

Extracción de ácido carmínico y electropolimerización: análisis espectroscópico UV-Vis

Extraction of Carminic Acid and electropolymerization: UV-Vis Spectroscopic Analysis

M.A. Pérez Guerra ^a, M.A. Veloz-Rodríguez ^b, R. A. Vázquez-García ^b, O. J. Hernández-Ortiz ^{b*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

En este trabajo se reporta la extracción de ácido carmínico a partir de *Dactylopius coccus* tras una molienda preliminar, seguida de la obtención de un derivado mediante electropolimerización. El proceso fue monitoreado mediante espectroscopía UV-Vis. Los resultados indican que el producto obtenido presenta un bandgap de 1.6 eV, menor que el del ácido carmínico original, lo que sugiere un aumento en la conjugación de la molécula, indicando la posible formación de un nuevo polímero conjugado. Al someter el producto a calentamiento, se observó un cambio colorimétrico, acompañado de un bandgap de 1.9 eV. Este material podría ser de interés para su aplicación en la fotodegradación de contaminantes, como colorantes y fármacos en medios acuosos.

Keywords: Ácido Carmínico, propiedades ópticas, electropolimerización.

Abstract

In this study, we present the extraction of carminic acid from *Dactylopius coccus* following preliminary grinding, followed by the synthesis of a derivative by electropolymerization. The process was monitored by ultraviolet spectroscopy. The results show that the product obtained has a band gap of 1.6 eV, lower than the original carminic acid. This indicates an increase in the conjugation of the molecule, which could indicate the formation of a new conjugated polymer. A colorimetric change was observed upon heating the product, accompanied by a band gap of 1.9 eV. This material could be of interest for its potential application in the photochemical degradation of pollutants, such as dyes and drugs, in aqueous media.

Keywords: Carminic acid, optical properties, electropolymerization.

1. Introducción

La búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones fotocatalíticas ha captado un interés considerable en los últimos años debido a su potencial para resolver desafíos ambientales y energéticos (Dai & Liu, 2020; Kosco et al., 2020). Entre los compuestos naturales de particular interés, se encuentra el ácido carmínico, un colorante extraído de la grana cochinilla (Fournier et al., 2016), que posee una estructura rica en sistemas π conjugados; características que lo hacen un candidato atractivo para la exploración de propiedades fotoactivas (Munir et al., 2015; Sun et al., 2016).

El ácido carmínico es un tipo de antraquinona glicosilada, principalmente extraído de los cuerpos disecados de la hembra del insecto *Dactylopius coccus* (Zhang et al., 2023). Los

métodos de extracción comúnmente empleados requieren de bastante tiempo, el uso de disolventes orgánicos y en algunos casos presión (Borges et al., 2012; Ferreyra-Suarez et al., 2024).

Las principales aplicaciones de este colorante natural se encuentran en la industria cosmética, alimentaria y farmacéutica (Alizadeh et al., 2022). En los últimos años se ha estudiado en diferentes aplicaciones, tales como aditivo antioxidante en películas poliméricas (Bayer et al., 2022), colorante en celdas sensibilizadas por tintes (DSSC) (Ansir et al., 2020; Sun et al., 2016) y en sensores. Para esta última aplicación se ha aprovechado la excelente capacidad de la molécula del ácido carmínico de formar complejos con cationes metálicos (Akbar et al., 2023; Sakamaki et al., 2017) y se ha reportado su uso como sensor colorimétrico en la

*Autor para la correspondencia: javier_hernandez@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: pe419123@uaeh.edu.mx (María Azucena Pérez Guerra), mveloz@uaeh.edu.mx (María Aurora Veloz Rodríguez), rosavg@uaeh.edu.mx (Rosa Ángeles Vázquez García) y javier_hernandez@uaeh.edu.mx (Oscar Javier Hernández Ortiz)

Historial del manuscrito: recibido el 09/09/2024, última versión-revisada recibida el 07/11/2024, aceptado el 17/11/2024, publicado el 12/12/2024. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v12iEspecial5.13688>



detección de especies químicas como la L-cisteína y glutatión (Inoue et al., 2018). También se ha estudiado la oxidación del ácido carmínico (Faia Naief & Naief, 2017) y se ha aprovechado para la detección de trazas de metales como el osmio (Manzoori et al., 2000). En sensores electroquímicos se ha reportado el uso de ácido carmínico para la obtención de electrodos modificados; en los cuales se deposita el polímero obtenido por la electropolimerización del ácido carmínico. Este proceso ha permitido la detección simultánea de tercbutilhidroquinona (TBHQ), hidroxianisol butilado (BHA) por método amperométrico (Ziyatdinova et al., 2020) y 4-nitrofenol por método voltamperométrico (Li, 2007).

La obtención de polímeros y copolímeros π -conjugados por electropolimerización ha sido ampliamente estudiada (Hammond, 2006; Iwai et al., 2022; Mizuno et al., 2017), siendo en la cual se aprovechan las propiedades de la molécula de colorante para la formación de radicales que promuevan una polimerización. En especial, la presencia de grupos fuertemente aceptores en la estructura química del colorante le confiere una posibilidad a la electrooxidación (Tkach et al., 2022), siendo la polimerización anódica la más adecuada para oxidar especies (Fomo et al., 2019). El ácido carmínico posee un sistema π -conjugado extendido en anillo de antraquinona (Liu et al., 2017); adicionalmente a la presencia de fragmentos quinónicos e hidroquinónicos en su estructura molecular que le confieren la capacidad de ser electroactivo y poder electropolimerizarse (deSouzaGil et al., 2012; Tkach et al., 2022).

En este trabajo, se llevó a cabo la extracción del ácido carmínico de la grana cochinilla y su posterior electropolimerización potencioestática, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales con potencial actividad fotocatalítica. La caracterización de los productos obtenidos se realizó mediante espectroscopía UV-Vis, técnica que permitió evaluar la capacidad de absorción de luz en diferentes longitudes de onda y su posible aplicación en procesos fotocatalíticos. Este estudio no solo explora una vía sostenible para la creación de materiales funcionales a partir de recursos naturales, sino que también contribuye a la comprensión de las propiedades fotoactivas de los polímeros derivados del ácido carmínico.

2. Metodología

La *Dactylopius coccus* se recolectó de un criadero del municipio de Tecámac, Estado de México.

2.1. Extracción

La molienda de *Dactylopius coccus* se realizó utilizando un molino de ágata modelo Pulverisette 2 de la marca Fritsch. Un molino usualmente empleado para la molienda de minerales. En este trabajo se propone su uso en la primera etapa de la extracción. Se molieron 15 g del insecto durante 30 minutos. Una vez finalizada la molienda, se llevó a cabo la extracción empleando 15 mL de etanol por cada gramo de muestra, sometiendo la mezcla a reflujo durante 30 minutos. Al término del reflujo, se dejó enfriar la solución y se filtró, realizando lavados adicionales con etanol. Posteriormente, se efectuó una

extracción líquido-líquido utilizando hexano. La fase etanólica se concentró evaporando el etanol en un rotavapor (Grande-Sánchez et al., 2022).

2.2. Caracterización

Se empleó un espectrofotómetro de UV-Vis modelo Lambda XLS marca Perkin Elmer para la caracterización óptica. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron usando un potenciostato, modelo SP-150 marca BioLogic Systems. El sistema se organizó en una celda típica de tres electrodos, usando como electrodos de trabajo y contraelectrodo filamentos de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se empleó un espectrofotómetro FTIR marca PerkinElmer modelo Spectrum Two con ATR. El ácido carmínico se evaluó mediante ATR y para el producto de electropolimerización se hizo el análisis en pastilla de KBr. Y se hizo un análisis elemental mediante espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) utilizando un microscopio digital marca KEYENCE modelo VHX-7000.

2.3. Electropolimerización

La electropolimerización potencioestática se realizó usando ácido carmínico 1×10^{-3} M y CaCl_2 1M (ver Figura 1) y aplicando un potencial de 5V. Se monitoreó el proceso tomando alícuotas para celdas de cuarzo de 1 mm de paso. Se empleó un baño de ultrasonido con potencia de 30W durante la toma de las alícuotas (*vide infra*). Las voltamperometrías se realizaron directamente en el sistema. Terminado el tiempo, el sistema se centrifugó, se realizaron lavados con agua desionizada, se filtró una parte y el retenido se metió a una estufa a 90°C para su secado. Cabe mencionar que a diferencia de los reportes donde se electropolimeriza el colorante con el fin de depositarlo en un electrodo aplicando potencial en ciertos ciclos (Ziyatdinova et al., 2015), en este trabajo se propone la aplicación del potencial de manera continua para la obtención del polímero a mayor cantidad.

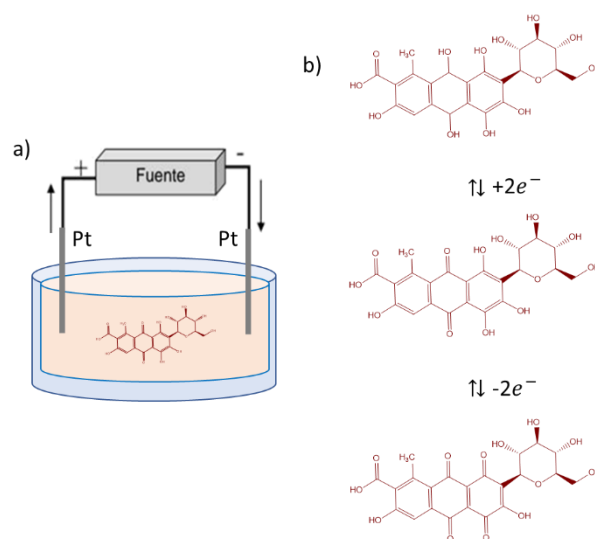


Figura 1: Esquema de la celda electroquímica usada para la electropolimerización de ácido carmínico y sus reacciones de oxidación y reducción.

3. Resultados y discusión

3.1. Extracción

La molienda de la grana cochinilla favoreció la extracción del ácido carmínico, notándose la extracción desde el momento en el que entra en contacto el insecto molido con el etanol. Se recuperó aproximadamente 1g por cada 5.5 g de grana, representando un 18%, lo cual es un rendimiento aceptable conforme a lo reportado para los métodos de extracción que emplean disolventes entre 16% y 22% en peso con respecto al insecto seco (Zhang et al., 2023)



Figura 2: *Dactylopius coccus* antes (izquierda) y después (derecha) de la molienda.

3.2. Electropolimerización

Con el ácido carmínico (AC) purificado se preparó la solución, usando como electrolito cloruro cálcico 0.1 N, lo que favorece la estabilidad del AC. La presencia de iones Ca^{2+} contribuye a mantener la estabilidad iónica (Gao et al., 2015), disminuyendo la actividad de protones libres y reduciendo el riesgo de desprotonación o degradación del ácido carmínico durante el proceso de electropolimerización. Además, los iones Ca^{2+} pueden interactuar con los grupos funcionales del ácido carmínico, como los grupos carboxilato, estabilizando la dispersión del compuesto y previniendo su precipitación o agregación en solución. Es este trabajo el objetivo no es obtener un electrodo modificado que permita la detección de ciertas especies químicas, sino la obtención del producto de electropolimerización. Como se puede observar en la Figura 3a, los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos del experimento, demuestran un avance en la reacción, observándose inicialmente el pico cuasi-reversible de oxidación a 0.6 V, lo que es aproximadamente característico del ácido carmínico y que corresponde a la oxidación del pirocatecol y el fragmento de hidroquinona en la estructura del ácido carmínico (Ziyatdinova et al., 2020).

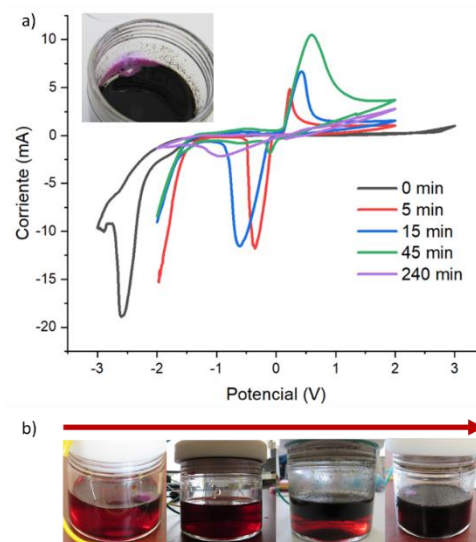


Figura 3: a) Voltamperogramas cíclicos tomados a diferentes tiempos del proceso de electropolimerización, b) fotografías de las muestras estudiadas.

La oxidación de los grupos $-\text{O}-\text{H}$ ocurre a través de la formación de un radical fenoxi y el potencial de oxidación de este proceso sigue el orden: hidroquinona < catecol < resorcinol < fenol; por lo que la primera oxidación se lleva en la hidroquinona. Las posiciones *orto* y *para* permiten una oxidación reversible con la transferencia de dos electrones y dos protones; mientras que la oxidación del monofenol es irreversible, ocurriendo en un proceso que involucra la transferencia de un electrón y un protón (deSouzaGil et al., 2012). En la Figura 3b se presentan las fotografías del proceso, en las cuales es evidente la aparición de precipitado oscuro. En cada tiempo en el que se tomó la alícuota para el monitoreo por UV-Vis se sometió la celda electroquímica a ultrasonido por 3 min. La sonicación se usó con dos objetivos: el primero es suspender el producto de electropolimerización y homogeneizar el sistema, permitiendo tomar una alícuota representativa del sistema; y la segunda es para retirar del electrodo el producto acumulado. En la foto de la Figura 3a se puede observar la coloración morada del producto de oxidación.

3.3. Caracterización óptica

Al tratarse de un polímero derivado de un monómero π -conjugado se supone un aumento en la conjugación del mismo, por lo que se espera un desplazamiento en su longitud de absorción. En la Figura 4 se muestran los espectros de absorción UV-Vis tomados durante el experimento de electropolimerización. Se puede observar que la banda de absorción de 496 nm, característica del ácido carmínico, sufre un desplazamiento batocrómico conforme avanza el experimento y prácticamente después de los 45 min el cambio es mínimo. Este desplazamiento batocrómico es una señal de un aumento en la longitud del sistema conjugado que se presenta conforme se va electropolimerizando el ácido carmínico. En el sistema se nota la presencia de un precipitado insoluble, que podría esperarse que sea producto de la carbonización por el potencial aplicado; sin embargo, al final del experimento, el sistema está repleto de este producto, como se ve en las fotografías de las celdas de la Figura 4. Después

de centrifugar y lavar con agua desionizada, se revela que el producto es de color verde oscuro.

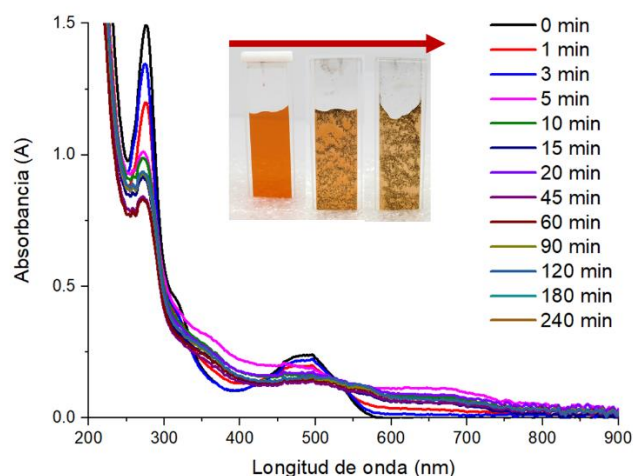


Figura 4: Espectros de absorción del sistema con las fotografías de la muestra tomada para ser medida por UV-Vis.

Adicionalmente, se realizó un filtrado con una membrana hidrófila para detectar la presencia de partículas más pequeñas. El retenido se muestra en la Figura 5c. Se puede observar un producto verde que, al meterlo a la estufa de secado, sufrió una transformación colorimétrica a morado. Este cambio se demostró al calentar la suspensión acuosa que tuvo la misma modificación colorimétrica. Se atribuye esta variación a algún tipo de cambio en la conformación en el polímero obtenido. En la Figura 5 se observan los espectros de absorción del ácido carmínico en solución acuosa y las suspensiones acuosas del producto obtenido, antes y después de su tratamiento térmico. Adicionalmente se muestra un espectro de absorción con una solución de Ca^{2+} saturada para demostrar que no es el complejo metálico; además, se ha reportado que el ion Ca^{2+} muestra efectos hipocrómicos en los espectros de absorción, pero no cambio significativo en el color de la solución (Akbar et al., 2023). Esto se refuerza con el análisis realizado por LIBS en el cual no se detectó presencia de calcio en la muestra (Figura 6). El cambio colorimétrico es irreversible ya que en ningún momento volvió a la tonalidad verde.

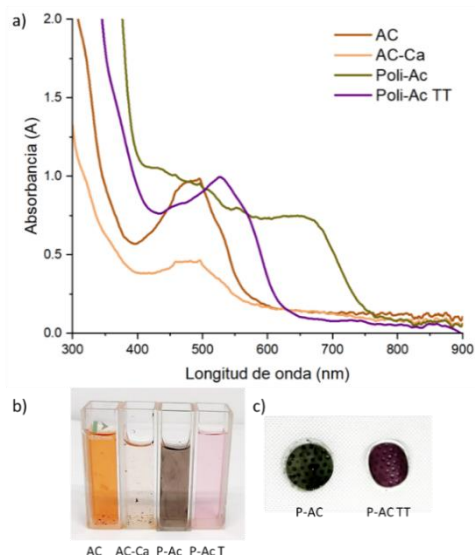


Figura 5: a) Espectros de absorción de la solución acuosa de ácido carmínico (AC), ácido carmínico con Ca^{2+} (AC-Ca) y las suspensiones acuosas del poli(ácido carmínico) (Poli-Ac) y el obtenido postcalentamiento (Poli-Ac TT); b) fotografía de las soluciones y suspensiones antes mencionadas en las celdas de absorción UV-Vis y c) membranas de filtración con Poli-Ac (izquierda) y Poli-Ac TT (derecha).

En la tabla 1 se comparan las longitudes de onda de absorción más desplazadas y el bandgap correspondiente. Es evidente la disminución del bandgap óptico, lo que es provocado por el aumento en la conjugación del compuesto, como se ha reportado ampliamente en la literatura de polímeros conjugados, como resultado del aumento en el grado de polimerización (Brédas et al., 1983; Scharber & Sariciftci, 2021).

Tabla 1: Longitudes más desplazadas de absorción y bandgap óptico.

Compuesto	λ (nm)	Egap (eV)
Ac. Carmínico	496	2.2
Poly(ac. Carmínico)	668	1.6
Poly(ac. Carmínico) Postcalentamiento	532 (570)	1.9

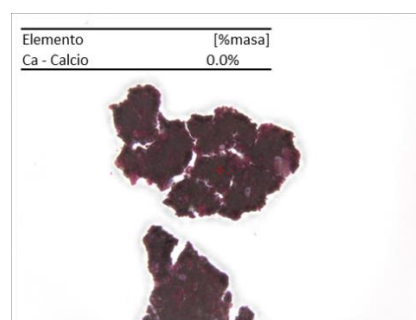


Figura 6: Micrografía 300x de la muestra de Poli-Ac-TT, el análisis de LIBS para calcio arrojó un 0%.

Para estudiar el cambio colorimétrico sufrido por el producto, en la Figura 7a se observan los espectros de absorción de la suspensión resultante del experimento de electropolimerización; la cual se sometió a calentamiento a

90°C. Se puede observar que la transformación es rápida, pues a los 30 segundos ya existe una modificación evidente que se muestra en la Figura 7b. Después de los 3 min ya no existe cambio en la suspensión. Durante el proceso, se ve que la banda de 668 nm va desapareciendo, mientras que la de 532 nm se intensifica.

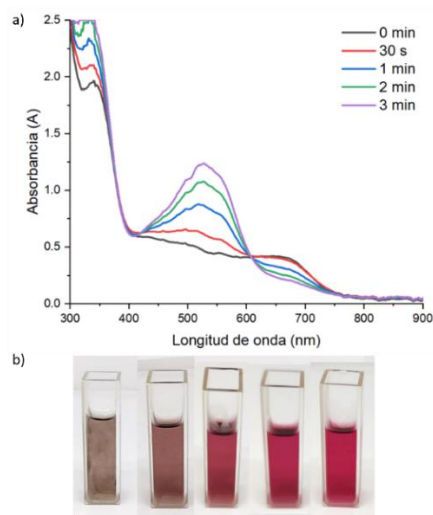


Figura 7: Espectros de absorción del producto de electropolimerización conforme se calienta.

3.4 Caracterización química

En la Figura 8 se muestran los espectros de infrarrojo del ácido carmínico extraído y del producto. Sólo se presenta el del compuesto con postcalentamiento debido a que al realizar la pastilla el compuesto sufrió el mismo cambio observado por calentamiento, lo cual indica que la transformación se lleva a cabo con la adición de muy poca energía, no sólo es con energía térmica, sino con energía mecánica también sufre la conversión.

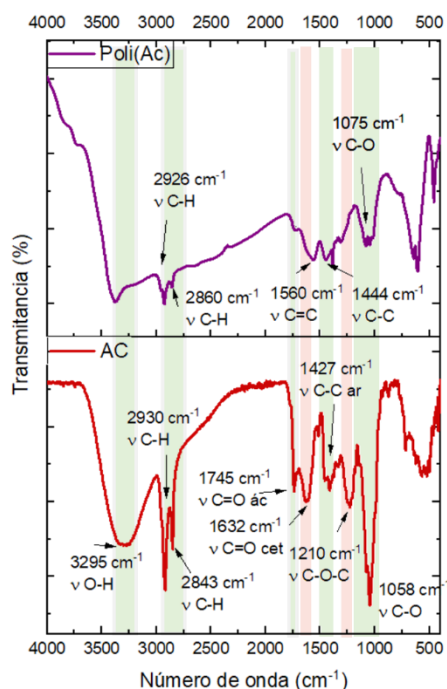


Figura 8: Espectros de FTIR del ácido carmínico y del producto obtenido.

En los espectros se identifican las bandas correspondientes a los enlaces O-H alrededor de 3300 cm^{-1} ; las de los enlaces C-H aromáticos y alifáticos a 2950 y 2800 cm^{-1} respectivamente; la del enlace C-O del grupo ácido a 1050 cm^{-1} ; y las de los grupos C=O de los carbonilos de la antraquinona en 1632 cm^{-1} y del ácido en 1740 cm^{-1} aproximadamente. Es interesante observar como para el caso de los carbonilos de la antraquinona sólo aparecen en el de ácido carmínico, en el polímero no; además de la desaparición de la banda del enlace C-O-C atribuido al grupo glucosídico que tiene el ácido carmínico en la posición 7 de la antraquinona; lo cual sugiere el rompimiento de dichos enlaces en el proceso de electropolimerización. La aplicación de un potencial adecuado causa la oxidación del sistema de antraquinona y podría facilitar la ruptura del enlace glucosídico. Las especies reactivas generadas en la apertura del anillo podrían a su vez interactuar con los carbonilos de la antraquinona del ácido carmínico, iniciando así el proceso de electropolimerización.

El material obtenido exhibe un bandgap menor al de la materia prima utilizada, además de ser insoluble en disolventes orgánicos polares y no polares. Por lo anterior, la electropolimerización es una alternativa para el desarrollo de materiales de alta estabilidad térmica; recordando que el ácido carmínico tiene reportadas propiedades fotofísicas que han despertado el interés para su uso en aplicaciones fotovoltaicas (Ansir et al., 2020; Gawęda et al., 2008; Munir et al., 2015; Sun et al., 2016), pero también se ha reportado que el ácido carmínico sufre fotodegradación (Zucchelli et al., 2020), por lo que la obtención de un material derivado del ácido carmínico representa una alternativa para el desarrollo de materiales fotoactivos con mayor estabilidad. Esta característica le permitiría ser aprovechado para aplicaciones de fotocatalisis para la degradación de colorantes o fármacos en medio acuoso, ya que se podría remover el material fotocatalítico por centrifugado.

4. Conclusiones

El proceso de electropolimerización arroja prometedores resultados, ya que se obtuvo un material con atractivas propiedades ópticas a partir de materia prima obtenida de una fuente natural. Este material exhibe un cambio colorimétrico al recibir energía mediante un tratamiento térmico o mecánico, lo cual sugiere una posible isomería conformacional que es interesante de estudiar a la par de la estructura química final del producto obtenido. Como trabajo futuro se tiene planteado evaluar las propiedades fotocatalíticas del material obtenido en aplicaciones ambientales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los responsables de los laboratorios de Polímeros II y Geoquímica del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades prestadas para la realización del proyecto. Asimismo, agradecemos a la Unidad Central de Laboratorios por las facilidades prestadas para el

uso del microscopio digital marca KEYENCE modelo VHX-7000.

Referencias

- Akbar, A., Jabbar Siddiqui, A., Tarique Moin, S., Noman Khan, M., Raza, A., Khadim, A., Usman, M., Iqbal Choudhary, M., & Ghulam Musharraf, S. (2023). A rapid colorimetric method for the detection of carminic acid in samples based on visible color change. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122953>
- Alizadeh, M., Demir, E., Aydogdu, N., Zare, N., Karimi, F., Kandomal, S. M., Rokni, H., & Ghasemi, Y. (2022). Recent advantages in electrochemical monitoring for the analysis of amaranth and carminic acid as food color. *Food and Chemical Toxicology*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112929>
- Ansir, R., Shah, S. M., Ullah, N., & Hussain, M. N. (2020). Performance of pyrocatechol violet and carminic acid sensitized ZnO/CdS nanostructured photoactive materials for dye sensitized solar cell. *Solid-State Electronics*, 172(April), 107886. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107886>
- Bayer, G., Shayganpour, A., Zia, J., & Bayer, I. S. (2022). Polyvinyl alcohol-based films plasticized with an edible sweetened gel enriched with antioxidant carminic acid. *Journal of Food Engineering*, 323. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111000>
- Borges, M. E., Tejera, R. L., Díaz, L., Esparza, P., & Ibáñez, E. (2012). Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chemistry*, 132(4), 1855–1860. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.018>
- Brédas, J. L., Silbey, R., Boudreau, D. S., & Chance, R. R. (1983). Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *Journal of the American Chemical Society*, 105(1982), 6555–6559. <https://doi.org/10.1021/ja00360a004>
- Dai, C., & Liu, B. (2020). Conjugated polymers for visible-light-driven photocatalysis. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 13, Issue 1, pp. 24–52). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9ee01935a>
- deSouzaGil, E., deOliveira, S. C. B., & deOliveira-Brett, A. M. (2012). Hydroxyanthraquinones carminic acid and chrysazin anodic oxidation. *Electroanalysis*, 24(11), 2079–2084. <https://doi.org/10.1002/elan.201200433>
- Faiad Naief, M., & Naief, M. F. (2017). *KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDIES FOR OXIDATION OF CARMINIC ACID BY HYDROGEN PEROXIDE* (Vol. 8, Issue 1). <https://www.researchgate.net/publication/325392893>
- Ferreira-Suarez, D., Paredes-Vargas, L., Jafari, S. M., García-Depraect, O., & Castro-Muñoz, R. (2024). Extraction pathways and purification strategies towards carminic acid as natural-based food colorant: A comprehensive review. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 323). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103052>
- Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P., & Iwuoha, E. (2019). *Electrochemical Polymerization* (pp. 105–131). https://doi.org/10.1007/978-3-319-95987-0_3
- Fournier, F., de Viguerie, L., Balme, S., Janot, J. M., Walter, P., & Jaber, M. (2016). Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. *Applied Clay Science*, 130, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.046>
- Gao, Y., Qin, Z., Guan, L., Wang, X., & Chen, G. Z. (2015). Organoaqueous calcium chloride electrolytes for capacitive charge storage in carbon nanotubes at sub-zero-temperatures. *Chemical Communications*, 51(54), 10819–10822. <https://doi.org/10.1039/c5cc03048j>
- Gawęda, S., Stochel, G., & Szaciłowski, K. (2008). Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 19131–19141. <https://doi.org/10.1021/jp804700d>
- Grande-Sánchez, S., Hernández-Ortiz, O. J., Muñoz-Pérez, F. M., Sausedo-Solorio, J. M., Ortega-Mendoza, J. G., Villagómez-Ibarra, J. R., Vélaz-Rodríguez, M. A., Espinosa-Roa, A., Escalante, C. H., & Vázquez-García, R. A. (2022). Functionalization of carminic acid, the study of its electrochemical, linear, and nonlinear optical properties as a potential material for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(9), 6226–6239. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07797-7>
- Hammond, P. P. (2006). Hydrogen Bonding in Polymeric Structures 2-Dimensional Polymers Electrochemical Polymerization Multilayer Assembly. *Synthesis*, 77(7).
- Inoue, K., Aikawa, S., & Fukushima, Y. (2018). Colorimetric chemosensor based on a carminic acid and Pb²⁺ complex for selective detection of cysteine over homocysteine and glutathione in aqueous solution. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 90(1–2), 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10847-017-0772-y>
- Iwai, S., Suzuki, T., Sakagami, H., Miyamoto, K., Chen, Z., Konishi, M., Villani, E., Shida, N., Tomita, I., & Inagi, S. (2022). Electropolymerization without an electric power supply. *Communications Chemistry*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00682-8>
- Kosco, J., Bidwell, M., Cha, H., Martin, T., Howells, C. T., Sachs, M., Anjum, D. H., Gonzalez Lopez, S., Zou, L., Wadsworth, A., Zhang, W., Zhang, L., Tellam, J., Sougrat, R., Laquai, F., DeLongchamp, D. M., Durrant, J. R., & McCulloch, I. (2020). Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from organic semiconductor heterojunction nanoparticles. *Nature Materials*, 19(5), 559–565. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0591-1>
- Li, C. (2007). Construction of a novel sensor based on electropolymerization of carmine for voltammetric determination of 4-nitrophenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 3271–3277. <https://doi.org/10.1002/app.25489>
- Liu, S., Odate, A., Buscarino, I., Chou, J., Frommer, K., Miller, M., Scorese, A., Buzzeo, M. C., & Austin, R. N. (2017). An Advanced Spectroscopy Lab That Integrates Art, Commerce, and Science as Students Determine the Electronic Structure of the Common Pigment Carminic Acid. *Journal of Chemical Education*, 94(2), 216–220. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00644>
- Manzoori, J. L., Sorouraddin, M. H., & Amjadi, M. (2000). Spectrophotometric determination of osmium based on its catalytic effect on the oxidation of carminic acid by hydrogen peroxide. In *Talanta* (Vol. 53). www.elsevier.com/locate/talanta
- Mizuno, M., Tateno, H., Matsumura, Y., & Atobe, M. (2017). Synthesis and molecular weight control of poly(3-hexylthiophene) using electrochemical polymerization in a flow microreactor. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2(5), 642–645. <https://doi.org/10.1039/C7RE00089H>
- Munir, S., Shah, S. M., Hussain, H., & Siddiq, M. (2015). Adsorption of porphyrin and carminic acid on TiO₂ nanoparticles: A photo-active nano-hybrid material for hybrid bulk heterojunction solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 153, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.10.029>
- Sakamaki, M., Aikawa, S., & Fukushima, Y. (2017). Colorimetric Determination of Pb²⁺ in Perfect Aqueous Solution Using Carminic Acid as a Selective Chemosensor. *Journal of Fluorescence*, 27(5), 1929–1935. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2131-1>
- Scharber, M. C., & Sariciftci, N. S. (2021). Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. *Advanced Materials Technologies*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/admt.202000857>
- Sun, C., Li, Y., Song, P., & Ma, F. (2016). An experimental and theoretical investigation of the electronic structures and photoelectrical properties of ethyl red and carminic acid for DSSC application. *Materials*, 9(10), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma9100813>
- Tkach, V. V., Martins, J. I. F. de P., Ivanushko, Y. G., & Yagodynets, P. I. (2022). Dye electropolymerization for electrochemical analysis. A brief review. In *Biointerface Research in Applied Chemistry* (Vol. 12, Issue 3, pp. 4028–4047). AMG Transcend Association. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.40284047>
- Zhang, Q., Wang, X., Zeng, W., Xu, S., Li, D., Yu, S., & Zhou, J. (2023). De novo biosynthesis of carminic acid in *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabolic Engineering*, 76, 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2023.01.005>
- Ziyatdinova, G., Guss, E., & Budnikov, H. (2020). Amperometric sensor based on MWNT and electropolymerized carminic acid for the simultaneous quantification of TBHQ and BHA. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 859. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113885>
- Ziyatdinova, G., Kozlova, E., & Budnikov, H. (2015). Electropolymerized Eugenol-MWNT-Based Electrode for Voltammetric Evaluation of Wine Antioxidant Capacity. *Electroanalysis*, 27(7), 1660–1668. <https://doi.org/10.1002/elan.201400712>
- Zucchelli, M., Villarruel, F. D., David-Gara, P., Costante, M. R., Tascon, M., Marte, F., García Einschlag, F. S., & Cabrerizo, F. M. (2020). Photophysics and photochemistry of carminic acid and related natural pigments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(17), 9534–9542. <https://doi.org/10.1039/d0cp01312a>