiu, alguns fets i descobriments de la història de la química que poden servir de reflexió en la societat actual. El color és una propietat molt present al món quotidià i, al mateix temps, ha estat l'eix d'algunes de les majors revolucions teòriques, pràctiques i industrials de la química.

El color és omnipresent en la natura però també juga un paper fonamental en l'art o en el disseny de manufactures. Robes, mobles, llums, i fins i tot ordinadors són avui multicolors. El color és important en l'alimentació, on l'ús de colorants és extensiu i de vegades abusiu. En un interessant llibre titulat *Chemistry in the Marketplace*,¹ Ben Selinger descriu un experiment realitzat a Austràlia que mostrava que els gelats amb colorants es venien tres vegades més que els que no tenien color (taula 1). I és que el color té un component psicològic i cultural fonamental. Hi ha colors càlids i freds i la presència d'uns o uns altres pot afectar el nostre comportament. La serietat i responsabilitat transmesa per colors com el blau és ben coneguda pels tècnics del màrqueting polític (figura 1).

Taula 1. Temps emprat en la compra de 121 gelats (com més llarg és el temps, menys popular és el gelat)

Aroma	Sense colorant	Amb colorant
Passionfruit	44	15
Rockmelon	40	16
Butterscotch	27	9
Peppermint chip	36	9

Font: B. Selinger, *Chemistry in the Marketplace*, Harcourt Brace, 1994

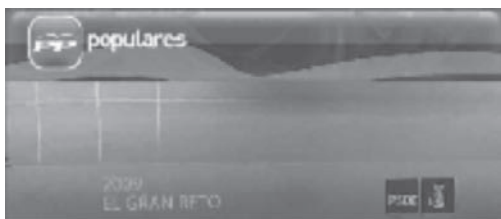


Figura 1. El vermell és un color càlid mentre que el blau és un color fred que aparentment transmet serietat i responsabilitat. Aquest component psicològic del color possiblement explica la utilització de gammes molt similars de colors per partits polítics diferents

Les causes del color. L'estreta relació entre el color i la química es basa que la immensa majoria dels colors que veiem són originats per interaccions entre la llum i els electrons d'àtoms, molècules o sòlids, és a dir, amb els mateixos electrons que són responsables del comportament químic de les substàncies.² En un llibre clàssic sobre les bases físiques i químiques del color, Nassau descriu les 15 causes primàries que originen el color (taula 2).³

Taula 2. Les 15 causes del color

Vibracions i excitacions simples	Incandescència: flames, llums, arc de carbó Excitacions de gasos: llums de vapor, rajos, aurores, alguns làsers Vibracions i rotacions: aigua, gel, iode, blau de la flama de gas
Transicions del camp dels lligands	Compostos de metalls de transició: turquesa, molts pigments, alguns fluorescents, fosforescents i làsers Impureses de metalls de transició: robí, maragda, menes de ferro vermell, alguns fluorescents i làsers
Transicions entre orbitals moleculars	Compostos orgànics: molts tints, molts colorants biològics, alguns fluorescents i làsers Transferència de càrrega: safir blau, magnetita, lapislàtzuli, molts pigments
Transicions en bandes d'orbitals	Metalls: coure, plata, or, ferro, llautó, vidre de "robí" Semiconductors purs: silici, galena, cinabri, diamant Semiconductors dopats o activats: diamant blau i groc, díodes emissors de llum (LED), alguns làsers i fosforescents Centres de color: ametista, quars fumat, vidre "ametista" del desert, alguns fluorescents i làsers
Òptica geomètrica i física	Refracció dispersiva, polarització, etc: arc de Sant Martí, halos, flaix verd del sol, "foc" en gemmes Dispersió: cel blau, vermell del clarejar i posta del sol, lluna blava, pedra de lluna, dispersió Raman, ulls blaus i altres colors biològics Interferència: lluentor de l'oli en l'aigua, bombolles de sabó, alguns colors biològics Difracció: aurèola, glòria, reixetes de difracció, òpal, alguns colors biològics, molts cristalls líquids

Font: K. Nassau, *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*, Wiley, 2001

Alguns colors es produeixen per interacció de la llum amb la matèria sense que hi hagi una absorció o emissió neta d'energia. És el cas, per exemple, del raig de llum blanca que és descompost en colors per un prisma. Fenòmens de dispersió de la llum són igualment els que originen les coloracions del cel, el blau dels ulls, la iridiscència de les bombolles de sabó, els colors blaus d'algunes papallones o ocells, o el reflex multicolor de la superfície d'un CD. En altres casos, l'origen del color es troba en l'absorció d'una part de l'energia de la llum pels electrons d'un material. Com a conseqüència d'aquesta absorció, els electrons veuen augmentar la seva energia i es converteixen en electrons *excitats* (figura 2a). L'aparició de

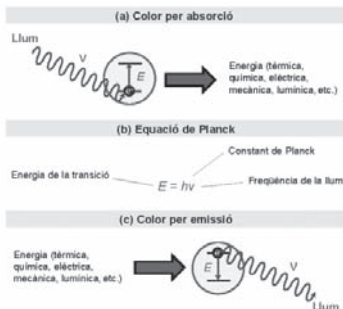


Figura 2. (a) El color es pot originar per l'absorció per part d'àtoms, molècules o sòlids d'algunes freqüències de la llum visible, per la qual cosa es produeix l'excitació dels electrons a un nivell superior d'energia. L'energia absorbida es pot tornar a emetre en forma de calor, d'un treball elèctric o mecànic, o de transformacions químiques, entre d'altres formes. (b) L'equació de Planck relaciona l'energia i freqüència d'un fotó de llum. El concepte important és que com més alta és la freqüència de la llum (o més baixa és la seva longitud d'ona), més gran és l'energia dels seus fotons. (c) El color per emissió es produeix quan els electrons són excitats mitjançant calor o un altre tipus d'energia i tornen a estats d'inferior energia emetent llum

color és deguda al fet que els electrons en els àtoms o molècules únicament es poden excitar a alguns nivells d'energia determinats. Per tant, s'absorbeixen tan sols els fotons de la llum que tenen una freqüència adequada per produir els salts d'energia permesos d'acord a la ben coneguda equació de Planck (figura 2b). Finalment, els electrons retornen l'energia absorbida en forma de calor o generant una reacció química o un corrent elèctric, per exemple (la fotosíntesi o els panells solars il·lustren el darrers tipus de transformacions).

El color per emissió es produeix quan els electrons, prèviament excitats mitjançant calor o una altra font d'energia, tornen a estats d'energia inferior i emeten llum (figura 2c). El procés es coneix amb el nom de *luminescència* (excepte quan la font de l'excitació és tèrmica) perquè transforma l'energia procedent d'una font no visible en llum visible. La llum emesa per les lluernes és l'exemple més conegut de luminescència originada per una reacció química (quimioluminescència), mentre que els LED emeten llum per l'efecte d'un corrent o camp elèctric (electroluminescència). La fluorescència i fosforescència són exemples de fotoluminescència: l'energia original és també lumínica, però les freqüències de la llum absorbida i emesa són diferents. Un cas especialment interessant és quan la llum absorbida és llum ultraviolada i l'emesa llum visible (com a les pintures fluorescents).

L'estudi de la llum absorbida o emesa per àtoms, molècules o sòlids ha estat clau en molts descobriments en química perquè dóna una informació directa sobre l'estructura electrònica de la matèria. El model d'estructura atòmica proposat el 1913 per Niels Bohr (1885-1962), que va ser el primer pas dels grans avenços teòrics produïts en la química del segle xx, n'és un exemple. Una base fonamental d'aquest model van ser les observacions fetes pels

espectroscopistes del segle xix que els àtoms d'un gas excitat emeten llum formada per línies de color característiques de cada element (figura 3). Una aplicació lúdica de l'emissió de llum de color per àtoms excitats es troba en els focs artificials, en els quals cada color és produït per l'addició d'una sal d'un metall determinat (figura 4).

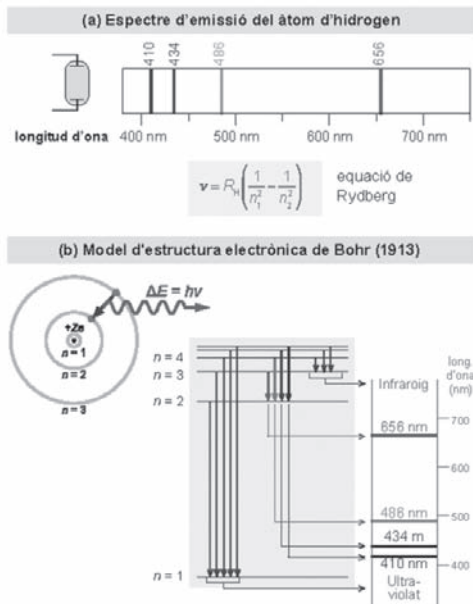


Figura 3. (a) Els àtoms d'un gas excitat mitjançant una descàrrega elèctrica emeten llum formada per línies de color que són característiques de cada element. La figura mostra les línies d'emissió de l'hidrogen en la part visible de l'espectre electromagnètic. Al final del segle XIX, l'espectroscopista Johannes Rydberg va trobar una fórmula que descrivia la relació entre les freqüències d'aquestes línies. (b) Niels Bohr va proposar el 1913 un model atòmic per explicar els espectres d'emissió i absorció estudiats pels espectroscopistes del segle xix. Aquest model va ser fonamental per al desenvolupament posterior de la mecànica quàntica

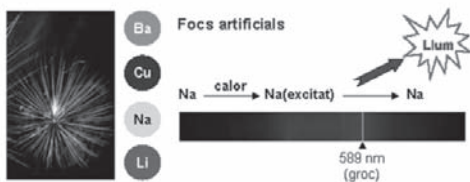


Figura 4. Els colors dels focs artificials són produïts per l'addició de sals metàl·liques (de bari per al verd, de coure per al blau, de sodi per al groc o de liti per al vermell). El sodi emet llum groga de longitud d'ona de 589 nm produïda per una transició electrònica des de l'orbital 3p al 3s

Les línies d'emissió o absorció d'un element són com una empremta dactilar que permet identificar-ho. De fet, els químics han utilitzat àmpliament, per la seva simplicitat, els anomenats *assajos a la flama* per detectar la presència de certs elements en una substància basant-se en el color d'emissió característic dels seus àtoms. En aquests assajos, s'introdueix una petita quantitat de mostra en una flama i s'observa el color que pren en contacte amb el sòlid. La flama es torna groga, per exemple, si la mostra conté sodi, verd-blava si conté coure o carmí si conté liti (figura 5). Anàlogament, l'observació de la llum solar va permetre determinar la composició del Sol durant el segle XIX. Un òptic alemany anomenat Joseph von Fraunhofer (1787-1826) va descobrir el 1814 que l'espectre de la llum solar contenia 574 línies fosques (figura 6). Uns anys més tard, el 1859, Gustav Kirchhoff (1824-1887) i Robert Bunsen (1811-1899) van observar que algunes de les línies de Fraunhofer es corresponien amb les línies característiques dels espectres atòmics d'alguns elements. En conseqüència, van deduir que eren degudes a absorcions d'elements químics presents en l'atmosfera solar. Posteriorment, el 1868, els astrònoms Pierre Jules Janssen (1824-1907) i Norman Lockyer (1836-1920) van descobrir una nova línia, propera a la línia groga del sodi, que no es corresponia amb la de cap element conegut a l'època. El nou element es va batejar com a heli en honor del déu grec del Sol. Aquest element va ser detectat en la Terra el 1882 pel vulcanòleg Luigi Palmieri (1807-1896) i aïllat en laboratori el 1895 pel químic William Ramsay (1852-1896). Avui sabem que l'heli és un constituent principal del Sol i producte de la sèrie de reaccions nuclears que el mantenen calent i emeten llum en el visible.

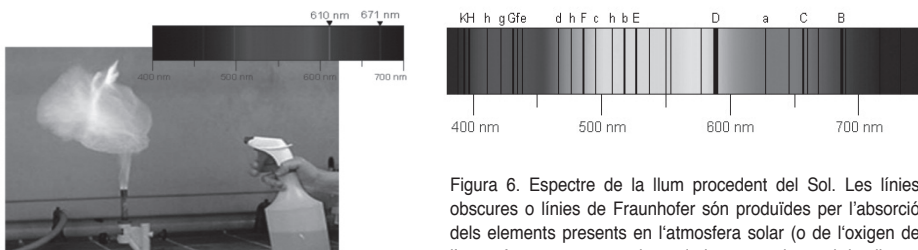


Figura 5. Aquesta espectacular coloració carmí s'ha aconseguit polvoritzant la flama d'un encenedor Bunsen amb una dissolució d'una sal de liti en etanol. A dalt, a la dreta, es mostra l'espectre a la flama del liti. Les línies més intenses apareixen en el vermell i taronja (671 i 610 nm, transicions 2p-2s i 3d-2p, respectivament)

Figura 6. Espectre de la llum procedent del Sol. Les línies obscures o línies de Fraunhofer són produïdes per l'absorció dels elements presents en l'atmosfera solar (o de l'oxigen de l'atmosfera terrestre en el cas de les marcades amb les lletres B i a). Per exemple, les línies C, F, G' i h es corresponen amb les quatre línies de l'hidrogen mostrades en la figura 3. La línia D és la línia del sodi mostrada en la figura 4 (de fet són dues línies molt properes a 589,59 i 588,99 nm). Molt propera a aquesta darrera, concretament a 587,56 nm, es troba la línia descoberta per Pierre Jules Janssen i Norman Lockyer i deguda a un element desconegut fins llavors, l'heli

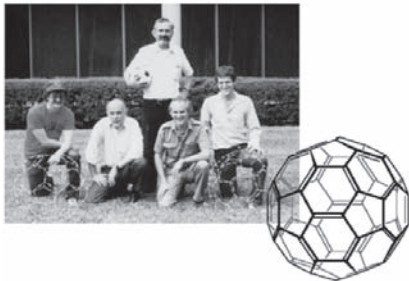


Figura 7. Els descobridors dels ful·lerens, Harold Kroto, Robert Curl, Richard Smalley, James R. Heath, i Sean O'Brien posen amb un model del C_{60} (mostrat també en el dibuix de la cantonada inferior dreta). Els tres primers van rebre el premi Nobel de química el 1996

L'estudi de la radiació electromagnètica en astroquímica ha donat lloc a molts altres descobriments importants. El 1985 es va trobar que el carboni podia presentar-se en estat elemental no sols com a grafit o diamant sinó també formant molècules que reben el nom genèric de ful·lerens. El ful·lerè més conegut, el C_{60} o Buckminsterful·lerè, està compost de molècules de 60 àtoms de carboni amb una forma d'esfera buida similar a un baló tradicional de futbol (figura 7). Encara que alguns teòrics havien predit l'existència de molècules estables de C_{60} , el seu descobriment va ocórrer a partir d'estudis espectroscòpics de la pols interestel·lar fets pel químic anglès Harold Kroto a la

Universitat de Sussex. Aquests estudis li van fer concloure que l'espai interestel·lar havia de contenir quantitats relativament importants de carboni en forma de molècules de cadena llarga. Com a conseqüència d'aquests treballs, va contactar amb els químics nord-americans Robert Curl i Richard Smalley, de la Universitat de Rice, per intentar reproduir al laboratori la síntesi de tals molècules i així explicar els espectres observats. La sorpresa va ser que, en lloc de molècules de cadena llarga, van descobrir les molècules esfèriques del C_{60} .⁴ Alguns dirien que això és un descobriment casual. Tanmateix, el descobriment dels ful·lerens, com molts altres descobriments científics, és molt més que el resultat de la sort o la casualitat. Són descobriments que es podrien definir com el resultat d'aventurar-se en un camí desconegut on es troben coses noves que l'observador té la sagacitat de percebre. En aquests descobriments, l'observació casual necessita de la capacitat del científic per crear ponts on uns altres no veuen sinó dades inconnexes. Els anglesos utilitzen el terme serendipitat (*serendipity*) per descriure aquests descobriments.⁵ Aquest terme prové del títol en anglès d'un llibre italià del segle XVI (*The Three Princes of Serendip*), basat en antics contes orientals. Narra els viatges i aventures de tres prínceps de Serendip (l'actual Sri Lanka) que, per completar la seva formació, marxen en una missió. En el seu camí, només troben indicis sense relació aparent amb el seu objectiu, però en realitat necessaris.

El color en la natura. En la majoria de la matèria que ens envolta, els àtoms no es troben aïllats sinó units entre si mitjançant enllaços químics per formar molècules de grandària discreta o xarxes de gran dimensió. Una diferència que cal notar entre l'absorció i emissió de llum per part d'àtoms aïllats i molècules és que, mentre que els primers donen espectres formats per línies estretes, l'absorció de llum per molècules es produeix en bandes amples de l'espectre (figura 8). A més, la gran majoria de molècules no tenen color, és a dir, no absorbeixen llum que sigui visible per a l'ull humà. La raó és que la llum visible no constitueix sinó una part molt estreta de l'espectre electromagnètic i la majoria de transicions electròniques necessiten una energia superior a la que es pot aconseguir amb un fotó de llum

visible (entre 1,6 i 3,2 eV aproximadament, figura 9). En altres paraules, el *color* de la majoria de substàncies químiques cau en l'ultraviolat o més enllà i, per tant, l'ull humà les veu com a blanques. Això pot sorprendre tenint en compte l'abundància de color en la natura produït per substàncies químiques. Alguns exemples ens mostraran que les molècules responsables d'una gran part d'aquest color que ens envolta massivament pertanyen a famílies relativament limitades de substàncies que comparteixen patrons estructurals comuns.

La natura a la tardor és especialment atractiva perquè la coloració verda s'alterna amb una rica gamma de tonalitats taronja, vermelloses o violàcies. Les molècules responsables d'aquestes tonalitats formen part de les famílies de pigments més representatives del món vegetal (figura 10). El color verd és generat per la clorofil·la. Quan la clorofil·la desapareix, en cessar la seva síntesi a la tardor, deixa veure el color vermell, ataronjat o groc de pigments com els carotenoides. En alguns casos, aquest procés coincideix amb la producció de antocianines que donen coloracions espectaculars que van del vermell al blau. Finalment, les fulles es tornen marrons a causa dels tanins.

Qualsevol observador perspicaç apreciarà una característica estructural que es repeteix en la

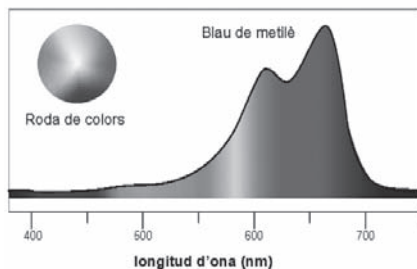


Figura 8. L'absorció de llum per molècules es produeix en forma de bandes amples de l'espectre i no en línies a causa de l'acoblament de les transicions electròniques amb les vibracions i rotacions moleculars (inexistents en els àtoms aïllats). La figura mostra l'espectre visible del blau de metilè, que absorbeix fortament en la part dels taronges i vermells que li dona el seu característic color blau

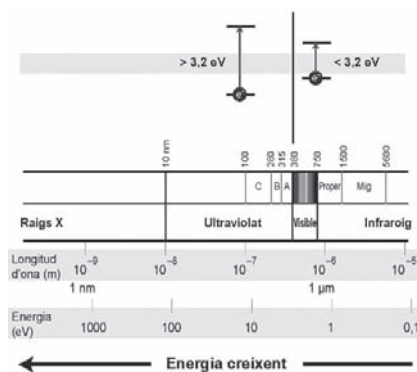


Figura 9. La llum visible a l'ull humà només constitueix una part molt estreta de l'espectre electromagnètic situada entre l'ultraviolat i l'infraroig. Els fotons de la llum visible tenen una energia d'entre 1,6 i 3,2 eV, aproximadament. La majoria de transicions electròniques absorbeixen radiació en el ultraviolat o raigs X ja que tenen energies de més de 3,2 eV

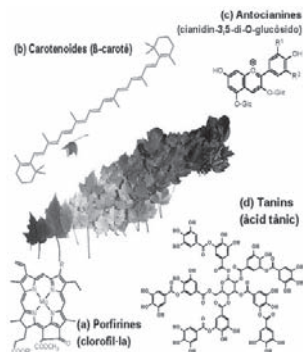


Figura 10. (a) Estructura de la clorofil·la, que conté un àtom de magnesi envoltat per un cicle porfirínic. (b) Estructura típica d'un carotenoide, el β-carotí. Els carotenoides són pigments orgànics que es troben de forma natural en plantes i altres organismes fotosintètics. (c) Les antocianines són els pigments responsables del color vermell, porpra o blau de fulles, flors i fruits. (d) Els tanins són compostos polimèrics amb estructures molt variades de tipus polifenòlic. La figura mostra l'estructura de l'àcid tànic

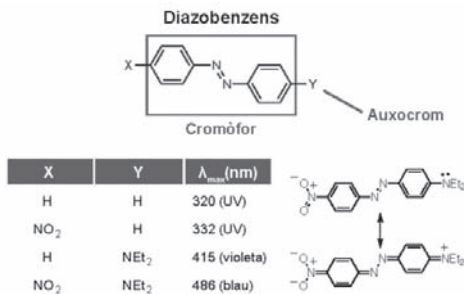


Figura 11. Estructura genèrica dels diazobenzens, que constitueixen la família de tints més usual. S'ha remarcat la part comú a tots els diazobenzens, que està formada per àtoms de carboni i nitrogen lligats per enllaços dobles conjugats i que és la responsable del seu color (el *cromòfor*). La introducció d'un grup funcional dador (-NEt₂) o acceptor (NO₂) modifica el color (aquests grups s'anomenen *auxocroms*). De fet, la molècula de diazobenzè, que té hidrògens en les posicions marcades amb X i Y, té la màxima absorció en l'ultraviolat

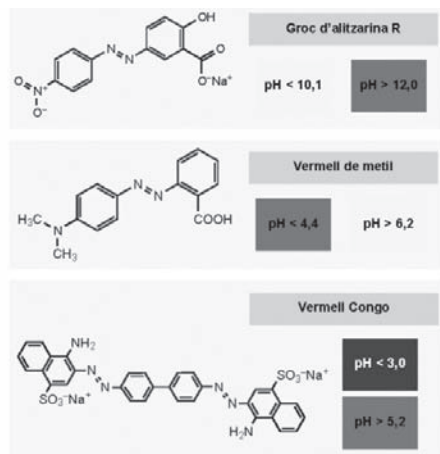


Figura 12. Un indicador de pH és una substància que s'addiciona en petites quantitats a una dissolució per determinar-ne el pH, generalment per un canvi de color. La figura mostra alguns colorants derivats del diazobenzè que són indicadors de pH. Aquestes molècules tenen grups funcionals àcids o bàsics que fan el colorant sensible a l'acidesa o basicitat de la dissolució. Els canvis en l'estructura modulen el pH al qual es produeix el canvi de color (des d'al voltant de 4 per al vermell Congo fins a 10 per al groc d'alitzarina R)

figura 10. Aquesta característica, especialment evident en la estructura del β -carotè, és la presència d'enllaços dobles carboni-carboni (C=C) que s'alternen amb enllaços senzills (C-C) al llarg de l'estructura. Un enllaç doble està format per un enllaç *normal* bastant fort, anomenat sigma, i un enllaç molt més feble, anomenat pi. Els electrons de l'enllaç pi són menys atrets per les cargues positives dels nuclis i, com a conseqüència, necessiten menys energia per ser excitats. L'energia necessària per excitar els electrons pi és encara alta, com ho demostra que l'etilè (H₂C=CH₂) sigui incolor malgrat l'enllaç doble carboni-carboni (l'absorció apareix en l'ultraviolat a 171 nm i l'energia de 7,25 eV duplica el límit del visible). La conjugació d'enllaços dobles, que és com es denomina la seva alterança amb enllaços senzills, facilita la mobilitat dels electrons pi i produeix una disminució suplementària de l'energia d'excitació. Una disminució addicional es pot aconseguir mitjançant la introducció de grups dadors i acceptors d'electrons que modulen el color de les molècules (figura 11).

Si l'estructura d'enllaços conjugats és modificada o trencada per una reacció química, la conseqüència lògica és que el color canvia o desapareix. Les modificacions de color per reacció de tints amb àcids o bases són el fonament dels indicadors de pH més usuals (figura 12). Robert Boyle (1627-1691) va ser qui va fabricar per primera vegada un paper de tornassol per mesurar el pH. Precisament, va fer el descobriment en observar que els tintorers tractaven els colorants amb àcids i bases per tal d'ajustar el color. La relació entre color i acidesa és també ben evident en els següents consells de

cura de l'hortència que dona un manual de jardineria (figura 13a).⁶ “El pH [del substrat] influeix decisivament en la coloració blava o rosa de les flors. Les condicions necessàries per obtenir flors blaves són: pH 4,5-5, elevat contingut d'alumini lliure, alt contingut en K₂O. Si es desitgen flors roses, el pH del substrat ha de ser de 6-6,5.” Les antocianines (del grec, “flor blava”) són els pigments responsables d'aquestes coloracions i tenen la estructura mostrada en la Figura 13b (els grups R₁, R₂ i la molècula de sucre enganxada depenen del pigment específic present en la flor). Les coloracions en aquestes molècules canvien de vermelles en dissolucions àcides a blaves en dissolucions alcalines (figura 13c). Encara que aquests canvis podrien explicar el efecte del pH en el color de les hortèsies, els investigadors han demostrat que el canvi de color es causat realment per la presència o absència de compostos d'alumini en les flors (figura 13d). Si l'alumini està present en la planta, la cianina forma un complex blau amb el metall i la flor és blava. L'efecte del pH en el color sembla ser indirecte: en sòls àcids, l'alumini està en formes més disponibles per a les arrels de les plantes que en sòls neutres o alcalins.^{7,8}

La preparació del paper de tornassol és descrita per Boyle el 1664 en un dels experiments del seu llibre *Experiments and considerations touching colours*. En l'experiment X d'aquest llibre, que es mostra en la figura 14, Boyle fa referència al treball del metge i naturalista sevillà Nicolás Monardes (1493-1588). En la seva recerca sobre els efectes medicinals dels extractes de plantes americanes, Monardes va estudiar l'extracte d'una fusta que els asteques utilitzaven com a remei per al còlic nefrític i que, lògicament, va rebre el nom de *Lignum nephriticum*. En un llibre publicat el 1569, Monardes assenyalà

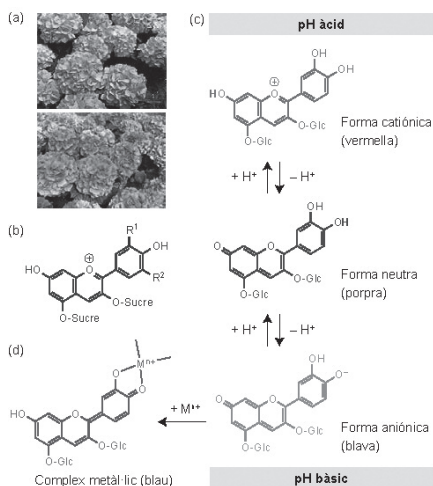


Figura 13. (a) Variacions blava i rosa de l'hortència (*Hydrangea macrophylla*). (b) Estructura típica d'una antocianina. Les antocianines són un dels tipus principals de pigments de les plantes (vegeu figura 10). El seu color depèn dels grups R₁, R₂ i de les molècules de sucre enganxades, usualment en les posicions indicades (c i d). Canvis de color observats en una antocianina (clorur de cianidin-3,5-di-O-glucòsid) com a efecte de la seva desprotonació o de la formació de complexos amb metalls

EXPERIMENT X.

We have sometimes found in the Shops of our Druggifts, a certain Wood, which is there called Lignum Nephriticum, because the Inhabitants of the Country where it grows, are wont to use the Infusion of it made in fair Water against the Stone of the Kidneys, and indeed an Eminent Physician of our Acquaintance, who has very Particularly enquir'd into that Disease, assures me, that he has found such an Infusion one of the most effectual Remedyes, which he has ever tried against that formidable Disease. The ancientest Account I have met with of this Simple, is given us by the Experienc'd Monardes in these Words. [pg 200] Nobis, fays he.¹⁹ *Nova Hispania mittit quoddam ligni genus crassum & enode, cujus usus jam diu receptus fuit in his Regionibus ad Renum vitia & urine difficultates ac arenulas pellendas. Fit autem hac ratione, Lignum assulatum & minutim concisum in limpidissima aqua fontana maceratur, inque ea relinquitur, donec aqua à bibentibus absumpta fit, dimidia hora post injectum lignum aqua caruleum colorem contrahit, qui sensim intenditur pro temporis diuturnitate, tameñ lignum candidum fit. This Wood, Pyrophilus, may afford us an Experiment, which besides the singularity of it, may give no small affilitance to an attentive Considerer towards the detection of the Nature of Colours. The Experiment as we made it is this. Take Lignum*

R. Boyle, *Experiments and Considerations Touching Colours*, London, 1664

Figura 14. Fragment del llibre de Robert Boyle en el qual s'esmenten les observacions de Monardes, que suposen la primera descripció coneguda del fenomen de la fluorescència

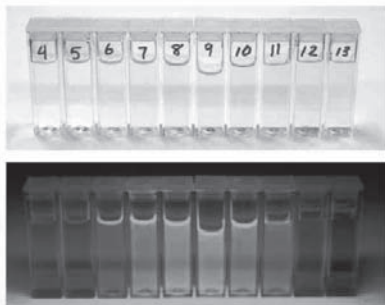
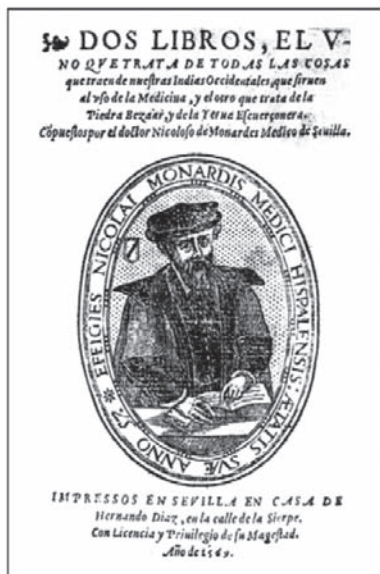


Figura 15. A dalt, portada del llibre de Nicolás Monardes, publicat l'any 1569. A baix, reproducció realitzada per M. Muyskens de la fluorescència observada per Monardes:⁹ (A) Extractes de *Lignum nephriticum* en aigua sota il·luminació blanca; els números marcats són valors de pH. (B) Sota il·luminació ultraviolada, les dissolucions de pH entre 6 i 11 mostren una emissió fluorescent en el blau (màxim d'emissió a 465 nm)

que aquest extracte presentava un estrany color blau. Aquesta és la primera descripció coneguda del fenomen de la fluorescència (figura 15).

El canvi de color produït en un colorant per una reacció d'oxidació-reducció és la base del clàssic experiment de l'ampolla blava.^{10,11} En aquest experiment, s'afegeix glucosa com a reductor a una dissolució de blau de metilè. La glucosa transfereix dos electrons a la molècula de colorant, cosa que trenca el sistema conjugat d'enllaços i ocasiona la pèrdua del color (figura 16a). La forma reduïda del blau de metilè s'anomena *leuco* (del grec *leukos*, blanc). Quan l'ampolla s'agita, l'oxigen de l'aire torna a oxidar la forma leuco a la forma blau i fa reparèixer el color. Aquest canvi de color ha servit de base a l'aplicació recent del blau de metilè en sensors òptics d'oxigen per a l'empaquetament d'aliments sota atmosfera de nitrogen o diòxid de carboni. Un procés similar succeeix durant el procés de tintat de materials tèxtils amb indi, colorant del qual parlarem més extensament després. La insolubilitat d'aquest colorant en aigua és un inconvenient per al procés de tintat. Per a la seva aplicació, l'indi és reduït amb ditionit de sodi a la seva forma leuco, que és soluble en aigua (figura 16b; en els temps preindustrials, s'utilitzava orina com reductor). L'exposició de la tela a l'oxigen de l'aire revela el color del tint.

Els cromòfors més comuns, a part dels sistemes amb enllaços pi conjugats ja mencionats, són els que contenen ions de metalls de transició (figura 17). El color en aquest cas s'origina per la presència en aquests metalls d'orbitals de valència de la subcapa *d* que estan parcialment plens i tenen una menor implicació en la formació d'enllaços químics que els orbitals de les subcapes *s* i *p*. El color en les substàncies esmentades està associat amb electrons localitzats en regions de la molècula formades per un nombre limitat d'àtoms (la cadena d'enllaços pi conjugats o l'entorn del metall de transició). En

canvi, el color en semiconductors, com el cinabri o la pirita, i en metalls, com l'or o el coure, està relacionat amb la fàcil mobilitat dels electrons a través de la xarxa tridimensional d'àtoms que forma aquests materials sòlids.

La percepció del color. En les pàgines anteriors, ens hem referit al color com una propietat física de la llum, és a dir, com una combinació de raigs de diferents longituds d'ona amb una composició espectral mesurable, objectiva. En molts contextos és més útil parlar de percepció del color, és a dir, del color considerat primordialment com una propietat del cervell. El tractament del color en aquesta accepció s'enfronta amb els complexos mecanismes físics, químics i fisiològics implicats en la visió. Intentarem abordar la qüestió de per què som capaços de distingir colors i quines limitacions tenim en l'observació del color.

Un assumpte analitzat per lingüistes i psicòlegs és fins a quin punt les mateixes convencions lingüístiques i culturals afecten la percepció del color. Els autors d'un estudi publicat en la revista de l'Acadèmia Nacional de Ciències dels Estats Units van demanar a parlants de 110 llengües no escrites de societats no industrials que anomenessin els 330 colors de la gradeta que es mostra en la figura 18.¹² Les persones escollides van dividir aquests colors en categories, que coincideixen molt bé amb el que en les llengües de les societats industrialitzades entenen com a blanc, negre, vermell, verd, groc i blau. La conclusió que van extreure els autors d'aquest estudi és que, encara que els termes emprats per descriure el color puguin afectar-ne la percepció, les categories bàsiques no semblen determinades per convencions lingüístiques.

El nombre de colors possible és infinit. D'una banda, tenim els colors espectrals purs, que formen un continu de coloracions, encara que les agrupem normalment en les categories del vermell al violeta que es mostren en la figura 19a. Es pot segurament afirmar amb poca discussió que la llum d'un punter làser convencional a 660 nm o que la de la transició a 656 nm de l'hidrogen que hem mostrat en la figura 3 són vermelles perquè són gairebé monocromàtiques, és a dir, estan formades pràcticament per llum d'una única longitud d'ona.

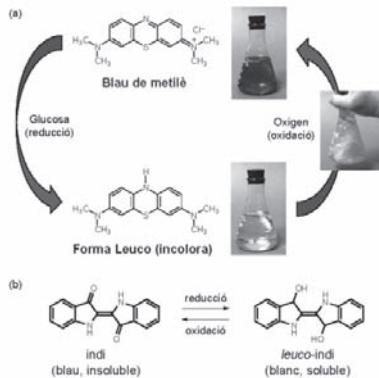
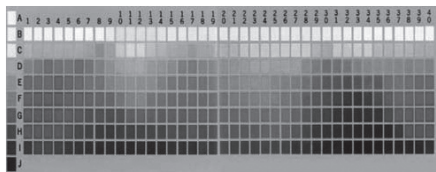


Figura 16. (a) L'experiment de l'ampolla blava. L'ampolla conté una dissolució bàsica de blau de metilè i un reductor (glucosa). La dissolució, inicialment blava (a dalt), esdevé incolora al cap de poc temps (a baix) perquè la glucosa ha reduït al blau de metilè. Si l'ampolla s'agita, el color blau reapareix circumstancialment fins que la glucosa torna a reduir el colorant. El cicle es pot repetir mentre resti glucosa en la dissolució. (b) Forma colorada i forma leuco de l'indi

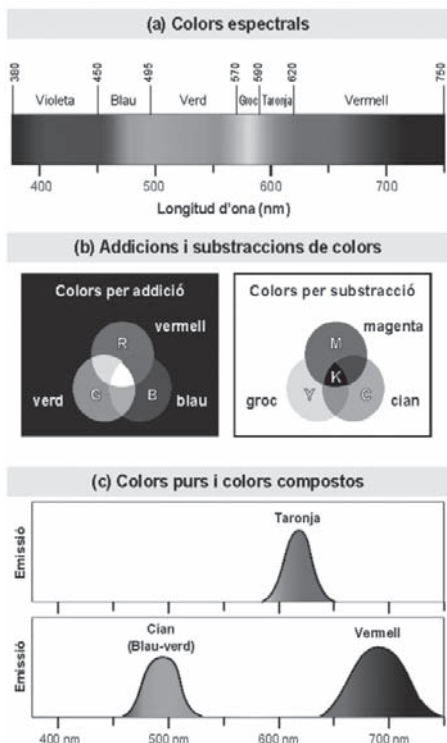


Figura 17. Alguns minerals ben coneguts pel seu característic color



blanc negre vermell verd groc blau

Figura 18. Uns investigadors van demanar a parlants de 110 llengües distintes que anomenessin els 330 colors d'aquesta gradeta. Es van escollir exclusivament llengües no escrites i de societats no industrials per assegurar, en la mesura del possible, que tots els punts comuns eren realment universals. Els parlants escollits van agrupar aquests colors en categories que coincideixen molt bé amb el que entenem com a blanc, negre, vermell, verd, groc i blau en les llengües de les societats industrialitzades



Ara bé, la caracterització de la majoria de colors que ens envolta és més complexa perquè, com hem assenyalat abans, estan compostos per bandes amples de longituds d'ona. (Segurament tots hem participat en apassionades discussions sobre la millor descripció del color d'un jersei.) Alguns d'aquests colors compostos es poden aproximar a algun dels colors espectrals purs. Això no obstant, el marró, rosa, turquesa, porpra o magenta, juntament amb el blanc, gris i negre són colors intrínsecament compostos perquè tenen aportacions no menyspreables de més d'una categoria de color espectral i resulta impossible o dubtós associar-los a cap color específic de l'espectre.

S'ha estimat que l'ull humà pot arribar a diferenciar uns deu milions de colors. Malgrat

Figura 19. (a) Els colors espectrals purs són aquells que poden ser produïts per llum visible formada per una banda estreta de longituds d'ona (llum monocromàtica). Els rangs mostrats per cada categoria de color en el diagrama són una aproximació perquè l'espectre és continu, sense fronteres clares entre un color i el següent. (b) Gairebé tots els colors observables per l'ull humà poden ser reproduïts a partir de tres colors de regions separades de l'espectre visible. Els colors primaris són el vermell, el verd i el blau (RGB) si el color és generat per emissió de llum. En aquest cas, el color resulta de l'addició dels colors emesos i la combinació dels tres colors primaris en la proporció adequada genera llum blanca. És el cas dels televisors, que contenen emissors de llum vermella, blava i verda. Per contra, les tintes d'impressió generen el color per absorció de la llum, que les il·lumina i es basen en el sistema CMYK (cian, magenta i groc). Cada tinta sostrau una part de l'espectre visible i la combinació de les tres tintes resulta en l'absència de color (en el negre, encara que raons pràctiques fan que aquest color es generi normalment amb una quarta tinta específica). (c) El nostre ull pot veure com taronja tant un color més o menys pur format per tonalitats dintre de la regió taronja de l'espectre com un color compost format per tonalitats vermelles i cian

la seva complexitat, dispositius com televisors o impressores reproduïxen amb una bona fidelitat aquesta gamma combinant tan sols tres colors primaris situats en regions ben separades de l'espectre visible. Els dispositius que generen el color per la combinació additiva de les llums de colors que emeten, com és el cas dels televisors, utilitzen el sistema RGB, que es basa en el vermell, verd i blau com a colors primaris (figura 19b). És igualment important ressaltar que l'ull humà pot percebre com a iguals colors de composició espectral molt diferent

(figura 19c). Aquests fets troben explicació en els mecanismes bàsics de la fisiologia de la visió.

La raó per la qual els sistemes de color es basen en tres colors primaris és que el nostre ull té tres tipus de fotoreceptors de color. Aquests receptors s'anomenen cons i són sensibles al vermell, verd i blau, respectivament (figures 20a-b). Les tres classes de cons contenen el mateix pigment,

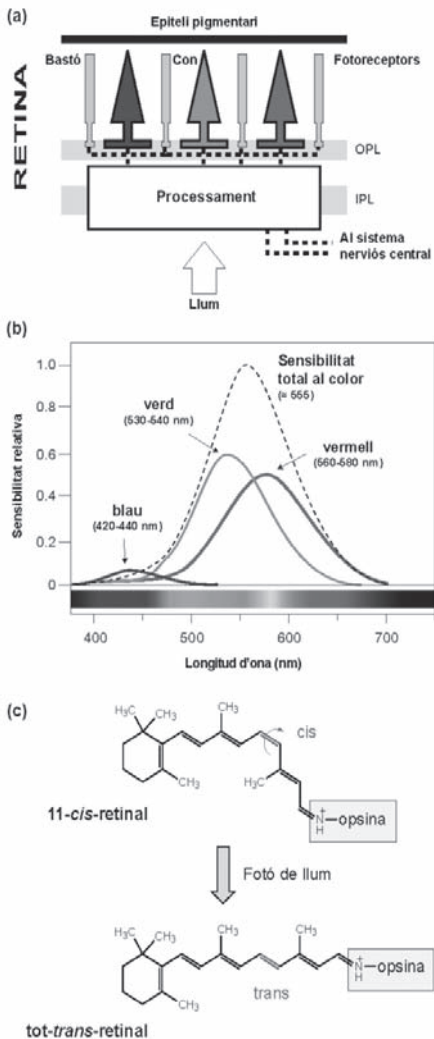


Figura 20. (a) Els tres tipus de fotoreceptors de color de la retina s'anomenen cons i són sensibles al vermell, verd i blau, respectivament. El cons són els responsables de la percepció del color en condicions de lluminositat mitjana o alta. La visió en condicions de baixa lluminositat està dominada per fotoreceptors anomenats bastons, que són monocromàtics. (b) Contribucions dels receptors individuals de color a la sensibilitat total de la fòvea en un subjecte humà determinat. Les línies contínues representen les contribucions de cada receptor i la línia discontinua, la suma de totes les contribucions. S'indiquen entre parèntesis les longituds d'ona de sensibilitat màxima en un observador mitjà. L'ull humà prototípic és sensible especialment al verd (sensibilitat màxima a uns 555 nm), seguit del vermell, i és molt poc sensible al blau. De fet, el component blau en l'observador mitjà és només un terç d'alt del mostrat aquí. Font: G. Wald, *Science*, 1964, 145, 1007. (c) Estructura química dels fotoreceptors de color de l'ull. Aquests fotoreceptors tenen dues formes, *cis* i *trans*, que es diferencien per la disposició de les dues parts de la cadena al voltant de l'enllaç doble en vermell. L'absorció d'un fotó de llum converteix l'enllaç doble en un enllaç simple, de manera que la molècula pot girar ara 180° al voltant d'aquest enllaç abans que es torni a tancar. D'aquesta manera, l'isòmer *cis* es transforma en l'isòmer *trans* i el canvi de forma és reconegut per l'opsina que l'envolta, que envia un senyal al cervell. Una sèrie de reaccions tornen a transformar el *trans*-retinal en *cis*-retinal, cosa que permet que un altre fotó pugui reiniciar el cicle

un derivat del retinal que està unit a diferents proteïnes, anomenades opsines. El retinal pot adoptar dues formes, anomenades *cis* i *trans*, que es diferencien per la disposició en l'espai dels substituents de l'enllaç doble dibuixat amb una fletxa en la figura 20c. Sota la influència d'un fotó, la molècula de *cis*-retinal es transforma en la *trans*. La modificació de la forma molecular és reconeguda per l'opsina que l'envolta i la informació enviada al cervell. Els fotoreceptors no absorbeixen en una única freqüència sinó en rangs amples de freqüències a causa que són molècules. Per això, mesclades de colors de composició espectral diferent poden passar a produir la mateixa sensació de color en el nostre ull si produeixen un nivell similar d'activació dels tres cons. Els dispositius com televisors o impressores no estan dissenyats per reproduir el color original, entès com una distribució espectral determinada de longitud d'ones, sinó la nostra percepció del color, és a dir, l'efecte fisiològic del color en el nostre cervell. Els dispositius són normalment tricromàtics i enganyen l'ull dels éssers tricromats com els humans. Segurament els lloros, que són animals tetracromats (figura 21), tenen una sensació similar veient els nostres televisors tricromàtics que quan nosaltres mirem la televisió en blanc i negre...

A més de per la teoria atòmica, John Dalton (1766 –1844) és conegut perquè va ser el primer a descriure formalment els defectes en la percepció de color (el daltonisme) i a proposar que aquests defectes estaven relacionats amb la decoloració del mig líquid de l'ull (figura 22). Ell mateix sofria de dicromàcia, és a dir, li faltava un dels tres tipus de cons, concretament el verd (figura 23). És molt més comú, això no obstant, la tricromàcia anòmala en la qual es produeix un desplaçament de la sensibilitat d'alguns dels pigments i que produeix distorsions més o menys greus en la percepció del color (taula 3). L'absència total de percepció de color és extremadament rara. Per cert, un 8,7% dels homes pateixen alguna anomalia o ceguesa en la percepció del color en comparació de només un 0,40% de les dones.

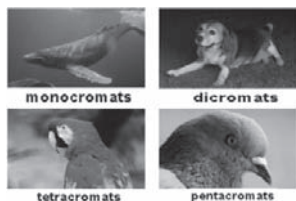


Figura 21. Els mamífers marins tenen una capacitat molt limitada de distingir colors perquè són monocròmats, és a dir, tenen tan sols un tipus de con. La majoria de mamífers són dicromats, excepte els primats, que són normalment tricromats, mentre que els ocells tenen usualment quatre cons. Alguns tipus específics de papallones i els coloms disposen de cinc tipus de cons i poden distingir uns deu billons de colors



Figura 22. (a) Reproducció de les primeres pàgines de l'article de John Dalton titulat "Extraordinary facts relating to the vision of colours: with experiments", llegit el 31 d'octubre del 1794 a la Societat Filosòfica de Manchester (*Memoirs of the Literary Philosophical Society of Manchester*, 1798, 5, 28)

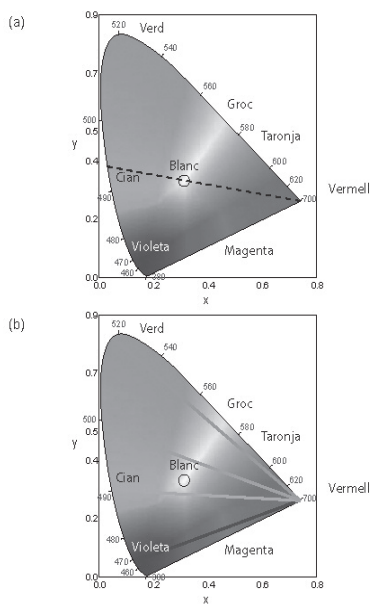


Figura 23. (a) La confusió que pot causar la ceguesa de color es pot entendre amb un diagrama de cromaticitat com el mostrat. En aquest diagrama, els colors de l'espectre s'organitzen en una línia corba, des del violeta (400 nm) fins al vermell (700 nm). La línia que uneix dos colors espectrals donats representa els colors que es poden obtenir per mescla additiva en proporcions adequades (per exemple, el blanc si es barregen en proporció adequada els colors vermell i cian units mitjançant la línia de punts mostrada en el diagrama superior). (b) A una persona amb ceguesa al vermell, tots els colors d'una línia li semblaran similars al color situat a l'altre extrem del vermell. Les quatre línies representades en el diagrama intenten mostrar l'efecte: coloracions molt pròximes en la regió del vermell li poden semblar molt diferents mentre que no distingirà correctament gammes de colors com, per exemple, violeta-magenta-vermell o verd-groc-taronja-vermell

Taula 3. Anomalies i cegueses en la percepció del color

Classificació	Incidència (%)	
	Homes	Dones
Tricromàcia anòmala	6,3	0,37
Protanòmia (defecte del con vermell)	1,3	0,02
Deuteranòmia (defecte del con verd)	5,0	0,35
Tritanòmia (defecte del con blau)	0,0001	0,0001
Dicromàcia	2,4	0,03
Protanòpia (absència del con vermell)	1,3	0,02
Deuteranòpia (absència del con verd)	1,2	0,01
Tritanòpia (absència del con blau)	0,001	0,03
Monocromàcia de Bastons (no coneix)	0,00001	0,00001

Font: Causes of color (www.webexhibits.org/causesofcolor/)

El pigment en la pintura. Els colorants són substàncies capaces de produir un canvi de color en altres substàncies sobre les quals són afegides. Encara que aquesta distinció no és important per a la nostra discussió, cal aclarir que al món dels colorants se sol diferenciar entre tints, que són solubles i s'apliquen dissolts en aigua, i pigments, que s'apliquen en sòlid.

Els pigments utilitzats històricament pels grans mestres de la pintura són normalment d'origen inorgànic. En la novel·la *El nom de la rosa*, Umberto Eco narra com Guillem de Baskerville investiga les morts de monjos d'una abadia degudes a la lectura d'un llibre de fulles enverinades. En realitat, les mateixes tintes utilitzades en els manuscrits tenien un grau de toxicitat no menyspreable. Així, les miniatures es dibuixaven amb tintes vermelles de cinabri, és a dir sulfur de mercuri, o de mini, un òxid de plom, d'on per cert procedeix la paraula *miniatura* (figura 24). En un llibre clàssic sobre materials de pintura, Max Doerner assenyala que la falta d'alternatives empenyia els grans mestres a utilitzar pigments com el verdgris, malgrat ser conscients de la seva toxicitat i falta d'estabilitat.¹³ Verdgris o verdet és el nom que es dona tant al pigment com a la patina verda que recobreix el coure quan està exposat a l'aire durant un període de temps. El pigment és una mescla complexa que conté acetat de coure (II) i té un color verd blavenc. Malauradament, el verdgris sovint sofreix alteracions cromàtiques en envellir, concretament enfosquint i modificant l'aspecte visual de les pintures d'una manera antiestètica i irreversible (figura 25). Aquest fenomen d'enfosquiment no és encara ben comprès, encara que se n'han suggerit algunes hipòtesis.¹⁴



Figura 24. La paraula *miniatura* es referia inicialment a les petites imatges que decoraven els manuscrits il·luminats de les edats antiga o medieval. Aquesta paraula deriva del terme llatí *minium* (mini), un òxid de plom usat com a pigment vermell per a la il·luminació de lletres capitals, marges i imatges. Altres pigments inorgànics usuals, d'origen mineral o sintètic, eren el cinabri (HgS, vermelló), l'orpiment (As₂S₃, groc), el verdigris (verd), l'ultramari (blau fosc, obtingut del lapislàtzuli) o l'atzurita (Cu₂(CO₃)₂(OH)₂, també blau fosc), a més de les característiques fulles o pols d'or o plata. També s'usaven colorants orgànics, procedents de plantes o animals, com el carmí i el carmesí (vermells) o l'índi (blau). La figura reproduïx una pàgina del còdex de l'Escorial *Grande e general estoria* de Alfonso x el Sabio (1272-1284)





Mini
(Pb₃O₄)




Cu(CH₃COO)₂ (+ hidròxid i altres sals)
Verdigris

Figura 25. El quadre *Primavera*, pintat per Sandro Botticelli al voltant del 1482, té avui aquest aspecte fosc. Botticelli va utilitzar verdigris per representar el fons de naturalesa verd. Malauradament, aquest pigment és inestable i s'ha degradat fins a donar aquest aspecte deslluït al quadre produït pel seu enfosquiment

(a)  Segell suec emès en el 1942 per commemorar el bicentenari del naixement de Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)

(b)  Verd de Maralda o Verd de París (1814) (C.I. Pigment Green 21)

(c)  Il·lustració del 1848 que mostra un vestit probablement tenyit amb un pigment de coure-arsènic

(d)  William Morris (1834-1896) pintor, dissenyador, activista polític, escriptor, poeta i impressor

Chemical structures for (b):

$$4\text{Cu}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{As} - \text{O} - \text{As} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2 \quad \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]_2$$

El químic suec Carl Wilhem Scheele, conegut per ser el descobridor de l'oxigen, va sintetitzar el 1775 un nou pigment de color verd (figura 26a). La fórmula d'aquest pigment va ser millorada el 1814 i comercialitzada amb el nom de *verd de Maralda* o *verd de París*. Per desgràcia, aquests pigments contenien arsènic i eren tan barats que no sols van ser usats pels artistes de la pintura sinó que també es van aplicar massivament com a tints en la roba o en papers pintats (figures 26b-c). El 1860, el diari *Times* va alertar que els papers pintats amb aquests pigments podrien ser responsables de les morts de molts infants. Es creu que la mort de Napoleó a Santa Elena podria haver estat produïda per la mateixa causa. Possiblement, la floridura de les habitacions humides produïa l'alliberament d'arsènic com a gas en la forma de dimetilarsina.

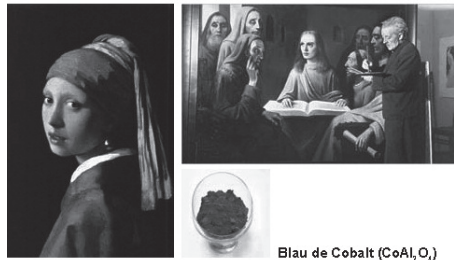
Figura 26. (a) Segell suec emès en el 1942 per commemorar el bicentenari del naixement de Carl Wilhem Scheele (1742-1786) i imprès, molt adientment, en color verd. (b) Fórmula química del verd de París, que s'anomena C. I. Green Pigment 21 en la base de dades del Colour Index International. (c) Il·lustració del 1848 que mostra un vestit probablement tenyit amb un pigment de coure-arsènic que, de fet, es va utilitzar per imprimir la imatge. (d) William Morris (1834-1896) va ser artesà, pintor, dissenyador, activista polític, escriptor, poeta i impressor

Williams Morris va ser un polifacètic dissenyador que va jugar un paper fonamental en la popularització del paper verd a través de la seva empresa Morris and Company (figura 26d). Curiosament, Morris va professar idees socialistes i és considerat per alguns historiadors del moviment verd com un precursor de la protecció del medi ambient. No obstant això, un estudi recent ha desvelat que, de fet, els papers pintats de Morris contenien també arsènic.¹⁵

El coneixement de les tècniques i pigments utilitzats pels mestres de la pintura en les diferents èpoques és clau no tan sols en la conservació de les pintures sinó també en la detecció de falsificacions. Han van Meegeren (1889-1947) va ser un pintor i retratista neerlandès, a més d'un magistral falsificador especialitzat en el pintor Johannes Vermeer (1632-1675). Per dur a terme les seves falsificacions, va estudiar i replicar els procediments tècnics i químics del segle XVII. Malgrat això, en falsificar el famós quadre de *La noia de la perla* va cometre l'error d'utilitzar blau de cobalt (en lloc d'ultramarí) per pintar el turbant. Aquest pigment no va ser comercialitzat fins al segle XIX (figura 27).

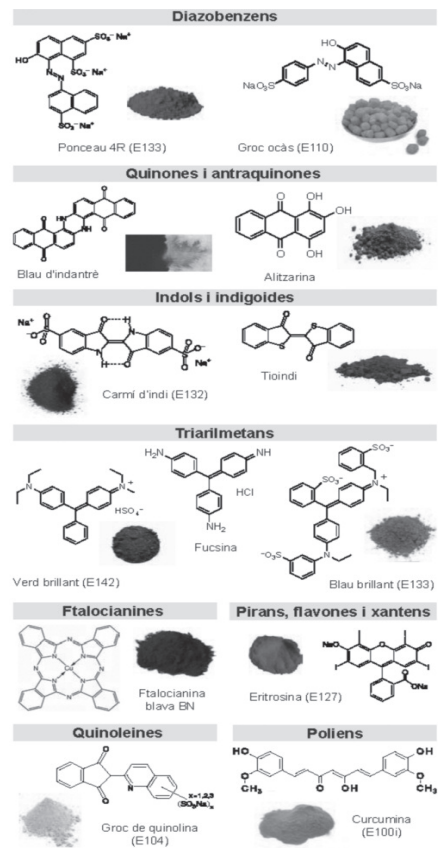
Colorants orgànics naturals i sintètics. En aquesta última part ens referirem a l'evolució des dels colorants orgànics tradicionals, d'origen natural, fins als colorants sintètics. Els colorants es poden classificar de múltiples formes. Per a un tintorer, per exemple, una classificació útil dels colorants tèxtils distingiria segurament entre colorants àcids i

Figura 28. Alguns colorants comuns classificats d'acord amb la seva estructura química. Els números E indicats són els codis assignats a la Unió Europea als colorants que poden tenir un ús alimentari (no implica necessàriament que l'ús alimentari estigui aprovat en l'actualitat)



Blau de Cobalt (CoAl₂O₄)

Figura 27. A l'esquerra, el quadre *Het meisje met de parel* (La noia de la perla), pintat pels volts del 1660-1665 per Johannes Vermeer. A la dreta, Han van Meegeren retratat el 1945. (Fotografia: Koos Raucamp)



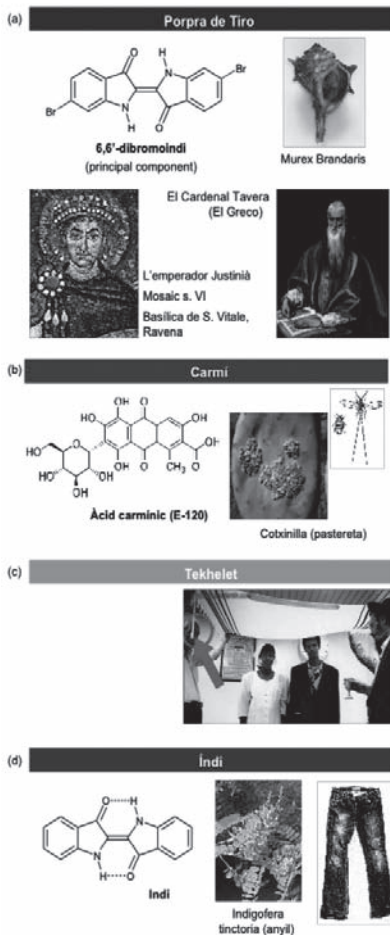


Figura 29. Alguns tints naturals d'importància històrica. (a) El porpra de tir constituïa un símbol de poder, com es pot observar en els retrats mostrats. A la dreta, el *murex brandaris*, que és el cargol de mar a partir del qual era obtingut. Químicament, el principal component del pigment és un derivat dibromat de l'indi. (b) El carmí s'extreia de la femella de la cotxinilla, un insecte paràsit de les figueres de pala. (c) Un xal jueu amb el serrells blancs. (d) L'indi o anyil s'extreia de la *Indigofera tinctoria* i és el responsable de la típica coloració del pantalons texans

bàsics perquè, entre d'altres raons, són aptes per a diferents tipus de teles. Els colorants són generalment solubles i han de fixar-se mitjançant algun tipus d'interacció al teixit (en cas contrari no resistirien el seu rentat) i un colorant bàsic es pot fixar per interaccions iòniques a teles acríliques modificades per àcids. La classificació natural dels colorants per un químic de síntesi és segurament una com la que es mostra en la figura 28, basada en l'estructura química del cromòfor.¹⁶

Fins al desenvolupament de la química sintètica, els tints i pigments s'extreien de la naturalesa. Pocs eren els colors que es podien obtenir amb facilitat i, de fet, el color de la vestimenta era un símbol d'estatus social. És ben conegut el cas del porpra de tir, color associat amb emperadors i cardenals (figura 29a). Aquest colorant era obtingut a partir d'uns mol·luscs del mediterrani (*murex brandaris*) i eren necessaris 10.000 d'aquests mol·luscs per obtenir només un gram de colorant, suficient per tenyir només el rivet d'una peça. Un substitutiu més barat del porpra de tir era el carmí, extret de la femella de la cotxinilla, un insecte paràsit de les figueres de pala (figura 29b). Originària de Mèxic, la figuera de pala va ser conreada a les Illes Canàries, on la cotxinilla ha estat històricament una indústria vital. De 100.000 femelles es pot extreure 1 quilogram de colorant gràcies a l'alt contingut de colorant en la femella adulta (fins al 21% del seu pes sec). Hi ha colorants dels quals es té referència escrita històrica però l'origen dels quals s'ha perdut al llarg dels temps sense que existeixin dades suficients per deduir-ne la naturalesa. Un cas singular és el del Tekhelet, un colorant citat en la Bíblia hebrea (figura 29c). La seva forma de producció es perd en algun moment després de la diàspora jueva. La Torà indica expressament que les vestimentes amb cantonades han de tenir serrells i que en aquests serrells solament es pot emprar Tekhelet com a colorant. El jueus actuals sovint utilitzen serrells blancs en el xal d'oració

perquè creuen que no és possible obtenir el tint blau prescrit. L'indi és un colorant d'ús molt antic que s'extreia de la *Indigofera tinctoria*, una planta lleguminosa conreada a l'Índia (figura 29d). És també conegut com a *anyil* i és el colorant típic dels pantalons texans. Al llarg del segle XIX, l'expansió de la indústria tèxtil va produir un augment considerable en la demanda de colorants, cosa que va ocasionar la tala massiva de fustes tintòries en els boscos tropicals. Sota el domini del colonialisme anglès i dels grans terratinents, milions d'hectàrees en països com l'Índia van passar de produir aliments a dedicar-se al cultiu de l'indi. Les conseqüències van ser que la fam es va estendre i va donar origen a revoltes com la de Bengala del 1859-1861. La repercussió que va tenir l'indi al segle XIX recorda en alguna mesura els efectes que podria produir la febre actual dels biocarburants si no s'estableixen polítiques adequades.

El problema del proveïment de colorants es va resoldre amb la invenció dels colorants sintètics, encara que a costa d'enfonsar les economies basades en la producció, transformació i comerç dels colorants naturals. El primer colorant sintètic, la mauveïna, s'obté el 1856. El protagonista és William H. Perkin (figura 30a), llavors un estudiant jove de 18 anys al Royal College of Chemistry a Londres. Però la història estaria incompleta sense esmentar el brillant químic alemany August Wilhelm von Hofmann (figura 30b), professor de Perkin, que treballava en l'aprofitament del quitrà que s'obtenia com a subproducte en la producció del gas d'enllumenat a partir del carbó d'hulla. Els quitrans contenen quantitats importants de compostos aromàtics com el benzè o naftalè, a partir dels quals s'obtenien substàncies com la anilina i derivats. La quinina era l'únic remei conegut en aquells dies contra la malària i Hofmann va proposar al seu alumne que intentés obtenir-la a partir d'un dels derivats de la anilina, la al·lil toluïdina. La hipòtesis de Hofmann era que la quinina es podria sintetitzar per acoblament oxidatiu de dues molècules d'al·lil toluïdina (Figura 31a). Aquesta proposta es basava en que la fórmula molecular de l'al·lil toluïdina és la meitat de la fórmula de la quinina, descomptant els oxígens que serien aportats per l'oxidant i dos hidrògens que serien alliberats com aigua en el procés d'acoblament oxidatiu.¹⁷ La reacció no va donar els resultats desitjats. Avui en dia sabem que la quinina i l'al·lil toluïdina tenen massa diferències estructurals perquè la reacció tingués possibilitats d'èxit. Però el 1856 faltaven encara un parell d'anys perquè August Kekulé desenvolupés la seva teoria de l'estructura química, de manera que Hofmann i Perkin desconeixien l'estructura d'aquestes molècules. Després d'aquest fracàs, Perkin va utilitzar una tàctica comuna en síntesi química: estudiar la reacció amb una molècula més simple que l'al·lil toluïdina com és l'anilina (figura 31b). De la reacció amb l'anilina va obtenir un sòlid negre que suggeria una síntesi *fallida*. Però en netejar el recipient amb alcohol, Perkin es va adonar que s'extreia una dissolució de color porpra. La substància va ser anomenada mauveïna pel seu color, que recorda el d'algunes varietats de la flor de malva (*mauve* en francès). La mauveïna no és ni molt menys l'única substància química important que s'ha descobert durant la neteja de matrassos (i segurament moltes altres han acabat a la pica). Novament podem al·ludir aquí a la serendipitat: Perkin va intuir immediatament la importància del seu descobriment. Després de demostrar que era possible escalar la producció i utilitzar en la pràctica la substància com un tint, va patentar el mètode d'obtenció del nou colorant i va muntar una fàbrica per produir-la (figura 32). El color malva es va posar ràpidament de moda i la popularització del tint va fer que Perkin esdevingués milionari en poc temps.



Figura 30. Alguns protagonistes en la història dels colorants sintètics

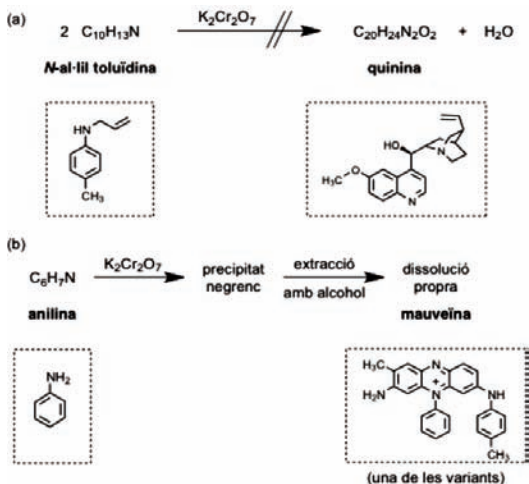


Figura 31. (a) La reacció que William Perkin va intentar infructuosament. La complexa estructura de la quinina no va poder ser sintetitzada fins al 1944, gràcies al treball de William E. Doering i de Robert B. Woodward. El darrer va rebre el premi Nobel de química el 1965 per les seves conseqüències excepcionals en l'art de la síntesi orgànica de productes naturals. (b) La reacció que va produir el primer colorant sintètic i, amb el temps, el naixement de la indústria química moderna. La mauveïna és en realitat una mescla de diverses molècules similars a la mostrada, que es diferencien en el nombre i posició de grups metil (provinents de la toluidina que impurificava l'anilina empleada per Perkin)

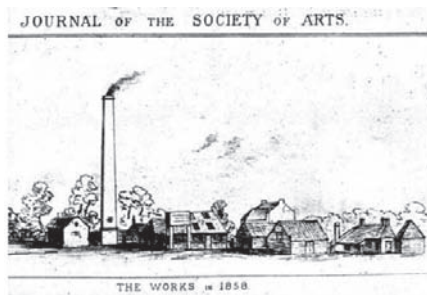
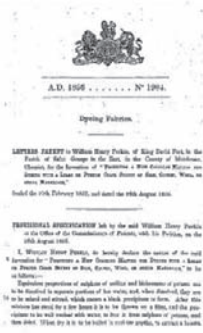


Figura 32. A dalt, a l'esquerra, una mostra de mauveïna. A la dreta, la patent de la mauveïna presentada per Perkin l'agost del 1856. A la dreta, una imatge de la fàbrica de tints de Perkin el 1858

La síntesi de la mauveïna és seguida per la de la fucsina el 1859, per Emmanuel Verguin (1817-1864) a Lió, i la de l'alitzarina el 1868 (les seves estructures es mostren en la figura 28). L'alitzarina és un tint tèxtil vermell utilitzat àmpliament des dels temps antics gràcies a la seva extracció de la roja, una planta de la família de les rubiàcies (*Rubia tinctorum L.*). El tint havia estat aïllat i caracteritzat el 1826 pel químic francès Pierre Jean Robiquet i va ser el primer colorant orgànic natural de ser produït industrialment. La síntesi de l'alitzarina té dues particularitats dignes d'esmentar. La primera és conseqüència dels canvis produïts en la química orgànica en la dècada anterior pel desenvolupament de la teoria estructural proposada per Kekulé. Carl Graebe i Carl Libermann (figura 30c-d), ajudants d'Adolf van Baeyer, aconseguiren elucidar l'estructura de l'alitzarina, considerant que aquest era el pas previ abans d'intentar-ne la síntesi. El segon aspecte remarcable és la participació en la síntesi d'Heinrich Caro (figura 30e), que havia treballat a millorar el procés d'extracció de la mauveïna en una companyia anglesa i que acabava de ser contractat com director de la BASF (Badische Anilin-und Soda-Fabrik). Aquesta companyia es va fundar tres anys abans per fabricar tints, a més de sosa i altres productes químics necessaris per a la seva fabricació (per cert, BASF va presentar la patent de l'alitzarina tan sols un dia abans que ho fes també Perkin).¹⁸

L'eix central d'aquesta història és segurament el gran projecte de síntesi de l'indi que té com a protagonistes el mateix Caro, el gran químic alemany Adolf van Baeyer (figura 30f) i Karl Heumann. El treballs d'Adolf von Baeyer en la síntesi de l'indi ja havien començat el 1865 però no va aconseguir un primer mètode de síntesi de l'indi fins al 1878, seguit per un segon mètode el 1880. No obstant això, cap dels dos no era pràctic des del punt de vista de l'aplicació industrial. BASF es va involucrar en el projecte per trobar un procés sintètic industrial per l'indi el 1876, però no va ser fins al 1897 que es va posar en marxa el procés ideat per Karl Heumann. Durant aquests vint anys, BASF inverteix en la recerca una quantitat superior al capital de l'empresa (18 milions de marcs or, que equivaldrien aproximadament a 5 milions d'euros). Els resultats de l'èxit van ser enormes. BASF va passar de 520 empleats el 1871 a uns 7.200, inclosos 500 enginyers, tècnics i investigadors, el 1900. Encara cent anys després, BASF feia el 40% de les 17.000 tones d'indi que es fan aproximadament a l'any al món (quantitat suficient per tenyir 800 milions de texans). La contrapartida fou que, mentre la producció de l'indi sintètic va augmentar espectacularment,



Figura 32. Alguns documents i imatges relacionats amb la síntesi de l'indi. A dalt a l'esquerra, carta d'Adolf von Baeyer a Heinrich Caro datada el 3 d'agost del 1883 en què mostra per primer cop la fórmula de l'indi. A dalt a la dreta, patent de BASF del 1811, que va ser la primera patent alemanya de colorants. Al centre, la fàbrica de BASF a Ludwigshafen, junt al riu Rin, el 1881. A baix, producció d'indi a BASF el 1890

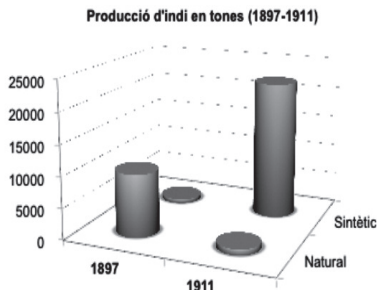


Figura 34. Evolució de la producció d'indi natural i sintètic, 1897-1911

la producció d'indi natural va caure entre el 1897 i el 1911 de 10.000 a 600 tones (figura 34). A l'Índia, el cultiu d'indigofera va pràcticament desaparèixer en caure d'1.683.328 d'hectàrees conreades el 1896 a 4.289 el 1956. Avui en dia es troben al mercat uns 80.000 colorants que difereixen en la seva composició, propietats químiques i físiques.

Altres grans companyies químiques alemanyes, com Hoeschst, Agfa o Bayer, van néixer a l'entorn de la fabricació de colorants. Si el desenvolupament de la indústria del carbó i la màquina de vapor la primera meitat

del segle XIX va posar en marxa la primera revolució industrial, la síntesi industrial dels colorants la segona meitat del XIX constitueix la segona revolució industrial en donar naixement a la indústria química moderna. I és que la síntesi de colorants va tenir conseqüències que van més enllà de l'interès econòmic del mateix producte. D'una banda, va generar canvis radicals de les tècniques industrials i de fabricació de productes de base i semiacabats, i va motivar el disseny d'aparells sofisticats. D'altra banda, va fomentar la formació de generacions d'enginyers i científics qualificats per a la indústria, a més de posar en marxa una organització moderna i eficient de la recerca i el desenvolupament.

La indústria química començaria aviat a fabricar productes per a d'altres aplicacions, com fàrmacs, perfums, fitosanitaris, etc. Cal pensar, per exemple, que el 1870 existien únicament una desena de productes farmacèutics de síntesi. El canvi radical de la situació que es va produir en les dècades següents està estretament relacionat amb els colorants. El responsable va ser Paul Ehrlich (figura 30g), qui va desenvolupar la quimioteràpia, és a dir l'ús de substàncies químiques per destruir gèrmens patògens. Ehrlich va pensar que si els colorants podien tintar selectivament bacils i bacteris, també es podrien utilitzar per matar-los selectivament. Per demostrar-ho, va començar a buscar agents bactericides entre els colorants. Després de quinze anys de recerca, l'èxit li va arribar estudiant l'efectivitat contra la malària de *diazobenzens* modificats per substitució dels àtoms de nitrogen per àtoms d'arsènic. Una d'aquestes molècules, l'arsfenamina, va ser comercialitzada el 1910 amb la marca Salvarsan com a primer tractament medicinal eficaç contra la sífilis.

Per descomptat, la indústria química no es va desenvolupar tan sols a Alemanya, però és en aquest país on ho va fer segurament d'una forma més efectiva. És aclaridor analitzar algunes de les raons, comparant la situació d'Alemanya amb la de França, el país que dominava la química a principi del segle XIX (taula 4).¹⁹ Les diferències en la llei de patents o el paper dels oponents a l'atomisme a França fins ben avançada la segona meitat del segle XIX, amb Marcellin Berthelot com a respectat representant, són algunes de les raons que expliquen la pèrdua d'influència francesa en la química durant aquesta època. Però voldria ressaltar el paper fonamental de l'ensenyament, de les altes escoles tècniques alemanyes i de la concepció humboldiana d'una universitat que ha de combinar il·lustració, formació i recerca.

Taula 4.

Alemanya	França
Inversió empresarial enorme en recerca (15% de la xifra de negocis)	La llei de patents de 1844 protegia el producte final, no el procés de fabricació
Excel·lent formació de químics industrials (<i>Technische Hochschulen</i>)	No es crearien fins a 50 anys després
Es desenvolupen les bases teòriques de la Química Orgànica Sintètica (Justus van Liebig, August Kekulé)	Prohibit oficialment el seu ensenyament per Marcellin Berthelot, químic oposat a la teoria atòmica i Ministre d'Instrucció pública
Paper fonamental de la Universitat (il·lustració, formació i recerca)	Universitat napoleònica orientada a la instrucció enciclopèdica i separada de la recerca

A mode de conclusió. Més de 150 anys després que el físic anglès Isaac Newton demostrés, mitjançant un senzill prisma, que la llum del Sol era un batut de raigs de colors, el poeta romàntic John Keats el va maleir per haver despulat l'arc de Sant Martí del seu misteri. “Abans hi havia al cel un sobreacollidor arc de Sant Martí. Avui en coneixem el seu ordit, la seva textura; forma part de l'avorrit catàleg de les coses vulgars. La filosofia [ciència] retalla les ales de l'àngel, conquesta els misteris amb regles i línies, despulla d'embruixament l'aire, de gnoms les mines... desteixeix l'arc de Sant Martí” (poema *Lamia*, 1820). Es podria respondre amb una cita d'Henri Poincaré: “Els científics no estudien la naturalesa perquè és útil, l'estudien perquè els plau; i els plau perquè és bella. Si la naturalesa no fos bella, no valdria la pena conèixer-la, no valdria la pena viure la vida.” Richard Feynman ho va resumir d'una manera molt més intuïtiva: “La física és com el sexe: segur que té una utilitat pràctica, però no és per això que ho fem.”

Dedicatòria. Aquest article està dedicat a Remedios Alcañiz Andrés, mestra als pobles d'Ars i Cerc de l'Alt Urgell els anys cinquanta, que va saber transmetre'm la seva vocació docent.

Referències i notes

- 1- BEN SELINGER *Chemistry in the Marketplace*. Allen & Unwin: Sydney, Austràlia, 5a ed., 1999.
- 2- P. ATKINS *Atoms, electrons and change*. Scientific American Library, 1991.
- 3- K. NASSAU *The physics and chemistry of color*, Wiley, 2001.
- 4- H. W. KROTO; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl; R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, 1985, **318**, 162.
- 5- Encara que el terme *serendipitat* fou encunyat el 1754, la seva popularització en el món científic s'inicia possiblement a partir del seu ús en la revista *Scientific American* el 1955. "Our story has as its critical episode one of those coincidences that show how discovery often depends on chance, or rather on what has been called 'serendipity' –the chance observation falling on a receptive eye". S. E. Luria, "The T2 mystery", *Sci. Amer.*, 1955, **192** (4), 92.
- 6- «La hortensia. Un arbusto repleto de flores» (http://plantas.facilísimo.com/reportajes/arbustos/la-hortensia_183988.html), consultat l'11 de gener de 2015.
- 7- J. KOTZ; P. Treichel; G. Weaver *Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Review Edition*, Thomson, Brooks/Cole, 2006, capítol 18.
- 8- R. J. D. Tilley *Colour and the optical properties of materials*. 2a ed., Wiley, 2011.
- 9- M. MUYSKENS "The Fluorescence of Lignum nephriticum: A Flash Back to the Past and a Simple Demonstration of Natural Substance Fluorescence", *J. Chem Ed.* 2006, **83**, 765.
- 10- H. W. ROESKY; K. Möckel *Chemical Curiosities*, VCH, 1996.
- 11- Per veure un vídeo de l'experiment: <https://www.youtube.com/watch?v=OeQtQdSFPXU>
- 12- T. REGIER; P. Kay; R. S. Cook "Focal colors are universal after all". *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2005, **102**, 8386.
- 13- Verdigris and other blue and green copper colors [...] had to be used by the old masters because of the lack of other pigments. **They were aware of the dangerous nature and incompatibility of these pigments** and took the precaution of placing them between coats of varnish. M. Doerner *The materials of the artist*, Harcourt, 1934.
- 14- C. SANTORO; K. ZARKOUT; A.-S. LE HÔ; F. MIRAMBET; D. GOURIER; L. BINET; S. PAGÈS-CAMAGNA; S. REGUER; S. MIRABAUD; Y. LE DU; P. L. GRIESMAR; N. LUBIN-GERMAIN; M. Menu "New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings". *Applied Physics A*, 2014, **114**, 637.
- 15- A. MEHARG "The arsenic Green". *Nature*, 2003, **423**, 688.
- 16- R. M. Christie *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2001.
- 17- W. H. Perkin "The origin of the coal-tar colour industry, and the contributions of Hofmann and his pupils". *J. Chem. Soc., Trans.*, 1896, **69**, 596.
- 18- H. CARO; C. GRAEBE; C. LIEBERMANN "Ueber Fabrikation von künstlichem Alizarin". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1879, **3**, 359.
- 19- B. WOJTKOWIAK *Histoire de la Chimie*, Lavoisier, 1988.