



CIENCIA CIERTA®

núm.
Año 3

9

editoria

El asombroso desarrollo tecnológico, las innovaciones científicas y la profundización en distintas áreas de las humanidades han propiciado la búsqueda de mejores opciones formativas e informativas. Este hecho genera -a la vez- el desplazamiento de esquemas rígidos de información que habían funcionado durante muchos años.

En la moderna sociedad del conocimiento, el acceso puntual a diversas áreas del saber constituye una necesidad estratégica de primera importancia para la preparación de los profesionales que forman las instituciones de educación superior. No obstante, el gran cúmulo de datos demanda afrontar verdaderos retos para discriminar lo útil de lo superfluo y lo verdaderamente valioso de aquello que resulta intrascendente.

En la Coordinación General de Estudios de Posgrado e Investigación realizamos parte de estas funciones a través de nuestras ediciones de Cienciacierta y del Boletín el observador científico.

Si bien en este sentido han sido satisfactorios los logros obtenidos por los universitarios que colaboran en nuestras publicaciones, tal como lo afirmó nuestro rector en la edición número 5 de Cienciacierta, estamos conscientes de que la divulgación de la información debe ser una tarea compartida; con actores diversos y en diferentes esferas de acción.

En este contexto se inscribe también la labor del Boletín Científico y Cultural de la Infoteca que en este mes de marzo arribó a su edición número 100. Su impacto en nuestro ámbito educativo no sólo ha sido fundamental para paliar las limitantes propias de un medio impreso, sino que su función se ha significado por ser un sólido componente en el proceso de transición hacia ediciones de índole virtual.

Sin lugar a dudas, el desarrollo de la investigación científica y humanística potencia la capacidad de los recursos humanos, pero debe acompañarse de una difusión y divulgación certera, precisa -y sobre todo discriminatoria de contenidos infundados o inconsistentes- a fin de acrecentar su gran valía en la consolidación de los conocimientos.

El Boletín Científico y Cultural de la Infoteca se ha distinguido por ser una herramienta orientadora sobre el acontecer científico -en toda su acepción- y sobre el desarrollo del nuevo saber.

Cada día, resulta más difícil explorar los innumerables bancos de información, ediciones virtuales, páginas WEB y un sin fin de posibilidades para encontrar temas de interés. Esto resulta más grave cuando el entorno mundial requiere de un creciente esfuerzo para alfabetizar al usuario común en las nuevas tecnologías y en su aprovechamiento óptimo.

Sabemos que la ciencia la escriben sólo unos cuantos especialistas, pero es necesario que cuente con los mecanismos para llevar sus beneficios a la colectividad.

El conocimiento transforma a los hombres, a las civilizaciones y a los diversos entornos.

Enhorabuena para nuestra edición colega y para quienes la hacen posible.

Francisco M. Osorio Morales
Coordinador General de Estudios de Posgrado e Investigación

contenido

1

Editorial

3

Efemérides

4

Análisis por regresión múltiple de un proceso siderúrgico:
desulfuración del arrabio

7

Obtención de productos químicos a partir del reciclado de
polipropileno catalizados por diferentes zeolitas usando la técnica de pirólisis

14

Cinética de lixiviación de hierro en escoria de alto horno pulverizada
con choque térmico para la fabricación de cemento Pórtland

17

Elaboración de composites conductores de Poliestireno-nanofibras
de carbón empleando la técnica de sol-casting

21

Nanocompuestos de silicio - metilmetacrilato
estireno sintetizados por proceso sol-gel; caracterización
térmica y microestructural

26

Valorización comercial de los subproductos
de la nuez para la producción de antioxidantes

31

Valorización de residuos de toronja y mandarina para la
producción de pectina a través de un bio-proceso enzimático

35



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA

LIC. MARIOALBERTO OCHOA RIVERA Rector LIC. GUILLERMO GONZÁLEZ CALDERÓN Secretario General ING COSME LUGO MALTOS Oficial Mayor
LIC. BLAS JOSÉ FLORES DÁVILA Tesorero General LIC. FLAVIA JAMIESON AYALA Directora de Planeación DR. EDGAR BRAHAM PRIEGO Director de Asuntos
Académicos DR. FRANCISCO M. OSORIO MORALES Coordinador General de Estudios de Posgrado e Investigación LIC. ALFONSO VÁZQUEZ SOTELO
Coordinador General de Difusión Cultural y Patrimonio Cultural LIC. JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ LARA Coordinador General de Extensión Universitaria
LIC. MARIO DAVID MANCILLAS TRUJILLO Coordinador General del Deporte LIC. DANIEL GARZA TREVIÑO Coordinador Unidad Saltillo ING. ROSA MA. FRANCO
PARRA Coordinadora Unidad Torreón LIC. JOSÉ RICARDO VALDEZ VELA Coordinador Unidad Norte

RCC-09-2007

Edición:
DEPARTAMENTO DE DIVULGACIÓN
CIENTÍFICA DE LA COORDINACIÓN
GENERAL DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DE LA UA de C

FRANCISCO M. OSORIO MORALES
JESÚS RODRÍGUEZ MARTÍNEZ
MA. DE LOURDES OYERVIDES VALDÉS
Editores

BERTHA I. NARVÁEZ GARZA
Responsable y Diseño
GENARO GARCÍA ORTIZ
Corrección de Estilo

ROSA ESTHER BELTRÁN ENRÍQUEZ
PEDRO GAYTÁN VÁZQUEZ
LORENZO MARTÍNEZ MEDINA
MA. DEL SOCORRO NAKASIMA GARCÍA
Colaboradores

GENARO GARCÍA ORTIZ
Fotografía de Portada y Contraportada
Parque Ecoturístico El Chorro,
Arteaga, Coah.

Correspondencia a:
divulgacioncientificacepi@mail.uadec.mx

ANÁLISIS POR REGRESIÓN MÚLTIPLE DE UN PROCESO SIDERÚRGICO: DESULFURACIÓN DEL ARRABIO

Ma. de Jesús Soria Aguilar⁽¹⁾

Francisco Raúl Carrillo Pedroza⁽¹⁾

Nephtalí Calvillo Ramírez⁽²⁾

Carlos Sifuentes Barrera⁽¹⁾

⁽¹⁾Facultad de Metalurgia
Universidad Autónoma de Coahuila.
email: acm15322@infonte.uadec.mx

Resumen

La demanda del mercado por aceros de mejor calidad ha tenido un impacto significativo sobre la instrumentación y el manejo de datos de los procesos de fabricación de este metal. Actualmente, cada proceso genera una gran cantidad de datos, desde la operación hasta análisis químicos y especificaciones de producto final. Estos datos representan una fuente de recursos de información sumamente valiosa en espera de ser abordados. Por lo tanto, es importante la forma en cómo convertir los datos en información para usarla de tal manera que efectivamente se pueda mejorar el proceso y la calidad del producto.

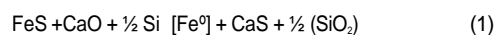
Una de las técnicas para el tratamiento de datos en varios procesos industriales es la modelación estadística con variables múltiples. Esta herramienta está actualmente siendo empleada en la industria del acero para monitorear procesos como el Alto Horno y la colada continua. Por ejemplo, se ha aplicado el uso de cuadrados mínimos parciales (PLS) y de análisis de componentes principales (PCA), en línea, para determinar la cantidad de reactivo a emplearse en el proceso de desulfuración de arrabio en carros torpedo, proceso que generalmente emplea un modelo simple basado en los niveles inicial y final de azufre en el arrabio y la cantidad de este en el carro^[1]. En el presente trabajo se aplica la regresión múltiple como una herramienta estadística sencilla y fácil de interpretar, la cual dé un acercamiento suficiente a la comprensión de un proceso siderúrgico.

Introducción

El grado de desulfuración es una función de la composición química de la escoria y el arrabio; muchos elementos son reducidos casi completamente durante la obtención del arrabio y algunos se llegan a mezclar con el metal

producido, tales como Cu, P, Sn y otras impurezas comunes, las cuales son relativamente inestables como óxidos en el metal. Los elementos muy estables como el Ca, Mg y Al son convertidos a óxidos y van a la escoria.^[2-10]

Se han propuesto diversos modelos matemáticos para la desulfuración del arrabio en el Alto Horno. En general, se ha considerado que la desulfuración ocurre mediante un mecanismo de tres etapas, cuya reacción global es representada por la siguiente ecuación:



A partir de la ecuación 1, y considerando todos los factores que influyen en la desulfuración del arrabio, se ha propuesto la siguiente relación general para la desulfuración.^[2, 7, 8]

$$\ln \left(\frac{\text{S}}{[\text{S}]} \right) = \ln (\text{CaO}) + \text{C1} [\text{Si}] + \text{C2} [\text{C}] + \text{C3} [\text{Mn}] + \text{C4} (\text{SiO}_2) + \text{C5} (\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{C6} (\text{MgO}) + \text{C7} (\text{MnO}) + \text{C8} (\text{Fe}) + \text{C9} (\text{IBs}) + \text{C10} (\text{Tarr}) + \text{C11} \quad (2)$$

En donde:

$\ln (\text{S})/ [\text{S}]$ = Logaritmo natural de la relación de la concentración de azufre en la escoria (S) y el contenido de azufre [S] en el arrabio.

C1, C2, ... C11, son las constantes de la ecuación.

Los elementos y compuestos entre paréntesis () son aquellos que se encuentran en la escoria.

Los elementos entre corchetes [] están en el arrabio.

IBs es el índice de basicidad de la escoria (relación SiO_2/CaO).

Tarr es la temperatura del arrabio.

Resultados

Con el fin de determinar si esta ecuación predice el comportamiento del azufre en arrabio y escoria, se analizaron datos de análisis químicos históricos de tres meses de un Alto Horno (correspondiendo a más de 1400

coladas). La figura 1 muestra la relación entre los datos

reales (agrupados estadísticamente por rangos de temperatura) y los datos dados por el modelo mostrado en la ecuación 2, parcialmente modificada, de acuerdo a una regresión múltiple lineal.

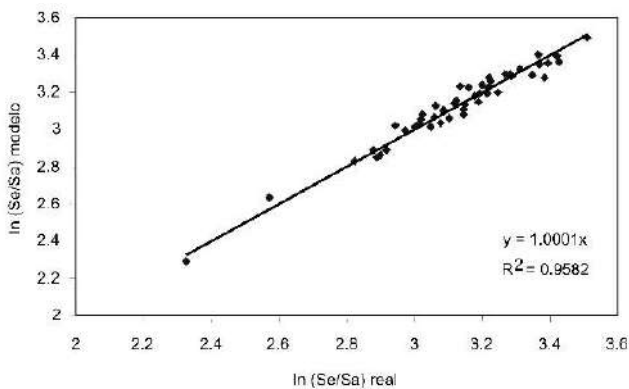


Figura 1. Comparación entre la relación logarítmica del azufre en la

La figura muestra que los datos se ajustan al modelo, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\ln (S) / [S] = 0.0037166 * T_{arr} + 0.355 * [Si] + 0.5061 * [C] - 0.19922 * (SiO_2) + 0.03351 * (CaO) - 0.128 * (MgO) - 0.5 * (Fe) + 0.5805 * (MnO) - 0.1616 * IB2 + 2.20446 \quad (3)$$

De acuerdo a los valores de las constantes paramétricas de la ecuación 3, se puede deducir que la desulfuración del arrabio ocurre a mayor temperatura, confirmando que las reacciones son endotérmicas y requieren calor para verse favorecidas, además del componente cinético. Asimismo, una basicidad mayor mejora la desulfuración, indicando que el CaO proporciona mejores condiciones para la eliminación del arrabio que la sílice, en el rango analizado.

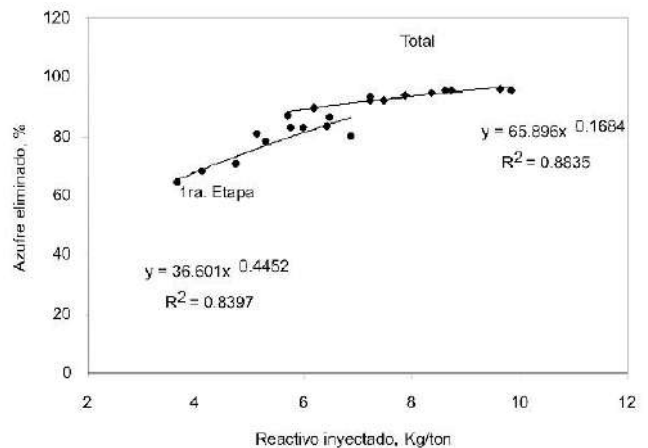
Los resultados obtenidos de la regresión múltiple permiten inferir que esta técnica estadística puede ser empleada fuera de línea o en línea para determinar los cambios o desviaciones del comportamiento del azufre en el Alto Horno, a partir de los datos obtenidos en el canal de vaciado, y con ello tomar las correcciones y/o previsiones adecuadas durante el proceso, durante la carga o después del proceso (para la siguiente etapa).

El aún alto contenido de azufre en el arrabio hace necesario realizar una etapa intermedia entre el Alto Horno y la aceración en convertidores. Esta etapa es conocida como desulfuración en carros termo o "torpedo". Esta etapa se lleva a cabo mediante la inyección de reactivos, tales como CaO, Ca-Mg o CaC que promueven el paso del azufre del

arrabio a la escoria. ^[1,6-8] La aplicación de las técnicas

estadísticas en este proceso tuvo como objetivo conocer el comportamiento del azufre en el carro torpedo, y su efecto en el consumo de reactivo, con la finalidad de determinar las causas de las desviaciones entre los cálculos de consumo dados por el modelo del proceso y los datos reales. Para ello se analizaron más de 50 coladas en carros, promediándose de acuerdo al índice de basicidad presentado en cada uno.

La figura 2 muestra el contenido de azufre final obtenido en la planta desulfuradora y el consumo de reactivo con respecto al azufre inicial contenido en el arrabio. Como se observa en la figura, es necesario tener dos etapas de desulfuración para conseguir un nivel de azufre por debajo de 0.02 %. Se observa que a medida que se elimina el azufre en el arrabio, mayor será la cantidad de reactivo a emplear para eliminarlo. Obviamente, la segunda etapa ya no depende del azufre inicial, si no del azufre final de la primera etapa, y, sin embargo, obsérvese cómo la cantidad de reactivo total aumenta considerablemente para poder eliminar azufre por debajo del nivel meta.



La figura 3 muestra los datos reales comparados con el modelo de regresión empleado industrialmente para el cálculo de reactivo (ecuación 4) y el modelo de regresión múltiple (ecuación 5):

$$\text{Consumo de reactivo, Kg/ton} = 5.80049 - 0.000324 * \text{Ton arr.} + 125.8111 * S_{meta} + 20.05279 * S_{ini} \quad (4)$$

$$\text{Consumo de reactivo, Kg/ton} = 3.736462 - 0.000377 * \text{Ton arr.} - 150.3075 * S_{meta} + 11.8 * S_{ini} + 24.2 * S_{final1} - 4.82637 * S_{final2} + 6.732 * S_{total} + 0.00188 * T - 0.925477 * IB2 \quad (5)$$

Como se mencionó al principio, generalmente el cálculo de reactivo a emplear para desulfurar se hace tomando en cuenta sólo azufre inicial (Sini), el azufre meta (Smeta) y la cantidad de arrabio en el carro (Ton arr).^[1] La desviación con respecto a los datos obtenidos indica que este tipo de ajuste es menor que si se toman en cuenta también la temperatura del arrabio (T), el índice de basicidad (IB2) y se retroalimenta las cantidades de azufre finales de las dos etapas (Sfinal1 y Sfinal2). La figura muestra que el modelo de la ecuación 5 representa un mejor ajuste de los datos reales. Con este modelo, la cantidad de reactivo por tonelada de arrabio es mayor al inicio, lo cual permitiría bajar más el azufre en una etapa, mientras que al final, si fuera necesaria la segunda etapa, la cantidad de reactivo será menor. La cantidad de reactivo empleada en la segunda etapa es mayor con el modelo de la ecuación 4 debido a que se aplica el mismo modelo cuando no se tiene el ajuste en el mismo a contenidos bajos de azufre, aumentando el consumo total, tal como se observó en la figura 2.

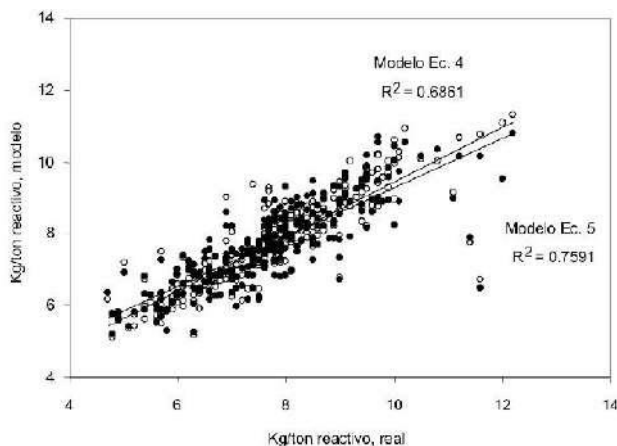


Figura 3. Cantidad de reactivo calculado contra real para dos modelos de regresión. Los puntos blancos corresponden a los

Conclusiones

La regresión múltiple como técnica para predecir datos de un proceso y/o determinar un comportamiento durante o al final de un proceso, es una herramienta simple y poderosa que puede aplicarse fuera de línea o en línea en un proceso estable o en periodos donde no hay cambios significativos en las variables de entrada. No tiene la robustez de las redes neuronales ni la capacidad de ajustarse de un PLS o PCA cuando cambian los datos fuera de un rango determinado. En el presente trabajo se trató de ejemplificar con datos de diferentes procesos, los cuales en sí son complejos, y que

pueden simplificarse para obtener una mejor comprensión de los mismos. Obviamente, la aplicación simultánea de más herramientas mediante algoritmos que permitan calcular de diferentes formas los coeficientes de las ecuaciones involucradas, coadyuvará a hacer más eficiente y sólida la toma de decisiones basada en los resultados del análisis de datos.

Referencias bibliográficas

1. Quinn, Sh., Vaculik, V., "Improving the Desulfurization Process Using Adaptive Multivariate Statistical Modeling", AISE Technology, Vol. October (2002) pp. 37-41.
2. Walker, R. D, Modern iron making methods, McGrawHill, London, 1986.
3. Geerdes, M., Mata E., R. "Proceso de alto horno", Manual de operación AHMSA 2, 1989.
4. Sancho, J., Verdeja, L., Ballestar, A., Metalurgia Extractiva, Vol.2, Editorial Síntesis, 2000.
5. Peacey, J. G., Davenport, W. G., El Alto Horno de Hierro, Editorial Limusa, 1986.
6. Lovold, K., Desulphurization by Injection of Magnesium into Hot Metal; Iron Making and Steelmaking, Vol 1, 1980.
7. Ochoterena L.G., Estudio Termodinámico y Cinético de la Desulfuración Externa de Arrabio con Reactivos a Base de CaO y CaC₂, Tesis de Maestría, UNAM, 1990.
8. Voronova, N.A., Desulfurization of Hot Metal by Magnesium. The Iron and Steel Society AIME, 1983.
9. Peters, A. T., Producción Siderúrgica, Editorial Limusa, 1987.
10. Turkdogan, E. T., Fundamentals of Steelmaking, The University Press, Cambridge, 1996.

"Obtención de productos químicos a partir del reciclado de polipropileno catalizados por diferentes zeolitas usando la técnica de pirólisis"

Juan Genaro Osuna Alarcón

Claudia Jazmín Ramos Torres

Yolanda Sánchez Salazar

Departamento de Cerámica

Facultad de Ciencias Químicas

Correspondencia: gosuna2@yahoo.com.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la factibilidad del reciclado terciario de polipropileno mediante la incorporación de catalizadores zeolíticos, procesados a través de la técnica de pirólisis. Se analizó la contribución específica que los catalizadores zeolíticos hacen en la obtención de productos químicos mediante la pirólisis. Se utilizó un reactor fabricado con acero inoxidable, diseñado específicamente para la realización de este estudio. Los catalizadores zeolíticos son de origen natural y los parámetros operativos estudiados fueron la relación catalizador-polipropileno y temperatura como variables típicas de una operación estándar.

Mediante los análisis térmicos como análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial se obtuvieron las temperaturas óptimas para trabajar en el proceso de pirólisis, y con base en los resultados obtenidos se determinaron las temperaturas de 400, 500 y 600° C.

El análisis de los productos finales de la pirólisis se realizó con base en la determinación de la naturaleza de éste; para los productos sólidos y líquidos se hizo uso de la técnica de espectroscopia infrarroja, a fin de determinar los principales grupos funcionales existentes en este beneficio; para los productos obtenidos en fase gaseosa se hizo uso de la técnica de cromatografía de gases con detector selectivo de masas, proporcionando la masa molecular del compuesto, así como los diversos fragmentos de la rotura de éste.

El reciclado de polipropileno por la técnica usada en este trabajo genera importantes beneficios económicos, ya que se emplean desechos con mínimos tratamientos para obtener productos de buena calidad, contribuyendo de manera efectiva al cuidado ambiental.

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de desechos poliméricos se ha vuelto una de las preocupaciones más importantes de la sociedad moderna. La solución conveniente es demasiado cara y de conveniencia cuestionable para muchas situaciones.¹ La destrucción de desechos poliméricos por incineración es más prevaeciente, pero esta práctica es a menudo también cara y genera problemas por emisiones. Otra práctica que a menudo se emplea son los depósitos de los plásticos en vertederos que están siendo eliminados, pues en lugar de ser una solución es un grave problema por su reducida degradabilidad, tanto desde el punto de vista de deterioro del paisaje (ténganse en cuenta su reducida densidad, sus vivos colores, etc.), como por su descomposición en vertederos que origina una fuerte producción de metano, más nocivo que el dióxido de carbono. Reciclar es la alternativa mejor porque es medioambientalmente amistosa.²

Sin embargo, el éxito en el desarrollo tecnológico no ha llevado emparejada la previsión de reciclado de los productos; se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos residuales. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli(metacrilato de metilo) (PMMA),. Etc.⁴

La gestión y el reciclado de residuos plásticos representan en la actualidad problemas medioambientales no resueltos. Una alternativa para el reciclado de polímeros son las zeolitas que se usan ampliamente en los países desarrollados como intercambiadores de iones,

adsorbentes y catalizadores. En los últimos años, su aplicación potencial en procesos catalíticos se ha extendido a otros campos, entre los que destaca la obtención de productos de química fina y la resolución de problemas medioambientales con base en el tratamiento de residuos. Por otro lado, se pretende dar un mayor uso a las zeolitas naturales debido a su bajo costo en campos tan importantes como el de la descontaminación del ambiente, ya sea como materiales purificadores del agua o del aire.⁵

La producción muy significativa de desperdicio plástico ha impulsado a la búsqueda hacia metodologías de reciclaje. La pirólisis es un proceso químico de reciclaje que involucra la degradación térmica de los desperdicios plásticos, produciendo sustancias químicas que se puedan utilizar como combustible o materia prima con usos potenciales en la industria química. Dicha técnica permite obtener productos petrolíferos con un cierto costo, pero con numerosas ventajas sociales y medioambientales, ya que si el precio del petróleo sigue a la alza llegará un momento en el que estos procesos de reciclaje, ya desarrollados y comprobados científicamente, llegarán a ser rentables, y -al mismo tiempo- darán salida a la ingente cantidad de residuos plásticos que generamos. La pirólisis es una alternativa muy interesante, ya que permite desarrollar el proceso a menores temperaturas y mejorar el rendimiento de determinados productos, y también determinar los compuestos tóxicos que se pueden formar en todos los tratamientos térmicos.³

La técnica de pirólisis será utilizada introduciendo catálisis de zeolita para la obtención de sustancias químicas. Para identificar las sustancias químicas obtenidas se hará uso de análisis térmico, infrarrojo y cromatografía de gases.⁵

OBJETIVOS

-Analizar tres catalizadores zeolíticos: zeolita Oaxaca, zeolita Puebla, zeolita San Luis Potosí, en el reciclado de polipropileno.

- Obtener sustancias químicas por pirólisis de polipropileno con usos potenciales en la industria.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y equipo

A continuación se presentan los materiales que generalmente se emplean en un laboratorio para el desarrollo experimental. También se citan los aparatos y equipos que fueron requeridos, al igual que las materias primas que se utilizaron.

Materiales

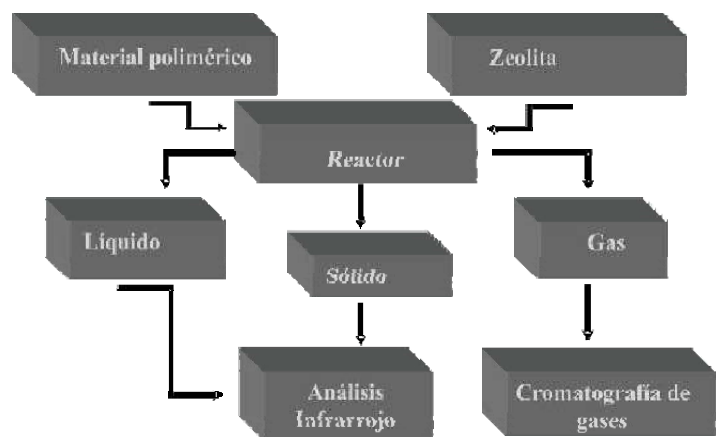
- Bolsas de polipropileno (PP)
- Zeolita Oaxaca
- Zeolita Puebla
- Zeolita San Luis Potosí
- Caolín de Materias primas Monterrey
- Arcilla de Materias primas Monterrey
- Feldespato de Materias primas Monterrey
- Silicato de Sodio

Equipos

- Balanza OHAUS corporation made in Switzerland
- Horno eléctrico TERMOLYNE 4800
- Horno eléctrico SKUTT ELECTRONIC KILN
- Análisis termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU
- Análisis térmico diferencial DTA-50 SHIMADZU
- Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000
- Espectrofotómetro infrarrojo por ATR PERKIN ELMER 1700
- Reactor de acero inoxidable

Metodología

Diagrama de bloques del desarrollo experimental



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de la temperatura óptima para trabajar en

la pirólisis de los catalizadores zeolíticos con el polipropileno fue analizado mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Para la determinación de los productos en la reacción de pirólisis se utilizaron las técnicas de: espectroscopia de absorción en el infrarrojo por ATR para productos sólidos y líquidos, cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MSD) para gases.

Análisis termogravimétrico (TGA)

y análisis térmico diferencial (DTA)

Los análisis térmicos de los catalizadores zeolíticos (zeolita Oaxaca, zeolita Puebla, zeolita San Luis Potosí) con el material polimérico polipropileno (PP) fueron realizados mediante un programa de 5° C hasta 900° C con una atmósfera de aire.

Catalizadores zeolíticos con polipropileno (PP)

La figura 1a muestra en el TGA la pérdida en peso y la figura 1b DTA. En la combinación de zeolita Oaxaca con polipropileno (PP) se puede observar una pérdida en peso de 16.958%, en un rango de temperatura 250-325° C, lo cual podemos comprobar en el DTA mediante un pico exotérmico a los 324.91° C.

En la combinación de zeolita Puebla con polipropileno (PP) se muestra una pérdida en peso de 20.543 %, en un rango de temperatura 300-350° C, lo cual podemos comprobar en el DTA mediante un pico exotérmico a los 262.75° C.

En la combinación de zeolita San Luis Potosí con

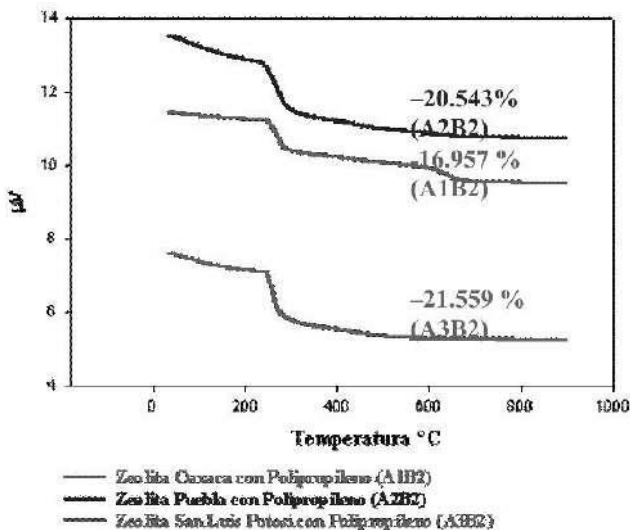


Figura 1a. Termograma o curva de descomposición térmica de catalizadores zeolíticos con polipropileno (PP)

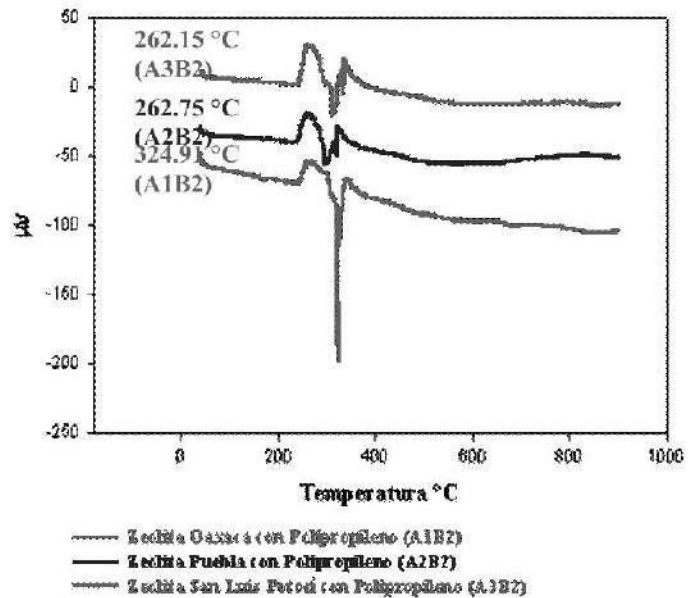


Figura 1b. Termograma diferencial de catalizadores zeolíticos

Análisis por espectroscopia infrarroja por ATR

Por medio del análisis de espectroscopia infrarroja se realizaron los productos sólidos y líquidos obtenidos de la pirólisis; dichos productos se muestran a continuación en la tabla 1.

Tabla 1. Productos obtenidos de la pirólisis a diferentes temperaturas

Pirólisis	Temperatura (°C)	Producto
Pirólisis del polipropileno (PP) con catalizador, zeolita	400 °C	Líquido
	500 °C	Líquido
	600 °C	Líquido
Pirólisis de la zeolita Oaxaca con polipropileno (PP)	400 °C	Cera
	500 °C	Cera
	600 °C	Líquido amarillo
Pirólisis de la zeolita Puebla con polipropileno (PP)	400 °C	Cera
	500 °C	-
	600 °C	Líquido amarillo
Pirólisis de la zeolita San Luis Potosí con polipropileno (PP)	400 °C	Cera
	500 °C	Cera
	600 °C	Líquido amarillo

Espectros de IR de productos sólidos obtenidos de la pirólisis a

Pirólisis del Polipropileno (PP) sin catalizador

La figura 2 muestra el análisis composicional de los grupos funcionales presentes en la cera obtenida en la pirólisis de polipropileno (PP) por espectrofotómetro infrarrojo por ATR. Las bandas observadas en los espectros son las siguientes: las bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} representan la presencia de CH_3 , $-\text{CH}_2$ y C-H, grupos funcionales que son indicativos de especies alifáticas como alcanos. Sin embargo, las bandas entre 2800-3000 cm^{-1} también son representativas de la absorción por alargamiento (stretching) carbono-hidrógeno (C-H) que está relacionada a la hibridación de carbono sp^3 . Las bandas en la región de

1350 a 1500 cm^{-1} son debido a las vibraciones de la deformación de enlaces C-H que confirman la presencia de grupos alifáticos. Las bandas entre 1450-1485 cm^{-1} son características de la flexión de los metilenos (CH_2). La banda que se observa a 720 cm^{-1} indica la presencia de más de 4 metilenos (CH_2) juntos.

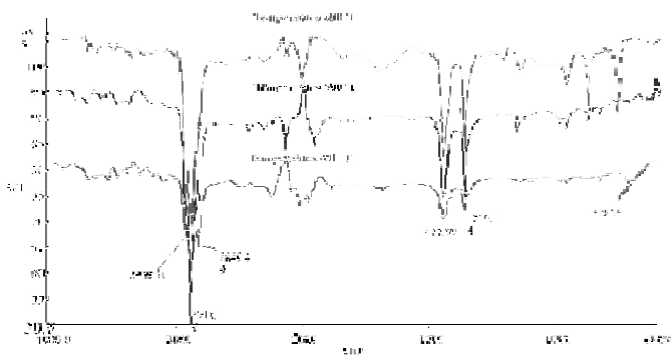


Figura 2. Espectros infrarrojos por ATR de la cera obtenida en la

Pirólisis de zeolita Oaxaca con polipropileno (PP)

La figura 3 muestra el análisis composicional de los grupos funcionales presentes en la cera obtenida en la pirólisis de zeolita Oaxaca con polipropileno (PP) por espectrofotómetro infrarrojo por ATR. Las bandas observadas en los espectros son las siguientes: la aparición de las bandas en la región de 2800-3000 cm^{-1} representa la absorción por alargamiento (stretching) carbono-hidrógeno (C-H) que está relacionada a la hibridación del carbono sp^3 correspondiente a los alcanos. La banda de 2800-2950 cm^{-1} es característica de la vibración de tensión de C-H. La banda localizada entre 1450-1485 cm^{-1} indica la flexión de metilenos (CH_2). La banda de 720 cm^{-1} está presente cuando existen más de 4 metilenos

(CH_2) juntos. La banda ancha e intensa situada en la región de 3000-3700 cm^{-1} pertenece a la vibración de alargamiento de OH característica de un alcohol; sin embargo, la banda oscila en una zona de 3610-3640 cm^{-1} lo cual representa un alcohol monómero.

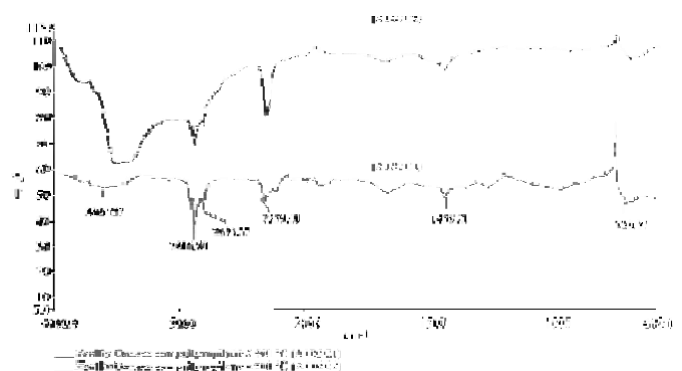
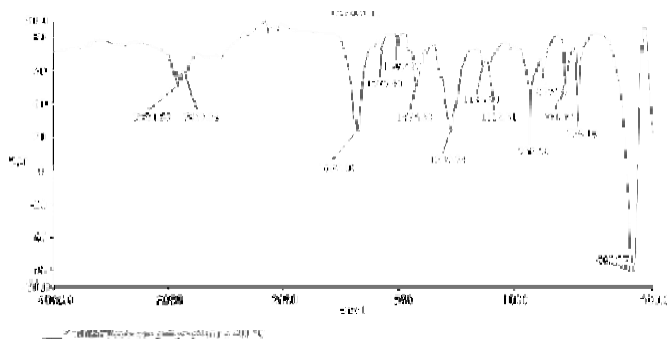


Figura 3. Espectros infrarrojos por ATR de cera obtenida en la pirólisis de zeolita Oaxaca con polipropileno (PP) a diferentes temperaturas

Pirólisis de zeolita Puebla con polipropileno (PP)

La figura 4 muestra el análisis composicional de los grupos funcionales presentes en la cera obtenida en la pirólisis de zeolita Puebla con polipropileno (PP) por espectrofotómetro infrarrojo por ATR. Las bandas observadas en los espectros son las siguientes: las situadas entre 2800-3000 cm^{-1} indican la absorción por alargamiento (stretching) carbono-hidrógeno (C-H) que está relacionada con la hibridación del carbono sp^3 . La banda en la región de 3000 cm^{-1} corresponde a la vibración de alargamiento de C-H. La banda localizada en 2800-2950 cm^{-1} es característica de la vibración de tensión de C-H. La banda a 720 cm^{-1} indica la presencia de más de 4 metilenos (CH_2) juntos. La banda situada a 1700-1730 cm^{-1} es característica de los ácidos carboxílicos; otras bandas representativas de los ácidos carboxílicos están presentes en los espectros: la banda situada en la zona de 1210-1320 cm^{-1} que indica la vibración de tensión de C-O, y la banda entre 1400-1440 cm^{-1} que representa la deformación de O-H.



Pirólisis de zeolita San Luis Potosí con polipropileno (PP)

La figura 5 muestra el análisis composicional de los grupos funcionales presentes en la cera obtenida en la pirólisis de zeolita San Luis Potosí con polipropileno (PP) por espectrofotómetro infrarrojo por ATR. Las bandas observadas en los espectros son las siguientes: las bandas en alrededor de 2800-3000 cm^{-1} indican la absorción por alargamiento (stretching) carbono-hidrógeno (C-H) que está relacionada a la hibridación del carbono sp^3 . La banda a 3000 cm^{-1} representa la vibración de alargamiento de C-H. La banda en la zona de 1450-1485 cm^{-1} es característica de la absorción de metilenos (CH_2) y la corrobora la banda a 720 cm^{-1} que corresponde a la aparición de más de 4 metilenos (CH_2) juntos. Ambas bandas están presentes en los espectros; sin embargo, en el espectro de 400° C se presentan bandas adicionales, tales como la banda situada a 1700-1730 cm^{-1} que indica la vibración de tensión de C=O característica de los ácidos carboxílicos. Otras bandas de ácidos carboxílicos presentes en los espectros son: la banda entre 1210-1320 cm^{-1} que representa la vibración de tensión de C-O y la banda en la región de 1400-1440 cm^{-1} que corresponde a la deformación de O-H.

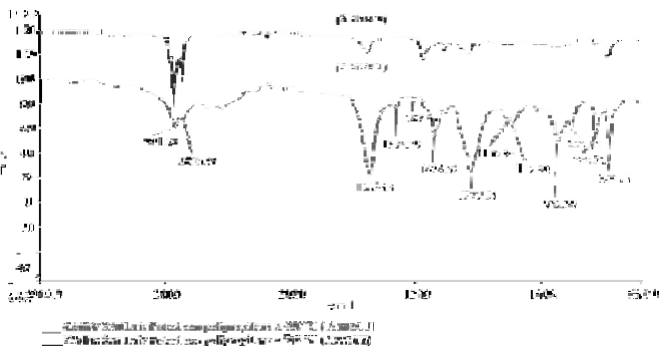


Figura 5. Espectros infrarrojos por ATR de cera obtenida en la pirólisis de zeolita San Luis Potosí con polipropileno (PP) a

Espectros de IR de productos líquidos obtenidos de las pirólisis a temperatura de 600° C

Catalizadores zeolíticos con polipropileno (PP)

La figura 6 muestra el análisis composicional de los grupos funcionales presentes en el líquido obtenido en las diferentes pirólisis de los catalizadores zeolíticos con polipropileno a 600° C por espectrofotómetro infrarrojo por ATR. Las bandas observadas en los espectros son las siguientes: la banda ancha y fuerte localizada en 3200-3550 cm^{-1} es indicativa de grupos funcionales ROH y ArOH; la banda presente a 1600 cm^{-1} es característica de la presencia de anillo aromático. Cabe destacar que ambas bandas están presentes en los diferentes espectros; sin embargo, en el espectro (A3B2C3) se tiene la presencia de más bandas, entre ellas la situada a 3000 cm^{-1} que corresponde a la vibración de alargamiento de C-H. La banda en 1450-1485 cm^{-1} es característica de la presencia de metilenos (CH_2) y la banda en la zona de 1375-1380 cm^{-1} es indicativa de grupos metilos (CH_3).

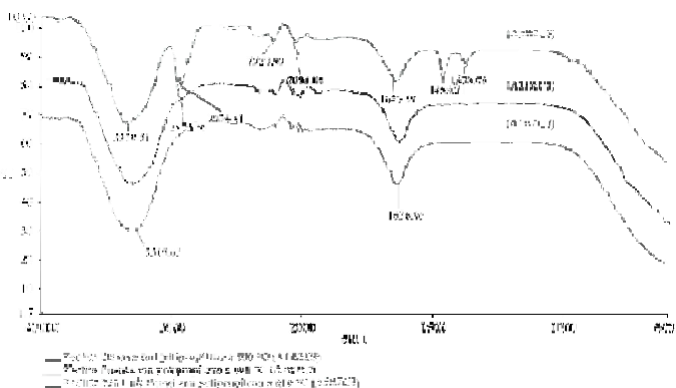


Figura 6. Espectros infrarrojos por ATR del líquido obtenido en las diferentes pirólisis de los catalizadores zeolíticos con polipropileno

Cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MSD)

Por medio de la técnica analítica de cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MSD) se realizó el análisis cualitativo de las muestras gaseosas obtenidas de las pirólisis; asimismo, permitió determinar la masa molecular del compuesto, así como diversos fragmentos que resultan de la rotura controlada del mismo, proporcionando información sobre la estructura de la molécula.

Espectro de masa de polímeros

La figura 7 muestra el espectro de masas obtenido en la

pirólisis del polímero polipropileno (PP), donde se observa la presencia de picos en 16, 28, 32 y 44 m/z entre otros, de lo cual se puede inferir la presencia de O^+ , CO^+ , O_2^+ y CO_2^+ y consecuentemente la presencia de O_2 en la muestra analizada, debido a que al cerrar el reactor se introdujo aire.



Figura 7. Espectro de masas de polipropileno

Espectro de masa de catalizadores zeolíticos con polipropileno

La figura 8 muestra el espectro de masas obtenido de la pirólisis de polipropileno (PP) con el catalizador donde se aprecian picos en 16, 28, 32, y 44 m/z. Del análisis de estos picos se puede inferir la presencia de O^+ , CO^+ , O_2^+ y CO_2^+ y consecuentemente la presencia de O_2 en la muestra analizada; sin embargo, en la prueba existe la misma incertidumbre que en el polietileno, sobre el origen del O_2 en el gas, ya que al ser cerrado el reactor no se excluyó la presencia de aire en el interior del mismo.

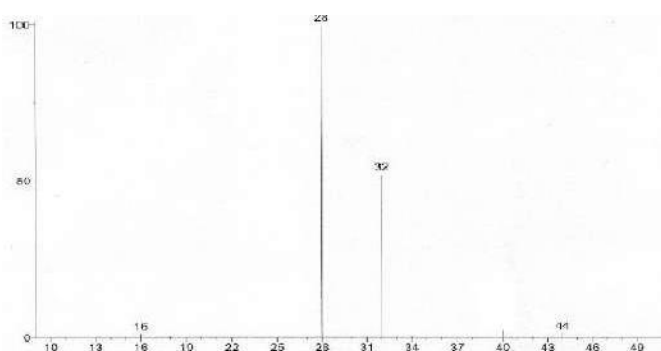


Figura 8. Espectro de masas de catalizadores zeolíticos (zeolita Oaxaca, zeolita Puebla, zeolita San Luis Potosí) con polipropileno (PP)

CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la obtención de productos químicos a partir de polímeros de reciclaje catalizados por diferentes zeolitas, mediante la técnica de pirólisis en función de la temperatura.

De los resultados obtenidos de este trabajo se generaron las siguientes conclusiones:

- 1.- Se efectuó la pirólisis con buen éxito a las temperaturas de 400, 500 y 600° C en el reactor diseñado.
- 2.- Se obtuvieron productos químicos en fase gas y sólido a temperaturas de 400 y 500° C además productos químicos en fase gas y líquido a 600° C, tomando en cuenta los tres polímeros utilizados.
- 3.- Con la técnica de análisis termogravimétrico se definieron las temperaturas de 400, 500 y 600° C para efectuar la pirólisis debido a la pérdida en peso obtenida a las temperaturas señaladas.
- 4.- Se confirmaron las temperaturas utilizadas en el diseño de experimentos del presente trabajo en la obtención de productos químicos, mediante la técnica de análisis térmico diferencial, donde a partir de temperaturas menores se observan descomposiciones principalmente en el polímero.
- 5.- En la pirólisis del polipropileno a temperaturas de 400, 500 y 600° C, al realizar la prueba sin zeolita, se obtiene cera como producto con grupos funcionales de hidrocarburos de cadena corta; al utilizar la zeolita Oaxaca se obtienen grupos de alcoholes a temperaturas de pirólisis de 400 y 500° C, además, al usar zeolita Puebla y San Luis Potosí a 400° C, se presentan grupos funcionales característicos de ácidos carboxílicos.
- 6.- En la pirólisis del polipropileno a 600° C en pruebas con zeolitas se obtienen productos químicos con grupos funcionales de alcoholes alifáticos y alquílicos. Además, al utilizar la zeolita San Luis Potosí se obtienen grupos funcionales característicos de alcanos.
7. Los gases analizados de la pirólisis del polipropileno muestran iones tales como O⁺, CO⁺, Q⁺, CQ⁺.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Buenos días planeta. PET (polietilentereftalato). (Online) Available at <http://www.buenosdiasplaneta.org/r3/pet.htm> (2004).
- 2.- C. Colella, M. De Gennaro y R. Aiello. Use of zeolitic tuff in the building industry. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, and Applications, D. L. Bish y D. W. Ming, eds., Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. (2001).
- 3.- E.J. Delgado, C. M. Mederos y J. Ly. Estudios de conservación de frijol de soya cocido. (Online).
- 4.- Fouhy, K.; Kim, I.; Moore, S.; Culp, E., Chem. Eng., Vol 100 (1993), p30.
- 5.- Fouhy, Ken and Kim, Irene. "Plastics Recycling's Diminishing Returns." Chemical Engineering. 100:30-3 (1993).
- 6.- H. Van Bekkum, E., Flanigen y J.C. Jansen, Elveiser, Amsterdam. Introduction to Zeolite Science and Practice (1991).
- 7.- Hart, Deanna J. Chemical Engineering Department of Cornege Mellon University. E-mail enviado a Mónica Cerro López. October 6, 1995.
- 8.- Hegberg, Bruce A. And Gary R. Brenniman. Mixed Plastics Recycling Technology. New Jersey: Noyes Data Corporation (1992).
- 9.- J.L. Sotelo, J. Aguado y D. P Serrano. Reciclado Químico de Plástico y Aceites Lubricantes Usados Mediante Catalizadores Zeolíticos. (Online) Available at <http://C:\Mis...\Catalyticconversionofpolyolefinsintofeddstocks.htm>. (2002).
- 10.- Kastner, H. And Kaminsky, W. "Recycle Plastics into Feedstocks." Hydrocarbon Processing. 74:109-12. May 1995.
- 11.- Layman, Patricia. "Advances in Feedstock Recycling Offer Help With Plastic Waste." Chemical and Engineering News. 71:11-4. October 4, 1993.
- 12.- Manos, G.; Versonis, K.; Garforth, A.; Dwyer, J., The 1997 Jubilee Research Event, IchemE, 1193. (1997).
- 13.- Miller, Andrew. "Back to Basis." Chemistry and Industry. 8-9. January 3, 1994.

Cinética de lixiviación de hierro en escoria de alto horno pulverizada con choque térmico para la fabricación de cemento Pórtland*

Alan Aguilar Muñoz

Estudiante de Posgrado en Materiales

Felipe Ávalos Belmontes

Catedrático Investigador

Oscar Mendoza González

Catedrático Investigador

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de Coahuila

estos no podrían ser maquinados directamente debido a la gran cantidad de carbón que contienen, así como la poca homogeneidad. Por esas razones se hacen indispensables tratamientos posteriores que permitan obtener el hierro en distintas presentaciones de pureza, de acuerdo con la resistencia mecánica que se demande. Es justamente durante los diferentes procesos de fusión y solidificación - que implican la fabricación de hierros y aceros de diferente calidad- cuando se obtienen escorias de fundición como

Resumen

Las escorias de fundición podrían ser utilizadas para la formulación de cementos Pórtland^[1], pero debido a que es un material que puede contener hierro (Fe) en concentraciones altas, y el hierro es susceptible a oxidación ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$), los cementos Pórtland formulados con escoria de fundición podrían provocar problemas de resistencia de la estructura construida.^[2,3]

La cinética de lixiviación de escoria ha sido investigada para saber el porcentaje de hierro contenido en la escoria de alto horno pulverizada a través de choque térmico, utilizando para tal caso diferentes concentraciones de ácido clorhídrico (HCl), a diferentes temperaturas de calentamiento.^[4,5] La concentración de hierro lixiviado se determinó mediante titulación valorimétrica.^[6]

Introducción

La obtención de hierro a partir de material mineral se puede realizar a través de diferentes tecnologías; una de ellas es precisamente un alto horno. En este caso, es en el alto horno en donde ocurre la reducción del mineral llamado hematita. Desde el punto de vista químico, la reducción es la separación de todas las substancias extrañas que acompañan al metal durante el procesado del mineral, especialmente aquellas que contienen oxígeno, por lo que resulta evidente que esta operación es indispensable, pues los minerales tal como se encuentran en la naturaleza no podrían ser trabajados y no tendrían aplicación directa.

Los primeros productos del proceso de obtención de hierro en el alto horno serían lingotes de arrabio; no obstante,

*Parte de este trabajo fue presentado en el IV Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales que organizó la Facultad de Metalurgia de la UA de C.

subproductos.

La escoria de alto horno puede tener diferentes presentaciones, de acuerdo al proceso de enfriamiento a que se someta. Desde este punto de vista puede ser un material muy versátil para ser utilizado en distintas aplicaciones. Una de las más comunes es precisamente en la industria de la construcción; en este caso, la escoria se enfría, se tritura y se criba, y puede utilizarse masivamente como un agregado para concretos a fin de formar un cemento Pórtland comercial.^[7-10]

La composición típica de la escoria se muestra en la Tabla # 1, donde los valores son promedio en peso y los elementos mencionados son los principales, ya que en ocasiones se encuentran trazas de Ti, K y Na como óxidos.^[11]

La escoria puede ser aplicada como relleno en carreteras, banquetas, en el tratamiento de suelos, sandblasteo, lecho filtrante para tratamientos de aguas y como fuente de alúmina y sílice.

Tabla # 1

Análisis Químico	Promedio en %
SiO ₂	36
Al ₂ O ₃	14
CaO	34
MgO	11
S	1 % ±
Fe	< 1 %
Mn	< 1 %
IB.	1.0
Tamaño < 0.125 mm	85% max.

Objetivo

El propósito del estudio es hacer una evaluación sistemática de la extracción de Fe a partir de escoria de fundición y conocer su posible lixiviación y/u oxidación en aplicaciones del tipo de construcción de viviendas, edificios o sistemas carreteros.

Parte Experimental

Materiales

La escoria usada en este estudio fue colectada de los depósitos de la empresa Altos Hornos de México, ubicada en la ciudad de Monclova, Coahuila.

En este caso, la escoria seleccionada fue de alto horno enfriada a través de choque térmico, ya que es la más utilizada para la elaboración de cemento Pórtland, y es requisito que el material no contenga grandes concentraciones de hierro por las razones expuestas.

Metodología

La lixiviación del hierro se realizó a reflujo utilizando 0.5 gramos de escoria, colocados en un matraz de 2 bocas y adición de ácido clorhídrico en diferentes concentraciones y con agitación continua. A medida que va transcurriendo la reacción, se recolectan y titulan alícuotas a diferentes tiempos (ver tabla 2).

Para evaluar la concentración de hierro lixiviado, disuelto en las alícuotas, se utilizó la técnica de titulación de reducción con cloruro de estaño (Sn_2Cl) donde este se adiciona cuando se toma la alícuota. Después de enfriada la solución se añade solución de cloruro de mercurioso y se deja reposar; luego se pasa a la solución de Zimmermann-Reinhardt* y se titula lentamente con permanganato de potasio (KMnO_4) como indicador.

* La solución de Zimmermann-Reinhardt está constituida por sulfato manganoso (MnSO_4) en 500 ml de agua y 110 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 200 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % en un litro.

La concentración de hierro se evalúa utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{Vol} \times [\text{KMnO}_4] \times \text{PM}(\text{Fe})}{G} \times 100$$

En donde Vol. es el volumen gastado de permanganato de potasio (KMnO_4).

$[\text{KMnO}_4]$ es la concentración del permanganato.
PM (Fe) peso molecular del hierro.

Entre g, que es la cantidad de gramos de la muestra.

La tabla 2 indica concentraciones a las que se realizó la cinética de lixiviación de la escoria.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración HCl	Temperatura ° C
1	30	2 M	50
2	60	2 M	50
3	90	2 M	50
4	120	2 M	50
5	30	3 M	70
6	60	3 M	70
7	90	3 M	70
8	120	3 M	70
9	30	4 M	90
10	60	4 M	90
11	90	4 M	90
12	120	4 M	90

Resultados y discusiones

En la figura 1 se presenta el comportamiento de la lixiviación de hierro a partir de la escoria de hierro como función del tiempo de extracción y de la concentración del ácido utilizado. Aquí se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de extracción de hierro, la concentración del mismo aumenta por el proceso de lixiviación propuesto. Asimismo, se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido utilizado la extracción del metal es mayor. De la misma manera, se puede observar que a los más grandes tiempos de extracción trabajados en este estudio la extracción de hierro es mayor y se puede inferir que a mayores tiempos el comportamiento tenderá a ser asintótico, e independiente de la concentración del ácido

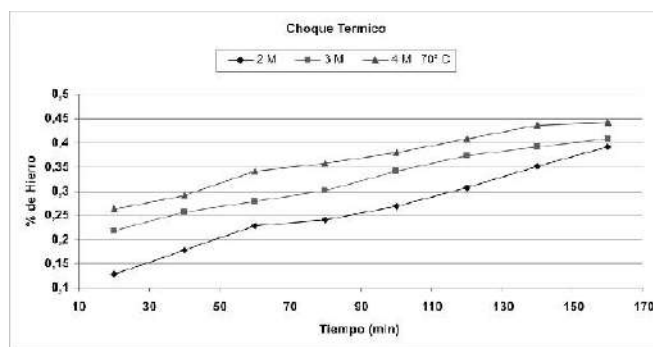


Fig. 1. Porcentaje de hierro disuelto de escoria con choque térmico

En la figura 2 se presenta el comportamiento de la lixiviación de hierro de la escoria como función del tiempo de extracción y la temperatura aplicada. En esta gráfica se puede apreciar cómo el aumento de la temperatura, al igual que el tiempo de extracción, favorecen la solubilidad de hierro. Al pasar 140 minutos, el comportamiento es muy similar, pero al final es proporcional respecto al aumento de temperatura con el porcentaje de solubilidad de hierro.

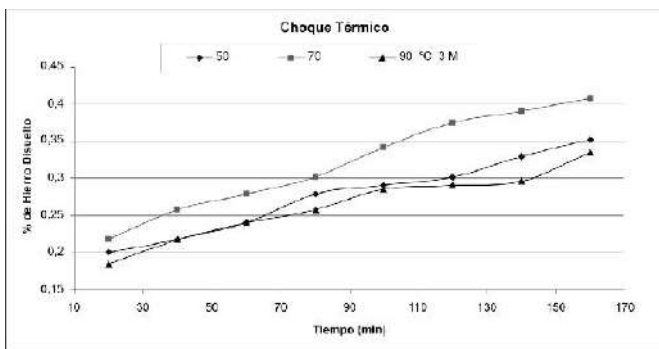


Figura 2. Porcentaje de solubilidad de hierro contra el tiempo a

Los demás resultados también tienen un comportamiento similar, donde al ir aumentando la concentración de ácido en la solución, también aumenta la solubilidad de hierro, y cuando aumenta la temperatura de calentamiento, ésta también aumenta, lo que indica que el comportamiento en las gráficas tiende a ser lineal.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede considerar que la escoria de alto horno con choque térmico tiene gran contenido de hierro, lo que puede generar que al ser mezclado en las formulaciones para el cemento Pórtland y cuando sea aplicado en la industria de la construcción en exteriores por ejemplo, con el contacto del ambiente y el paso del tiempo se puede volver quebradizo, debido a la posible oxidación del Fe por el agua y los ambientes ácidos. Adicionalmente, debe considerarse que el Fe no es el único metal presente en la escoria que es susceptible de oxidarse y que la escoria también contiene otros elementos que son oxidables como el aluminio, silicio, calcio y magnesio, entre otros. De ahí la importancia de realizar este tipo de estudios.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir

que la escoria de fundición de alto horno pulverizada con choque térmico contiene cantidades lixiviables de Fe que pueden ser susceptibles de oxidación cuando se encuentra en contacto con ambientes ácidos. Asimismo, se encontró que la extracción de Fe es directamente proporcional a la concentración de ácido clorhídrico y a temperaturas utilizadas en el presente, precisamente la concentración de ácido clorhídrico es el que tiene mayor influencia que la temperatura como función del tiempo de extracción del hierro, según se puede observar comparando las

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ikeda, Sueo; Shimoda, Naoyuki; Miyoshi, Masayuki; Ishikawa, Hiroki; Asakura, Etsuo; Matsuda, Toshiki; Nakagawa, Akito; Tanaka, Hisamoto. "Production method and cement clinker and cement" (Mitsubishi Materials Corp., Japan; Ube Industries, Ltd.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2004), 11 pp.
- Maltais, Y.; Marchand, J. SIMCO Technologies Inc, Quebec City, QC, Can. Editor(s): Dhir, Ravindra K.; Newlands, Moray D.; Csetenyi, Laszlo J. "Durability of portland cement systems in aggressive environments" Role of Cement Science in Sustainable Development, Proceedings of the International Symposium dedicated to Professor Fred Glasser, Dundee, United Kingdom, Sept. 3-4, 2003 (2003).
- Kamali, Siham; Gerard, Bruno; Moranville, Micheline. "Modelling the leaching kinetics of cement-based materials--influence of materials and environment" Cement & Concrete Composites, 25(4-5), 2003, 451-458.
- Oderinde, R. A.; Olanipekun, E. O. "Kinetics of hydrochloric acid leaching of laterite", Journal of Scientific and Industrial Research, 35(3), 1992, 77-80.
- E, O. Olanipekun. "Kinetics of leaching laterite", International Journal Mineral Processing, 60, 2000, 9-14.
- Day R. A. Jr., Underwood A. L., Química Analítica Cuantitativa, México, editorial Pearson, 1989.
- Zhang, Chunmei; Qin, Honggen, "Study on the composite steel slag portland cement and concrete for pavement".
- Li, Yunzhen; Du, Liqing; Zhou, Qifu; Wu, Zhiwei; Xiang, Shihong; Zhou, Meihua; Zhang, Xiong; Wu, Keru "Manufacture of high-quality slag composite mixture for concrete", (Shaofeng Cement Group Co., Ltd., Peop. Rep. China). Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (1997), 4 pp.
- Lu, Wenxiong, "Production of concretes with composite mineral admixture containing coal ash, furnace slag, minerals and setting agents", Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2004), No pp. given. CODEN: CNXXEV CN 1546412 A 20041117 Patent written in Chinese.
- Eto, Michoshi; Yasuki, Seinosuke; Kato, Masayuki; Hanatsuka, Takeo; Saka, Shuhei; Fujita, Masao, "Composite slag for pavements", (Sumitomo Metal Industries, Ltd., Japan; Sumikin Kashima Koka K. K.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1985), 3 pp.
- <http://www.edwclevy.com/Slag%20Technology/Application%20Technology/Blast%20Furnace%20Slag%20Information/charact.asp> (Octubre 2005).

Elaboración de composites conductores de poliestireno-nanofibras de carbón empleando la técnica de sol-casting

L. L. Jiménez-Valdés^{1*}

A. Márquez Lucero²

F. Avalos B.¹

J. C. Ortiz¹

¹Universidad Autónoma de Coahuila

*e-mail jimenezvaldes@yahoo.com.mx

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Resumen

La preparación de los composites conductores de poliestireno-nanofibras de carbón se realizó por casting sobre sustrato de aluminio; para ello se requirió de la selección de un buen solvente para el plástico y la posterior determinación de la concentración a la cual se presenta el cambio de condiciones diluidas a semidiluidas y concentradas del sistema polímero-solvente, para finalmente incorporar en cada uno de los diferentes regímenes un 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20 % de nanofibras de carbón. La caracterización eléctrica de los diferentes composites indicó que a partir de un régimen diluido y 20 % de carga se obtienen los valores más altos de conductividad eléctrica.

Introducción

Los composites conductores están formados por un polímero aislante y una carga conductora embebida en la matriz polimérica y distribuida al azar, cuya naturaleza y concentración permiten el cambio de un material aislante a uno conductor [1]. Las cargas conductoras más comúnmente utilizadas son las de carbón, entre las que sobresalen el negro de humo, las fibras y las nanopartículas [2-4]. Fundamentalmente, la formación de un composite conductor depende de la dispersión [5-6] de las partículas conductoras en la matriz polimérica, de forma tal que se obtenga una fase continua, a una concentración crítica denominada umbral percolativo. La dispersión de la carga en el polímero por el método en solución ayuda a entender el proceso de intercalación y conduce al diseño de materiales con propiedades deseadas, ya que considera la calidad del solvente para el polímero. Esta se determina conociendo su parámetro de solubilidad, calculado a partir de valores de viscosidad intrínseca en una serie de solventes [7]. En un buen solvente, las interacciones soluto/solvente son atractivas, siendo indicadas por un valor pequeño del coeficiente de Huggins (k_H).

Se reporta [8-9] que el estudio de las propiedades de flujo de una solución permite determinar la concentración de la misma a la cual se observa un cambio crítico de régimen diluido (SD) -de cadenas individuales- a uno semidiluido (SSD), en el cual las cadenas poliméricas se superponen o interpenetran, para finalmente obtener un régimen concentrado (SC), caracterizado porque las moléculas se encuentran embebidas las unas en las otras. Esto permite conocer la concentración en la cual predominan las interacciones intermoleculares o las intramoleculares. Las consideraciones anteriores son importantes para la realización del presente trabajo, ya que la concentración percolativa es determinada principalmente por la interacción entre el polímero y la carga; al predominar las primeras, es difícil lograr una dispersión de las partículas, en tanto que si lo hacen las segundas, son requeridas altas concentraciones de carga para poder obtener el nivel percolativo [10-12], con el cual se obtiene un material conductor. La conductividad del material obtenido se midió a partir de la resistencia, dependiente de la corriente y el voltaje en función del contenido de carga [13].

Parte experimental

Materiales. Como matriz polimérica se utilizó poliestireno (Ps) en pellets, proporcionado por BASF (México). Como solventes se emplearon: tetrahidrofurano (THF) OPTIMA de Fisher, 99.9%; tolueno (Tol) de Jalmek (México) al 99.5%; benceno (Bz) al 99.9% de EM Science; Xileno (Xi) 99.4 % de Fisher Scientific, y cloroformo (CHCl_3) al 99.99 % de Productos Químicos Monterrey. La nanofibra (NFC) empleada fue abastecida por ASI (EEUU) con el nombre comercial de Pyrograf III, PR19HHTLD (contenido de hierro < 100 ppm; área superficial: 15-25 m^2/gr ; diámetro: 100 a 200 nm; longitud: 30 a 100 nm).

Metodología

Viscosimetrías. Al Ps disuelto en el solvente específico se le determinó la concentración y se procedió a realizar las

mediciones de viscosidad intrínseca en un viscosímetro tipo Ubbelohde N° 2 [14], en un baño BLUE M de Electric Company con agua a una temperatura de $25.7 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$; para ello se calculó la viscosidad relativa de la relación $\eta_{\text{rel}} = t_x/t_0$, donde t_x y t_0 corresponden al tiempo del paso de la solución y el solvente respectivamente. El valor de la viscosidad intrínseca se determinó con los valores de η_{red} mediante la extrapolación gráfica obtenida de la ecuación de Huggins: $\eta_{\text{red}} = (t_x t_0)/t_0 c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$ y punto crítico a una concentración teórica de polímero igual a cero. El valor del coeficiente de Huggins, k_H , se calculó dividiendo el valor de la pendiente de la recta obtenida de la gráfica respectiva entre el valor $[\eta]^2$.

Concentración crítica. La viscosidad en función de la concentración se obtuvo a partir de soluciones con diferentes concentraciones peso/volumen que comprendieron un intervalo del 0.1 % al 9.1 % de Ps en tolueno; para ello la viscosidad del material disuelto en ultrasonido marca VWR 50T durante 3 horas se analizó a diferentes velocidades de corte, 10^2 a 10^3 , en un Rheometer Paar Physica, MCR 300, utilizando una geometría híbrida de cilindrocono CC27.

Preparation of nanocomposites. Al Ps disuelto en tolueno se le agregó un 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20 % de nanofibra disgregada en tolueno por sonicación en un ultrasonido VWR modelo 50T por dos horas, al final de las cuales la solución polimérica es incorporada a las nanopartículas disgregadas; ambas soluciones se juntan para proseguir con el mezclado en ultrasonido de los diferentes sistemas formados (peso Ps-NFC en 100 ml solvente): condiciones diluidas (SD), 1% de carga; semidiluidas (SSD), 5.54% y concentrado (SC), 7.5%, continuando el mezclado por 1:30 horas para finalmente depositar la solución sobre sustrato de aluminio. El solvente se evaporó a temperatura ambiente para posteriormente desmoldar y secar la película durante siete días en estufa VWR, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y un vacío de 20 pulgadas de Hg.

Caracterización eléctrica de materiales. La resistencia eléctrica de las diferentes probetas de nanocomposites colocadas entre electrodos de bronce separados 2 cm. entre sí, se midió utilizando un multímetro Fluke 8060 A. Con los resultados obtenidos se calculó la resistividad en función de la resistencia, la longitud y área de la probeta medida, aplicando para ello la relación $\rho = RS/L$.

Resultados y discusiones

Las propiedades estáticas y dinámicas de los sistemas en solución son influidos tanto por la concentración como por la longitud de la cadena polimérica y por la calidad del solvente utilizado, por lo que la preparación de nanocomposites conductores por intercalación en solución de la carga conductora en el polímero, demanda el conocimiento de tres factores determinantes para lograr el

éxito en la obtención del nanocomposite: definición de un buen solvente para el polímero; determinación de la concentración del sistema polímero-nanocarga/solvente -a la cual se pasa de condiciones diluidas a semidiluidas y concentrada del sistema- y finalmente la determinación de la concentración crítica de umbral percolativo, la cual convierte al material de aislante en conductor.

La figura 1 muestra el comportamiento de la viscosidad reducida en función de la concentración, a partir de cuya gráfica se obtienen tanto los valores de $[\eta]$ como los de k_H para poliestireno en tolueno; los resultados obtenidos con el resto de los solventes utilizados se presentan en la tabla I. Estos resultados indican la mayor o menor interacción existente entre los segmentos del polímero y de las moléculas de los diferentes solventes, mostrando que una mayor interacción entre el solvente y el polímero causa que la madeja polimérica se encuentre más hinchada, pues un buen solvente, en el cual las interacciones son atractivas, provoca valores altos de viscosidad, observándose que el valor para Tol>THF>Bz>CHCl₃>Xi debido al mayor o menor volumen hidrodinámico ocupado por la madeja polimérica. Esto motiva un mayor tiempo en el recorrido de la solución a través del viscosímetro y por valores bajos del coeficiente de Huggins, en los que Tol<THF<Bz<CHCl₃<Xi, causados por las interacciones más o menos atractivas entre el soluto y el solvente. Considerando que el aumento de la viscosidad intrínseca corresponde a una mejor calidad del solvente, mientras que una disminución revela que las interacciones polímero/polímero son favorecidas con respecto a las interacciones polímero/solvente, Mathew [7] sostiene que el parámetro de solubilidad del solvente en el cual la viscosidad intrínseca del polímero es más alta equivale al parámetro de solubilidad del polímero, al considerar que la disolución sólo se da entre moléculas de polaridad semejante; bajo este criterio, el valor del parámetro para el poliestireno sería de $\delta = 9.1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

Tabla I. Parámetro de solubilidad¹⁵, viscosidad intrínseca y coeficiente de Huggins

Solvente	δ (Cal/cm ³) ^{1/2}	$[\eta]$ ml/g	k
Tetrahidrofurano	9.1	14.0	9.30
Cloroformo	9.3	5.90	46.43
Tolueno	9.1	20.92	4.55
Benceno	9.2	6.51	26
Xileno	9.8	3.45	453.37

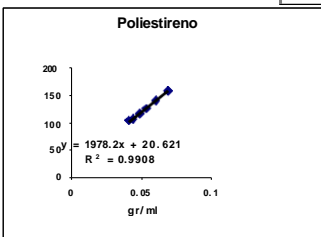


Figura 1. Viscosidad intrínseca, Ps en tolueno

La figura 2 muestra el comportamiento de la viscosidad a diferentes velocidades de corte de soluciones con contenidos variados de poliestireno en tolueno, observándose claramente cómo el efecto de las interacciones hidrodinámicas y las intra e intermoleculares existentes en los diferentes sistemas, se cancelan a altas velocidades de corte, a las cuales sólo se observa el efecto de la concentración sobre los valores de viscosidad obtenidos. Lo anterior llevó a seleccionar los valores de viscosidad obtenidos a una velocidad de $5.01187 \times 10^{68} \text{ 1/s}$, para conocer la concentración de la solución a la cual se pasa de un régimen a otro y el cual es indicado por los cambios en la linealidad de los puntos.

Los datos obtenidos en la figura 3, en la cual se representa la viscosidad en función de la concentración a una misma velocidad de corte, muestra dos cambios, los cuales fueron determinados mediante la regresión lineal más cercana a uno entre los puntos considerados indicativos de un cambio de pendiente. Estos cambios se presentaron a concentraciones del 1% para el sistema diluido, régimen de cadenas individuales en el cual prevalecen las interacciones intramoleculares; 5.54% para el semidiluido en el cual las cadenas se superponen y empiezan a interpenetrar y 7.4 % para el concentrado, caracterizado por el enmarañamiento molecular que domina el comportamiento dinámico de las macromoléculas.

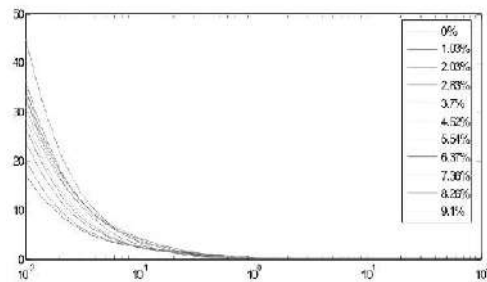


Figura 2. Viscosidad de soluciones Ps-tolueno en función de la velocidad de corte

La conductividad eléctrica de los materiales, considerada como el inverso de la resistividad, es expresada como función del contenido de carga para composites preparados bajo diferentes regímenes de solución en la figura 4; en ella se observa que a bajos contenidos de carga, el comportamiento no es lineal, observándose cómo al disminuir los huecos entre partículas de carga, debido a una mayor concentración de la misma, aumenta

exponencialmente la conductividad, asociándose este comportamiento con una conductividad por efecto túnel [5-6]. El análisis de esta misma figura indica que la fracción máxima de empaquetamiento, a la cual se obtiene el número crítico de contactos necesario para alcanzar la percolación, corresponde al 5% de carga, concentración a la cual se observa un cambio de comportamiento no lineal a lineal [10,12], en el cual la conductividad se presenta por contacto entre partículas de carga. A partir de este contenido de carga también se observan valores de conductividad muy similares entre los materiales elaborados bajo condiciones semidiluidas y concentradas. Los preparados en sistemas diluidos, superiores en décadas, llegan a presentar valores de conductividad de $279.33 \text{ (ohm}\cdot\text{m)}^{-1}$, obtenido este valor al utilizar un 20% de carga. Lo anterior puede ser atribuido a que la baja concentración de polímero facilita la formación de redes conductoras en el sistema, lo cual parece confirmarse en el comportamiento observado a bajos contenidos de carga, donde los materiales preparados en condiciones diluida y semidiluida presentan valores parecidos de conductividad eléctrica.

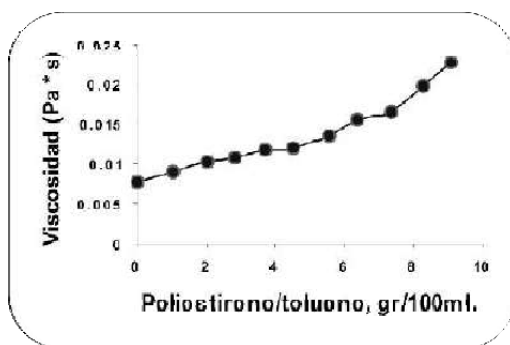


Figura 3. Viscosidad en función de la concentración de soluciones poliestireno-tolueno

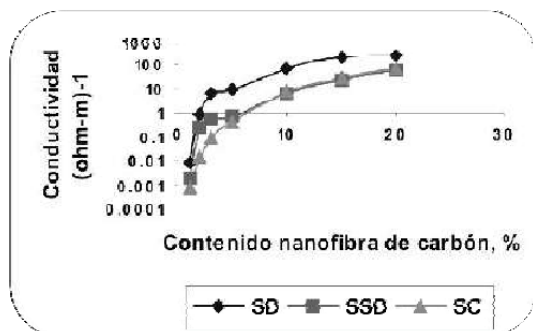


Figura 4. Conductividad eléctrica en función del contenido de carga para los diferentes composites

Conclusiones

En resumen, se puede concluir que en condiciones diluidas se obtienen composites cuya conductividad eléctrica es superior a la que se presenta en materiales elaborados en sistemas semidiluidos o concentrados en los que las cadenas poliméricas se interpenetran o se enmarañan, y que estos valores incrementan exponencialmente a bajos contenidos de carga, hasta llegar a un nivel máximo con 10% de contenido de nanofibra, a partir del cual el incremento deja de ser exponencial, indicando con ello que condiciones diluidas en el sistema favorecen la formación de redes conductoras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T.A. Ezquerra; M.T. Connor; S. Roy; M. Kuleszcza; J. Fernandes-Nascimento; F.J. Baltá-Calleja Composites Scie. and Technology. 2001, 61, 903.
2. F. Gubbels; S. Blacher; E. Vanlathem; R. Deltour; F. Brouers; P. Teyssié Macromolecules. 1995, 28, 1559.
3. J. Vilčáková; P. Saha; O. Quadrat European Polymer Journal. 2002, 38, 2343.
4. C.A. Cooper; D. Ravich; D. Lips; J. Mayer; H.D. Wagner Composite Science and technology. 2002, 62, 1105.
5. L.B. Lee Polymer Engineering and Science. 1992, 32, 36.
6. A. Concha; R. Quijada; R. Soto; S. Rica; M.E. Pilleux CONAMET/SAM-SIMPOSIO de MATERIALES, 2002, 747.
7. M. Mathew; K.N. Ninan; S. Thomas Polymer. 1998, 39, 6234.
8. M. Daoud; J.P. Cotton; B. Farnoux; G. Jannink; G. Sarma; H. Benoit; R. Duplessix; C. Picot; P.G. De Gennes Macromolecules. 1975, 8, 804.
9. Y.N. Kaznessis; D.A. Hill; E.J. Maginn Journal of Chemical Physics. 1998, 109, 5078.
10. R. Wycisk; R. Pozniac; A. Pasternak Journal of Electrostatics. 2002, 52, 55.
11. M. Blaszkiewicz; D.S. McLachlan; R.E. Newnham Polymer Engineering and Science. 1992, 32, 421.
12. D.M. Kalyon; E. Birinci; R. Yazici; B. Karu; S. Walsh Polymer Engineering and Science. 2002, 42, 1609.
13. E. Keil Sichel; P. Sichel; A.I. Medalia; P.C. Julien; J.I. Gittleman; L.P. Fox in Carbon Black-Polymer Composites, Ed; Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
14. M.E. Castañeda, M.C. tesis, Universidad Autónoma de Coahuila, 1987.
15. J. Brandrup; E.H. Immergut, Polymer Handbook, Ed; Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. 1989.

NANOCOMPUESTOS

de silicio - metilmetacrilato estireno sintetizados por proceso sol-gel; caracterización térmica y microestructural

Juan Genaro Osuna Alarcón

gosuna2@yahoo.com.mx

Yolanda Sánchez Salazar

Elia Martha Múzquiz Ramos

Facultad de Ciencias Químicas, U A de C

RESUMEN

La finalidad del presente trabajo fue caracterizar los nanocompuestos obtenidos de naturaleza orgánica/inorgánica llamados cerámicos o nanocompuestos por el proceso sol-gel a partir de un copolímero y tetraóxido de silicio (TEOS) como fuente de silicio.

Estos nanocompuestos han sido estudiados en la última década en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes. Estos nanocompuestos presentan propiedades mejoradas y su desarrollo es un nuevo campo de investigación en la ciencia de los materiales. La técnica sol-gel también permite la obtención de cerámicos a temperaturas bajas.¹

Se sintetizaron copolímeros poliestireno-metilmetacrilato (poli [st-co-MMA]) por el método de polimerización en emulsión, utilizando persulfato de potasio como catalizador y lauril-éter-sulfato de sodio como surfactante. A los copolímeros obtenidos se les determinó el peso molecular y fueron estudiadas sus transiciones térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), determinándose su temperatura de transición vítrea; por análisis térmico diferencial (DTA) se determinó su temperatura de descomposición. También esta silica fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose una textura porosa.²

Después se procedió a sintetizar los nanocompuestos silicio-estireno-metilmetacrilato por el método sol-gel, partiendo del copolímero en emulsión y utilizando tres diferentes porcentajes de TEOS como fuente de silicio (15%, 30% y 45%). También se variaron las relaciones de estireno/metilmetacrilato (50/50, 25/75 y 75/25). Estudiando sus transiciones térmicas se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea de los

nanocompuestos, y un aumento en el inicio de la temperatura de descomposición del nanocompuesto comparada con el copolímero.

Por microscopía electrónica de barrido pudo observarse una textura porosa en todos los nanocompuestos; haciendo un mapeo de elementos se pudo observar una homogeneidad en ellos. Mediante la ayuda de la técnica de microscopía de transmisión se determinó el tamaño de partícula de los nanocompuestos.⁴

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se han estado estudiando los materiales híbridos, de naturaleza orgánica / inorgánica, preparados por el proceso sol-gel, y su desarrollo ha sido tal que se han convertido en un nuevo campo de investigación en la ciencia de los materiales. Estos materiales híbridos, también llamados cerámicos, son generalmente nanocompuestos que tienen el potencial para proporcionar combinaciones únicas de propiedades que no pueden presentar otros materiales. A la fecha, el número de productos híbridos comerciales preparados por el método sol-gel es aún muy reducido; sin embargo, el campo promete el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías.¹

El proceso sol-gel es un procedimiento versátil que permite la obtención de materiales cerámicos y vítreos. Con este proceso se pueden sintetizar cerámicos de alta pureza y homogeneidad a temperaturas bajas. La gran posibilidad que hay de combinar diferentes materiales por el proceso de sol-gel permite obtener materiales con un amplio rango de dureza, adherencia, resistencia mecánica y además se pueden reducir notablemente los tiempos de curado. Los

materiales de partida utilizados en el proceso sol-gel son generalmente sales metálicas inorgánicas o compuestos organometálicos, tales como alcóxidos metálicos. Los campos de aplicación donde estos productos podrían tener un desarrollo promisorio son: recubrimientos para fuselaje de avión, electrodomésticos, pisos, acabado de automotores. Estas aplicaciones se derivan de la excelente resistencia a la abrasión, al rayado y al desgaste, así como a los disolventes.²

En el presente trabajo se pretende sintetizar un cerámico para utilizarse como recubrimiento de pisos, el cual se obtiene a partir de materias primas asequibles y baratas, utilizando el proceso solgel, el cual -a diferencia de la fabricación de cerámicos convencionales- utiliza temperaturas bajas, reduciendo así el costo por un alto ahorro energético.³

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Se utilizaron las siguientes materias primas para la preparación del polímero en emulsión y la preparación de los nanocompuestos:

- Estireno grado industrial
- Metacrilato de metilo (MMA), marca Aldrich
- Lauril éter sulfato de sodio, marca Rodia
- Persulfato de potasio, marca Productos Químicos Monterrey
- Agua destilada
- Tetraetoxisilicio (TEOS), marca Aldrich
- Etanol absoluto Productos Químicos Monterrey

Desarrollo de fórmulas

En la tabla 1 se muestra la variación en la relación estireno metilmetacrilato y el porcentaje de TEOS

Tabla 1.- Desarrollo de fórmulas

Estireno-metilmetacrilato % P/P	% TEOS	% TEOS	% TEOS
25:75	15	30	45
50:50	15	30	45
75:25	15	30	45

Diagrama de flujo

En la figura 1 se esquematiza mediante un diagrama de flujo la preparación del material híbrido; las condiciones usadas y sus relaciones en la materia prima.



Figura 1.- Diagrama de flujo de la preparación de los materiales híbridos o nanocompuestos

RESULTADOS

La caracterización de los productos obtenidos se realizó inicialmente por medio de análisis térmicos, contando con calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico, y posteriormente por microscopía, utilizando dos técnicas: microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Calorimetría diferencial de barrido

Por medio de calorimetría diferencial de barrido se midió la temperatura de transición vítrea, observándose en la figura 2 -mediante la representación gráfica que se muestra- que la temperatura de transición vítrea del material híbrido es 15.2° C más alta que la de su copolímero. El material híbrido que se presenta corresponde a una relación 50-50-30 estireno-metilmetacrilato-TEOS. Al elevar la temperatura de transición vítrea en un polímero se aumentan las propiedades mecánicas de éste, lo cual se podrá comprobar procesando el polvo y midiendo las propiedades mecánicas de las probetas.

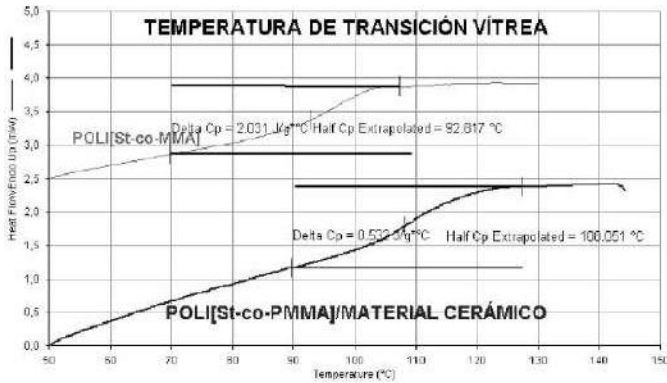


Figura 2.- DSC en copolímero y nanocompuesto (Copolímero 50-50 con 30 de TEOS)

En la figura 3 se presenta el termograma de la muestra R3 y cuya composición es de 25/75-30 de St/MMA-TEOS, respectivamente. Para este nanocompuesto se observa una temperatura de transición vítrea de 112.47° C con una capacidad calorífica de 0.172 J/g° C y un pico de fusión a 181.62° C. Correlacionándolo con el copolímero, este nanocompuesto presenta una Tg aproximadamente 20° C mayor.

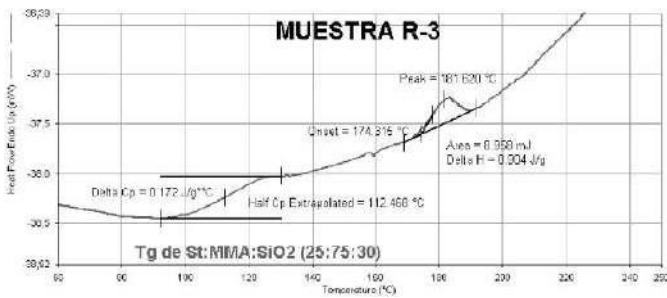


Figura 3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido de la muestra R3 (30% TEOS)

En la figura 4 se presenta el termograma de la muestra R5 de composición 25/75-15 de St/MMA, respectivamente, observándose una temperatura de transición vítrea de 108.57° C con una capacidad calorífica de 0.163 J/g° C y un pico de fusión a 228.0° C. Para este sistema se observó un aumento en la Tg de aproximadamente 16° C.

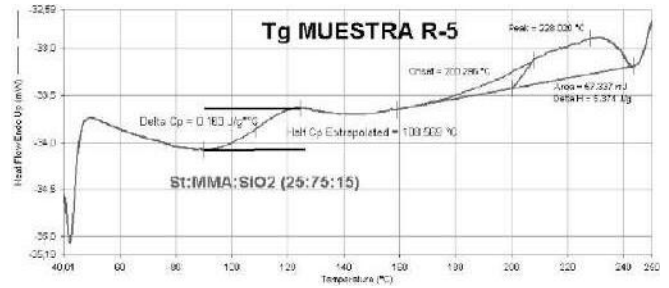


Figura 4. Análisis por calorimetría diferencial de barrido de la muestra R5 (15% TEOS)

En la figura 5 se presenta el termograma de la muestra R8, observándose una temperatura de transición vítrea de 107.57° C con una capacidad calorífica de 0.807 J/g° C, no presentando pico de fusión hasta la temperatura de prueba de 275° C. Correlacionándolo con el copolímero, este nanocompuesto presenta una Tg de aproximadamente 15° C mayor.

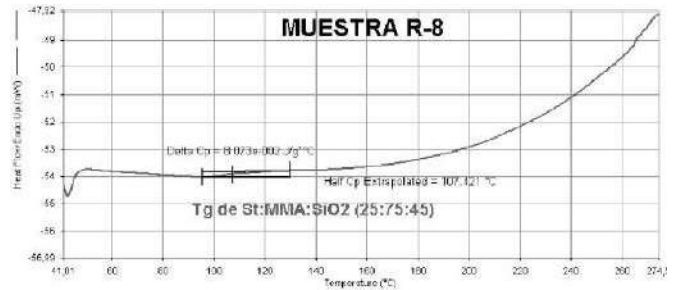


Figura 5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido de la muestra

Microscopía electrónica de barrido

En la figura 6 se presenta una microfotografía de un cristal silice gel, obtenido por el proceso sol-gel. Se observa una superficie lisa, pero dentro del cristal se puede ver que el material es altamente poroso.

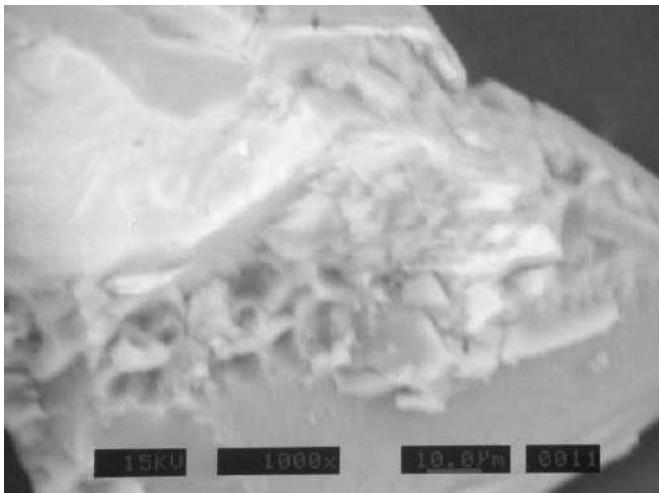


Figura 6.- Microfotografía de sílice obtenida a partir de TEOS

En las figuras 7 y 8 se muestran las partículas del nanocompuesto obtenido, la fotografía muestra zonas con partículas completamente aglomeradas, producto de las cargas superficiales, motivo del tamaño de partícula. También se realiza el mapeo de carbón, oxígeno y silicio, obteniendo una homogeneidad de estos elementos en toda la zona analizada.

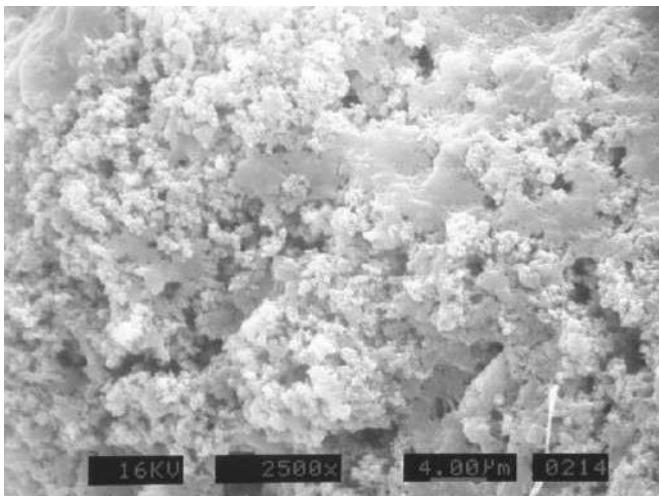


Figura 7.- Microfotografía del nanocompuesto

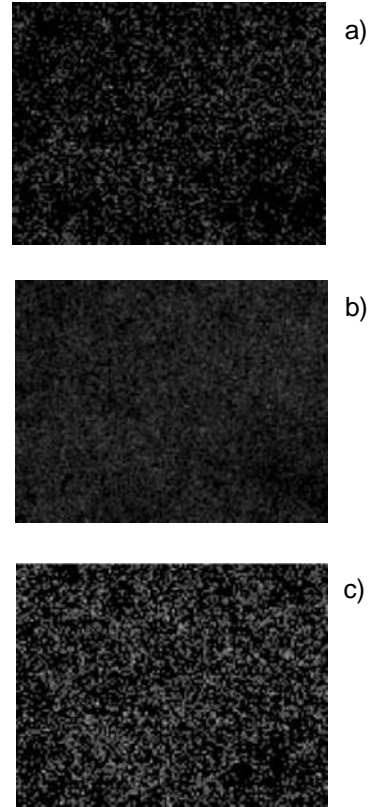


Figura 8.- Mapeos de a) carbón, b) oxígeno y c) silicio

Microscopía de transmisión

La microscopía de transmisión se realizó en la Universidad Nacional Autónoma de México; en las figuras 9 y 10 se presentan dos fotografías de diferentes nanocompuestos obtenidos. En ellas se pueden observar pequeñas esferas de dos tonos, unas oscuras y otras claras.

En la figura 9 se muestra la micrografía del nanocompuesto del experimento R3, previa suspensión de las nanopartículas, utilizando concentraciones muy bajas para lograr la distribución presentada en la imagen, distinguiendo partículas en diferentes colores entre grises y oscuras, pensando en que podemos contar con partículas en diferentes fases, pero también se contempla que la diferencia de color puede ser debido a la posición que se tiene entre las partículas.

Utilizando esta técnica, y mediante el equipo analizador de imágenes, se calculó el tamaño promedio de partículas, resultando en 20 nm.

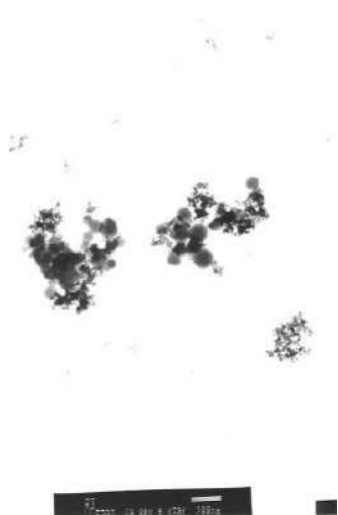


Figura 9.- Microfotografía de transmisión muestra del nanocompuesto R3

En la figura 10 se presenta la micrografía obtenida por transmisión del nanocompuesto del experimento R9. Las partículas exhiben colores muy semejantes a la micrografía anterior, grises y oscuros. Observando la imagen de las partículas que se encuentran menos aglomeradas en las orillas, todas presentan el color gris, mientras que las oscuras son normalmente las que se encuentran sobre otras partículas. Debido a esto se especula que lo anteriormente comentado puede ser el promotor del efecto de los diferentes colores.

Al igual como en la micrografía anterior con la técnica de microscopía de transmisión se utilizó un analizador de imágenes para definir el tamaño de partícula del nanocompuesto, obteniéndose un promedio de 20 nm.

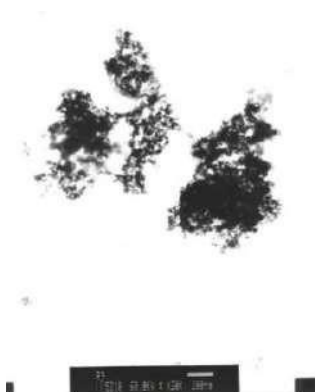


Figura 10.- Microfotografía de transmisión muestra del

CONCLUSIONES

- 1.- Se obtuvieron nanocompuestos.
- 2.- La calorimetría diferencial de barrido confirmó la

existencia de enlaces covalentes e interacciones moleculares en el nanocompuesto, debido a que la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos en relación al copolímero tuvo un aumento de 15-20° C.

3.- Mediante el análisis por calorimetría diferencial de barrido se obtuvo un incremento de 15.2° C en la temperatura de transición vítrea entre el copolímero y el nanocompuesto, diferencia por demás importante.

4.- La microestructura a través del mapeo obtenida por microscopía electrónica de barrido revela la distribución homogénea de los tres elementos base de este nanocompuesto: oxígeno, carbón y silicio.

5.- Utilizando la técnica TEM -y mediante el equipo analizador de imágenes- se calculó el tamaño promedio de

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Jianye Wen and Garth L. Wilkes 1996. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol- Gel Approach. Chem. Mater., 8(8) 1667-1681.
- 2.- L. Téllez, J. Rubio, F. Rubio, E. Morales 2003. Synthesis of inorganic-organic Hybrid materials from TEOS, TBT and PDMS. Journal of Materials Science 38 1773-1780.
- 3.- Manfred Jaumann, Eugene A. Rebrov, Valentina V. Kazakova. 2003. Hyperbranched Polyalkoxsiloxanes via AB3-Type Monomers. Macromol. Chem. Phys. 1014-1026.
- 4.- 126 US Patt Appl 20020137870 Polymerizable siloxanes.
- 5.- Schaefer, D. W.; Jian, I.; Sun, C.; McCarthy, D.; Jiang, C.Y.; Ning, Y.P.; Mark, J.E.; Spooner, S. In Ultrastructure Processing of Advanced Materials; Uhlmann, D.R; Ulrich, D.R; Ulrich, D.R; Eds; Wiley and Sons: New York, 1992.
- 6.- Schmidt, H; Kasemann, R.; Burkhart, T.; Wagner, G; Arpac, E.; Gwiter, E. In Hybrid Organic-Inorganic Composites; Mark, J.E., Ed.; ACS series 585; American Chemical Society: Washington, D.C, 1995; p.331.
- 6.- Schmidt, H.; Kasemann, R.; Burkhart, T.; Wagner, G.; Arpac, E.; Gwiter, E. In Hybrid Organic-Inorganic Composites; Mark, J.E., Ed.; ACS series 585; American Chemical Society, Washington, D.C, 1995; p.331.
- 7.- Schmidt, H; Philipp, G. 1984 J. Non-Cryst. Solids 63,1.
- 8.- Mauritz, K.A.; Jones, C.K. 1990 J. Appl. Polym. Sci. 40,1401
- 9.- 126 US Patt Appl 20020137870 Polymerizable siloxanes.
- 10.- Wen, J.; Mark, J.E. 1995 Polym. J. 27 492.
- 11.- Wilkes, G.L.; Orlor, B.; Huang, H. 1985. Polym. Prepr.

Valorización comercial de los subproductos de la nuez para la producción de antioxidantes

Medina-Morales, M. A

Belmares-Cerda, R.E

Rodríguez-Herrera, R.

Aguilar, C.N.*

*Correo electrónico: cag13761@mail.uadec.mx
Departamento de Investigación en Alimentos
Facultad de Ciencias Químicas

El árbol de la nuez pecan (*Carya illinoensis*) es de gran talla y puede alcanzar 60 m de altura; tiene la corteza marrón tñntada de rojo -irregularmente agrietada- que se desprende en escamas; posee hojas de hasta 50 cm de longitud, con 11 hasta 17 folíolos lanceolados u oblongos sentados, excepto el folíolo terminal, los cuales son más o menos falciformes, con el margen doblemente aserrado, de base redondeada o cuneada, el limbo de color verde amarillento en el haz y envés más pálido. Da flores masculinas en amentos de color verde amarillento que salen en las axilas de las hojas del año anterior. También tiene flores femeninas en espigas con pubescencia amarilla, frutos en racimos, oblongos, puntiagudos, con 4 costillas. Da nueces ovoides o elipsoidales, de agradable sabor y alto valor alimenticio. Su madera es pesada y dura, utilizada como combustible y para la fabricación de muebles y aperos.

En México, la superficie cosechada del nogal pecanero se localiza en el norte del país, y prácticamente en su totalidad en las áreas de riego (por gravedad y bombeo), y en superficies muy marginales de temporal. El valor de la producción real promedio del periodo 1980-2000 en México fue de 203.5 millones de pesos, generándose el 91.79 % en cinco estados: Chihuahua (52.16 %), Coahuila (19.23 %), Sonora (8.54 %), Nuevo León (6.22 %) y Durango (5.64 %). La superficie cosechada promedio en el mismo periodo (34,464 ha) se distribuye de manera similar entre estos estados.

De la semilla de la nuez se obtiene un aceite empleado en cosmética; la infusión de la cáscara tiene propiedades astringentes debido a la presencia de polifenoles que le dan esta característica, además de precipitar proteínas. De toda la producción de nuez, la cáscara se desecha en su totalidad sin darle uso alterno, no obstante que es un subproducto rico en antioxidantes.

Se trata de un grupo de vitaminas, minerales, colorantes naturales y otros compuestos de vegetales y enzimas que

bloquean el efecto perjudicial de los denominados radicales libres. La mayoría de los antioxidantes se encuentra en alimentos vegetales, lo que explica que sea tan beneficioso incluir frutas, legumbres, verduras y hortalizas o cereales integrales en nuestra dieta.

Estos últimos años se ha investigado científicamente el papel que juegan los antioxidantes en las patologías cardiovasculares, en numerosos tipos de cáncer, en el SIDA e incluso en otras directamente asociadas con el proceso de envejecimiento, como las cataratas o las alteraciones del sistema nervioso.

IMPORTANCIA DE LOS ANTIOXIDANTES

Para explicar el papel que juegan los antioxidantes en la fisiología del cuerpo humano, primero debemos entender que los radicales libres son moléculas inestables (perdieron un electrón) y altamente reactivas. Su misión es remover el electrón que les hace falta de aquellas moléculas que están a su alrededor para obtener su estabilidad. La molécula atacada (que ahora no tiene un electrón) se convierte entonces en un radical libre y de esta manera se inicia una reacción en cadena que dañará muchas células y puede ser indefinida si los antioxidantes no intervienen.

Los procesos normales del organismo -como el metabolismo de los alimentos, la respiración y el ejercicio- producen radicales libres. También estamos expuestos a elementos del medio ambiente que crean radicales libres como la contaminación industrial, la radiación, medicamentos, tabaco, aditivos químicos en los alimentos procesados y pesticidas, sólo para nombrar los más comunes.

La fuente de antioxidantes que son de nuestro interés y están presentes en la cáscara de nuez son los taninos; más específicamente, los taninos hidrolizables.

¿QUÉ SON LOS TANINOS?

Los taninos son compuestos polifenólicos -más o menos complejos, de origen vegetal, masa molecular relativamente elevada y sabor astringente- conocidos y empleados desde hace muchos siglos por su propiedad de curtir las pieles, convirtiéndolas en cueros impermeables resistentes al ataque de las bacterias, al calor y a la abrasión. Esto se debe a su capacidad para unirse a macromoléculas como hidratos de carbono y proteínas. Precipitan con sales de metales pesados, proteínas y alcaloides. Se trata de compuestos hidrosolubles, dando a veces disoluciones coloidales en agua, solubles también en alcohol y en acetona, e insolubles en disolventes orgánicos apolares. Dentro de los vegetales, los taninos suelen encontrarse en las vacuolas celulares, combinados con alcaloides, proteínas, etc.

Muchos autores usan la palabra tanino en forma generalizada, pero esto es erróneo debido a que no es

solamente un compuesto. Lekha y Losane reportaron que la terminología relacionada con los taninos es escasa, sobre todo en la literatura antigua, y sugirieron que el término correcto debe apegarse a la clasificación de los compuestos fenólicos en cuestión. El término tanino fue introducido a finales del siglo XVII para definir sustancias orgánicas solubles en agua, presentes en extractos de hojas, maderas, frutas y agallas de ciertos helechos, gimnospermas y angiospermas.

Los taninos son compuestos no nitrogenados, amorfos, de sabor astringente, débilmente ácidos; la mayoría de ellos es soluble en agua y se hallan presentes en el citoplasma y las vacuolas de las células como metabolitos secundarios. Pertenecen al grupo de los antioxidantes y pueden retardar o inhibir tanto la oxidación de lípidos o de otras moléculas, como la iniciación o la propagación de cadenas reactivas de oxidación. Se encuentran abundantemente en nuestra dieta y existe evidencia de que juegan un rol importante en la prevención de enfermedades degenerativas como el cáncer y enfermedades cardiovasculares, gracias a su actividad antioxidante. La actividad antioxidante de los compuestos polifenólicos se debe principalmente a sus propiedades redox, las cuales juegan un papel importante en la absorción y neutralización de radicales libres. En general existen dos categorías básicas de antioxidantes: antioxidantes naturales y sintéticos.

CLASIFICACIÓN DE LOS TANINOS

Diversas moléculas que tienen estructuras de polifenoles han sido identificadas en muchas plantas; son metabolitos secundarios y generalmente proporcionan defensa contra la radiación ultravioleta o ataques de microorganismos patógenos. Estos compuestos pueden ser clasificados en 2 diferentes categorías:

TANINOS CONDENSADOS

Los taninos condensados son polímeros del flavan 3-ol y el flavan 3-4 diol, y no poseen residuos de azúcar. Los taninos condensados incluyen los flavonoides, que a su vez se subdividen en antocianidinas, leucoantocianidinas y catequinas.

TANINOS HIDROLIZABLES (TH)

Este grupo involucra un alcohol polihídrico esterificado con ácido gálico o alguno de sus derivados. Compuestos por ésteres de glucosa u otros polioles, como puede ser el ácido gálico, digálico, m-digálico, hexahidroxidifénico o sus derivados. Los hidroxilos de estos carbohidratos están parcial o totalmente esterificados con grupos fenólicos como el ácido gálico o el ácido elágico, y por hidrólisis con

ácidos, bases o enzimas se rompe el enlace glucosídico para liberarse azúcar y otros compuestos fenólicos que lo integran (López; 1989). Actualmente, existen dos clases de ácidos fenólicos: galotaninos y elagitaninos, principalmente, presentes en las frutas rojas como la fresa,

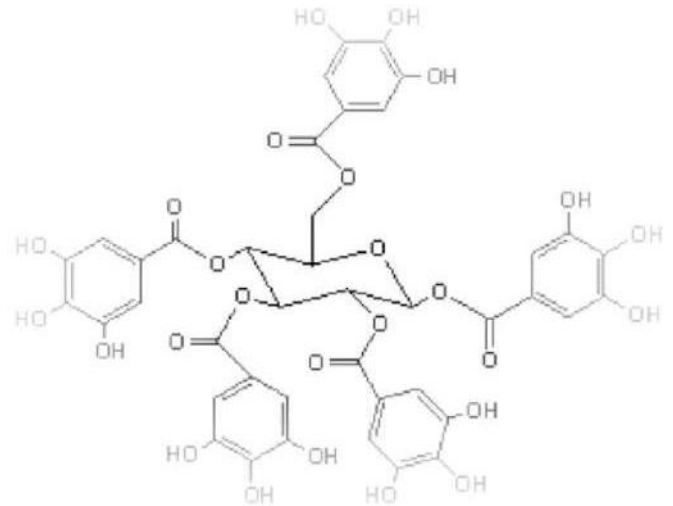


Fig. 1: Estructura de un galotanino.

Elagitaninos: Son compuestos derivados del pentagalolilglucosa por reacciones de oxidación entre las unidades de ácido gálico (Mueller-Harvey; 2001). Por hidrólisis se libera ácido elágico o sus derivados, como el ácido hexahidroxifenico, y un azúcar.

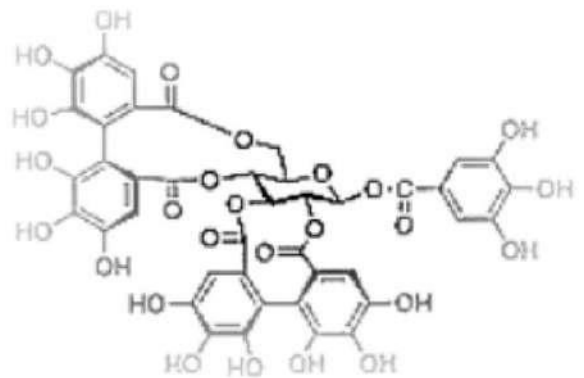


Fig. 2: Estructura de un elagitanino

Los taninos hidrolizables se pueden dividir en los siguientes subgrupos:

Galotaninos: Son compuestos que consisten en una molécula de glucosa, la cual se encuentra rodeada por unidades de ácido gálico. La fuente más famosa de galotaninos es el ácido tánico de origen vegetal, el cual tiene una molécula de D-glucosa y de 5 a 9 unidades de galoilos ligados a uno de los centros del núcleo de azúcar. Es fácilmente hidrolizable por la acción de la enzima tanasa (Sánchez; 2001).

Los productos mayoritarios de la hidrólisis de estas estructuras son los siguientes:

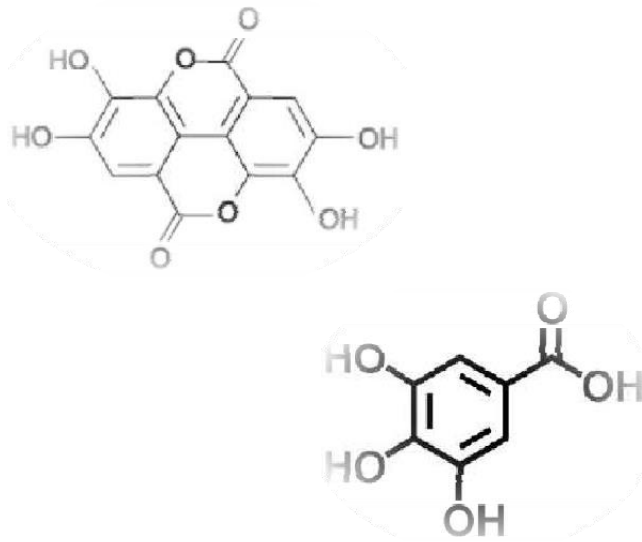


Fig. 3: Derivados de los taninos hidrolizables

La hidrólisis de los galo y elagitaninos dan como productos los siguientes compuestos de alto valor a nivel industrial:

ÁCIDO ELÁGICO:

El ácido elágico es producto de la hidrólisis de elagitaninos, los cuales se encuentran naturalmente en muchas especies de plantas de importancia económica, especialmente en frutas y nueces. Los elagitaninos son compuestos fenólicos solubles en agua, de alto peso molecular, que se encuentran en las vacuolas de las células vegetales de las plantas mencionadas. La hidrólisis de estos elagitaninos produce ácido hexahidroxidifenico, el cual espontáneamente sufre un reacomodo en su estructura, lo que genera el ácido elágico. El interés en este fitonutriente se ha incrementado en los últimos años debido a su potencial uso como componente alimenticio, ya que posee propiedades benéficas para la salud, incluyendo prevención de enfermedades. El ácido elágico, como otros ácidos fenólicos, ha mostrado actividad antioxidante y posibles efectos antimutagénicos y anticarcinogénicos. Diversos factores carcinogénicos y mutagénicos -naturales o inducidos- se encuentran en el medio ambiente, por lo que se han realizado diversos esfuerzos para mejorar los hábitos en la dieta y minimizar el riesgo de cáncer. La identificación de anticarcinogénicos y antimutagénicos presentes en la dieta

se ha convertido en un asunto de gran importancia.

ÁCIDO GÁLICO:

Como producto de la hidrólisis de los galotanninos tenemos al ácido gálico que abunda en la naturaleza, principalmente en las hojas, cortezas y frutos de las plantas; se puede encontrar polimerizado (taninos) o en forma libre. Se utiliza para la producción de fármacos como Trimetoprim sulfametoxazol; se usa para enfermedades gastrointestinales y en tintas de escritura, en fotografía, en medicina naturista y como antioxidante.

MICROORGANISMOS EN LA INDUSTRIA:

Los métodos que se utilizan actualmente son las hidrólisis, ya sean ácidas o alcalinas, pero lo que se busca es implementar "tecnologías limpias" que proporcionen productos con niveles de contaminantes casi nulos o despreciables (aflatoxinas u otros compuestos nocivos), como la utilización de microorganismos para la producción de enzimas que catalicen la liberación de estos compuestos. El proceso que se utiliza es la fermentación en medio líquido y sólido.

La fermentación en medio sólido ha emergido como una tecnología potencial para la producción de ciertos productos por vías microbianas, tales como alimentos, combustibles, químicos industriales y farmacéuticos. Su utilización en bioprocesos ofrece muchas ventajas.

El aprovechamiento de desechos agroindustriales como sustratos en fermentaciones en medio sólido provee un camino alternativo y un valor agregado, debido a que se utilizan muy poco o no se utilizan en lo absoluto. Hoy en día, con un mejor entendimiento en aspectos de ingeniería bioquímica - particularmente en modelos matemáticos y diseño de biorreactores (fermentadores)- es posible escalar los procesos de fermentación, y algunos diseños han sido desarrollados para comercialización. Se espera que con la continuidad en estas tendencias, la tecnología de fermentación en medio sólido sea bien desarrollada -a la par de la fermentación sumergida- a fin de aprovechar los desechos agroindustriales, como es la obtención de fitoquímicos para su utilización en la industria.

Mediante la fermentación se liberan los ácidos fenólicos de importancia industrial (ácido elágico y gálico), ya que existen algunos microorganismos -en este caso hongos filamentosos- que son productores de la enzima tanasa, o tanin acil hidrolasa, que produce el rompimiento en la estructura de los taninos para liberar moléculas de ácido gálico, elágico y glucosa. Se reporta que esta enzima libera en mayor proporción ácido gálico y se utiliza en la industria vinícola como clarificador, y en la producción de té

instantáneo. En el Departamento de Investigación en Alimentos se busca utilizar hongos filamentosos, productores de esta enzima, para fermentar los residuos de la nuez (cáscara) y aprovechar el 100% del

La introducción a la dieta de este tipo de compuestos tendrá una gran aceptación por parte de los consumidores, ya que mediante una buena campaña informativa se divulgarán los efectos antioxidantes, antimutagénicos y anticarcinogénicos.

Hay equipos de investigadores a nivel mundial que tratan de desarrollar u optimizar tecnologías para obtener y aislar estos compuestos que se encuentran en abundancia en la mayoría de los desechos agroindustriales. Además, con base en la biotecnología pueden obtenerse estos compuestos para fines farmacéuticos o industriales de otra índole, y por medio de ellos -o por las enzimas que produzcan- generar compuestos de alto valor agregado a través de tecnología limpia. Asimismo, se le daría uso al desecho de la industria nogalera, empleando la mayor parte del producto para beneficio de todos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguilar, C.N., Augur, C., Favela-Torres, E., Viniegra-González, G. 2001. Production of Tannase by *Aspergillus niger* Aa-20 in submerged and solid-state fermentation: influence of glucosa and tannic acid. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 26: 296-302.

Mercado-Martínez, D. 2006. Cambios en el contenido de polifenoles presentes en plantas del semidesierto mexicano, utilizando cepas de *Aspergillus niger* y su evaluación in vitro como posible alimento para el ganado. Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas. Tesis para obtención del título de Químico-Farmacobiólogo, especialidad Bromatología. 88 págs.

Oyervides-Sánchez, P.E. 2003. El ácido 3,4,5-Trihidroxibenzoico (Ácido Gálico). Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas. Monografía para obtención del título de Químico-Farmacobiólogo, especialidad Bromatología. 43 págs.

Pandey, A. 2003. Solid-State Fermentation. *Biochemical Engineering Journal*. 13: 81-84.

William, M., Yokota, T., Lean, M.E.J., Crozier, A. 2003. Analysis of ellagitannins, and conjugates of ellagic acid and quercetin in raspberry fruits by LC-MSⁿ. 64: 617-624.

Williner, M.R., Pirovani, M.E., Güemes, D.R. 2003. Ellagic acid content in strawberries of different and ripening stages. 83: 842845

www.plantasmedicinales.org/farmacognosia/feb2002/taninos.htm.

Www.solomujeres.com/nutrientes/antioxidants.html

Valorización de residuos de toronja y mandarina para la producción de pectina a través de un bio-proceso enzimático

G.C. Martínez-Avila¹

J.C. Montañez-Saenz²

M.J. Sousa-Gallagher²

C.N. Aguilar¹

J.C. Contreras-Esquivel^{1,3*}

1. Departamento de Investigación en Alimentos
Facultad de Ciencias Químicas/Universidad Autónoma de Coahuila
*jcontrer@usquim.uadec.mx

2. Department of Process and Chemical Engineering
University College Cork, Ireland.

3. Coyotefoods Biopolymer and Biotechnology Co.
Saltillo, Coahuila, México

Introducción

Una de las líneas de investigación más desarrolladas en el Departamento de Investigación en Alimentos de la Universidad Autónoma de Coahuila tiene como origen el estudio de las sustancias pécticas, motivo por el cual gran cantidad de productos y logros han sido generados como resultado de las aportaciones científicas y tecnológicas que en este tópico se han alcanzado. Las sustancias pécticas son un conjunto de polisacáridos, tal vez los más abundantes en la naturaleza después de la celulosa, ya que se encuentran en la laminilla media y en la pared celular de las plantas superiores. Son sustancias que mantienen la integridad del tejido vegetal, sirviendo como "cemento" que une a unas células con otras, de tal modo que si estas sustancias son degradadas, las células se separan.

Las pectinas son importantes en la industria alimentaria, cosmética y en la médica. En la industria alimentaria son usadas principalmente para la producción de jaleas, mermeladas y salsas; también pueden ser usadas como estabilizantes de leches fermentadas y alimentos relacionados. En la industria cosmética, las pectinas son usadas para la fabricación de emulsiones cosméticas, en tanto que la industria médica utiliza las pectinas para la producción de rellenos ortopédicos o quirúrgicos (May, 1990).

Cítricos: toronja y mandarina

Dentro del género **Citrus** se encuentran la toronja, también llamada pomelo, y la mandarina; ambos frutos son ricos en ácido ascórbico (vitamina C). México es el cuarto productor de cítricos a nivel mundial; mucha de la producción anual de cítricos es consumida en la elaboración de jugos concentrados y no concentrados. Durante el procesamiento de jugos cítricos, la cáscara permanece como desecho primario, pudiendo ser aprovechado para la producción de

otros productos de alto valor agregado y bajar así los altos costos de producción, además de ayudar también a la disminución de la contaminación generada por la industria. Dentro de los frutos que se cultivan en el mundo, los cítricos tienen un papel relevante en la dieta de los consumidores, destacando entre éstos la naranja como la más relevante, seguida de las otras frutas como la mandarina, toronja, lima y el limón (Olvera-Vega, 1996).

La toronja (**Citrus paradisi**) es un fruto cítrico, y como todos los miembros de su familia comparte muchas cualidades nutricionales y medicinales; además, es rica en vitamina C, fósforo y hierro. La FAO estimó, en el 2004, que para el 2005 la producción mundial de mandarina alcanzaría las 17.4 millones de toneladas con un crecimiento del 2.8% anual frente al 4.2% del período 1985-1995, con incremento de la producción en España, China, México, Egipto y Marruecos. Hoy en día, el cultivo de toronja se lleva a cabo en numerosos países tropicales y subtropicales y su producción normal supera las 3.8 millones de toneladas, siendo Estados Unidos el país líder en la producción de esta fruta con una producción de 2.3 millones de toneladas, donde el 45% se destina al consumo en fresco; le siguen en importancia países como Argentina, Cuba, Chipre, Israel, México y China, entre otros (www.alimentacion-sana.com, 2005).

La mandarina (**Citrus nobilis**) al igual que el resto de los cítricos, proviene de las zonas tropicales de Asia. Su nombre alude al color de los trajes que utilizaban los mandarines, los altos gobernantes de la antigua China; por lo tanto, se puede afirmar que es una fruta originaria de China e Indonesia. A ésta se le considera un fruto hespéride, cuya particularidad es que su pulpa está formada por numerosas vesículas llenas de jugo. A la mandarina se le considera como el cítrico más afín con la naranja, pero tiene un tamaño un poco más pequeño, un sabor y olor más aromático y además, su piel o cáscara es más fácil de desprender (www.infoagro.com,

2005).

Pomaza

El término pomaza es utilizado en la industria de la pectina para aquellos residuos agroindustriales como el bagazo de manzana, las cáscaras de cítricos, la pulpa de la remolacha azucarera y los receptáculos de girasol, los cuales han sido tratados térmicamente para inactivar enzimas; han sido lavados para disminuir la concentración de azúcares y ácidos solubles, y cuidadosamente secados (El-Nawawi y Heikal, 1996). Actualmente, las materias primas para la extracción comercial de pectinas incluyen todos los productos sólidos generados por la industria de los jugos, especialmente de frutas cítricas (por la piel del limón, mandarina, naranja y toronja). Otras fuentes de pectina son el bagazo de papa y los girasoles. La extracción de pectina de fuentes alternativas a las usadas actualmente -como los residuos agroindustriales- tales como el bagazo de manzana, no sólo ayuda a la reducción de costos de producción de diversos productos nutricionales, sino que también permite la utilización de residuos agroindustriales que generan una considerable contaminación ambiental. En México, la pectina comercial es obtenida de pomaza de lima y limón; sin embargo, los materiales crudos como café, maracuyá, nopal y tuna están siendo considerados como una nueva alternativa para la extracción de polisacáridos pécticos. La corteza seca de cítricos suele prepararse en la misma industria cítrica y puede almacenarse sin dificultad para después comercializarla tanto para la extracción de pectina como para la elaboración de productos alimentarios en los que la pectina es uno de los componentes (Rodríguez-Jasso, 2003).

Pectina

La estructura básica de las sustancias pécticas es una cadena principal formada por dos regiones: región lisa (homogalacturonano) integrada por unidades lineales de ácido D-galacturónico unidos por enlaces 1-4 y la región ramificada (ramnogalacturonano) que está interrumpida por unidades de L-ramnosa. Las cadenas laterales están formadas por restos de azúcares neutros que se encuentran unidos covalentemente al carbono de las unidades de ramnosa dentro de la región del ramnogalacturonano. Un detalle importante de los galacturonanos es la esterificación de los residuos de ácido galacturónico con metanol. El grado de metoxilación es definido como el número de moles de metanol por mil moles de ácido galacturónico (Constenla et al., 2002).

La composición exacta de la pectina es difícil de definir en un momento dado porque cambia de una fuente a otra.

Las pectinas son capaces de retener mucha agua y participan en su transferencia en las plantas. Desde el punto de vista de la tecnología alimentaria, la propiedad más importante de las pectinas es su capacidad de formar geles,

característica que depende esencialmente de dos factores: longitud de la molécula péctica y su grado de metilación. Estas características se derivan de la fuente vegetal de la pectina. Los factores que se deben tomar en cuenta son: la región del cultivo, grado de madurez y la parte de la fruta que se procese (Liu et al., 2003). El contenido y la calidad de la pectina presente en el fruto influye gran parte en la calidad de la pectina extraída. En la industria cosmética, las pectinas son usadas para la fabricación de emulsiones cosméticas y finalmente la industria médica utiliza las pectinas para la producción de rellenos ortopédicos o quirúrgicos.

Según su capacidad gelificante, las pectinas comerciales se dividen en pectinas de alto metoxilo (PAM), pectinas de bajo metoxilo (PBM) y pectinas de bajo metoxilo aminadas (PBMA) (Renovato-Núñez, 2005).

Las PAM generalmente contienen del 55 al 80% de sus grupos carboxilos esterificados con metanol (fig. 1). Requieren grandes cantidades de azúcar (60-65%) y bajo pH (2 a 3.5) para que puedan formar geles. Este tipo de pectinas son empleadas para la fabricación de jaleas,

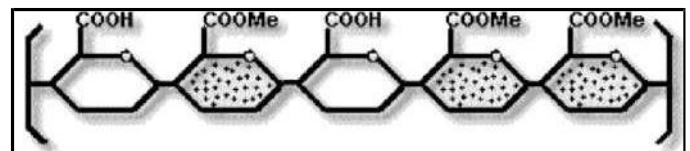


Fig. 1 Pectina de alto metoxilo con un grado de metoxilación mayor al 50%

Las PBM son pectinas que poseen del 18 al 45% de unidades de ácido poligalacturónico metil esterificados (fig. 2) Estas pectinas pueden formar geles con o sin azúcar en presencia de cationes divalentes como calcio, por lo que se recomienda su uso en la elaboración de productos con bajo contenido de azúcar.

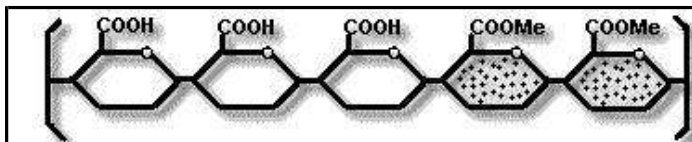


Fig. 2 Pectina de bajo metoxilo con un grado de metoxilación menor al 50%

Las PBMA son pectinas de bajo metoxilo que han sido desmetoxiladas con amoníaco en lugar de ácido (fig. 3). Durante la desmetoxilación, parte de los grupos ésteres son reemplazados por los grupos amida, los cuales modifican las propiedades gelificantes en comparación con las pectinas que son desmetoxiladas con ácido; requieren iones calcio, en cantidades menores que las PBM para gelificar (Delgado, 2002).

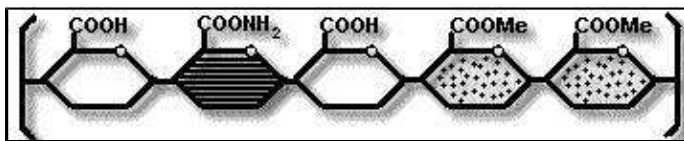


Fig. 3 Pectina de bajo metoxilo aminada con un grado de metoxilación menor al 45% y un grado de amidación menor al 25%

Extracción de pectina por métodos enzimáticos

Existen diversas alternativas para la extracción de polisacáridos pécticos con fines industriales, tales como la extracción biológica o enzimática, física o química. La extracción enzimática se ha utilizado como herramienta analítica en estudios fitoquímicos para determinar la estructura química fina de las sustancias pécticas, pero también se puede utilizar para la extracción de la pectina. Para la extracción de estos polisacáridos con fines comerciales se utilizan enzimas de origen microbiano, ya

sea enzimas purificadas o con extractos crudos provenientes de levaduras, bacterias o de hongos filamentosos. Cuando se utilizan enzimas de origen fúngico es necesario llevar a cabo su purificación para evitar la presencia de enzimas contaminantes (principalmente otras depolimerasas) que pueden degradar significativamente al polímero.

Fermentación en medio sólido (FMS) y pectinasas

Aunque la mayoría de las enzimas producidas provienen de procesos de fermentación en cultivo sumergido, la fermentación sólida es la forma más común en producción de enzimas fúngicas extracelulares en Japón (Yoshikawa, et al, 1995). Tiene la ventaja de resultar en una alta productividad por unidad de volumen de fermentación. Con esta técnica también se logra una disminución en los consumos energéticos, así como la disminución por contaminación con aguas residuales (López-Munguía, 1993). En este tipo de fermentación los niveles de humedad son bajos, al igual que el volumen del medio por unidad de peso de sustrato; además, la actividad enzimática es muy alta (Treviño-González, 2002).

Las enzimas con actividad pectolítica más utilizadas dentro de la industria de la pectina son las poligalacturonasas, las cuales son enzimas depolimerasas hidrolíticas que están implicadas en la degradación de sustancias pécticas. Estas tienen un amplio rango de aplicación en el procesamiento de alimentos (Nicemol, J. y Parukuttyamma, P. 2006). En condiciones de cultivo sumergido y fermentación en medio sólido las bacterias, levaduras y hongos producen estas enzimas. Las bacterias producen muchas poligalacturonasas alcalinas-termoestables, mientras que los hongos son mejores productores de poligalacturonasas ácidas, la fermentación en medio sólido es más usada para la producción de pectinasas (Favela-Torres et al, 2006).

Las poligalacturonasas actúan básicamente sobre el homogalacturonano hidrolizando las uniones glicosídicas entre residuos no esterificados (Contreras-Esquivel, et al, 1997) y pueden ser divididas en tres grupos, de acuerdo a su acción sobre el sustrato de ácido poligalacturónico, en a) endo-poligalacturonasas que atacan al sustrato de forma aleatoria generando oligómeros, tri y digalacturonatos, b) exo-poligalacturonasas tipo I que liberan ácido galacturónico del extremo no reductor y c) exo-poligalacturonasas tipo II que liberan digalacturonato del extremo no reductor (Parenicová, 2000).

Dentro de los hongos, el género **Aspergillus** es un productor importante de enzimas, y dentro de este género destaca **Aspergillus kawachii**, que es usado ampliamente por la industria alimentaria japonesa para la producción de una bebida alcohólica llamada shochu (Contreras-Esquivel, et al, 2004). No hay reportes en literatura sobre la

producción de poligalacturonasas de *A. kawachii* cultivado en FMS.

Comentarios finales

Es por lo anterior que el Departamento de Investigación de Alimentos realiza esfuerzos para extraer pectina de la pomaza de los cítricos, empleando a la enzima poligalacturonasa de *A. kawachii*, previamente producida y parcialmente purificada. El objetivo de uno de los estudios es precisamente producir y purificar parcialmente poligalacturonasa de *Aspergillus kawachii* y extraer enzimáticamente la pectina de la pomaza de toronja y mandarina. Para la producción se emplea el sistema de fermentación en medio sólido en donde se da una revalorización también de la espuma de poliuretano considerada como desecho de la industria química. Adicionalmente, la proteína poligalacturonasa se purifica parcialmente a través de metodologías cromatográficas desarrolladas en el laboratorio de polisacáridos del Departamento de Investigación en Alimentos.

El proyecto se realiza en el marco del programa del fondo mixto CONACYT-Estado de Hidalgo; asimismo, forma parte de la red de cooperación internacional VALNATURA que la UA de C mantiene con ocho instituciones de Europa, Sudamérica y el Caribe, y que ha sido descrita en el número 3 de la revista *Cienciaviva* (Aguilar et al., 2005). Con ello se pretende el fortalecimiento de la formación de recursos humanos de alto nivel y el fortalecimiento de los cuerpos

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Contreras-Esquivel, J. C., Hours, R. A., Aguilar, C. N., Reyes-Vega, M. L., Romero, J. 1997. Extracción de pectina con enzimas de origen microbiano. Archivos Latinoamericanos de Nutrición. Pág. 47 y 208.
- Contreras-Esquivel, J. C. Voget, C. E. 2004. Purification and partial characterization an acidic polygalacturonase from *Aspergillus kawachii*. Journal of Biotechnology. Vol. 110. Pág. 21-28.
- Constenla, D., Ponce, G., Lozano, J. E. 2002. Effect of pomace drying on apple pectin. Lebensm.-Wiss. U.- Technol. Pág. 216-221.
- Delgado, F. 2002. Obtención *in situ* de pectina cruda de bajo metoxilo de bagazo de manzana por pectinesterasa fúngica. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Chihuahua.
- El-Nawawi, S. A., Heikal, Y. A. 1996. Production of pectin and recovery of leach liquids from orange peel. Journal of Food Engineering. Pág. 341-347.
- Favela-Torres, E., Volke-Sepúlveda, T., Viniegra-González, V. 2006. Production of Hydrolytic Depolymerising Pectinases. Food Technology and Biotechnology. Vol. 44:2. Pág. 221-227.
- Liu, L. S., Kramer, W. H., Fishman, M. L., Hicks, K. B. 2003. Recent Developments in Carbohydrate Reseach. Publisher Seymour. Pág. 181-194.
- López-Munguía Canales, A. 1993. Producción de Enzimas Microbianas. Biotecnología Alimentaria. Ed. Limusa. Pág. 577-616.
- May, C. D. 1990. Industrial Pectins: sources, production and Applications. Carbohydrate Polymers. Pág. 79-99.
- Nicemol, J., Parukuttamma, P. 2006. Influence of Mode of Fermentation on Production Polygalacturonase by Novel Strain of *Streptomyces lydicus*. Food Technology and Biotechnology. Vol. 44:2. Pág. 263-267.
- Olvera-Vega, A. 1996. Producción mundial de limón. Revista Claridades Agropecuarias. Pág. 18-36.
- Parenicová, L. 2000. Pectinases of *Aspergillus niger*: a molecular and biochemical characterisation. PhD Thesis. Wageningen Agricultural University. The Netherlands.
- Renovato-Núñez, J. 2005. Caracterización fisico-química de pomazas cítricas y su relevancia en la industria de la pectina. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Coahuila.
- Rodríguez-Jasso, R. M. 2003. Desarrollo de una metodología alternativa para la obtención de pectina de limón. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila.
- Treviño-González, L. C., 2002. Obtención de ácido gálico y producción de tanasa fúngica en un proceso simultáneo de FMS sobre un soporte inerte. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila.
- Turakhodhaev, M. T., Khodzhaev, M. A. 1993. Plant pectin substances. Methodos of isolation pectin substances. Chemistry of Natural Compounds. Pág. 558-565.
- Yoshikawa, M., Hayashi, M., Sakamoto, T., Hours, R. A., Katsuragi, T., Sakai, T. 1995. Protopectinase production by *Aspergillus awamori* in sumerged and solid-state fermentation. Applied Biological Science. Vol. 1. Pág. 71-82.
- <http://www.alimentacion-sana.com.ar/informaciones/novedades/pomelo.htm>. 2005.
- <http://www.infoagro.com/citricos/mandarina.htm>. 2005.

Desarrollo de películas comestibles a partir de ceras naturales con activos antioxidantes obtenidos de la biodegradación fúngica de taninos

Una película comestible es una capa delgada y continua hecha de materiales que pueden ser ingeridos y provee una barrera a la humedad, al oxígeno y solutos. Esta puede cubrir por completo el alimento o colocarse en los componentes del producto. Debe garantizar la estabilidad del alimento y prolongar su vida útil. De acuerdo a las condiciones de almacenamiento de frutas y vegetales deben ser considerados algunos factores -ya sean mecánicos o químicos- involucrados en el diseño de películas para evitar el daño por microorganismos (Miranda, 2003).

Los también denominados “films comestibles” se definen como una cubierta de material que se aplica sobre un alimento y mejora su apariencia, siendo una barrera efectiva contra la transmisión de gases, vapores y solutos; asimismo, soluciona problemas de migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y difusión del aceite. También puede prevenir el encogimiento del producto por cocción y contribuir a su textura y apariencia final. En algunos casos puede ser utilizado como transportador de antioxidantes, antimicrobianos, saborizantes, etc.

Películas comestibles: son recubrimientos con permeabilidad selectiva a los gases, lo que permite reducir la degradación de algunas frutas y hortalizas. Las mejores son de naturaleza proteica y las constituidas por polisacáridos. Generalmente se utilizan en forma de ceras para evitar la deshidratación de frutas y hortalizas y mejorar la apariencia comercial. También se pueden utilizar películas mixtas a base de derivados de celulosa, gomas, gluten, almidón, combinados con sustancias lipídicas que ofrecen una importante barrera a la humedad (Cuq et al, 1995; Fernández, 2000).

Películas antimicrobianas comestibles: pueden aplicarse para controlar y modificar las condiciones superficiales,

S. Saucedo-Pompa¹

J.M. Ventura-Sobrevilla¹

D. Jasso de Rodríguez²

C.N. Aguilar^{1*}

*Correo electrónico: cag13761@mail.uadec.mx

Facultad de Ciencias Químicas-UAdeC¹

Departamento de Investigación en Alimentos

reduciendo algunas reacciones deteriorantes. El mantenimiento de la estabilidad microbiana puede obtenerse usando recubrimientos comestibles con acción antimicrobiana y combinarlos con refrigeración y atmósfera controlada. Para las frutas se suelen utilizar ceras con adición de ácido sórbico y sorbatos como antifúngicos (Cuq et al, 1995; Fernández, 2000).

Los recubrimientos comestibles son capas delgadas de un material biopolímero que se aplican sobre la superficie de un alimento -en adición o reemplazo de la corteza natural- y que se comportan principalmente como barreras que reducen la difusión de gases (O₂, CO₂, vapor de agua), permitiendo extender la vida útil del alimento. La aplicación de recubrimientos comestibles en alimentos ha sido extensamente revisada (Kester, 1986).

Los recubrimientos comestibles pueden ayudar a disminuir la pérdida de humedad y/o reducir la absorción de oxígeno, inhibiendo el proceso de maduración, prolongando la vida útil y la calidad de una verdura o fruta (Vernon, 1999). Muchos de los recubrimientos comestibles poseen aditivos, los cuales pueden ser plastificantes, tales como alcoholes polihídricos, ceras, aceites, ácidos grasos; surfactantes, como grasas, aceites, emulsificantes y polietilenglicol; conservadores químicos como ácido benzoico, benzoato de sodio, ácido sórbico, sorbato de potasio y ácido propiónico.

El desarrollo de recubrimientos comestibles se ha orientado sobre aquellos que contienen principalmente celulosa, lípidos y proteínas, adicionadas de agentes plastificantes como el glicerol, sorbitol, polietilenglicol y propilenglicol (Park, 1995). Los plastificantes se emplean para cambiar las propiedades físicas del recubrimiento (elasticidad, flexibilidad, permeabilidad, humectabilidad) (Park 1993). Los recubrimientos basados en celulosa son barreras muy eficientes a la permeabilidad de oxígeno, y su propiedad de barrera al vapor de agua puede mejorarse por la adición de lípidos (Koelsch 1994). La eficiencia de una película o cobertura comestible depende en gran medida de la naturaleza de los componentes, de su composición y estructura; por lo tanto, la elección de las sustancias formadoras de la película y/o aditivos activos está totalmente relacionada con la función para la cual se desea utilizar, de la naturaleza del alimento y del método de aplicación (Debeaufort et al, 1998).

La solución formadora de película se aplica sobre un alimento para formar lo que se denomina "cobertura comestible". Si la solución formadora de película es vertida como una delgada capa en una placa o superficie plana, se habla entonces de "películas comestibles", las cuales pueden ser despegadas para investigar sus propiedades físicas y mecánicas como ente separado del material a recubrir. (Diab et al, 2001).

Las propiedades mecánicas de las películas alimenticias tienen un impacto en la flexibilidad y estabilidad a cambios de temperatura, físicos y ambientales. La fuerza y el porcentaje de elongación al quiebre son las dos propiedades mecánicas más comúnmente medidas o determinadas. La fuerza tensil expresa el estrés al máximo desarrollado en una película al someterse a una prueba de tensión, mientras que el valor de elongación representa la habilidad de estirarse.

La permeabilidad de las películas abarca la transmisión de vapor de agua, gas y porción de agua y vapor de agua. La permeabilidad al vapor de agua es dependiente de la polaridad relativa del polímero, mientras la permeación de gas tiende a ser proporcional a la fracción de volumen de la fase amorfa de la estructura de la película. El plastificante es un factor muy importante en la formulación, ya que afecta las propiedades mecánicas y la permeabilidad de las películas debido a que altera la estructura de las películas, la movilidad de la cadena y los coeficientes de difusión de gas o de agua.

Se ha desarrollado un tipo de formulaciones de cubiertas comestibles que resaltan ciertas características de algunos frutos. Este tipo de materiales puede reducir la pérdida de peso, retardar el proceso de maduración y dar brillo a los

frutos, mejorando de esa forma su apariencia. En diferente proporción, todas estas cubiertas protectoras promueven un intercambio selectivo de gases entre la atmósfera de almacenamiento y los frutos (Kester y Fenema, 1986).

El agregado de aditivos y plastificantes a materiales plásticos generalmente aumenta la permeabilidad de los mismos (Pascat, 1986). Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímero e incrementan el volumen libre; en consecuencia, existe más espacio para que las moléculas de agua migren. Además, los plastificantes hidrofílicos -como el glicerol- son compatibles con el material polimérico que forma la película y aumentan la capacidad de sorción de moléculas polares, tales como el agua.

En los **films** poliméricos ideales, la permeabilidad a gases o vapor de agua es independiente del espesor del **film** (Crank, 1975). La mayoría de los **films** comestibles son de naturaleza hidrofílica y se ha encontrado una relación de pendiente positiva entre la permeabilidad al vapor de agua y el espesor de las películas (Gennadios et al, 1994 b; Park and Chinnan, 1995). McHugh et al, (1993) consideran que a medida que el espesor del **film** aumenta, se incrementa la resistencia a la transferencia de masa a través de ella; en consecuencia, la presión parcial de vapor de agua de equilibrio en la superficie inferior de la película se incrementa. Otros autores atribuyen el efecto del espesor a cambios en la estructura del **film** ocasionados por el hinchamiento que provoca el agua en el polímero (Park et al, 1993).

El efecto del espesor de las películas sobre la permeabilidad es una relación lineal de pendiente positiva, (Bertuzzi, 2002), resultado que concuerda con la bibliografía (McHugh et al, 1993; Park et al, 1993; Gennadios et al, 1994b; Park and Chinnan, 1995). La permeabilidad al vapor de agua aumenta a medida que incrementa el contenido de plastificante; sin embargo, en contenidos de glicerol hasta del 30% ese aumento es relativamente suave, observándose posteriormente un aumento más pronunciado. La incorporación de plastificante modifica la organización molecular, haciendo la estructura menos densa y como consecuencia más permeable. El incremento de la permeabilidad con el contenido de plastificante puede estar relacionado con la hidrofiliidad de la molécula de plastificante (Bertuzzi, 2002).

En general, en la permeación de vapor de agua a través de polímeros, el incremento en la temperatura causa una suave disminución en el coeficiente de solubilidad que representa la concentración del permeante en el film en equilibrio con

la presión externa, y un incremento en la movilidad de las moléculas de la película, debido al aumento de movilidad de los segmentos del polímero y al incremento en el nivel energético de las moléculas de permeante. Como resultado P aumenta con el incremento de la temperatura (Bertuzzi, 2002).

Por lo general, cuando la actividad de agua (Aw) de un alimento decrece, el rango de crecimiento y proliferación de microorganismos decrece. Cualquier modelo del efecto de las condiciones del medio ambiente sobre la vida útil o presencia de patógenos depende mucho de la composición del alimento y de la permeabilidad del envase a la humedad.

Al gas etileno se lo conoce como "hormona de maduración" porque regula muchos de los aspectos del desarrollo, crecimiento y senescencia de los frutos y puede ocasionar deterioro, como ablandamiento acelerado que induce desórdenes fisiológicos con un efecto directo sobre la calidad.



Las sustancias antimicrobianas se utilizan para inhibir el crecimiento de levaduras, mohos y bacterias durante el almacenamiento y distribución. Los más comunes incluyen: Ac. Benzoico, Benzoato de sodio, Ac. Sórbico, Sorbato de potasio y Ac. Propiónico. La efectividad de estos aditivos depende de la habilidad de los mismos para difundir en el alimento.

Una película antimicrobiana perfecta deberá tener varias propiedades:

- Actuar fuertemente frente al microorganismo de interés

- Ser estable en un rango alrededor de 200° C y estar a temperaturas por arriba de ésta durante la etapa de formación del envase
- Bajo las mejores condiciones no deberá migrar al alimento ni convertirse en aditivo alimentario con todos los sistemas de seguridad sanitaria requeridos para dichas sustancias
- Conferirle propiedades mecánicas, químicas y ópticas aceptables a la película
- Se requiere que sea relativamente barata si se desea aplicar en alimentos

Las industrias alimentarias intentan evitar la oxidación de los alimentos mediante diferentes técnicas, como el envasado al vacío o en recipientes opacos, pero también utilizando antioxidantes. La mayoría de los productos grasos tienen sus propios antioxidantes naturales, aunque muchas veces estos se pierden durante el procesado (refinado de los aceites, por ejemplo), pérdida que debe ser compensada.

Para impartir propiedades mecánicas, nutricionales y organolépticas a las películas, se utilizan diversos aditivos, como agentes antimicrobianos, ácidos orgánicos, antioxidantes, colorantes, saborizantes y otros componentes nutritivos. Estos pueden ser:

Plasticizantes	Surfactantes y condensantes	Conservadores químicos
Alcoholes polifénolicos	Grasas	Ácido benzoico
Ureas	Acetatos	Benzoato de Sodio
Acetatos	Emulsificantes	Ácido sórbico
Ácidos grasos	Poliésteres	Sorbato de potasio
		Ácido propiónico

Las materias primas de las películas comestibles generalmente están compuestas por:

- Polisacáridos: almidón, pectina, quitosano, celulosa y derivados
- Proteínas: colágeno, gelatina, zeína, gluten de trigo, aislados de proteína de soya, proteínas de la leche
- Lípidos: acetoglicéridos, ceras, surfactantes
- Poliésteres microbiales: ácido poliláctico, pululano, levano, elsinano

Estas materias primas se emplean ya sea como componentes únicos o combinados para desarrollar películas compuestas con las que se pretende crear una atmósfera modificada en el interior del fruto a fin de retardar el proceso de maduración y senescencia de una forma similar a la de una atmósfera controlada, que es mucho más costosa. (Bosquez-Molina).

La creciente demanda por parte de los consumidores de alimentos más sanos y ecológicos ha llevado a los investigadores a desarrollar nuevos sistemas de envasado que prolonguen la vida útil de los productos y que, al mismo tiempo, sean reciclables. Actualmente, la protección se realiza con una mezcla de compuestos químicos sintéticos que no son totalmente biodegradables. Ciertos componentes se adicionan -en menores cantidades- a las formulaciones de los recubrimientos para modificar las propiedades mecánicas; a estos compuestos se les clasifica como plastificantes y/o emulsificantes (Baldwin y col, 1997).

Los compuestos lipofílicos se usan frecuentemente para ambos propósitos, e incluso pueden emplearse como el principal ingrediente formador de la película. Los plastificantes incrementan la flexibilidad de la cubierta, mejorando la dureza al disminuir la formación de escamas y grietas. A nivel molecular, estos compuestos debilitan las fuerzas intermoleculares entre las cadenas adyacentes del polímero. Los plastificantes lipídicos más comúnmente empleados incluyen aceites, lecitina, ceras, ácidos grasos y derivados (Kester y Fennema, 1989; Greener y Fennema, 1994).

Las ceras comestibles son significativamente más resistentes al transporte de humedad que la mayoría de películas de otros lípidos o no lípidos. Las ceras son más efectivas en el bloqueo de la migración de humedad, siendo la candelilla una de las más resistentes. La aplicación de una capa de lípidos como suplemento en la superficie de frutas reemplaza las ceras naturales de la cutícula, las cuales pueden haber sido removidas parcialmente durante el lavado. Las ceras que se aplican a productos percederos

En las plantas existen compuestos químicos que sirven como sistemas de protección al prevenirlas de enfermedades, de ataques de insectos y microorganismos; de condiciones medioambientales e incluso imparten sabores desagradables en su consumo por pájaros y rumiantes. Este grupo de compuestos químicos se conocen como taninos; un complejo grupo de moléculas que se caracterizan por la alta presencia de polifenoles asociados a glucósidos. Uno de los grupos principales de taninos son los elagitaninos, que congrega a polímeros y oligómeros del ácido elágico. Estos compuestos han sido estudiados principalmente por sus efectos positivos sobre la salud; por sus propiedades fisiológicas como antitumores, antiperoxidación, antiviral, antioxidantes, efectos antimutagénicos. Otra característica es formar complejo con metales (Robledo, 2005).

Los antioxidantes evitan que los alimentos se oxiden. La oxidación de las grasas es la forma de deterioro de los alimentos más importante, después de las alteraciones producidas por microorganismos. La reacción de oxidación se realiza en cadena; es decir, que una vez iniciada continúa acelerándose hasta la oxidación total de las sustancias sensibles. Con la oxidación aparecen olores y sabores a rancio; se altera el color y la textura, y desciende el valor nutritivo al perderse algunas vitaminas y ácidos grasos poliinsaturados. Además, los productos formados en la oxidación pueden llegar a ser nocivos para la salud.

Un empaque activo es aquel al que se incorporan ciertos aditivos con la finalidad de mantener la calidad sensorial y nutricional y extender la vida de anaquel de los alimentos, asegurando -al mismo tiempo- su inocuidad. Los empaques activos realizan una función adicional a las funciones básicas, (contener y proteger, comercialización, producto y promoción) que es interactuar con el alimento. En los empaques activos antimicrobianos se incorporan agentes al recubrimiento que limitan o previenen el crecimiento microbiano.

frescos para retardar la desecación son: cera de abejas, cera carnauba, cera candelilla y cera de salvado de arroz.

Cualquiera que sea el propósito del aditivo, es importante considerar que siempre existe la posibilidad de que puede alterar adversamente las propiedades de resistencia al vapor de agua, gases o transporte de solutos. La influencia de un aditivo dado dependerá de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y grado de interacción con el polímero (Kester, 1986). Un factor muy importante es la estabilidad de la emulsión, lo cual involucra la eficacia de los agentes emulsificantes y estabilizadores, además del grado de emulsificación alcanzado al momento de formar la dispersión. Si se obtiene una adecuada homogeneización del sistema es posible garantizar la uniformidad en el tamaño y distribución de las partículas de la fase dispersa, lo que repercutirá en la funcionalidad de barrera contra la transferencia de masa de la película formada. (Bosquez-Molina).

Son varias las propiedades funcionales de una película o recubrimiento comestible que se relacionan con su resistencia al transporte de gases, vapor o solutos; por ello, resulta conveniente tener presente en qué consiste el fenómeno y los términos adecuados que lo describen. Así, la permeabilidad se define como la resistencia al flujo de un penetrante o permeante a través de un recubrimiento (película) impulsado por un gradiente de presión o concentración (Kester y Fennema, 1986). De acuerdo con la información reportada, los recubrimientos y películas comestibles con propiedades funcionales de mayor potencial son de formulaciones multicomponentes (Kester, 1986; Gennadios, 1990; Baldwin, 1994; Baldwin, 1997).

Según Bosquez-Molina y col, (2003) en una investigación en la cual elaboraron recubrimientos comestibles a base de goma de mezquite como agente estructural y cera de candelilla sola o combinada con cera de abeja, aceite mineral o ácido oleico, en una relación 2:1, como fase lipídica, los resultados obtenidos indicaron que la naturaleza de los materiales hidrofóbicos seleccionados influyen en el tamaño de los glóbulos y su distribución en la emulsión, en la microestructura y propiedades de barrera de los recubrimientos obtenidos. La mezcla de cera de candelilla con el aceite mineral (formulación MCOM) mejoró significativamente la permeabilidad al vapor de agua ($p < 0.05$) de la formulación de cera de candelilla-goma de mezquite (59.31 g.mm.kPa-1.d-1.m-2 vs. 133.11g.mm.kPa-1.d-1.m-2). También encontraron una relación estrecha entre las propiedades de barrera al vapor de agua y la microestructura de los recubrimientos, ya que los recubrimientos con morfología superficial más uniforme y menos defectos (fracturas, poros) exhibieron valores bajos

de permeabilidad al vapor de agua. Con respecto a su potencial de aplicación, se encontró que los limones Persa exhibieron un 20% menos pérdida fisiológica de peso con relación a los frutos sin recubrimiento; además, retuvieron su color verde y no presentaron alteración en los parámetros fisicoquímicos de calidad evaluados durante 25 días de almacenamiento.

Los retos técnicos involucrados en producir alimentos y conservarlos con calidad estable indican que se incrementará el uso de este tipo de recubrimientos y películas. Sin embargo, a pesar de que la información técnica disponible para su elaboración es amplia, no son universales para todos los productos; por ello, el desarrollo de recubrimientos y películas específicas para cada alimento implica un reto.

En el caso particular de frutas y hortalizas para consumo en fresco, los recubrimientos comestibles proporcionan una cubierta protectora adicional, cuyo impacto tecnológico es equivalente al de una atmósfera modificada; por lo tanto, representan una alternativa a este tipo de almacenamiento (Park, 1999). Es por esta razón que se desarrollarán dos tipos de películas comestibles para cubrir las necesidades en cada uno de los frutos.

En México se dispone de diversos extractos naturales, los cuales representan nuevos materiales para el desarrollo de cubiertas y películas comestibles. Un ejemplo muy destacado es la cera de **Euphorbia antisiphilitica**, la cual cuenta con las propiedades necesarias para actuar efectivamente en la formulación de este tipo de productos.

La cera de candelilla (**Euphorbia antisiphilitica**) ha sido reconocida por la organización de alimentos y drogas en Estados Unidos, (Food And Drug Administration (FDA) 2004) como sustancia natural, sin riesgos, para utilizarse en la industria alimentaria. Asimismo, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO 2006), reporta la importancia de la cera de candelilla.

Las plantas con mayor cantidad de cera son aquellas que crecen en las partes más calientes y secas de la región candelillera. Su crecimiento está asociado a la flora común del lugar como lechugilla, sotol, nopal y biznaga, entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Armando Robledo, Carlos Alberto Gracia, Yolanda Garza, Antonio Aguilera Carbo, Juan Carlos Contreras, Raúl Rodríguez, Cristóbal Noé Aguilar. 2005. Elagitaninos y Ácido Eláxico, potentes Anticarcinogénicos, CIENCIACIERTA 2 23-25.
- Baldwin EA, Nisperos-Carriedo M. 1994. Edible coatings and films improve food quality. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. 379.
- Baldwin EA, Nisperos MO, Hagenmaier RD, Baker RA, 1997. Use of lipids in coatings for food products. Food Technol. 51:56-62, 64.
- Bertuzzi, M. A.; Armada, M.; Gottifredi, J. C.; Aparicio, A. R.; Jiménez. 2002. Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos, Congreso regional de ciencia y tecnología, Buenos Aires, Argentina.
- Bosquez-Molina y E. J. Vernon-Carter. 1995. Efecto de plastificantes y calcio en la permeabilidad al vapor de agua de películas a base de goma de mezquite y cera de candelilla, revista mexicana de ingeniería química vol. 4 157-162.
- Bosquez-Molina, I. Guerrero-Legarreta, E.J. Vernon-Carter. 2003. Moisture barrier properties and morphology of mesquite gumcandelilla wax based edible emulsion coatings. Food Research International 36 885893
- Crank, J. 1975. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, England.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S. 1995. Edible films and coatings as active layers. En Rooney, M.L. (Ed.): Active Food Packaging. London: Blackie Academic & Professional, 111-135.
- Debeaufort, JA Quezada-Gallo, A Voilley, 1998. - Edible films and coatings: tomorrow's packagings: A review critical reviews in Food science and nutrition, Taylor & Francis.
- Dz R, Vernon EJ, Pez LJ y Garc HS. 1999. Uso de recubrimientos biopolimicos como coadyuvantes en el tratamiento fitosanitario de mango (**Mangifera indica**. Variedad Manila). Revista Dintel. (Mico). Nero 7, A 5. pp: 42-48.
- Fernández, M. 2000. Revisión: Envasado activo de los alimentos. Food Science and Technology International, 6 (2): 97-108.
- Gennadios, A., Weller, C.L., y Gooding, C.H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. J. Food Eng. 21: 395-409.
- Kester, J. and O. Fenema. 1986. Edible films and coatings: A review. Food Technol. 40:47-59.
- Koelsch C 1994. Edible water vapor barriers: properties and promise. Trends in Food Science & Technology. 5:76-81.
- McHugh T. H, Avena-Bustillos R., Krochta J. M. 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. J Food Sci 58(4):899-903.
- Miranda 2003. Comportamiento de películas de Quitosán compuesto en un modelo de almacenamiento de aguacate. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 47, Núm. 4 331-336
- Park H.J., Chinnan M. S. 1995. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. J Food Eng. 25:497-507.
- Park HJ, Weller CL, Vergano PJ, Testin RF, 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. J Food Sci. 58:1361-1364.
- FAOSTAT - FAO / ONU 2004
- FAOSTAT - FAO / ONU 2006

En el Departamento de Investigación en Alimentos de la FCQ/UA de C se realiza un proyecto de investigación y desarrollo tecnológico que cuenta con el apoyo financiero del fondo sectorial CONAFOR-CONACYT (2004) y que pretende aprovechar los recursos naturales del semidesierto mexicano para la elaboración de películas comestibles con actividad antioxidante. El objetivo principal de la investigación es desarrollar películas comestibles con aditivos antioxidantes elaboradas a partir de cera de candelilla. Para ello se diseñan metodologías orientadas a la elaboración de las películas comestibles, evaluando el efecto de su aplicación sobre la vida de alimentos modelo de anaquel (**Persea americana** y/o **Pyrus malus**). Una de las metas principales es la evaluación de la adición de agentes antioxidantes sobre algunas propiedades físicas, mecánicas y microestructurales de las películas comestibles. Asimismo, se pretende caracterizar químicamente la película comestible para determinar la interacción entre sus componentes, analizando la capacidad antioxidante, antimicrobiana y antifúngica de las películas comestibles.

La TORTILLA mexicana

Lorenzo Martínez Medina

y Francisco Martínez Gómez

Colaborador de la Coordinación General de Estudios de Posgrado e Investigación, y profesor-investigador del Centro de Investigaciones Socioeconómicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, respectivamente.

La tortilla forma parte de la cultura e identidad nacional; es consumida por la población de todos los niveles económicos y, pese a todo, el cultivo del maíz sigue presente en todas las regiones. Por lo tanto, no es exagerado decir que seguimos siendo **gente de maíz**.

El reciente aumento repentino de los precios del maíz y la tortilla ha ocupado las primeras páginas de los periódicos y ha sido objeto de comentarios y pronunciamientos de líderes de diversas esferas que participan en el debate y en la definición de la forma de solucionar el problema.

Al impacto económico que generó esta medida en la población de bajos ingresos hay que agregar el efecto sobre las perspectivas futuras del cultivo de maíz en nuestro país; asimismo, vislumbrar si esta acción no forma parte de otras que pudieran atentar y mermar más la sobre vivencia de formas de producción ancestrales que permitieron conservar la riqueza genética y cultural del país.

El presente trabajo parte de la hipótesis de que la globalización -en este caso reflejada en la industrialización del maíz en grandes unidades agrícolas bajo el control de poderosas corporaciones, con la venia y participación activa de los gobiernos y bajo el liderazgo del gobierno de los Estados Unidos- atenta, descalifica y no respeta formas de producción que son más sustentables y factibles, pero que por ser inconvenientes a los intereses de las grandes empresas no se logran instrumentar.

Con base en esa premisa se intenta dilucidar las causas que pudieron contribuir al alza de los precios, a partir de la revisión de artículos y análisis de la prensa nacional y de los Estados Unidos. En la primera parte se aborda la importancia del maíz; se señalan argumentos que explican las razones más factibles del incremento de los precios, se revisa la participación del Estado en la forma de definir y resolver el problema, y finalmente se hacen algunas reflexiones.

El maíz en México

La sabrosa tortilla de maíz, en el paladar de los mexicanos, ha sido fuente fundamental de energía para su vida desde tiempo inmemorial; fue un invento de la cultura de Mesoamérica, la región que incluía a los actuales Estados del Centro, Sur y Sureste de México; los hoy países de Guatemala, Belice, El Salvador, Honduras, y las porciones occidentales de Nicaragua y Costa Rica¹.

Antes de ello, se lograron otros inventos más importantes, también en Mesoamérica: la domesticación del maíz y de muchos otros cultivos, y de animales como el guajolote; trascendentales innovaciones de mujeres y hombres nómadas hace más de 5000 años.

De la planta del maíz se aprovecha el grano en muchas formas: alimento humano, alimento para ganado, e industrialmente para obtener etanol -al que nos referiremos

más adelante por su relación con el precio actual de la tortilla- fructosa, y otros; todos ellos importantes. De la planta se obtienen también los elotes (que son cocidos o asados para consumo directo o para preparar los chicales, vocablo no incluido todavía en el diccionario); las hojas de la mazorca se usan para hacer tamales de variados tipos, así como envolver tabaco para fumar. Con lo que resta de la planta se obtiene el rastrojo como forraje seco para el ganado, durante la época en que no llueve; es particularmente importante para los campesinos que no tienen riego. El ensilado se produce mediante la trituración integral de la planta verde, incluyendo al elote con grano macizo; el producto se almacena en silos en donde controladamente se fermenta. El ensilado es forraje fundamental para la industria lechera en la Comarca Lagunera de Coahuila y Durango; también se usa en otras regiones.

¹ Google.com Wikipedia.2007. Mesoamérica.

el citoplasma, se localiza una estructura llamada mitocondria, la cual contiene ADN para dar lugar a la herencia citoplásmica en donde los caracteres se heredan directamente de la madre a la progenie.

Si a una planta de maíz se le deja crecer para que se reproduzca sola, como lo hacen los zacates y muchas otras plantas, al terminar su ciclo se seca y cae al suelo. Una mazorca con muchos granos, que germinan con la suficiente humedad ambiental, da lugar a una competencia suicida entre las pequeñas plántulas y con ello la imposibilidad de que el maíz pueda reproducirse solo. La supervivencia del maíz depende del trabajo humano. Como señalara Guillermo Bonfil, "el maíz es una planta humana; cultural en el sentido más profundo del término"².

El genetista soviético N.I. Vavilov³, estudioso de la agricultura mundial, propuso que el lugar de origen de las plantas cultivadas corresponde al área en donde se observa la mayor variabilidad de tipos o formas de cada especie. Con este criterio señaló ocho centros de origen de plantas cultivadas en el mundo: China, India, Centro de Asia, Cercano Oriente, Mediterráneo, Abisinia, Mesoamérica y Región Andina, que coinciden con la localización de las principales civilizaciones antiguas. No hay que olvidar que la domesticación de plantas dio origen a la agricultura que posibilitó la organización de comunidades sedentarias con formas diferentes de organización del trabajo humano y de expresiones culturales.

Los antiguos mexicanos introdujeron a Norteamérica, vía los ríos Pánuco y Mississippi, el cultivo del maíz y de otras especies, incluyendo al guajolote. En el otoño de 1621 -se lee en el New York Times⁴- se logró en la entonces Colonia de Massachusetts una abundante cosecha de maíz, y seguramente de otras especies de la cultura mesoamericana. Por tan benéfico acontecimiento, el gobernador de la citada colonia decidió establecer un día del mes de noviembre como día de acción de gracias, decisión que posteriormente tomaron también todas las actuales entidades de la Unión Americana en el llamado "Thanksgiving day". También reporta el New York Times que el presidente Jefferson recomendó a los indios americanos que practicaran el comercio, además de la agricultura. La respuesta de los indios -que en ese tiempo vivían en las llamadas "reservaciones"- fue que la actividad comercial ya la habían practicado cuando eran libres. Desde entonces, ese país inició su poderío alimentario como base de su

² Bonfil, G. Palabras de Guillermo Bonfil en ocasión de la inauguración de una exposición sobre el maíz en México en el Museo Nacional de las Culturas Populares hace 23 años. El texto se encuentra en Esteve G. y C. Marielle. Sin maíz no hay país. 2003-CONACULTA, México, D. F. p. 11.

³ N.I. Vavilov, citado por H.K.Hayes, et al. 1955. Methods of plant breeding,

El maíz es un cultivo extraordinario en el que se han identificado muchas razas, con una variabilidad genética sorprendente; crece desde lugares muy altos como el Valle de Toluca hasta lugares a nivel del mar, y en variadas latitudes desde Argentina hasta Canadá -y las correspondientes en todo el mundo- para lo cual el hombre ha ido seleccionando las variedades adecuadas del **Zea mays**, el nombre técnico del maíz. Es una planta monoica (significa que los dos sexos se encuentran en una sola planta, el masculino en el polen de la espiga y el femenino en la base de los estigmas o cabellos del elote), situación que la define como planta de polinización libre en donde la fertilización se da con el polen que llega en el aire, detalle importante en cuanto a la presencia de los transgénicos en los campos de variedades criollas. El maíz tiene 10 pares de cromosomas; en cada uno se localiza el ADN (ácido desoxirribonucleico), macromolécula que en forma lineal y helicoidal es portadora de los genes o factores hereditarios. También fuera del núcleo de cada célula sexual del maíz, en

McGraw-Hill Co. Inc. pp.10, 11.

⁴ The New York Times en el periódico Palabra, Saltillo, Coah. Junio 28, /06.



Don Nieves, campesino zacatecano, después de perder su cosecha de maíz por una helada temprana. Su mirada expresa una profunda preocupación por la pérdida de su alimento, pero toda su presencia expresa una extraordinaria entereza ante la adversidad.

El pintor mexicano Pablo O´Higgins captó ese momento en una

economía, hasta convertirse hoy en el primer productor y exportador de maíz en el mundo.

Actualmente, la diversidad genética que caracteriza al maíz mexicano se observa en el gran número de variedades criollas que cultivan principalmente los pequeños productores a lo largo y ancho del territorio nacional. Conservar esta riqueza biológica, que es también considerada patrimonio de la humanidad, representa un desafío a nuestro ingenio, imaginación y voluntad política. Si se sigue propiciando la migración campesina que se ha agudizado durante el funcionamiento del Capítulo Agropecuario del Tratado de Libre Comercio (TLCAN) que firmaron México, EUA y Canadá, se corre el riesgo de que variedades criollas dejen de sembrarse y pueda perderse germoplasma valioso e insustituible. A la vez, si se permite la siembra de transgénicos - objetivo del cabildeo ante nuestro gobierno de poderosas empresas para ampliar su mercado de semillas no suficientemente probadas en sus efectos secundarios- se podría alterar negativamente el germoplasma de las variedades criollas, propiciando además un mercado en el que los agricultores tendrían que pagar año tras año regalías a empresas productoras de semillas. En la actualidad se puede patentar una variedad genéticamente modificada sólo en algunos de los miles de genes que constituyen el diverso genoma del maíz. Lo anterior es resultado de intensas gestiones de las empresas de semillas norteamericanas -desde mediados del siglo XX- para lograr que su gobierno aceptara aplicar el sistema de

propiedad intelectual y patentes en el caso de nuevas variedades de plantas. Esto equivaldría -por ejemplo- a aceptar derechos de autor a quien cambie unas notas musicales, en forma armónica o no, del vals Sobre las Olas. El agricultor que siembre las semillas de variedades genéticamente modificadas (transgénicas) patentadas, independientemente de que las coseche o no, está obligado por ley a pagar regalías a la empresa correspondiente. Si no lo hace, se ve expuesto a que lo demanden legalmente. Las grandes empresas productoras de semillas se caracterizan por tener poderosos equipos de abogados para consignar a los agricultores que se atreven a afectar sus intereses de patente. Así se dio el caso de un empresario norteamericano que hizo sólo una selección del frijol de la variedad mexicana Azufrado, conocida desde tiempo inmemorial, selección que patentó en su país con el nombre de Enola. La asociación de productores exportadores de esa semilla de frijol en Nayarit tuvo que acudir a la Secretaría de Agricultura mexicana en busca de apoyo, porque el empresario citado logró la prohibición de la entrada de esa semilla si no pagaba la regalía correspondiente⁵.

El riesgo de contaminación transgénica de las variedades criollas mexicanas ha estado presente desde que se inició la importación masiva de maíz. La antigua distribuidora de alimentos, DICONSA, SA de CV, actualmente sectorizada en la Secretaría de Desarrollo Social, opera 22000 tiendas de venta de maíz en todo el país, con la promesa no cumplida de las empresas importadoras de no introducir al país variedades de maíz transgénico. Las empresas Maseca y Mimsa han venido usando maíz transgénico para elaborar tortillas, de acuerdo con pruebas de ADN logradas por Greenpeace⁶ en muestras de expendios en los estados de Tamaulipas, Veracruz y Yucatán. El agricultor tiende a usar la semilla de maíz a su alcance, como lo ha hecho siempre -sin saber si es o no transgénico- lo cual posibilita el cruzamiento con las variedades criollas y efectos biológicos no conocidos, como ha sido señalado por investigadores en el estado de Oaxaca.

Con la masa de nixtamal de maíz se hacen tortillas para preparar tacos con sal, chile, nopales, frijoles, queso, carne y muchos otros, dependiendo del gusto e ingreso del consumidor. También se hacen tlacollos, totopos, gorditas, tamales de muchos tipos, sopes, atole y otros. La tortilla se usa como plato y cuchara que se consumen.

Existe una estrecha relación entre las formas de producción del maíz y la cultura culinaria y religiosa. Por ello, es necesario reflexionar más sobre los efectos de las políticas y normas neoliberales que se han aplicado, tales como la

apertura de fronteras y la gran desigualdad en cuanto a los montos de los subsidios otorgados por los gobiernos; el control de las grandes empresas, de las innovaciones y del germoplasma agrícola, además de las ventajas que tienen las enormes unidades de producción agrícola de tipo industrial como economías de escala. Este modelo -de no tenerse los cuidados necesarios- puede ser atentatorio a formas de producción más sustentables y que puedan abastecer los requerimientos de la sociedad mexicana.

El precio de la tortilla

Desde principios de enero de este año, las agencias de

⁵ RAFI.2000. Rural Advancement Foundation International. Marzo.

⁶ Areli Carreón. 2007. Greenpeace México, boletín de enero 30, transgenicos@mailman.greenpeace.org

información nacionales y extranjeras han venido destacando continuamente protestas populares, de productores y distribuidores de tortillas, de académicos y de políticos por el importante incremento en el precio de la tortilla de más de un 35%, cifra superior al aumento del salario mínimo de 3.9%, y al 4.05% de inflación.

El 18 de ese mismo mes, el Ejecutivo Federal dio a conocer el Acuerdo para Estabilizar el Precio de la Tortilla, suscrito por representantes de empresas de la cadena productiva y de distribución, organizaciones de productores y sociales, estableciendo el precio de la tortilla en \$8.50 el kilogramo. Los empresarios firmantes representaban aproximadamente cinco mil puntos de venta de un total de las 45 mil tortillerías que operan en el país⁷.

Orsi⁸ (Associated Press) informó que la muy alta demanda internacional de maíz ha causado una extraordinaria alza en el precio de la humilde tortilla, golpeando a los pobres y colocando al presidente Calderón, amigo de los negocios, en una confrontación no deseada con los poderosos monopolios. Felipe Calderón ordenó a su Secretario de Agricultura importar maíz de cualquier parte del mundo. Por su parte, el presidente del Banco de México calificó como injustificable el alza del precio de la tortilla, toda vez que la inflación del 2006 fue sólo de 4%, culpando a las compañías que monopolizan el mercado de un claro problema de especulación. Es una evidencia de la forma como la globalización afecta las formas de vida en México y en todo el mundo, señaló David Barkin, profesor de Economía en la Universidad Autónoma Metropolitana.

Quintana⁹ (La Jornada) señala que la política del gobierno de los EUA -de vender maíz a precios bajos para exportar más- y la de México: ¿para qué gastar en producir maíz si lo podemos comprar más barato en EUA? han perjudicado a los pequeños productores de ambos países y particularmente a la economía de los mexicanos, como ha sido evidente con el fuerte aumento en el precio de la tortilla. Recordemos -señala- que los productores mexicanos en su momento gritaron en las calles que no convenía apostarle a las importaciones de granos en un ciclo pasajero de precios internacionales bajos, porque cuando aumentarían tendríamos graves problemas alimenticios.

⁷Palabra de Saltillo, Coah. Enero 19, 2007.

⁸Peter Orsi. 2007. Tension heats up over Mexico's rising tortilla prices. Associated Press, Jan. 12.

⁹Víctor M. Quintana. 2007. La revancha de la soberanía alimentaria. La Jornada, Enero 13.

¹⁰L. E. Rudiño, Escasa posibilidad de México para importar maíz blanco.2007. El Financiero. Enero 7.

¹¹Alejandro Nadal. 2007, Maíz: cosechar tempestades. La Jornada, Enero 17.

¹²James C.McKinley.2007. Cost of corn soars, forcing Mexico to set price limits. The New York Times. Jan. 19.

Rudiño¹⁰ (El Financiero) apunta: es predecible que los exportadores de maíz blanco de EUA y de África lo encarezcan, por lo que la demanda mexicana se cubrirá también con maíz amarillo.

Nadal¹¹ (La Jornada) destaca que el súbito aumento del precio del maíz y la tortilla es consecuencia de la especulación de las grandes empresas Cargill y Maseca con la complicidad del gobierno mexicano, quienes durante años han estado involucrados en una guerra en contra de la economía campesina. Esto ha conducido a degradar los agro ecosistemas que son la base de la producción agrícola de México, contando con las armas que les otorgó el TLCAN. Los perdedores también han sido muchos molineros y productores de nixtamal que Maseca espera desplazar para quedarse con la mayor parte del mercado.

McKinley¹² (The New York Times) señala que el Presidente Calderón, agresivo defensor del libre comercio durante su campaña, al enfrentarse con el escándalo público por el desmesurado aumento del precio de la tortilla, abandonó los principios de libre comercio al obligar a los productores de tortilla a firmar un acuerdo, fijando precios a productos del maíz. La mitad de los 107 millones de mexicanos tiene un ingreso diario de 45 pesos o menos, y de ellos muchos sobreviven principalmente con tortillas y frijoles. Se registra así un debate sobre las causas del problema: algunos economistas señalan como causante al aumento de la demanda de las fábricas de etanol en los EUA, ya que el precio del maíz en ese país es el más alto de la última década,

pero también se registran movimientos especulativos, como lo señaló el presidente del Banco de México. El precio acordado por las autoridades afecta a las tortillerías pequeñas y además la gente compra menos tortillas.

Brown¹³ (Earth Policy Institute) informa que el mundo puede estar afrontando los más altos precios de granos de la historia. Su aseveración la basa en que la demanda de las destilerías de etanol como combustible para automóviles ha sido ampliamente subestimada. Las inversiones en plantas productoras de etanol se fueron por las nubes desde que en 2005 se elevaron fuertemente los precios del petróleo. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, en febrero de 2006, proyectó que para 2008 las destilerías de etanol requerirán sólo 60 millones de toneladas de maíz, pero el EPI (Earth Policy Institute) ahora estima que se requerirán 139 millones de toneladas. Los agricultores, engordadores, procesadores de alimentos, inversionistas en refinerías de etanol y los países importadores de granos están tomando decisiones con base en datos incompletos. Si el EPI se acerca a lo correcto, la competencia emergente entre automóviles y la gente seguramente elevará los precios mundiales de los granos a cifras nunca vistas.

El vocero de una institución agrícola de Minnesota, EUA¹⁴, informa que entre 2001 y 2005 se duplicó la producción de etanol y muy probablemente seguirá creciendo en los próximos años. Los ambientalistas han venido recomendando a las autoridades gubernamentales abandonar los proyectos para la adecuación de los ríos Mississippi e Illinois, tendientes a facilitar la exportación de granos; en su lugar recomiendan invertir los impuestos en el desarrollo del mercado nacional para la producción agrícola.

El Secretario de de Agricultura de los Estados Unidos anunció que para el año fiscal 2007 se asignaron 100 millones de dólares a 67 organizaciones comerciales para la promoción de exportaciones agrícolas y se espera que su valor llegue a 77 mil millones de dólares en este año¹⁵.

En el reciente mensaje a la nación del Presidente Bush se esperaba un cambio histórico en la política referida al calentamiento global, pero no fue así, señala el editorialista Krugman del New York Times¹⁶. El Presidente sólo se refirió a la abundante producción de etanol como combustible alternativo, no obstante que investigadores de la Universidad de Minnesota estiman que aún destinando toda la cosecha de maíz en EUA a la producción de etanol, sólo se reemplazaría el 12 % de la gasolina que consume ese país. La oficina de presupuestos del congreso estadounidense estima que el costo de producción de etanol es más alto que el de elevar las normas en el consumo de combustibles. ¿Por qué es el etanol y no la eficiencia en el uso de combustibles la pieza clave de la política estadounidense? y se contesta: el

¹³ Lester R. Brown. 2007. Distillery demand for grain fuel cars vastly understated. Earth Policy Institute. January 4.

¹⁴ Ben Lilliston. 2006. U.S. corn exports to drop dramatically due to ethanol growth. Institute for Agriculture and Trade Policy. Minneapolis, Minnesota. Dec. 12.

¹⁵ USDA news release. 2007. Jan 11.

¹⁶ Paul Krugman. 2007. The sum of all ears. The New York Times. Jan. 29.

subsidio al etanol beneficia a dos grupos bien organizados: los productores de maíz y los productores de etanol (especialmente la corporación gigante Archer Daniels Midland Co). Se trata de una política mala con soporte bipartidista. ¿En dónde está la fuerza elemental para establecer normas más estrictas en el uso eficiente de combustibles, impuestos más altos al consumo de gasolina o un sistema de captura y venta de bióxido de carbono? ¿Puede hacerse algo para promover una buena política energética? La educación necesariamente es un primer paso; ayudaría tener un presidente con asesoría científica de científicos, no de ejecutivos petroleros y de escritores de novelas. Pero, aún así, existiría una brecha entre lo que debería hacerse y lo políticamente posible, para la cual el editorialista no tiene una respuesta.

En México, el tema del aumento del precio de la tortilla sigue y parece que continuará estando en las agencias de comunicación. El director general de la Cámara Nacional de la Industria de Producción de Masa y Tortilla reportó que la venta de tortilla bajó entre 20 y 30% en el país, como consecuencia del precio fijado de \$ 8.5 por el ahora llamado Pacto Presidencial. Los pequeños productores de masa y tortilla fueron los más perjudicados¹⁷.

El papel del Estado en la regulación económica

El aumento del precio del maíz -de forma repentina e inesperada- pone en el centro de la atención pública el papel del Estado en el marco de una economía que transita en medio de reticencias hacia la globalización. Ni para los expertos del Banco Mundial es ajeno que en nuestro país el problema del atraso en el campo se debe a sus componentes estructurales. Más aún, en sus diagnósticos reconocen que este rezago es una de las tres principales causas que afectan los niveles de productividad del país¹⁸.

La reestructuración económica mundial -que se inició a fines de los años setentas y principios de los ochenta con la imposición de las políticas de ajuste estructural que incluyeron la apertura económica, la privatización de empresas paraestatales y la desregulación- no ha funcionado en el campo. En todos los países se observa que los pequeños agricultores, que son los más, no han encontrado un ambiente propicio para su desarrollo; más bien, hay una tendencia a que las grandes corporaciones transnacionales se consoliden a través de la compra y otras modalidades de empresas. El tamaño de estas empresas, en ocasiones, es mayor que el PIB de muchos países. Ello representa un reto para el Estado porque además de la

magnitud de su capital económico también cuentan con un gran poder político que les permitió contribuir a conformar -de acuerdo a sus intereses- un orden internacional para regular la producción y comercialización de los cereales a nivel mundial.

Por otra parte, el Estado mexicano históricamente fue conformando un pacto con la sociedad rural, producto de la lucha armada de principios del siglo XX y del impulso al proyecto desarrollista y nacionalista que se estableció como paradigma dominante en América Latina después de la segunda guerra mundial. Este pacto de colaboración hacia los productores rurales -a cambio de apoyo al gobierno- se erosionó a partir de la instauración de las políticas de ajuste estructural. Se ha visto que el Estado

¹⁷ Susana González. 2007. Cayó entre 20 y 30% venta de tortillas. La Jornada, Febrero 8.

¹⁸ World Bank 2001. Mexico . A comprehensive development agenda for the new era. Edited by Marcelo M. Giugale; Oliver Lafourcade and Vinh H. Nguyen.

tiene muchas dificultades para ofrecer alternativas viables y suficientes o al menos esperanzadoras.

El problema del alza de los precios sorprendió al gobierno y se observó que entre los agentes gubernamentales no hubo la coordinación suficiente para evitarlo; quedan testimonios que muestran diversas percepciones entre ellos. Como producto de esta descoordinación, es notoria la autorización de relevantes volúmenes de exportaciones de maíz pocos meses antes. A la vez, para algunos, el maíz encontrado en bodegas de Jalisco y en otras partes del país es un reflejo del uso de prácticas coordinadas para lograr el aumento de los precios. Ahora bien, la solución que dio el gobierno a través de los medios reflejó que sólo se convocó a un número reducido de los actores involucrados en la firma del acuerdo, entre los que destacan representantes de las grandes empresas (Cargill, Gruma) que por el volumen de sus operaciones tienen influencia en el mercado mundial y nacional y en las importaciones del grano.

Hay varias lecciones que se pueden desprender de esta experiencia: ¿Qué va pasar cuando el proceso de concentración del mercado de los granos a nivel mundial -por parte de grandes transnacionales- se expanda aún más hacia el país? ¿Cómo van a reaccionar los gobiernos nacionales ante este fenómeno cada vez más reconocido por especialistas de los Estados Unidos y de Europa? Por lo pronto, el gobierno intenta -con insuficientes recursos- enfrentarlo y paliarlo, aunque para ello se tuvo que volver a la firma de pactos que fueron criticados por figuras importantes del partido en el poder que siguen pensando que estamos en una economía más o menos de competencia perfecta, cuando en Estados Unidos se reconoce que es precisamente la falta de competencia uno de los principales agravios a sus productores agrícolas.

Reflexiones finales

En la información que se generó a raíz del incremento del precio del maíz y la tortilla se entreven los juegos de intereses de los actores beneficiados y afectados por esta acción. Las estrategias de poder, las dificultades para identificar a los culpables, el uso de la retórica para persuadir (en el sentido de ofrecer soluciones más

como paliativos y tapadera) estuvieron presentes en el debate que se presentó a través de los medios. Confundir con el uso de la mercadotecnia en perjuicio de análisis más racionales y objetivos no ha sido privativo de este problema; es una práctica que se observa y persiste cada vez más en los medios. Es por ello que una de las primeras lecciones de esta experiencia es promover más el análisis y la transparencia de los acontecimientos para poder identificar mejor el origen del problema y con ello sentar bases claras para poder solucionarlo. También se tiene que reconocer la complejidad de elementos que están presentes en estos problemas. Para algunos, el uso del maíz para la producción del etanol en los Estados Unidos va a ocasionar que los precios del maíz en los mercados internacionales se mantengan altos; para otros, esta es una maniobra de las grandes empresas transnacionales que se vieron beneficiadas con el aumento de los precios, y ahora presionan al gobierno de los Estados Unidos para que siga impulsando la producción de etanol con base en el maíz. Incluso en los Estados Unidos hay volatilidad en los precios e incertidumbre sobre el comportamiento de los mismos ante el incremento de la superficie de siembra de maíz en el 2007. Así se entremezclan los problemas que ocurren en México con causas que, en parte, tienen su origen fuera del país.

Ahora bien, el problema permitió observar las capacidades del Estado para resolver los problemas del campo mexicano. Una pregunta interesante es: ¿Existe la voluntad política para resolver de fondo esos problemas; entre ellos, particularmente, el de la pobreza, que con las políticas de ajuste estructural se ha agudizado? ¿Hasta dónde, el Estado -convencido en parte y presionado también por las fuerzas

globales a seguir la lógica que se ha instrumentado en los países desarrollados de Norteamérica y de Europa- podrá rectificar las políticas para responder a los intereses de la mayoría de los productores rurales del país? Sin lugar a dudas, la situación en México respecto al maíz es diferente a la de los países más desarrollados, en donde los pequeños productores prácticamente ya aportan muy poco a la producción debido a que se ha favorecido a los productores grandes en perjuicio de los pequeños. Cada vez más, los pequeños productores mexicanos van complementando sus ingresos con aportaciones que obtienen de actividades no agrícolas. En Europa y en los Estados Unidos, la población que vive de la producción primaria agrícola es relativamente pequeña, mientras que en México un 25% de la población vive en comunidades rurales con pocas alternativas de empleo, y en espera de que las políticas del gobierno ayuden a mejorar su situación económica sin dejar de considerar el apoyo para fortalecer sus formas de producción agrícola. De aquí se desprende que la política que tiene que impulsar el gobierno de México debe influir en el ámbito interno, pero también en foros internacionales multilaterales para evitar que el proceso de concentración de las grandes empresas continúe siendo un agravio para el país.

