



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S

**DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO
PARA LA OBTENCIÓN DEL COLORANTE
NATURAL DEL MUTILE
(*JUSTICIA SPICIGERA*)**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:
*VELASCO ESCOBAR NELLY***



MÉXICO, D.F.

2008



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: Profesor: Jesús Torres Merino
VOCAL: Profesora: Lucila Cecilia Méndez Chávez
SECRETARIO: Profesor: Genovevo Silva Pichardo
1er. SUPLENTE: Profesora: María Luisa Galicia Pineda
2º. SUPLENTE: Profesora: Aída Gutiérrez Alejandre

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio de Ingeniería Química, Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR: Dr. Jesús Torres Merino _____

SUSTENTANTE: Velasco Escobar Nelly _____



Agradecimientos:

A mis padres, por todo su amor, confianza, apoyo, esfuerzo y dedicación durante todos estos años.

A mis hermanos y a mi familia, por su cariño y apoyo incondicional.

A todos mis amigos y compañeros de la Facultad, por su apoyo y amistad.

Al Dr. Jesús Torres Merino, por su paciencia y asesoría.



CONTENIDO

	PÁG.
INTRODUCCIÓN.....	I

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES SOBRE COLORANTES

1.1. Importancia y uso de los colorantes en alimentos.....	1
1.2. Definición de colorante.....	3
1.3. Historia de los colorantes.....	4
1.4. Clasificación general de los colorantes.....	5
1.5. Legislación de los colorantes.....	8
1.6. Toxicología de los colorantes.....	13
1.7. Expectativas de la industria de los colorantes.....	15

CAPÍTULO 2

COLORANTES NATURALES

2.1. Importancia de los colorantes naturales.....	16
2.2. Colorantes minerales.....	17
2.3. Colorantes animales.....	18
2.4. Colorantes vegetales.....	21
2.4.1. Carotenoides.....	21
2.4.2. Clorofilas.....	23
2.4.3. Flavonoides.....	24
2.4.4. Betalainas.....	25
2.4.5. Taninos.....	26
2.4.6. Quinonas y Xantonas.....	27
2.4.7. Antocianinas.....	28

CAPÍTULO 3

COLORANTE NATURAL DEL MUITLE

3.1.	El muiltle.....	31
3.1.1.	Características generales.....	31
3.1.2.	Composición química.....	35
3.1.3.	Aplicaciones del colorante del muiltle.....	37
3.1.4.	Estudios farmacológicos.....	39
3.2.	Antocianinas.....	41
3.2.1.	Definición.....	41
3.2.2.	Clasificación.....	42
3.2.3.	Extracción.....	44
3.2.4.	Factores que afectan la estabilidad de las antocianinas.....	45
3.2.5.	Antocianinas como colorantes de alimentos.....	48
3.2.6.	Propiedades nutraceuticas.....	52

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1.	Objetivos.....	54
4.2.	Pruebas físicas.....	55
4.3.	Evaluación de los diferentes métodos de extracción del colorante..	56
4.4.	Influencia de las variables en el proceso de extracción.....	60
4.5.	Obtención de la gráfica de retención de solución.....	64
4.6.	Estabilidad del colorante frente a la temperatura.....	66
4.7.	Caracterización del colorante.....	67
4.8.	Adición del colorante en alimentos.....	71

CAPÍTULO 5

DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO

5.1.	Proceso de extracción.....	72
5.1.1.	Equipos de extracción sólido-líquido.....	72
5.1.2.	Distribución y funcionamiento del extractor Rotocel.....	74
5.1.3.	Dimensionamiento del extractor.....	77
5.2.	Proceso de purificación.....	91
5.2.1.	Parámetros de calidad de los extractos de antocianinas.....	91

5.2.2. Proceso de ultrafiltración.....	92
5.2.3. Proceso de adsorción.....	96
5.3. Proceso de secado.....	100
5.3.1. Equipos de secado.....	100
5.3.2. Distribución y funcionamiento del secador por atomización.....	101
5.3.3. Dimensionamiento del secador.....	105
5.4. Descripción general del proceso.....	123

CAPÍTULO 6

ESTUDIO ECONÓMICO PREELIMINAR

6.1. Estimación de los costos de inversión.....	128
6.2. Estimación de los costos de producción.....	131
6.3. Ingresos provenientes de ventas.....	133
6.4. Periodo de recuperación de la inversión.....	134

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	135
-------------------------------------	-----

BIBLIOGRAFÍA.....	138
-------------------	-----

ANEXO.....	142
------------	-----

INTRODUCCIÓN

Desde las primeras civilizaciones los colorantes han sido adicionados a diversos productos elaborados por el hombre, con el fin de hacerlos más atractivos a los consumidores. En lo que se refiere a la industria alimentaria, el color, además de ser un factor constituyente de la apariencia de los alimentos, también puede contribuir a crear expectativas de sabor y comúnmente es considerado como un indicador de su calidad. De acuerdo a lo anterior y teniendo conciencia de que el aspecto físico de los alimentos, en conjunto con otras características, determinarán la aceptación o rechazo de los consumidores, las empresas alimentarias recurren al uso de los colorantes para asegurar un aspecto apetecible y saludable en sus productos. En este contexto, los colorantes sintéticos siguen siendo ampliamente utilizados debido a que son más estables, tienen un poder de tinción más alto y son más baratos que los naturales. Sin embargo, la tendencia actual de la industria cosmética, farmacéutica, textil y alimentaria, es sustituir los colorantes sintéticos por los naturales debido al alto grado de toxicidad que presentan numerosos químicos utilizados en su obtención.

Dada la creciente demanda de colorantes naturales que se presenta en las diversas industrias y con el objetivo de contribuir a resolver el problema de contaminación que se genera con el uso de los colorantes sintéticos así como proteger la salud pública de los posibles daños causados por los mismos, en esta tesis se propone el diseño de una planta a escala piloto para procesar el colorante rojo natural de las hojas del muile. Dicho colorante podría ser utilizado de forma segura por la industria alimentaria y llegar a reemplazar a los colorantes sintéticos Rojo No.3, Rojo Citrus No.2 y FD&C Rojo No.40.

Cabe mencionar que la planta de muitle (*Justicia spicigera*) forma parte de la riqueza de nuestro país y sus condiciones de cultivo no son muy exigentes, razón por la cual la adquisición de la materia prima representa una ventaja competitiva ante otro tipo de colorante natural. Respecto a las especies químicas que constituyen el colorante del muitle, se sabe que pertenecen al grupo de las antocianinas, compuestos que tienen un particular potencial en la industria alimentaria debido a su capacidad antioxidante, lo cual hace aún más atractiva la incorporación de este tipo de colorantes en nuestra dieta.

El contenido del presente trabajo se encuentra desarrollado en seis capítulos. Los primeros tres capítulos se refieren a diversos aspectos teóricos sobre los colorantes, específicamente sobre los naturales, así como a las características generales más importantes de la planta del muitle y de su especie colorante, las antocianinas. En el cuarto capítulo se realizan algunas determinaciones experimentales básicas respecto a los métodos de extracción del colorante y las variables que influyen en dicho proceso, así como a la caracterización y estabilidad del extracto obtenido. En el capítulo cinco, se realiza el dimensionamiento del equipo necesario para el proceso global de extracción propuesto, el cual consta de tres etapas principales: i) la obtención del extracto acuoso de las hojas del muitle mediante un proceso de extracción por percolación a contracorriente de etapas múltiples, ii) la purificación parcial del extracto crudo obtenido mediante un proceso de ultrafiltración y/o adsorción y, iii) el secado del extracto purificado mediante un proceso de secado por atomización. Finalmente, en el capítulo seis, se presenta un estudio básico preliminar sobre la factibilidad económica de producir el colorante natural del muitle en una planta a escala piloto.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES SOBRE COLORANTES

1.1. IMPORTANCIA Y USO DE LOS COLORANTES EN ALIMENTOS

Suele decirse que la comida entra por los ojos, y este dicho tiene mucha relación con la realidad que las compañías elaboradoras de alimentos deben enfrentar cada vez que ponen sus productos bajo la lupa de los consumidores. La vista permite juzgar el aspecto de un alimento en términos de su forma, textura y color y con frecuencia el simple aspecto externo crea en el consumidor expectativas de sabor, ya que usualmente asociamos colores a sabores y aromas, sin que tenga que existir necesariamente una relación causa efecto. Esta valoración subjetiva, y hasta cierto punto inconsciente, es una parte esencial de la cadena de consumo ya que abre la puerta a todos los posteriores juicios, los cuales permitirán conocer más fidedignamente las virtudes y defectos de los alimentos. Por esta razón, para no fallar en esta prueba de aceptación, las empresas recurren a los colorantes, grandes aliados a la hora de asegurar un aspecto apetecible, saludable e inocuo en sus productos. ⁽²⁴⁾

Se ha estimado, que hoy en día, el 75% de los alimentos producidos en los países desarrollados son procesados de alguna forma antes de llegar a los consumidores, por lo que diversos factores como la refrigeración, enlatado, deshidratación, ahumado, embotellado y la exposición a la luz, aire, humedad y temperaturas extremas tienden a alterar el color natural de los alimentos.

Para restaurar dichos cambios, en la industria alimentaria se asigna una proporción significativa del costo total del producto a los aditivos de color, ya que al ser adicionados a los sistemas alimenticios, cumplen con las siguientes funciones ⁽¹⁰⁾:

- 1) Compensan la pérdida de color que pueden tener los alimentos cuando se someten a un tratamiento industrial
- 2) Aseguran uniformidad de color de estación a estación y de lote a lote
- 3) Intensifican los colores que normalmente se encuentran presentes en los alimentos
- 4) Protegen otros componentes (tales como los antioxidantes)
- 5) Ayudan a mejorar la apariencia a los alimentos, haciéndolos más apetecibles
- 6) Preservan las características asociadas con los alimentos, y
- 7) Ayudan visualmente como una característica de calidad del alimento.

Sin embargo, los colorantes también han sido adicionados con la intención de ocultar la calidad pobre de un producto o para disfrazar la imitación de uno real. En décadas pasadas, este hecho tuvo un fuerte impulso y el empleo de los colorantes se generalizó hasta el punto en el que los colores naturales de los alimentos eran difícilmente reconocibles. Actualmente se tiende no a modificar el aspecto externo, como fue el primer objetivo, sino a mejorar las características naturales del producto, en base a una mejor calidad.

Por otra parte, para obtener la coloración correcta de un producto, al momento de seleccionar el mejor aditivo de color para una aplicación específica, se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos ⁽¹⁰⁾:

- a) Características del producto a colorear. Tono de color requerido, forma física (líquido, sólido, emulsión), si están hechos a base de agua o aceite, contenido de taninos, pH, condiciones de proceso (por ejemplo si requiere calentamiento o enfriamiento), condiciones de almacenamiento y otros ingredientes.

b) Características del colorante. Solubilidad (las antocianinas y las betalainas son solubles en agua, mientras que los carotenoides y xantofilas son solubles en aceite), forma física (líquido, polvo, pasta, emulsión, etc.), pH y calidad microbiológica (los productos con alta actividad acuosa son más susceptibles al ataque microbiológico).

1.2. DEFINICIÓN DE COLORANTE

El término *colorante* es una designación general que se refiere a cualquier compuesto químico que imparte color, y por consiguiente, engloba tanto a los pigmentos como a los tintes. Sin embargo, a pesar de que estos términos suelen ser utilizados indistintamente, existen algunas diferencias entre ellos.

Los *pigmentos* son compuestos que absorben la luz en el rango de longitud de onda de la región visible. Esta absorción se debe a una estructura molecular específica (cromóforo) que captura la energía de una fuente radiante. Un *pigmento* es una partícula sólida coloreada, negra, blanca o fluorescente, inorgánica u orgánica, que usualmente es insoluble en el vehículo o sustrato en el cual es incorporada y que física y químicamente no es afectada por el mismo, es decir, retiene su estructura particular. Por lo tanto, el efecto de la pigmentación se da por medio de absorción selectiva y/o por dispersión de la luz. ⁽¹⁰⁾

Los *tintes*, por otro parte, son aplicados a varios sustratos (materiales textiles, papel, cabello, etc.) mediante un líquido en el que son completamente, o al menos parcialmente, solubles. La consecuencia principal de esto es que tienden a absorber la luz y no a dispersarla. En contraste con los pigmentos, las características de las partículas de los tintes se pierden en la solución cuando son usados para impartir color a un material. Sin embargo, los tintes están íntimamente relacionados con los pigmentos orgánicos respecto a su estructura química, por lo que es razonable que si sólo se considera su solubilidad para definirlos, la misma sustancia puede llegar a ser un tinte o un pigmento, dependiendo de cómo sea usada. ⁽¹⁰⁾

En otro contexto, la palabra *pigmento* se refiere a los constituyentes normales que imparten color a las células o tejidos y que pueden tener funciones que van más allá de la de los colorantes, por ejemplo, como receptores de energía, transportadores de oxígeno o protectores contra las radiaciones. Por otra parte, el término inglés *dye* se refiere a los colorantes utilizados en la industria textil y no se utiliza cuando nos referimos a los alimentos. ⁽¹²⁾

La FDA (Food and Drug Administration) define el término *colorante* como cualquier materia, tinte, pigmento u otra sustancia producida por un proceso de síntesis o proceso similar; extraído, aislado o derivado, con o sin intermediario, de vegetales, animales, minerales, u otra fuente, que al ser adicionado a un alimento, medicamento o cosmético, o al cuerpo humano, es capaz de impartir color por sí mismo o mediante una reacción con otra sustancia. ⁽¹³⁾

1.3. HISTORIA DE LOS COLORANTES

Antiguos reportes muestran que desde las primeras civilizaciones, los extractos vegetales y animales ya eran utilizados en la pigmentación de productos alimenticios tal como en el caso de la coloración de dulces (Egipto, año 1500 a.C.) y la coloración del vino (año 400 a.C.).

Durante el siglo XIX, el desarrollo industrial y urbano propició la producción masiva de alimentos y prendas de vestir, por lo que el requerimiento de aditivos de color también se incrementó. Fue entonces cuando los colorantes derivados de los minerales se introdujeron en la pigmentación de alimentos pero desafortunadamente éstos fueron mal empleados ya que se utilizaron para disfrazar la baja calidad de productos adulterados y muchos de ellos causaron serios problemas a la salud. Algunas de estas prácticas engañosas incluyeron la coloración de pepinos y encurtidos con sulfato de cobre; la de queso gloucester con sales de plomo; la de hojas de vegetal con óxido de cobre, vendidas como té y la de dulces coloreados con sales de plomo. ⁽¹⁰⁾

El primer colorante sintético (de color lila púrpura, nombrado malva), fue descubierto en el año de 1856 por William Henry Perkin. Este descubrimiento marcó el paso hacia la búsqueda de otras anilinas orgánicas similares, que se desarrollaron durante los siguientes cincuenta años, llegándose a representar cada color y tinte del arco iris. Todos estos compuestos fueron usados extensamente en alimentos, medicinas y cosméticos, con una pequeña prueba referente a su seguridad pero al pasar de los años su importancia disminuyó.

A principios del siglo XX y debido a la toxicidad significativa que presentaban muchas anilinas, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos empezó a investigar el uso de los colorantes empleados en alimentos y establecer los principios de su regulación. La primera regulación que incluye a los colorantes aplicados en alimentos fue el acta elaborada en 1906 por la Federación de Alimentos y Medicamentos (FDA). De los 80 colorantes sintéticos para alimentos vendidos en 1907, únicamente 16 fueron considerados como «más o menos» peligrosos. En 1938, la Federación de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FDC) estableció una certificación obligatoria para evaluar la pureza de los colorantes. A partir de entonces, se han desarrollado procesos cada vez más eficientes para asegurar la inocuidad de todos los aditivos, entre ellos los colorantes, los cuales son regulados actualmente de forma más estricta que en cualquier otra época de la historia. ⁽¹⁰⁾

1.4. CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS COLORANTES

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo a diversas características pero, hoy en día, los sistemas más importantes de clasificación son los que se basan en su origen y legislación. Esto va de acuerdo con las preferencias del consumidor, que claramente favorecen los pigmentos naturales sobre los colorantes sintéticos. Sin embargo, a pesar de que los sistemas de clasificación tienen bases bien definidas, se encuentran relacionados entre sí, por lo que el mismo tipo de colorantes puede ser clasificado en diferentes grupos (por ejemplo los carotenoides, pueden ser ordenados en cada grupo). ⁽¹⁰⁾

Tabla 1. Sistemas de clasificación de los colorantes

Base del sistema	Clase de pigmentos agrupados	Características	Ejemplos
Origen	Natural	Compuestos orgánicos obtenidos de organismos vivos	Carotenoides, antocianinas, cúrcuma
	Sintético	Compuestos orgánicos obtenidos por síntesis química	Colorantes FD&C
	Inorgánico	Encontrados en la naturaleza u obtenidos por síntesis	TiO ₂
Una característica química global	Cromóforos con sistemas conjugados	Múltiples dobles enlaces, separados por un único enlace	Carotenoides, caramelo, colorantes FD&C, lacas
	Compuestos coordinados metálicos	Un metal presente en su estructura química	Colores Hemo (mioglobina, hemoglobina)
Una característica estructural específica del pigmento natural	Derivados de tetrapirrolo	Compuestos con cuatro estructuras pirrol	Clorofila, colores Hemo
	Carotenoides	Derivados del isopreno, la mayoría de los compuestos son polímeros de ocho monómeros de isopreno	Caroteno, luteína, licopeno
	Iridoides	Derivados de isopreno	Geniposido, randiosido
	Compuesto N-heterocíclicos pero no tetrapirrolos	El nitrógeno está presente en su estructura química	Purinas, pterinas, flavinas, fenazinas,
	Derivados de Benzopirano	Compuestos heterocíclicos oxigenados	Antocianinas y otros flavonoides
	Quinonas	Se encuentran grupos funcionales quinoides en su estructura química	Benzoquinonas, naftaquinonas y antraquinonas
	Melaninas	Estructuras poliméricas obtenidas de monómeros que contienen nitrógeno	Eumelaninas, faeomelaninas.
Legislación	Certificables	Sintéticos	Colorantes FD&C y lacas
	Exentos de certificación	De origen natural (vegetal, mineral o animal) u homólogos sintéticos	Jugo de uva, TiO ₂ , carmín y β-caroteno sintético

Fuente: Delgado & Paredes (2003)

Colorantes Sintéticos

Los colorantes sintéticos siguen siendo populares en su incorporación a alimentos, debido a que son luminosos, son más uniformes, están mejor caracterizados, tienen un poder de tinción más alto y son menos costosos que los naturales. Sin embargo, la mayor desventaja de los colorantes sintéticos es el alto grado de toxicidad que presentan numerosos químicos utilizados en su obtención, ya que algunos de éstos pueden provocar daños en la salud. Por ejemplo, se han recibido suficientes reportes que asocian el consumo del colorante FD&C Amarillo 5 (tartrazina) con reacciones alérgicas, por lo que la FDA solicitó sea declarado en la etiqueta de los productos para que aquellos individuos sensibles puedan evitar los alimentos que incluyan este químico. Por otra parte, el color FD&C Rojo 3 intenso fue ligado a tumores de tiroides y a pesar de que aún sigue vigente en la lista de colorantes certificados permitidos, muchos fabricantes han cesado voluntariamente su uso en las plantas. ⁽¹⁶⁾

Otra desventaja que presentan estos colorantes es referente al problema de contaminación que pueden generar si no se realiza el adecuado tratamiento de las aguas residuales obtenidas durante el proceso de tintura, ya que la degradación fotoquímica de los colorantes sintéticos se lleva a cabo muy lentamente debido a que en un principio están diseñados para ser altamente estables a la luz.

Colorantes naturales

Los colorantes naturales siempre han formado parte de nuestra dieta ya que se encuentran en muchos de los alimentos que consumimos diariamente. Sin embargo, los colorantes naturales tienen una estabilidad química reducida, presentan cierta dificultad en su purificación y dado que deben ser utilizados en mayor proporción, pueden cambiar la textura, el olor o el sabor de los alimentos a los que son incorporados. Normalmente son insípidos, pastosos, inconsistentes y se afectan fácilmente con los ingredientes del alimento, pH, sal, vitaminas, saborizantes y otros factores. También son susceptibles a ser contaminados con trazas indeseables de metales, insecticidas, herbicidas, y bacterias. ⁽¹⁶⁾

Comercialmente, los colorantes naturales son percibidos por el consumidor como de menos riesgo que los sintéticos, además de que le dan un sello a los alimentos vendidos como «naturales » y «orgánicos» que la creciente población de compradores conscientes de su salud buscan. En adición, un interesante uso auxiliar de los colorantes derivados de fuentes naturales es que muchos de ellos tienen actividad biológica. Un ejemplo es el efecto antioxidante que presentan muchas frutas y vegetales, el cual deriva de sus colores bioactivos vívidos, como son la astaxantina, licopeno, luteína, antocianinas y beta carotenos.

Debe notarse, sin embargo, que los colorantes sintéticos certificados generalmente están aprobados para ser usados en todos los alimentos a los cuales puedan ser agregados tecnológicamente, siendo su única limitación el tener que utilizar buenas prácticas de manufactura. En contraste, algunos colorantes naturales están limitados a ciertas aplicaciones, como en el caso del gluconato ferroso, que sólo puede ser usado en la coloración de aceitunas negras. ⁽¹⁶⁾

1.5. LEGISLACIÓN DE LOS COLORANTES

Existen instituciones y leyes encargadas de regular el uso de los colorantes y establecer sus niveles de aplicación. En una visión mundial, el área de los aditivos alimenticios es el área más restringida, pero a pesar de que el número y tipo de colorantes permitidos varía ampliamente de un país a otro, existe una tendencia a utilizar pocos colorantes sintéticos, a excepción de Japón. ⁽¹⁰⁾ El uso de los colorantes alimentarios en la Comunidad Económica Europea (ECC) es controlado por la directiva EC 2645/62 y en los Estados Unidos por la enmienda de aditivos y colorantes de 1960 (ley 86- 618), publicada por la Food and Drug Administration (FDA). ⁽²⁴⁾

La Food and Drug Administration (Federación de alimentos y medicamentos) es el organismo encargado de aprobar o certificar los colorantes que pueden ser utilizados en alimentos, fármacos y cosméticos, y determina las restricciones para su empleo tales como las cantidades máximas que se pueden usar y cómo deben ser identificados en las etiquetas.

Las regulaciones que cubren todos los aspectos de los colorantes como aditivos incluyendo sus usos y restricciones están descritas en el Code of Federal Regulation (Código de Regulación Federal), el cual divide a los colorantes aprobados en dos categorías: Certificados y Exentos de certificación.⁽¹³⁾

Colorantes certificados:

Son colorantes de estructura conocida, obtenidos por síntesis química y que requieren aprobar un proceso de certificación antes de ser incorporados en los alimentos destinados al consumo humano. El proceso de certificación consiste en examinar rigurosamente cada lote de colorante producido, el cual se somete a un muestreo por la FDA y es analizado mediante sofisticadas técnicas para asegurar que cumple con las especificaciones establecidas para contaminantes residuales, metales pesados, pesticidas, y contaminantes no reactivos.

De acuerdo a su uso, los colorantes certificados se clasifican en tres grupos:

- a. Colorantes FD&C que se pueden usar legalmente en alimentos, medicamentos y cosméticos.
- b. Colorantes D&C que se pueden usar legalmente en medicamentos y cosméticos.
- c. Colorantes Ext. D&C que sólo se pueden usar legalmente en medicinas y cosméticos, de forma externa, no para ser consumidos oralmente ni aplicados en membranas mucosas.

Además existen, a su vez, dos tipos de colorantes certificados para alimentos: FD&C tintes y FD&C lacas.

Los *tintes* se disuelven en agua y se venden como polvos, gránulos, líquidos o dispersiones. Normalmente son usados en bebidas líquidas, mezclas secas, confitería y productos lácteos.

Las *lacas*, por otro lado, son colores fijados sobre una base o sustrato de hidróxido de aluminio, insolubles en medios polares y no polares, que desarrollan su color por dispersión.

La lista de los colorantes sintéticos permitidos se ha expandido y acortado con el paso de las décadas. Actualmente, en los Estados Unidos, sólo existen nueve colorantes certificados aprobados por la FDA para ser usados en la coloración de alimentos. Un ejemplo de estos es el colorante FD&C Amarillo No. 6, que es comúnmente usado en cereales, panes y bizcochos.

Colorantes exentos de certificación

Estos colorantes algunas veces son referidos como “colorantes naturales”, pero la FDA no reconoce el término “natural” para estos compuestos. Los colorantes exentos de certificación, incluyen los pigmentos derivados de fuentes naturales tales como vegetales, minerales o animales. Un ejemplo de éstos, es el color caramelo que se produce comercialmente mediante el calentamiento del azúcar y otros carbohidratos, bajo condiciones estrictamente controladas y se utiliza en la coloración de salsas, bebidas sin alcohol, pastelería y muchos otros alimentos. Sin embargo, a pesar de que la mayor parte de estos colorantes están exentos de los requerimientos de certificado formal, también son controlados por la FDA para asegurar que cumplan con ciertas especificaciones de pureza establecidas.

Los colorantes exentos de certificación pueden ser de tres tipos:

- a) Derivados de alimentos naturales obtenidos por procesos físicos. Están exentos de certificación, pero necesitan ser aprobados por la FDA.
- b) Derivados de fuentes naturales que normalmente no son considerados alimentos naturales. Requieren de estudios toxicológicos completos.
- c) Denominados “idénticos a los naturales” pero sintetizados químicamente. Requieren de estudios toxicológicos completos.

A continuación se enlistan todos los colorantes (certificados y exentos de certificación) que se encuentran actualmente aprobados por la FDA para ser usados en alimentos, así como sus restricciones.

Tabla 2. Aditivos de color sujetos a un proceso de certificación

Nombre Oficial de la FDA	Año de aprobación	Usos y restricciones
Azul FD&C No. 1	1969 1993	Alimentos en general
Azul FD&C No. 2	1987	Alimentos en general
Verde FD&C No. 3	1982	Alimentos en general
Naranja B	1966	Superficies de embutidos y salchichas en concentraciones de hasta 150 ppm en peso
Rojo cítrico No. 2	1963	Cáscara de naranja, no utilizable para el procesado, en concentraciones de hasta 2 ppm en peso.
Rojo FD&C No. 3	1969	Alimentos en general
Rojo FD&C No. 40	1971	Alimentos en general
Amarillo FD&C No. 5	1969	Alimentos en general
Amarillo FD&C No. 6	1986	Alimentos en general

Fuente: Food and Drug Administration (2006)

Tabla 3. Aditivos de color exentos de un proceso de certificación.

Colorante	Año de aprobación	Usos y restricciones
Extracto de annato (achiote)	1963	Alimentos en general
Betabel deshidratado	1967	Alimentos en general
Cantaxantina	1969	Alimentos en general, 30 mg/lb de alimento sólido o semisólido o por pinta de alimento líquido. También en alimento para pollos.
Caramelo	1963	Alimentos en general
β -apo-8-carotenal	1963	Alimentos en general, 15 mg/lb de sólido, 15 mg/pinta de líquido
β -caroteno	1964	Alimentos en general
extracto de cochinilla Carmín	1969 1967	Alimentos en general
Clorofilina	2002	Mezclas de bebidas en polvo con base cítrica, 0.2 % en mezcla seca, extraída de la alfalfa
Harina de algodón tostada, desengrasada, cocida	1964	Alimentos en general
Gluconato ferroso	1967	Coloración de olivas negras
Lactato ferroso	1996	Coloración de olivas negras
Extracto de uva	1981	Alimentos no bebibles
Extracto de cáscara de uva (enocianina)	1966	Bebidas carbonatadas y sin gas, bebidas alcohólicas (restrict. 27 CFR Parte 4 y 5).
Óxido de hierro sintético	1994	Cubierta de salchichas, 0.1 % en peso.
Jugos de frutas	1966 1995	Alimentos en general Aditivo de color en polvo
Jugos de vegetales	1966 1995	Alimentos en general Aditivo de color en polvo
Aceite de zanahoria	1967	Alimentos en general
Páprika	1966	Alimentos en general
Oleoresina de Páprika	1966	Alimentos en general
Riboflavina	1967	Alimentos en general
Azafrán	1966	Alimentos en general
Dióxido de titanio	1966	Alimentos en general; 1 % en peso
Extracto de tomate concentrado (licopeno)	2006	Alimentos en general
Cúrcuma	1966	Alimentos en general
Oleoresina de cúrcuma	1966	Alimentos en general

Fuente: Food and Drug Administration (2006)

En México, el organismo encargado de la regulación de los colorantes es la Dirección General de Bienes y Servicios perteneciente a la Secretaría de Salud (SSA). Los colorantes permitidos son publicados en el Diario Oficial de la Federación así como cualquier modificación realizada al Reglamento de la Ley General de Salud. En este reglamento, se publica todo lo referente a los colorantes, así como excipientes permitidos en mezclas, especificaciones generales de etiquetado y condiciones de venta.

1.6. TOXICOLOGÍA DE LOS COLORANTES

El proceso de evaluación de los colorantes abarca una serie de estudios toxicológicos de largo y corto plazo. Dichos estudios toxicológicos se llevan a cabo: (1) para identificar los principales efectos tóxicos de las sustancias evaluadas y, si es posible, establecer cuáles son los tejidos afectados, y (2) para determinar la cantidad del aditivo que pueden ser adicionado a los alimentos sin producir efectos adversos en la salud humana.

En 1993, las sustancias evaluadas por la FDA, fueron agrupadas de acuerdo a diferentes niveles de riesgo o preocupación. Dicha clasificación está basada en su estructura química, exposición potencial y características toxicológicas conocidas. De acuerdo a lo anterior, los colorantes sintéticos se encuentran en el “nivel de preocupación III”, que es la clasificación más severa y que consecuentemente requiere de la evaluación toxicológica más estricta. Por otra parte, algunos colorantes naturales han sido clasificados en niveles de preocupación más bajos, por lo que tienen requerimientos menos exigentes y su información toxicológica es más escasa que aquella sobre los colorantes sintéticos. Sin embargo, comúnmente tanto los aditivos certificados sintéticos como los exentos de certificación están sujetos a los mismos requerimientos toxicológicos. ⁽¹⁰⁾

Para obtener la aprobación de la FDA para un pigmento sintético, se deben realizar los siguientes estudios toxicológicos:

- 1) Un estudio subcrónico, en donde una especie no roedora, usualmente un perro, es alimentado durante 90 días incluyendo cierta dosis de colorante en su dieta.
- 2) Un estudio de toxicidad aguda en ratas, que consiste en alimentar ratas con diferentes dosificaciones de colorante para determinar la DL₅₀.
- 3) Un estudio crónico, en el cual al menos dos especies animales son alimentadas durante un periodo de 24 a 30 meses, incluyendo cierta dosis de colorante en su dieta,.
- 4) Un estudio teratológico, para evaluar posibles defectos de nacimiento.
- 5) Un estudio de reproducción multigeneracional en ratones, y
- 6) Un estudio de mutagenicidad *in Vitro*, para evaluar posibles mutaciones celulares.

Después de todo este desarrollo experimental, se establece la Ingesta Diaria Admisible (IDA), que determina el nivel de dosificación en el cual se prevé que no se producirá ningún efecto adverso al ser consumido. Por otra parte, las regulaciones conocidas como Good Manufacturing Practices (GMP) ponen un límite a la cantidad de aditivos usados en los alimentos por lo cual, los fabricantes pueden usar únicamente la cantidad necesaria de un aditivo para alcanzar el efecto deseado. Debido a que los estudios toxicológicos son largos y costosos, se realizan principalmente en Los Estados Unidos, La Unión Europea y Japón, por lo que la mayoría de los países se basa en estos resultados para determinar sus propias especificaciones. ⁽¹⁰⁾

Respecto a los colorantes naturales, nuestros conocimientos sobre estas sustancias y su comportamiento en el interior del organismo son todavía incompletos. Muchos de estos colorantes no son una única sustancia, su constitución química no siempre es conocida y por lo general se carece de datos toxicológicos por lo que su empleo sólo puede justificarse tras haber sido utilizados por el hombre durante largo tiempo sin producirle ningún daño.

1.7. EXPECTATIVAS DE LA INDUSTRIA DE LOS COLORANTES

En cuanto a los colorantes sintéticos permitidos actualmente no hay nada escrito, ya que se siguen realizando investigaciones toxicológicas al respecto y existe la posibilidad de que alguno de ellos pueda llegar, en un futuro, a considerarse nocivo para el consumo humano, razón por la cual se ha incrementado el interés por buscar nuevas fuentes naturales. Sin embargo, a pesar de que los colorantes naturales están ampliamente distribuidos en la naturaleza, el principal obstáculo para su introducción como agentes pigmentadores de alimentos es que los métodos para su aislamiento y purificación en grandes cantidades todavía no son eficientes ni económicos. ⁽¹⁰⁾

Sin embargo, a pesar de tener como desventaja sus altos precios, la industria de los colorantes naturales está creciendo más rápido que la de los sintéticos ya que la tendencia actual de la industria farmacéutica, cosmética, textil y alimentaria es sustituir los colorantes artificiales por aquellos provenientes de fuentes naturales. Se estima que los colorantes exentos de requerimientos de certificación representan el 58% del mercado global de los colorantes alimenticios. Los expertos aseguran que esta tendencia continuará por lo menos en los siguientes 20 años. Además, la introducción de términos tales como alimentos *funcionales*, *médicos* y *nutraceúticos* también ha incrementado las ventajas de los colorantes naturales sobre los sintéticos. ⁽¹⁰⁾

Por otra parte, se ha determinado que existe un mercado potencial para los colorantes alimenticios de origen natural en los países industrializados, principalmente en Estados Unidos y la Unión Europea, donde su consumo se ha incrementado con mayor velocidad. Un ejemplo claro de dichos pigmentos es el carmín, cuyo principal productor es Perú. ⁽²⁴⁾

En resumen, el futuro de la industria de los colorantes estará enfocado al desarrollo de procesos que permitan producir colorantes naturales que contribuyan principalmente a la protección de la salud de los consumidores, que no sean tóxicos, que sean económicos, que puedan contribuir a resolver el problema de contaminación que se genera con los colorantes sintéticos y que puedan sustituir efectivamente a los colorantes artificiales siendo estables en un extenso rango de alimentos y compatibles con los demás componentes de la formulación. ^(16, 24)

CAPÍTULO 2

COLORANTES NATURALES

2.1. IMPORTANCIA DE LOS COLORANTES NATURALES

La funcionalidad de los colorantes va más allá de lo estético ya que algunos están relacionados con procesos esenciales para la vida en la tierra, tal como la clorofila en la fotosíntesis y la mioglobina en el almacenamiento muscular del oxígeno. Actualmente, la función que tienen un gran número de pigmentos en los organismos es desconocida, sin embargo, los estudios realizados en algunos de ellos han demostrado que tienen funciones especializadas y como consecuencia su distribución es también restringida. Por ejemplo, algunos pigmentos están involucrados en el camuflaje (mecanismo de protección de los anfibios) y en los procesos de reproducción (atracción para el apareamiento). También se ha planteado que los colores de las flores, frutas y hongos son indispensables para atraer a los animales y asegurar la esparción de esporas y semillas. Para llevar a cabo este tipo de funciones se requiere de una gran diversidad de compuestos que están presentes en la naturaleza (por ejemplo, clorofilas, flavonoides, antocianinas, carotenoides, betalainas y quinonas).⁽¹⁰⁾

Los colorantes naturales se clasifican según su procedencia en: vegetales, animales y minerales.

2.2. COLORANTES MINERALES

Actualmente existen algunos compuestos minerales que pueden ser usados de forma segura como colorantes de alimentos, tal es el caso del dióxido de titanio y el carbón negro. Sin embargo, existen otros que se usan principalmente debido a que poseen otras propiedades, aunque también contribuyen al color. Un ejemplo de estos últimos es el carbonato de calcio, el cual es adicionado como un agente regulador de la acidez, emulsificador y estabilizador, pero también imparte color. A continuación se presentan algunos ejemplos de colorantes minerales. ⁽¹⁰⁾

Óxidos de Fierro

Los óxidos de fierro se encuentran en la naturaleza pero también suelen elaborarse por medio de un tratamiento de sulfato o cloruro ferroso con un álcali, seguido por la oxidación del hidróxido. Estos compuestos proveen colores rojos, amarillos y negros, son insolubles en la mayoría de los solventes pero usualmente solubles en ácido clorhídrico y muestran excelente estabilidad a la luz y calor. Casi todos los óxidos de fierro son utilizados en plásticos, y pigmentos o tintes que están en contacto directo con alimentos, pero sólo algunos de ellos cumplen con los requerimientos necesarios para ser utilizados en cosméticos.

Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es el pigmento blanco más importante usado en el comercio mundial. Ha sido utilizado en un gran rango de aplicaciones incluyendo pinturas, plásticos, papel, y textiles, pero sólo un pequeño porcentaje de la producción global es usada en alimentos y productos farmacéuticos. En la naturaleza, el dióxido de titanio se encuentra presente en tres formas cristalinas (anatasa, rutilo y brokita) y comercialmente es producido mediante reacciones de sulfatado o clorado. El TiO₂ exhibe una excelente estabilidad a la luz, oxidación, pH, y al ataque microbiológico.

Azul ultramarino

Los colorantes ultramarinos son compuestos sintéticos de composición indefinida pero están clasificados dentro de los colorantes inorgánicos. Son una compleja combinación de silica, alúmina, óxido de sodio y sulfuro. Un colorante ultramarino típico muestra la fórmula empírica $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$. Son insolubles en agua y solventes orgánicos y se utilizan para impartir color azul a diversos productos, sin embargo, el rango de colores se extiende desde el violeta o rojo hasta el verde. Los colorantes ultramarinos fueron usados para blanquear azúcar, pero hoy en día, esta aplicación está prohibida. Actualmente son ampliamente usados en cosméticos. ⁽¹⁰⁾

2.3. COLORANTES ANIMALES

Los siguientes son algunos ejemplos de los colorantes animales más importantes.

Mioglobina y hemoglobina

Tanto la mioglobina como la hemoglobina son proteínas conjugadas o hemoproteínas responsables del color rojo del músculo y de la sangre, respectivamente; ambos pigmentos desempeñan funciones biológicas muy importantes: la hemoglobina se encarga del transporte del oxígeno de los pulmones a los diferentes tejidos, y ahí queda retenido temporalmente en la mioglobina, hasta que se consume en el metabolismo aeróbico. En cada 100g de sangre hay aproximadamente 78 g de agua y 18.5 g de proteínas; éstas están constituidas por 1.2 g de globulinas, 2.3 g de albúminas y 15 g de hemoglobina; esta última tiene una estructura cuaternaria de tetrámero, de peso molecular 67 000, integrada por dos polipéptidos o cadenas α con 141 aminoácidos cada uno, y dos cadenas β con 146 aminoácidos; a pesar de las diferencias de composición entre las diferentes hemoglobinas que se conocen, todas presentan una estructura terciaria globular y una cuaternaria de tetrámero. Cada una de las cuatro proteínas contiene su correspondiente grupo hemo planar (semejante a la clorofila), con un átomo de hierro en el centro, y se unen entre ellas por puentes de hidrógeno y enlaces hidrófobos.

Aunque no es exactamente correcto, y sólo para efectos prácticos, se considera la hemoglobina como un tetrámero de la mioglobina; tanto las cadenas α como las β mantienen una gran similitud con la estructura primaria de la mioglobina. El interior de cada monómero, al igual que sucede con la mioglobina, es hidrófobo, mientras que el exterior es muy polar.

La mioglobina es una proteína globular sarcoplásmica del músculo, soluble en agua y en soluciones salinas diluidas; está constituida por una parte proteínica, llamada apomioglobina o globina, y el grupo prostético hemo; la primera en forma aislada es incolora, tienen un peso molecular de aproximadamente 17 800 con 153 aminoácidos, 70% de los cuales establecen ocho zonas que tienen una estructura secundaria de hélice α alrededor del grupo hemo; los aminoácidos no polares están orientados hacia el centro del polipéptido lo que crea un microambiente hidrófobo en el que se localiza el hemo, éste a su vez, se une a la proteína por medio de un residuo de histidina. La mioglobina presenta una alta reactividad pues tiene la capacidad de producir compuestos iónicos y covalentes con otras moléculas; los de interés para el tecnólogo son los segundos, ya que en esta categoría están los responsables de los colores típicos de la carne y sus derivados; éstos pueden contener el hierro tanto en estado reducido (Fe^{2+}), como oxidado (Fe^{3+}).⁽⁵⁾

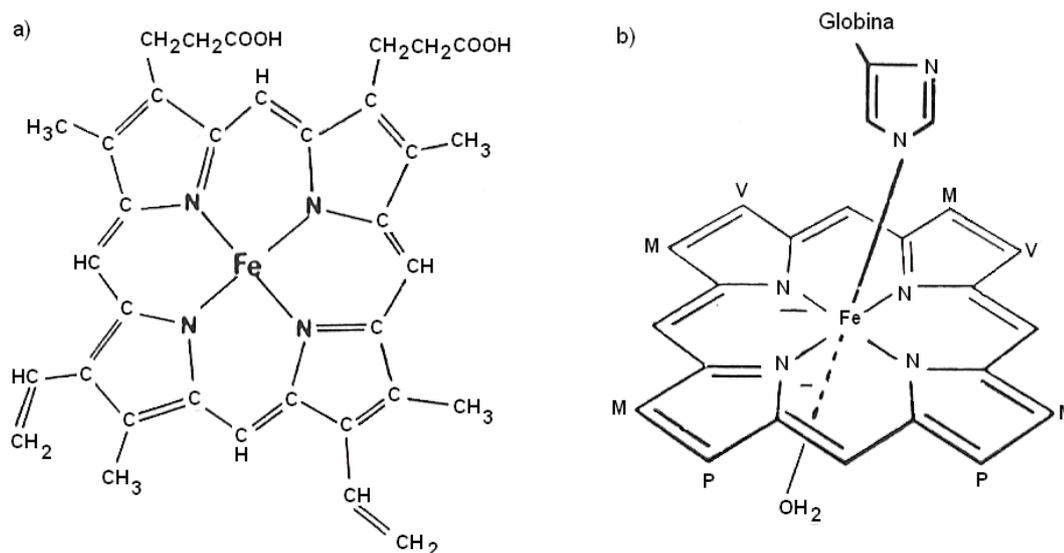


Figura 1. a) Grupo hemo, b) Estructura esquemática simplificada de mioglobina⁽¹²⁾

Carmín

En la actualidad el carmín tiene una gran importancia comercial; este compuesto se extrae de los insectos *Dactylopius coccus*, que recibe el nombre genérico de cochinilla o grana. El producto conocido como cochinilla está integrado por los cuerpos secos de las hembras adultas de estos insectos, y contiene aproximadamente 10% de ácido carmínico. Se requieren alrededor de 130 000 insectos para lograr un kilogramo de cochinilla; cuando los cuerpos se muelen se obtiene una masa de color rojo muy intenso, de la cual se pueden elaborar diversos derivados comerciales a base de ácido carmínico: un extracto acuoso-alcohólico, con una concentración mínima de 1.8% de ácido carmínico; el carmín, que es una laca de aluminio o de aluminio-calcio y que generalmente contiene más de 50% de ácido carmínico, y el ácido carmínico, que representa la forma más purificada de este pigmento. En general, en la industria de alimentos, sólo se emplean los dos primeros, pues el tercero es un producto muy costoso.

Como información adicional, cabe indicar que la cochinilla es originaria de México y que en algunos estados, como el de Oaxaca, todavía se cultiva; el insecto crece sobre las hojas de diferentes especies de nopales. Debido a la prohibición del uso de diversos colorantes rojos sintéticos en los últimos años se ha incrementado considerablemente la demanda de ácido carmínico y sus derivados: esto ha hecho que varios países, incluyendo México, vuelvan los ojos a la producción de este ancestral pigmento que ya era usado por los pueblos precolombinos para colorear telas. ⁽⁵⁾

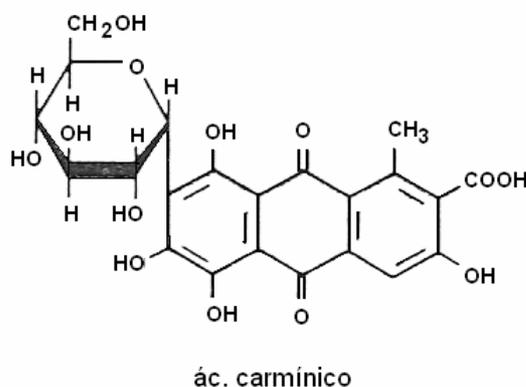


Figura 2. Estructura química del ácido carmínico ⁽⁵⁾

2.4. COLORANTES VEGETALES

La mayoría de los pigmentos vegetales se localizan en el protoplasma de las células, dentro de los organelos especializados llamados plástidos, y en algunos casos, cuando son solubles en agua, se ubican disueltos en las vacuolas de las células. Algunos de ellos son hidrosolubles, y su separación y aislamiento se facilita considerablemente, pero existen otros que sólo se solubilizan en disolventes orgánicos como el hexano, éter, etc. Su identificación se basa en la propiedad que tiene cada pigmento de absorber una cierta longitud de onda del espectro visible; los carotenoides, por ejemplo, absorben una energía radiante de alrededor de 440 nm. ⁽⁵⁾

En términos generales, los pigmentos vegetales relacionados con los alimentos se pueden dividir en las siguientes categorías:

2.4.1. Carotenoides

La estructura química básica de la mayoría de estos compuestos es poliénica de 40 átomos de carbono formada por ocho unidades de isopreno, cuyo arreglo se hace inverso en el centro, y pueden ser de cadena lineal o tener ciclizaciones en los extremos. El nombre genérico deriva de la zanahoria, *Dacus carota*, ya que fue de esta hortaliza de donde se aislaron por primera vez. En la naturaleza se han identificado más de 420, y a pesar de que generalmente su color varía de amarillo a anaranjado y rojo, una gran proporción de ellos se encuentra en las hojas verdes. Son responsables del color de los plátanos, jitomates, chiles, papas, duraznos, zanahorias, trigo, maíz, soya, etc., al igual que de muchas flores y de algunas algas, bacterias fotosintéticas, hongos y levaduras, es decir, se encuentran básicamente en los tejidos que llevan a cabo la fotosíntesis. Existen en forma libre disueltos en la fracción lipídica del tejido vegetal, formando complejos con proteínas, unidos a hidratos de carbono por medios de un enlace glucosídico, o como ésteres de ácidos grasos

Se han dividido en dos grandes grupos de acuerdo con su estructura química: carotenos y xantofilas. Los primeros tienen características de hidrocarburos, son solubles en éter de petróleo y poco en etanol; destacan entre éstos los α , β y γ -carotenos y el licopeno (poner dibujo de estructuras). Por su parte las xantofilas son la forma oxidada de las anteriores, se presentan como ácidos, aldehídos o alcoholes y son solubles en etanol, metanol y éter de petróleo; ejemplo de estos compuestos son la fucoxantina, la luteína y la violaxantina. Ambos grupos le deben su color a la conjugación de los dobles enlaces, así como a la presencia de los anillos extremos (si existen); en estado natural, sus instauraciones tienen una configuración *trans* y en algunos casos se presentan isomerizaciones *cis*.

Cabe indicar que los carotenos, además de servir como precursores de la vitamina A en el organismo humano, también cumplen una función biológica protectora contra la formación y la acción de los radicales libres. Debido a su estructura insaturada, los carotenoides están sujetos a muchos cambios químicos inducidos por las diferentes condiciones de procesamiento (principalmente por las altas temperaturas, las radiaciones electromagnéticas y el oxígeno) que se dan en la industria. ⁽⁵⁾

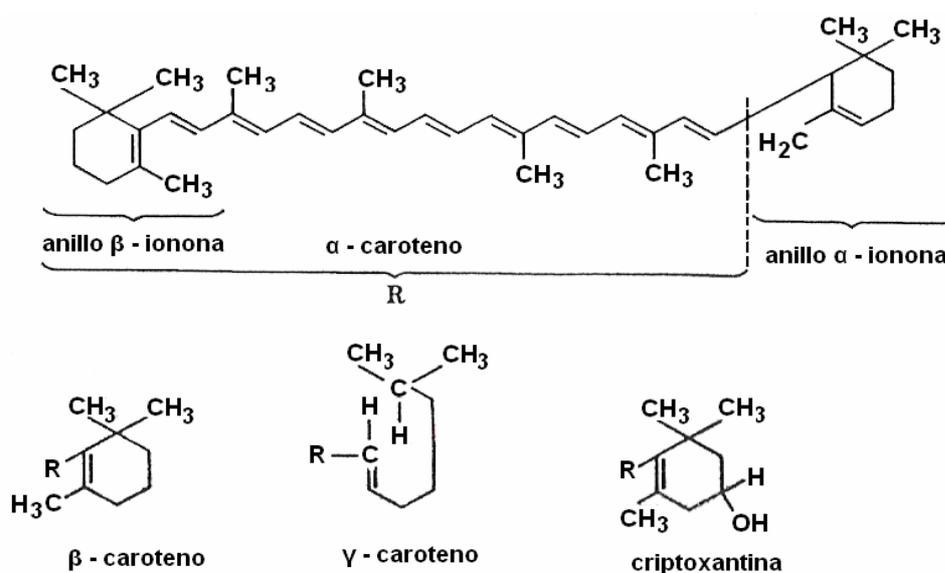


Figura 3. Diferencia entre las estructuras químicas de los carotenos ⁽⁵⁾

2.4.2. Clorofilas

Éste es tal vez el pigmento vegetal que más abunda en la naturaleza, ya que la mayoría de las plantas la contienen en diversas concentraciones; los tipos de clorofila más importantes son la a y la b; pero la primera se encuentra en mayor proporción (3:1): existen, además, otras de menor importancia, como la c y la d y algunas de origen microbiano. Las estructuras químicas de las dos primeras se muestran en la figura 4 y se diferencian básicamente en que la b contiene un grupo formilo (-CHO) en lugar de un metilo (-CH₃). Este pigmento tiene un anillo porfirínico con un átomo de magnesio y el alcohol fitol que se esterifica a una molécula de ácido propiónico; los anillos pirrólicos están unidos por medio de metenos, -CH=, creando una estructura planar. El magnesio central está ligado por dos de los nitrógenos de los anillos pirrólicos de manera covalente, mientras que los otros dos nitrógenos lo unen por un sistema de coordinación. La cadena fitol tiene una distribución de sus átomos de carbono muy similar a la de los carotenoides.

La fotosíntesis que efectúa la clorofila representa uno de los procesos anabólicos más importantes de nuestro planeta; este fenómeno es de suma importancia en la vida de todos los organismos, ya que es el principal mecanismo por el cual se sintetizan los diferentes hidratos de carbono que se encuentran en la naturaleza.

Este pigmento no está disuelto en la célula, sino que se localiza en unas estructuras bien definidas llamadas cloroplastos. El contenido de clorofila de las hojas verdes de las plantas superiores varía con su estado de madurez, pero se puede considerar que es de aproximadamente 0.1%, en base húmeda.

Por ser insolubles en agua, este pigmento no se pierde por lixiviación; así pues, el lavado, el remojo, etc., de las frutas y hortalizas no provocan la disminución del color; solo es soluble en diversos disolventes orgánicos, tales como benceno, éter, acetona y otros apolares. Su estructura química es muy compleja y fácilmente alterable por diferentes agentes, como son los oxidantes, tanto oxígeno como peróxidos, las altas temperaturas, la luz, el pH y algunas enzimas. ⁽⁵⁾

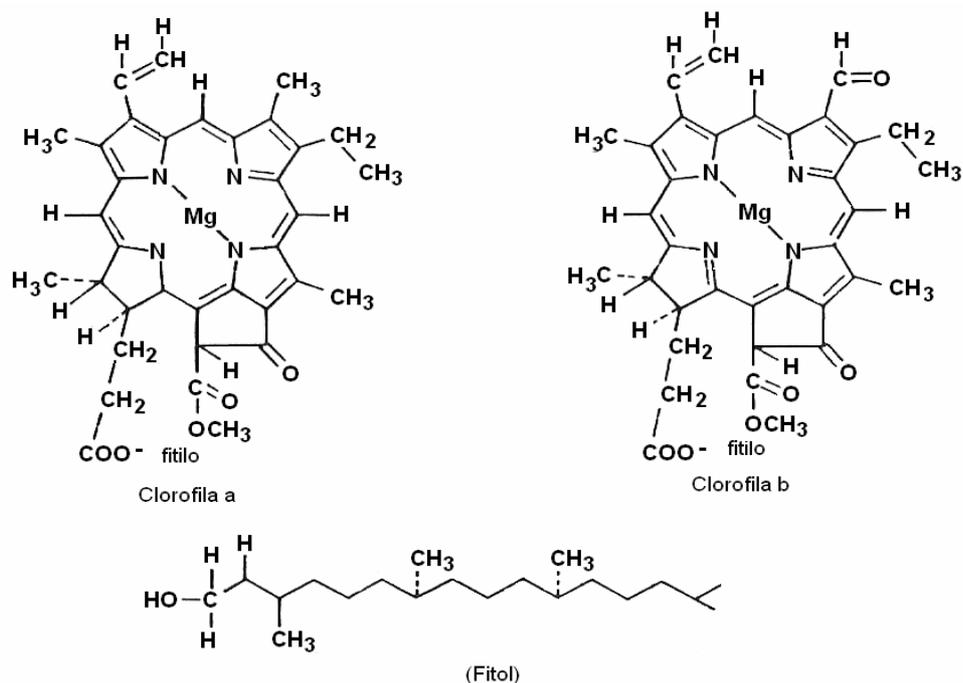


Figura 4. Fórmulas estructurales de las clorofilas a y b, y de su mitad fitol ⁽¹²⁾

2.4.3. Flavonoides

Son compuestos fenólicos que abundan en la naturaleza; dado que tienen una estructura química muy parecida a la de las antocianinas normalmente se encuentran en diversos frutos junto con ellas ya que ambos grupos de pigmentos siguen un proceso biosintético común. Son glucósidos formados por una aglicona, que en muchos casos deriva de la 2-fenilbenzopirona; entre las principales agluconas se encuentra el flavonol y la flavona (que dan origen a los flavonoles y a las flavonas), además de la isoflavona, la flavona, el flavonol, las chalconas y los biflavonilos. Las diferencias químicas básicas entre las diferentes agluconas se muestran en la figura 5. Los azúcares más importantes son la glucosa, la ramnosa, la galactosa, la arabinosa y la xilosa, y en ocasiones también se encuentran la apioja y la rutinosa; éstos se unen a la aglicona por medio de los carbonos 7, 5 y 4', principalmente. Estos son pigmentos amarillos y, a pesar de que existe un número muy grande de ellos, no contribuyen de manera importante al color de los alimentos; se localizan en diversas frutas como fresas, peras, manzanas, cerezas, duraznos, naranjas y limones.

En todos los flavonoides destacan por su importancia los flavonoles, que se encuentran en muchos productos, tales como cebollas, miel (queratina), fresas (kaempferina) y uvas (miricetina). Dada su capacidad de capturar radicales libres y de crear complejos con los iones metálicos, tienen una actividad antioxidante muy alta; sin embargo, el hecho de que sean poco solubles en lípidos los hace poco adecuados para este fin; también inhiben la oxidación de la vitamina C en algunos alimentos. Por su parte, las isoflavonas tienen actividad estrogénica, es decir, de hormonas femeninas, sobre todo la genisteína, la daidzeína y la gliciteína, que se encuentran como glucósidos en la soya, la alfalfa y en otras plantas.

Normalmente los flavonoides son más estables al calor y a las reacciones de oxidación que las antocianinas y resisten la mayoría de los tratamientos térmicos que se emplean en la manufactura de los alimentos. ⁽⁵⁾

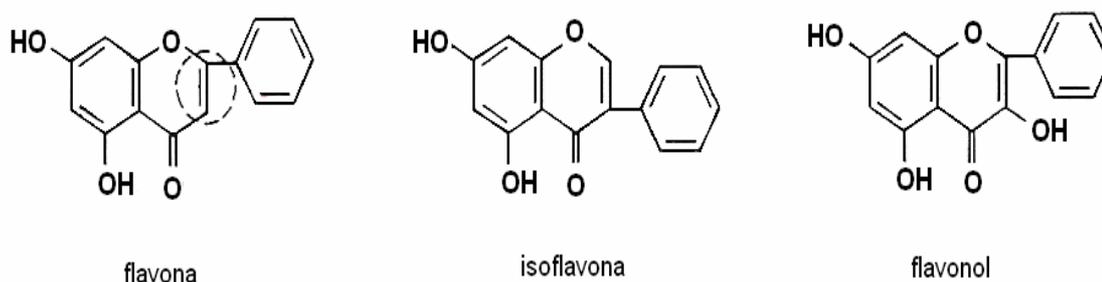


Figura 5. Diferencias básicas de las agluconas en los flavonoides ⁽⁵⁾

2.4.4. Betalaínas

Este término se refiere a un grupo de aproximadamente 70 pigmentos hidrosolubles, con estructuras de glucósidos, derivados de la 1,7-diazoheptametina, y que se han dividido en dos grandes clases: los rojos o betacianinas, y los amarillos o betaxantinas. Se encuentran en pocas plantas y flores, entre las que destaca el betabel (*Beta vulgaris*) y la tuna roja y otras ocho familias del orden Centrospermae.

Las más estudiadas son las del betabel, que se localizan en las vacuolas, y cuya betacianina principal recibe el nombre de betanina que representa hasta 95% del total de los pigmentos. La betanina está constituida por la aglucona betanidina a la cual se enlaza una molécula de β -D-glucosa en el hidroxilo 5, como lo muestra la figura 6; en ocasiones se unen al hidrato de carbono algunos ácidos como el glucurónico, el cafeico y el ferúlico. La betanina puede transformarse y perder su coloración bajo la influencia de factores como el pH, las temperaturas altas, el oxígeno, la luz y la actividad acuosa. En general, su estabilidad al calor está en función de la acidez y del oxígeno disuelto del medio. Su uso se restringe a ciertos productos (gelatinas, bebidas y postres en general), en los que el pigmento se conserva más fácilmente. ⁽⁵⁾

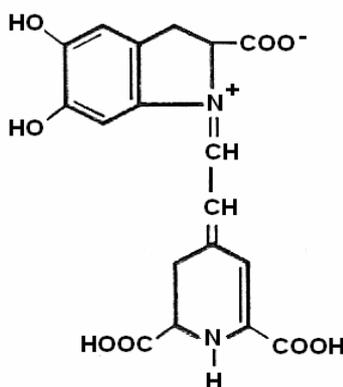


Figura 6. Estructura química de la betanidina ⁽⁵⁾

2.4.5. Taninos

Los taninos son una clase de compuestos fenólicos incoloros o amarillo-café, que de acuerdo con su estructura y reactividad con agentes hidrolíticos, particularmente ácidos, se han dividido en dos grupos: los hidrolizables y los no hidrolizables o condensados. Los primeros son sustancias poliméricas complejas que a su vez se clasifican en galotaninos, cuando contienen ácido gálico, y elagitaninos, cuando está presente el ácido elágico; el ácido gálico puede estar en forma de glucósido al unirse a una molécula de glucosa, o esterificarse consigo mismo produciendo ácidos di y trigálicos.

Por su parte, los taninos no hidrolizables o condensados son generalmente dímeros de la catequina (flaván-3-ol) o de antocianidinas (flaván-3-4-diol); algunos de ellos producen una antocianidina coloreada cuando se tratan con ácidos calientes. Por su estructura presentan propiedades reductoras y actúan como antioxidante protegiendo a los vinos tintos, sirven de sustrato en las reacciones de oscurecimiento enzimático, sobre todo en productos como el café y el cacao, y son los responsables de la astringencia de muchos frutos inmaduros, como el plátano, la pera, la uva, la manzana, etc., debido a que tienen la propiedad de reducir las características de lubricación de la saliva pues precipitan las proteínas y las glucoproteínas que contiene ésta. La mayoría de los animales no metabolizan los complejos que se forman entre proteínas y taninos, lo que hace que se reduzca el valor nutritivo del alimento, las interacciones de estos compuestos se favorecen a temperaturas altas y en ciertas condiciones de pH y de fuerza iónica. ⁽⁵⁾

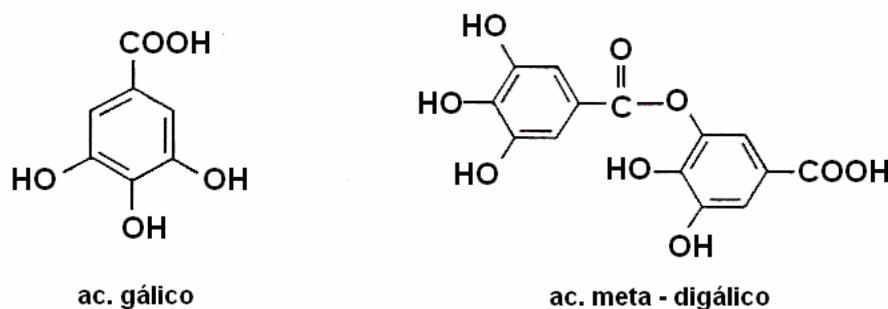


Fig. 7. Estructuras químicas de taninos. ⁽⁵⁾

2.4.6. Quinonas y xantonas

Las quinonas son un grupo grande de pigmentos amarillos existentes en el jugo celular de las plantas con flores, los hongos, líquenes, bacterias y algas. Se conocen más de 200, cuyo color varía del amarillo pálido al casi negro. El grupo más grande es el de las antraquinonas, algunos de cuyos miembros se han utilizado durante siglos como colorantes naturales y purgantes. Una antraquinona típica es la emodina, que se encuentra ampliamente distribuida en hongos, líquenes y plantas superiores.

Las naftaquinonas son un pequeño subgrupo compuesto de unos 20 pigmentos. Diversos miembros de este grupo se utilizan como colorantes, tales como la alheña. La juglona que existe en nueces y la plumbagina, son naftaquinonas típicas. Las antraquinonas ordinariamente se presentan en forma de glicósidos, pero las naftaquinonas no. Otro gran subgrupo singular de pigmentos rojos son las naftacenoquinonas, limitado sólo a las Actinomicetales, que está estrechamente relacionado con los antibióticos tetraciclina. Existen otros muchos subgrupos tales como la fenantraquinonas, las isoprenoidequinonas y un cierto número de estructuras más complejas. Las xantonas son un grupo de unos 20 pigmentos amarillo que se han confundido con las quinonas y las flavonas. Un miembro bien conocido de este grupo es la mangiferina, que existe en forma de glucósido en los mangos. Las xantonas pueden distinguirse fácilmente de las flavonas y quinonas por sus características espectrales. ⁽¹²⁾

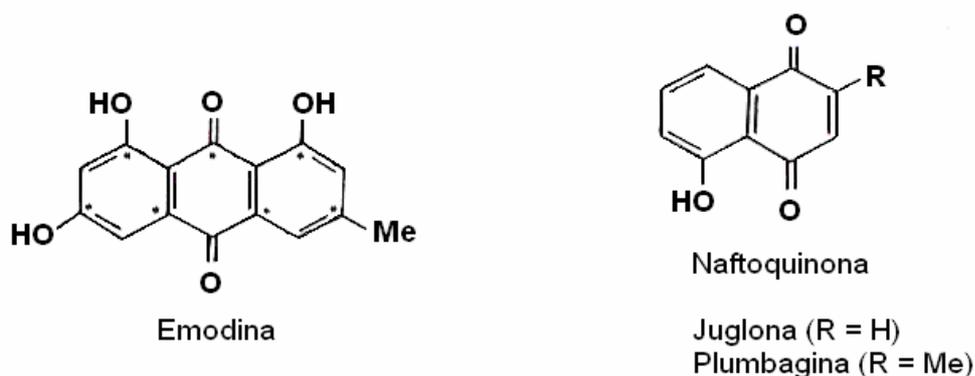


Fig. 8. Estructura química de una antraquinona y una naftoquinona. ⁽¹²⁾

2.4.7. Antocianinas

Son las responsables de los colores rojos, anaranjados, azules y púrpura de muchos productos de origen vegetal, principalmente frutas y flores. Las características de este grupo de colorantes se abordarán ampliamente en el siguiente capítulo.

En la siguiente tabla se presenta un resumen comparativo de las características más importantes de cada grupo de colorantes naturales.

Tabla 4. Resumen de las características de los pigmentos naturales

Grupo pigmentos	Número de compuestos	Color	Fuente	Solubilidad	Estabilidad
Antocianinas	150	Naranja, azul, rojizo	Plantas	Hidrosoluble	Sensible al pH y metales, termolábiles
Flavonoides	800	Incoloros, amarillo	Casi todas las plantas	Hidrosoluble	Muy estable al calor
Proantocianinas	20	Incoloros	Plantas	Hidrosoluble	Estable al calor
Taninos	20	Incoloros, amarillo	Plantas	Hidrosoluble	Estable al calor
Betalainas	70	Amarillo, rojo	Plantas	Hidrosoluble	Sensibles al calor
Quinonas	200	Amarillo a negro	Plantas, algas, bacterias	Hidrosoluble	Estable al calor
Xantonas	20	Amarillo	Plantas	Hidrosoluble	Estable al calor
Carotenoides	450	Incoloros, amarillo, rojo	Plantas, animales	Liposoluble	Estables al calor, sensibles a la oxidación
Clorofilas	25	Verde, pardo	Plantas	Disolventes orgánicos	Sensible al calor
Pigmentos hemo	6	Rojo, pardo	Animales	Hidrosoluble	Sensible al calor
Riboflavina	1	Amarillo verdoso	Plantas	Hidrosoluble	Estable al calor y pH

Fuente: Fennema (1993)

Entre los pigmentos naturales utilizados en la coloración de alimentos se encuentran los que se indican en la tabla 5. El betabel, el pimiento rojo y la zanahoria, que contiene betalaínas, capsantina y β -caroteno, respectivamente, se deshidratan y se muelen, y el polvo resultante se usa para colorear. También se pueden someter a un proceso extractivo y concentrar el pigmento. Esto mismo ocurre con el azafrán, la cúrcuma y el achiote o anato; en estos dos últimos es más factible dicha extracción.

En los últimos años se han eliminado del mercado varios de los colorantes rojos sintéticos por considerarlos tóxicos; esto ha ocasionado que en varios países industrializados se incremente la demanda de los pigmentos naturales, tales como el achiote y la cúrcuma. Cabe indicar que el achiote, que es un arbusto típico de la península de Yucatán, ya era utilizado en la época precolombina. ⁽⁵⁾

Tabla 5. Pigmentos usados en la coloración de alimentos

Fuente	Agente activo
Achiote, anato, <i>Bixa orellana</i>	Bixina (carotenoide)
Azafrán, <i>Crocus sativus</i>	Crocetina (carotenoide)
Betabel, <i>Beta vulgaris</i>	Betalaínas
Cúrcuma, <i>Curcuma longa</i>	Curcumina
Cochinilla, <i>Dactylopius coccus</i>	Ác. Carmínico
Pimiento rojo, <i>Capsicum annuum</i>	Capsantina (carotenoide)
Enocianina	Polímeros de antociainas
Zanahoria, <i>Dacus carota</i>	β - caroteno (carotenoide)
Cempasúchil, <i>Tapetes erecta</i>	Luteína (carotenoide)
Plantas verdes	Clorofila

Fuente: Badui (1990)

CAPÍTULO 3

COLORANTE NATURAL DEL MUITLE

3.1. EI MUITLE

3.1.1. Características generales

Descripción. Planta subleñosa que mide de un metro hasta dos metros de altura, de raíces ramificadas de donde nacen tallos sarmentosos, torcidos y cilíndricos. Hojas pecioladas ovaladas enteras, o lanceoladas oblongas de seis a siete centímetros de longitud y tres centímetros de ancho más o menos, tomentosas en las nervaduras y de un color verde oscuro. Flores en cimas terminales axilares; con corola alargada de color rojo o amarillo naranja. A uno y otro lado del nacimiento de las hojas, brotan en cimas terminales o axilares, unos pequeños apéndices llenos de otras hojas delgadas. Es un arbusto que se mantiene verde en todas las estaciones del año y es tolerante a la sequía. El macerado y la infusión acuosa de esta planta, son de color violeta-azul vistos por transparencia y rojos por reflexión, tienen un olor peculiar y son casi insípidos. En México esta planta fue utilizada antiguamente como colorante. ^(30, 35)



Figura 9. Planta del muiltle (*Justicia spicigera*)

Nombre botánico: *Justicia spicigera* Schlenchtendal

Identificación botánica. ⁽⁴⁾

Reino: Vegetal

Subdivisión: Angiospermae

Orden: Turbiflorae

Clase: Dicotyledoneae

Familia: Acanthaceae

Género: *Justicia*

Especie: *Justicia spicigera* Schlecht.

Sinonimias:

Justicia atramentaria

Drejera willdenowiana

Sericographis mohintli

Jacobinia scarlatina

Justicia mohintli

Jacobinia spicigera

Justicia ghiesbreghtiana

Nombres comunes

Es una planta que popularmente recibe el nombre de muicle en varios estados como Sinaloa, Puebla, Veracruz, Estado de México, Hidalgo, Morelos y Tlaxcala. Así mismo puede ser llamada de otra forma en distintas partes de la República: Añil de piedra, Hierba del añil (Chiapas), Hierba azul (Veracruz), Hierba púrpura, Hierba tinta, sacatina, Limanin, Ma tzi ña (Oaxaca), Mahuitle, Mayotli, Micle (Guerrero, Durango), Mohuitle (Oaxaca, Guanajuato, Querétaro, México), Mohuitli (nahuatl), Moytli, Mohintle, Mozote (Nueva Farmacopea, Mex.), Mucle, Mucle, Muicli, Muille, Muite, Muitle, Moictle, Palo de tinte (Oaxaca), Trompetilla (Veracruz), Mirto del cerro (Querétaro), Yich-kaan (maya), charaitzicua (tarascos), Hierba de la santísima trinidad (El Salvador). ^(1, 35)

Distribución geográfica

Es una planta nativa de México y Centroamérica, se encuentra presente en climas cálidos, semicálidos, secos, semisecos y templados, desde el nivel del mar hasta los 3000 metros. Se cultiva en Durango, Guerrero (Tuxtla de Guerrero), Jalisco (Autlán, Casimiro Castillo, Cuautitlán), Michoacán (Villa Madero, Huetamo, Morelia), Oaxaca (San Pedro Pochutla, Pluma Hidalgo), Edo. De México (Amecameca, Ozumba, Ecatepec, Malinalco, San Juan Tepecoculco), Veracruz, Morelos, Puebla, Hidalgo, San Luis Potosí, Tlaxcala, Chiapas, Querétaro, Yucatán, Tamaulipas, Belice, Guatemala, y Nicaragua. ^(1, 2, 35)

Habitat. Crece como ruderal y en bosque de encino, pino, pino-encino y otras latifoliadas. Asociación: Encino, Hábito: Terrestre.

Manejo. No recibe manejo en el bosque. El muicle es una especie común en huertos familiares.

Comercialización. Se emplea en autoconsumo, se vende fresco y seco en mercados públicos.

Usos

a) Uso medicinal

Esta planta goza de atributos medicinales por lo cual pobladores de distintos estados la emplean en la medicina popular. Se cree que la infusión del follaje sirve para aumentar, desintoxicar, componer o clarificar la sangre, para la anemia y la circulación. También se cree que calma el dolor de estómago, la diarrea, disentería, la fiebre, la sarna, la gonorrea, el estreñimiento y empacho en niños. El té se consume para disminuir la menstruación y quitar el dolor de estómago producido por la "regla", se emplea en caso de cáncer en la matriz y en baños posparto. La infusión de la flor se usa contra la erisipela, sífilis, tumores o granos y contra la presión. Además, con este conocimiento se combaten algunas enfermedades definidas culturalmente como sustos, aires, asombros mal puestos y quemadas por vaho de animales; en este caso se dan baños. Se toma en caso de mezquinos, verrugas, alferecia, dolor de riñón, mareos, insomnio, epilepsia, apoplejía, metrorragias, tos, bronquitis y constipación. También se dice que fortalece los nervios. ⁽³⁵⁾

b) Uso tintorial

Sus propiedades tintoriales se han aplicado en la elaboración de tinturas para la preparación de papel tornasol y para teñir la ropa. Se utiliza en algunas regiones para el lavado del lino y en El Salvador y Guatemala ha sido empleado para teñir textiles en azul oscuro. Los antiguos mayas lo utilizaban para pintar muros y otras superficies. ⁽²⁾

En el "*Teñido de lana con plantas*", publicado por Gally, se menciona una receta casera para teñir lana en tono morado, rosado y gris a partir de las hojas del muitle, utilizando alumbre de potasio y cremor de tártaro como fijador. ⁽¹⁴⁾

c) Uso como blanqueador de ropa

La solución obtenida de las hojas del muitle expuestas en agua caliente se usa en la misma forma que el añil, para blanquear ropa. ⁽²⁾

3.1.2. Composición química

En “*Estudio químico del muitle (Justicia spicigera)*”, realizado por Domínguez y colaboradores, se reporta que de las hojas del muitle se aislaron el flavonoide Kaempferitrina (II), el β -sitosterol, el 3-O-glucosido de β -sitosterol (considerado como hipoglucemiante en ratones y estimulante del sistema nervioso), la alantoína (estimulante de la cicatrización de heridas y úlceras), el carotenoide criptoxantina (I) y una probable antocianina muy polar. ⁽¹¹⁾

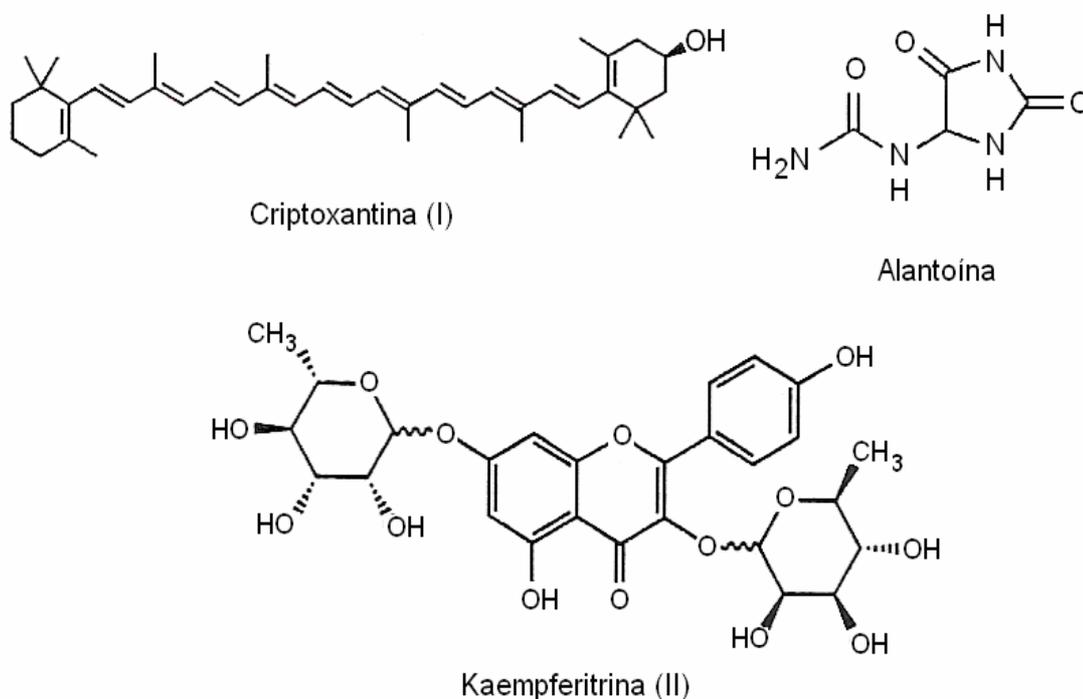


Figura 10. Estructuras químicas de compuestos presentes en las hojas del muitle

En “*Antocianinas presentes en Justicia Spicigera Schl.*” publicado por Brito y colaboradores, se reporta que del muitle se aislaron dos antocianinas (colorantes), a las que identificaron como delphinina y pelargonina, pero no se encuentran especificadas sus concentraciones. Estos mismos autores refieren que las antocianinas son compuestos relacionados con los flavonoides, que desde el punto de vista farmacéutico son de gran interés debido a que poseen propiedades fungicidas, antitumorales, antidiarreicas y antiinflamatorias, entre otras. ⁽⁸⁾

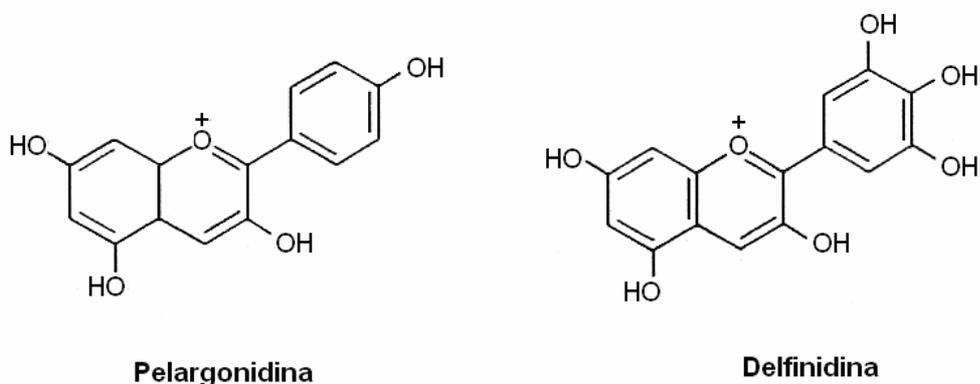


Figura 11. Estructuras químicas de las antocianinas del muitle

En el artículo publicado por Ismail y colaboradores, se reporta que del extracto polar de las hojas de muitle se aisló, el ácido N-(2-hidroxi-4,5-dimetoxifenil)-(S)-alfa-malámico. ⁽¹⁸⁾

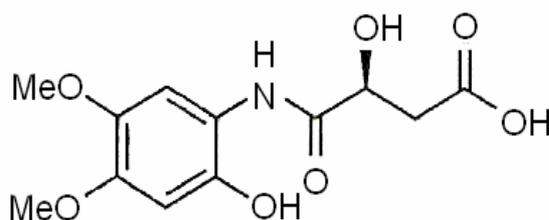


Figura 12. Estructura química de un derivado del ácido α -malámico

En el artículo publicado por Lorenz y colaboradores, se reporta que a partir de las hojas del muitle (*Justicia ghiesbreghtiana*) se aisló el ácido N-(2-hidroxi-4,5-dimetoxifenil)-(2S,4S)- γ -hidroxiglutámico, conocido como justiciamida, la cual señalan, es la primer amida de un aminoácido no común encontrado en este género. ⁽²³⁾

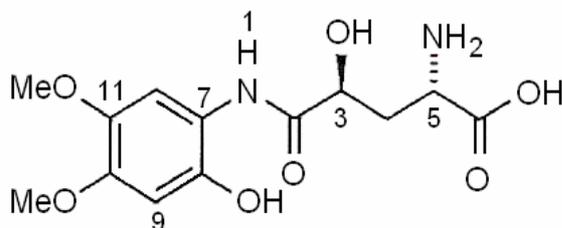


Figura 13. Estructura química de la Justiciamida

Finalmente, en “*Estudio químico de Justicia Spicigera*” presentado por Azpeitia, se determinó que las hojas del muicle tienen un alto contenido de hierro (48.63 mg de Fe/100 g de hojas secas), tomando como referencia dos de los vegetales de consumo humano con mayor contenido del mismo, que son la espinaca cruda (2.1 mg de Fe/100 g) y el tomillo (123.6 mg de Fe /100 g).⁽⁴⁾

En la tabla 6 se presenta un resumen de todos los compuestos que han sido extraídos e identificados en la planta del muicle.

3.1.3. Aplicaciones del colorante del muicle

En “*Estudio y extracción de productos naturales y su aplicación en cosméticos*” presentado por Avendaño y Aguayo, se usó el extracto del muicle para colorear cremas líquidas y shampoo. De acuerdo a la evaluación de las características, y propiedades organolépticas de dichos productos, se determinó que el color era totalmente estable a temperaturas de entre 20 y 50° C, y a un pH de entre 4 y 8.⁽³⁾

En “*Extracción de un colorante natural y su empleo en el desarrollo de fórmulas de jarabes antihistamínicos y antitusivos*” presentado por Pérez y colaboradores, se usó el extracto del muicle para colorear jarabe sabor uva. Se determinó la estabilidad de dicho colorante a 4, 25 y 40°C, en un intervalo preestablecido de pH.⁽²⁾

En “*Aplicación del colorante del muicle (Justicia spicigera) en el desarrollo de fórmulas farmacéuticas sólidas y cosméticas*” presentado por Lomelí, se evaluó la estabilidad de productos farmacéuticos (tabletas de vitamina C, tabletas de paracetamol, tabletas de AAS) y cosméticos (shampoo de aceite de jojoba, sombras compactas para ojos, loción facial refrescante, agua de colonia) coloreados con el extracto acuoso del muicle. De acuerdo a las características físicas observadas durante un periodo de 90 días, se determinó que tanto el colorante como los productos farmacéuticos y cosméticos desarrollados conservaban la misma apariencia, es decir, poseían estabilidad física.⁽²²⁾

Tabla 6. Compuestos identificados en la planta del muilte.

Compuesto químico	Propiedad
Materia colorante semejante al tornasol.	Indicador, a pH de 4.5 produce coloración roja y a pH de 8.3 azul. Se usa como colorante en bacteriología.
Justicidina A,B,C,D,E, y F encontradas en diversas especies de Justicia.	Antitumoral
β -sitosterol	Antihipercolesterolémico, antiprostático, estrógeno, antiprostatación. Posee actividad contra la Hipercolesterolemia poligénica en humanos y propiedad antimicrobiana sobre <i>Aspergillus niger</i> .
Criptoxantina I	Carotenoide: colorante utilizado en la industria alimentaria.
Camfentrina II	Flavonoide ampliamente utilizado como colorante en la industria alimentaria. Presenta propiedad antiinflamatoria.
Alantoína	Antiinflamatorio, estimula la cicatrización de heridas supurantes, úlceras resistentes y fístulas. Uso interno en úlceras gástricas y duodenales.
3-glucosil-o-sitosterol	Hipoglucemiante en conejos. En ratones produce estimulación del sistema nervioso central y convulsiones.
Flavonoides Taninos	Astringentes, antidiarreicos, bactericidas, viricidas, hemostáticos locales, antídotos contra alcaloides y otros venenos. Usados en quemaduras, úlceras e inflamación crónica de las membranas mucosas.
Delfinina	Antineurálgico, antiespasmódico, usado en reumatismo crónico, otalgia, dolor de muelas y asma.
Pelargonina	Precursor del ácido pelargónico (usado en la producción de sales hidrotrópicas, y en la manufactura de lacas y plásticos). Fuertemente irritante.

Fuente: Ariza (2000)

3.1.4. Estudios farmacológicos

Los bioensayos de toxicidad tienen como objetivo evaluar el efecto biológico o fisiológico de un compuesto y son fundamentales para el descubrimiento de sustancias que presentan actividad terapéutica o farmacológica. En el caso específico del muiltle se han desarrollado diversos estudios al respecto y a continuación se mencionan algunos de ellos.

En “*Estudio fotoquímico biodirigido de la parte aérea de Jacobinia Spicigera*”, presentado por Saldaña, se realizaron ensayos basados en la toxicidad sobre artemia salina, de múltiples fracciones de extractos polares y no polares del muiltle. De acuerdo a dichos ensayos, se obtuvo un resultado positivo en el extracto no polar para las pruebas de actividad biológica relacionadas con la presencia de β -sitosterol y con la presencia de posibles saponinas. En el caso del extracto polar, se obtuvo un resultado positivo para la prueba de bioactividad relacionada con la posible presencia de flavonoides, quinonas, y alcaloides. Finalmente, se dedujo que es en el extracto polar del muiltle donde se manifiesta la mayor parte de su bioactividad. ⁽³⁴⁾

En el trabajo presentado por Lomelí, también se realizó un estudio de toxicidad del extracto acuoso del muiltle sobre artemia salina, durante un periodo de 24 horas. En base a los resultados obtenidos, se determinó que el extracto de muicle presenta una actividad baja o nula. Por otra parte, se realizó un estudio de toxicidad aguda en ratones, a los cuales se les suministraron dosis de 1000, 5000, 250, 125 y 62.5 mg /Kg de peso por vía oral y posteriormente se dejaron en observación durante un periodo de 72 horas. De acuerdo a los resultados obtenidos en esta prueba, se reporta que no se presentaron alteraciones visibles (macroscópicas) en el comportamiento ni en el aspecto físico de los ratones con ninguna de las dosis utilizadas, por lo que se concluyó que el extracto del muicle no presenta toxicidad aparente al ser administrado en una dosis única en ratones de esta cepa. ⁽²²⁾

En “*Activity of some Mexican medicinal plant extracts on carrageenan-induced rat paw edema*” presentado por M. Meckes y colaboradores, se reporta que el extracto metanólico del muiltle posee cierta actividad antiinflamatoria sobre edemas inducidos en ratas, a una dosis de administración de 400 mg/ kg. ⁽²⁶⁾

En “*Plantas Medicinales de México*”, presentado por Lara y colaboradores, se reporta que los estudios de actividad biológica realizados con el extracto etanólico de las ramas del muiltle sobre *Bacillus subtilis* y *Staphylococcus aureus*, producen un resultado positivo (activa) para la actividad antibacteriana. ⁽²¹⁾

En *Cytotoxic and antibacterial activity in Vitro of diferent preparations of Justicia Spicigera Sch.*, presentado por Vega y Tapia, se evaluó la actividad citotóxica y antibacterial de diferentes extractos obtenidos de las hojas del muicle. Se determinó que la aplicación de los extractos acuoso, de cloroformo y de hexano sobre cultivos de células (carcinoma de colon humano) a una concentración de 10 mg/ ml, reducen la concentración celular en un 76%, 62% y 80% respectivamente. También se derterminó que el extracto acuoso inhibe el crecimiento de *B. subtilis* y *S. aureus* en un 30 y 40% respectivamente, comparados con una solución de penicilina-estreptomicina. ⁽³⁶⁾

Antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias utilizadas en la industria alimentaria que ayudan a estabilizar y prolongar el tiempo de vida de almacenamiento de un producto ya que tienen la capacidad de inhibir la oxidación causada por los radicales libres. A nivel fisiológico, se ha asociado el consumo de polifenoles con un aumento de la capacidad antioxidante en la sangre, lo cual ayuda a prevenir enfermedades cardiovasculares, la arterosclerosis y a disminuir el nivel de colesterol en las paredes de los vasos sanguíneos, entre otros beneficios. Esta nueva apreciación de las antocianinas, ha despertado el interés de los investigadores en torno a la potencial fuente de antioxidantes naturales que presentan estos compuestos. ⁽⁷⁾

En el año 2006, y como parte del programa de estancias cortas de la Facultad de Química de la UNAM, la alumna Andraca Gómez Martha realizó un ensayo para evaluar la capacidad antioxidante del extracto metanólico del muiltle. En base a los resultados experimentales obtenidos, se confirmó que dicho extracto posee cierta capacidad antioxidante tomando como referencia otros antioxidantes sintéticos. Por ejemplo, para una concentración de 12 mg / 50 ml, el extracto metanólico del muiltle muestra un porcentaje de inhibición de radicales libres (DPPH – 1,1- difenil-2-picrilhidracilo) del 15%, en comparación con el ácido gálico, el ácido ferúlico y el BHT (butil hidroxitolueno), que tienen porcentajes de inhibición a la misma concentración, del 83%, 40% y 42%, respectivamente.

3.2. ANTOCIANINAS

3.2.1. Definición

Las antocianinas son pigmentos vacuolares responsables del color rojo, mauvé, violeta y azul de una amplia variedad de flores y frutos, pero también pueden estar presentes en vegetales, raíces, tubérculos, legumbres y cereales. Las antocianinas tienen características de glucósidos y están constituidos por una molécula de antocianidina, que es la aglucona, a la que se le une un azúcar por medio de un enlace β -glucosídico. La estructura química básica de estas agluconas es el ion flavilio que consta de dos grupos aromáticos: un benzopirilio (A) y un anillo fenólico (B). Adicionalmente, las antocianinas pueden estar aciladas, lo que añade un tercer componente a la molécula. ^(5,7)

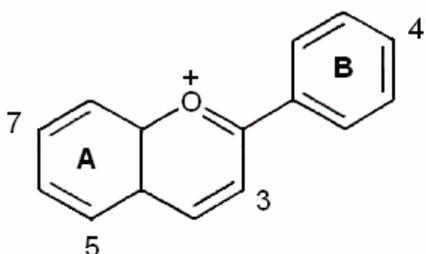


Figura 14. Estructura química del grupo flavilio

En la naturaleza, es posible encontrar plantas con un principal tipo de antocianinas (flores de *Camellia japonica*), mientras que otras contienen mezclas de las mismas (frutas de *Beta vulgaris*). En general, la concentración de las antocianinas en la mayoría de las frutas y vegetales varía de 0.1 a 1% en peso seco. ⁽¹⁰⁾

Algunas fuentes naturales de antocianinas son: uvas, cáscara de uvas, zanahorias, grosella, arándano, col roja, manzanas, rosas y fresas. Generalmente se encuentran en la cáscara o piel, como en el caso de las peras y las manzanas, pero también se pueden localizar en la parte carnosas, como en el caso de las fresas y ciruelas. ⁽⁵⁾

3.2.2. Clasificación

La variedad de colores de las antocianinas se produce por la combinación química de la antocianidina con azúcares y/o con grupos acilo. Las antocianidinas más importantes ascienden a 17, sus diferencias radican en el número y posición de los grupos hidroxilo y/o metil éter, sin embargo, son 6 las que más abundan en la naturaleza: La Cianidina, Delfinidina, Pelargonidina, Malvidina, Peonidina y Petunidina.

Las antocianinas glicosiladas comúnmente se forman con glucosa, ramnosa, xilosa, galactosa, arabinosa y fructuosa. Todas ellas se unen a la antocianidina principalmente por medio del grupo hidroxilo de la posición 3, y en segundo término, por los de la posición 5 o 7. En adición, la diversidad de las antocianinas en la naturaleza también se incrementa por la combinación química de estos azúcares con los ácidos orgánicos (los más comunes son el cumárico, caféico, ferúlico, p-hidroxibenzoico, sinapico, malónico, acético, succinico, oxánico y málico) para producir antocianinas aciladas. ⁽¹⁰⁾

En la tabla 7 se muestra la estructura básica de los pigmentos de antocianidina en la que Rx puede ser (A) un Hidrógeno, (B) un grupo OH ó (C) un grupo OCH₃, dependiendo del pigmento que sea considerado.

Tabla 7. Clasificación general de las antocianinas

A

B

Nombre	Grupo metilo en	Color
Capensidina	5,3',5'	Rojo azulado
Europenidina	5,3'	Rojo azulado
Hirsutidina	7,3',5'	Rojo azulado
Malvidina	3,5'	Púrpura
5-metilcianidina	5	Anaranjado-rojo
Peonidina	3'	Magenta
Petunidina	3'	Púrpura
Pulchenidina	5	Rojo azulado
Rosinidina	7	Rojo

C

Nombre	Grupo hidroxilo en	Color
Apigenidina	5,7,4'	Anaranjado
Aurantidina	3,5,6,7,4'	Anaranjado
Cianidina	3,5,7,3',4'	Magenta y carmesí
Delfinidina	3,5,7,3',4',5'	Púrpura, mauvé y azul
8-hidroxicianidina	3,5,6,7,3',4'	Rojo
Luteolidina	5,7,3',4'	Anaranjado
Pelargonidina	3,5,7,4'	Anaranjado, salmón
Triacetidina	5,7,3',4',5'	Rojo

Fuente: Delgado y Paredes (2003)

3.2.3. Extracción

Los métodos convencionales de extracción de las antocianinas involucran el uso de solventes acidificados. El ácido clorhídrico sirve para mantener un pH bajo, que favorece la formación de las especies coloreadas de las antocianinas, sin embargo, éste es un ácido fuerte que puede alterar la forma nativa de las mismas. Por otra parte, cuando se tienen mezclas complejas de antocianinas y existe la presencia de grupos tales como el malónico, málico y oxálico, es recomendable utilizar ácidos débiles para su extracción, ya que dichos grupos son susceptibles a soluciones diluidas de ácido clorhídrico. En adición, el etanol y soluciones acuosas de SO₂, también han sido usados para obtener concentrados de buena calidad. ⁽¹⁰⁾

Tabla 8. Métodos de extracción por solvente de las antocianinas.

Método	Características
0.001% HCl en metanol	Es el método más efectivo pero el HCl es corrosivo y el metanol tiene efectos tóxicos en la salud humana.
0.001% de HCl en etanol	Tiene efectividad del 80% en comparación con el metanol.
0.001% de HCl en agua	Tiene el 27% de efectividad en comparación con el metanol
Metanol acidificado con ácido cítrico	Es el más efectivo de los ácidos orgánicos
Agua acidificada con ácido acético	En eficiencia es seguido por el ácido cítrico, tartárico y clorhídrico.
Agua con 1000 ppm de SO ₂	Esta extracción es mejor que la obtenida mediante la extracción tradicional, que involucra etanol, ácido acético y agua.

Fuente: Delgado y Vargas (2003)

3.2.4. Factores que afectan la estabilidad de las antocianinas

Estructura química

El color de las antocianinas está asociado con la presencia de múltiples dobles enlaces en su estructura química: sin embargo, la resonancia de dicha estructura es la causa de su inestabilidad. Adicionalmente y como una consecuencia directa, los grupos que se encuentran unidos a ellas, tales como los hidroxilos, metoxilos, glicósidos y acilos, afectan la estabilidad de las antocianinas y tienen un impacto crítico sobre el color y fuerza tintorial de sus extractos. Por ejemplo, al aumentar los hidroxilos del anillo fenólico, se intensifica el color azul, mientras que la introducción de metóxilos favorece la formación del color rojo. ⁽¹⁰⁾

El efecto de la glicosilación hace que el flavonoide sea menos reactivo y más soluble en agua. Por otra parte, la acilación de las antocianinas protege el pigmento contra los procesos hidrolíticos, permitiendo la formación preferencial de las bases quinoidales azules y consecuentemente, mejorando su estabilidad a valores altos de pH. Las antocianinas aciladas presentan mayor resistencia a factores tales como el calor, la luz, y el SO₂. ⁽¹⁰⁾

Efecto del pH

Estos pigmentos funcionan como verdaderos indicadores de pH, es decir, su color depende de las condiciones de acidez o alcalinidad del sistema en que se encuentran: a pH ácidos adquieren una estructura estable de catión flavilio rojo, representado por la fórmula (I); cuando se incrementa el pH, la distribución electrónica se modifica hasta llegar a la forma quinoidal azul (II); y finalmente, cuando el pH se desplaza hacia valores neutros, la hidratación del flavilio produce la base carbinol incolora (III). Algunas antocianinas son rojas en soluciones ácidas, violetas o púrpura (morado) en soluciones neutras y azules en pH alcalino. ⁽⁵⁾

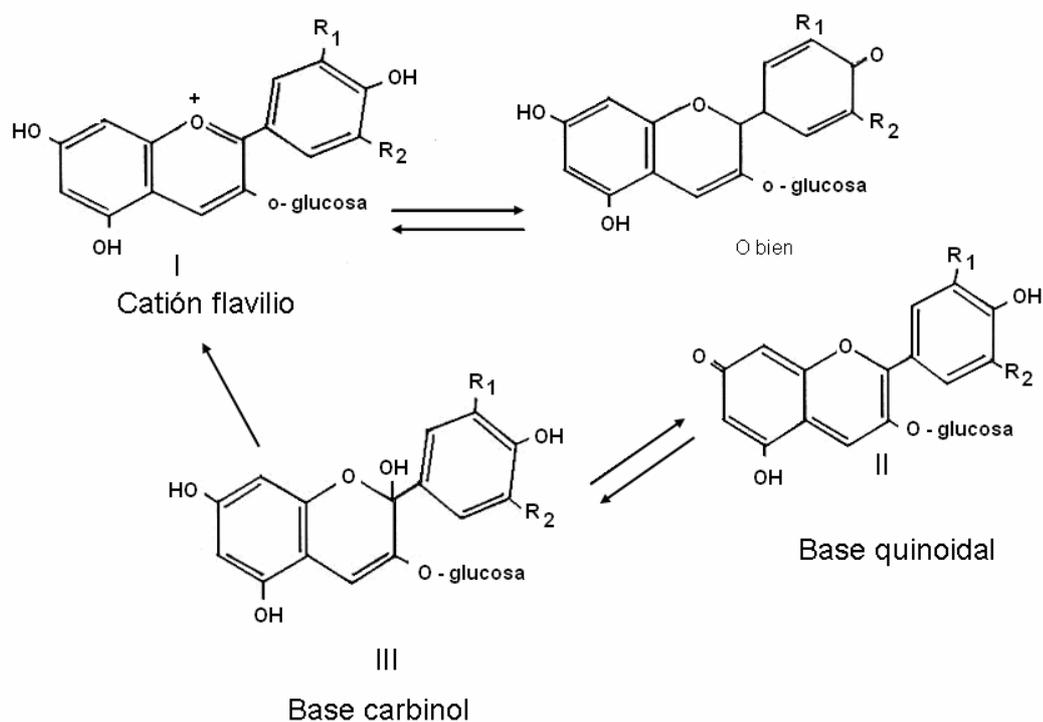


Figura 15. Reacciones de la transformación estructural de las antocianinas en un Intervalo de pH de 1 a 7. ⁽⁵⁾

Como se muestra en la figura 15, a valores de pH bajos, las antocianinas se encuentran en forma de flavilio (I) mientras que a valores de pH mayores de 5, se produce la base anhidra (II). Finalmente, tanto la sal de flavilio como la base anhidra pueden transformarse en la base carbinol (III), que predomina en el intervalo de pH de 4 a 5. ⁽⁵⁾

Efecto de la Temperatura

Las antocianinas llegan a palidecer durante el calentamiento debido a que el equilibrio entre sus especies se desplaza hacia las formas incoloras de la base carbinol. Sin embargo, bajo condiciones perfectas, el color original puede ser recuperado si se somete a un proceso de enfriamiento durante el tiempo necesario (algunas horas) para permitir la reconversión de la base carbinol. El rango de degradación por calor de las antocianinas es variable y depende de su aglicona y contenido de azúcares. ⁽⁷⁾

Efecto del Oxígeno y la luz

El oxígeno y el peróxido de oxígeno oxidan fácilmente a las antocianinas, este efecto se intensifica notablemente cuando los agentes oxidantes van acompañados de ácido ascórbico. La velocidad de oxidación depende del pH de la solución, de su temperatura y concentración. Por otra parte, las antocianinas son generalmente inestables bajo condiciones de luz, siendo las sustituidas en C₅, las más susceptibles a degradaciones fotoquímicas. ⁽¹⁰⁾

Efecto de la Copigmentación

El fenómeno de la copigmentación induce un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (efecto batocrómico), con lo cual se producen tonos más rojos y una mejora en las propiedades tintoriales de las antocianinas. Existe un tipo de copigmentación llamado intermolecular, donde las flavonas, auronas y flavonoles, entre otros, producen modificaciones significativas al color y le dan potencia. El otro tipo de copigmentación es intramolecular y se produce por la acilación de las antocianinas. En ambos tipos de copigmentación, el papel básico de los copigmentos es proteger la forma coloreada del catión flavilio contra el ataque nucleofílico de la molécula de agua. En adición, otros fenómenos que producen la copigmentación de las antocianinas son las asociaciones que forman con ellas mismas y el acomplejamiento metálico. ⁽¹⁰⁾

El hecho de que los pigmentos rojos de antocianinas puedan aislarse de flores azules, ha estimulado a realizar considerables investigaciones sobre las posibles estructuras que producen dicha coloración. Estos colores se han atribuido a la copigmentación de las antocianinas con flavonoides amarillos y otros polifenoles y a la formación de complejos con otros componentes. Algunos de estos complejos han sido aislados y se ha observado que contienen cationes, tales como Al, K, Fe, Cu, Ca y Sn; aminoácidos, proteínas, pectinas, carbohidratos y polifenoles. ⁽¹²⁾

Efecto enzimático

Otro factor que influye en la degradación de las antocianinas son las reacciones efectuadas por las enzimas endógenas o provenientes de hongos, que tienen actividades de β -glucosidasa e hidrolizan el enlace glucosídico en la posición 3, produciendo su correspondiente aglucona. Sin embargo, ésta última presenta mayor inestabilidad que la antocianina de donde proviene, por lo cual su degradación es más rápida. Las antocianinas también son atacadas por las fenolasas y la peroxidasa las degrada rápidamente cuando existe catecol ya que éste, al transformarse en o-quinona, oxida estos pigmentos. ⁽⁵⁾

3.2.5. Antocianinas como colorantes de alimentos

La aplicación industrial más importante de las antocianinas es en la industria alimentaria, y especialmente en el comercio del vino, ya que éstas pueden ser utilizadas como un indicador de Buenas Prácticas de Manufactura. El análisis de las antocianinas permite diferenciar los vinos rojos, y determinar qué variedades de uvas fueron utilizadas en su producción así como reconocer cuando se les han agregado materias colorantes exógenas. ⁽¹⁰⁾

Los extractos comerciales ricos en antocianinas están disponibles en forma de concentrados líquidos o polvos secos, de una amplia variedad de fuentes naturales: cáscara de uva, grosella, baya del saúco, flor de jamaica, arándano, maíz y col morada, entre otras. Las antocianinas más abundantes y baratas son las que se extraen del orujo de las uvas (enocianinas). Su principal aplicación es en bebidas y refrescos: Una dosis de alrededor de 3 Kg de extracto de antocianinas al 1% en 1000 litros de bebida (30 mg de antocianinas/ l) puede impartir una coloración roja intensa. Usados en dulces y golosinas, al 0.4% en peso, los extractos de uva también pueden impartir una coloración roja, mientras que en productos lácteos y helados, la adición de 0.3 a 0.5 % en peso de colorante, imparte una coloración mauvé-negra. ⁽⁷⁾

En los sistemas alimenticios, el SO_2 , que es ampliamente utilizado como conservador en bebidas, puede provocar la fluctuación del color de las antocianinas. Sin embargo, esta inestabilidad puede evitarse mediante la reacción de las antocianinas con compuestos carbonilos, tales como el acetaldehído. ⁽⁷⁾

La degradación de las antocianinas también va acompañada de la del ácido ascórbico, de tal manera que en muchos casos la oxidación de la vitamina C implica una decoloración. Estos pigmentos también se ven afectados por la presencia de azúcares reductores, sobre todo de la fructosa. En adición, el oxígeno disuelto tiene un efecto negativo en la estabilidad de las antocianinas, sobre todo en las de productos como el vino, y para eliminarlo se llega incluso a utilizar la glucosa oxidasa, ya que esta consume oxígeno durante la transformación de la glucosa en ácido glucurónico. ⁽⁵⁾

La temperatura es otro factor importante que puede incrementar la velocidad de destrucción de las antocianinas de forma exponencial. Inicialmente se forman las especies incoloras y posteriormente se degradan a productos de color café. Sin embargo, si el calentamiento no es excesivo, el color puede ser recuperado. Por otra parte, cuando las antocianinas son utilizadas para colorear helados de agua, por ejemplo, se presenta una situación interesante ya que a bajas temperaturas se favorece la formación de las formas quinoidales azules dando un producto que puede ser rojo antes de congelarse y azul ya congelado.

La destrucción enzimática de las antocianinas es otro parámetro a considerar en el diseño de procesos para alimentos y quizás, en su formulación final. Para inhibir la actividad enzimática degradante sobre las antocianinas, se han evaluado metodologías tales como la irradiación gama, empaquetado al vacío y adición de SO_2 . Otro factor que debe tomarse en consideración para la preservación del color es el control microbiológico, ya que se ha observado que la contaminación con moho tiene un efecto importante sobre la calidad del color y favorece el desarrollo de colores poliméricos.

Adicionalmente, las antocianinas cambian de color cuando forman complejos, quelatos o sales con iones de sodio, potasio, calcio, magnesio, estaño, hierro o aluminio; con estos dos últimos producen coloraciones azules, sobre todo con aquellas que tienen dos grupos en posición orto; por esta razón, se recomienda que las latas que se empleen para los alimentos que contengan antocianinas, se recubran con una laca protectora que evite el desprendimiento de metales indeseables. ⁽⁵⁾

Finalmente, en algunos casos pueden ocurrir problemas de precipitación debido a la interacción de las antocianinas con proteínas. Por lo tanto, los extractos que contienen otros pigmentos fenólicos u oligoméricos por arriba de ciertos niveles, no pueden ser utilizados para colorear gelatinas ya que tienden a formar precipitados.

Sin embargo, a pesar de todos los factores que se deben tomar en consideración para preservar el color, la estabilidad global de los extractos de antocianinas es buena y miles de toneladas de extractos de uva con concentraciones del 1 al 2 % son usados para colorear toda clase de alimentos, incluyendo productos de confitería y panadería (biscochos y pasteles). ⁽⁷⁾

En conclusión, las dos áreas más promisorias para el desarrollo de estos pigmentos como colorantes de alimentos son la explotación de las antocianinas aciladas, que presentan mejor color y estabilidad al calor, luz, pH y SO₂, y la producción de antocianinas mediante el cultivo de tejidos de plantas. Sin embargo, el cultivo de tejidos de plantas (PTC) es una metodología cara y su aplicación produce bajos rendimientos ya que las antocianinas son clasificadas como metabolitos secundarios. Hasta la fecha ningún colorante comercial para alimentos ha sido obtenido mediante esta tecnología. ^(10, 7)

En la siguiente tabla se presentan otras posibles aplicaciones de las antocianinas como colorantes de alimentos, así como los resultados obtenidos en el producto final.

Tabla 9. Aplicación de las antocianinas en la industria alimentaria

Alimento coloreado con antocianinas	Resultado obtenido
Mazapán (todo el producto)	No recomendable
Goma de mascar	Satisfactorio
Dulce sólido (pieza compacta)	Satisfactorio
Dulce sólido (laminado)	Satisfactorio
Dulce frutal suave	Satisfactorio
Jalea de pectina	Satisfactorio
Goma (hecha con gelatina)	Factible bajo modificación
Jalea (con fécula)	Satisfactorio
Fondant	Satisfactorio
Golosinas (sometidas a cocción)	Factible bajo modificación
Helado (de crema)	Factible bajo modificación
Pastel	No recomendable
Cobertura de galletas	No recomendable
Pan	No recomendable
Bizcocho	No recomendable
Crema pastelera	Satisfactorio
Confitura	Satisfactorio
Bebidas	Satisfactorio
Mermelada	Satisfactorio
Jalea frutal	Satisfactorio
Helado (de agua)	Satisfactorio
Mazapán (cobertura)	Satisfactorio
Polvo para preparar refresco	Satisfactorio

Fuente: Counsell (1981)

3.2.6. Propiedades nutracéuticas

Existe evidencia que indica que las antocianinas no solo son no tóxicas y no mutagénicas, sino que además tienen propiedades terapéuticas. También, es conocido el hecho de que la población francesa consume altos volúmenes de vino rojo, el cual es rico en antocianinas y otros flavonoides, y cuyo consumo ha sido altamente relacionado con las bajas incidencias de enfermedades coronarias del corazón, de ese país. ⁽⁷⁾

Un estudio realizado en Italia determinó que el consumo diario de antocianinas era de alrededor de 25 a 215 mg por persona, lo cual representa una dosis suficientemente alta para inducir efectos farmacológicos. Sin embargo, con el incremento de la dependencia de alimentos procesados, nuestra dieta actual ha llegado a ser deficiente en antocianinas por lo que la adición de extractos naturales de estos pigmentos para colorear alimentos procesados podría ser una buena opción para mantener los niveles adecuados de las mismas, lo cual es deseable en vista de los documentados efectos benéficos que producen las antocianinas en la salud. ⁽⁷⁾

Las antocianinas tienen un claro efecto sobre la visión. El consumo oral de un concentrado de grosella negra (*Ribes nigrum* L.) ha producido una mejoría en la adaptación a la oscuridad y en la alteración transitoria de la visión producida por el trabajo. También se ha sugerido que pueden funcionar como potentes inhibidores de la formación de nitrotirosina, la cual se ha asociado a varias lesiones arterioscleróticas en las arterias coronarias de los humanos.

Las antocianinas de *Hibiscus sabdarifa* L. (Malvaceae) han sido utilizadas efectivamente en la medicina popular contra la hipertensión, pirexia y enfermedades del hígado. Por su parte, las antocianinas de las flores *Clitoria ternatea*, de las batatas *Ipomoea batatas*, y de las especies *Brassica oleracea* y *Pharbitis nil*, entre otras plantas, han mostrado tener cierto efecto de inhibición sobre la actividad de la enzima α -glucosidasa, lo cual presenta una posible alternativa para controlar la diabetes mellitus no dependiente de la insulina.

Los extractos de arándano (*Vaccinium* spp.), que están principalmente compuestos de antocianinas, han sido utilizados como suplemento dietético y su consumo se ha asociado con el aplazamiento del deterioro de las funciones neurológicas, el cual es producido por la edad. Aunque los estudios sobre su funcionalidad son escasos, también se ha demostrado que las antocianinas tienen efectos contra el estrés oxidativo.

Las antocianinas también tienen un efecto de protección contra el ataque por radicales libres en el DNA. Las actividades biológicas de las antocianinas están asociadas con una fuerte capacidad antioxidante, con la prevención de la oxidación del ácido ascórbico, así como con actividades inhibitorias contra las enzimas oxidativas, características que contribuyen a reducir el riesgo de cáncer y enfermedades del corazón.

De diversas frutas (*Anonia melanocarpa*, *Rubus occidentalis*, *Sambucus nigra*, *Vaccinium myrtillus*, por ejemplo) se han aislado mezclas de compuestos flavonoides que incluyen antocianinas y otros polifenoles. Estas sustancias, que son en conjunto llamadas bioflavonoides, mejoran la permeabilidad y resistencia de los vasos capilares, lo cual permite acelerar el metabolismo del etanol y reducir reacciones inflamatorias y edemáticas. ⁽¹⁰⁾

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. OBJETIVOS

- a) Comparar la velocidad de extracción del colorante natural del muelle, utilizando tres métodos: 1) percolación, 2) inmersión y 3) percolación-inmersión.
- b) Evaluar la influencia de las condiciones de extracción del colorante (temperatura, tiempo y relación sólido-solvente) con base en el rendimiento del producto seco obtenido.
- c) Obtener la Gráfica de retención de solución de los sólidos inertes cuando el extracto alcanza diferentes concentraciones.
- d) Evaluar, en base a la medida de su espectro de absorción en la región UV-VIS, la estabilidad del colorante frente a la temperatura.
- e) Determinar el número de colorantes presentes en el extracto del muelle, así como los grupos funcionales que constituyen sus estructuras químicas, utilizando diferentes técnicas de análisis como cromatografía en capa delgada, cromatografía en columna, espectroscopia infrarroja y UV.
- f) Realizar pruebas de aplicación del colorante en productos alimenticios (mermelada, yogurt y helado).

4.2. PRUEBAS FÍSICAS

Determinación de la humedad en las hojas frescas de muitle

Se pesaron algunas hojas frescas de muitle, que se colocaron en una caja de petri y se secaron a una temperatura de 50° C mediante una estufa de vacío hasta registrar un peso constante. El porcentaje de humedad de las hojas frescas se determinó de forma indirecta por diferencia de masas.

$$M \text{ caja petri vacía} = 39.9782 \text{ g}$$

$$M \text{ caja petri} + \text{hojas frescas} = 43.2850 \text{ g}$$

$$M \text{ caja petri} + \text{hojas secas} = 40.6615 \text{ g}$$

$$\% \text{ Humedad} = \frac{43.2850 \text{ g} - 40.6615 \text{ g}}{3.3068 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Humedad} = 79.33\%$$

- Las hojas frescas de muitle, provenientes del estado de Hidalgo, fueron adquiridas en el mercado de Xochimilco.

Cuantificación del colorante (extracto crudo) presente en las hojas de muitle

Se pesaron 5 g de hojas secas trituradas de muitle y se colocaron en un paquete dentro de un soxhlet donde se agregó suficiente agua destilada para extraer, durante un tiempo aproximado de 4 horas, (hasta que se observó la descarga de extracto totalmente incolora), todo el colorante y otros compuestos hidrosolubles. El extracto crudo obtenido fue concentrado y secado, produciéndose el siguiente resultado:

$$M \text{ caja petri vacía} = 34.70 \text{ g}$$

$$M \text{ caja petri} + \text{extracto crudo seco} = 36.52 \text{ g}$$

$$M \text{ extracto crudo seco obtenido} = 1.82 \text{ g}$$

$$\text{Contenido total de extracto crudo seco} = 0.364 \frac{\text{g extracto crudo}}{\text{g hojas secas}}$$

NOTA: Es importante aclarar que al referirnos a la cuantificación total del colorante, en realidad nos referimos al extracto crudo seco obtenido, el cual es una mezcla del colorante y otros productos hidrosolubles propios de la planta que son extraídos al mismo tiempo.

4.3. EVALUACIÓN DE LOS DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL COLORANTE (EXTRACTO CRUDO)

Se realizaron extracciones acuosas de las hojas de muile por medio de tres técnicas con la finalidad de comparar su velocidad y eficiencia de extracción.

a) Extracción por inmersión

Se prepararon 8 muestras en vasos de precipitados. En cada uno se colocaron 5 g de hojas secas trituradas, que fueron inmersas en 100 ml de agua destilada a una temperatura de 90° C y durante diferentes tiempos de extracción. Transcurrido el tiempo indicado, los extractos fueron filtrados, concentrados y posteriormente secados en una estufa a una temperatura de 80° C. Los tiempos de extracción utilizados en cada ensayo así como los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 10. Extracción por inmersión.

Muestra	Tiempo (min)	M vaso pp. vacío (g)	M. vaso pp y extracto filtrado (g)	M extracto filtrado (g)	M caja petri vacía (g)	M caja petri y extracto crudo seco (g)	M extracto crudo seco obtenido (g)	% de Extracto crudo residual en hojas
1	15	107.94	193.94	86.00	36.49	37.02	0.53	70.99
2	30	119.03	202.17	83.14	41.82	42.57	0.75	58.68
3	45	112.14	194.34	82.20	36.85	37.63	0.78	57.36
4	60	98.58	191.88	93.30	33.52	34.38	0.86	52.53
5	75	112.90	196.40	83.50	38.31	39.23	0.92	49.45
6	90	120.30	201.30	81.00	33.33	34.27	0.94	48.13
7	105	115.60	199.70	84.10	34.12	35.21	1.09	40.22
8	120	100.40	185.40	85.00	37.06	38.17	1.11	39.01

b) Extracción por Percolación

Se realizó la extracción acuosa de 5 g de hojas secas y trituradas, a la temperatura de ebullición del solvente (92° C). El paquete que contenía las hojas se colocó dentro de un soxhlet de tal forma que no estuviera en contacto con el extracto obtenido, es decir, no se colocó hasta el fondo del mismo como es habitual, sino a una altura superior para que sólo se llevara a cabo el proceso de percolación. El tiempo aproximado entre cada descarga fue de 10 minutos y el extracto obtenido en cada una de ellas, fue recolectado, concentrado y secado a una temperatura de 80° C. Los resultados producidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 11. Extracción por percolación

Muestra	Tiempo (min)	M vaso pp. vacío (g)	M vaso pp y extracto separado (g)	M extracto separado (g)	M caja petri vacía (g)	M caja petri y extracto crudo seco (g)	M extracto crudo seco obtenido (g)	M extracto crudo seco acumulado (g)	% de Extracto crudo residual en hojas
1	10	108	143,99	35,99	7,92	8,29	0,37	0,37	79,67
2	20	108	144,14	36,14	8,02	8,32	0,30	0,67	63,19
3	30	108	143,81	35,81	7,86	8,07	0,21	0,88	51,65
4	40	108	144,00	36,00	7,85	8,02	0,17	1,05	42,31
5	50	108	143,60	35,60	7,78	7,92	0,14	1,19	34,62
6	60	108	143,98	35,98	7,86	7,98	0,12	1,31	28,02
7	70	108	143,99	35,99	7,94	8,05	0,11	1,42	21,98
8	80	108	144,10	36,10	7,78	7,83	0,05	1,47	19,23
9	90	108	143,90	35,90	7,78	7,81	0,03	1,50	17,58
10	100	108	144,15	36,15	7,86	7,88	0,02	1,52	16,48
11	110	108	143,96	35,96	7,93	7,97	0,04	1,56	14,29
12	120	108	143,93	35,93	7,99	8,00	0,01	1,57	13,74
13	130	108	143,97	35,97	7,88	7,90	0,02	1,59	12,64
14	140	108	143,97	35,97	7,91	7,92	0,01	1,60	12,09
15	150	108	143,99	35,99	7,80	7,81	0,01	1,61	11,54

c) Extracción por Percolación – Inmersión

Se realizó la extracción acuosa de 5 g de hojas secas y trituradas, a la temperatura de ebullición del solvente (92° C). El paquete que contenía las hojas se colocó en el fondo del soxhlet de forma habitual para permitir que se llevara a cabo tanto el proceso de inmersión como el de percolación. El tiempo aproximado entre cada descarga fue de 10 minutos y el extracto obtenido en cada una de ellas, fue recolectado, concentrado y secado en una estufa a una temperatura de 80° C. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 12. Extracción por percolación-inmersión.

Muestra	Tiempo (min)	M vaso pp. Vacío (g)	M vaso pp y extracto separado (g)	M extracto separado (g)	M caja petri vacía (g)	M caja petri y extracto crudo seco (g)	M extracto crudo seco obtenido (g)	M extracto crudo seco acumulado (g)	% de extracto crudo residual en hojas
1	10	107.89	144.00	36.11	35.88	36.98	1.10	1.10	39.56
2	20	107.89	143.90	36.01	38.37	38.72	0.35	1.45	20.33
3	30	107.89	143.89	36.00	34.68	34.81	0.13	1.58	13.19
4	40	107.89	143.80	35.91	41.27	41.33	0.06	1.64	9.89
5	50	107.89	143.87	35.98	33.45	33.48	0.03	1.67	8.24
6	60	107.89	143.99	36.10	7.78	7.81	0.03	1.70	6.59
7	70	107.89	143.80	35.91	7.79	7.82	0.03	1.73	4.95
8	80	107.89	144.12	36.23	7.85	7.87	0.02	1.75	3.85
9	90	107.89	144.00	36.11	7.76	7.78	0.02	1.77	2.75
10	100	107.89	144.20	36.31	7.77	7.78	0.01	1.78	2.20
11	110	107.89	144.10	36.21	7.80	7.82	0.02	1.80	1.10
12	120	107.89	144.13	36.24	7.81	7.82	0.01	1.81	0.55

A continuación, en la figura 16, se muestra una gráfica comparativa entre las velocidades de extracción de los tres métodos.

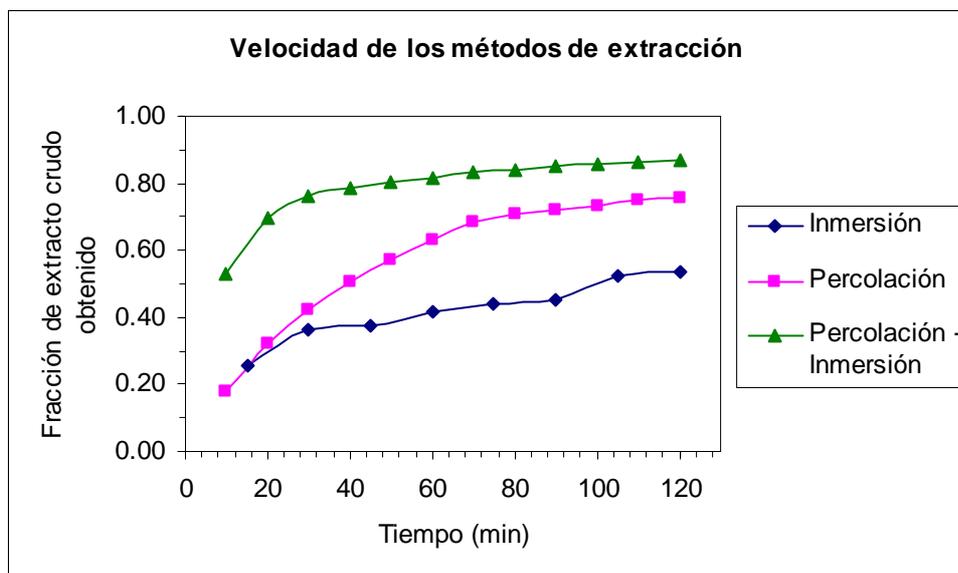


Figura 16. Gráfica comparativa de la velocidad de los procesos de extracción.

Como dato de comparación entre los tres métodos, se puede observar que para un tiempo de 120 minutos, se obtiene mediante el proceso de extracción por inmersión el 61 % del colorante total contenido en las hojas de muile, mientras que por medio del proceso de extracción por percolación se obtiene el 86 % y por medio del proceso de extracción por inmersión-percolación se obtiene el 99 %.

Sin embargo, a pesar de que el rendimiento obtenido en el proceso por percolación-inmersión indica que es el mejor método de extracción, desde el punto de vista industrial se deben evaluar otros factores de tipo económico como los que se mencionan a continuación. En el proceso de extracción por inmersión se requiere de una mayor cantidad de solvente y un mayor tiempo de operación, además es necesario filtrar la solución y se obtiene un extracto de baja concentración. En el caso de la extracción por percolación-inmersión tipo soxhlet, se limita el consumo de solvente y se obtiene un extracto concentrado pero la cantidad de calor necesario para evaporar el solvente puede provocar la degradación del producto. Finalmente, en el procedimiento por percolación, la velocidad de extracción es grande y se pueden alcanzar altas concentraciones del extracto debido al reciclado de la solución, lo cual la hace una técnica adecuada para la obtención del colorante natural del muile.

4.4. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN

Cierto número de factores distintos intervienen en el proceso de extracción y modifican su velocidad, la concentración del extracto y su rendimiento. Los factores que tienen mayor influencia sobre la eficiencia de la extracción son:

1) Tipo de solvente

La elección del solvente es crucial porque de él depende la selectividad de la extracción. Por lo tanto, el disolvente debe ser selectivo y preferentemente de baja viscosidad para evitar problemas en los procesos de mezclado y separación.

2) Relación sólido / solvente

Se debe determinar el volumen óptimo de solvente en el que la mayor cantidad de soluto quede disuelto sin llegar a la sobresaturación, ya que impediría la extracción total del soluto y esto afectaría la velocidad de concentración.

3) Temperatura de extracción

La temperatura es un factor que influye de forma compleja sobre todos los efectos relacionados con la extracción, por lo que debe seleccionarse de tal manera que se obtenga el mejor balance entre solubilidad, presión de vapor del disolvente, difusividad del soluto, selectividad del disolvente y sensibilidad del producto. El aumento de temperatura facilita la extracción al permeabilizar las paredes celulares que se desnaturalizan, ya que aumenta la solubilidad de los materiales a extraer así como los coeficientes de difusión, y disminuye la viscosidad de los jugos extraídos. Por el contrario, el uso de una temperatura excesiva, puede producir la desnaturalización de los productos y disminuir la selectividad al igual que si se incrementara el tiempo de contacto.

4) Tiempo de extracción

El tiempo de contacto es un factor de gran importancia durante el proceso de extracción pues está íntimamente relacionado con la eficiencia y costo de la operación.

5) Tamaño de partícula

Un tamaño pequeño de partícula incrementa la superficie de contacto entre el sólido y el solvente, lo que acelera el proceso de extracción. Sin embargo, los sólidos muy finos provocan una velocidad muy lenta del mismo y dificultan la posterior separación de los sólidos.

En base a lo anterior y para definir las condiciones de óptimas de operación así como la influencia que tiene cada variable sobre el proceso de extracción se realizó un diseño de experimentos, para el cual se establecieron los siguientes parámetros.

Tipo de solvente. El método más efectivo para la extracción de las antocianinas es el que utiliza como solvente metanol acidificado con HCl. Sin embargo, el metanol tiene efectos tóxicos en la salud y el HCl es corrosivo, además de que es un ácido fuerte que puede alterar la forma nativa de las antocianinas por el rompimiento de algunas asociaciones débiles con metales y copigmentos. Por otra parte, la utilización de solventes químicos involucra el riesgo de dejar residuos tóxicos en los productos extraídos y dado que el objetivo principal de este proyecto es que el colorante tenga aplicación en la industria alimentaria se optó por utilizar agua como disolvente, lo cual podría facilitar su incorporación en dicha industria.

Tamaño de partícula. En este caso, se consideró aceptable el tamaño de partícula empleado en los ensayos, que fue de 5 mm aproximadamente (suponiendo una forma regular).

Establecidas estas condiciones, el número de variables a considerar en el diseño de experimentos se redujo a tres, para las cuales se seleccionaron los siguientes niveles:

- Temperatura: 20, 55 y 90° C
- Tiempo de extracción: 30, 60 y 90 minutos
- Relación sólido-solvente: 0.025, 0.0375, 0.050 M/V

De lo anterior resultaron 27 experimentos y la variable de respuesta a medir que sirvió para comparar la influencia de las condiciones de operación fue el peso del sólido seco de cada solución de colorante extraído. Para obtener los extractos, en todos los ensayos se utilizaron 10 gramos de hojas secas trituradas de muile y agua destilada como solvente. Los extractos resultantes fueron filtrados, concentrados y finalmente secados en una estufa a una temperatura de 80° C durante un tiempo de 5 a 6 horas. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13. Influencia de las variables de extracción

Muestra	Temperatura de extracción (°C)	Tiempo de extracción (min)	Relación Sol.-Liq. M / V	Colorante obtenido (g)
1	20	30	0.0250	1.31
2	20	30	0.0375	1.20
3	20	30	0.0500	1.15
4	20	60	0.0250	1.60
5	20	60	0.0375	1.54
6	20	60	0.0500	1.50
7	20	90	0.0250	1.85
8	20	90	0.0375	1.74
9	20	90	0.0500	1.62
10	55	30	0.0250	1.75
11	55	30	0.0375	1.68
12	55	30	0.0500	1.46
13	55	60	0.0250	1.93
14	55	60	0.0375	1.80
15	55	60	0.0500	1.68
16	55	90	0.0250	2.21
17	55	90	0.0375	1.98
18	55	90	0.0500	1.88
19	90	30	0.0250	2.34
20	90	30	0.0375	2.24
21	90	30	0.0500	1.73
22	90	60	0.0250	2.76
23	90	60	0.0375	2.22
24	90	60	0.0500	1.73
25	90	90	0.0250	2.79
26	90	90	0.0375	2.20
27	90	90	0.0500	1.87

- En la realización de estos ensayos se utilizaron hojas de muile provenientes de la región de Ozumba, Méx.

De acuerdo a los resultados producidos en el diseño de experimentos, los cuales se encuentran representados gráficamente en la figura 17, se puede observar claramente que al emplear la máxima temperatura (90 ° C), el máximo tiempo de contacto (90 minutos) y la máxima relación sólido-solvente (0.025 m/v), se obtiene la mayor cantidad de extracto seco. También se puede inferir que existe una tendencia más o menos proporcional, en el aumento del rendimiento del colorante obtenido cuando se incrementa el nivel de cada variable.

En conclusión, se puede decir que las tres variables seleccionadas: temperatura, tiempo, y relación sólido-líquido, son significativas para el proceso de extracción, es decir, las tres afectan de manera notable el rendimiento del colorante obtenido.

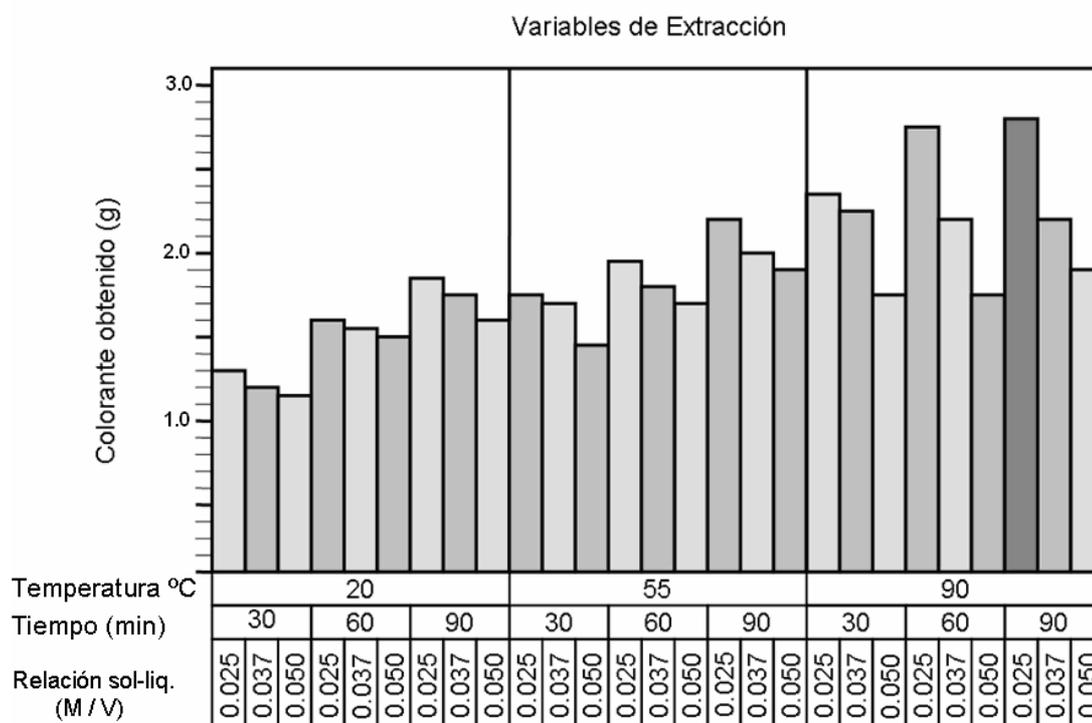


Figura 17. Representación gráfica de la influencia de las variables de extracción.

4.5. OBTENCIÓN DE LA GRÁFICA DE RETENCIÓN DE SOLUCIÓN

Se realizaron, en vasos de precipitados, extracciones acuosas por inmersión de 8 g de hojas secas de muitle con diferentes volúmenes de solvente para determinar la cantidad de solución que retienen los sólidos inertes (después de la filtración) cuando el extracto alcanza diferentes concentraciones. Todas las muestras fueron extraídas a una temperatura de 90° C y una vez transcurrido el tiempo señalado, el extracto fue filtrado, concentrado, secado y pesado. Por su parte, los sólidos húmedos también fueron pesados para cuantificar la solución retenida en ellos, mediante diferencia de masas. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 14. Retención de solución en los sólidos inertes

Muestra	Tiempo de extracción (min)	Volumen Solvente (ml)	Masa Inertes (g)	Extracto filtrado (g)	Solución retenida (g)	Colorante seco (g)
1	90	40	5	31.00	10.20	2.50
2	30	40	5	29.20	9.52	0.70
3	30	65	5	58.27	9.21	0.98
4	30	140	5	132.18	8.98	1.26
5	30	200	5	185.00	9.03	1.36

Para trazar la gráfica de retención de solución o gráfica de lodos, se calcularon las composiciones del subflujo asumiendo que la concentración del extracto obtenido era la misma que la de la solución retenida por los sólidos. Entonces:

Tabla 15. Composiciones del Subflujo.

Conc. Del extracto	Solución retenida	Fracción de disolvente	Fracción de soluto	Fracción de inertes
$\frac{\text{g soluto}}{\text{g solución}}$	$\frac{\text{g solución}}{\text{g inertes}}$	Xd	Xs	Xi
0.081	2.04	0.507	0.165	0.329
0.024	1.90	0.610	0.046	0.344
0.017	1.84	0.617	0.031	0.352
0.010	1.80	0.625	0.017	0.358
0.007	1.81	0.630	0.013	0.356

Figura 18. Gráfica de retención de solución (fracción masa)

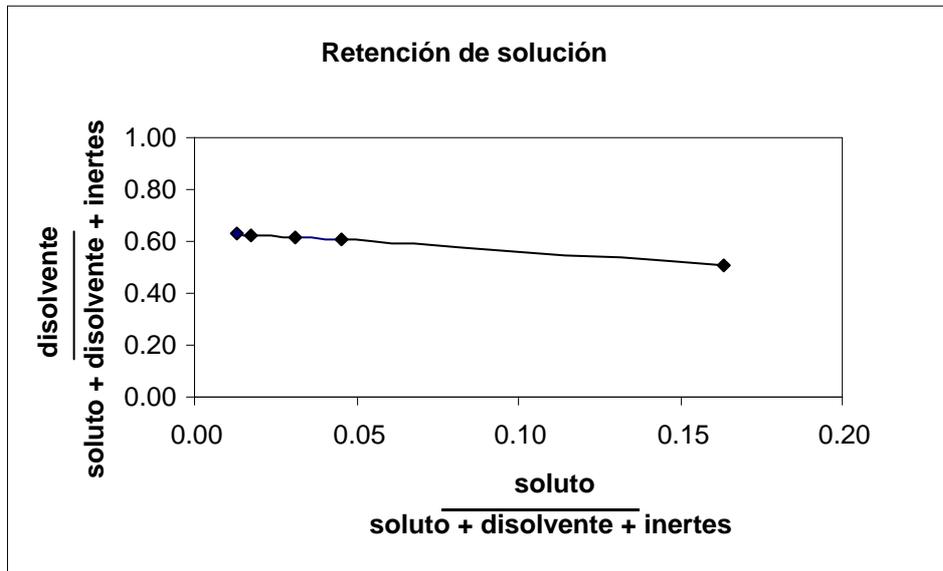
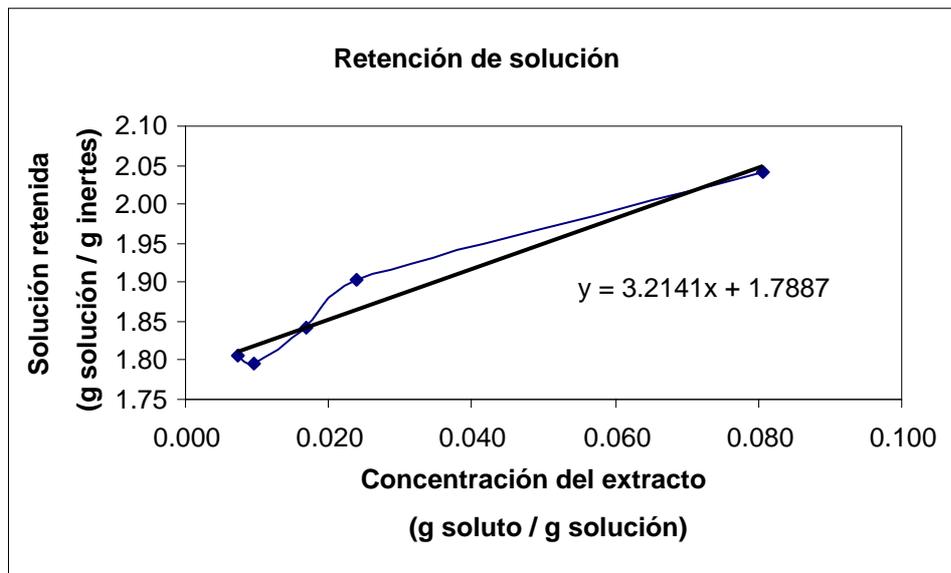


Figura 19. Gráfica de retención de solución



4.6. ESTABILIDAD DEL COLORANTE FRENTE A LA TEMPERATURA

- A) Se realizó la extracción de 1g de hojas secas de muitle con 40 ml de agua destilada a una temperatura de 20° C, durante 30 minutos. El extracto obtenido se filtró y se tomó una alícuota de 20 ml, la cual se concentró en un rotovapor a una temperatura de 50° C y posteriormente se secó a una temperatura de 20° C mediante una estufa de vacío, hasta registrar un peso constante.
- B) Se realizó la extracción de 5 g de hojas secas de muitle con 200 ml de agua destilada a una temperatura de 50° C, durante 30 minutos. El extracto obtenido fue filtrado y se tomaron cuatro alícuotas de 20 ml, las cuales fueron concentradas y secadas a diferentes temperaturas: 20, 50, 100 y 150° C, hasta registrar un peso constante.

Todos los extractos secos se transfirieron a un desecador donde se enfriaron a temperatura ambiente. Posteriormente se pesaron 0.001g de cada muestra y se diluyeron, cada una, en 10 ml de agua destilada para determinar sus espectros de absorción en la región UV-VIS. Dichos espectros se presentan en la figura A1 del anexo, y los valores de sus bandas de máxima absorción se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 16. Espectros UV –VIS de los extractos secados a diferentes temperaturas.

Muestra	T extracción (° C)	T secado (°C)	λ vis (nm)	λ uv (nm)
1	20	20	324.29	581.43
2	50	20	326.06	584.22
3	50	50	320.69	583.66
4	50	100	318.13	582.89
5	50	150	320.71	582.30

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos observar que los valores de los espectros de absorción de todas las muestras se encuentran por arriba de los reportados para las antocianinas, que van de 500 a 530 nm para la región visible y de 270 a 280 nm para la región UV, lo cual podría atribuirse a un posible efecto de copigmentación. Respecto a la estabilidad, visualmente no se observó ningún cambio en la coloración de las muestras secas ya que como se indica en la tabla anterior, la variación entre sus espectros de absorción tanto en la región visible como en la ultravioleta, fue muy pequeña. Sin embargo, sí se observa una tendencia de disminución en los valores de los espectros de absorción al aumentar la temperatura de secado, lo cual está relacionado con la pérdida de color debida al calor.

El hecho de que la muestra que fue extraída y secada a una temperatura de 20 °C, y de la cual se supone que se deberían de haber obtenido los valores de espectros de absorción más altos, obteniéndose por el contrario, el más bajo en el caso de la región UV, se podría deber a que esta muestra tardó más tiempo en secarse (2 días aproximadamente) por lo que estuvo expuesta a factores como el oxígeno y la luz, que también influyen en la degradación de las antocianinas.

En conclusión, se puede decir que el extracto del muiltle presenta buena estabilidad ante la temperatura.

4.7. CARACTERIZACIÓN DEL COLORANTE

Para caracterizar el colorante se usaron técnicas de análisis como cromatografía en capa fina, cromatografía en columna, espectroscopia infrarroja y espectroscopia en la región visible y ultravioleta.

Cromatografía en capa fina

Con el propósito de determinar el número componentes que constituyen el extracto seco del muiltle, se realizaron diferentes cromatografías en capa fina para buscar el eluyente más adecuado. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 17. Resultados de la Cromatografía en capa fina.

(Fase estacionaria)	Eluyente	Revelado	Observaciones	Separación
Papel (bidimensional)	1) n-butanol-Ac. Acético-Agua (6:1:2) 2) Solución al 2% de Ac. Acético	1) Vapores de amoníaco concentrado 2) Luz UV	Arrastre con cola hasta el final de la placa en ambas direcciones. Coloración naranja tenue poco visible y mancha azul en el punto de aplicación.	No hubo separación
Sílica gel - silicón (bidimensional)	1) Acetato de etilo-Ac. Fórmico-HCl (85: 6: 9) 2) Acetato de etilo-Ac. Fórmico-HCl (85: 6: 9)	Luz UV	Separación de dos componentes en una dirección y de tres en dos direcciones. Coloración naranja tenue y mancha azul en punto de aplicación.	Separación definida de tres componentes
Celulosa (Bidimensional)	1) Acetato de etilo-Ac. Fórmico-HCl (85: 6: 9) 2) Acetato de etilo-Ac. Fórmico-HCl (85: 6: 9)	Luz UV	Separación de dos componentes en una dirección y de tres en dos direcciones. Manchas poco definidas, sin apreciación clara de color y con rastros a lo largo de toda la placa.	Separación indefinida de tres componentes

De las placas preparadas se puede concluir que el colorante tiene como mínimo dos componentes, sin embargo, la coloración de las manchas era muy tenue como para identificar los probables tipos de antocianinas. También se observó que las manchas dejaban trazas y estelas en su recorrido, lo que indica que no se tenían compuestos puros sino mezclas, ya que estas pruebas se realizaron con muestras del extracto crudo seco. Por otra parte, cuando las antocianinas tienen elementos acilo, una cromatografía bidimensional da origen a dos manchas debido a que el grupo acilo es muy lábil, el cual podría ser el caso de las antocianinas del muítle ya que inicialmente en una dirección, se observaron dos manchas y en la segunda dirección una de ellas se separó en dos, dando finalmente origen a tres manchas.

Cromatografía en columna

Se realizó una cromatografía en columna con el objeto de fraccionar y purificar los diferentes compuestos presentes en el extracto. La cromatografía se realizó por medio de una columna empacada con Sephadex LH-20, para la cual se utilizaron 0.40 g de colorante seco y una mezcla de MeOH-TFA-H₂O (30:0.05:69.95) como eluyente. El control de la separación se realizó por medio de una cromatografía en capa fina sobre celulosa, utilizando una mezcla de acetato de etilo– Ac. Fórmico- HCl (85:6:9) como eluyente.

Todas las fracciones recolectadas fueron agrupadas con las de composición semejante, reuniéndose finalmente tres fracciones que de acuerdo al orden de elución presentaron una coloración púrpura intensa, malva y salmón. A cada una de estas fracciones finales obtenidas de la cromatografía en columna se les determinó su espectro infrarrojo (IR) y su espectro de absorción en la región visible, utilizando una mezcla de MeOH-H₂O-BF₃ (30:70:0.05) como disolvente. Dichos espectros se muestran en las figuras A2 a A7 del anexo, y los valores de las bandas de absorción así como la interpretación propuesta para las mismas se presentan a continuación.

Fracción 1'

IR ν max cm^{-1} (KBr): 3421.7, 1619.75, 1401.38, 1076.34, 932.18, 897.93, 713.86, 610.17, 541.66.

λ max (nm) en MeOH: 590.35

Fracción 2'

IR ν max cm^{-1} (KBr): 3420.43, 1681.14, 1630.83, 1401.87, 1336.81, 1204.51, 1130.23, 933.14, 898.30, 834.58, 801.4, 721.11, 598.08.

λ max (nm) en MeOH: 586.75

Fracción 3'

IR ν max cm^{-1} (KBr): 3377.8, 1619.18, 1453.95, 1206.18, 1144.72, 847.67, 801.03, 725.28, 605.28, 520.34.

λ max (nm) en MeOH: 471.68

Interpretación

De acuerdo a la interpretación de los espectros infrarrojos, en las tres fracciones obtenidas se observa en el intervalo de 3000 a 3500 cm^{-1} una banda de absorción ancha correspondiente a la presencia del grupo $-\text{OH}$. En la fracción 1' se observa, además, una banda en el intervalo de 1600 a 1670 cm^{-1} perteneciente a dobles ligaduras de alquenos, una en el intervalo de 1200 a 1420 cm^{-1} perteneciente al grupo carbonilo y otra en el intervalo de 1070 a 1150 cm^{-1} perteneciente a un probable grupo éter. En la fracción 2' se observa una banda en el intervalo de 1670 a 1900 cm^{-1} correspondiente a uniones de $\text{C}=\text{O}$, una en el intervalo de 1600 a 1670 cm^{-1} correspondiente a dobles ligaduras de alquenos, una en el intervalo de 1200 a 1420 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo y otras en el intervalo de 1050 a 1200 cm^{-1} correspondientes a señales por grupos $-\text{OH}$. En la fracción 3' se observa una banda en el intervalo de 1670 a 1900 cm^{-1} correspondiente a uniones de $\text{C}=\text{O}$, una en el intervalo de 1450 a 1600 cm^{-1} correspondiente a la presencia de anillos aromáticos y otras en el intervalo de 1050 a 1200 cm^{-1} correspondientes a señales por grupos $-\text{OH}$.

De acuerdo con la interpretación de los espectros infrarrojos de las tres fracciones obtenidas, se puede concluir que los compuestos aislados poseen dobles enlaces, estructuras aromáticas, uniones carbono-oxígeno y grupos funcionales como hidroxilos, todos ellos característicos de las estructuras químicas de las antocianinas. Sin embargo, estos datos no son suficientes para determinar la estructura química específica de cada componente, pero aportan información valiosa, que en combinación con otros estudios fisicoquímicos complementarios permitirán identificar totalmente a las antocianinas que constituyen el colorante natural del muiltle.

En cuanto a los valores de las bandas de máxima absorción de los espectros en la región visible, se encontró nuevamente que éstos difieren de los datos reportados para las antocianinas en la literatura (de 500 a 530 nm), ya que presentan valores superiores, a excepción de la fracción 3' que muestra un valor inferior, el cual puede estar asociado con la interferencia de estructuras propias de otros compuestos hidrosolubles que se encuentran presentes en el extracto de muiltle o con algunas otras impurezas.

4.8. ADICIÓN DEL COLORANTE EN ALIMENTOS

El color de las antocianinas en los sistemas alimenticios es totalmente arbitrario debido a que es fuertemente dependiente del pH y de la composición del alimento al cual van a ser agregadas, por lo que usualmente las pruebas para su aceptabilidad se realizan directamente sobre el producto a estudiar y son completamente empíricas, siendo válidas sólo para las condiciones y concentraciones actuales.

Con el fin de evaluar la capacidad de coloración y estabilidad del extracto seco del muítle en sistemas alimenticios, se aplicó a los siguientes productos comerciales (formulaciones ya existentes).

- Mermelada de piña
- Yogurt de manzana y piña
- Helado de coco

Al colorear la mermelada de piña con el extracto se obtuvo un color semejante al de la mermelada de fresa comercial, en el caso del yogurt de manzana y piña se obtuvo una coloración igual al del yogurt de fresa comercial y en el caso del helado de coco se obtuvo una coloración azulada. Los productos estuvieron bajo observación durante un periodo de tres meses, el helado se mantuvo en congelación, el yogurt en refrigeración y la mermelada a temperatura ambiente.

Los parámetros de estabilidad evaluados fueron la intensidad o pérdida de color, la uniformidad, la presencia de sólidos suspendidos, crecimiento microbiano y el olor. De acuerdo a lo anterior, en ninguno de los productos coloreados se observó una pérdida aparente o significativa de color durante el tiempo indicado, tampoco la presencia de sólidos suspendidos ni problemas de precipitación. Todos conservaron una buena apariencia y uniformidad. Sin embargo, cabe mencionar que a pesar de que los productos no presentaban un olor desagradable, sí de tipo herbal, por lo que es necesario realizar la purificación parcial del extracto mediante un proceso de ultrafiltración o de adsorción, para eliminar aromas y sabores indeseados.

En conclusión se determinó que estos productos, coloreados con el extracto seco del muítle, presentan buena estabilidad física.

CAPÍTULO 5

DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO

5.1. PROCESO DE EXTRACCIÓN

5.1.1. Equipos de extracción sólido-líquido.

A través de la clasificación mediante el método de contacto se proporcionan las tres categorías principales en las que se divide el equipo de lixiviación. Cada una de estas clases tiene unidades continuas y por lotes. ^(6,31)

1) Equipos de lixiviación por inmersión

En estos equipos, la masa de sólidos va completamente inmersa en el solvente, la velocidad de extracción es lenta y se puede realizar un perfecto lavado en contracorriente sin necesidad de recirculaciones. La concentración del extracto obtenido difícilmente alcanza el 15%, por lo que es adecuado para extraer el soluto de las células enteras. Algunos de los equipos que utilizan este método de extracción son los tanques agitados por lotes y los extractores continuos Bonotto y Hildebrant.

2) Equipos de lixiviación por percolación

En este procedimiento, se vierte continuamente el disolvente sobre la parte superior de la masa del material que se extrae por lo que el líquido se percola velozmente por efecto de la gravedad. Se trata de una extracción en diversas etapas, y aunque sea de modo continuo, nunca se realiza un perfecto lavado en contracorriente. Sin embargo, se pueden alcanzar concentraciones de soluto hasta del 35% debido al efecto del reciclado de la miscela y es adecuado para extraer el soluto de los sólidos que se encuentran fragmentados.

a) Percoladores por lotes.

El tanque por lotes es un gran tanque circular o rectangular de fondo falso en donde los sólidos que se van a lixiviar se dejan caer hasta una profundidad uniforme y posteriormente se rocían con disolvente hasta que su contenido de soluto se reduce a un mínimo económico y, a continuación se excavan. Algunos tanques funcionan a presión, para contener disolventes volátiles o incrementar el índice de percolación.

b) Percoladores continuos

Los equipos de lecho móvil, incluyen clasificadores de rastrillo de plataforma simple y múltiple, contactores de elevador de cangilones y transportadores horizontales de banda. Entre los equipos industriales de percolación continuos se encuentran el extractor Bollman, Rotocel, Kennedy y el extractor de banda sin fin.

3) Equipos de lixiviación por percolación-inmersión

Un ejemplo de este tipo de equipos es el extractor Soxhlet, que se utiliza para la determinación analítica del contenido de aceite en una sustancia grasa. Un diseño de aplicación industrial de este tipo de extractores, es el extractor Percolim C.M.B., que está constituido por dos extractores en serie, de los cuales el primero trabaja por percolación y el segundo por inmersión.

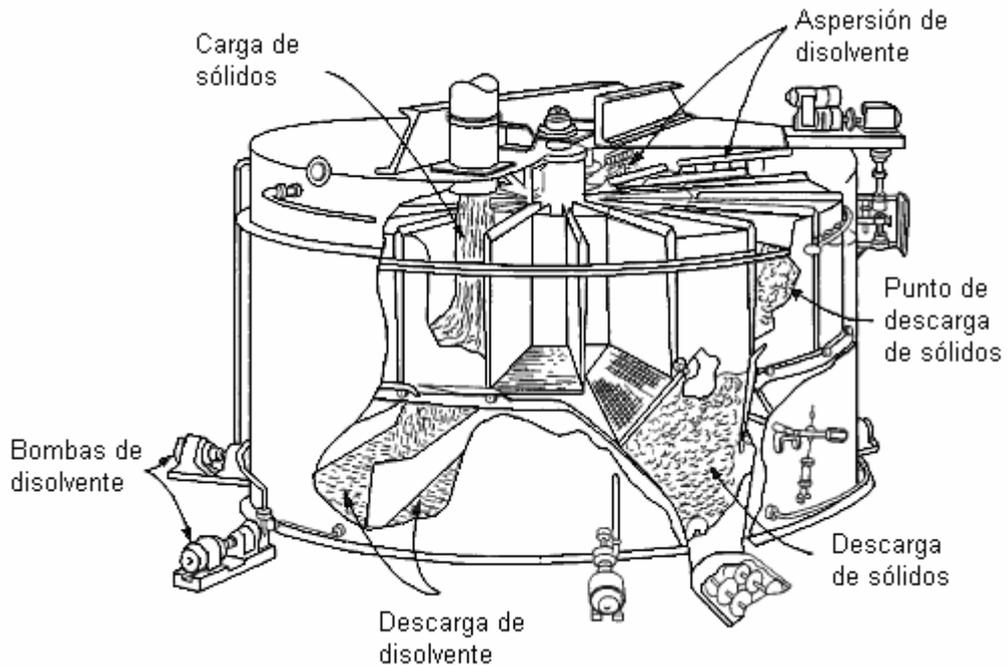
Selección del equipo de extracción

Los principales parámetros a determinar en el diseño del equipo de extracción son el disolvente a utilizar, la temperatura, las composiciones de las corrientes finales, el ciclo de lixiviación y el método de contacto. Dado que hoy en día los extractores por percolación han sustituido casi en su totalidad a los extractores por inmersión debido a que tienen un costo de ejercicio más bajo y pueden alcanzar gran capacidad de trabajo, se optó por el diseño de un extractor Rotocel, que además de ofrecer las ventajas ya mencionadas, tiene una instalación más compacta y ofrece una operación más flexible.

5.1.2. Distribución y funcionamiento del extractor Rotocel

El extractor Rotocel tiene un diseño de canasta horizontal y está constituido por una serie de celdas que giran en un plano horizontal alrededor de un eje central. En la parte alta del extractor están situadas duchas fijas que tienen la función de rociar las celdas durante su movimiento de rotación. Los compartimientos pasan en forma sucesiva por el punto de alimentación, varios rocíos de disolventes, una sección de drenaje y una estación de descarga. El fondo de cada celda está perforado para permitir el goteo de la miscela y en correspondencia con el fondo de las celdas hay depósitos de recolección de la miscela en contracorriente a los sólidos. El fondo de cada celda puede abrirse en correspondencia con el punto de descarga de los sólidos gastados. La alimentación y descarga de los productos se realiza por medio de tornillos sin fin. El conjunto del equipo está incluido en una cámara metálica fácilmente inspeccionable.

Un extractor de este tipo, con capacidad de tratamiento de 300 toneladas/ 24 horas de semilla, tiene unas dimensiones aproximadas de unos 8 metros de diámetro y 4 metros de altura. El espesor de la capa de la semilla en una celda varía de 1 a 1.50 metros. ⁽⁶⁾



Fuente: Perry (1992)

Figura 20. Extractor Rotocel.

Las principales partes que constituyen el extractor son:

- A) Rotor dividido en compartimentos o vagones con fondos perforados
- B) Bombas distribuidoras de miscela
- C) Depósitos de miscela
- D) Tubo de alimentación de sólidos
- E) Tubo de entrada del solvente
- F) Vagón de drenado
- G) Vagón de alimentación (materia prima y miscela concentrada)
- H) Distribuidores de miscela
- I) Tubo de salida de miscela concentrada

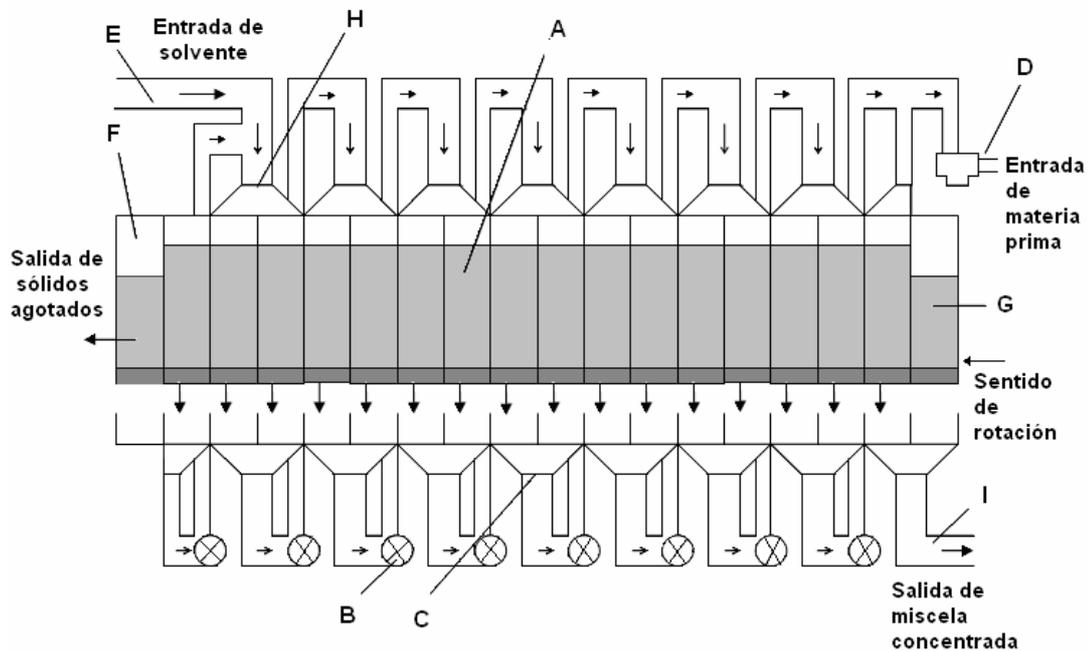


Figura 21. Componentes principales del extractor Rotocel.

El funcionamiento del extractor Rotocel es como sigue: La sección de alimentación se llena con materia prima al mismo tiempo que con miscela concentrada proveniente de la sección anterior. Los vagones se mueven uniformemente en dirección de G a F, hasta dar una vuelta completa y llegar nuevamente a la sección de alimentación, considerando que el extractor es cilíndrico. La miscela va del tubo E al tubo I, en forma de flujo cruzado a contracorriente, y se va enriqueciendo con el soluto extraído. La celda que va a llegar al punto de descarga de la harina se lava con solvente puro para lograr el agotamiento final. Por eso en un inicio, la miscela es pobre (casi no contiene soluto) y al final del proceso se encuentra concentrada. La miscela, después de atravesar verticalmente los vagones se acumula en los depósitos C y después se alimenta a la siguiente etapa de percolación a través de bombas B y distribuidores de miscela H. Alcanzado el punto de descarga, en la zona de drenado F, la miscela pobre abandona los espacios ocupados entre las partículas de materia prima y el fondo de la celda se abre para descargar los sólidos agotados.

5.1.3. Dimensionamiento del extractor

Método de cálculo para el diseño del extractor (17, 31)

A fin de simplificar el cálculo del número de etapas ideales requeridas para una extracción sólido-líquido, se hacen las siguientes hipótesis: (1) El sistema está formado por tres componentes: a) Sólidos inertes (insolubles), b) un solo soluto y c) un disolvente en el cual se disuelve todo el soluto pero que no tiene acción sobre los sólidos inertes, o está saturado de ellos; (2) El soluto no es adsorbido por el sólido inerte; (3) El soluto se separa por simple disolución en el disolvente, sin que tenga lugar reacción química alguna.

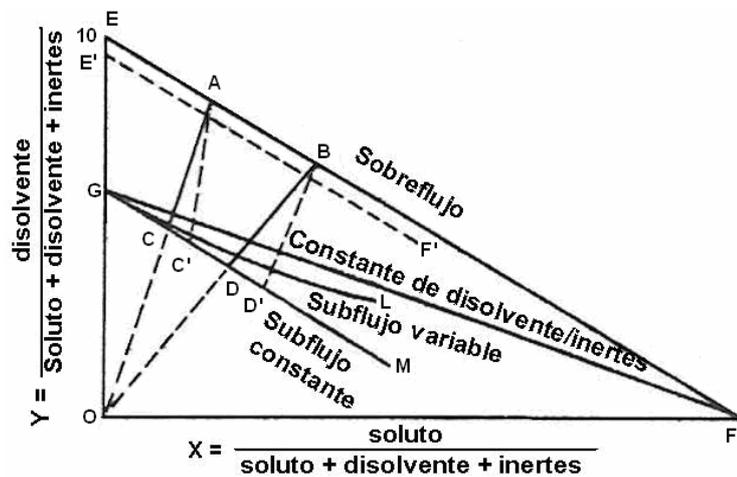
En la extracción sólido-líquido se identifican dos corrientes principales: *Sobreflujo* o extracto, que es la solución separada (soluto y solvente), también llamada miscela y *Subflujo* o sólidos agotados, que es el residuo formado por los sólidos inertes y la solución retenida dentro de ellos.

Entonces, el cálculo del número de etapas que se requieren se basa en los balances de materiales, el conocimiento de las cantidades de solución que retienen los sólidos y la definición de etapa ideal. La retención de solución se define como la cantidad de líquido retenido dentro de los sólidos y es variable de acuerdo a la composición de la solución. Una "etapa de equilibrio o ideal", se define como una etapa en la cual la solución resultante tiene la misma composición de la solución adherida a los sólidos descargados en dicha etapa. Como esta relación no siempre resulta satisfecha, la relación entre el número de etapas ideales y el número de las reales exigidas para conseguir los mismos resultados, será la expresión del rendimiento global de una etapa o eficiencia de la misma.

$$\text{No. de etapas reales} = \frac{\text{No. de etapas ideales}}{\text{Rendimiento global de una etapa}}$$

Método Gráfico ⁽³¹⁾

El sistema de tres componentes, a temperatura constante, se puede representar en un diagrama de triángulo rectángulo. El diagrama de equilibrio que se utiliza comúnmente para los cálculos gráficos de la lixiviación aparece en la figura 22. En esta gráfica de triángulo rectángulo, se traza la fracción masa de disolvente (x^D o y^D) en función de la fracción masa de soluto (x^S o y^S). La línea EF representa el sitio de las composiciones de sobreflujo para el caso en que el flujo de salida no contenga sólidos inertes, E'F' representa los flujos de salida que contienen ciertas cantidades de sólidos inertes, ya sea por arrastre o por solubilidad parcial en el flujo de su salida. Las líneas GF, GL y GM representan los sitios de las composiciones de subflujo para las tres condiciones diferentes indicadas en el diagrama. Si todo el soluto está en solución y si la solución que se adhiere a los sólidos tiene la misma composición que la del flujo de salida, las líneas AC y BD representan las líneas de enlace de equilibrio ideal, que son las líneas de enlace que pasan por el origen (representa el 100% de sólidos inertes).



Fuente: Perry (1992)

Figura 22. Diagrama del triángulo rectángulo para cálculos de lixiviación.

L_N^i = Masa del componente i en la etapa N de subflujo

X_N^i = Fracción masa del componente i en la etapa N de subflujo

Y_N^i = Fracción masa del componente i en la etapa N de sobreflujo

X = Fracción total de soluto a recuperar en el extracto

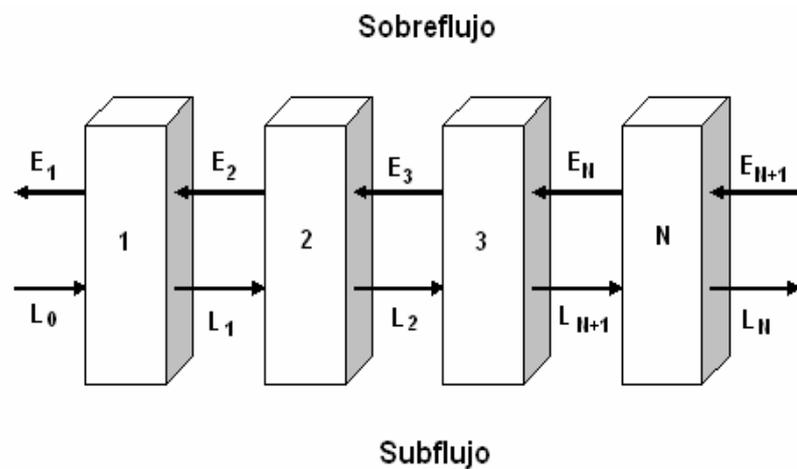


Figura 24. Esquema de un sistema continuo a contracorriente y de etapas múltiples.

La ecuación de balance de materia aplicado a todo el sistema es:

$$L_0 - E_1 = L_N - E_{N+1} = \Delta$$

En donde Δ representa el flujo de una corriente ficticia que es la diferencia entre los flujos de sobreflujo y subflujo en ambos lados del sistema. El punto Δ es localizado sobre la línea que une los puntos X_0^S y E_1^S , y que cruza con la línea que pasa a través de los puntos L_N^S y E_{N+1}^S .

El balance entre la primera etapa y una etapa intermedia i es:

$$L_0 - E_1 = L_i - E_{i+1}$$

El lado izquierdo de la ecuación es el valor de la diferencia Δ , por lo que la solución se puede transformar en la siguiente expresión general:

$$L_0 - E_1 = L_1 - E_2 = L_i - E_{i+1} = \dots L_N - E_{N+1} = \Delta$$

El valor de las coordenadas de la diferencia Δ se obtienen mediante los balances de soluto y solvente:

$$X_{\Delta}^S = \frac{L_0 X_0^S + E_{N+1} Y_{N+1}^S}{L_0 + E_{N+1}} \quad \text{y} \quad X_{\Delta}^D = \frac{L_0 X_0^D + E_{N+1} Y_{N+1}^D}{L_0 + E_{N+1}}$$

Cálculo del número de etapas ideales

Los cálculos se realizarán en base a una capacidad de producción de 20 kg de colorante /día. De acuerdo a los resultados experimentales, las hojas secas del muile tienen una composición en fracción masa de 0.636 de inertes y 0.364 de soluto. Suponiendo que el 85% del soluto se logra recuperar en el extracto, el cual alcanzará una concentración del 40% en peso, se tienen los siguientes cálculos:

1. Entrada de subflujo

$$L_0 = 64.544 \text{ kg de sólidos/ día}$$

$$X_0^S = 0.364 \quad L_0^S = 23.494 \text{ kg de soluto}$$

$$X_0^I = 0.636 \quad L_0^I = 41.050 \text{ kg de inertes}$$

$$X_0^D = 0.0 \quad L_0^D = 0.000 \text{ kg de solvente}$$

2. Salida de sobreflujo

$$Y_1^S = 0.4 \quad X = 0.85$$

$$Y_1^D = 0.6$$

$$Y_1^I = 0.0$$

La cantidad total de sobreflujo será:

$$E_1 = \frac{X L_0^S}{Y_1^S}$$

$$E_1 = \frac{(0.85)(23.494 \text{ kg de soluto})}{0.4 \frac{\text{kg de soluto}}{\text{kg de solución}}} = 49.925 \text{ kg de solución}$$

$$E_1^S = 19.970 \text{ kg de soluto}$$

$$E_1^D = 29.954 \text{ kg de solvente}$$

$$E_1^I = 0.000 \text{ kg de inertes}$$

3. Salida de subflujo (sólidos agotados)

Cantidad final de soluto en el subflujo:

$$L_N X_N^S = L_N^S = (1 - X) L_0 X_0^S$$

$$L_N^S = (1 - 0.85)(64.544 \text{ kg de sólidos}) \left(0.364 \frac{\text{kg de soluto}}{\text{kg de sólidos}} \right)$$

$$L_N^S = 3.524 \text{ kg de soluto}$$

La cantidad de solución retenida en el subflujo se determina por medio de la extrapolación de la gráfica de lodos obtenida experimentalmente, para una concentración del extracto del 40%:

$$R = 3.086 \frac{\text{kg solución}}{\text{kg inerte}}$$

$$L_N^C = R L_0^S X_0^S$$

$$L_N^C = \left(3.086 \frac{\text{kg solución}}{\text{kg inertes}} \right) (64.544 \text{ kg sólidos}) \left(0.636 \frac{\text{kg inertes}}{\text{kg sólidos}} \right)$$

$$L_N^C = 126.680 \text{ kg de solución}$$

Por lo tanto, la cantidad de solvente en el subflujo será:

$$L_N^D = L_N^C - L_N^S$$

$$L_N^D = 126.680 \text{ kg solución} - 3.524 \text{ kg soluto}$$

$$L_N^D = 123.156 \text{ kg solvente}$$

Y la cantidad total de subflujo será:

$$L_N = L_N^C + L_N^I$$

$$L_N = 126.680 \text{ kg solución} + 41.050 \text{ kg inertes}$$

$$L_N = 167.73 \text{ kg totales}$$

Composición final del subflujo:

$$X_N^S = \frac{3.524 \text{ kg de soluto}}{167.73 \text{ kg totales}} = 0.021$$

$$X_N^D = \frac{123.156 \text{ kg de disolvente}}{167.73 \text{ kg totales}} = 0.734$$

$$X_N^I = \frac{41.050 \text{ kg de inertes}}{167.73 \text{ kg totales}} = 0.245$$

4. Entrada de sobreflujo

La cantidad de solvente que debe ser alimentada al extractor se obtiene de la ecuación de balance global:

$$E_{N+1} = L_N + E_1 - L_0$$

$$E_{N+1} = 167.730 \text{ kg} + 49.925 \text{ kg} - 64.544 \text{ kg}$$

$$E_{N+1} = 153.111 \text{ kg de disolvente}$$

5. Cálculo del punto de diferencia Δ :

$$X_{\Delta}^S = \frac{L_0^S - E_1^S}{L_0 - E_1}$$

$$X_{\Delta}^S = \frac{23.494 \text{ kg de soluto} - 19.970 \text{ kg de soluto}}{64.544 \text{ kg de solución} - 49.925 \text{ kg de solución}}$$

$$X_{\Delta}^S = 0.241 \frac{\text{kg de soluto}}{\text{kg de solución}}$$

$$X_{\Delta}^D = \frac{L_0^D - E_1^D}{L_0 - E_1}$$

$$X_{\Delta}^D = \frac{0 \text{ kg de solvente} - 29.954 \text{ kg de disolvente}}{64.544 \text{ kg de solución} - 49.925 \text{ kg de solución}}$$

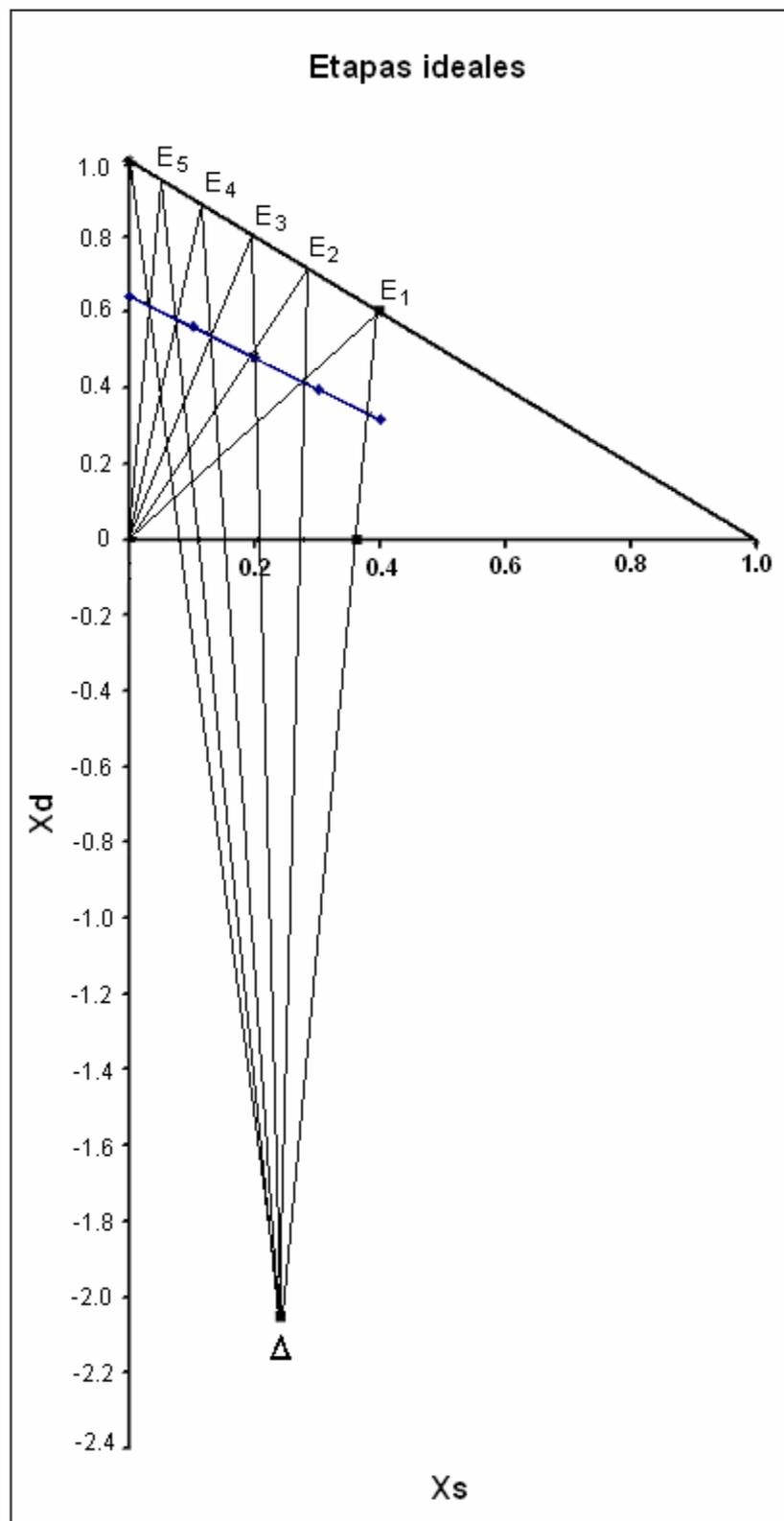
$$X_{\Delta}^D = -2.048 \frac{\text{kg de solvente}}{\text{kg de sólidos}}$$

6. Representación gráfica

Finalmente, para obtener el número de etapas ideales que se requieren para alcanzar las condiciones deseadas, se traza en el diagrama triangular la curva de retención o curva de lodos, se localiza el punto de diferencia Δ , y el punto X_0^S o E_1^S . A continuación se traza una línea que una el punto Δ con X_0^S o E_1^S y otra que una Δ con una fracción de disolvente de 1, ya que el soluto alimentado es puro. Mediante el trazo del diagrama que se muestra en la figura 25, se determinó que se requieren de cinco etapas ideales. Para obtener el número de etapas reales y dimensionar el equipo de lixiviación, se consideró una eficiencia del 75%, por lo que:

$$\text{No. de etapas reales} = \frac{\text{No. etapas ideales}}{\eta} = \frac{5}{0.75} = 7$$

Figura 25. Obtención gráfica del número de etapas ideales de extracción



Cálculo de las dimensiones del extractor

En base a lo anterior, se diseñará un extractor con 18 celdas y siete etapas de extracción, como el que se muestra en la figura 26.

Su distribución será la siguiente:

- A) Sección de pretratamiento de los sólidos: celda 18 (pre humedecimiento de los sólidos recién alimentados con el extracto proveniente de la sección de escurrimiento)
- B) Sección de extracción: de la celda 1 a la 14, ya que como regla general cada dos celdas representan una etapa de extracción.
- C) Sección de escurrimiento de sólidos agotados: celdas 15 y 16
- D) Sección de descarga de sólidos agotados: celda 17

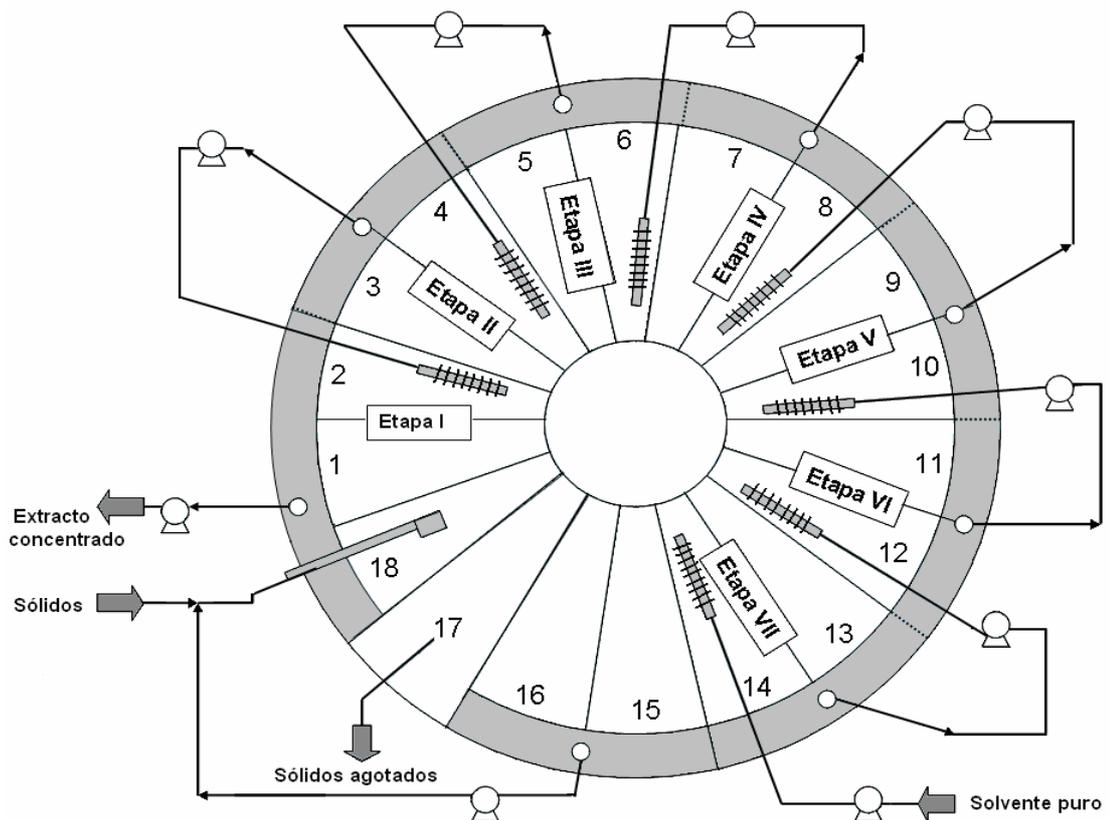


Figura 26. Distribución de las celdas del extractor Rotocel (visto desde arriba)

Considerando que el extractor tarda una hora en dar una vuelta completa, es decir, que cada ciclo de extracción dura 60 minutos y que la planta operará durante 8 horas diarias, entonces, los flujos reales por cada ciclo serán:

$$L_0 = 64.544 \frac{\text{kg sólidos}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{8 \text{ hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{1 \text{ ciclo}} = 8.068 \frac{\text{kg sólidos}}{\text{ciclo}}$$

$$E_1 = 49.925 \frac{\text{kg solución}}{\text{día}} \left(\frac{1 \text{ día}}{8 \text{ ciclos}} \right) = 6.241 \frac{\text{kg solución}}{\text{ciclo}}$$

$$E_{N+1} = 153.111 \frac{\text{kg solvente}}{\text{día}} \left(\frac{1 \text{ día}}{8 \text{ ciclos}} \right) = 19.139 \frac{\text{kg solvente}}{\text{ciclo}}$$

$$L_N^C = 126.680 \frac{\text{kg solución retenida}}{\text{día}} \left(\frac{1 \text{ día}}{8 \text{ ciclos}} \right) = 15.835 \frac{\text{kg solución retenida}}{\text{ciclo}}$$

A continuación se realiza el cálculo de las dimensiones del extractor, dividiéndolo en dos secciones: Sección de extracción de sólidos y sección de recolección del extracto.

$$V_{TOTAL} = \pi r^2 H_{TOTAL} = \frac{\pi D^2 H_{TOTAL}}{4} = A_{CELDA} \cdot H_{TOTAL}$$

Para el cálculo del volumen necesario para la sección de extracción de los sólidos, se considera una densidad de $\rho_{SOLIDOS} = 200 \text{ kg} / \text{m}^3$ y que las celdas se llenaran a un 75% de su capacidad total. En este caso no se considera el volumen del solvente que se encontrará en esta sección al momento de realizar la extracción ya que las partículas poseen alta porosidad externa (espacio entre sólidos).

$$V_{SOLIDOS} = \frac{L_0}{\rho_{SOLIDOS} (0.75)} = \frac{8.068 \text{ kg sólidos}}{\left(200 \frac{\text{kg sólidos}}{\text{m}^3} \right) 0.75} = 0.0538 \text{ m}^3$$

Suponiendo una proporción de $L/D = 0.4$ y que el diámetro del cilindro hueco interior en donde se acoplará el eje central, tiene un valor del 40% del diámetro externo del extractor, entonces:

$$H_{EXTRACCION} = 0.4 D \quad \text{y} \quad D_{INTERNO} = 0.4 D$$

El volumen necesario para la sección de extracción será:

$$V_{SOLIDOS} = V_{EXTRACCIÓN} - V_{CILINDRO INTERNO}$$

$$V_{SOLIDOS} = \frac{\pi D^2 (H_{EXTRACCIÓN})}{4} - \frac{\pi (0.4D)^2 (H_{EXTRACCIÓN})}{4}$$

$$0.0538 m = \frac{\pi D^2 (0.4D)}{4} - \frac{\pi (0.4D)^2 (0.4D)}{4}$$

Resolviendo la ecuación:

$$D = 0.589 m \quad H_{EXTRACCIÓN} = 0.236 m \quad D_{INTERNO} = 0.236 m$$

Para el cálculo del volumen necesario para la sección de recolección del extracto, también se supondrá una capacidad de llenado del 75% de la capacidad total del recolector. Además se considerará que se puede recuperar, en la sección de escurrimiento, hasta el 40% de la solución retenida por los sólidos agotados.

$$V_{RECOLECTOR} = \frac{E_1 + (0.4)(L_N^C)}{(\rho_{EXTRACTO AL 40\%})(0.75)} = \frac{6.241 kg + (0.4)(15.835 kg)}{(1.08 kg/L)(0.75)} \times \frac{1 m^3}{1000 L} = 0.0155 m^3$$

Dado que una celda se destinará a la descarga de los sólidos agotados, esta no tendrá correspondencia con el recolector, por lo que:

$$V_{RECOLECTOR} = \frac{0.0155 m^3}{17 celdas} (18 celdas) = 0.0164 m^3$$

$$V_{RECOLECTOR} = A_{CELDAS} \cdot H_{RECOLECTOR}$$

$$A_{CELDAS} = \frac{(b_C + B_C)}{2} L_C = \left(\frac{\pi D_{INTERNO} + \pi D}{2} \right) \left(\frac{D - D_{INTERNO}}{2} \right)$$

$$A_{CELDAS} = \left(\frac{\pi(0.236m) + \pi(0.589m)}{2} \right) \left(\frac{0.589m - 0.236m}{2} \right) = 0.229 m^2$$

Para facilitar la descarga del extracto, se considera que hay una altura de inclinación del 50% de la altura total del recolector, por lo que:

$$V_{RECOLECTOR T} = V_{RECOLECTOR} + V_{CONO VACÍO}$$

$$V_{RECOLECTOR} = A_{CELDA} \cdot H_{REC} - \left[\frac{1}{3} \pi (0.5 H_{REC}) (R_1^2 + R_2^2 + R_1 R_2) - \frac{\pi D_{INTERNO}^2}{4} (0.5) H_{REC} \right]$$

$$R_1 = D / 2 = 0.2945m \quad R_2 = D_{INTERNO} / 2 = 0.118m$$

$$0.0164 = (0.229) H_{REC} - \left[\frac{1}{3} \pi (0.5 H_{REC}) [0.2945^2 + 0.118^2 + (0.2945)(0.118)] - \frac{\pi (0.236)^2}{4} (0.5) H_{REC} \right]$$

Resolviendo la ecuación:

$$H_{RECOLECTOR} = 0.0910m$$

En base a lo anterior, se obtienen las siguientes dimensiones finales del cuerpo interno del extractor, las cuales se encuentran representadas en la figura 27.

$$D = 0.589m \approx 0.60m$$

$$D_{INTERNO} = 0.236m \approx 0.24m$$

$$H_{EXTRACCION} = 0.236m \approx 0.24m$$

$$H_{RECOLECTOR} = 0.091m \approx 0.10m$$

$$H_{TOTAL} = 0.34m$$

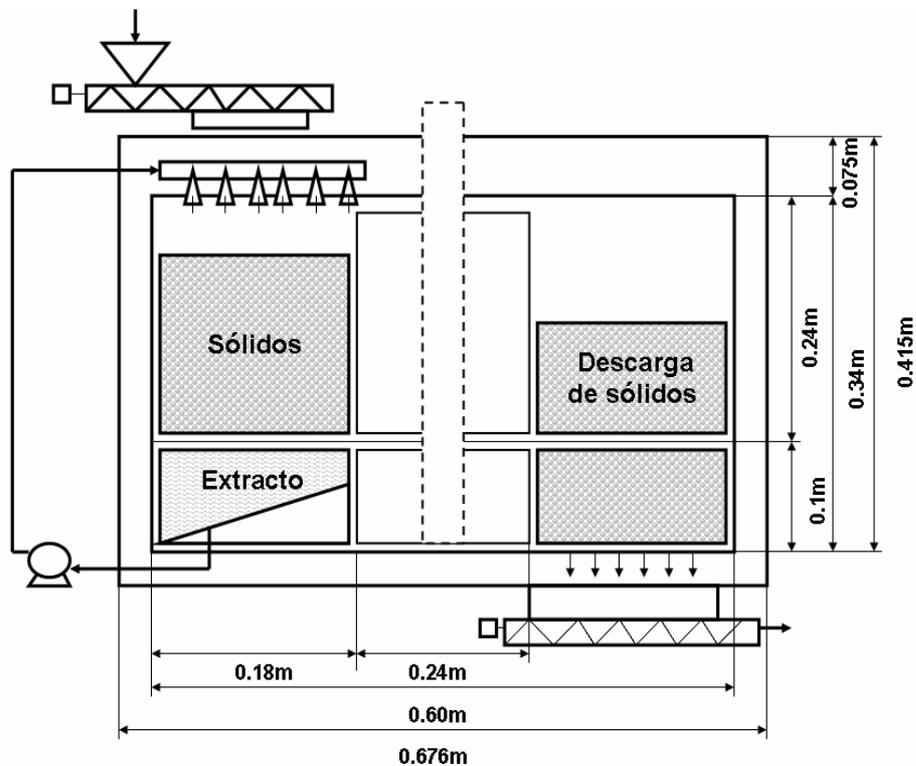


Figura 27. Dimensiones del extractor Rotocel

La distancia entre el cuerpo interior y la cámara exterior del extractor será de ½ in y los aspersores estarán a una distancia de 3 in del cuerpo interno del extractor.

Material de construcción. El material de construcción de las celdas al igual que el del cuerpo externo del extractor será de acero inoxidable de 3/16" de espesor.

Bombas de recirculación de miscela. Los extractos recolectados en el fondo de cada uno de los compartimentos del extractor se enviarán mediante bombas peristálticas de flujo variable a sus respectivos lugares, como se indica en la figura 29.

Alimentación y descarga de sólidos. La alimentación de los sólidos se realizará por medio de un tornillo sin fin a una tolva cerrada que se encontrará en la parte superior del extractor. El tubo transportador completamente lleno servirá de cierre a los vapores del disolvente que se encuentran en el interior del extractor.

Tanque de almacenamiento del disolvente. Se dimensiona un tanque cilíndrico de fondo plano, en base a la cantidad de solvente necesario para 6 días de servicio y considerando un factor de seguridad del 20% y una relación L/D de 2.

$$V = \left(19.139 \frac{kg}{hr} \right) \left(\frac{m^3}{1000kg} \right) (48 hr)(1.2) = 1.10m^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{2(1.10)}{\pi}}$$

$$D = 0.89m \quad H = 1.78m$$

Tanque de almacenamiento del extracto crudo. Se dimensiona un tanque cilíndrico de fondo plano, en base a una capacidad para almacenar el extracto crudo producido en un día de operación y considerando un margen de seguridad del 20% y una relación L/D de 2.

$$V = (49.925kg) \left(\frac{m^3}{1080kg} \right) (1.2) = 0.0555m^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{2(0.0555)}{\pi}}$$

$$D = 0.328 m, \quad H = 0.656m$$

El material de construcción de los tanques de almacenamiento será, al igual que el del extractor, de acero inoxidable.

Sistema de calentamiento del solvente. Considerando que el solvente se calentará por medio de resistencias eléctricas y que el proceso de extracción se realizará a una temperatura de 90° C, se calcula el flujo de calor necesario:

$$Q_{SOLVENTE} = \left(19.139 \frac{kg \text{ disolvente}}{hr} \right) \left(1 \frac{kcal}{kg^{\circ} C} \right) (90^{\circ} C - 20^{\circ} C)$$

$$Q_{SOLVENTE} = 1339.73 \frac{kcal}{hr}$$

$$Q = 1.56 \text{ kW}$$

Debido a las pérdidas de calor que pueden existir en el dispositivo y a la variación de la temperatura ambiente, se establece un flujo de calor requerido por el calentador, de 3.0 kW.

5.2. PROCESO DE PURIFICACIÓN

5.2.1. Parámetros de calidad de los extractos de antocianinas

Comúnmente, los métodos de extracción no son selectivos, por lo que los extractos de antocianinas obtenidos de diferentes frutas y vegetales, pueden contener otros compuestos propios del material del cual provienen, tales como ácidos orgánicos, taninos, carbohidratos y minerales. La presencia de altas concentraciones de catequinas y/o proantocianidinas en el extracto, pueden impartir cierto sabor amargo y/o astringencia indeseable en el producto final, mientras que altas concentraciones de proteínas y/o polisacáridos pueden provocar la formación de neblina y causar problemas de precipitación. Otros compuestos indeseables que pueden estar presentes en los extractos son los azúcares y las sustancias sulfuradas, que producen olores desagradables. ^(27, 32)

La autenticidad y calidad de los extractos comerciales ricos en antocianinas se determina mediante pruebas cualitativas y cuantitativas. Los parámetros considerados para realizar dichas evaluaciones son el índice espectrofotométrico, la intensidad y tonalidad del color, la cantidad total de antocianinas individuales así como su fraccionamiento en monómeros y polímeros totales, la concentración total de catequinos y taninos condensados, y algunas características físicas tales como la humedad y la cantidad total de sólidos solubles y sólidos suspendidos.

De acuerdo a lo anterior y con el objetivo de producir un colorante en polvo de alta calidad, buena estabilidad y libre de impurezas que puedan impartir sabores desagradables y olores indeseables, se propone un proceso de purificación parcial del extracto crudo del muelle, utilizando un sistema de ultrafiltración sobre una membrana de acetato de celulosa, y un sistema de adsorción-desorción sobre Amberlita, en caso de ser necesario (cuando la concentración de antocianinas sea baja).

Debido a que no se cuenta con los datos experimentales necesarios para diseñar el equipo correspondiente a esta parte complementaria del proceso, en este apartado se describirá de manera general el proceso de purificación del extracto crudo mediante los procesos de ultrafiltración y adsorción, y se tomarán como referencia algunos parámetros de operación de equipos piloto.

5.2.2. Proceso de Ultrafiltración

Las tecnologías de membranas ofrecen un método potencial para la purificación de las antocianinas. En el caso del colorante natural extraído del rábano rojo, se han realizado pruebas sobre la concentración de sus antocianinas, utilizando un sistema integrado de membranas, obteniéndose resultados satisfactorios. Algunas impurezas como taninos, pectinas y otros sólidos que generalmente causan turbidez, fueron removidas de dicho extracto crudo mediante la ultrafiltración con una membrana de polivinildifloruro (PVDF), obteniéndose finalmente un extracto más clarificado. ⁽¹⁵⁾

Las antocianinas también pueden ser purificadas y concentradas por medio de la ultrafiltración sobre membranas de acetato de celulosa, un procedimiento que idealmente separa las proteínas y carbohidratos con alto peso molecular, de las moléculas más pequeñas (azúcares, fenólicos, antocianinas, etc.).⁽⁷⁾

Aspectos generales del proceso de Ultrafiltración

Los procesos membranarios consisten en emplear un gradiente, ya sea de presión o electrostático, para forzar el paso de componentes de una disolución a través de una membrana porosa semipermeable, para que se obtenga una separación sobre la base del tamaño, e incluso de la carga molecular. Situada entre la Ósmosis inversa y la microfiltración, en lo que se refiere al tamaño de partículas que se eliminan, la Ultrafiltración, típicamente filtra partículas entre 0.002 a 0.1 micras (μm). Aquellos componentes que traspasan la membrana reciben el nombre de “permeado”, mientras que aquellos no permeables a la misma, se denominan “retenido”.

La presión requerida para forzar el paso a través de alguna membrana suele ser proporcional al tamaño de los poros, siendo necesario incrementar sustancialmente su magnitud a medida que el tamaño de estos decrece. Por otra parte, el rendimiento de la membrana, en términos de la cantidad de permeado obtenido, no sólo depende de la presión transmembranaria, sino también de la velocidad del flujo de alimentación, la temperatura, la concentración del fluido y las características fisicoquímicas de la membrana.

La principal ventaja de la técnica de ultrafiltración sobre otras operaciones de clarificación y filtración convencionales, es que trabajan sin la adición de productos químicos, con un requerimiento de energía bajo y mediante un proceso simple.

Modo de operación. Según sea el flujo de la disolución sometida al proceso de membrana en relación a la presión aplicada, se habla de un proceso tangencial o directo. En el filtrado directo, las membranas se tapan con mucha mayor rapidez que en el caso de la filtración por flujo cruzado, ya que en esta última, se provoca una autolimpieza en la superficie, disminuyendo así la frecuencia y los costos de limpieza.

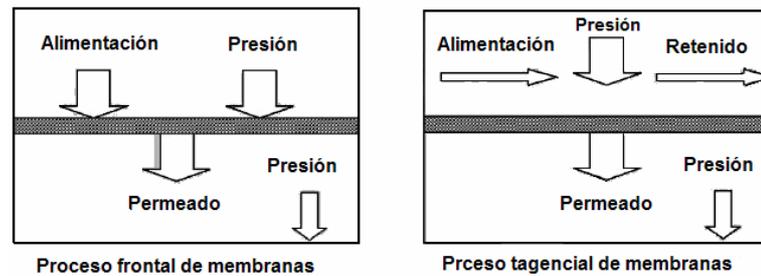


Figura 28. Procesos de operación de las membranas.

Tipos de membranas de UF. De acuerdo a la forma, existen varios tipos de membranas de Ultrafiltración para aplicaciones diferentes:

Membranas Espirales, que se constituyen de capas consecutivas de membranas enrolladas en espiral dentro de un tubo de soporte donde la sustancia a filtrar recorre toda la membrana y es recogida en un canal central.

Membranas Tubulares, donde a medida que la sustancia circula por el interior hueco, ésta se va permeando a través de las paredes del mismo que actúan como membrana. Trabaja muy bien con altas concentraciones de contaminantes, su limpieza puede ser tanto química como mecánica y su taponamiento es mínimo. Soporta altas temperaturas y altos rangos de pH.

Membranas Fibra Hueca, que son como pequeños popotes, donde no existe un solo tubo sino cientos de tubos membranosos huecos compactados en una sola fibra filtrante a modo de cartucho, lo que nos da una cantidad de área de filtración muy amplia comparado con el mínimo espacio.

Funcionamiento del sistema de ultrafiltración

El esquema simplificado de un proceso típico de ultrafiltración (UF) tangencial aplicado a la clarificación del extracto crudo del muilt se muestra en la figura 29. Generalmente, antes de realizar la Ultrafiltración es necesario someter el extracto crudo a un proceso de filtración y centrifugación como pre-tratamiento, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de sólidos suspendidos. El extracto crudo es bombeado del tanque de almacenamiento al tanque de proceso a un caudal que depende del permeado obtenido después de la ultrafiltración, ya que este tanque se debe tener a un nivel máximo durante la operación para mantener los sólidos del concentrado a un nivel mínimo, maximizando así la productividad de la UF. Dependiendo del tipo de membrana de UF y de la naturaleza y cantidad de los sólidos, en algunos casos es necesario que los residuos (impurezas) que se extraen sean bombeados a través de filtros de bolsas en camino al tanque de proceso, el cual se mantiene bien mezclado durante la operación. Desde la lateral del tanque de proceso (se toma en este punto para evitar someter la membrana al lodo asentado que pueda acumularse en este tanque), el extracto es represurizado y bombeado hacia la membrana de UF.

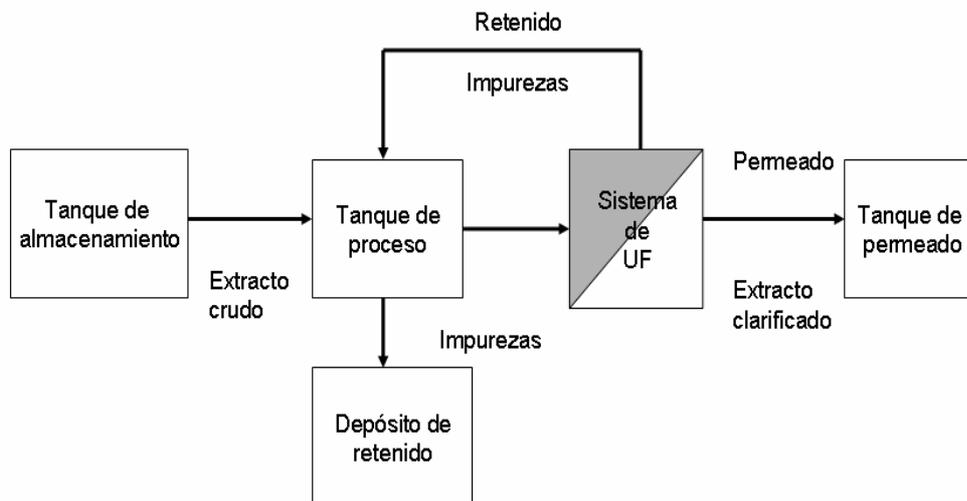


Figura 29. Proceso general de Ultrafiltración del extracto crudo

Al eliminarse el permeado, el retenido que regresa al tanque de proceso tiene una concentración levemente mayor que la del extracto crudo alimentado al sistema de UF. Además, al eliminarse el permeado también se reduce el nivel del tanque de proceso por lo que se utilizan sensores que controlan el reabastecimiento de extracto crudo desde el tanque de almacenamiento, para mantener un alto nivel. Mientras continúa la operación, aumenta la concentración de impurezas en el tanque de proceso y cuando se alcanza la productividad de permeado seleccionada, que corresponde a la concentración del tanque de proceso, se detiene la alimentación del extracto crudo proveniente del tanque de almacenamiento. Sin embargo, el sistema de membranas continúa su operación y reduce el volumen del lote tanto como sea posible con el objetivo de minimizar el volumen del concentrado de UF.

Una vez alcanzada la concentración final deseada, se da por terminado el ciclo del proceso y el concentrado es transferido al depósito de retenido (impurezas) mientras que el sistema de UF es limpiado. Por su parte, el permeado obtenido (extracto clarificado) es enviado al secador por atomización o a un sistema de adsorción-desorción, en caso de ser necesario.

5.2.3. Proceso de adsorción

El proceso de adsorción sobre resinas para la purificación de los extractos de antocianinas ha sido estudiado a escala laboratorio utilizando diversos materiales adsorbentes, de los cuales se ha encontrado que la Amberlita es uno de los mejores para la recuperación de colorantes ya que posee una gran capacidad de adsorción y permite obtener un extracto con mejores características.^(20, 27)

La adsorción del extracto de las antocianinas de *Aronia melanocarpa* sobre Amberlita XAD-7 ha permitido obtener un extracto libre de azúcares, ácidos y proteínas.⁽²⁰⁾ En el caso del extracto del rábano rojo (*Brassica oleracea*), el cual posee un alto contenido de azúcares que aceleran la degradación y causan problemas de higroscopicidad en los subsecuentes procesos, se probó que un tratamiento de adsorción sobre la resina Amberlita XAD-7, permite obtener un extracto casi libre de azúcares, recuperando hasta el 95% del colorante encontrado inicialmente en el extracto crudo.⁽²⁷⁾ Otra resina adsorbente que ha sido usada, particularmente en Francia, para la extracción de las antocianinas de la cáscara de uva, es la resina polimérica no iónica Amberlita XAD-4.⁽⁷⁾

Adicionalmente, debido a que durante el proceso de adsorción se remueven la mayoría de las impurezas de los extractos, se reduce la presencia de las reacciones enzimáticas y no enzimáticas que causan la coloración oscura (café) del pigmento, lo cual incrementa la estabilidad del colorante, haciéndolo adecuado para su uso en alimentos.⁽³⁷⁾

Funcionamiento del sistema de adsorción

Un esquema simplificado del proceso de adsorción para la purificación del extracto de muelle se muestra en la figura 30. Durante la carga de un ciclo en el proceso de adsorción, el extracto es alimentado del tanque de almacenamiento a una de las dos columnas (por ejemplo, a la columna A), en donde se pone en contacto con una resina de polímero adsorbente (Amberlita) en un lecho fijo.

El polímero adsorbe el componente a ser extraído (antocianinas) por interacciones físicas. Esto continúa hasta que la unidad está totalmente cargada y el polímero se consume (normalmente se determina como una cantidad fija de tiempo, basada en datos experimentales). Cuando se llega a este punto, se detiene la alimentación del extracto a la columna A y se envía a la otra columna (columna B) donde se sigue realizando el proceso de adsorción. Dependiendo de las características del proceso, en algunos casos es necesario hacer recircular una fracción del efluente de la adsorción al tanque de almacenamiento.

Posteriormente se retira el efluente (extracto libre de antocianinas) de la columna A y se alimenta la solución desorbedora durante un periodo fijo de tiempo para regenerar la resina y prepararla para el próximo ciclo de proceso, que en este caso será cuando la resina de la columna B esté totalmente agotada. Finalmente, el efluente de la desorción (solución rica en antocianinas) es dirigido al sistema de recuperación del producto adsorbido (antocianinas).

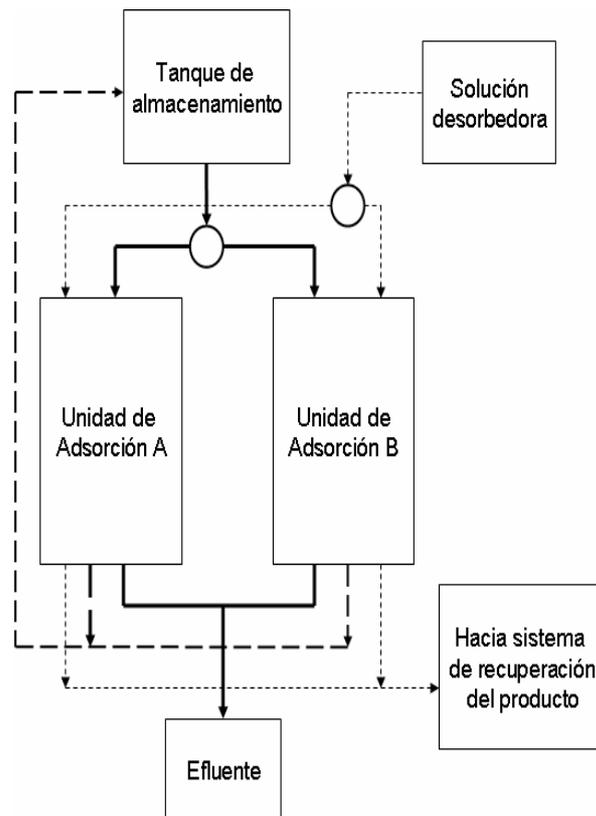


Figura 30. Proceso general de adsorción sobre resinas

La velocidad del flujo de alimentación a la columna de adsorción depende de la concentración de antocianinas en el extracto, de la capacidad de adsorción de la resina (área de superficie y radio del poro) a las condiciones de operación dadas, del porcentaje de remoción de impurezas y del tiempo de regeneración.

Adsorbente. La Amberlita XAD4, es un polímero entrecruzado, no iónico, que debe sus propiedades de adsorción a su alta área superficial ($750 \text{ m}^2/\text{g}$), a su estructura macrorreticular, y a la naturaleza aromática de su superficie. Este adsorbente polimérico puede ser utilizado en una columna a través de ciclos repetitivos o en modo de lote, para adsorber moléculas hidrofóbicas de solventes polares o compuestos orgánicos volátiles. Sus características de tamaño de poro (0.49 mm a 0.69 mm) y distribución la hacen apta para la adsorción de sustancias orgánicas de bajo peso molecular, como es el caso de los compuestos fenólicos.⁽³³⁾

Columnas de adsorción. Las condiciones de operación sugeridas para las columnas de adsorción que utilizan Amberlita XAD-4 como adsorbente son las siguientes:

Rango de pH: 0 a 14

Temperatura máxima: 150°C

Altura mínima de la cama: 75 cm

Velocidad de flujo de carga: 2 a 16 BV/h

Velocidad de flujo de desplazamiento: 1 a 4 BV/h

Velocidad de flujo de regeneración: 1 a 4 BV/h

Velocidad de flujo de enjuague: 2 a 16 BV/h

* BV = Volumen de cama = 1 m^3 de solución por m^3 de resina.

El proceso de desorción se puede llevar a cabo utilizando solventes orgánicos miscibles en agua tales como el metanol, etanol, acetona, isopropanol, etc. Si embargo, en la producción industrial de antocianinas como un colorante comestible, es necesario tomar en consideración no sólo la resina sino también el solvente efluente y su concentración.

5.3. PROCESO DE SECADO

5.3.1. Equipos de secado.

La clasificación del equipo de secado puede estar basada en 1) las características de manejo y propiedades físicas del material húmedo y 2) en el método de transferencia de calor hacia los sólidos húmedos. El primer sistema de clasificación considera las diferencias en el diseño y operación del secador, mientras que el segundo sistema, clasifica los secadores como directos o indirectos, estipulando subclases de operación continua o por lotes para cada tipo. ⁽³¹⁾

Secadores Indirectos. En los sistemas de secado indirecto el calor se transfiere al material húmedo por conducción; por tanto el medio de calentamiento está separado del material húmedo por una pared de retención de sólidos, casi siempre metálica. El líquido vaporizado se separa independientemente del medio de calentamiento. Los secadores indirectos permiten la recuperación del solvente y son apropiados para la desecación a presiones reducidas y en atmósferas inertes, lo que les hace recomendables para deshidratar productos termolábiles o fácilmente oxidables. Entre los principales secadores indirectos se encuentran los de bandejas al vacío, de tornillo sin fin, de rodillo y los secadores por sublimación (liofilizadores).

Secadores directos. La característica principal de este tipo de secadores es que la transferencia de calor para la desecación se logra por medio de convección. El secado se produce por el contacto directo de los sólidos húmedos con gases calientes, que a su vez arrastran el líquido vaporizado. Para tal efecto es necesario que una gran superficie de sólidos húmedos esté expuesta a los gases calientes. Entre los equipos de secado directos se encuentran los secadores de horno o estufa, los de bandejas o armario, de túnel, de cinta transportadora, de bandejas giratorias, rotatorios, de lecho fluidizado y los secadores por atomización.

Selección del equipo de secado

Los principales factores considerados en la selección del equipo de secado fueron la susceptibilidad del material a las altas temperaturas, la forma física de alimentación al secador y las características deseables del producto seco final. En respuesta a estos requerimientos, en un secador por aspersión se maneja un tiempo de residencia mínimo, lo cual hace que haya muy poca o ninguna pérdida de las características organolépticas del producto. En cuanto a la forma física de alimentación, este tipo de secadores requieren que el material a secar pueda bombearse fácilmente, tal como es el caso de una solución concentrada. Adicionalmente, al utilizar este equipo, se puede pulverizar el material hasta un tamaño previamente definido, obteniéndose el producto seco en polvo o en pequeñas esferas, lo cual facilita su transporte y dosificación.

5.3.2. Distribución y funcionamiento del secador por atomización

El secador por aspersión consta de una cámara cilíndrica grande, casi siempre vertical, en la cual el material que se va a secar se atomiza en forma de pequeñas gotitas y dentro de la cual se alimenta un gran volumen de gas caliente (a través de un filtro y un calentador) que basta para establecer el calor necesario para completar la evaporación del líquido. La transferencia de calor y la transferencia de masa se logran mediante el contacto directo del gas caliente con las gotitas dispersadas. A medida que caen las gotas atomizadas, se evapora la humedad del gas caliente, dejando el material sólido en forma de partículas. Después de concluir la desecación, el gas enfriado y los sólidos se separan. Esto se logra de un modo parcial en la base de la cámara de desecación, clasificando y separando las partículas secas de mayor tamaño que caen al fondo del secador. Las partículas más finas que son arrastradas se separan del gas en ciclones externos o recolectores de bolsa.

Debido a la gran superficie total de desecación y a los tamaños pequeñísimos de las gotas creadas, el tiempo de residencia total de una partícula dentro de un secador por atomización rara vez sobrepasa un promedio de 30 segundos.

Los secadores de rocío pueden operar con flujos de gas y sólidos en corrientes paralelas, mixtas o en contracorriente. Las temperaturas del gas de entrada varían de 425 a 1100 K. La mayor parte de los secadores de rocío de empleo comercial utilizan el flujo de gas y sólidos en corrientes paralelas. Los secadores de flujo a contracorriente se emplean primordialmente para desecar jabones y detergentes.

Las propiedades físicas de los materiales desecados por aspersion están sujetos a considerables variaciones, según la dirección del flujo del gas de entrada y su temperatura, el grado de uniformidad de atomización, el contenido de sólidos de la alimentación, la temperatura de ésta y el grado de aireación de la misma. ⁽³¹⁾

Componentes del secador spray

De acuerdo a lo anterior, un secador spray consta de los siguientes componentes básicos: ⁽²⁹⁾

- a) Cámara de secado
- b) Alguna forma de atomizar el material alimentado dentro de la cámara de secado
- c) Alguna forma de introducir aire caliente dentro de la cámara de secado
- d) Alguna forma de sacar el aire de la cámara de secado en algún punto alejado de la zona de alimentación y de la entrada de aire caliente.
- e) Alguna forma de separar el producto del aire de salida.

En las figuras 31 y 32 se muestran los principales componentes de dos tipos de secadores por aspersion.

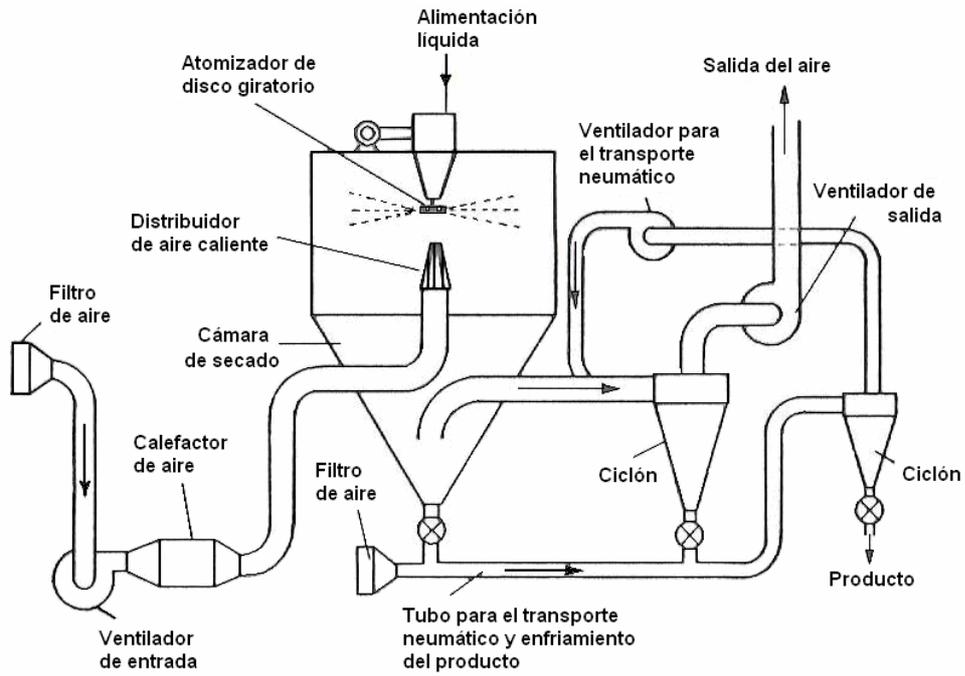


Figura 31. Secador por aspersión con atomizador de disco giratorio ⁽²⁹⁾

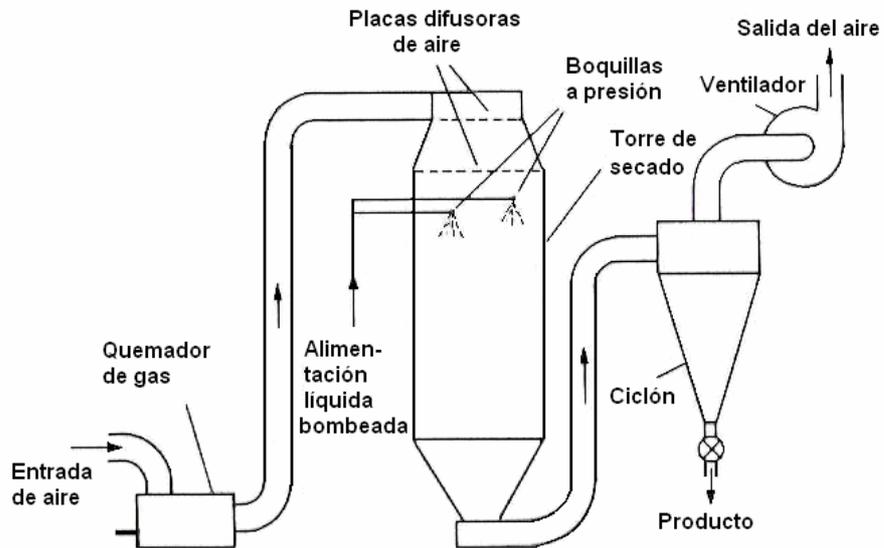


Figura 32. Secador por aspersión con atomizador de boquilla a presión ⁽²⁹⁾

Se usan tres métodos distintos para atomizar la alimentación:

a) Boquillas a presión

Las boquillas de presión efectúan la atomización, forzando el líquido bajo una presión elevada y con un alto grado de rotación, a través de un pequeño orificio. La forma del chorro depende no solo de la presión, sino también del orificio de la tobera. Las presiones oscilan entre 30 a 70 atm, según el grado de atomización, la capacidad y las propiedades físicas. El tamaño de los orificios de las boquillas varía de 0.3 a 4 mm de diámetro, según la presión deseada para una capacidad en particular y el grado de atomización requerido. Las bombas de pistón suministran los líquidos a alta presión.

b) Boquillas neumáticas

El mecanismo de atomización en estas boquillas se basa en la fragmentación de las corrientes líquidas con aire. A baja presión del aire, el gas forma una burbuja de líquido que se fragmenta formando gotas. A presiones mayores el líquido sale de la boquilla como filamentos, que se transforman en gotas en la corriente gaseosa. Su principal ventaja es que operan a presiones relativamente bajas, del orden de 0 a 400 kPa/m², en tanto que el fluido atomizante, que puede ser vapor o aire, rara vez sobrepasa una presión de 700 kPa/m².

c) Discos giratorios

El diámetro de los discos oscila de 5 cm en los modelos pequeños de laboratorio, hasta 35 cm para secadores de tamaño de fábrica o comerciales. Las velocidades del disco oscilan entre 3 000 y 50 000 rpm, y las altas velocidades se emplean por lo común en los secadores de diámetro pequeño. Los discos centrífugos se mueven por medio de bandas, con transmisiones directas y con un motor eléctrico de alta velocidad movido por un cambiador de frecuencia o bien impulsarse con una turbina de vapor.

La distribución de los tamaños de las partículas obtenidas por cualquiera de los tres métodos de atomización depende, en general, del diseño del atomizador, de las propiedades del líquido y del grado de atomización.

En algunos diseños el aire caliente se introduce por el techo de la cámara y en otros a través de puertas especiales. En las cámaras de tipo cónico habitualmente se imparte al aire un movimiento giratorio mediante deflectores ubicados en la abertura de entrada.

Es necesario que haya un separador en la corriente de salida para recoger el producto arrastrado por el aire. En algunos diseños todo el producto abandona la cámara de secado junto con el aire para ser recogido en separadores. Para este propósito se emplean habitualmente los ciclones o filtros de saco. ⁽²⁹⁾

5.3.3. Dimensionamiento del secador

Ecuaciones del tiempo de secado ⁽¹⁹⁾

Los desplazamientos relativos de las partículas así como las condiciones que determinan la transferencia de calor y materia en la superficie de los sólidos varían en el curso de secado. Sin embargo, con el fin de hacer una simplificación, se realizarán las siguientes hipótesis: La transferencia de materia se efectúa por medio de la superficie húmeda, el calor radiante es despreciable, lo mismo que los eventuales fenómenos de contracción.

Partiendo de los coeficientes de transferencia de calor, puede calcularse la velocidad de transferencia de materia. En el caso de la transmisión de calor a partículas esféricas puede aplicarse la siguiente relación:

$$Nu = \frac{\alpha D_p}{k_f} = 2 + K Pr^{1/3} Re^{1/2}$$

Dado que en el recinto de secado del secador por pulverización sólo se presentan números pequeños de Re, puede considerarse $Nu = 2$, por lo que se deduce:

$$\alpha = 2 \frac{k_f}{Dp}$$

El tiempo de secado se obtiene por medio de la fórmula:

$$t = \int_{X_3}^{X_2} Gs \frac{\lambda}{\alpha A \Delta T_{LM}} dX \quad (\text{s.1})$$

$$\alpha = 2 \frac{k_f}{Dp} \quad Gs = \frac{\pi Dp^3}{6} \rho_s \quad A = \pi Dp^2$$

En donde:

Gs = Gasto másico de aire seco [kg A.S./ hr]

α = Transmisión de calor para una gota [kcal/ hr m² °C]

A = Superficie de las gotas [m²]

λ = Calor latente de vaporización del agua [kcal/kg]

ΔT_{LM} = Diferencia de temperaturas media logarítmica [°C]

k_f = Conductividad térmica del gas [kcal/ hr m² (°C/m)]

ρ_s = Densidad del fluido [kg/m³]

La solución de la fórmula (s.1) para el tiempo de secado se obtiene como sigue:

$$t = \frac{Dp^2 \rho_s \lambda}{12 k_f \Delta T_{LM}} (X_2 - X_3) \quad (\text{s.2})$$

En general, es más cómodo emplear ρ_p en lugar de ρ_s , por lo que con $\rho_s = \frac{\rho_p}{(1+X)}$,

se obtiene:

$$t = \frac{Dp^2 \rho_p \lambda}{12 k_f \Delta T_{LM}} \frac{X_2 - X_3}{1 + X_2} \quad (\text{s.3})$$

En el caso en que el diámetro de la gota disminuye bajo el efecto de la contracción, se debe tener en cuenta, en la fórmula ya indicada, la variación de la superficie. Suponiendo una contracción ideal (disminución del volumen del cuerpo = volumen del líquido evaporado) es válida la siguiente ecuación diferencial:

$$-d\left(\frac{Dp^3 \pi}{6}\right) \rho_l = \frac{\alpha Dp^2 \pi}{\lambda} \Delta T_{LM} dt \quad (\text{s.4})$$

El tiempo de secado se obtiene como sigue:

$$t = \int_3^2 \frac{\lambda \pi \rho_l 3 Dp^2}{6 \alpha Dp^2 \pi \Delta T_{LM}} d(Dp) \quad (\text{s.5})$$

$$t = \frac{\lambda \rho_l}{4 k_f \Delta T_{LM}} \int_3^2 Dp d(Dp)$$

Finalmente:

$$t = \frac{\lambda \rho_l (Dp_2^2 - Dp_3^2)}{8 k_f \Delta T_{LM}} \quad (\text{s.6})$$

En donde:

ρ_l = Densidad del líquido evaporado [kg/m³]

Dp_2 = Diámetro inicial de la partícula [m]

Dp_3 = Diámetro de la partícula seca [m]

Para un sistema en paralelo, la diferencia de temperaturas media logarítmica se determina mediante:

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_1 - T_2) - (T_4 - T_3)}{\ln \frac{T_1 - T_2}{T_4 - T_3}}$$

Ecuaciones del dimensionamiento del secador (19, 28)

En lo que respecta a la velocidad de las gotas se distinguen dos regiones: la región de la tobera y la región de la caída. La región de la tobera es el lugar de grandes velocidades y, por consiguiente, de condiciones favorables para la transferencia de materia, sin embargo, como consecuencia del tiempo de permanencia extremadamente corto de las gotas en el chorro de la tobera, sólo las gotas más finas abandonan cantidades considerables de líquido; para las gotas más gruesas, el fenómeno de secado propiamente dicho, comienza sólo después del momento en que han abandonado el chorro de la tobera para penetrar en la región de caída. Dado que la cámara de secado debe establecerse sobre la base de las condiciones más desfavorables, en este caso sólo nos enfocaremos a la región de caída.

La velocidad vertical de una gota en una corriente de gas se compone de dos partes: la velocidad de caída en un medio desecante que suponemos en reposo y la velocidad del medio desecante propiamente dicho:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{dt} &= v_s + v_g \\ v_s &= \frac{Dp^2(\rho_p - \rho_g)g}{18\mu_g 9.81} \\ \frac{dl}{dt} &= \frac{Dp^2(\rho_p - \rho_g)g}{18\mu_g 9.81} + v_g \end{aligned} \quad (\text{s.7})$$

En donde:

v_s = Velocidad de caída en el medio desecante [m/s]

v_g = Velocidad del medio desecante [m/s]

ρ_g = Densidad del medio desecante [kg/m³]

g = Aceleración de la gravedad [m/s²]

μ_g = Viscosidad dinámica del gas [kg/ms]

ρ_s = Densidad de la solución [kg/m³]

La velocidad de caída de la gota se hace más pequeña durante el curso de secado. Aunque el diámetro permanece constante, la densidad de la gota disminuye; en el caso de una gota contráctil, la densidad de la gota conserva aproximadamente el mismo valor, pero su velocidad de caída disminuye con el cuadrado del diámetro de la gota. La longitud del secador correspondiente a la dirección de desplazamiento de las gotitas no debe ser inferior al recorrido de secado seguido por las gotas más gruesas:

$$dl = \frac{dl}{dt} \cdot dt = \left(\frac{Dp^2 (\rho_p - \rho_g) g}{18 \mu_g \cdot 9.81} - v_g \right) dt \quad (\text{s.8})$$

En el caso del diámetro decreciente de las gotas, se obtiene de la igualdad (s.6):

$$dt = - \frac{\rho_l \lambda}{4k_f (\Delta T)_{LM}} Dp d(Dp) \quad (\text{s.9})$$

A menudo puede hacerse $\rho_p - \rho_g \approx \rho_p$, por lo que despreciando ρ_g en la igualdad (s.7) se tiene, para la región de caída:

$$dl = - \frac{\rho_l \lambda}{4k_f (\Delta T)_{LM}} \left[\frac{Dp^2 \rho_p g_c}{18 \mu_g} + v_g \right] Dp d(Dp) \quad (\text{s.10})$$

Finalmente, para la longitud vertical del secador tenemos:

$$L_v = \frac{\rho_s \lambda}{8k_f (\Delta T)_{LM}} \left[\frac{\rho_s g_c}{36 \mu_g} (dp_2^4 - dp_3^4) + v_g (dp_2^2 - dp_3^2) \right] \quad (\text{s.11})$$

La velocidad del gas se determina mediante:

$$v_g = \frac{Gv}{0.785 D_C^2} \quad (\text{s.12})$$

En donde:

D_C = Diámetro de la cámara de secado [m]

Gv = Flujo volumétrico de aire húmedo [m³/h]

La longitud de corrección, que es la distancia adicional debida al recorrido no vertical, se obtiene de la ecuación:

$$L_c = \frac{(V_o - V_f) D p_2^2 \rho_s}{18 \mu_g} \quad (\text{s.13})$$

En donde,

L_c = Longitud de corrección [m]

V_o = Velocidad inicial relativa entre la partícula y el gas [m/s]

V_f = Velocidad terminal relativa del gas [m/s]

La velocidad inicial se obtiene mediante:

$$V_o = \frac{L_2 \cos \alpha}{\rho_s D p_o^2 (0.785)} \quad (\text{s.14})$$

En donde:

α = Ángulo de aspersion

$D p_o$ = Diámetro del orificio de la boquilla [m]

La velocidad terminal se obtiene mediante:

$$V_f = \frac{D p m^3 g c \rho_s}{9.42 D p_3 \mu_g} \quad (\text{s.15})$$

En donde:

$D p m$ = Diámetro promedio de la partícula [m]

Finalmente, la longitud total de la cámara de secado será:

$$L_T = L_v + L_c \quad (\text{s.16})$$

Parámetros de diseño del secador

El diseño del secador por atomización se realizará de acuerdo a las siguientes características:

- Método de aspersion: Boquilla neumática
- Tipo de arreglo: Co-corriente o paralelo
- Diseño del sistema: Ciclo abierto

Balace de materia y energía

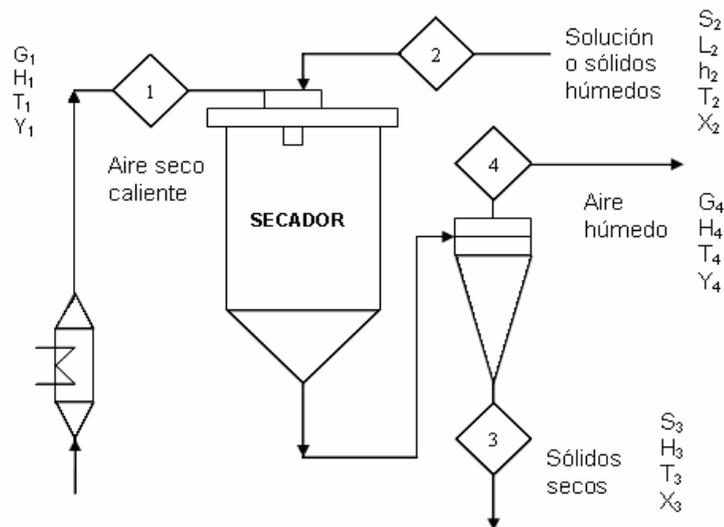


Figura 33. Variables involucradas en el balance de materia y energía del secador

El flujo de la solución alimentada al secador es de:

$$L_2 = 6.241 \text{ kg solución/hr}$$

Considerando que la solución tiene una concentración del 40% y que el producto final tendrá una humedad residual del 4%, entonces la cantidad de agua a evaporar será:

$$L_{\text{evap}} = \left(6.241 \frac{\text{kg solución}}{\text{hr}} \right) [0.6 - (0.6)(0.04)] = 3.595 \text{ kg Agua/hr}$$

La cantidad de producto seco a obtener es:

$$S_s = 6.241 - 3.59 = 2.65 \text{ kg S.S./hr}$$

Ecuación general del balance de materia: $G_s(Y_4 - Y_1) = S_s(X_2 - X_3)$ (s.17)

Despejando la ecuación: $G_s = \frac{S_s(X_2 - X_3)}{Y_4 - Y_1}$ (s.18)

Humedad en base seca de la solución alimentada:

$$X_2 = \frac{0.60}{1 - 0.60} = 1.5 \frac{\text{kg Agua}}{\text{kg S.S.}}$$

Humedad en base seca del producto seco obtenido:

$$X_3 = \frac{0.04}{1 - 0.04} = 0.042 \frac{\text{kg Agua}}{\text{kg S.S.}}$$

De acuerdo al Informe Climatológico ambiental del Valle de México y de la carta psicrométrica se obtiene la humedad del aire de entrada al equipo:

$$T_{bsa} = 11.57 \text{ °C}$$

$$T_{bha} = 6.5 \text{ °C} \quad Y_1 = 0.004 \frac{\text{kg Agua}}{\text{kg A.S.}}$$

$$Y_{Ra} = 33.9 \%$$

Sustituyendo los valores en la ecuación (s.18):

$$G_s = \frac{2.65 \frac{\text{kg S.S.}}{\text{hr}} \left(1.50 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg S.S.}} - 0.042 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg S.S.}} \right)}{\left(Y_4 - 0.004 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg A.S.}} \right)} = \frac{3.864}{Y_4 - 0.004} \quad (\text{s.19})$$

Para una ausencia de acumulación de producto en la cámara de secado y considerando un sistema adiabático, se tiene la siguiente ecuación:

Ecuación general de balance de energía: $G_s(H_1 - H_4) = S_s(H_3 - H_2)$ (s.20)

Despejando de la ecuación:
$$G_S = \frac{Ss(H_3 - H_2)}{H_1 - H_4} \quad (\text{s.21})$$

$$H = (C_{p_{SOLIDO}} + C_{p_{AGUA}} X_{AGUA})(T - T_0)$$

$$H = C_H (T_1 - T_0) + Y \lambda_0$$

$$T_0 = 0^\circ\text{C}, \quad \lambda_0 = 597.2$$

$$C_H = 0.24 + 0.46Y$$

A continuación se calculan las entalpías, estableciendo las siguientes variables:

Condiciones de entrada	Condiciones de salida
$T_1 = 180^\circ\text{C}$	$T_4 = 70^\circ\text{C}$
$T_2 = 25^\circ\text{C}$	$T_3 = 45^\circ\text{C}$
$C_{p_{\text{agua}}} = 1 \text{ kcal/ kg } ^\circ\text{C}$	$C_{p_3} = 0.3 \text{ kcal/ kg } ^\circ\text{C}$

Entalpía del aire de entrada:

$$C_{H1} = 0.24 + 0.46Y_1 = 0.24 + (0.46)(0.004) = 0.242$$

$$H_1 = [C_{H1}(T_1 - T_0) + Y_1 \lambda_0] = (0.242)(180) + (0.004)(597.2) = 45.949 \text{ kcal/ kg}$$

Entalpía de la solución:

$$H_2 = C_{p_2}(T_2 - T_0) = (C_{p_2} + C_{p_{AGUA}} X_2)(T_2 - T_0)$$

$$H_2 = ((0.3) + (1.0)(1.5))(25 - 0) = 45.0 \text{ kcal/ kg}$$

Entalpía del producto seco:

$$H_3 = (C_{p_3} + C_{p_{AGUA}} X_3)(T_3 - T_0) = (0.30 + (1.0)(0.042))(45.0) = 15.39 \text{ kcal/ kg}$$

Entalpía del aire de salida:

$$C_{H_4} = 0.24 + (0.46)Y_4$$

$$H_4 = C_{H_4}(T_4 - T_0) + Y_4 \lambda_0 = (0.24 + 0.46Y_4)(70) + (597.2)Y_4 \quad (\text{s.22})$$

Sustituyendo la ec. (s.22) en la ec. (s.21)

$$G_s = \frac{(2.65)(15.39 - 45.0)}{45.949 - [(0.24 + 0.46Y_4)(70) + (597.2)Y_4]} \quad (\text{s.23})$$

Igualando la ec. (s.19) con la ec. (s.23)

$$\frac{3.864}{Y_4 - 0.004} = \frac{(2.65)(15.39 - 45.0)}{45.949 - [(0.24 + 0.46Y_4)(70) + (597.2)Y_4]}$$

Despejando la ecuación, se tiene:

$$Y_4 = 0.0478 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg A.S.}}$$

Entalpía del aire de salida:

$$H_4 = [(0.24 + (0.46)(0.0478)](70) + (597.2)(0.0478)$$

$$H_4 = 46.895 \text{ kcal / kg}$$

Finalmente, el flujo de aire seco necesario será de:

$$G_s = \frac{3.864}{Y_4 - 0.004} = \frac{3.864}{0.0478 - 0.004} = 88.18 \text{ kgA.S./hr}$$

Cálculo del tiempo de secado

Diferencia de temperaturas media logarítmica:

$$\Delta T_{LM} = \frac{(180 - 25) - (70 - 45)}{\ln \frac{180 - 25}{70 - 45}} = 71.25^\circ C$$

Tomando como referencia que el diámetro de una partícula de volumen medio producida por aspersion mediante boquillas de presión para una capacidad de 0.02 gpm y a una presión de 10 psi es de 100 μm y que el tamaño del diámetro de las partículas secas para pigmentos usualmente va de 1 a 50 μm , calculamos el tiempo de secado para los siguientes valores:

$\lambda = 574.72 \text{ kcal/kg}$	$Dp_2 = 85 \mu\text{m} = 85 \times 10^{-6} \text{m}$
$\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$	$Dp_3 = 10 \mu\text{m} = 10 \times 10^{-6} \text{m}$
$k_f = 0.0253 \text{ kcal/hr } ^\circ\text{C}(\text{m}^2/\text{m})$	$\Delta T_{LM} = 71.25^\circ \text{C}$

Sustituyendo en la ecuación, finalmente se obtiene:

$$t = \frac{\left(574.22 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) \left(1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \left[(85 \times 10^{-6} \text{m})^2 - (10 \times 10^{-6} \text{m})^2 \right]}{8 \left(0.0253 \frac{\text{kcal}}{\text{hr}^\circ \text{C}(\text{m}^2 / \text{m})} \right) (71.25^\circ \text{C})} = 2.837 \times 10^{-4} \text{hr}$$

$$t = 1.022 \text{ s}$$

Sin embargo, para fines de diseño consideraremos el tiempo de residencia recomendado para partículas finas, que va de 10 a 20 s, por lo que:

$$t = 10 \text{ s}$$

Cálculo de las dimensiones de la cámara de secado

Obtención del volumen específico del aire:

$$V_E = \frac{RT}{P} \left(\frac{1}{PM_{AIRE}} + \frac{Y}{PM_{AGUA}} \right)$$

$$V_E = \frac{RT_4}{P} \left(\frac{1}{29} + \frac{Y_4}{19} \right)$$

$$V_E = \frac{0.082(70 + 273)}{585/760} \left(\frac{1}{29} + \frac{0.00478}{18} \right)$$

$$V_E = 1.357 \text{ m}^3 / \text{kgA.S.}$$

Obtención del flujo volumétrico de aire húmedo:

$$G_V = G_S \cdot V_E$$

$$G_V = \left(88.181 \frac{\text{kgA.S.}}{\text{hr}} \right) \left(1.357 \frac{\text{m}^3}{\text{kgA.S.}} \right)$$

$$G_V = 119.672 \text{ m}^3 / \text{hr}$$

Finalmente, se calcula el siguiente volumen para la cámara de secado:

$$V_C = G_V t = \left(\frac{119.672 \frac{\text{m}^3}{\text{hr}}}{3600} \right) (10s)$$

$$V_C = 0.332 \text{ m}^3$$

Para determinar las dimensiones del secador, se supone un diámetro inicial de la cámara de secado y se realizan los cálculos subsecuentes para encontrar la longitud total del secador. Posteriormente, con este valor y el del volumen del secador se calcula el nuevo diámetro y se procede a determinar nuevamente la longitud total del secador. Este procedimiento se repite hasta que el diámetro supuesto y el diámetro calculado se igualan.

Suponiendo un diámetro inicial de la cámara de secado $D_c = 0.25 \text{ m}$, se obtiene la siguiente velocidad del gas:

$$V_g = \frac{G_v}{0.785 D_c^2} = \frac{\left(119.672 \frac{m^3}{hr}\right)}{(0.785)(0.25m)^2 (3600)}$$

$$V_g = 0.677 \text{ m/s}$$

Velocidad vertical inicial relativa entre la partícula y el gas:

$$V_o = \frac{\left(6.25 \frac{kg}{hr}\right) \cos 45^\circ}{\left(1080 \frac{kg}{m^3}\right) (2.0 \times 10^{-4} \text{ m})^2 (0.785)(3600)}$$

$$V_o = 36.348 \text{ m/s}$$

Velocidad terminal relativa del gas:

$$V_f = \frac{\left(47.5 \times 10^{-6} \text{ m}\right)^3 \left(9.81 \frac{m}{s^2}\right) \left(1080 \frac{kg}{m^3}\right)}{\left(9.42\right) \left(10 \times 10^{-6} \text{ m}\right) \left(2.1 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms}\right)}$$

$$V_f = 0.574 \text{ m/s}$$

Longitud de corrección:

$$L_c = \frac{\left(36.348 \frac{m}{s} - 0.574 \frac{m}{s}\right) \left(85 \times 10^{-6} \text{ m}\right)^2 \left(1080 \frac{kg}{m^3}\right)}{18 \left(2.1 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms}\right)}$$

$$L_c = 0.738 \text{ m}$$

Longitud vertical:

$$L_V = \left(\frac{(574.2)(1080)(3600)}{8(0.0253)(71.25^\circ C)} \right)^x$$

$$\left[\frac{(9.81)(1080)}{36(2.1 \times 10^{-5})} \left((85 \times 10^{-6})^4 - (10 \times 10^{-6})^4 \right) + (0.677) \left[(85 \times 10^{-6})^2 - (10 \times 10^{-6})^2 \right] \right]$$

$$L_V = 0.861m$$

Cálculo de la longitud total de la cámara de secado:

$$L_T = 0.738m + 0.861m = 1.599m$$

Cálculo del nuevo diámetro:

$$V_C = 0.785 D_C^2 L_T$$

$$D_C = \sqrt{\frac{V_C}{L_T(0.785)}}$$

$$D_C = 0.514m$$

Al realizar las iteraciones necesarias, se obtienen los siguientes valores para el dimensionamiento final del secador:

$$V_C = 0.332 \text{ m}^3 \quad L_T = 0.957 \text{ m} \quad D_C = 0.665 \text{ m}$$

Finalmente, es conveniente calcular la longitud del cono invertido para que el aire tenga menor fricción, ayude a la acumulación del polvo y facilite su arrastre. Considerando un cono de 60° , se tienen las siguientes dimensiones:

$$L_{CONO} = \tan 60^\circ R_C = (1.732)(0.332m)$$

$$L_{CONO} = 0.575m$$

$$L_{TOTAL \text{ DEL SECADOR}} = 1.532 \text{ m}$$

Cálculo del colector tipo ciclón

Los ciclones utilizados en aplicaciones de secado por spray generalmente operan a valores de caída de presión de 3 a 8 in de agua y para instalaciones que operan más o menos a la presión atmosférica, las limitaciones del ventilador dictaminan, casi siempre, una caída de presión máxima permisible correspondiente a una velocidad de entrada al ciclón de 6 a 21 m/s.

La relación general que permite determinar la caída de presión para el diseño básico de los ciclones es:

$$\Delta P = \left(\frac{La}{6700} \right)^2 \left(\frac{1}{d^4} \right) (T + 273) \left(\frac{760}{P_B} \right)$$

En donde:

$\Delta P =$ Caída de presión [mm de H_2O]

$La =$ Flujo de aire [kg / hr]

$T =$ Temperatura [$^{\circ}C$]

$P_B =$ Presión barométrica [mmHg]

$d =$ Diámetro del ciclón [m]

Considerando que los ciclones operan con una eficiencia cercana al 100% para tamaños de partículas mayores a 10 μm y tomando como referencia una caída de presión de 6 in de agua, se calcula el siguiente diámetro:

$$d = \left[\left(\frac{La}{6700} \right)^2 \left(\frac{1}{\Delta P} \right) (T + 273) \left(\frac{760}{P_B} \right) \right]^{1/4}$$

$$d = \left[\left(\frac{92.396}{6700} \right)^2 \left(\frac{1}{152.4} \right) (70 + 273) \left(\frac{760}{585} \right) \right]^{1/4}$$

$$d = 0.15 \text{ m}$$

Finalmente, fijando éste diámetro, se determinan el resto de las dimensiones del ciclón:

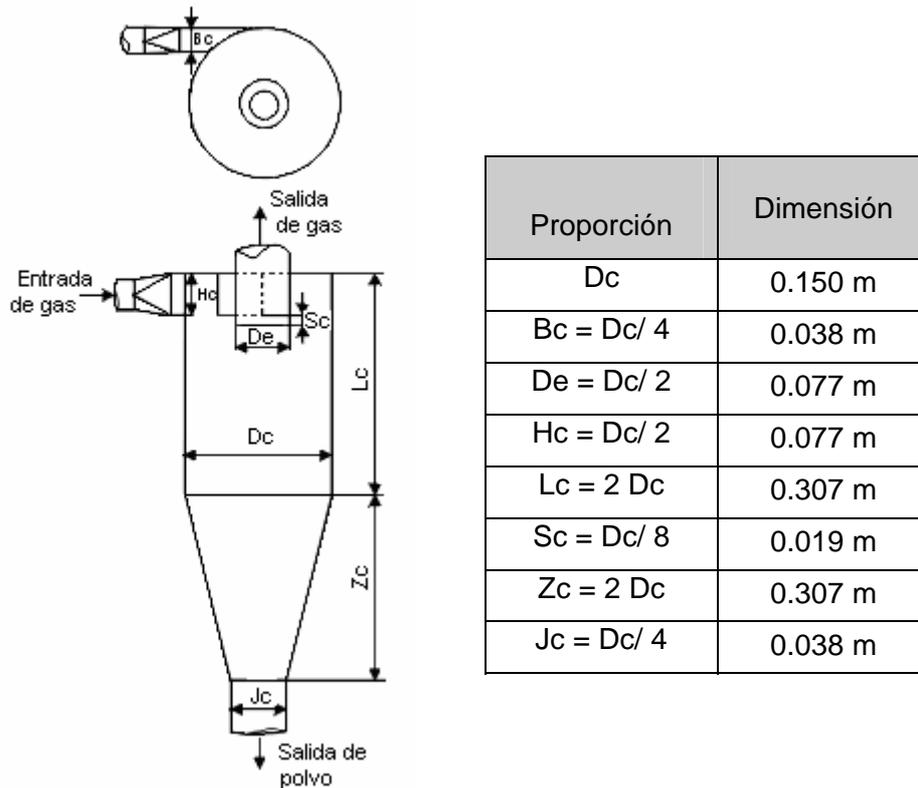


Figura 34. Proporciones del separador ciclónico

Material de construcción. El material de construcción de la cámara de secado, los conductos y el separador ciclónico, será de acero inoxidable.

Cálculo del Ventilador

El movimiento del aire a través del secador se realiza por medio de ventiladores centrífugos. En algunos secadores, especialmente en aquellos de capacidad pequeña, se utiliza un sistema con un solo ventilador (extractor), el cual debe tener una presión de descarga lo suficientemente grande para soportar las caídas de presión que le provocan las resistencias, la tubería, la cámara de secado y el ciclón.

El consumo de energía de los ventiladores puede determinarse, en términos del flujo de aire, mediante la siguiente ecuación:

$$Potencia (kW) = \frac{L_a P}{361900 \eta}$$

$$L_a = \text{Flujo de aire} [kg/m^3]$$

$$P = \text{Presión del ventilador} [mm H_2O]$$

$$\eta = \text{Eficiencia}$$

Esta relación es válida para una temperatura de 20° C y una presión barométrica de 760 mm de Hg, condiciones a las cuales la densidad del aire es de 1.21 kg/m³ (a una humedad relativa de 62%). Finalmente, la potencia puede determinarse en función de la presión estática (Ps) o de la presión total (P_T).

Realizando los cálculos necesarios, se obtiene la siguiente potencia para el ventilador:

Flujo de aire que pasa a través del ventilador: 119.672 m³ /h

Composición del aire de salida de la cámara: 88.181 kg A.S./h, 4.215 kg H₂O/h

Densidad del aire (a 70 ° C y Y= 0.0478):

$$\rho_{AIRE} = \frac{92.396}{88.181 + (1.6)(4.215)} \times \frac{353}{273 + 70} \times \frac{585}{760} = 0.771 kg/m^3$$

Tomando como referencia una caída de presión estática de 152.4 mm de agua:

$$P_s \text{ a } 20^\circ C = \frac{(152.4)(1.21)}{0.77} = 239.49 \text{ mm } H_2O$$

$$Potencia \text{ del ventilador} = \frac{(119.672)(239.49)}{(36900)(0.7)} = 1.11 kW \text{ (a } 20^\circ C)$$

Para las condiciones de operación:

$$Potencia \text{ del ventilador} = \frac{(1.11kW)(0.771)}{1.21} = 0.706kW$$

$$Potencia = \frac{0.706}{0.746} = 0.947 \text{ HP}$$

Cálculo del sistema de calentamiento de aire

Se calcularon las necesidades térmicas, considerando que el calentamiento del aire de secado se realizará por medio de un calentador indirecto a base de electricidad. Suponiendo que el aire seco puede alcanzar una temperatura máxima dentro de la cámara de secado de hasta 250° C, entonces la cantidad de calor necesario por kilogramo de producto seco que requiere el sistema será:

$$Q = Gs C_{H_4} (T_4 - T_a)$$

$$C_{H_4} = 0.24 + 0.46(0.0478) = 0.262$$

$$Q = \left(88.18 \frac{kgA.S.}{hr} \right) \left(0.262 \frac{kcal}{kgA.S.} \right) (180^\circ C - 18^\circ C)$$

$$Q = 3742.71 kcal / hr$$

$$Q = 4.35 kW$$

Considerando las pérdidas de calor en el dispositivo y las variaciones de la temperatura ambiente, es conveniente incrementar el flujo de calor hasta 5 kW.

Otros componentes auxiliares requeridos son:

- Filtros de aire
- Aislante de la cámara de secado
- Transportadores mecánicos o neumáticos para enfriamiento
- Recipiente para la recolección del producto
- Compresor de aire para la aspersión

Instrumentación mínima requerida:

- Termómetros indicadores y de registro para las temperaturas de entrada y salida de aire
- Un amperímetro para el motor del atomizador (o un manómetro para la atomización de boquilla)
- Medidores de flujo
- Manómetros
- Una alarma para temperaturas elevadas
- Un tablero con estaciones y botones de activación para todo el equipo

El proceso de desecación se puede controlar por completo en forma automática con cierta instrumentación adicional.

5.4. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO

El proceso global para la extracción del colorante natural del muiltle (*Justicia spicigera*), el cual se encuentra representado mediante un diagrama de bloques en la figura 35, consta de las siguientes etapas.

Adquisición de la materia prima.

La planta del muiltle (hojas), proveniente de la región de Ozumba, será adquirida en forma deshidratada para prevenir su enmohecimiento y evitar la acción de las enzimas, así como para facilitar su transporte y almacenamiento.

Molienda.

El proceso de molienda tendrá la finalidad de incrementar la superficie de contacto entre los sólidos y el solvente, facilitando el proceso de extracción. Las hojas secas de muile, ingresarán al molino, mediante el cual se reducirán hasta un tamaño de partícula suficiente para atravesar una malla entre No. 30 y 100.

Extracción.

Las hojas molidas se trasportarán de forma manual a la tolva del extractor, mediante la cual se alimentarán continuamente a las celdas. Por su parte, el solvente puro será conducido del tanque de almacenamiento al precalentador, de donde saldrá hacia el extractor a una temperatura de 90 ° C. Durante el proceso de extracción por percolación, las corrientes superiores (solvente y extractos) e inferiores (sólidos) circularán continuamente a contracorriente unas de las otras, y los sólidos se someterán a múltiples contactos con extractos de concentraciones cada vez menores. El proceso completo de extracción durará una hora y constará de siete etapas, mediante las cuales el extracto se irá enriqueciendo con el soluto extraído (colorante) hasta alcanzar una concentración final del 40% en peso. Finalmente el extracto concentrado se bombeará al tanque de almacenamiento del extracto crudo y las hojas ya agotadas (con un contenido mínimo de colorante) serán desechadas.

Centrifugado.

Como tratamiento previo al proceso de ultrafiltración, se requiere que el extracto crudo sea sometido a un proceso de centrifugado con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de sólidos suspendidos y de esta forma poder aumentar la eficiencia de la membrana. De acuerdo a lo anterior, el extracto crudo se centrifugará a 10, 000 rpm durante un tiempo de 5 a 10 minutos. Posteriormente, dicho extracto se enviará a la sección de ultrafiltración.

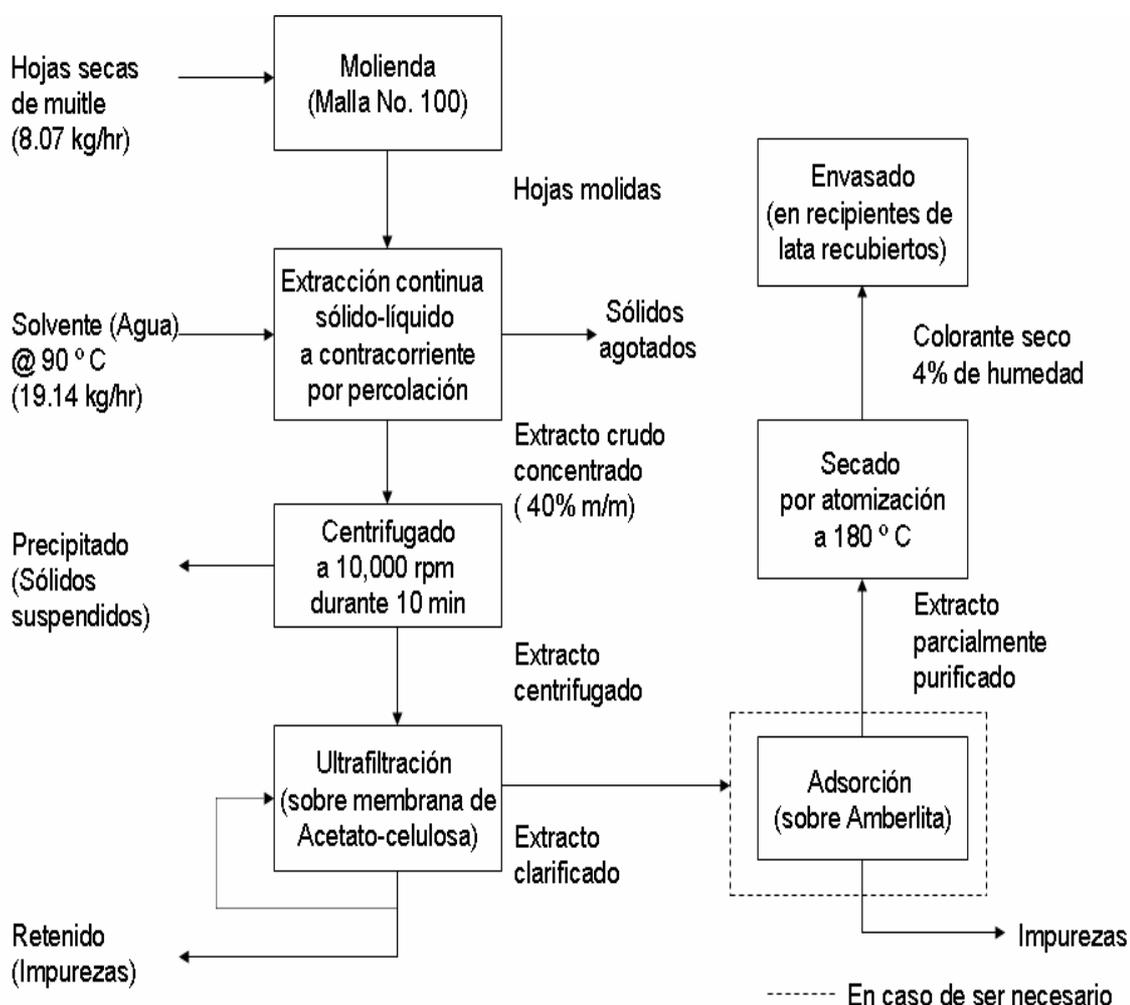


Figura 35. Diagrama de bloques del proceso global de extracción del colorante natural del muile.

Purificación parcial.

El extracto crudo se someterá a un proceso de ultrafiltración sobre una membrana de acetato de celulosa, con el objetivo de eliminar las impurezas que puedan causar turbidez en el extracto y producir sabores y olores indeseables en el producto final. El extracto centrifugado se enviará del tanque de almacenamiento al tanque de proceso de ultrafiltración (a un caudal fijo), de donde, será represurizado para forzar su paso a través de la membrana porosa semi permeable, donde idealmente se separará la materia colorante (antocianinas) y otras moléculas pequeñas, de las moléculas de mayor tamaño.

Después de la ultrafiltración, el retenido obtenido se recirculará al tanque de proceso y el permeado se enviará al tanque de almacenamiento. Una vez que se logre reducir el volumen del lote del extracto alimentado y se alcance la concentración final deseada, se dará por terminado el ciclo del proceso y el retenido será desechado mientras que el sistema de UF es limpiado. Por su parte, el permeado obtenido (extracto clarificado) se enviará al secador por atomización (o al sistema de adsorción-desorción sobre amberlita, en caso de ser necesario).

Secado

La presentación final del colorante será en forma de polvo, para facilitar su almacenamiento, transporte y dosificación. El extracto clarificado se alimentará a la cámara de secado en forma de pequeñas gotas, las cuales se pondrán en contacto, con aire caliente (180 °C) que proporcionará el calor necesario para evaporar el solvente. Una vez que las partículas logren secarse, caerán al fondo de la cámara del secador mientras que las partículas más finas serán arrastradas junto con el gas exhausto, por lo que tendrán que ser separadas del mismo mediante un ciclón. Finalmente, el colorante seco obtenido se pesará antes de ser almacenado.

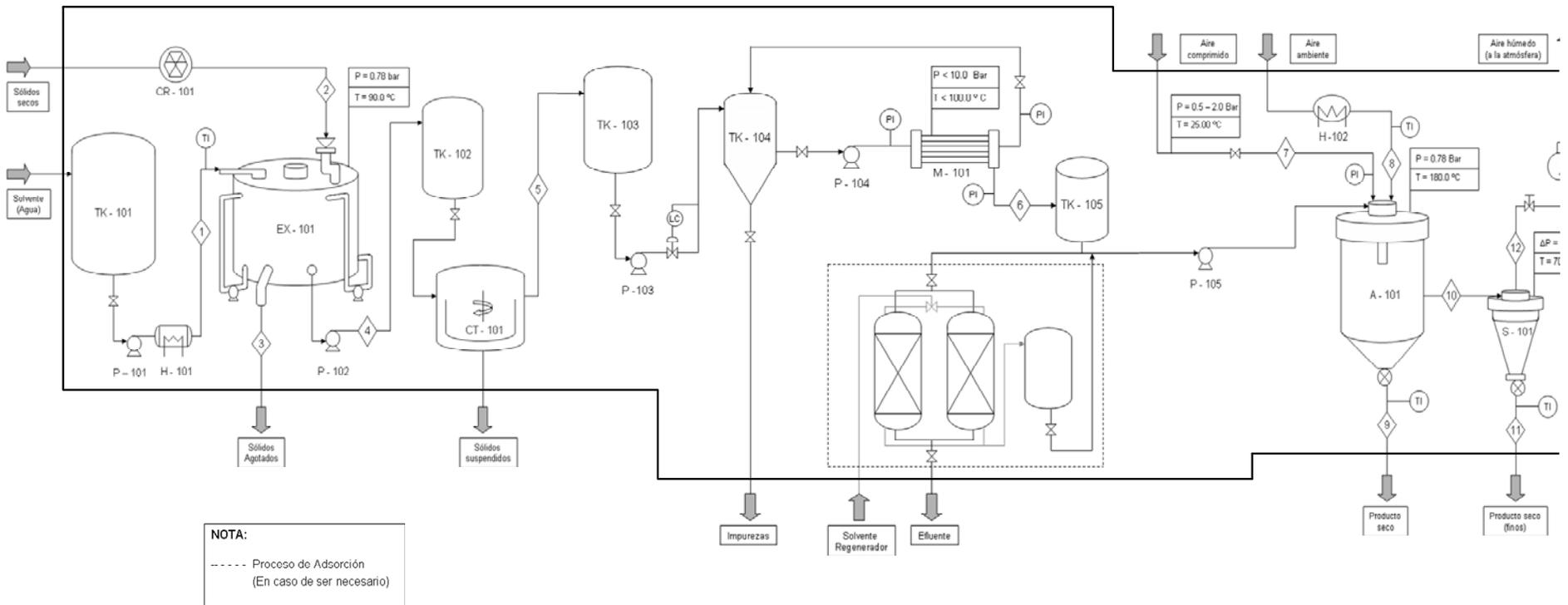
Almacenamiento

Para evitar problemas de formación de complejos con metales, las antocianinas deben ser almacenadas en envases de lata recubiertos con una capa especial, los cuales les permitan mantener sus propiedades químicas. Adicionalmente, las antocianinas requieren ser almacenadas a bajas temperaturas, con baja disponibilidad de oxígeno y fuera de la luz.

A continuación se muestra el diagrama de flujo de proceso global para extraer el colorante natural de las hojas del muelle.

CORRIENTES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Propiedades	Solvente (Agua)	Sólidos secos	Sólidos agotados	Extracto crudo	Extracto centrifugado	Extracto clarificado	Aire comprimido	Aire seco caliente	Producto seco	Aire húmedo y finos	Producto seco (finos)	Aire húmedo
Concentración (% peso)												
Solvente (Agua)	100.00	00.00	73.40	60.00	00.00	00.00	04.00	04.00	04.00	00.00
Solute	00.00	36.40	02.10	40.00	00.00	00.00	96.00	96.00	96.00	00.00
Inertes	00.00	63.60	24.50	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
Temperatura (°C)	90.00	20.00	25.00	25.00	25.00	< 100.00	25.00	180.00	45.00	70.00	<70.00	<70.00
Presión (bar)	00.78	00.78	00.78	00.78	00.78	< 100.00	0.50 - 0.20	00.78	00.78	00.78	00.78	00.78

LISTA DE EQUIPO			LISTA DE EQUIPO		
Código	Descripción	Dimensiones	Código	Descripción	Dimensiones
A - 101	Secador por atomización	Capacidad: 7 kg/h, D = 0.80m, H = 0.82 m	P - 103	Bomba de alimentación a tanque de proceso de UF	Peristáltica, de flujo variable, 20-800 rpm, 115 V
C - 102	Extractor de aire húmedo	Potencia: 7.5 kW	P - 104	Bomba de alimentación de extracto a la membrana	Potencia: 7.5 HP
CR - 101	Molino eléctrico para sólidos secos	Capacidad: 10 kg/h, Potencia: ½HP	P - 105	Bomba de alimentación del extracto al secador	Peristáltica, de flujo variable, 20-800 rpm, 115 V
CT - 101	Centrifuga para la eliminación de sólidos suspendidos	Centrifuga semi-continua, 10600 rpm	S - 101	Separador ciclónico	D = 0.14 m, L = 0.56 m
EX - 101	Extractor sólido-líquido tipo Rotocel	Capacidad: 8 kg sólidos/h, L=0.415 m, D = 0.678 m	TK - 101	Tanque de almacenamiento de solvente	V = 1.10 m³, L = 1.78 m y D = 0.89 m, Cilíndrico,
H - 101	Pre calentador eléctrico de solvente	Potencia: 3 Kw	TK - 102	Tanque de almacenamiento del extracto crudo	V = 0.055 m³, L = 0.85 m y D = 0.33 m, Cilíndrico
H - 102	Pre calentador eléctrico de aire	Potencia: 7.5 Kw	TK - 103	Tanque de almacenamiento del extracto centrifugado	V = 0.055 m³, L = 0.85 m y D = 0.33 m, Cilíndrico
M - 101	Membrana de ultrafiltración	Área: 0.072 a 0.72 m², Capacidad de permeado: 1-8 gal/h	TK - 104	Tanque de proceso de LUF	V = 0.015 m³, l = 0.27 m y D = 0.27 m, Cilíndrico
P - 101	Bomba de alimentación del solvente al extractor	Peristáltica, de flujo variable, 20-800 rpm, 115 V	TK - 105	Tanque de recepción del extracto clarificado	V = 0.055 m³, L = 0.85 m y D = 0.33 m, Cilíndrico
P - 102	Bomba de envío de extracto crudo a tanque	Peristáltica, de flujo variable, 20-800 rpm, 115 V			



Revisiones	Aprobado	Fechas		UNIVERSIDAD NACIONALAUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA	TESIS PROFESIONAL I.Q. Nelly Velasco Esc

CAPÍTULO 6

ESTUDIO ECONÓMICO PREELIMINAR

A continuación se realiza un estudio básico preeliminar para determinar la factibilidad económica de procesar el colorante natural del muñile en una planta a escala piloto mediante el método de extracción propuesto. Dicho estudio está basado en los gastos totales de inversión y operación (fijos y variables) así como en los ingresos provenientes de las ventas.

6.1. ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE INVERSIÓN

Costo de los equipos

Para determinar el costo de los principales equipos de proceso se consideró cada uno como una unidad autónoma capaz de realizar la operación unitaria en cuestión, por lo que su precio incluye la tubería, equipo auxiliar, instrumentación y sistema de control necesario para su funcionamiento. Las características finales de dichas unidades son las siguientes:

Equipo de extracción

Extractor sólido-líquido tipo Rotocel, con siete etapas de extracción y capacidad para procesar 8 kg de sólidos /h. Dimensiones: L=0.34 m, D = 0.60 m. Construido en acero inoxidable, con motoreductor y 7 bombas peristálticas de flujo variable para recirculación del extracto.

Equipo de Ultrafiltración

El costo de este equipo se estableció tomando como referencia una planta piloto de filtración por membranas (Niro), que está diseñada para realizar pruebas preliminares de todas las tecnologías de filtración por membranas (Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Ósmosis Inversa) y permite el uso de membranas de distintos tamaños de poros y diversos materiales de construcción. Dicha planta piloto opera por lote de alimentación y sus especificaciones son las siguientes:

- Unidad de prueba de Membrana de hoja plana y de espiral
- Área de la membrana: 0.072 a 0.72 m²
- Capacidad de permeado: 1 a 8 gal/ h
- Tanque de alimentación de 4 galones
- Presión: hasta 1000 psig
- Temperatura: hasta 200° F
- Construcción en acero inoxidable de 316L
- Montada en carro con ruedas
- Equipo de procesamiento y pretratamiento del material alimentado (opcional)

Equipo de secado

El costo de este equipo se estableció tomando como referencia el Secador por Atomización Mobile Minor, que es el equipo comercial de menor capacidad producido por Niro y cuyas especificaciones son las siguientes:

- Proporciones de evaporación de 7 kg/hr
- Calentador eléctrico de aire de 7.5 kW
- Temperatura de entrada máxima de 350°C
- Atomización rotatoria impulsada por aire
- Dimensiones generales de 3' x 6' x 6' de alto
- Montado en ruedas para movilidad

A continuación se determina el costo total de todos los equipos requeridos para el proceso de obtención del colorante.

Tabla 18. Costo total del equipo de proceso.

Equipo	Costo \$/MN
1. Extractor tipo Rotocel	115800.00
2. Equipo de Ultrafiltración	103460.00
3. Secador por atomización	1006000.00
4. Molino giratorio de discos	55249.00
5. Centrífuga	95400.00
6. Tanques de almacenamiento	
Tanque para solvente	16034.00
Tanque para extracto crudo	1969.00
Tanque para extracto centrifugado	1969.00
Tanque para extracto clarificado	1969.00
Total tanques de almacenamiento	21941.00
7. Calentador eléctrico de disolvente	3000.00
8. Bombas adicionales	28620.00
Subtotal	1429470.00
IVA	214420.50
COSTO TOTAL DEL EQUIPO	1643890.50

Para determinar la inversión total necesaria para el establecimiento de la planta, se tomaron como referencia algunos criterios relacionados con los costos directos e indirectos, así como con el capital de trabajo; estableciendo como base el costo total del equipo.

Costo de instalación del equipo. Los costos por este concepto generalmente se consideran del orden del 10% del costo total del equipo, sin embargo, en este caso se consideran sólo del 3% ya que las unidades son de diseño compacto y únicamente se necesita fijarlos en el área de proceso e interconectarlas con los servicios de planta.

Tabla 19. Inversión total de capital

1. Costos directos	
Concepto	Costo \$/MN
1.1. Costo de equipo	1643890.50
1.2. Instalación de equipo (3% de 1.1)	49316.72
1.3. Terreno	183000.00
1.4. Equipo de laboratorio	250000.00
Total de costos directos	2126207.22
2. Costos indirectos	
2.1. Ingeniería y supervisión	45600.00
2.2. Gastos de construcción	150000.00
Total de costos indirectos	195600.00
3. Total costos directos + costos indirectos	2321807.22
4. Contingencias (10% de 3)	232180.72
5. Inversión de capital fijo (3+4)	2553987.94
6. Inversión de capital de trabajo (10% de 5)	255398.79
7. INVERSIÓN TOTAL DE CAPITAL (6+7)	2809386.73

6.2. ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN

Para estimar los costos de producción de la planta, se estableció como base un año con 240 días hábiles y un turno de operación 8 horas por día. Los factores considerados por este rubro se muestran en las tablas correspondientes.

En cuanto al costo de la materia prima (planta de muitle), se considera que esta se adquirirá en forma ya seca y será proveniente de la región de Ozumba, por lo que considerando el trabajo que implica deshidratar la planta y el costo de su traslado, se establece su precio en \$10 /kg de planta seca.

Tabla 20. Estimación de los costos de operación

1. Costos directos de producción					
1.1. Materia prima					
Concepto	Cantidad anual		Precio unitario		\$ M.N. / año
Muñite	15489.60	kg /año	10.00	\$ / kg	154896.00
1.2. Mano de obra directa					
Cargo	No. Personas		Sueldo		
Operador	1		91308.00	\$ / año	91308.00
Laboratorista	1		94628.00	\$ / año	94628.00
Costo total de mano de obra directa					185936.00
1.3. Energía y servicios					
Concepto	Consumo anual estimado		Precio unitario		\$ / año
Electricidad	15000.00	kW h/ año	0.57	\$ / Kw-H	8520.00
Agua	6800.00	m3/ año	0.28	\$ / m3	1904.00
Costo total de servicios					10424.00
1.4. Mantenimiento y reparación					
Costo de mantenimiento y reparación (5 % sobre capital fijo invertido)					127699.40
TOTAL DE COSTOS DIRECTOS DE PRODUCCIÓN					478955.40

2. Costos indirectos de producción					
2.1. Costo de supervisión					
Cargo	No. Personas	Sueldo anual		\$ M.N. /año	
Ingeniero de producción	1	180167.00	\$ / año	180167.00	
2.2. IMSS y prestaciones					
Costo de IMMS y prestaciones (30% de supervisión y mano de obra)					109830.90
TOTAL DE COSTOS INDIRECTOS DE PRODUCCIÓN					289997.90

3. Costos fijos de producción	
3.1. Depreciación	
Costo por depreciación (10% anual del capital fijo invertido)	\$ M.N./ año 280938.67
3.2. Seguro (de planta)	
Costo de Seguro (2 % sobre el capital fijo invertido)	51079.76
TOTAL DE COSTOS FIJOS DE PRODUCCIÓN	
332018.43	

Total de costos de manufactura	\$ M.N. / año
Costos directos de producción	478955.40
Costos indirectos de producción	289997.90
Costos fijos de producción	332018.43
TOTAL DE COSTOS DE PRODUCCIÓN	1100971.73

4. Gastos generales	\$ M.N. / año
4.1. Distribución y ventas	
Costo de distribución y ventas (5% del costo total de producción)	55048.59
4.2. Costos administrativos	
Costos administrativos (5% del costo total de producción)	55048.59
4.3. Investigación y desarrollo	
Costo de Investigación y desarrollo (10% del costo de producción)	110097.17
TOTAL DE GASTOS GENERALES	220194.35

COSTO TOTAL FINAL DE PRODUCCIÓN	1321166.07
--	-------------------

COSTO UNITARIO DE PRODUCCIÓN (\$ / kg)	550.49
---	---------------

6.3. INGRESOS PROVENIENTES DE VENTAS

El precio de los colorantes naturales en el mercado es muy variable y generalmente depende de la calidad y pureza de los mismos. En el caso específico de las antocianinas puras, su precio varía de U.S. \$ 1250 a \$2000 / kg, sin embargo, los extractos crudos son bastante más baratos y son los que se utilizan comúnmente en la industria alimentaria.

Considerando los precios internacionales de los extractos naturales con características semejantes (ricos en antocianinas), se establece un precio de \$ 1,600 M.N. / kg, para el colorante extraído del muelle.

Para establecer la cantidad anual de colorante producido, se supondrá que durante los procesos de centrifugado y ultrafiltración, habrá una reducción del 50% de la masa total de los sólidos solubles extraídos inicialmente de las hojas.

Tabla 21. Total de ingresos obtenidos por venta del producto

1. Ingreso total por ventas		
Colorante producido	Precio establecido	\$ M.N./ año
2400 kg / año	1600 \$ / kg	3840000.00
2. Utilidad bruta		
Ingreso por ventas - Costo total final de producción		2518833.93
3. Impuestos		
Impuesto sobre la renta (40% de la utilidad bruta)		1007533.57
Reparto de utilidades 10% de [utilidad bruta - ISR]		151130.04
Total de Impuestos		1158663.61
4. Utilidad Neta		
Utilidad bruta - Total de Impuestos		1360170.32
UTILIDAD NETA		1360170.32

6.4. PERIÓDO DE RECUPERACIÓN DE LA INVERSIÓN

Tabla 22. Tasa interna de rendimiento

Estimación de la tasa interna de retorno			
Año	Inversión	Flujo de efectivo (\$)	Flujo actualizado (\$)
0	-2809386.73		-2809386.73
1		1360170.32	922674.82
2		1360170.32	625898.70
3		1360170.32	424579.90
4		1360170.32	288014.80
5		1360170.32	195375.53
6		1360170.32	132533.47
7		1360170.32	89904.40
8		1360170.32	60986.87
9		1360170.32	41370.59
10		1360170.32	28063.84
Total		13601703.20	2809402.91

Tasa Interna de Rendimiento	47.42	%
Periodo de recuperación (de la inversión)	2.07	años

CONCLUSIONES

En la actualidad existen varias empresas a nivel mundial que extraen antocianinas, de diversas fuentes naturales para ser usadas como colorantes, sin embargo, en México no se ha estudiado ni aprovechado el potencial que presentan para este fin muchos vegetales y frutas, tal como en el caso de la planta del muiltle (*Justicia spicigera*).

A pesar de que los procesos de extracción de colorantes naturales han sido modificados para obtener mejores rendimientos y productos cada vez más puros, se han visto comprometidos aspectos de seguridad debido a la utilización de solventes químicos. Sin embargo, mediante el método de extracción propuesto en este trabajo, el cual no involucra ninguna operación química y es relativamente simple, se podría obtener un colorante que cumpla con las características de calidad requeridas para poder ser utilizado de forma segura en la industria alimentaria. Dicho proceso consta de la extracción acuosa del colorante de las hojas del muiltle, su posterior purificación parcial por medio de una membrana de ultrafiltración y un proceso final de secado por atomización.

De acuerdo al estudio económico preeliminar, el establecimiento de una planta para la extracción del colorante natural a partir del muiltle resulta factible, ya que presenta una tasa interna de retorno del 47.42 % y un periodo de recuperación de la inversión de 2 años, que lo hace un proyecto muy atractivo. Sin embargo, es necesario continuar realizando investigación, desde el punto de vista farmacológico, químico, y de aplicación del colorante en la industria alimentaria.

Finalmente, es importante mencionar que existe un creciente mercado mundial para el colorante ya que de acuerdo a la FDA, numerosos países como Canadá, Estados Unidos, Japón y la Unión Europea, permiten el uso de las antocianinas en la coloración de bebidas, mermeladas, dulces, helados, postres e incluso productos farmacéuticos, lo cual hace aún más atractivo este proyecto.

RECOMENDACIONES

A pesar de que los espectros infrarrojos obtenidos en este trabajo proporcionan información valiosa acerca de los grupos funcionales que constituyen las antocianinas del muiltle, estos datos no son suficientes para conocer la estructura química específica de cada componente, por lo que es necesario realizar un estudio fisicoquímico adicional del extracto apoyándose en otras técnicas analíticas como HPLC y espectroscopia de masas.

Se deben realizar pruebas de aplicación del colorante sobre otros productos alimenticios y no alimenticios, ya que a pesar de que este trabajo se ha enfocado a la industria alimentaria, también es extensivo para las industrias cosmética, farmacéutica y textil. En este sentido, se deben realizar pruebas de estabilidad química para asegurar a fondo que los productos que contengan este colorante sean seguros, efectivos e inocuos para poder ser comercializados según los requerimientos de la SSA y/o FDA. En dichas pruebas se debe evaluar la influencia del pH, luz, temperatura, etc., sobre la estabilidad de las antocianinas durante la etapa de formulación, procesamiento y almacenamiento de los alimentos, para así poder obtener un producto final de calidad.

Debido a que la solubilidad del colorante natural del muiltle es una limitante para su empleo en diversos productos, se debe evaluar la posibilidad de transformarlo en polvo insoluble (laca) por medio de su precipitación con sales de aluminio, calcio o magnesio sobre una base o sustrato de hidróxido de aluminio, y de esta forma incrementar las potenciales aplicaciones de dicho colorante. La insolubilidad de las lacas en agua, aceites y grasas, le confiere ciertas ventajas sobre los colorantes hidro y liposolubles ya que son más estables al calor y la luz y no sangran o emigran. Se usan extensamente en productos de confitería, productos de panadería, preparados para ensaladas y sustitutos de chocolate, en los cuales no es deseable la presencia de agua. También se usan extensamente en la industria del envasado, en la cual las películas y las tintas están en contacto con el alimento y en las tabletas farmacéuticas.

Finalmente, se deben realizar pruebas experimentales sobre el proceso de ultrafiltración propuesto, para evaluar las propiedades fisicoquímicas de la membrana, establecer los parámetros de operación, y asegurar que el colorante cumpla con las especificaciones internacionales de calidad requeridas a nivel industrial. En base a estos resultados, se debe realizar un estudio económico riguroso.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Arguette, Villamar Arturo y otros. *Atlas de las plantas de la medicina tradicional mexicana II. Instituto Nacional Indigenista*. México, 1994. Pp 1026-1027.
- (2) Ariza Mancio Adriana. *Presencia del muicle (Justicia Spicigera Schlecht.) en la herbolaria mexicana*. Tesis UNAM, 2000. Pp. 7-10, 71.
- (3) Avendaño Ma. Del C.; Aguayo D. *Estudio y extracción de productos naturales y su aplicación en cosméticos*. Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM (1988). Pp. 126, 138.
- (4) Azpeitia Galaviz María Guadalupe. *Estudio Químico de Justicia Spicigera*. Tesis, Facultad de Química, UNAM. 1996. pp.8, 100-102.
- (5) Badui Jergal, S. *Química de los alimentos*. 2ª. Edición. Ed. Alambra Mexicana, México, 1990. Pp. 379-403
- (6) Bernardini E. y Baquero J. Franco. *Tecnología de grasas y aceites*. Ed. Alambra. España, 1981. 1ª. Edición. Pp. 149-165.
- (7) Bridle, P. y C.F. Timberlake. *Anthocyanins as natural food colours – selected aspects*. Food Chemistry. (1997) Vol. 58, No. 1-2, pp.103 -109.
- (8) Brito E. y col. *Antocianinas presentes en Jacobinia Spicigera Schl.* Revista de Mexicana de Ciencias Farmacéuticas. 1997, 28(5):165.
- (9) Counsell, J. N. *Natural colours for food and other uses*. Aplied Science Publishers LTD. Great Britain, 1981.
- (10) Delgado Vargas Francisco y Paredes López Octavio. *Natural Colorants for food and nutraceutical uses*. Ed. CRC PRESS, U.S.A. 2003, pp.27, 32-43, 63-70, 167-192, 281-284

-
-
- (11) Domínguez, X. A., Achenbach, H., González, Ch. C, Ferré D'Amare, A. R., *Estudio Químico del muñile (Justicia Spicigera)*. Revista Latinoamericana Química. (1990), 21, 142-143.
- (12) Fennema R., Owen. *Química de los alimentos*. España, 1993. Editorial ACRIBIA. 2ª. Edición. Pp. 616-655.
- (13) Food and Drug Administration (Center for Food Safety & Applied Nutrition) <http://www.cfsan.fda.gov> (Acceso: 10/11/2006)
- (14) Gally R, Revah P. y Blanco, A. *Teñido de lana con plantas*. Árbol editoria. México, 1982. Pp 97-102.
- (15) Ganapathi Patil, K.S.M.S. Raghavarao. *Integrated membrane process for the concentration of anthocyanin*. Journal of Food Engineering. 78 (2007) 1233–1239.
- (16) Griffiths C. James. *Los colorantes sintéticos y los naturales juegan varios papeles importantes en los alimentos y bebidas*. Bebidas mexicanas. Volumen 18, No.2, Diciembre 2005/Enero 2006, páginas 11-16.
- <http://www.alfa-editores.com> (Acceso: 08/09/2006)
- (17) Ibarz Albert y Barbosa-Cánovas Gustavo. *Unit Operations in Food Operations*. Pp. 774-821
- (18) Ismail, L. D., Lorenz P., Stermitz F. R. *Isolation and synthesis of an alphasamalic acid derivative from Justicia ghiesbreghtiana*. Journal of Natural Products. Sep (1998); 61(9), 1174-1176.
- (19) Kneule, Friedrich. *El secado*. Bilbao, Urmo, 1966. Pp. 242-261
- (20) Kraemer-Schafhalter, A., Fuchs, H. and Pfnhauser, W. *Solid-phase extraction (SPE) - a comparison of 16 materials for the purification of anthocyanins from Aronia melanocarpa var nero*. J. Sci. Food Agric. (1998) 78 pp. 435-440.
- (21) Lara Francisco y otros. *Plantas Medicinales de México II. Composición, usos y actividad biológica*. Dirección general de publicaciones y fomento editorial. UNAM. México, 1999. pp. 119.

-
-
- (22) Lomelí Barbier Claudia. *Aplicación del colorante del muitle (Justicia Spicigera) en el desarrollo de fórmulas farmacéuticas sólidas y cosméticas*. Tesis, Facultad de Química, UNAM, 2001. Pp. 36, 37, 71, 97 y 98.
- (23) Lorentz Peter, Stermitz R. Frank, Lotfy D. Ismail. *An amide of L-thero-γ-hydroxyglutamic acid from Justicia ghiesbreghtiana*. *Pytochemmistry*. 52(1999) 63-66.
- (24) Lugo Cervantes Cármen. *Colorantes naturales usos y perspectivas*. Énfasis Alimentación, (Año IX) No. 2, Abril/Mayo 2003, páginas 66-69.
<http://www.enfasis.com> (Acceso: 27/09/2006)
- (25) Masters, K. *Spray Drying Handbook*. 4a. ed. John Wiley. London. (1985) Pp. 158-189
- (26) Meckes M., A.D. David-Rivera, V. Nava-Aguilar, A. Jiménez. *Activity of some Mexican medicinal plant extracts on carrageenan-induced rat paw edema*. *Phytomedicine* 11 (2004) 446–451.
- (27) M. R. Coutinho; M. B. Quadri; R. F. P. M. Moreira; M. G. N. Quadri. *Partial Purification of Anthocyanins from Brassica oleracea (Red Cabbage)*. *Separation Science and Technology*, 16 January 2004 , pages 3769 - 3782
- (28) Nukijama, S., y Tanasawa Y. On liquid spray drying. *Transactions of the Society of Mechanical Engineers*. Japón, 1940. Volumen 6, pag. 5
- (29) Nonhobel G. y A. A., Moss. *El secado de sólidos en la industria química*. Reverte, Mexico, 1979. Pp. 295-307
- (30) Ochoterena I. *Historia de las plantas de Nueva España de Francisco Hernández*. Tomo I. Imprenta Universitaria. México. 1942 Pp. 235-237.
- (31) Perry H., Robert, Don W. Green, O. Malone, James. *Manual del Ingeniero Químico*. McGraw-Hill. México, 1992. Pp. 19-53 a 19-58, 17-3 a 17-7.
- (32) Prodanov, M. P. (et al.), Domínguez, J. A., Blázquez, M. R., Salinas, G. L., Alonso. *Some aspects of the quantitative/qualitative assessment of commercial anthocyanin-rich extracts*. *Food Chemistry* 90 (2005) 585-596.

(33) Rohm & Hass company. Technical bulletin. <http://www.rohmhaas.com>
(Acceso:06/02/07)

(34) Saldaña Vazquez Virginia. *Estudio fotoquímico biodirigido de la parte aérea (hojas) de Jacobinia Spicigera (Acanthaceae)*. Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM, 1992. Pp 44 y 45.

(35) Secretaría de Marina y Recursos Naturales
<http://www.semarnat.gob.mx/pfnm/JusticiaSpicigera.html> (Acceso: 01/09/2006)

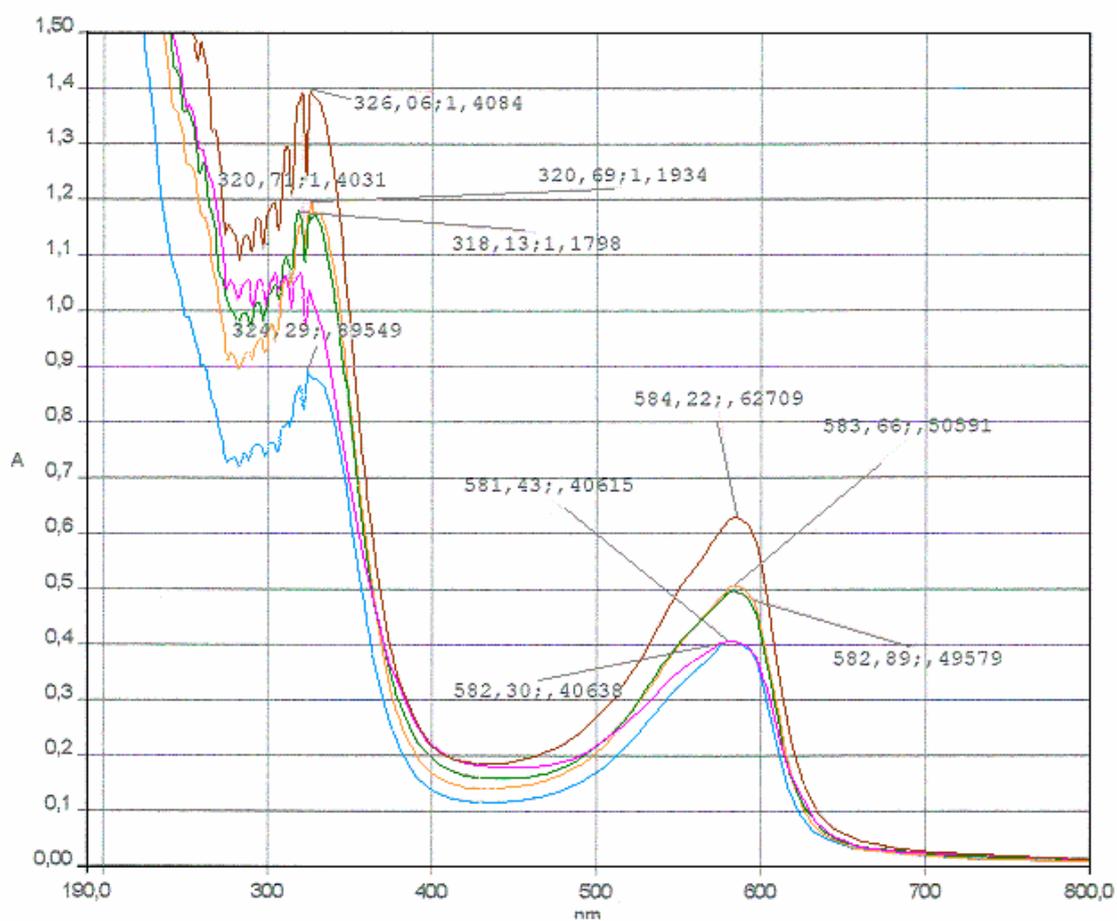
(36) Vega Ávila Elsa, Tapia Aguilar Rafaela. *Cytotoxic and antibacterial activity in Vitro of diferent preparations of Justicia Spicigera Sch.* Revista Latinoamericana de química. Vol. 30, 2002 pp.136.

(37) Xueming Liu, Gengsheng Xiao, Weidong Chen, Yujuan Xu y Jijun Wu. *Quantification and purification of Mulberry Anthocyanins with macroporous resins.* *Journal of Biomedicine and Biotechnology.* 2005:5 (2004) 326-331.

<http://ibb.hindawi.com>

ANEXO

Figura A-1. Espectros UV –VIS de los extractos secados a diferentes temperaturas



- APP67_30.SP - 8/02/99 T extracción: 50 °C, T secado: 50 °C
- APP67_31.SP - 8/02/99 T extracción: 50 °C, T secado: 100 °C
- APP67_32.SP - 8/02/99 T extracción: 50 °C, T secado: 150 °C
- APP67_33.SP - 8/02/99 T extracción: 20 °C, T secado: 20 °C
- APP67_34.SP - 8/02/99 T extracción: 50 °C, T secado: 20 °C

Figura A-2. Espectro visible de la fracción 1' obtenida de la cromatografía en columna

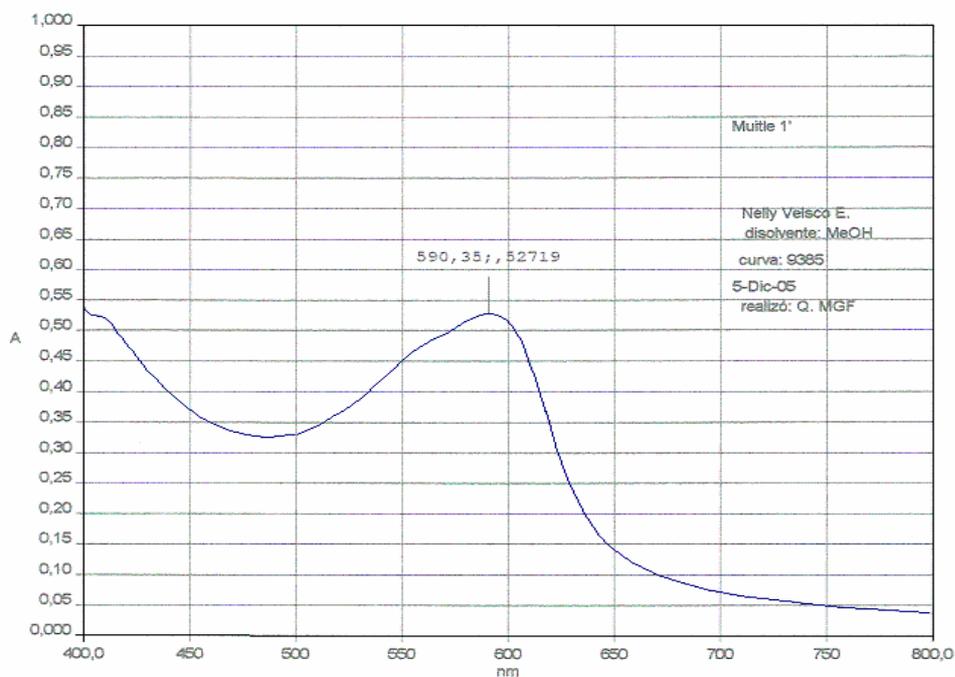


Figura A-3. Espectro visible de la fracción 2' obtenida de la cromatografía en columna

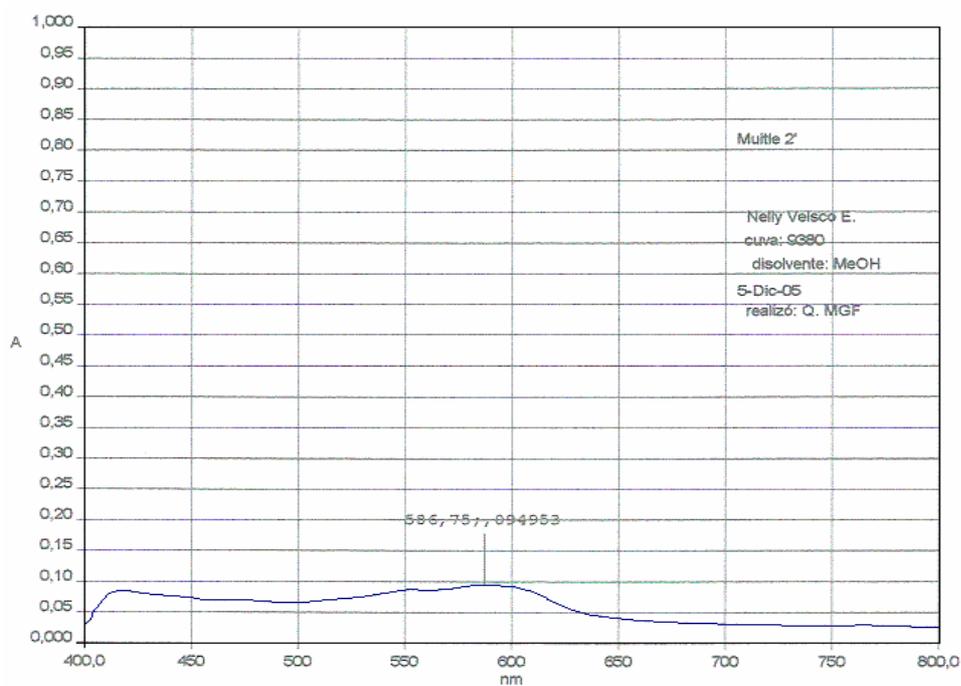


Figura A-4. Espectro visible de la fracción 3' obtenida de la cromatografía en columna

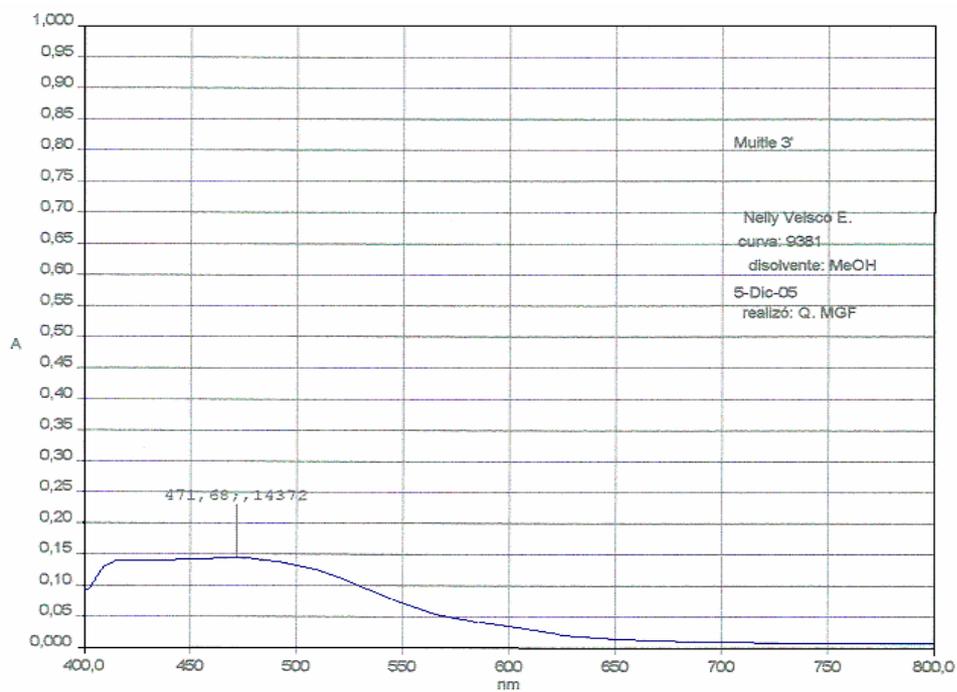


Figura A-5. Espectro IR de las fracción 1' obtenida de la cromatografía en columna

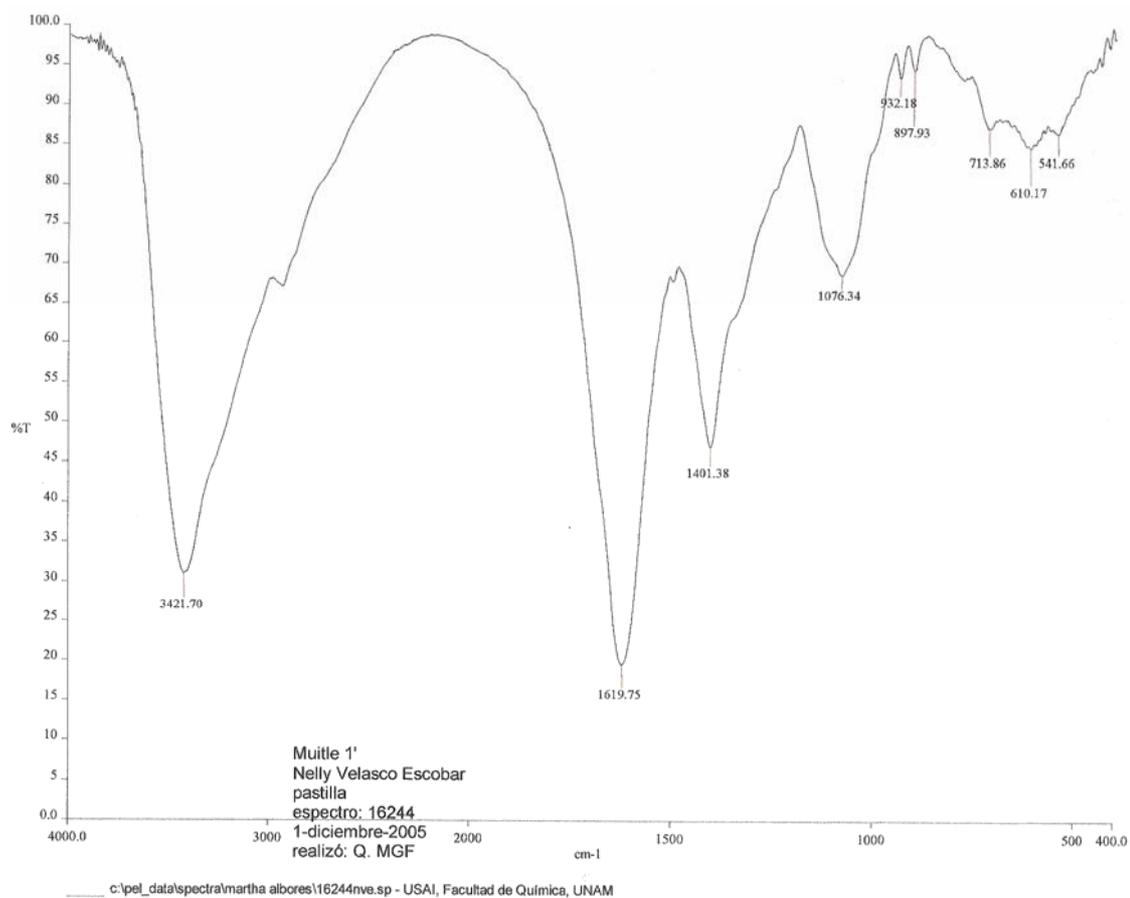


Figura A-6. Espectro IR de la fracción 2' obtenida de la cromatografía en columna

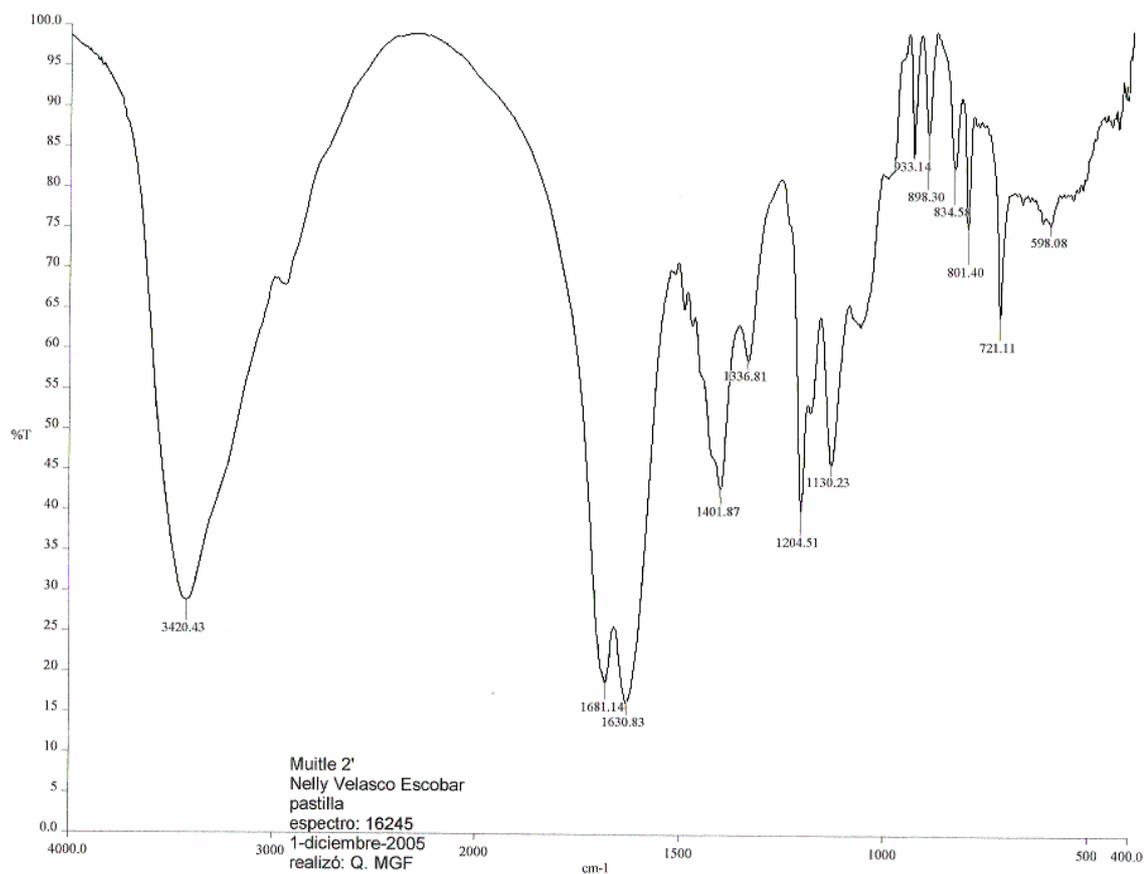


Figura A-7. Espectro IR de las fracción 3' obtenida de la cromatografía en columna

