



10  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE LACAS CARMIN COMO UNA  
APLICACION DEL ACIDO CARMINICO PARA  
USO COMERCIAL



T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A:

ANGELICA DELGADILLO CRUZ



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

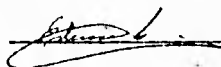
**JURADO ASIGNADO.**

**Presidente:** Prof. Elvira Santos Santos.  
**Vocal:** Prof. José Manuel Méndez Silveira.  
**Secretario:** Prof. Fernando León Cedeño.  
**1er. suplente:** Prof. Blas Flores Pérez.  
**2do. Suplente:** Prof. José Gustavo Ávila Zárraga.

**Sitio donde se desarrolló el tema:** División de Estudios de Posgrado.  
Departamento de Química Orgánica.  
Facultad de Química. U.N.A.M.

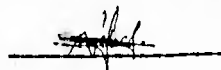
**Asesor del tema:**

**Prof:** Elvira Santos Santos.



**Sustentante:**

**Angélica Delgadillo Cruz.**



*Dedicatorias:*

*A mis padres:  
Adrián y Rebeca  
Hoy quiero compartir con ustedes  
una de mis alegrías y decirles  
¡Gracias!  
Por su amor y esfuerzo  
fueron los mayores alicientes  
en mis estudios.  
Gracias a Dios por premiar  
mi existencia con padres  
como ustedes.  
Con cariño y respeto.*

*A mis hijos:  
Raúl y Alix  
Por que la mejor enseñanza  
es con ejemplos.*

*A Raúl:  
Por todo el apoyo y las muestras  
de amor que me han impulsado  
dia con dia a seguir adelante.  
Por todo lo que significa para mí.  
¡Gracias!*

*A mis Hermanos:  
Adriana, Alejandro y Alberto  
Por las muestras de cariño  
que me han impulsado  
ha seguir adelante.  
A mis cuñados Ana y Rey  
A mis sobrinos Alberto y Pao.*

*A mis amigos:  
Lourdes, Cuauhtémoc, Antonio y Víctor  
Por su inigualable amistad y apoyo.*

*Agradesco a Dios, por haberme  
permitido, llegar a terminar  
una de mis metas en la vida.*

*"Perseguir, una meta sin descanso  
es el secreto del éxito".*

**Agradecimientos:**

***Dra. Elvira Santos Santos***

*A quién agradezco la oportunidad y paciencia que me brindó para la realización de este trabajo de investigación.*

***Q. Fernando León Cedeño***

*Por la ayuda y apoyo incondicional que me brindó en todo momento.*

	<b>INDICE.</b>	
<b>INTRODUCCION</b>		<b>Pag.</b>
Introducción		1
<b>1. OBJETIVO</b>		
1. Objetivo		2
<b>2. ANTECEDENTES DE COLORANTES ANIMALES</b>		
2.1 Mariscos		4
2.2 Insectos		4
2.2.1 <i>Kermes ilicis</i> o <i>Kermo</i>		4
2.2.2 <i>Margarodes Coccus Phorhrophord polinicus</i>		6
2.2.3 <i>Laccifera Lacca</i>		6
2.2.4 <i>Ceroplastes albolímeatus</i>		7
2.2.5 <i>Dactylopius Coccus</i>		7
<b>3. HISTORIA DEL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA DE LA COCHINILLA EN MÉXICO</b>		
3.1 Epoca prehispánica		9
3.2 Epoca Colonial		10
3.3 Epoca Actual		12
<b>4. GENERALIDADES</b>		
4.1 Color		13
4.2 Colorante		13
4.3 Rojo Cochinilla		14
4.4 Composición y empleo de la cochinilla		14
4.5 Derivados de la cochinilla		15
4.5.1 Acido Carminico		15
4.5.2 Extracto de cochinilla		17
4.5.3 Carmin		18
4.6 Estudio de mercado		24
4.6.1 Principales productores de la grana		24
4.6.2 Importaciones y exportaciones		28
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		
5.1 Determinación de la pureza (GCE)		32
5.2 Evaluación de las lacas carmin comerciales		34
5.3 Formación de lacas carmin		36
5.3.1 Variables que se estudiaron		37

5.3.2 Cambio de pH	37
5.3.3 Concentración de ácido carminico	42
5.3.4 Concentración de las sales	43
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
6.1 Material y métodos	52
6.2 Detección de las impurezas en la cochinilla	52
6.2.1 Preparación de la muestra	52
6.3 Evaluación de la laca carmín	53
6.3.1 Espectrofotometría U.V-vis.	54
6.4 Cuantificación de aluminio y calcio	56
6.4.1 Tratamiento de la laca carmín para la determinación de aluminio y calcio	56
6.4.2 Determinación de aluminio	56
6.4.3 Determinación de calcio	58
6.5 Formación de lacas carmín con diferentes sustratos	61
6.5.1 Monitoreo de las condiciones de reacción	61
6.5.2 Método general	61
6.5.3 Observación al cambio de pH	61
6.5.4 Concentración de sustratos de aluminio	62
6.5.5 Concentración de sustratos de aluminio y calcio	63
<b>7. CONCLUSIONES</b>	
7. Conclusiones	70
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	
8. Bibliografía	72
<b>9. ANEXOS</b>	
9. Anexos	74



## INTRODUCCIÓN

El color es tan común en nuestro ambiente como el aire que respiramos. En realidad prevalece tanto que no siempre nos damos cuenta de cuanto dependemos de él. Puede ser fabricado a partir de los materiales más heterogéneos, el conocimiento de ellos y de sus transformaciones es parte de la ciencia química.

Existen indicios de que los colorantes se utilizaban desde la más remota antigüedad, inclusive en la época paleolítica. Miles de años antes de la era cristiana, los antiguos egipcios sobresalían en el arte pictórico, utilizando una limitada escala de colorantes, en su mayoría minerales.

A través del tiempo, el hombre aprendió a usar los colorantes naturales para lograr describir de manera concreta el razonamiento, y la técnica para dar viveza de color a las actividades que desempeñaba y utilizaba. Es por esta razón que el uso del color ha jugado un rol prominente en tres de las actividades más importantes para el hombre: la comida, la medicina y el aspecto físico<sup>1</sup>.

En nuestro país, en el México prehispánico el uso de los colorantes naturales estuvo relacionado en los aspectos culturales, míticos y socioeconómicos. Diversas comunidades indígenas conservan, hasta nuestros días, las técnicas originales de cultivo de las materias primas y la utilización de las mismas para obtener los colorantes.

México es un pueblo de color, lo cual se advierte en diversidad de plantas, de aves de plumaje bellissimo, y en sus insectos. Como un ejemplo de estos últimos se encuentra la grana de la cochinilla del nopal, de la cual se obtiene el ácido carmínico, principal componente que tiene la propiedad de formar quelatos con metales para la fabricación de carmines de excitantes matices del rojo. Este color forma parte de nuestra bandera nacional, y por muchos siglos fue

el tinte rojo de mayor demanda, llegando a ser considerada como símbolo de poder y riqueza.

Actualmente el mercado internacional del carmín de la cochinilla es inestable, debido a que su precio es variable e impide a los industriales adquirirlo no sin aumentar sus costos de producción. A pesar de esto su importación se ha incrementado, ya que organismos como la Comunidad Económica Europea han restringido el uso de muchos colorantes sintéticos en la elaboración de alimentos y bebidas, por sus efectos perjudiciales para la salud humana. De esta manera, el carmín de cochinilla podría tener asegurado su mercado a largo plazo, ya que su uso principal es en toda la industria alimenticia. De lo anterior deriva la importancia de establecer un método de obtención de lacas carmín, como una aplicación concreta del ácido carmínico con uso comercial.

## **1. OBJETIVOS**

### **Objetivo de la presente tesis**

Desarrollar un método experimental para obtener una laca carmín de calcio y aluminio, a partir de la grana de la cochinilla producida en México y establecer si cumple con las normas de control de calidad para su uso comercial.

## 2. ANTECEDENTES DE COLORANTES ANIMALES

### 2.1 Mariscos

Distintas especies de caracoles secretan un fluido que tienen el efecto de teñir las telas. El color se presentaba de acuerdo a la especie y al proceso empleado para aislarlo.

Existen diversos caracoles marinos de los cuales se extrajeron los colores púrpura:

- *Púrpura (Thais) lapillus*: caracol colectado en las costas de Gran Bretaña.
- *Murex brandaris* y *Murex trunculus*: esta es una de las especies más importantes, se encuentra principalmente en el Mediterráneo.
- *Púrpura Patula*: es un marisco que habita en las costas de México y Centro América.
- *Púrpura (Thais) hacmentrowa*: se encuentra en las costas Atlánticas.
- *Thais Kiosquiformis*: habita al Noroeste de Sudamérica; este caracol tiene la cualidad de secretar un fluido libre por lo que no es necesario sacrificar el marisco para aislar el colorante.

En Europa y Asia se aisló un colorante púrpura, de diversos caracoles marinos. Este colorante se empleaba principalmente para teñir telas, en la producción de libros sagrados y códices. Con la expansión del Islam, particularmente con las invasiones Turcas, el colorante sufrió un decaimiento grande, hasta un punto tal que llegó a ser virtualmente desconocido hasta el descubrimiento de América.

En América, entre Michoacán (México) y el Golfo de Guayaquil (Ecuador), Mixtecos y Zapotecos utilizaban este colorante en artículos religiosos y en detalles de ropa de personas importantes. En la manufactura de estas prendas,

las fibras de algodón se teñían cerca de la costa para luego ser vendidas en las Ciudades. En la segunda mitad del siglo XIX el teñido de telas se utilizó raramente, llegándose a encontrar solamente en América del Sur<sup>2</sup>.

## **2.2 Insectos**

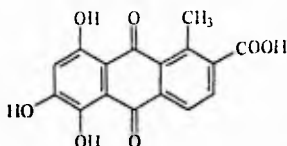
Los insectos han sido utilizados por el hombre en su búsqueda por teñir a través de varios milenios. Estos organismos han sido importantes como una base de alimentos, medicinas, ceras, resinas y como un artículo de lujo como las telas de seda. La explotación del colorante aislado de los insectos (los miembros de la familia *Coccoidea*) pertenecen a América, principalmente en las tierras altas, y a Sudamérica; en Europa en las costas del Mediterráneo y en Asia al oeste de China.

Los principales colorantes de insectos empleados como aditivos alimenticios, se obtienen de los siguientes insectos<sup>2</sup>:

### **2.2.1 *Kermes ilicis* o *Kermes***

El *kermes* ha sido la fuente más importante de los colorantes de Europa y Asia. El insecto se desarrolla sobre especies de cedros (*quercus Coccifera*); su nombre proviene del sánscrito "*kirmī*" que significa grana y "*crimson*" que significa escarlata. Este colorante rojo-naranja fue ampliamente utilizado en los siglos XII a XVII; con la introducción de la cochinilla americana a Europa, el *kermes* fue reemplazado. El colorante se aislaba al tratar la grana con una solución de ácido acético. De la solución obtenida, se obtuvo el colorante antraquinónico llamado ácido kermésico<sup>5</sup> (Esquema 1).

ESQUEMA 1.



Acido Kermésico.

### 2.2.2. Margarodes (*Coccus Porphirophord*) polonicus

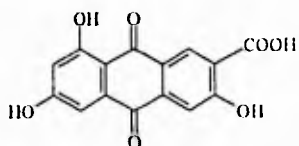
Llamada también "cochinilla polaca", esta habita en la raíz de la planta Knarvel (*Scleranthus perennis*), la cual crece en Europa central y oriental. El colorante era extraído de los insectos de la misma manera que el kermes, por inmersión en una solución de ácido acético o por la exposición de vapor de ácido acético. El insecto contiene pequeñas cantidades del ácido kermésico además del ácido carmínico<sup>35</sup>.

### 2.2.3 *Laccifera Lacca*

Las distintas especies de insecto Lac (*Lakslandia*) se encuentran ampliamente distribuidos en el sur y sudeste de Asia. El insecto se encontró en forma salvaje (*L. commuois*), posteriormente fue domesticado y en ocasiones en asociación con un gran número de árboles hospederos. La hembra de este insecto secreta una sustancia resinosa de la cual se prepara el barniz y el colorante lac.

Se han obtenido diferentes compuestos coloridos como el Lac, relacionados estructuralmente con la antraquinona. Los insectos de los cuales se han aislado estos colorantes se desarrollaron en diferentes árboles como: *Schleichera oleosa*, *Zizyphus Mauritania* y *Butea monosperma*, los cuales crecen en la India y Malasia. El insecto es conocido como fuente de lacas, y de él se ha aislado el ácido Lacaico D<sup>2</sup> (Esquema 2).

#### ESQUEMA 2.

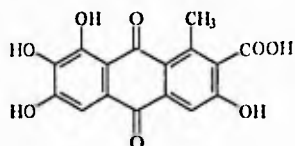


Ácido Lacaico D

#### 2.2.4. *Ceroplastes albolmeatus*

Del insecto que habita en el arbusto (*Senecia praecox*), el cual se encuentra en Europa, se ha extraído el ácido ceroalbolínico el cual es un isómero del ácido Kermésico (Esquema 3).

#### ESQUEMA 3.



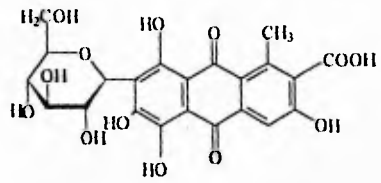
Ácido Ceroalbolínico.

#### 2.2.5 *Dactyloplus Coccus*

De insecto conocido como "cochinilla americana" o "grana", se obtiene principalmente el ácido carmínico (Esquema 4).

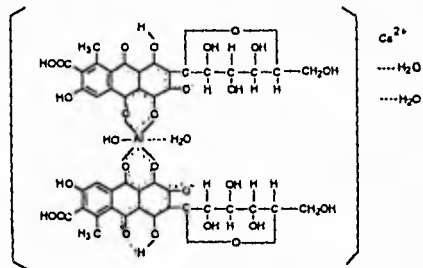
Debido a la propiedad del ácido carmínico para formar quelatos con metales, este es utilizado en la fabricación de la laca carmín (Esquema 5). La laca carmín está disponible como un polvo rojo oscuro y los principales productores son: Perú, Estados Unidos, Alemania y Francia.

ESQUEMA 4.



ESTRUCTURA DEL ÁCIDO CARMÍNICO.

ESQUEMA 5.



ESTRUCTURA DEL CARMÍN



### **3. HISTORIA DEL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA DE LA COCHINILLA EN MÉXICO.**

#### **3.1. Época prehispánica**

No se sabe con exactitud la antigüedad del cultivo de la grana cochinilla en nuestro país. Existen datos bibliográficos que indican que el cultivo de la grana en América se ha practicado desde América del Norte (México) hasta América del Sur (Perú). Se supone que el cultivo de la grana cochinilla se remonta al periodo Tolteca, alrededor del siglo X de nuestra era, variando el sitio geográfico entre Puebla, Guerrero y Oaxaca. Se le conocía a la grana cochinilla con el nombre de nochextli que significa "sangre"<sup>2</sup>.

La grana cochinilla recibió varios nombres entre las distintas culturas mexicas: induco-mixtecos; bi-aaob-yaa-zapotecos y nochextli que deriva del nombre nahuatl nochtlí y eztlí, que significaba sangre del fruto del nopal<sup>3</sup>. La cochinilla era cultivada en varias regiones, y tenemos conocimiento de este hecho por que fue un artículo de tributo pagado a la Triple Alianza. Así, algunas provincias de la mixteca alta encabezados por Coixtlahuaca y Tlaxiaco daban respectivamente 40 talegas, lo cual equivalía a 20 mantas de tributo, y ante la magnitud de esta proporción, se puede suponer la existencia de un gran mercado interno en la región de Oaxaca<sup>4</sup>.

Algunos Historiadores señalan a Nochixtlán, del estado de Oaxaca, como una localidad fuertemente productora de la grana cochinilla. Sin embargo otros investigadores suponen que solo fue un centro de acopio, ya que fue y sigue siendo un gran centro comercial de la región. La grana de esa época tenía un buen sitio en su demanda comercial, debido esto, en gran parte, a la gran variedad de usos.

Las culturas Tolteca y Teotihuacana conocían a la cochinilla y la usaban para colorear textiles, esculturas, murales, códices, así como pago de tributo<sup>4</sup>.

### 3.2. Época colonial

En esta época el cultivo de la grana cochinilla estaba completamente en manos de la población nativa, su cultivo se realizaba en Guerrero, Tlaxcala y Oaxaca, pero la creación de empleos y su comercialización abarcó una área muy grande. La unidad de producción era la huerta más que la hacienda y los productores individuales, particularmente los caciques, obtenían grandes ganancias por la venta de la grana <sup>1</sup>.

Los españoles, al conocer la grana cochinilla, apreciaron mucho el colorante por su poder de tinción y por su abundancia. El primer envío se realizó en 1526, y en adelante la demanda por el pigmento en Europa fue en continuo aumento, a tal grado que la cochinilla, después del oro y la plata, fue la principal exportación de nuestro país. Se hablaba de la grana como una semilla, como si fuera un fruto (un producto vegetal), sin saber que el colorante era extraído de un pequeño insecto que se nutría de la savia nopalera. El verdadero origen animal del colorante permaneció en secreto durante mucho tiempo, por lo que esta situación favoreció a España desde el punto de vista comercial, ya que era el único proveedor en Europa del colorante. Los españoles conocían el secreto de procesamiento y cultivo de la cochinilla, gracias al conocimiento que los indígenas mexicanos les transmitieron a su llegada a nuestro Continente. El pigmento de la cochinilla reemplazó al Kermes, principal colorante rojo-naranja usado en Europa, ya que el pigmento de la grana mostraba rendimientos y poder de tinción superiores al Kermes <sup>2</sup>.

Al descubrir el maravilloso cultivo de la grana, algunos conquistadores como Gonzalo Gómez de Cervantes, quien escribió su obra "Vida Económica y Social de la Nueva España" y José Antonio de Alzate y Ramírez, describieron detalladamente el proceso del cultivo de la grana, lo que les permitió conocer a

fondo y analizar el aprovechamiento específico de los usos múltiples de éste recurso natural<sup>2</sup>.

Su cultivo requería un gran trabajo manual, pero se justificaba, debido a los bellísimos tonos de rojo que satisfacían el pensamiento mágico-religioso de ésta época, pues lo asociaban a la vida, al sol, al agua, al viento y al fuego, ya que dichos símbolos se consideraban como una muestra de respeto hacia sus dioses<sup>1</sup>.

En 1561 se calculaba que los gobernadores indios de Tlaxcala hacían una venta semanal de 15 a 16 arrobas (175 kgs.) con un valor de 900 pesos oro<sup>1</sup>.

El fuerte incremento en la demanda de la grana cochinilla, se tradujo en una era de prosperidad para los indígenas. Sin embargo un desenfrenado afán de lucro de los intermediarios dio como resultado una inicua explotación de los indígenas, así como una serie de adulteraciones de la grana, primero en los mercados locales y con el tiempo también en los puertos de importación. La grana silvestre se mezclaba con ceniza, harina y otras sustancias<sup>2</sup>.

En 1572 el Virrey designó un magistrado de la grana cochinilla, por la importancia del producto y su comercialización. Tres años después calificó ante la Corona su cultivo como la actividad más importante de la Nueva España. El auge creciente de la grana cochinilla, llevó al virrey a establecer una Reglamentación comercial para evitar fraudes o alteraciones en el control de calidad<sup>4</sup>.

En los siglos XVII y XVIII, la exportación del tinte a Inglaterra fue realmente trascendente, ya que la mayor parte de la producción fue adquirida por ese País.

Al reconocer la Corona el valor de la calidad de la grana cochinilla para ser usada en la industria textil Europea, el 26 de agosto de 1751 expidió una Cédula Real, en cuyo texto se describió sobre la forma de controlar el comercio y el aumento de sus rentas a través de la tributación de derechos. Así mismo se

dictaron ciertas disposiciones llamadas "Ordenanzas, Metodos ó Reglas" para evitar adulteraciones y fraudes en el manejo comercial de la grana <sup>4</sup>.

A pesar de que la Corona, cuyos intereses muchas veces coincidían con los de los cultivadores, hacía todo lo posible para corregir la situación, en Tlaxcala y Puebla, resultó bastante difícil. Un buen día los indios se cansaron de la situación de explotación en la que se encontraban sometidos y de común acuerdo destruyeron sus plantíos; esto sucedió en la segunda mitad del siglo XVII <sup>1</sup>.

El monopolio español quedó abolido después de la época de Independencia y fue entonces cuando algunas regiones de Centro América iniciaron el cultivo de la grana cochinilla, surgiendo como competidores de dicho mercado. La literatura histórica de ese tiempo revela que la grana cochinilla se cultivó en Perú desde antes de la llegada de los conquistadores españoles por aquellas latitudes y reporta también que Bolivia y Chile la emplearon como colorante. Sin embargo, algunos autores señalan que se trataba de grana silvestre de baja calidad <sup>4</sup>.

Con el nacimiento de los colorantes artificiales en 1850, como el "mauvé" y el rojo congo, considerados más baratos y puros, los cuales acapararon el mercado Mexico-Español, lo cual dió origen al desplazamiento de la grana cochinilla en el mercado mundial. Así fue como en 1932 llegó a España la última exportación de la grana cochinilla por parte de México <sup>12</sup>.

### 3.3. Época actual

En la actualidad la cochinilla se vuelve a cotizar a un precio bastante favorable en el mercado internacional, ya que se emplea principalmente como colorante en la elaboración de medicinas, alimentos y cosméticos. En México ya no existen cultivos a gran escala, sino a nivel casero, para satisfacer a unas cuantas industrias caseras.

## **4. GENERALIDADES.**

### **4.1 Color**

El color es una propiedad de la materia, directamente relacionado con el espectro de la luz. Se puede medir físicamente en términos de la energía radiante o la intensidad y por su longitud de onda.

El ojo humano puede percibir los colores que se generan en el espectro correspondiente al intervalo de longitud de onda de 380 a 770 nm. De ahí que la definición de color sea: "La parte de energía radiante que el humano percibe a través de las sensaciones visuales que se generan por la estimulación de la retina del ojo".

Universalmente el sentido de la vista es un factor muy importante en la selección de los alimentos, debido a que el color provoca que se vean apetecibles y atractivos, además de tener una gran influencia en la satisfacción del paladar humano.

### **4.2 Colorante**

Un colorante es cualquier sustancia que imparte color a otro material.

Los colorantes se clasifican en:

**Colorantes sintéticos:** Se producen mediante síntesis química y con una estructura perfectamente conocida.

**Colorantes naturales:** Se obtienen de fuentes animales, vegetales o de microorganismos (se producen mediante síntesis química, y son compuestos idénticos a los naturales):

**a) Colorantes de origen vegetal.** Se encuentran los carotenoides, las antocianinas las betainas, las clorofilas y otros como los pigmentos de gardenia y cúrcuma que pueden utilizarse en alimentos.

b) Colorantes de origen animal. Dentro de estos se encuentran el Kermes, la laca, el rojo Armenia y la grana cochinilla.

#### 4.3 Rojo cochinilla

Este colorante se obtiene de los cuerpos secos de las hembras del insecto *Dactylopius coccus*, que contiene ácido carminico como colorante principal.

#### 4.4 Composición y empleo de la cochinilla

El uso principal que se le dio al colorante de la cochinilla fue el de teñir la lana o la seda, con ayuda de mordientes, lo que daba finalmente un color escarlata brillante. Existen pocas referencias acerca del uso de la grana cochinilla en alimentos y bebidas por las poblaciones indígenas. Se menciona que se empleaba en la elaboración de tamales. Sin embargo, lo que se conoce con certeza es que los extractos de la grana cochinilla (americana), del kermes y de la cochinilla polaca, se utilizaban como medicinas para aliviar malestares de cabeza, del corazón y del estómago a mediados del siglo XIX. También se menciona su empleo en Irán para teñir alfombras<sup>5</sup>.

Para cada kilogramo de grana cochinilla se requieren aproximadamente de 80,000 a 100,000 insectos. Cada insecto o grana se constituye de:

Ácido Carmínico.....	10 %
Proteínas.....	40 %
Grasas (principalmente triglicéridos)	10 %
Ceras.....	2 %
Cenizas .....	2 %

Otras referencias indican que el color puede constituir hasta un 22 % de peso en seco del insecto<sup>5</sup>, incluyendo sustancias coloridas como xantinas fluorescentes y pequeñas cantidades de ácido kermésico<sup>36</sup>.

#### **4.5 Derivados de la cochinilla**

Existen diversas preparaciones comerciales a partir de la grana cochinilla, que se pueden dividir de manera general en :

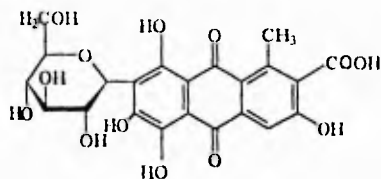
##### **4.5.1 Ácido Carmínico CAS Reg. No.(1260-179), (C.I. 75470 Natural red No. 4)**

Hasta el momento el ácido carmínico puro no ha sido un artículo económicamente importante. Las preparaciones comerciales tienen aplicación en pequeña escala; así el ácido carmínico obtenido por purificación del extracto de la grana cochinilla prácticamente se utiliza con fines histológicos.

Los procesos de extracción y purificación de este colorante pocas veces se han llevado a cabo hasta su etapa final; trabajos recientes han establecido que el colorante puede obtenerse si el insecto es tratado en soluciones acuosas con enzimas proteolíticas y en presencia de un tensoactivo adecuado. La purificación es simplificada usando cromatografía de Intercambio iónico; sin embargo por la cromatografía en capa fina (CCF) y con la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) se puede obtener el colorante con una pureza muy aceptable. La primera estructura del colorante fue propuesta por Dimroth, y estudios posteriores permitieron establecer la estructura del ácido carmínico (Esquema 6) la cual es la aceptada en la actualidad <sup>5</sup>.

Las soluciones del ácido carmínico presentan una ligera coloración roja a pH 7 (donde el anillo de la quinona tiene más foto estabilidad); en la región de pH 4 muestra un color naranja pálido. En soluciones alcalinas presenta una coloración escarlata.

**ESQUEMA 6.**  
**ESTRUCTURA DEL ÁCIDO CARMÍNICO**



<b>Nomenclatura:</b>	Ácido 7-D-Glucopiranosil-9, 10-dihidroxi-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-etil-9,10-dioxo-2-antracen carboxílico.
<b>Fórmula empírica</b>	$C_{22}H_{20}O_{13}$
<b>Peso molecular:</b>	492.4
<b><math>\lambda</math> max. según el disolvente:</b>	490 nm -540 nm
<b>Solubilidad:</b>	Soluble en agua, alcohol, ácido sulfúrico ligeramente soluble en éter, acetona, tetrahidrofurano (THF) prácticamente insoluble en éter de petróleo, benceno y clorofomo.

El ácido carmínico, forma agujas rojo-oscuro que se oscurecen a 130 °C, y se carbonizan a 250 °C<sup>40</sup>.



#### 4.5.2 Extracto de la cochinilla, (C.I. Natural Red 4, 75470)

Los métodos empleados para la extracción (descritos en la literatura), tanto para el ácido carminico como para el "extracto de cochinilla" establecen que estos se llevan a cabo en medio acuoso. Otras referencias indican que se realizan con soluciones alcohólicas en medio alcalino (con NaOH o NH<sub>4</sub>OH) o bien utilizando extracciones alcohólicas en medio ácido (empleando ácidos orgánicos)<sup>36</sup>.

El "extracto de cochinilla" se presenta en el mercado como una solución concentrada, acuosa-alcoholica, obtenida de la grana cochinilla. El concentrado contiene aproximadamente el 6% de sólidos totales y frecuentemente contiene benzoato de sodio como conservador. El extracto varía su coloración en función del pH, es insoluble en glicerina y propilenglicol, puede ser dispersado en agua. Presenta buena estabilidad a la luz y a la oxidación, pero no al pH y al ataque microbiológico<sup>6</sup>. Su fuerza tintorera es moderada, y su uso está dentro del intervalo de 25 a 100 ppm.

#### ESPECIFICACIONES PARA ESTE EXTRACTO SEGÚN LA S.S.A. (México)<sup>37</sup>.

pH (a 25 °C).....	5.0 - 5.5.
Alcohol metílico.....	150.0 ppm.
Plomo (Pb).....	10.0 ppm.
Arsénico (As).....	1.0 ppm.
Ácido carminico.....	1.8 ppm.
Sólidos totales.....	5.7 5 a 6.3 %.
Microorganismos viables de <i>Salmonella sp.</i>	Ninguno.

#### 4.5.3. Carmin, CAS Reg. No. (1390-65-4), C.I. No. 75470 (Laca)

Una laca es un pigmento formado por precipitación y absorción de un colorante sobre una base insoluble o sustrato inerte. Los pigmentos son materiales insolubles, los cuales colorean por dispersión. La FDA de Estados Unidos define como "laca" a las sales de aluminio de los colorantes solubles en agua, extendidos sobre un sustrato de alúmina. Se permiten también las lacas de sales de calcio de los colorantes hidrosolubles.<sup>29</sup>

Las lacas se usan en alimentos, medicinas, cosméticos y materiales de empaque de alimentos. En particular las lacas se pueden aplicar en harinas, azúcares, en grasas vegetales, productos de goma, productos de leche, etc.

Se denomina carmin a la laca del ácido carmínico con aluminio-calcio. La laca contiene de un 40 % a un 50 % de ácido carmínico y el producto se obtiene por la formación de un quelato entre el ácido carmínico y el aluminio<sup>6</sup>.

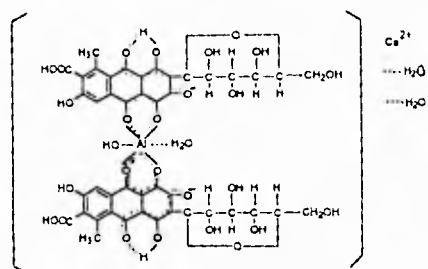
El carmin es un color natural, que paulatinamente perdió popularidad al aparecer en el mercado los colorantes sintéticos; sin embargo ahora se considera como el único sustituto natural del rojo No. 3 por la FDA (Food and Drug Administration), ya que en la actualidad se ha cuestionado el uso del colorante rojo No. 3 por sus reacciones toxicológicas<sup>29</sup>.

En el presente siglo han sido publicadas muchas maneras para preparar los carmines, pero los detalles han sido guardados celosamente por los fabricantes. El proceso implica la obtención del máximo color y las mejores propiedades de pigmentación, al mínimo costo.

Se requieren de 4-5 kg. de cochinilla fresca para obtener 1 kg. de carmin comercial. A nivel laboratorio, al ajustar la proporción de ácido carmínico/aluminio, se producen colores solubles en un intervalo que va desde "fresa" pálido hasta casi negro, cubriendo en su totalidad el espectro de los rojos.

Las propiedades de pigmentación de todos los carmines se debe a la presencia del quelato ácido carmínico/metal. La primera estructura de un quelato completamente insoluble de ácido carmínico-Ca-Al fue propuesta por Harms en 1957. En 1971 Meloan propuso una versión modificada de este complejo, donde establece que se forma una quelatación de dos moléculas de ácido carmínico por una de aluminio<sup>6</sup> (Esquema 7). Estudios posteriores confirmaron o rebatieron la estructura del quelato. Mientras tanto los estudios preliminares han demostrado que los carmines solubles contienen cantidades variables de ácido carmínico libre y contienen además; proteínas derivadas del insecto durante la extracción del pigmento, las cuales pueden atribuirse a que durante el proceso hay una combinación entre la hidroxiantraquinona y componentes de alto peso molecular que no son fácilmente dialisables.

**ESQUEMA 7.**  
**ESTRUCTURA QUÍMICA PROBABLE DEL CARMÍN**



**PROPIEDADES DEL CARMÍN**

Fórmula Empírica:	$C_{44}H_{74}O_{26}AlCa \cdot H_2O$
Peso molecular:	1118.783
Laca Ca-Al:	CAS Reg. No. 1328-60-5.
Solubilidad:	en DMSO 1% a 25°C. en Alkali : soluble. en Dietil-eter: insoluble.
$\lambda$ max. en DMSO:	565-570 nm, 525-532 nm.
Humedad (Karl-Fisher):	15%.
Sulfato como $CaSO_4/Al_2O_3$ :	10-17%.

Una serie de investigaciones que se han efectuado sobre el análisis de algunos carmines comerciales tomados al azar, demostraron la presencia de aminoácidos, encontrándose en mayor cantidad el ácido aspártico, el ácido glutámico, la glicina y la lisina <sup>5</sup>.

Se ha mencionado al carmín como lacas de Ca-Al; sin embargo se hacen quelatos con otros metales, logrando así una gran diversidad de colores <sup>8</sup> (Tabla No. 1):

**TABLA No. 1**  
**COLORES DEL CARMÍN CON OTROS METALES**

<b>Metal</b>	<b>Color Observado</b>
Hg, Al y Sn	Escarlata
Zn y Al	Carmesí
Ba	Violeta opaco
Cr y Fe	Púrpura
Cu	Vino
Pb	Café rojizo
Mg	Rojo
U	Verde

El carmín esta en la lista permanente de los colorantes recomendados para su uso en la industria alimenticia en los Estados Unidos y es, junto con el extracto de cochinilla un colorante natural universalmente aceptado para esta industria <sup>18</sup>.

**ESPECIFICACIONES PARA EL CARMÍN SEGÚN LA S.S.A. (México)<sup>17</sup>.**

Material volátil, 135°C por 3 Hrs.....	20.0%
Cenizas.....	2.0%
Plomo (Pb).....	10 ppm.
Arsénico (As).....	1 ppm.
Ácido carmínico.....	50.0%
Microorganismos viables de <i>Salmonella sp.</i> .....	Ninguno.

Comercialmente el carmín está disponible como un polvo rojo oscuro. Los estatus legales correspondientes en la tabla No. 2, otras variaciones comerciales se dan en la tabla No. 3.

**TABLA No.2**  
**PRODUCTOS DERIVADOS DE LA COCHINILLA, EXENTOS DE**  
**CERTIFICACIÓN POR LA F.D.A.**

Usos: C= Cosméticos      A= Alimentos      M= Medicamentos

COLORANTE	No. CFR	USOS	RESTRICCIÓN
Cochineal (1260-17-9)		A	Ninguna
Extracto de cochinilla (carmin) (1390-65-4)	73.100	A	Ninguna
Extracto de cochinilla (carmin)	73.110	M	Ninguna
Carmin	73.2087	C	Ninguna

CFR = Código Federal de Registros.

**TABLA No. 3**

**ALGUNAS PRESENTACIONES COMERCIALES DE LA COCHINILLA.**

NOMBRE DEL PRODUCTO	COLOR	DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS	% DE AC. CARMÍNICO	ESTABILIDAD	REG Y ESTATUS	APLICACIONES TÍPICAS
Carmine No 9350	Rojo	Laca de aluminio: ácido carmínico sobre un sustrato de hidrox. de Al	No menos de 50% w/w	Indefinida en condiciones adecuadas	CFR, título 21	Cosméticos, prod. farm., confitería y yoghurts
Carmin líquido No 456	Rojo magenta	Sol. alc. de carmin en agua NaOH o amonio y glicerina. Densidad 1.06-1.10 g/ml a 60 F.; pH 12	No menos de 2.5% w/v	Un año en condiciones adecuadas de temperatura y humedad	CFR, título 21 partes 73.100 73.1100 73.2067	Bebidas y yoghurts
Carmin líquido No 360	Rosa-rojo	Sol. alc. de carmin en agua NaOH o amonio y glicerina. Den. 1.08-1.10 g/ml a 60 F.; pH 12	No menos de 3.3 % w/v	Un año en condiciones adecuadas de temperatura y humedad	CFR, título 21 partes 73.100 73.1100 73.2067	Designado a sist. acuosos ácidos. Es estable en bebidas.
Carmin AS (ÁCIDO ESTABLE)	Rojo brillante en agua	Liq. ligeramente viscoso, sol. en agua y en alcohol a pH 3.5 de sol. trans. y brillantes	No menos de 2.5 % w/v	Estable en ambiente seco y protegido de la luz.	CFR, título 21 sección 706 (C) exento de certificación E.120	Alimentos y bebidas alcohólicas, acuosas y jarabes
Carmin; EXTRACTO DE COCHINILLA	Rojo brillante	PoVo. fino con fuerte olor a amonio; altamente sol. en agua, pres. prop. debilmente ácidas	No menos de 50% w/w	Estable en áreas frescas y protegido de la luz	CFR, título 21 sección 706(C) exento de certificación	Productos alcohólicos y acuosos. Aderezos.

#### **4.6. Estudio de mercado**

##### **4.6.1 Principales productores de la grana**

En los años setenta la producción mundial de la grana cochinilla fue de 120 a 175 toneladas por año. Los principales países productores fueron los siguientes:

**Perú:** Este país exportó el 85 % de la producción mundial, lo cual representó ingresos por más de 3 millones de dólares. En Perú se conoce a la grana como "piricayes". La grana cochinilla peruana proviene en un 85 % del departamento de Ayacucho, cuya zona productora ocupa aproximadamente 38,570 Has; el 15 % restante proviene del departamento de Apurímac. En esta última región la grana había sido desarrollada en forma silvestre, en los últimos años ya se consideró como un cultivo domesticado. Perú es el principal abastecedor de Estados Unidos también exporta a Francia e Inglaterra.

**España:** La producción se concentra en la isla Lanzarote del Archipiélago de las islas Canarias. El cultivo tecnificado de este país aporta el 5 % al mercado mundial. Esta cochinilla es de alta calidad, pero su cosecha es irregular. La información más aceptable menciona que la región aporta de 10 a 15 Ton/año<sup>14</sup>.

**Argelia y Java:** Estos países producen grana en escala mucho menor que España y Perú.

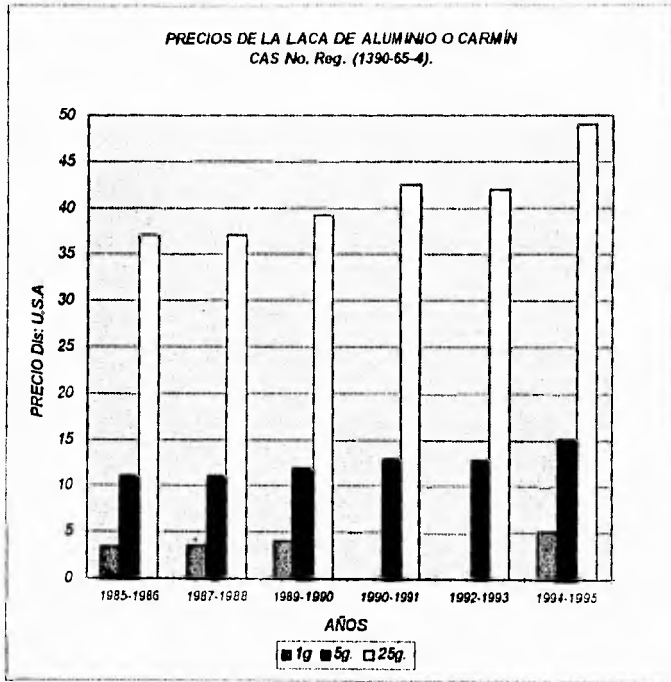
**México:** Concretamente el estado de Oaxaca, fue el principal productor durante muchos años. Las producciones más sobresalientes se registraron en el decenio 1770-1780 en que la producción anual superó al millón de libras españolas<sup>14</sup>. Actualmente casi se ha extinguido el cultivo de la grana cochinilla en nuestro país, como ya se ha mencionado por la existencia de productos químicos similares. Sin embargo, los derivados de la grana



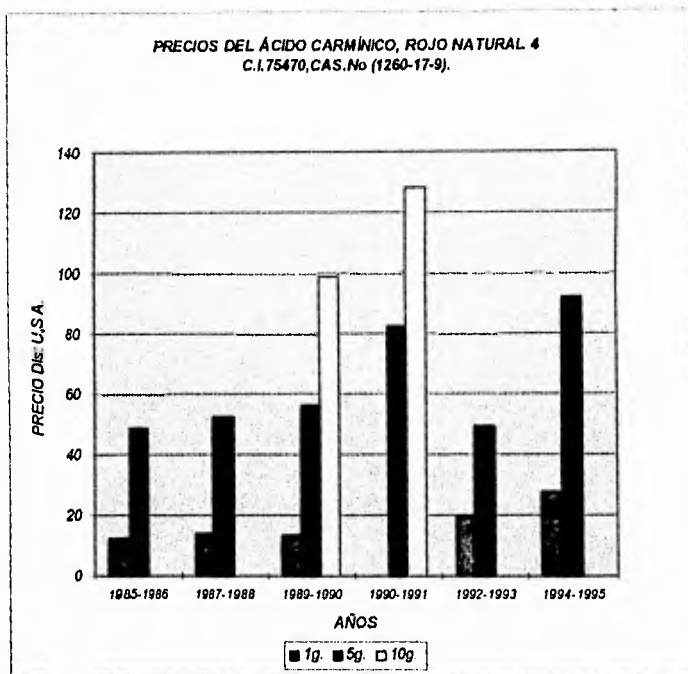
tienen tendencia a reutilizarse en otros países, por lo que el precio de los mismos ha ido en incremento. Por esta razón es que se presenta la necesidad de volver a producir cochinilla y participar así en el mercado mundial y cubrir de igual manera el mercado nacional, ya que nacional, ya que actualmente estos productos se importan.

La fuente de información sobre el estudio de mercado lo constituye el Banco Mexicano de Comercio Exterior (BANCOMEXT), perteneciente al INFOTEC. El estudio consta de importaciones, exportaciones y el perfil del mercado internacional de la grana en algunos países.

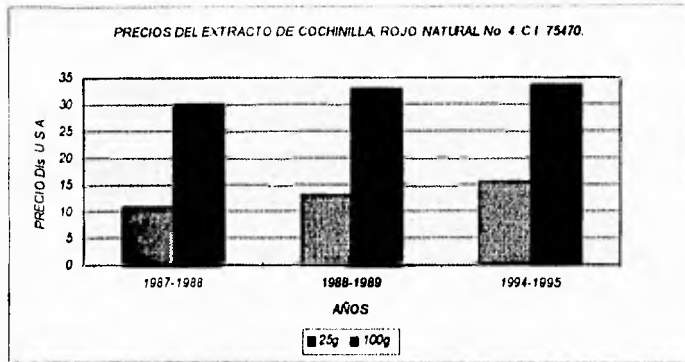
GRAFICA No. 1



GRÁFICA No 2



GRÁFICA No.3



#### 4.7.2. Importaciones y exportaciones nacionales de la grana y sus derivados

##### Importaciones:

Para su importación los derivados de la cochinilla se clasificaron dentro de materias colorantes de origen vegetal y animal, para aplicarse en: alimentos, productos medicinales, preparaciones para tocador (rojo para lápices labiales), lacas, tintas, colorantes e indicadores de análisis químico.

Subpartidas clasificadas con arancel

Laca Carmín de cochinilla.

Rojo natural 7 N

Rojo natural 4

A) Carmín (laca de cochinilla).

Fracción arancelaria: 32.030021

La clasificación donde están todas las lacas de colorantes, las importaciones del carmín (laca) se omiten dado que está en un clasificado general:

**B) Rojo natural 7N.**

**Fracción arancelaria:** 32030001.

**Preferencia:** Alemania, Estados Unidos, India y Perú.

**C) Rojo natural 4.**

**Fracción arancelaria:** 32030002

**Preferencia:** Alemania, Estados Unidos, Francia y Perú.

**Tasa externa comunitaria = 5.6 % Ad Valorem**

**(Países fuera de la C.E.E.)**

**Tratamiento específico para México dentro del sistema generalizado de preferencias:**

**Exento de impuestos.**

**Producto libre a la importación, no requiere permiso previo.**

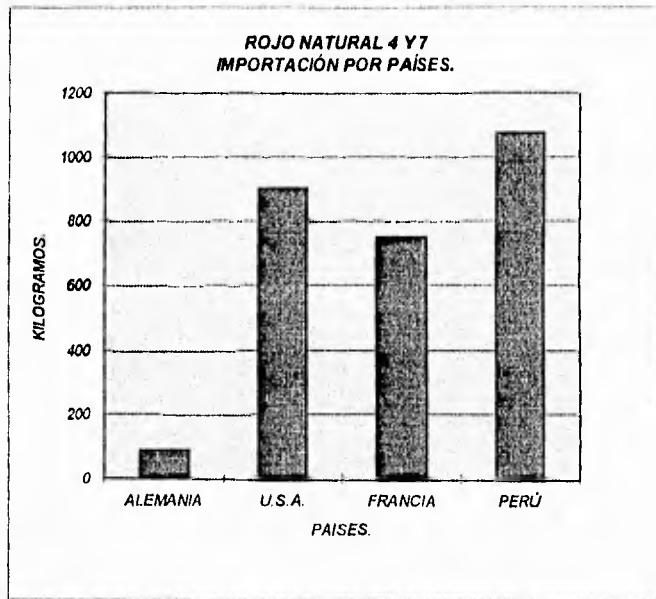
**Se requiere certificado de origen.**

**Exportaciones:**

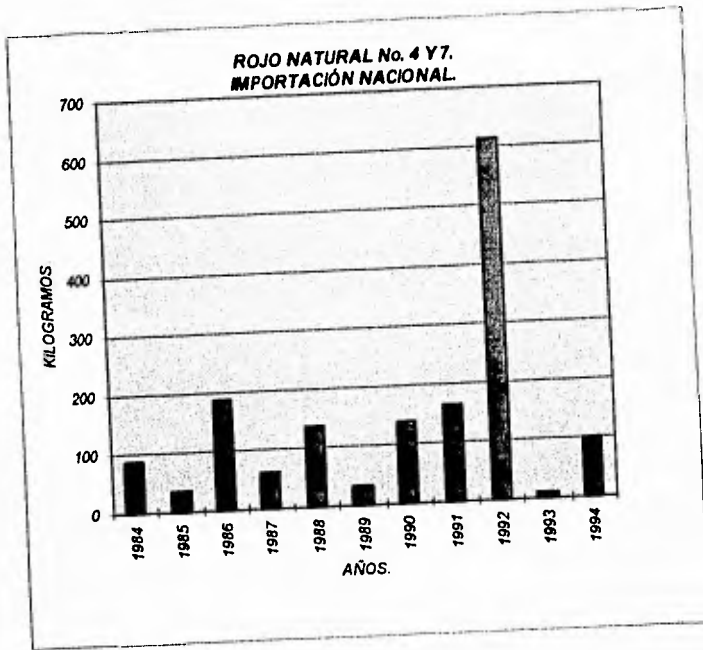
**No hay exportaciones específicas de la grana cochinilla entera ni de sus derivados.**

**En caso de que se exportara, la grana cochinilla, esto se podría hacer en forma generalizada como materias colorantes de origen animal, con la fracción arancelaria 320300.**

GRÁFICA No. 4



GRÁFICA No. 5



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se empleó una grana cochinilla proporcionada por Artesanías e Industrias Populares de Oaxaca (ARIPO) clasificada como GCE (Grana plateada, desarrollada sobre nopal de castilla, colectada después de ovipositar y secada a la sombra)<sup>18</sup>.

Para llevar a cabo la formación de la taca carmín, fue necesario establecer la pureza del ácido carmínico obtenido a partir de la cochinilla nacional.

### 5.1 Determinación de la pureza (GCE)

Por medio de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), se separaron 5 fracciones, las cuales presentaron una coloración desde naranja hasta roja, la eliminación del disolvente al alto vacío dejó como residuo un polvo muy fino. Estos sólidos puros se trataron de analizar por métodos espectroscópicos (IR y RMN-<sup>1</sup>H).

TABLA No. 4.  
RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFIA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).

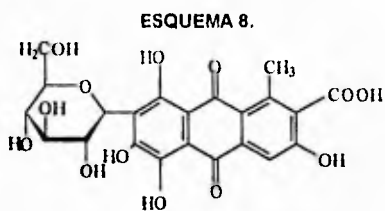
Fracción	Tiempo de retención (min)	Color de la fracción
1	2.22	naranja
2	2.81	↓
3	3.43	
4	4.59	
5	5.80	rojo

El análisis espectroscópico de RMN-<sup>1</sup>H, dio resultados confusos, debido en gran parte a la insolubilidad de las muestras en los disolventes orgánicos (CH<sub>3</sub>OH, DMSO), Espectros No. 2, 4, 6, 8.



En base al análisis por espectroscopía de I.R, se confirmó la presencia del ácido carminico, ya que los espectros obtenidos al analizar el ácido carminico aislado de la cochinilla del Perú (Espectro No.1), así como el ácido carminico estándar (Marca sigma grado analítico) (Espectro No. 3), fueron idénticos al obtenido al analizar el ácido carminico aislado de la grana cochinilla nacional (GCE). Las principales señales que se observan en dichos espectros son las siguientes:

Datos Espectroscópicos:



**Ácido Carminico.**

IR( $\text{cm}^{-1}$ , KBr, referencia aire)

3500 - 3000.....	(O-H)
2820.....	(=C-H) (C-H, $\text{sp}_2$ )
1700.....	(ácido conjugado)
1620.....	(cetona conjugada)
1500 - 1600.....	(C=C, Aromático).
1440.....	( $\text{CH}_2\text{-CO}$ y múltiples dobles ligaduras)
1380.....	(C-H ( $\text{sp}_3$ )).
1350 - 1260.....	(Alcohol primario insaturado)
1100 - 1200.....	(O-H)

Así mismo se comprobó la presencia del ácido carminico en la cochinilla en base a los resultados del análisis por cromatografía de líquidos de Alta

**Resolución (HPLC).** Se observó que el ácido carminico de la cochinilla de Perú presentó un tiempo de retención de 5.73 minutos, la del ácido carminico estándar (Marca Sigma, grado Analítico) fue de 5.41 minutos y la del ácido carminico GCE fue de 5.8 minutos (bajo las mismas condiciones).

#### **5.2 Evaluación de las lacas Carmin comerciales**

Se llevó a cabo la evaluación de dos tipos de lacas Carmin comerciales (una de Perú y otra de Estados Unidos). A las muestras comerciales se les determinó la Humedad (Karl-Fischer) y a través de un análisis microbiológico se les determinaron microorganismos de *Salmonella sp.* Así mismo se realizó la determinación del porcentaje de ácido carminico por U.V.-Vis. Los resultados se muestran en la tabla No. 4.

La determinación de aluminio y calcio se trató de llevar a cabo por Absorción Atómica. Sin embargo con el calcio no hubo lecturas, ya que había interferencias que no se pudieron eliminar.

En base a los resultados obtenidos, se decidió desarrollar un método de análisis que no diera resultados ambiguos. Se encontró un método colorimétrico<sup>21</sup>, el cual utiliza Aluminón para la determinación de aluminio y Oxina para la determinación de calcio, el cual no interfiere con compuestos que tienen aluminio. Los resultados se muestran en la tabla No. 4. Los complejos formados en cada una de las determinaciones se muestran en los Esquemas 9 y 10.

**ESQUEMA 9.**

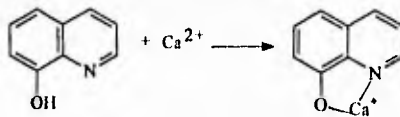
Determinación de aluminio



**ALUMINÓN**

**ESQUEMA 10.**

Determinación de calcio.



**OXINA**

**OXINATO DE CALCIO**

**TABLA No. 5.**

**RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LAS DOS LACAS CARMÍN**

Parámetros	Estados Unidos	Perú
Humedad Karl-Fischer	12.3 %	11 %
Microorganismos <i>salmonella</i>	Negativo	Negativo
UV-Vis	50 %	52%
Absorción Atómica (determinación de Al)	1.2 %	1.3 %
Met. colorimétrico (determinación de Al)	1.81%	1.83%
Absorción Atómica (determinación de Ca)	-	-
Met. Colorimétrico (determinación de Ca)	3.616 %	3.836 %

Como se puede ver en la tabla No. 5, a través del método colorimétrico se pudo determinar el % de calcio y aluminio en las dos lacas. En base a los resultados obtenidos, se observa que la cantidad de aluminio en las dos lacas es prácticamente el mismo (1.81 % en la laca de Estados Unidos y 1.83 % en la laca de Perú), variando la cantidad de calcio ( 3.616 % en la laca de Estados Unidos y 3.836 % en la laca de Perú).

### 5.3 Formación de lacas Carmin

El problema principal en la elaboración de las lacas Carmin, radica en la poca información que existe para llevar a cabo su formación. En general, la información se encuentra descrita en patentes, las cuales guardan celosamente los detalles cruciales para lograr su formación y en general se menciona que las lacas Carmin son hechas con un sustrato de aluminio o de aluminio-calcio<sup>6</sup>.

Con el fin de determinar si la solubilidad de diversas sales de aluminio y calcio, podría ser un factor importante en la formación de la laca carmin, se utilizaron cuatro sales de aluminio y tres sales de calcio (tabla No. 6).

TABLA No. 6.

#### SOLUBILIDAD DE DIFERENTES SALES DE ALUMINIO Y CALCIO.

Sales	Solubilidad (g / 100 g de disolvente)
$Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$	36.15 g a 20 °C, 31,3 g a 0 °C y 89 g a 100 °C
$Al_2(OH)_5Cl$	Es solub. en agua formando una solución coloidal (15 % p/p).
$KAl(SO_4)_2$	7.74 g a 30 °C, 5.7 g a 0 °C y solub. infinita a 100 °C.
$Al(OH)_3$	$1.04 \times 10^{-4}$ g a 0 °C, insol. en agua caliente.
$CaCl_2$	59.5 g a 0 °C y 347 g a 260 °C.
$Ca(OH)_2$	0.188g a 0 °C y 0.777g a 100 °C.
$Ca(CH_3CO)_2$	52 g a 0 °C y 45.5 g a 80 °C.

Al observar la tabla anterior, podemos concluir que estas sales no presentan la misma solubilidad en agua, agua caliente y agua fría, por lo que se decidió probar con cada una de estas sales la formación de la laca carmin.

#### 5.3.1 Variables que se estudiaron

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas No. 7 -15.

Para cada una de las sales se hicieron las mismas determinaciones: el color, apariencia, pH, cantidad de colorante, cantidad de sustrato y si se formó precipitado al utilizar cada una de las sales indicadas.

#### 5.3.2 Cambio de pH

Se utilizaron los siguientes intervalos de pH:

- a) pH 4 - 5 con ácidos diluidos.
- b) pH 8 - 9 con bases diluidas.
- a) pH ácido (4 - 5). Influencia del tipo de ácido

En la tabla No.7 se muestran los resultados obtenidos al modificar el tipo de ácido así como de pH.

**TABLA No. 7.**  
**INFLUENCIA DEL TIPO DE ÁCIDO.**

SAL	HCl (1M)		Ac. acético		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%)	
	pH= 4	pH= 5	pH= 4	pH= 5	pH= 4	pH= 5
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	ligero sedimento	ligero sedimento	no hay pp	no hay pp	ligero sedimento	ligero sedimento
Al(OH) <sub>3</sub>	pp morado	pp morado	pp morado	pp morado	pp rosa	pp rosa
CaCl <sub>2</sub> + KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	materia sin reaccionar	materia sin reaccionar	materia sin reaccionar	materia sin reaccionar pp morado	materia sin reaccionar pp morado	materia sin reaccionar pp morado
Ca(OH) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	no reacciona	no reacciona	no reacciona	pp rosa	pp rosa	pp rosa
Ca(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	no hubo cambio	no hubo cambio	pp violeta	pp violeta	pp violeta	pp violeta

Se excluyó sulfato de aluminio octadecahidratado de esta prueba, ya que al mezclar la solución con el ácido carminico el pH era igual a 2, y el intervalo establecido fue pH 4 y pH 5.

En el caso del hidroxiclورو de aluminio con ácido acético, no se observó cambio alguno. Con la misma sal, al utilizar HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se observó un ligero sedimento. Con hidróxido de aluminio y ácido sulfúrico se observó la formación de un precipitado color rosa, con la misma sal y HCl (ó ácido acético) se observó la formación de un precipitado color morado.

Al efectuarse las pruebas con la mezcla de las sales de aluminio y calcio con el colorante, se observó en todos los casos que la solución se encontró a pH 8. Con alumbre de potasio y cloruro de calcio, se siguió la metodología de una

patente<sup>20</sup> y se observó que hubo demasiada materia prima sin reaccionar. Con el hidróxido de calcio y el hidróxido de aluminio, el ácido favorable fue el ácido sulfúrico, formándose un precipitado color rosa. Con el acetato de calcio y el hidróxido de aluminio se formó un precipitado color morado al acidularse con el ácido acético y el ácido sulfúrico.

**b) pH básico (8 - 9). Influencia del tipo de base**

En la tabla No.8 se muestran los resultados que se obtuvieron al modificar el tipo de base, así como el pH.

**TABLA No. 8.**  
**INFLUENCIA DEL TIPO DE BASE**

SAL	NaOH		NH <sub>4</sub> OH		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	pH=8	pH=9	pH=8	pH=9	pH=8	pH=9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp	el colorante se solubiliza	se formó una espuma	se formó una espuma
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp	el colorante se solubiliza	se formó una espuma	se formó una espuma
Al(OH) <sub>3</sub>	no hubo pp	no hubo pp	se formó pp violeta	se formó pp violeta	se formó una espuma	se formó una espuma
CaCl <sub>2</sub> + KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp	no hubo pp
Ca(OH) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	no hubo pp	no hubo pp	se formó gel violeta	se formó gel color violeta	no hubo pp	no hubo pp
Ca(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	no hubo pp	no hubo pp	se formó gel violeta	se formó gel color violeta	no hubo pp	no hubo pp

Al analizar los resultados anteriores, se puede observar que cuando se utilizó NaOH a pH 8 y pH 9 no hubo precipitado con ninguna sal de aluminio, ni con la mezcla de sales de aluminio y calcio.

Al utilizar NH<sub>4</sub>OH, no se formó precipitado con el sulfato de aluminio y el hidroxocloruro de aluminio a pH 8 y pH 9; con el hidróxido de aluminio se formó una gel color violeta. Con la mezcla de hidróxido de aluminio y de calcio se formó una gel color violeta; se observó el mismo fenómeno con el acetato de calcio y el hidróxido de aluminio. Con alumbre de potasio y cloruro de calcio no hubo precipitado. Al utilizar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con las sales de aluminio se observó desprendimiento de CO<sub>2</sub>; con la mezcla de las sales de aluminio y calcio no hubo precipitado.

**c) Cambio de pH, de medio ácido a medio básico**

En la tabla No. 9 se muestran los resultados que se obtuvieron al modificar el tipo de ácido, así como el pH.



**TABLA No. 9.**  
**INFLUENCIA DEL CAMBIO DE pH.**

SAL	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NH <sub>4</sub> OH			
	pH= 4	pH=8	pH= 5	pH=9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O	no hubo precipitado		no hubo precipitado	
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	ligero sedimento		no hubo precipitado	
Al(OH) <sub>3</sub>	gel color violeta		gel color violeta	
CaCl <sub>2</sub> + KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	precipitado violeta con solución colorida		precipitado violeta con solución colorida	
Ca(OH) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	precipitado violeta con solución incolora		precipitado violeta con solución incolora	
Ca(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	precipitado rosa con solución incolora		precipitado rosa con solución incolora	

En todos los casos el ácido carmínico con la sal en solución, se ajustó con ácido sulfúrico a pH 4 y después con hidróxido de amonio a pH 8 según fuera el caso. Se procedió de la misma manera para pH 5 y pH 9. Se pensó que pasando la solución de medio ácido a medio alcalino o viceversa, se podría llevar a cabo la formación de la laca carmín por acción de los cationes y aniones involucrados.

Con el sulfato de aluminio octadecahidratado se observó que no se formó ningún precipitado al cambiar de pH 4 a pH 8, por lo que podemos concluir que no es un buen reactivo para llevar a cabo la formación de lacas carmín a estos valores de pH. Lo mismo sucedió a pH 5 y pH 9.

Con el hidroxocloruro de aluminio a pH 4 y pH 8, se formó un ligero sedimento. Al llevar la solución de pH 5 a pH 9, no se observó la formación de precipitado.

Con hidróxido de aluminio al cambiar la solución de pH 4 a pH 8, se observó la formación de una gel color morado. Al cambiar el pH de la solución de pH 5 a pH 9, se observó una gel color morada, con residuos blancos. Esto podría indicar que el hidróxido de aluminio con este cambio de pH no reaccionó totalmente.

Con el alumbre de potasio y el cloruro de calcio, se siguió un procedimiento ya descrito<sup>21</sup> pero se modificó el pH de la solución de pH 4 a pH 8, y se observó la formación de un precipitado color violeta, quedando la solución incolora. Esto mismo se observó al cambiar el pH de la solución de pH 5 a pH 9.

Con el hidróxido de aluminio y el hidróxido de calcio, al cambiar el pH de la solución de pH 4 a pH 8 se observó la formación de un precipitado color violeta, quedando la solución incolora. Esto indicó que las dos sales son buenas formadoras de lacas; lo mismo sucede al cambiar el pH de la solución de pH 5 a pH 9.

Con el acetato de calcio y el hidróxido de aluminio, se observó en los dos casos un precipitado rosa, quedando la solución incolora, lo cual indica que las dos sales son formadoras de lacas.

### **5.3.3 Concentración de ácido carmínico**

Se estudió el efecto de la concentración del ácido carmínico en la formación de la laca carmín. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No. 10.

**TABLA No. 10.**  
**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN.**

SALES	CONCENTRACIÓN		
	M = 1.05X10 <sup>-4</sup>	M = 5.08 X 10 <sup>-5</sup>	M = 2.5 X 10 <sup>-5</sup>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	No hubo pp	No hubo pp	No hubo pp
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl	ligero sedimento (+)	ligero sedimento(++)	ligero sedimento (+++)
Al(OH) <sub>3</sub>	No pp.	No pp.	gel violeta.
CaCl <sub>2</sub> + KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	pp violeta (+)	pp violeta (++)	pp violeta (+++)
Ca(OH) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	pp. rosa (+)	pp rosa (++)	pp rosa(+++)
Ca(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	pp violeta (+)	pp violeta (++)	pp violeta (+++)

(+) indica la cantidad de precipitado.

Al analizar los resultados anteriores se observa que con el hidroxocloruro de aluminio, conforme se incrementa la concentración de ácido carmínico, se incrementa la cantidad de precipitado formado. Lo mismo sucedió con la mezclas de cloruro de calcio - alumbre de potasio, hidróxido de calcio - hidróxido de aluminio y acetato de calcio - hidróxido de aluminio. No se pudo estudiar el efecto que tendría el utilizar concentraciones más elevadas, por falta de tiempo.

#### 5.3.4 Concentración de las sales

##### a) Sales de aluminio

Se utilizaron concentraciones de las sales en forma aislada. Se tomó como base la siguiente relación: de 1g de grana se obtuvieron 100 mg de ácido camínico lo cual equivalía a 1 meq.

##### Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O

En este caso se utilizaron 6.84 mg, 17.1 mg y 34.2 mg de sulfato de aluminio octadecahidratado. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No.11.

**TABLA No. 11.**

**CONCENTRACIÓN DE  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .**

Cantidad de la sal (mg).	Resultados
6.84 mg	no hubo pp.
17.1 mg	no hubo pp.
34.2 mg	no hubo pp.

Al analizar los resultados de la tabla No. 11 se observó que con las cantidades utilizadas no se formó la laca carmín.

**$Al_2(OH)_5Cl$**

En este caso el hidroxloruro de aluminio fue líquido al 6 % en peso, por lo que se tomaron 5 ml, 10 ml, 15 ml y 20 ml. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No. 12.

**TABLA No. 12.**

**CONCENTRACIÓN DE  $Al_2(OH)_5Cl$ .**

Cantidad de la sal (ml)	Resultados
5 ml	no hubo pp.
10 ml	no hubo pp.
15 ml	ligero sedimento.
20 ml	no hubo pp.

Al analizar los resultados anteriores vemos que solo hubo un ligero sedimento al utilizar 15 ml del hidroxloruro de aluminio. Sin embargo, la cantidad del sedimento no aumentó al incrementar la cantidad de la sal.

**$Al(OH)_3$**

Las cantidades utilizadas fueron calculadas de la misma manera que con el sulfato de aluminio. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No.13.

**TABLA No. 13.**

**CONCENTRACIÓN DE  $Al(OH)_3$ .**

mg de aluminio	Resultados
1.95 mg	no hubo pp
3.9 mg	no hubo pp
7.8 mg	pp rosa
16 mg	pp rosa con sedimento

Al observar los resultados anteriores, podemos decir que con concentraciones bajas de la sal de aluminio no se formó precipitado. Al utilizar una concentración de 7.8 mg se formó un precipitado de color rosa. Cuando se emplearon 16 mg de la sal, se formó un precipitado de color rosa con sedimento blanco, lo que podría indicar que hubo un exceso de sal de aluminio en el extracto.

**b) Sales de aluminio y calcio**

**$CaCl_2 + KAl(SO_4)_2$**

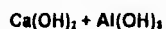
Al utilizar el cloruro de calcio y el alumbre de potasio, se siguió el procedimiento ya descrito<sup>20</sup>. Los resultados se muestran en la tabla No. 14.

**TABLA No. 14.**

**CONCENTRACIÓN DE  $CaCl_2$  Y  $KAl(SO_4)_2$ .**

g de $CaCl_2$	g de $KAl(SO_4)_2$	Resultados
9.4 g	1.25 g	pp morado.
4.7 g	0.625 g	pp morado.
2.35 g	0.33 g	pp morado.
1.17 g	0.165 g	pp morado.

Al analizar los resultados de la tabla No. 14, se puede observar que se formó un precipitado color morado en todos los casos, sin embargo hubo materia sin reaccionar. En base a los resultados obtenidos en las pruebas efectuadas con sales de aluminio podemos decir que para obtener mejores resultados las cantidades que se deben utilizar para la formación de la laca deben ser pequeñas, debido a que se empleó poco ácido carmínico.

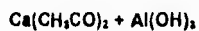


A continuación se muestran los resultados obtenidos al utilizar estas dos sales. (tabla No.15).

**TABLA No. 15.**  
**CONCENTRACIÓN DE  $\text{Ca(OH)}_2$  Y  $\text{Al(OH)}_3$ .**

$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	Resultados
1.87 mg	1.95 mg	pp rosa
3.7 mg	3.9 mg	pp morado
7.4 mg	7.8 mg	pp morado
15.5 mg	16 mg	pp morado

Al observar los resultados anteriores se ve que al utilizar cantidades bajas de las sales de aluminio y calcio, se forma un precipitado color rosa. Al incrementar las cantidades de las sales de aluminio y calcio, el precipitado formado cambia a un color morado.



A continuación se dan los resultados obtenidos al utilizar estas dos sales:

TABLA No. 16.

CONCENTRACIÓN DE  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO})_2$  Y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Resultados
1.8 mg	1.3 mg	pp morado.
3.6 mg	2.5 mg	pp morado.
6.2 mg	5.2 mg	pp morado.
1.8 mg	7.8 mg	pp rosa.
3.6 mg	7.8 mg	pp rojo.

Al analizar los resultados anteriores podemos observar que al incrementar las cantidades de hidróxido de aluminio y de acetato de calcio, llega un momento en el que se forma un precipitado rojo al utilizar 3.6 mg de acetato de calcio y 7.8 mg de hidróxido de aluminio.

En base a los resultados obtenidos en todas las pruebas efectuadas: cambio del pH, cantidad del ácido carmínico y cantidad de las sales de aluminio y calcio, se diseñaron diversos experimentos utilizando estas condiciones (ver tabla No.17). Se mantuvieron fijas 3 cantidades de acetato de calcio (1.8 mg, 3.6 mg y 6.2 mg), a ellas se les fue agregando las cantidades indicadas en la tabla No.17 de hidróxido de aluminio al pH original de la muestra. Se modificó el pH de medio básico a medio ácido, con el fin de comprobar si con el cambio de pH a estas condiciones, se formaba la taca carmín. Una vez que se observó el resultado, a cada una de las muestras se les agregó la siguiente cantidad indicada de acetato de calcio.

Al llevar a cabo las condiciones del experimento No. 6, donde se observó que con el ajuste de pH de medio básico a medio ácido se formó un precipitado color rojo, y que al ir incrementando la cantidad de hidróxido de aluminio, el color se fue haciendo más intenso, hasta llegar ha utilizar una cantidad de 7.8 mg de

hidróxido de aluminio, presentándose aquí con un color rojo. Esto se debe a que las cantidades de hidróxido de aluminio y de acetato de calcio, fueron las adecuadas para "atrapar" el colorante y formar finalmente la laca carmin.

TABLA No. 17.  
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y pH CON GRANA DESENGRASADA.

PASOS	Al(OH) <sub>3</sub>	Ac de Ca	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	CALOR	REPOSO	RESULTADOS
1	1.3 mg	--	--	--	+	5 días	pp color morado
	2.6 mg	--	--	--	+	5 días	pp color morado
	6.2 mg	--	--	--	+	5 días	pp color morado
	7.8 mg	--	--	--	+	5 días	pp color morado
2	1.3 mg	1.8 mg	pH 8	--	+	5 días	pp color morado
	2.6 mg	1.8 mg	pH 8	--	+	5 días	pp color morado
	6.2 mg	1.8 mg	pH 8	--	+	5 días	pp color morado
	7.8 mg	1.8 mg	pH 8	--	+	5 días	pp color morado
3	1.3 mg	1.8 mg	pH 8	pH 4	+	**	pp color morado
	2.6 mg	1.8 mg	pH 8	pH 4	+	**	pp color morado
	6.2 mg	1.8 mg	pH 8	pH 4	+	**	pp color morado
	7.8 mg	1.8 mg	pH 8	pH 4	+	**	pp color morado
4	1.3 mg	3.6 mg	--	--	+	**	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	--	--	+	**	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	--	--	+	**	pp color morado
	7.8 mg	3.6 mg	--	--	+	**	pp color morado
5	1.3 mg	3.6 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	7.8 mg	3.6 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
6	1.3 mg	3.6 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color rojo claro
	6.2 mg	3.6 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color rojo
	7.8 mg	3.6 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color rojo carmin
7	1.3 mg	6.2 mg	--	--	+	**	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	--	--	+	**	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	--	--	+	**	pp color morado
	7.8 mg	6.2 mg	--	--	+	**	pp color morado
8	1.3 mg	6.2 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
	7.8 mg	6.2 mg	pH 6	--	+	**	pp color morado
9	1.3 mg	6.2 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color morado
	7.8 mg	6.2 mg	pH 6	pH 4	+	**	pp color morado



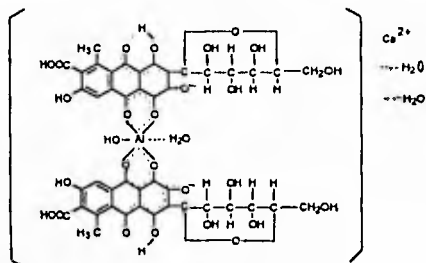
Al analizar los resultados de las pruebas anteriores (influencia del tipo de ácido, influencia del tipo de base, influencia del cambio de pH, concentración de ácido carmínico y concentración de las sales), podemos señalar que el mejor ácido para obtener la laca carmín fue el ácido sulfúrico al 2% a pH 4, así como la mejor base fue hidróxido de amonio concentrado a pH 8. Las mejores sales formadoras de la laca carmín fueron hidróxido de aluminio (7.8 mg) y acetato de calcio (3.6 mg); la concentración adecuada para formar la laca carmín fue al preparar una solución 0.0001 M de ácido carmínico. Se hicieron pruebas con grana sin desengrasar a estas mismas condiciones obteniéndose que no se formó la laca carmín los resultados se muestran en la tabla No. 27.

Para tener un punto de comparación de las lacas estándares (Perú y Estados Unidos), se llevaron a cabo análisis espectroscópicos (I.R y U-Vis), ya que la literatura no reporta estos resultados.

La formación del precipitado color rojo carmín, obtenido bajo las condiciones del experimento No. 6 se le hicieron los análisis espectroscópicos (I.R y U-Vis), comparando estos resultados con las muestras estándares (Perú y Estados Unidos). Espectros 13-18.

Datos espectroscópicos:

### ESTRUCTURA DEL CARMIN



I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr, referencia aire)

3500 - 3000..... (O-H)

2980 - 2820..... ( $\text{C-H}$ , CH, C,  $\text{sp}_2$ )

1695..... (Ácido conjugado)

1690 - 1665..... (Cetona conjugada)

1550 - 1600..... (Anillo aromático,  $\text{C=C}$ )

1500 - 1400..... (Múltiples ligaduras aromáticas y  $\text{C=O}$ )

1300..... (Alquenos)

1100 - 1200..... (Alcohol primario)

780..... (Aluminio)

R.M.N.  $^1\text{H}$ . (d (ppm), disolvente TMS como referencia interna)

En los tres casos la muestra no se solubilizó totalmente lo que impidió poder interpretar los espectros (Espectros No. 14, 16, 18).

U-Vvis

Se observan picos máximos que corresponden a la laca carmin con un valor de  $\lambda = 565 - 570 \text{ nm}$  y  $\lambda = 525 - 532 \text{ nm}$  (Espectro No. 19)

A la laca carmín que se obtuvo en el laboratorio clasificada como laca B MEX. se le hizo una evaluación para compararse con los estándares de Perú y Estados Unidos. Los resultados se muestran en la tabla No. 18.

**TABLA NO. 18.**

**RESULTADOS COMPARATIVOS DE LAS TRES LACAS CARMÍN.**

<b>Parámetros</b>	<b>Estados Unidos</b>	<b>Perú</b>	<b>B Mex.</b>
Humedad Karl Fischer	12.3 %	11 %	13 %
Microorganismos salmonela	Negativo	Negativo	Ninguno
UV-Vis	50 %	52%	50 %
Met. colorimétrico (determinación de Al)	1.81 %	1.83 %	1.84 %
Met. Colorimétrico (determinación de Ca)	3.815 %	3.836%	3.898 %

Al comparar los resultados de las lacas carmín estándares con los obtenidos al analizar la laca obtenida en este trabajo, se puede concluir que son prácticamente idénticas las tres lacas.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Material y Métodos

Se empleó grana cochinilla proporcionada por Artesanías e Industrias Populares de Oaxaca (ARIPO) clasificada como GCE - Hex. (Grana plateada, desarrollada sobre nopal de castilla, colectada después de ovipositar y secada a la sombra)<sup>18</sup>.

Las determinaciones de pureza se llevaron a cabo en un cromatógrafo de Líquidos marca Waters, equipado con dos bombas 600-A, Inyector U6K y módulo de compresión radial RCM-100. Se utilizaron detectores de Índice de Refracción ( $n^d$ ) y U.V-Vis.

Para llevar a cabo la formación de lacas carmín como una aplicación del ácido carmínico, se emplearon lacas carmín de Perú y de los Estados Unidos proporcionadas por Spectrum. Para la cuantificación de la laca carmín se empleó carmín marca Sigma grado analítico. Se cuantificó el ácido carmínico por Espectrofotometría U.V-Vis con un espectrofotómetro Perkin Elmer U.V-Vis. modelo Hitachi 200. Para la determinación de pH, se utilizó un potenciómetro Perkin-Elmer Modelo Coleman 28 °C utilizando como electrodo de referencia el electrodo de calomel y de medición un electrodo de vidrio.

### 6.2 Detección de las impurezas en la cochinilla

Por medio de HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) <sup>18</sup>.

#### 6.2.1 Preparación de la muestra

Se pesó 1 g de polvo de grana cochinilla, se le adicionaron 470 ml de isopropanol al 40 % H<sub>2</sub>O-HCl (19:1), esta solución se mantuvo bajo agitación magnética por 90 min. a una temperatura menor o igual a 40 °C; se dejó la muestra en reposo por 12 h. a 4 °C. Posteriormente el extracto se filtró al vacío

empleando tierra de diatomeas (1.5 g de Celita), esto con el fin de obtener un filtrado más claro, ya que el extracto contenía partículas muy finas. El líquido se llevó a sequedad, al alto vacío a una presión de 3 mm. (Hg) a 60 °C por 4 hrs. El análisis por HPLC<sup>18</sup> de este residuo, se llevó a cabo de la manera siguiente:

Fase estacionaria: 2 columnas empacadas, semipreparativas Banda pack C - 18 (octadecilsilano) de 7.8 mm X 50 cm de dimensión conectadas en serie.

Flujo: 1.5 ml / min.  
 Eluyente: MeOH/AcOH/H<sub>2</sub>O (40.2.58).  
 Atenuación: 3.  
 Presión: 2000 psig.  
 Detector: Índice de refracción.

Se obtuvieron 5 fracciones:

**TABLA No. 4.**

**RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFIA DE LÍQUIDOS DE ALTA**

**RESOLUCIÓN (HPLC).**

Fracción	Tiempo de retención (min).	Color
1	2.22	naranja
2	2.81	↓
3	3.43	
4	4.59	
5	5.8	rojo

Una vez separadas las impurezas se eliminó el disolvente al alto vacío y se procedió a determinar la estructura por Resonancia Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H) y Espectroscopia Infrarroja (I.R.).

**6.3. Evaluación de la laca carmin comercial**

Se mandaron a analizar las muestras de Perú y de Estados Unidos por Resonancia Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H), Espectrofotometría Infrarroja, determinación

de la humedad por Karl-Fischer y la presencia de microorganismos de Salmonella viable sp.

TABLA No. 19.

RESULTADOS DE HUMEDAD Y MICROORGANISMOS DE SALMONELLA SP.

Datos	Peru	Estados Unidos
Humedad Karl-Fischer	12.3%	11.0%
Microorganismos	Negativo	Negativo
Salmonella viable sp.		

6.3.1. Espectrofotometría U.V-Vis.

Se pesó 0.1 g. de laca carmín (R.A. marca Sigma) y se aforó a 1 L con HCl 0.02N <sup>18</sup>. A partir de esta solución se hicieron otras diluciones, de manera tal que al graficar los valores obtenidos, este nos permitiera calcular la concentración de todas las muestras de laca carmín por analizar. La absorbancia de las diluciones se midieron a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 565-570 nm y 525-532 nm. Se graficaron los datos de Absorbancia contra la concentración (Tabla No.18) obteniéndose de esta manera la Gráfica No. 1.

El valor de Épsilon para cada dilución se calculó mediante la siguiente fórmula :

$$E = A \times P.M / c \times l \text{ donde:}$$

A = Absorbancia (nm).

l = longitud de la celda.

c = concentración g/L.

P.M.= peso molecular del ácido carmínico.

De el volumen original (20 ml) se tomó 1 ml y se aforó a 10 ml con HCl, 0.02 N por lo que:

$$\% \text{ en peso del polvo original} = \text{Concentración de la muestra (g/L)}$$

**TABLA No. 20.**

**DATOS DE LA CURVA PATRÓN.**

ml	Abs. (532)nm.	mg Ac. carminico
1	0.019	0.195
2	0.031	0.26
3	0.058	0.39
4	0.084	0.52
5	0.142	0.78
6	0.209	1.11
7	0.307	1.56

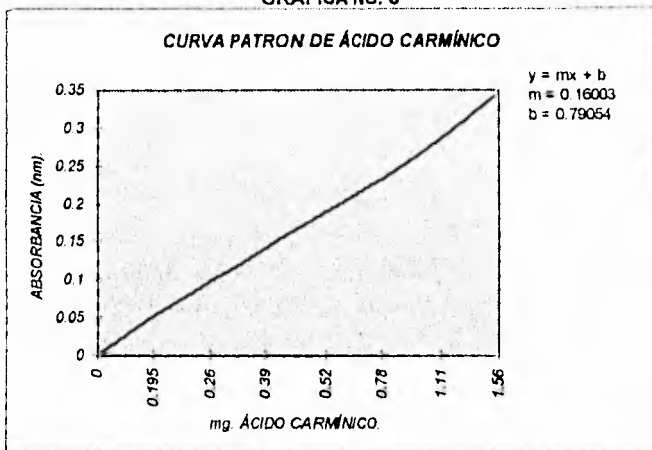
De la gráfica No.6

**TABLA No. 21**

**RESULTADOS DE LAS DOS LACAS CARMÍN.**

Muestra	Abs. (nm)	Concentración	% Ac carminico
Perú	0.32	1.40 mg	52%
Estados Unidos	0.258	1.10 mg	50%

GRÁFICA No. 6



#### 6.4 Cuantificación de aluminio y calcio

##### 6.4.1 Tratamiento de la laca carmín para la determinación de Aluminio y Calcio

Se pesaron 40 mg de la laca carmín R.A., los cuales se calentaron ligeramente en un crisol de platino (hasta que adquirieron un color negro). Se agregaron unas gotas de HCl concentrado y se volvió a calentar hasta sequedad total. Se continuó el calentamiento hasta el rojo vivo con un mechero Bunsen a una  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El residuo se disolvió en un matraz aforado de 10 ml, hasta la marca con agua bidestilada.

##### 6.4.2. Determinación de aluminio

La determinación se hizo por métodos espectrofotométricos, (U.V-Vis). La solución reactiva usada fue la sal de amonio del ácido Aurin tricarbóxico<sup>21</sup> (pag. 34).



Solución testigo

Se mezclaron 25 ml de la solución reactiva (pH 4) en un matraz volumétrico de 50 ml con 2 ml de ácido tioglicólico (recientemente preparado al 1 %), se dejó reposar por 2 minutos. Se adicionaron 15 ml de la solución testigo en un baño de agua caliente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se determinó el contenido de aluminio por Espectrofotometría de U.V-Vis a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 530 nm.

Curva patrón

Se pesó una cantidad equivalente a 10 mg. de cloruro de aluminio hexahidratado y en un matraz aforado de 100 ml se llevó a la marca con agua bidestilada. Se tomó una alícuota de 1 ml y se colocó en un matraz aforado de 50 ml. y se aforó a la marca con agua bidestilada.

Datos:

**TABLA No. 22.**

**DATOS DE LA CURVA PATRÓN**

Volumen (ml)	Abs. (380)nm	Concentración (ppm).
1	0.073	0.3924
2	0.181	0.7648
3	0.270	1.1473
4	0.367	1.5297
5	0.449	1.9122

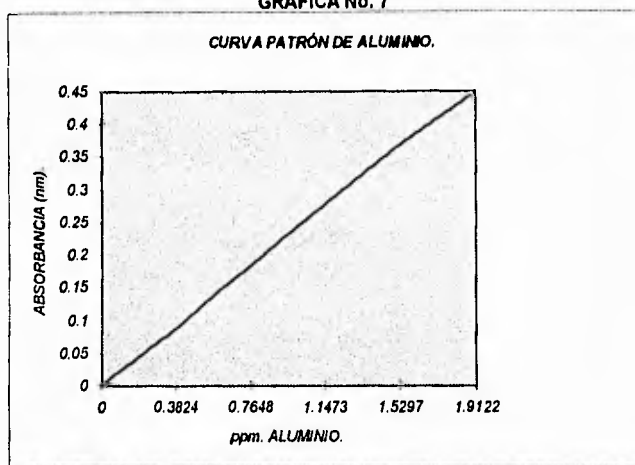
En base a la curva patrón, se encontraron los siguientes resultados:

TABLA No. 23.

RESULTADOS DE LA CUANTIFICACION DE ALUMINIO DE LAS DOS LACAS.

Muestra	Abs. (nm)	Concentración	% en peso
Perú	0.426	80.1 mg/ 50 ml	1.83 ppm
Estados Unidos	0.424	80.3 mg/ 50 ml	1.81 ppm

GRÁFICA No. 7



**6.4.3 Determinación de calcio**

La técnica utiliza 8-Hidroxiquinolina (Oxina) como solución reactiva (pag. 35).

**Solución reactiva**

Se disolvieron 2 g de la 8-Hidroxiquinolina en cloroformo en un matraz volumétrico de 100 ml, se adicionaron 2 g de n-butilamina y se llevó a la marca con cloroformo.

Solución testigo

Se ajustó la solución testigo a pH 11.6 con NaOH 1N, se tomaron 10 ml. de la solución reactiva y se colocaron en un matraz aforado de 25 ml. A la solución anterior se le adicionó 1 ml de metanol y la cantidad requerida de sulfato de sodio anhidro para secarla. Se llevó a la marca con cloroformo y se hicieron las lecturas a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 375 nm.

Se preparó el blanco de la solución reactiva tratada de la misma manera.

Curva patrón

Se elaboró una curva patrón utilizando 10 mg. de cloruro de calcio R.A como referencia. Esta cantidad de  $\text{CaCl}_2$  se colocó en un matraz aforado de 100 ml. y se llevó a la marca con agua bidestilada. De esta solución se tomó 1 ml. y este se colocó en un matraz volumétrico de 50 ml. y nuevamente se llevó a la marca con agua bidestilada.

Datos:

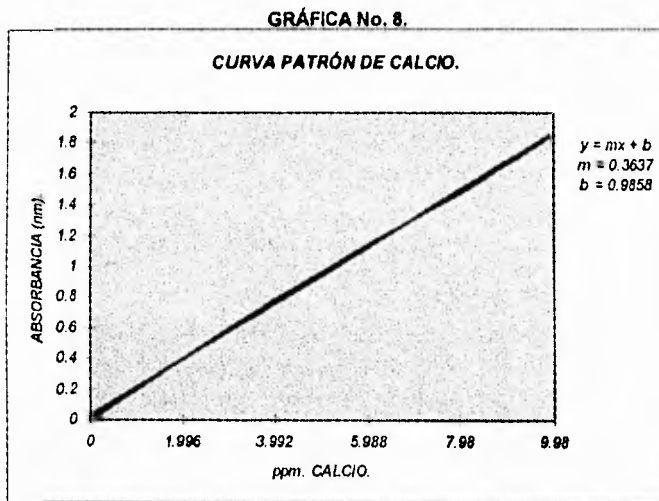
**TABLA No. 24.**  
**DATOS PARA LA CURVA PATRÓN DE CALCIO.**

ml	Abs. (nm).	ppm
1	0.393	1.996
2	0.814	3.992
3	1.165	5.988
4	1.636	7.784
3	1.720	9.980

Al determinar la absorbancia de las lacas carmín de Perú y Estados Unidos, se encontraron las siguientes concentraciones de calcio:

**TABLA No. 25.**  
**RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN DE CALCIO DE LAS DOS LACAS.**

Muestra	Abs. (nm)	Concentración	% Peso
Perú	0.631	30 mg/ 50 ml	3.836 ppm.
Estados Unidos	0.795	35 mg/ 50 ml	1.615 ppm.



## 6.5 Formación de lacas con diferentes sustratos

### 6.5.1 Monitoreo de las condiciones de reacción

#### Selección de los sustratos

Se trabajaron con 7 sales, las cuales se dividieron en dos grupos:

#### a) Sales de aluminio

- Sulfato de aluminio octadecahidratado.....  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .
- Hidroxicloruro de aluminio.....  $Al_2(OH)_5Cl$ .
- Hidróxido de aluminio.....  $Al(OH)_3$ .
- Alumbre potásico.....  $KAl(SO_4)_2$ .

#### b) Sales de calcio

- Cloruro de calcio.....  $CaCl_2$ .
- Hidróxido de calcio.....  $Ca(OH)_2$ .
- Acetato de calcio.....  $Ca(CH_3CO)_2$ .

### 6.5.2 Método general

Se manejaron tres concentraciones de ácido carminico 0.0001 M, 0.0005 M y 0.00025 M.

En tres matraces Erlenmeyer de 50 ml se dividió una solución 0.0001 M de ácido carminico en fracciones de 30 ml cada una. A cada porción por separado se le agregó una cierta cantidad de una sal de aluminio, calentándose cada una a 60 °C por 10 minutos. Una vez hecho lo anterior se procedió a separar cada muestra en 12 tubos de ensaye con 1 ml de muestra, a cada tubo se le hicieron determinaciones de pH.

El método general se aplicó en cada una de las concentraciones de ácido carminico utilizadas.

### 6.5.3 Observación al cambio de pH

- a) Medio ácido.- Se controlaron todos los extractos a pH 4 y pH 5, se utilizaron ácido clorhídrico (1M), ácido sulfúrico (2%) y ácido acético

(concentrado).

b) Medio básico.- Se controlaron todos los extractos a pH 8 y pH 9, se utilizaron hidróxido de amonio, hidróxido de sodio y carbonato de sodio.

c) Medio ácido-básico.- Se controlaron todos los extractos de pH ácido a pH básico (4-8) y de pH básico a pH ácido (8-4) según el caso.

**TABLA No. 26.**

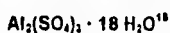
**CAMBIO DE pH.**

1	HCl (1M) pH 4.	8	NaOH pH 9
2	HCl (1M) pH 5.	9	NH <sub>4</sub> OH pH 8
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%) pH 4.	10	NH <sub>4</sub> OH pH 9
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%) pH 5.	11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH 8
5	Ac. acético pH 4.	12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH 9
6	Ac. acético pH 5.	13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> OH pH 4-8
7	NaOH pH 8	14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> OH pH 5-9

En todos los casos se utilizó la cantidad necesaria de ácido o de base para el ajuste de pH.

**6.5.4 Concentración de sustratos de aluminio**

En todos los casos se prepararon los sustratos de acuerdo al método general, y se agregaron las cantidades que a continuación se mencionan:



Se utilizaron las siguientes cantidades: 6.84 mg, 17.1 mg y 34.2 mg de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O

Con Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl (hidroxicloruro de aluminio)

Se utilizaron: 5 ml, 10 ml, 15 ml y 20 ml

Con  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,

Se utilizaron las siguientes cantidades: 1.95 mg, 3.9 mg, 7.8 mg y 16 mg.

#### 6.5.5 Aluminio y calcio

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  alumbre potásico<sup>70</sup>.

a) En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se colocaron 1.9 g de ácido cítrico y 30 ml de una solución  $1.05 \times 10^{-4}$  M de ácido carminico. A esta solución se le adicionaron 0.5 g. de planta de goma (como coloide protector soluble en agua) en 5 ml de agua y 9.4 g de alumbre de potasio; la mezcla se calentó a ebullición, adicionándole 1.25 g de carbonato de calcio en polvo. La mezcla se calentó por 20 min. El pH se ajustó a 4.20 con la adición de 9.4 g de NaOAc. La mezcla se calentó a ebullición, concentrando por evaporación del disolvente hasta la mitad del volumen. Se adicionaron después 12.5 g de cloruro de sodio. Se dejó reposar por 12 horas. La mezcla se filtró, obteniéndose una suspensión color violeta.

$\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En matraces Erlenmeyer, se colocaron por separado las siguientes cantidades:

1. En el matraz A se colocaron 1.87 mg de hidróxido de calcio y 1.95 mg de hidróxido de aluminio.
2. En el matraz B se colocaron 3.7 mg de hidróxido de calcio y 3.9 mg de hidróxido de aluminio.
3. En el matraz C se colocaron 7.4 mg de hidróxido de calcio y 7.8 mg de hidróxido de aluminio.
4. En el matraz D se colocaron 15.5 mg de hidróxido de calcio y 16 mg de hidróxido de aluminio.

Con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO})_2$

Con grana sin desengrasar

Se prepararon 3 extractos de acuerdo al método general y se les hizo el siguiente tratamiento:

1. Con 1.3, 2.6 y 6.2 mg de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  respectivamente.
2. Inciso (1) con 1.8 mg de acetato de calcio respectivamente.
3. Inciso (2), se ajustó la mezcla de reacción con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a pH 8 y luego se ajustó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2%) a pH 4.
4. Inciso (1), con 3.6 mg de acetato de calcio.
5. Inciso (4), se ajustó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a pH 8 y luego se ajustó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2%) a pH 4.



TABLA No. 27.

GRANA SIN DESENGRASAR.

PASOS	Al(OH) <sub>3</sub>	Ac. de Ca	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	CALOR	REPOSO	RESULTADOS
1	1.3 mg	-	pH 8	-	+	10 días.	pp color morado
	2.6 mg	-	pH 8	-	+	10 días.	pp color morado
2	1.3 mg	1.8 mg	pH 8	-	+	10 días.	pp color morado
	2.6 mg	1.8 mg	pH 8	-	+	5 días.	pp color morado
	6.2 mg	1.8 mg	pH 8	-	+	5 días.	pp color morado
3	1.3 mg	1.8 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado
	2.6 mg	1.8 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado
	6.2 mg	1.8 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado
4	1.3 mg	3.6 mg	pH 8	-	+	5 días.	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 8	-	+	5 días.	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	pH 8	-	+	5 días.	pp color morado
5	1.3 mg	3.6 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	pH 4	pH 8	+	5 días.	pp color morado

### **Con grana desengrasada**

Se prepararon 5 extractos de acuerdo al método general y se les hizo el siguiente tratamiento:

1. Se puso a cada extracto 1.3, 2.6, 6.2 y 7.8 mg de hidróxido de aluminio.
2. Al inciso (1) se le agregó a cada extracto 1.8 mg de acetato de calcio y se ajustó a pH 8.
3. Al inciso (2) se ajustó con  $H_2SO_4$  (2%) a pH 4.
4. Al inciso (1), se le agregó a cada extracto 3.6 mg de acetato de calcio.
5. Al inciso (4), se ajustó con  $NH_4OH$  a pH 8.
6. Al inciso (5), se ajustó con  $H_2SO_4$  (2%) a pH 4.
7. Al inciso (1), se le agregaron 6.2 mg de acetato de calcio a cada extracto.
8. Al inciso (7), se ajustó con  $NH_4OH$  a pH 8.
9. Al inciso (8), se ajustó con  $H_2SO_4$  (2%) a pH 4.

DIAGRAMA DE FLUJO DE GRANA DESENGRASADA

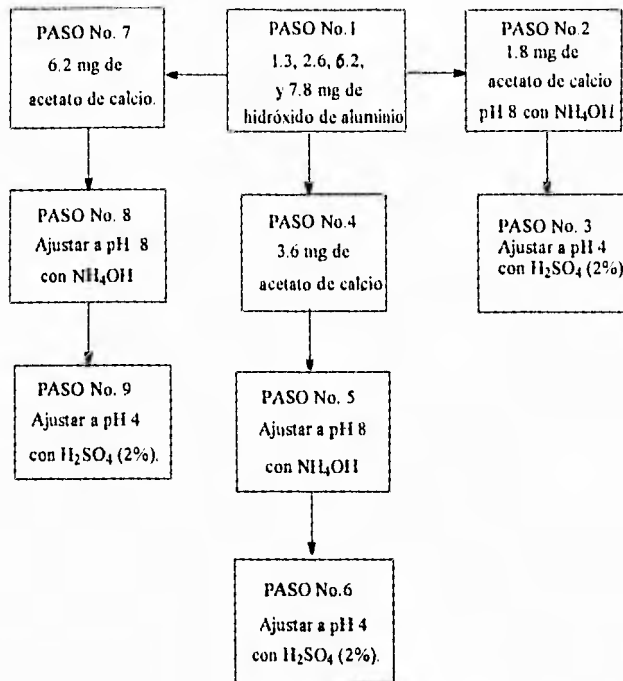


TABLA No. 17.  
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y pH CON GRANA DESENGRASADA.

PASOS	Al(OH) <sub>3</sub>	Ac. de Ca	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	CALOR	REPOSO	RESULTADOS
1	1.3 mg	--	--	--	*	5 días	pp color morado
	2.6 mg	--	--	--	*	5 días	pp color morado
	6.2 mg	--	--	--	*	5 días	pp color morado
	7.6 mg	--	--	--	*	5 días	pp color morado
2	1.3 mg	1.6 mg	pH 8	--	*	5 días	pp color morado
	2.6 mg	1.6 mg	pH 8	--	*	5 días	pp color morado
	6.2 mg	1.6 mg	pH 8	--	*	5 días	pp color morado
	7.6 mg	1.6 mg	pH 8	--	*	5 días	pp color morado
3	1.3 mg	1.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	1.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	1.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	1.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
4	1.3 mg	3.6 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	3.6 mg	--	--	*	" "	pp color morado
5	1.3 mg	3.6 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	3.6 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	3.6 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
6	1.3 mg	3.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	3.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color rojo claro
	6.2 mg	3.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color rojo
	7.6 mg	3.6 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color rojo carmin
7	1.3 mg	6.2 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	--	--	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	6.2 mg	--	--	*	" "	pp color morado
8	1.3 mg	6.2 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	6.2 mg	pH 8	--	*	" "	pp color morado
9	1.3 mg	6.2 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	2.6 mg	6.2 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	6.2 mg	6.2 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado
	7.6 mg	6.2 mg	pH 8	pH 4	*	" "	pp color morado

## 7. CONCLUSIONES

- La identificación de las impurezas coloridas de la grana cochinilla colectadas por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) no se pudo llevar a cabo, ya que son muy inestables, a diferencia del ácido carmínico, y además los resultados espectrocópicos (R.M.N - <sup>1</sup>H) fueron confusos, debido en gran parte a la insolubilidad de dichos compuestos en CH<sub>3</sub>OH y DMSO.

- En la evaluación de las laca carmín comerciales (Perú y Estados Unidos). Se observó que para la cuantificación de calcio y aluminio es mejor utilizar colorimetría ya que los resultados fueron satisfactorios. Estos metales están presentes en la laca como trazas y los resultados obtenidos por dicho método fueron similares con los que se obtuvieron en la laca hecha en el laboratorio (B-Mex). También se pudo evaluar el contenido de ácido carmínico, alrededor de 50 % como mínimo, por espectroscopia U.V-vis. el cual entra dentro de los estándares marcados en la literatura<sup>9</sup>.

- En la formación de las laca carmín, las sales que permitieron formar la laca, al "atrapar" al colorante, fueron el acetato de calcio y el hidróxido de aluminio. Se observó que para su formación fue importante el pH de medio básico a medio ácido, así como conservar concentraciones bajas de colorante. En cuanto a la solubilidad, la sal de aluminio utilizada menos soluble fue la que formó la laca carmín así como la sal de calcio utilizada mas soluble fue la que formó la laca carmín.

- La laca obtenida se clasificó como B-Mex. Se evaluó por métodos espectrocópicos (I.R y U.V-vis) y se cuantificó el ácido carmínico (50%);

contenido similar a los estándares (Perú y Estados Unidos), por lo tanto se puede concluir que si se formó la laca carmín en las condiciones mencionadas.

- Las condiciones de operación hacen muy simple la obtención de la laca carmín de grana cochinilla, aprovechando así un recurso natural en desuso, creando de esta manera una alternativa de inversión y fuente de trabajo que promete buenos resultados dado el costo del ácido carminico y del carmín. Para esto, es necesario realizar estudios multidisciplinares con Biólogos, Agrónomos y Químicos buscando alternativas eficientes y prácticas en torno al cultivo de una cochinilla de mejor calidad para obtenerla así con mejores rendimientos y poder producir el volumen requerido lo cual ayudaría en la obtención de lacas carmín a un bajo costo. Además de crear una industria que emplee estos recursos naturales y así nuestro país podrá nuevamente ser competitivo en el mercado internacional, cuidando el control de calidad tanto de la grana como de laca carmín, y de esta manera estos dos productos tendrían un mayor valor agregado, para ser utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica, en el medio artístico o en la Industria Química respectivamente.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Barbro, Dahlgren. La Grana Cochinilla. U.N.A.M. De. José Porrúa e Hijos. México (1990).
2. Donkin, R. A; Spanish and Ethnogeographical Study of Cochineal And Opuntia Cactus. Trans. Amer. Philosoph. Soc. 67 (part. 5) pag 1-57 (1977).
3. Kirk, R. E. y Othmer, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience Publishers Inc. 6 pp 567 . New York (1993).
4. Piña, L.I; Zelaya de la P.M; Martinez, G.E. Producción de la Grana Cochinilla Fina en el Estado de Oaxaca. Tecnología LANFI. 4 (1979).
5. Lloyd, A.G. Extraction and Chemistry of Cochineal. Food Chem. 5 pag 91 - 100 (1980).
6. Marmion, D.M. Hand Book o US Colorants for foods, Drugs and Cosmetics. John Willoy & Sons. 2ª Ed. pag 99-101, 136-37, 204-211. New York (1984).
7. Colour Index. "The society of Dyers and colourist". pp 1753. U.S.A. 1971).
8. Dunn, J. M. Carmine Laka, Pigment. Hand Book. 1. Properties and economics. ed. Willey Interscience Publication. New York (1973).
9. Warner and Jenkinsons Company. Carmine. Technical data Bulletin. St. Louis Missouri. U.S.A. April (1987).
10. Warner and Jenkinson Company. Carmine Liquid Color. Technical Data Bulletin. U.S.A. abril (1987).
11. Kirk, R E y Othmer, D. F. Enciclopedia de Tecnología Química. 5 pag. 392. Ed. UTHEA. México, D.F. (1961).
12. Piña, L.I. La Grana o Cochinilla del Nopal. Monografías. LANFI. 1. pag. 9-5. México (1977).
13. Crompton & Knowels Corporation. Carmine as (ac. Stable). Información Técnica. New Jersey U.S.A. (1987).

14. Piña, L. Y. Principales Países Productores de Grana Fina y Algunos Aspectos Biológicos Sobre Producción de Este Colorante. Tecnología LANFI. 5. pag 14-16 (1979).
15. Sigma, Biochemical and Organic Compounds. Sigma Chemical Company. Price list pp 272, 1506 U.S.A. (1993).
16. Aldrich. Fine Chemicals. Aldrich Chemical Company Inc. pp 266, 343 U.S.A. (1993).
17. Sadtler Research Laboratories. Standar Spectra Collection I.R. N.C.(1967).
18. Ramos, S. D. Extracción y Cuantificación del Ácido Carminico en Especies de Cochinilla del Nopal (*Dactylopius Coccus*) del Valle de Oaxaca. Tesis Profesional. Escuela de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma "Benito Juárez" de Oaxaca. Oaxaca de Juárez, Oax. (1991).
19. Maisson, B. Lakes for Coloring foods. Ger. 499,072. July (1925).
20. Nishihara, N. Dispersed Insoluble Quelate Pigment of Acid Carminic. Chemical Abstract 63339c.77 (1972).
21. Fries, J. and Getrost, H. Organic Reagents for trace Analysis. Ed. Merk Darmstadt. pag. 99-249 (1977).
22. Orozco, F. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Porrúa S.A. pag. 89-95. México, D.F. (1985).
23. Natural Food Colours and Flavours. A Survey on the Neterlands and other major markets in the European Community. pag 35-37. (1991).
24. Charlot, G. Cochenille et. acide Carminique. Chem. Abst. 1. pag. 230-231 (1947).
25. Feigl, F. and Anger, V. Pruebas a la gota en Análisis Inorgánico. 1ª de. en Español. pag 88-93. Ed. El manual Moderno S.A. México, D.F. (1980).
26. Certistian, C. Standards for microscopical Staining. Ed. Merk Group. England (1987).



27. Fieser, L. and Fieser, M. Organic Chemistry. Ed. Reinhold Publishing Corporation. pag. 94-100. New York (1959).
28. Zeinrich, Z. Color Chemistry. Ed. Weinheim. Wienheim (1991).
29. Vargas, Q. N. Tipos de colorantes en Productos alimenticios que se comercializan sin registro ante la Secretaría de Salud y que se expenden en parques y escuelas primarias. Tesis de maestría. Facultad de Química. U.N.A.M. México, D.F. (1994).
30. Pretsch, E; Clerc, T. Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por métodos espectroscópicos. 2ª edición. en Español. pag 177 Ed. Alhambra. España (1970).
31. Burriel, F. Química Analítica Cualitativa. 7ª edición. pag. 58 Ed. Paraninfo. Madrid (1970).
32. Brumbray, F. Análisis Cualitativo. pag 78-85 Ed. Continental. S. A de C. V. México (1986).
33. Perry, H. R. Manual del Ingeniero Químico. 5ª edición. Ed. Mc. pag 1122 Grow Gill. México, D.F. (1987).
34. Lune, R. R. Fundamentos de Química Analítica. 3ª edición. pag 210-224 Ed. Limusa Mexico, D.F (1986).
35. Verhechen, A. The cocold insects dyes. Chemical Abstracts. 112. 75907r. (1990).
36. Fester, G. A. Some dyes of the Ancient South American Civilization. Chemical Abstracts. 47. 10232a. (1953).
37. S.S.A. Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexicanos. Colorantes o Aditivos de Color. Dirección General de Control de Alimentos, Bebidas y Medicamentos. 4ª edición. 615.1. 4 pag. 47 - 75. México (1980).
38. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3ª edición. Ed. Interscience Publishers, Inc. New York (1960).
39. Berbejo, M. F. Química Analítica General, Cualitativa e Instrumental. 7ª edición. Ed. Paraninfo. Madrid (1991).

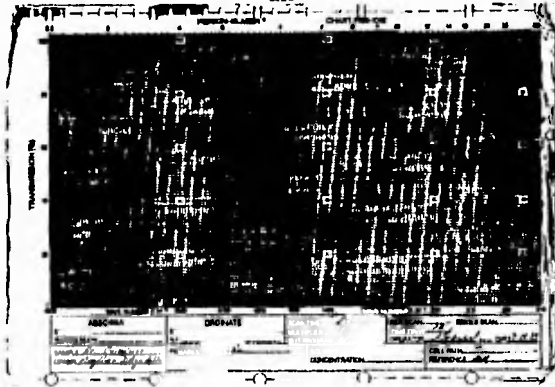
**9. ANEXOS.**

**TESIS SIN PAGINACION**

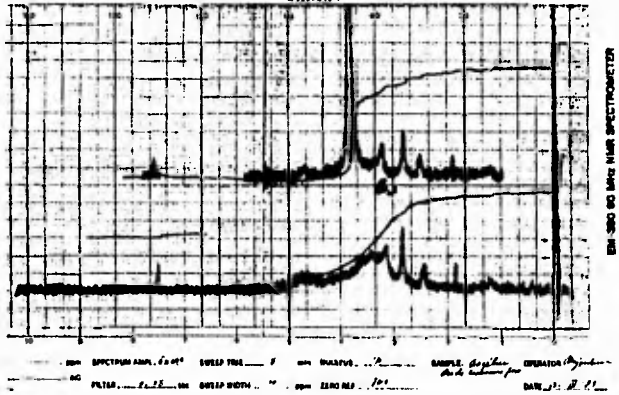
**COMPLETA LA INFORMACION**

Acido Carmínico

ESPECTRO No. 1  
LR



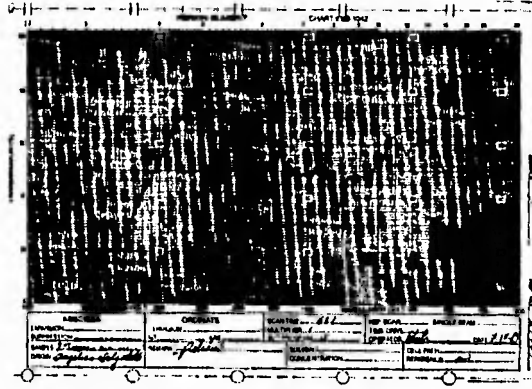
ESPECTRO No. 2  
R.M.N



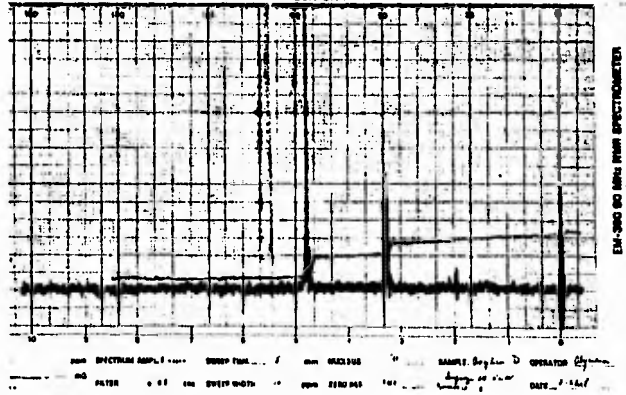


FRACCIÓN 2

ESPECTRO No. 5  
I.R.



ESPECTRO No. 6  
R.M.N

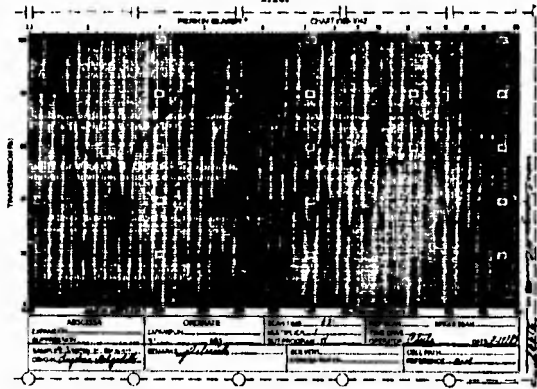




FRACCION 4

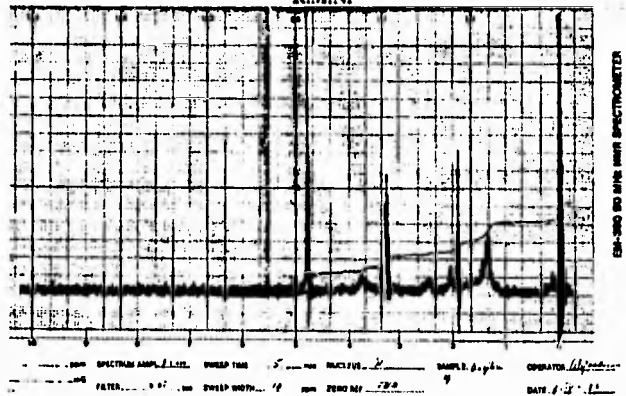
ESPECTRO No.9

I.R.



ESPECTRO No. 10

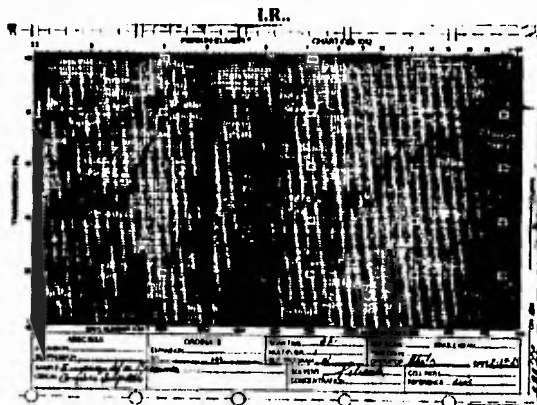
R.M.N.





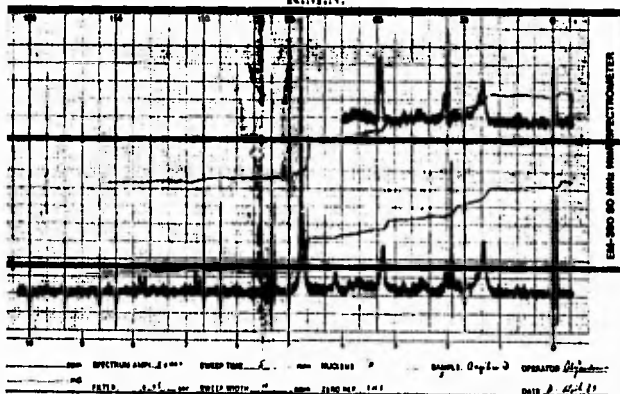
FRACCION 5

ESPECTRO No. 11



ESPECTRO No. 12

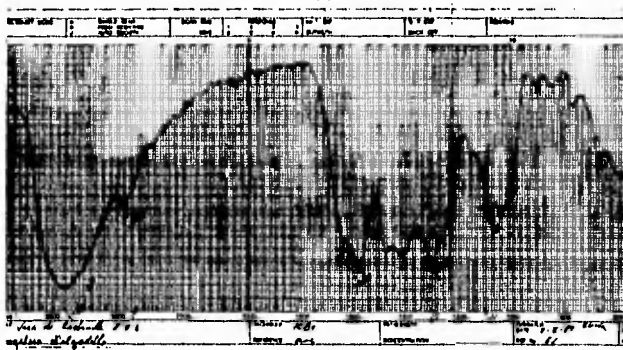
R.M.N.



LACA PERU

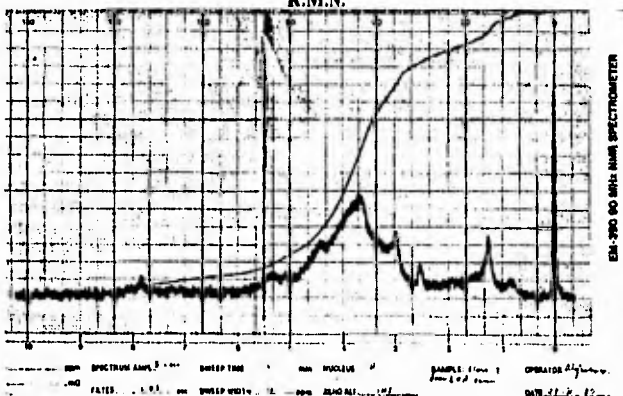
ESPECTRO No. 13

I.R.



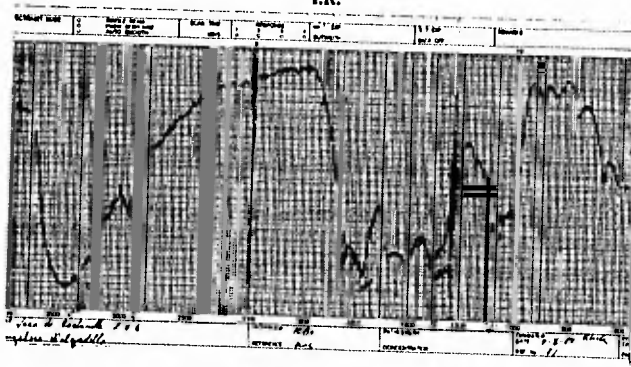
ESPECTRO No. 14

R.M.N.

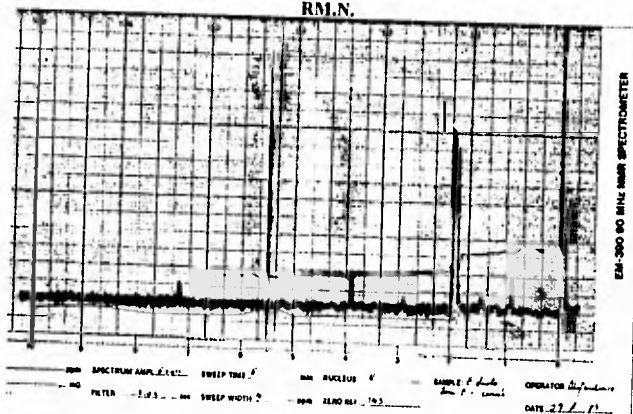


LACA U.S.A.

ESPECTRO No. 15  
I.R.



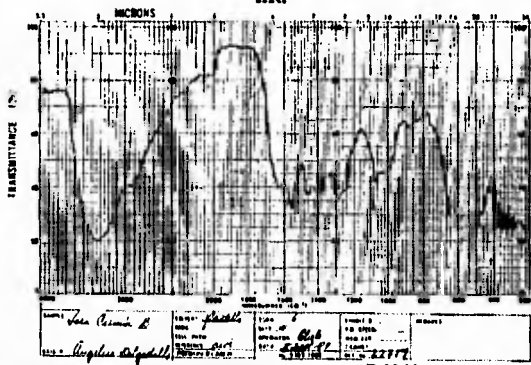
ESPECTRO No. 16  
RM.N.



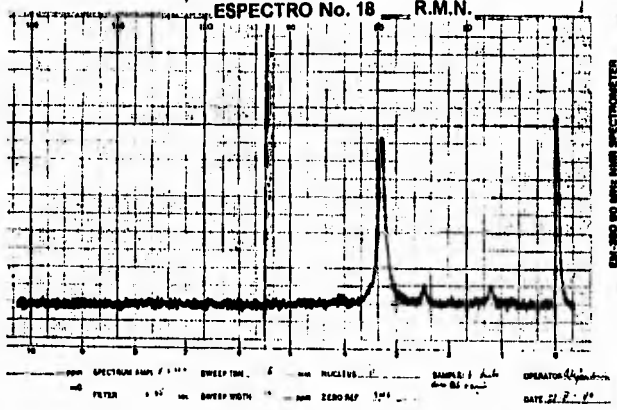
LACAS

LACA B (MEX)

ESPECTRO No. 17  
I.R.



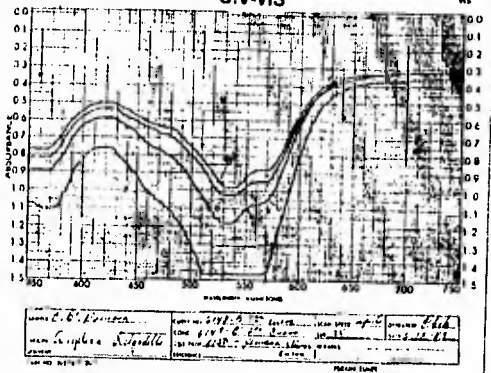
ESPECTRO No. 18 R.M.N.



DM-100 60 MC NMR SPECTROMETER

ESPECTRO No. 19

U.V-VIS





Tel. 658 - 73 - 44