



## ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE TINTES EN TEXTILES ARQUEOLÓGICOS

Ana María Gómez Sánchez Linares, Carmen María Alvarez Agüero  
*Pontificia Universidad Católica del Perú,  
Departamento de Ciencias, Sección Química.  
Apartado 1761. Lima 100, Perú*

### *RESUMEN*

El presente trabajo resume bibliografía recopilada sobre condiciones de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR) en el análisis de tintes naturales extraídos de textiles arqueológicos. También se presenta un ensayo preliminar sobre la aplicación de un método de separación por CLAR.

## INTRODUCCIÓN

La colección de textiles prehispánicos con que cuenta el Perú es única en el mundo por su riqueza estética y la complejidad técnica de su manufactura.

La sequedad del desierto costero del Perú ha permitido conservar hasta el día de hoy una gran cantidad de textiles arqueológicos cuyo colorido sorprende por su intensidad y variedad. Esta diversidad de matices se basa en el dominio del oficio de teñir y en el profundo conocimiento de la naturaleza de quienes recogieron selectivamente sus materiales para obtener de cada uno de ellos los colorantes utilizados [1].

En un esfuerzo por cuidar este patrimonio, el Instituto Nacional de Cultura (INC) recientemente ha firmado un convenio con Fundación Telefónica para la creación de un inventario y registro fotográfico de los textiles prehispánicos del Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú (MNAAH). El público en general puede acceder a los avances de este trabajo a través de internet [2]. Un detalle de uno de los textiles de esta colección se muestra en la Figura 1.

Nuestros tejidos han sido analizados principalmente desde el punto de vista de la historia del arte: técnica textil, documentación histórica e iconografía, puesto que las imágenes y el color de los tejidos tradicionales equivalen a un tipo de escritura que trasmite un mensaje para aquel que entienda su código [3 - 7].

El análisis técnico puede aportar asimismo información adicional como antigüedad, constitución de la fibra, mordientes y tintes utilizados.



*Figura 1.* Textil Paracas del MNAAH [2]

Estos datos, además de ser importantes para la conservación del material, dentro de un trabajo multidisciplinario permiten conocer qué pigmentos y colorantes estuvieron disponibles en cierto periodo histórico, la distribución geográfica de los materiales, procesos técnicos específicos, cuándo y dónde se produjeron innovaciones, etc.

Dicha información es especialmente valiosa en el caso de los tintes naturales pues a diferencia de lo que ocurre con América del Norte, donde el arte de la tintura ha quedado documentado [8], la tecnología empleada por los antiguos peruanos para la producción de textiles policromos se ha ido perdiendo, o se ha amalgamado con ideas vigentes en la cultura española [9].

### *Grupos constituyentes de los tintes naturales*

Las estructuras de algunas familias de compuestos químicos de origen natural asociados frecuentemente a tinturas textiles se muestran en la Figura 2.

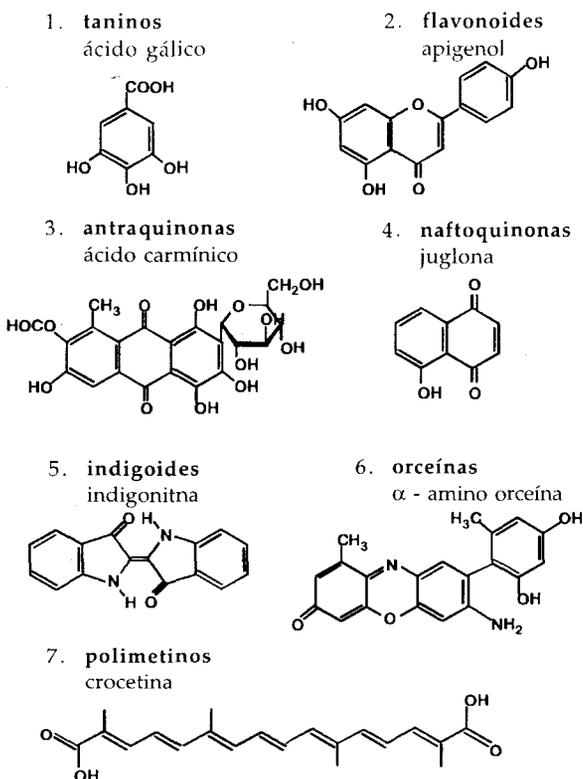


Figura 2. Estructuras químicas de grupos constituyentes de los tintes naturales [10]

**Taninos:** Usados en tintes de colores gris, beige, marrón, o como mordiente para otros colorantes

**Flavonoides:** flavonas, flavonoles, isoflavonas, chalconas, etc. Con colores amarillo, verdoso y algunos rojizos. A pesar de su abundancia en la naturaleza, su poca estabilidad a la luz los hace poco frecuentes en los tintes.

**Antraquinonas:** principalmente rojos y naranjas provenientes de vegetales (frecuentemente raíces del chapi-chapi *Rebunium microphyllum*) y de insectos (cochinilla)

**Indigoides:** colorantes azulados de origen vegetal (*Indigofera spp*) y animal (moluscos)

**Orceínas:** colorantes rojos preparados a partir del extracto de líquenes.

**Quinonas, carotenoides, curcuminas,** entre otros.

## *Análisis químico en tejidos arqueológicos*

Hasta el momento varios estudios han recopilado las posibles fuentes de tintes animales y vegetales utilizados en el antiguo Perú [5, 11, 12], y se han analizado los tejidos con diversos métodos: a simple vista [13], por espectroscopía visible [14-16], cromatografía de papel [17], cromatografía en capa delgada (CCD) [18], espectroscopía infrarroja [19]; sin embargo sólo se tiene referencia de dos estudios sobre textiles peruanos que combinan la cuantificación de los componentes del tinte y su caracterización por espectroscopía con la intención de ubicarlos en un grupo químico representativo: El primer trabajo se realizó en Bélgica, principalmente sobre textiles Paracas empleando Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR) [20], y el segundo se realiza actualmente en EE. UU. sobre tejidos Chiribaya-tiahuanaco, con CCD entre otras técnicas [21].

### *Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR)*

La cromatografía CLAR es uno de los mejores métodos para el análisis de tintes naturales, pues a partir de muestras del orden de miligramos (hebras de tejido), en condiciones adecuadas permite la separación de los constituyentes de la mezcla tintórea, la identificación y eventual determinación de las cantidades relativas, lo que puede conducir a información precisa sobre el origen de la sustancia colorante.

El reconocimiento de un compuesto se hace a partir del tiempo de retención y espectro ultravioleta.

El análisis cromatográfico de tintes en tejidos arqueológicos encuentra varias dificultades:

- Las plantas y animales contienen a menudo una mezcla de compuestos del mismo grupo, en el caso de las plantas, en forma de glicósidos. Estos compuestos son eventualmente hidrolizados a su forma aglicona al teñir o por la extracción de la fibra para el análisis.
- La composición original puede modificarse por las condiciones de la tintura, el mordiente, el pH, la temperatura del baño, la participación del colorante en mezclas para matizar el color.

- En el tiempo, influye la estabilidad de los compuestos a la luz.

Todos estos factores influyen el tono observado a través del tiempo, haciendo imposible determinar con seguridad la fuente natural por simple observación del tono actual.

Por todo ello se hace necesaria la confección de una base de datos de cromatogramas y espectros tanto de colorantes puros como de extractos especialmente fabricados en condiciones controladas [10].

Tratándose de una técnica instrumental, la calidad de la información obtenida dependerá de la aplicación de un método de separación adecuado. Se ha propuesto el análisis del tinte de cochinilla (*Dactylopius coccus* en México, *Dactylopius confusus* en Perú) como un estándar para verificar la calidad del método de separación antes de intentar el análisis de piezas arqueológicas [22]. Un ejemplo de separación cromatográfica adecuada se muestra en la Figura 3, donde el pico mayoritario (ca) pertenece al ácido carmínico.

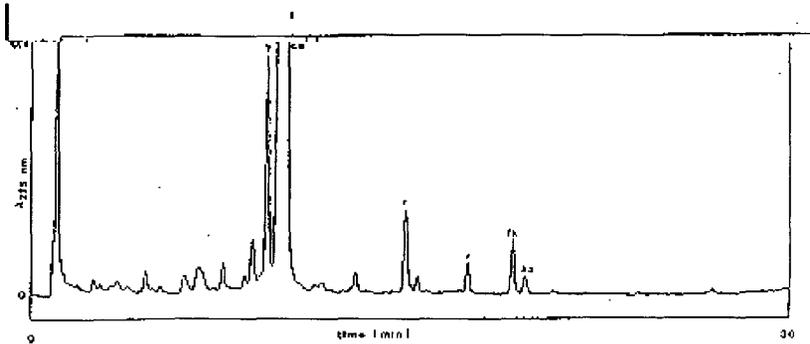


Figura 3. Cromatograma del extracto de cochinilla [22].

A continuación, se resumen algunas condiciones encontradas en la literatura para el estudio de tintes en textiles antiguos

Tabla 1. Condiciones de separación CLAR de componentes en tintes naturales.

Ref.	Extracción del Colorante	Columna	Solvente	Detección
20	H <sub>2</sub> O/MeOH/37% HCl (1/1/2, v/v/v), 100 °C, 10 min. Redisolución en MeOH/H <sub>2</sub> O(1/1, v/v)	Spherisorb OD S2, 3mm, 4,6 x 100 mm (RSL, Eke Belgica)	A= H <sub>2</sub> O B= MeOH C=H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5% w/v 66A/ 24B/10C, 2 min., gradiente lineal a 0A/ 90B/ 10C, 27 min., 0A/ 90B/ 10C, 3 min., flujo 1,2 mL/min a 20-22 °C	Arreglo de diodos, modelo 990, Waters USA: 255 nm (tintes vegetales) 275 nm (tintes de origen animal) 288 nm (sólo indigoides)
23	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc), por 15 min., diluído en H <sub>2</sub> O y acetonitrilo, o HCl/MeOH, o NH <sub>3</sub>	Lichrosorb RP8, 7µm, 250 x 8 mm	Aumento de acetonitrilo de 10% a 30% en 10 min., luego constante en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> diluido. (pH 3,5) ó: acetonitrilo de 30% a 80% en 10 min., luego constante en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> diluido. (pH 2,8)	Arreglo de diodos, modelo 990, Waters USA  Arreglo de diodos, 254 nm 275 nm 285 nm
10	HCl/MeOH Redisolución en MeOH 50%, Índigo en THF	RP18, 3µm, 100 x 4,6 mm	MeOH/ H <sub>2</sub> O/ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.05% MeOH 10 a 90% en 30 min. Indigoides: 60 a 90 % en 15 min.	amarillos: 330-360 nm naranjas: 425 nm rojos: 485 nm violetas: 550 nm

En algunos casos, por la complejidad de la muestra solo es posible asignar el patrón analítico a uno de los grupos representativos mencionados anteriormente.

## PARTE EXPERIMENTAL

Con el propósito de comprobar los métodos reportados para el análisis de tintes naturales en textiles arqueológicos se han iniciado ensayos preliminares sobre muestras simuladas, preparadas en laboratorio. La intención de estos ensayos es verificar:

- Condiciones óptimas de separación en CLAR
- Método de extracción del tinte

### *Materiales y Reactivos*

- Lana virgen de alpaca
- HCl grado reactivo (Baker)
- MeOH grado CLAR (Merck)
- Ácido carmínico<sup>1</sup>
- Cochinilla seca

### *Equipo Cromatográfico*

Sistema LaChrom D-7000 marca Merck Hitachi; bomba cuaternaria L. 7100, detector de arreglo de diodos L - 7450-A.

### *Metodología*

#### *Preparación de muestras:*

Se prepararon dos tipos de muestras:

- Extracto acuoso de cochinilla a partir de material seco y molido por maceración en agua a temperatura ambiental y filtración posterior, con el fin de probar las condiciones de separación en CLAR reportadas en la literatura [23].

---

<sup>1</sup> Estándar proporcionado por la Prof. Olga Lock. Sección Química PUCP.

- Muestras simuladas de tejido, preparadas tiñendo con extracto acuoso de cochinilla lana virgen de alpaca previamente mordentada con alumbre [24] con el fin de ensayar el procedimiento de extracción de la referencia [20]. Lo valioso del material exige que antes de aplicar cualquier procedimiento a tejido arqueológico se haya verificado su eficacia.

### *Análisis Cromatográfico*

#### Columna

Lichrospher®100 RP-18, 125 x 4,0 mm, diámetro de partícula 5 µm

#### Fase Móvil

A: acetonitrilo con 0,05%  $H_3PO_4$

B: agua con 0,05%  $H_3PO_4$

#### Programa de Gradiente

- 1) 5% A en B a 85% A en B por 30 min.
- 2) 85% A en B por 5 min.

Flujo: 1,0 mL/min

Longitud de onda de monitoreo: 275 nm

Temperatura del análisis: 30°C

## Resultados

### Cromatograma del extracto acuoso de cochinilla

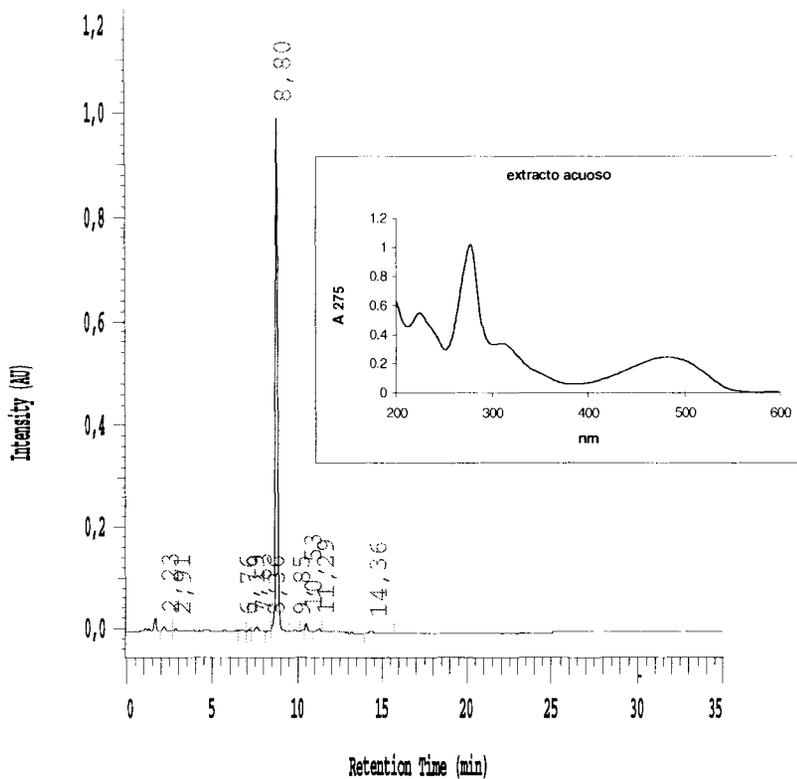


Figura 4. Cromatograma del extracto acuoso de cochinilla a 275 nm y espectro UV del pico principal

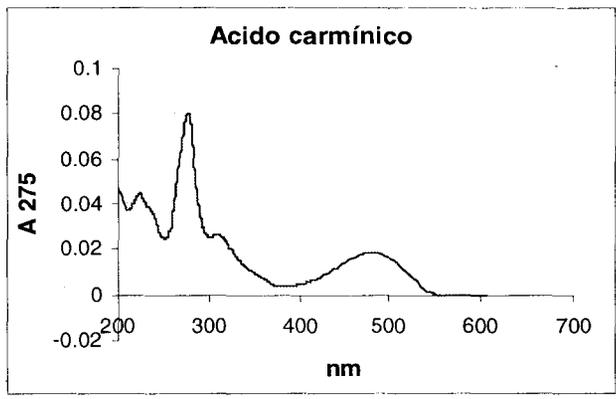
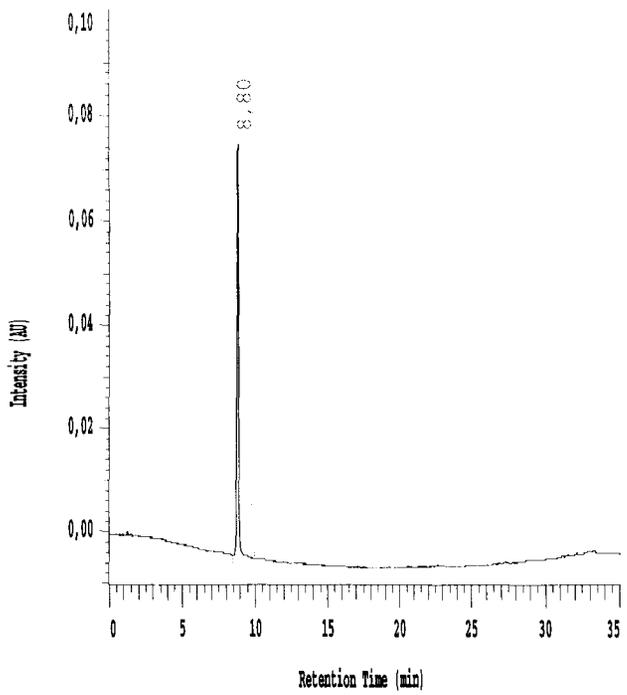


Figura 5. Cromatograma y espectro UV del estándar de ácido carmínico

## Identificación del ácido carmínico en el extracto de la Fibra Teñida

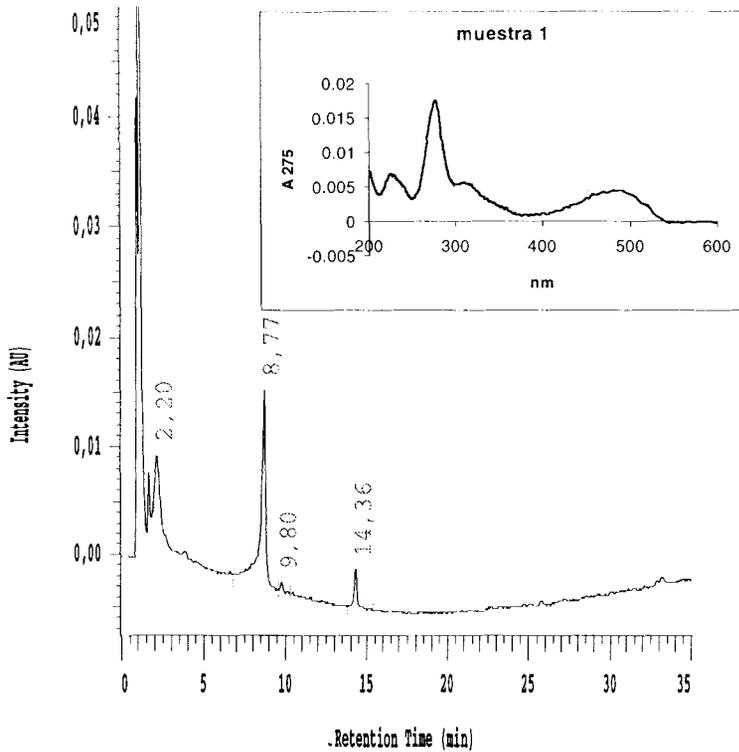


Figura 6. Cromatograma del Extracto de Fibra a 275 nm y espectro UV del pico principal

### Discusión de Resultados

#### Extracto acuoso de cochinilla

El cromatograma del estándar (Fig. 5) presenta al pico de ácido carmínico con tiempo de retención 8,80 min.

En el extracto acuoso de cochinilla (Fig. 4) se resuelve el pico de ácido carmínico, que se asigna en base a su tiempo de retención (8,80 min.) y a su espectro UV. Cumple las exigencias de resolución descritas anteriormente [22].

### ***Extracto Recuperado De Fibra Teñida***

El ácido carmínico se identifica a 8,77 min, (Fig. 6). Aparecen otros picos, producto presumiblemente de componentes de la fibra y descomposición por las condiciones de extracción.

## **CONCLUSIONES**

- 1) De acuerdo con lo reportado en la bibliografía disponible, se aplica la técnica CLAR al análisis de tintes naturales en tejidos arqueológicos.
- 2) La aplicación del método de extracción reportado por Wouters J. y Rosario-Chirinos N. resultó exitosa.
- 3) Se recomienda desarrollar la metodología adecuada para aplicar este tipo de estudio en nuestro país.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Museo Chileno de Arte Precolombino, 1999, *Amarras- El Arte De Teñir En Los Andes Prehispánicos*, Santiago de Chile.
2. <http://textiles.perucultural.org.pe/index.htm>
3. D'Harcourt, R. 1977, *Textiles Of Ancient Peru And Their Techniques* editado por Denny, G.G., Osborne, C.M., Seattle: University of Washington Press.
4. Lumberas, L.G., de Szyslo, F. 1988, *Arte Textil del Perú*, Piura: Industria Textil Piura.
5. Gisbert, T., Arze, S., Cajias, M. 1992, *Arte Textil Y Mundo Andino*, Buenos Aires, Tip. Editora Argentina, 2ª Edición.
6. Silverman, G. 1998, *El Tejido Andino Un Libro De Sabiduría*, México: Fondo de Cultura Económica, 2ª Ed.

- 6a. Silverman-Proust, G. 1998, *Tawa Inti Qocha, Símbolo De La Cosmología Andina: Concepción Q'ueero Del Espacio*, ANTHROPOLOGICA-PUCP. Departamento de Ciencias Sociales-Año 6, N° 6
7. Rabines Bernal, J. 1998, *Interpretación Plástica De Los Diseños De Paracas*, Tesis (Lic.)-PUCP. Facultad de Arte.
8. Sarabia Viejo, M.J. 1994, *La Grana y el Añil, técnicas tintóreas en Mexico y América Central*, Escuela de Estudios Hispano Americanos de Sevilla, Sevilla, p. 19.
9. Wouters, J., Rosario-Chirinos, N. 1999, *Los Secretos de los Tintoreros Andinos, Iconos*, 1, 38-45
10. Nowik, W. 1996, *Application de la Chromatographie en Phase Liquide a l'Identification des Colorants Naturels des Textiles Anciens*, *Analisis Magazine*, v 24, N° 7.
11. [http://textiles.perucultural.org.pe/eco\\_introducción.asp](http://textiles.perucultural.org.pe/eco_introducción.asp)
12. Lock de Ugaz, O. 1997, *Colorantes Naturales*, Lima: PUCP. Fondo Editorial.
13. Fester, G.A. 1940, *Los Colorantes Del Antiguo Perú*, *Archeion* 22: 229-41.
14. Fester, G.A., Lexow, S.G. 1943, *Colorantes de Insectos*, *Anales de la Sociedad Científica Argentina* 135: 89-96.
15. Saltzman, M. 1978, *The Identification Of Dyes In Archaeological And Ethnographic Textiles*. En *Archaeological Chemistry II*, ed. G.F. Carter. *Advances in Chemistry Series N° 171* Washington D.C.; American Chemical Society, 172-85.
16. Geiss-Mooney, M.E., Needles, H.L. 1981, *Dye Analysis Of A Group Of Late Intermediate Period Textiles From Ica, Peru*. En: *Preservation Of Paper And Textiles Of Historic And Artistic Value II*, ed. J.C. Williams. *Advances in Chemistry Series N° 193*, Washington D.C., American Chemical Society, 291-300.
17. Gibaja Oviedo, S., Salazar de Cavero, L. 1977, *Producción De La Púrpura De Tiro A Partir Del Molusco Concholepas Chanque*. *Boletín de la Sociedad Química del Perú* 43(13); 139-40.
18. Schweppe, H. 1986, *Identification Of Dyes In Historic Textile Materials*. En: *Historic textile and paper materials: Conservation and Characterization*, es. H.L. Needeles, S.H. zeronian. *Advances in Chemistry Series N° 212*. Washington D.C.: American Chemical Society, 153-74.
19. Martoglio, P.A., Bouffard, S.P., Sommer, A.J., Katon, J.E. 1990. *Unlocking The Secrets Of The Past; The Analysis Of Archaeological Textiles And Dyes*, *Analytical Chemistry* 62: 1123A-28A.

20. Wouters, J., Rosario-Chirinos, N. 1992, **Dyestuff Analysis Of Pre-Columbian Peruvian Textiles By High Performance Liquid Chromatography And Diode-Array Detection**. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31,2, 237-255.
21. Wallert, A., Boytner, R. <http://www.getty.edu/gci/sciabs/2.17.htm>
22. Wouters, J., Verhecken, A. 1991, **To Curators Of Archeological Textiles: A Warning Concerning Analyses Of Dyes By HPLC**, *Archeological Textiles Newsletter* 12, 15-17.
23. Fischer, H., Bischof, M., Rabe, J.G. 1990, **Identification of Natural and Early Synthetic Textile Dyes with HPLC and UV/vis spectroscopy by Diode Array Detection**, *Journal of Liquid Chromatography*, 13(2), 319-331.
24. Zumbuhl, H. 1979, *Tintes Naturales*, Huancayo, Perú, Kamaq Maki, 71-73.

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer la generosa colaboración del químico Victor Hugo Doroteo durante la elaboración de este trabajo.

