



TENDENCIA DEL COLOR EN DISOLUCIONES DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÁCIDO CARMÍNICO

^aGabriela Arroyo Figueroa; ^aAna Karen Alejo Carmona; ^aCarlos Hernán Herrera Méndez; ^aLorena Vargas Rodríguez.

^a Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Campus Celaya-Salvatierra, Universidad de Guanajuato. gabiaf@yahoo.com.mx, neraker195@hotmail.com, caherhe_23@hotmail.com, vargasloreana@yahoo.com.mx.

RESUMEN

Cada vez más industrias están volviendo al empleo de colorantes naturales, entre los que se encuentran la grana cochinilla, insecto que se alimenta del nopal. El componente principal del colorante natural obtenido del insecto mencionado es el ácido carmínico, para obtener la concentración de este componente se siguen diversos métodos. Por lo que el objetivo de este trabajo fue analizar la tendencia del color en la escala Cie-Lab de disoluciones de diferentes concentraciones de ácido carmínico. Para lo cual se empleó un reactivo Estándar, del que se pesaron y colocaron 0.025g en un tubo de vidrio con tapa, además de 7.5 ml de HCl, en solución 2N, mezcla que se sometió temperatura en baño María durante 30 minutos, tras los cuales se aforó a 250 ml con agua desionizada La disolución obtenida se filtro usando papel filtro No. 2. A partir de la disolución obtenida, se elaboraron nueve disoluciones secundarias, con tres replicas cada una. A las que se midió el color por medio de un colorímetro en la escala Cie-Lab, registrándose los valores con respecto a la concentración de cada disolución. Con lo que se obtuvieron tres graficas de L, a y b con respecto a la concentración de ácido carmínico, en donde se pudo observar una tendencia lineal entre cada uno de los parámetros. Esto es indicio de que la medición del color en una disolución, puede aportar el valor del ácido carmínico, como es el caso de una muestra del insecto grana cochinilla seca y molida.

1. INTRODUCCIÓN

El *Dactylopius coccus*, grana cochinilla, cochinilla del carmín o nocheztli, es un insecto originario de México y de los países andinos como Ecuador, Perú y Bolivia, que vive en los cladodios del nopal (Ortega, 2011). Esta especie es de interés por su capacidad para producir un colorante natural que muestra una amplia gama de colores, que va desde el anaranjado y rojo en medio ácido hasta violeta en medio básico, El componente principal del colorante natural obtenido de la grana cochinilla es el ácido carmínico (Ac), utilizado por la industria de alimentos, textiles, cosméticos y farmacéutica. El ácido carmínico se comercializa en forma de polvo rojo, oscuro y brillante, soluble en agua o en alcohol y en soluciones alcalinas, resistente al calor y a la oxidación química en comparación con los colorantes sintéticos, posee poder colorante estable, y resulta inofensivo al contacto prolongado con la piel y el consumo humano. Como colorante, el carmín de cochinilla se encuentra permitido por la mayoría de las legislaciones alimentarias en diversos países; por ejemplo, la *Food and Drug Administration* (FDA) de Estados Unidos de América; La Unión Europea que le ha otorgado el número de identificación E-120 y también está incluido en el listado del Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) (Sáenz, 2006). Este pigmento es una interesante alternativa como colorante rojo natural a los colorantes sintéticos. El porcentaje del ácido carmínico contenido en la grana cochinilla, es un factor importante para catalogar su calidad, por lo que es de gran utilidad determinar este parámetro mediante técnicas



sencillas y rentables que sustituyan a los métodos actuales realizados en laboratorios especializados con equipos tecnológicos que implican fuertes inversiones económicas; sin sacrificar la asertividad en los resultados a fin de tener determinaciones y en su caso monitoreos de calidad verídicos. Para el presente trabajo se analizó la relación entre el color y el contenido de ácido carmínico de varias disoluciones de ácido carmínico reactivo puro y seis lotes diferentes de grana cochinilla, sometidas por triplicado, al método de extracción de ácido de Marmión (1984) que se basa en tratar las muestras en presencia de HCl y calor, además se realizaron lecturas de absorbancia y determinación de color, específicamente en la escala CIE-Lab, a fin de identificar una posible alternativa práctica para la calificación cualitativa de calidad en la producción de grana cochinilla, basada en el contenido de ácido carmínico de la misma; como resultado se obtuvieron tres gráficas que describen el comportamiento de la concentración de ácido carmínico en disoluciones de grana cochinilla, en función de los parámetros de color de la escala CIE-Lab (L, a y b); a través de las gráficas mencionadas, se observan tendencias de relación lineales entre los parámetros mencionados, lo que indica que se puede emplear la propiedad de color de las disoluciones de grana cochinilla, para la determinación de la concentración de ácido carmínico en las mismas, lo que abre camino a la continuación con los trabajos de ajuste de las gráficas para su uso como herramienta práctica y rentable para la determinación y monitoreo del ácido carmínico en la producción de grana cochinilla y con ello una estimación de la calidad de la producción, herramienta que se visualiza dirigida a productores, comerciantes y demás interesados en la calidad de la grana cochinilla y su uso como colorante natural.

2. TEORÍA

La grana cochinilla fina (*Dactylopius coccus* Costa) es un insecto, que se alimenta de la savia del nopal, y del que se obtiene un colorante natural con una amplia gama de colores, que va desde anaranjado y rojo en medio ácido, hasta violeta en medio básico. Dicho colorante tiene como principal componente el ácido carmínico utilizado en la actualidad por la industria de alimentos, textiles, cosméticos y farmacéutica debido a su nula toxicidad para con la salud humana en su uso en la industria alimentaria, y en la textil, por su alta calidad de fijación en las telas. Como respuesta a lo anterior su producción y precio han tendido a incrementarse (Hernández, 2014). El uso de Ac se ha extendido a tinciones histológica, complejantes de cationes, fotografía y elaboración de pinturas (Tovar, 2000), por lo que la presencia de este compuesto ácido en el insecto es el indicador más importante para catalogar la calidad de la mismo y su producción. Algunos factores físicos que permiten calificar la calidad de la grana cochinilla seca son su tamaño, color, madurez o forma (Ortega, 2011); a nivel laboratorio, la determinación de la calidad se logra mediante el análisis de su composición química, que incluye comúnmente determinaciones de humedad, cera, y proteínas, además de la mencionada determinación de ácido carmínico (Ortega, 2011). El cultivo de grana cochinilla existe desde tiempos remotos y es originario de nuestro país, específicamente del estado de Oaxaca. Desde la época prehispánica los campesinos distinguieron dos tipos de grana: grana silvestre y grana fina (Tovar, 2000), distinción aceptada actualmente, cuya diferencia biológica más usualmente mencionada es el tipo de protección ambiental que desarrolla, siendo para la primera (que representa a un complejo de ocho especies de grana que crece como plaga en las huertas de nopal) (Aquino, 2014), una cubierta algodonosa difícil de separar, en cambio para la segunda se tiene un polvo ceroso fácil de retirar; aunque industrialmente hablando, la diferencia más importante entre estos tipos de grana cochinilla es la calidad y cantidad de pigmento producido, reiterando la importancia de la determinación del contenido de ácido carmínico presente en el insecto, como indicador de calidad ante compradores y productores de esta materia. Entre los factores que influyen sobre el rendimiento y calidad en la producción del insecto se pueden mencionar el estado nutricional de la planta, factores abióticos como los vientos, insolación, humedad y temperatura; además de factores bióticos que incluyen a otros insectos, aves, pequeños roedores y mamíferos. Según la descripción realizada por Montiel (1997), la presencia



de ácido carmínico en el cuerpo de la grana cochinilla fina (*D. coccus*) varía según su etapa de vida y desarrollo, siendo constante la ausencia en sus estructuras de ovarios y folículos, en el tracto digestivo y en los músculos, lo anterior justifica diferencias encontradas entre peso y calidad de los ejemplares de grana cochinilla (Tovar, 2000). El porcentaje de ácido carmínico en la grana cochinilla oscila entre el 19% y el 25 %, contiene además entre 6 y 10% de ceras, de 10 a 20% de agua, entre 15 y 30% de sustancias nitrogenadas y un máximo de 5% de cenizas (Ortega, 2011). Respecto al contenido de Ac se considera bueno un valor superior al 22 por ciento (Sáenz, 2006). El Ac ó ácido 7-β-D-glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxoantraceno-2-carboxílico, es un polvo rojo brillante soluble en agua, alcohol y soluciones alcalinas, insoluble en éter de petróleo, benceno y cloroformo, cuya fórmula química es $C_{22}H_{20}O_{13}$ y su peso molecular es de 492 g/mol, se funde a 136°C, se descompone a 120°C, presentando resistencia al calor y la oxidación química comparado con los colorantes sintéticos, es un producto estable, inofensivo ante la ingesta o contacto humano, y es sensible a las variaciones de pH; actualmente se emplea como aditivo en alimentos, medicamentos y cosméticos, clasificado por la FD&C de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los Estados Unidos, además de estar incluido en la lista de aditivos de la Comunidad Económica Europea (actual Unión Europea) bajo parámetros de toxicidad permitida- Ingesta Diaria Admitida IDA (Ortega, 2011). Un método comúnmente empleado para la determinación de ácido carmínico en sustancias acuosas es el espectrofotométrico, este se usa para la identificación analítica de ciertas sustancias determinadas, mediante el espectro emitido o absorbido por las mismas (Ortega, 2011). Por otro lado se han venido realizando investigaciones para encontrar otros métodos en la determinación de ácido carmínico, como es el de polarografía que consiste en la medida voltamperométrica. También es conocido que en el caso de medidas en soluciones acuosas, el valor de la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos (InfoAgro, 2014), por lo que se considera que este parámetro puede ser posible de usarse para la determinación de Ac. Asimismo parámetros como el pH y el color, aprovechando la sensibilidad del pigmento a las variaciones de potencial de hidrogeno y las bases de cuantificación y caracterización del color, específicamente las de la escala CIE-Lab. El color, definido como la sensación visual que se origina por la estimulación de la retina del ojo, podía permitir mediante las medidas de ubicación espacial del color, obtenidas con un colorímetro sobre la escala CIE-Lab, establecer una relación entre la cantidad de ácido carmínico y la caracterización numérica de una muestra determinada siempre que la tendencia de cambio de dichas características de la muestra obedezcan a un patrón de cambio proporcional.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del gráfico base para evaluación de la relación entre la absorbancia y el color de una disolución de ácido carmínico de concentración conocida.

Para la obtención del gráfico base se tomo como referencia el procedimiento para extracción de ácido carmínico de Lesso (2009), basado a su vez, en la metodología de Marmion (1984). Se empleó ácido carmínico reactivo Estándar Fluka 22010, se pesaron y colocaron 0.025g en un tubo de vidrio con tapa, disueltos en 7.5 ml de HCl, en solución 2N., dicha mezcla se sometió a temperatura en baño María durante 30 minutos, tras los cuales, se aforo a 250 ml con agua desionizada. La disolución obtenida se filtro usando papel filtro No. 2. A partir de la disolución obtenida, se elaboraron nueve disoluciones secundarias, con tres replicas cada una, (A [0.0/10 V/V], B [0.2/10 V/V], C [0.4/10 V/V], D [0.6/10 V/V], E [0.8/10 V/V], F [1/10 V/V], G [1.2/10 V/V], H [1.4/10 V/V], e I [1.6/10 V/V]), de las que se tomaron y registraron lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro (UNICO, Mod. 1000), y color en la escala CIE-Lab, usando un colorímetro (CR-400 HEAD). Los datos se capturaron y analizaron usando el programa Microsoft Excel®, para la elaboración de la gráfica base de absorbancia y color.

Análisis de la relación entre la concentración de ácido carmínico y el color de una disolución de grana cochinilla.



La metodología de Marmi3n (1984) para extracci3n de 3cido carm3nico, se repiti3 para disoluciones de seis diferentes lotes de grana cochinilla, determin3ndose igualmente absorbancia y color en cada lote analizado, con tres replicas. Empleando las lecturas de absorbancia de las disoluciones y la ecuaci3n [1], se calculo el contenido de 3cido carm3nico en la grana cochinilla de cada lote, obteni3ndose valores oscilantes entre el 18 y 20%, dichos resultados se compararon empleando el programa Microsoft Excel® con las lecturas de color de las disoluciones, para establecer la relaci3n entre el color de una disoluci3n de grana cochinilla y su contenido de 3cido carm3nico, los resultados se expresaron gr3ficamente.

$$\%Ac = Abs * 100 / 1.39 \quad \text{Ecuaci3n [1]}$$

Donde:

%Ac = es el porcentaje de 3cido carm3nico contenido en la muestra.

Abs = es la absorbancia de la disoluci3n de muestra medida en espectrof3tmetro.

1.39 = es el valor de la absorbancia del 3cido carm3nico puro.

Empleando los resultados gr3ficos de la relaci3n 3cido carm3nico puro y las disoluciones de grana con las respectivas lecturas del color y el ajuste matem3tico correspondiente, se elaboraron tres gr3ficas preliminares para la determinaci3n de la tendencia de concentraci3n de 3cido carm3nico en disoluciones de grana cochinilla, funci3n de los par3metros L, a y b del color en la escala CIE-Lab de las mismas disoluciones.

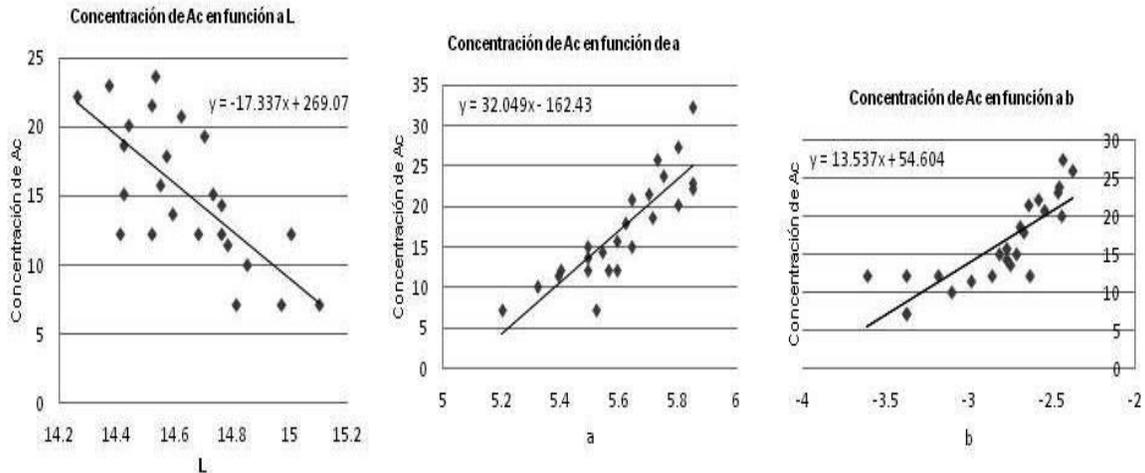


Figura 1. Gr3ficas base de la concentraci3n de Ac con respecto a los par3metros de color en la escala CIE-Lab.

Las gr3ficas obtenidas (Figura 1) muestran una favorable relaci3n lineal entre la concentraci3n del 3cido carm3nico en las disoluciones de grana cochinilla y los valores de los par3metros de color registrados en las mismas; la relaci3n entre el par3metro "L" (Luminosidad), que en la escala CIE-Lab determina la tendencia hacia el color blanco, tiene un comportamiento de forma inversamente proporcional a la concentraci3n del 3cido carm3nico en las disoluciones de grana, mostr3ndose a favor de los tonos grises y negros, demostrada en una distribuci3n de valores, que aunque no es lineal por completo, si resulta evidentemente marcada; el gr3fico que expresa concentraci3n de 3cido carm3nico en funci3n del par3metro "a", muestra una linealidad destacada, debido en parte a



que dicho parámetro indica la tendencia hacia el color rojo, mismo que es característico del ácido carmínico, y demostrado analíticamente por la pendiente positiva de la línea de regresión lineal que marcan los datos obtenidos experimentalmente; por último y al igual que el parámetro “a”, la relación entre la concentración de ácido carmínico y el parámetro “b” de color que indica la tendencia hacia el color amarillo, sigue un comportamiento directamente proporcional respaldado nuevamente por la ecuación de regresión lineal.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que es posible emplear la propiedad de color de las disoluciones de grana cochinilla, para la determinación de la concentración de ácido carmínico en las mismas. La continuación de esta investigación representa también una alternativa para la evaluación de la calidad en la producción de grana cochinilla, ya que permitiría, mediante los ajustes correspondientes, evaluar la calidad de la producción de grana en base a su contenido de ácido carmínico, a través de una técnica práctica y económica, que resultaría atractiva para pequeños productores y otros trabajos de investigación y aplicación de la grana cochinilla.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aquino P. G. (2011). Producción de grana cochinilla. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Dirección General de Apoyos para el Desarrollo Rural. Colegio de Posgraduados y SAGARPA.
2. Hernández S. I. (2014) Formulación del proyecto de una empresa productora de grana cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa). Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Chapingo, Texcoco, Estado de México, México.
3. InfoAgro (2014). La conductividad eléctrica. Recuperado el 29, mayo 2014. http://www.infoagro.com/instrumentos_medida/doc_conductividad_electrica.asp?k=53
4. Lesso A. M. (2009). Proceso de teñido en tela de algodón con grana carmín y solidez del color. Tesis de licenciatura, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
5. Ortega C. C. (2011). Comparación del rendimiento del ácido carmínico entre dos procesos de deshidratación de la cochinilla de tunas cultivadas en guano. Tesis de grado, Universidad Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
6. Sáenz C. (2006). Producción industrial de productos no alimentarios. Utilización agroindustrial del nopal. Boletín de servicios agrícolas de la FAO-CACTUSNET, no. 162.
7. Tovar P. A. (2000). Producción de grana cochinilla del nopal *Dactylopius coccus* Costa (Homoptera: Dactylopiidae) en dos localidades del sur del estado de Nuevo León. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares, Nuevo León México.