

ISSN: En trámite

Publicada desde 2009

JBCT JOURNAL OF BIOPROCESS AND CHEMICAL TECHNOLOGY, volumen 9, **No. 18** semestre julio – diciembre de 2017, es una publicación semestral editada por la Universidad Autónoma de Coahuila, a través de la Coordinación General de Estudios de Posgrado e Investigación. Edificio D planta alta Camporredondo, Saltillo, Coahuila, C.P. 25020, tels.: (844) 4-14-85-82 y 4-10-02-78.

www.biochemtech.uadec.mx/
Journal of Bioprocess and Chemical Technology

Editor Responsable Mónica L. Chávez González. Reserva de Derechos al uso exclusivo No. 04-2019-011112445500-203 ISSN: (en trámite), ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este Número, Departamento de Divulgación y Comunicación Digital de la Dirección de Investigación y Posgrado UA de C, Ing. Carlos F. Robledo Flores, Edificio "D" planta alta, unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, C.P. 25280, fecha de última modificación, 01 de julio de 2017.

CONSEJO EDITORIAL

Editores en Jefe:

Dra. Mónica L. Chávez González
Dra. Adriana C. Flores Galleos
Dr. Juan A. Ascacio Valdes

Consejo Editorial:

Dr. Cristóbal N. Aguilar González, Dr. José Luis Martínez Hernández, Dr. David Castro Lugo.

Comité editorial:

Dra. Claudia Magdalena López Badillo, Dra. Anilu Rubio Ríos, Dra. Aidé Sáenz Galindo, Dr. Leonardo Sepúlveda Torre

Comité técnico editorial nacional e internacional

Dr. Damaso Navarro Rodríguez (**Materiales Avanzados Centro de Investigación en Química Aplicada**); Dr. Sylvain Guyot Agroquímica (**INRA-Unité de Recherches Cidricoles, Biotransformation des Fruits et Légumes. Francia**); Dra. Arely Prado Barragán (**Bioreactores y Fermentaciones Universidad Autónoma Metropolitana**); Dr. Deepak Kumar Verma (**Department of Agricultural and Food Engineering. Indian Institute of Technology**); Dra. Virginia Nevárez Moorillón (**Biotecnología Universidad Autónoma de Chihuahua**); Dr. Zainul Akmar Zakaria (**Chemistry & Engineering. Universiti Teknologi Malaysia**); Dra. Anna Ilina Dimitrevna (**Nanomateriales y Biotecnología Universidad Autónoma de Coahuila**); Dra. Liliana Serna (**Ciencia y Tecnología de Alimentos Universidad Nacional de Colombia**); Dr. Romeo Rojas Molina (**Ciencia y Tecnología de Alimentos Universidad Autónoma de Nuevo León**); Dra. Gisela Tubio (**Biotecnología Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario**); Dr. José Juan Buenrostro Figueroa (**Ciencia y Tecnología de Alimentos Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C.**); Dr. Miguel Cerqueira (**Nanomateriales International Iberian Nanotechnology Laboratory. Portugal**); Dr. Miguel Ángel Aguilar González (**Materiales Centro de Investigación y de Estudios Avanzados-IPN**); Dr. Sócrates Palacios (**Revalorización de residuos Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Ecuador**); Dr. Miguel Velázquez Manzanares (**Química Analítica Universidad Autónoma de Coahuila**); Dra. Alessandra Napolitano (**Biomateriales University of Naples Federico II. Italia**); Dr. Nagamani Balagurusamy (**Catálisis enzimática y fermentaciones Universidad Autónoma de Coahuila**); Dr. José A. Teixeira (**Ingeniería Bioquímica University of Minho. Portugal**); Dr. Luis Víctor Rodríguez Durán (**Bioprocesos Universidad Autónoma de Tamaulipas**); Dr. Sevastianos Roussos (**Biotecnología y Biorremediación Université Paul Cezanne, Francia**); Dr. Jorge Enrique Wong Paz (**Bioprocesos Instituto Tecnológico de Ciudad Valles**); Dr. Luis Bermudez Humarán (**microbiología e Inmunología MICALIS Institute. INRA, Francia**); Dr. Shiburaj Sugathan (**Mirobiology Jawaharlal Nehru Tropical Botanic Garden and Research Institute. India.**); Dr. Sabu Abdulhameed (**Biotecnología y Microbiología. Kannur University**)

Contenido

Editorial

Dra. Mónica L. Chávez González

Aprovechamiento Sustentable de Piloncillo de Caña de Azúcar Cultivada en la Huasteca Potosina

Sustainable Use of Sugarcane “Piloncillo” Cultivated in the Huasteca Potosina

Diana B. Muñiz-Márquez, Pedro Aguilar-Zártega, Fabiola Veanaa, Carlos Reyes-Lunaa, Heriberto Ramírez-Cathía, Jorge E. Wong-Paz

Una Nueva Generación de Nanomateriales a Base Carbono para Aplicaciones Biomédicas

A New Generation of Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications

José Juan Cedillo Portillo, Aidé Sáenz Galindo, Adali Castañeda Facio

Síntesis de Nanopartículas Metálicas por Rutas Verdes

Synthesis of Metallic Nanoparticles by Green Routes

Vera, G. P., Farías, C. L., y Castañeda, F. A.

Efectos de la Modificación Superficial por Plasma en Fibras Lignocelulósicas y su Aplicación

Surface Modification by Plasma Applications on Lignocellulosic Fibers

*Alonso, M. F., *Narro, C. R., Castañeda, A. O.*

Editorial

En el segundo número del *Journal of BioProcess and Chemical Technology* con gusto les presentamos una serie de artículos que abordan el aprovechamiento sustentable de un producto de la caña de azúcar, el piloncillo; en este documento los autores describen las características organolépticas, aportación nutrimental y usos del producto además nos muestran las áreas de oportunidad de la revalorización de este producto característico de la Huasteca Potosina. En un segundo documento se muestran las aplicaciones biomédicas de nanomateriales a base de carbono, los autores describen las propiedades de estos materiales y con base en ello muestran las valiosas aplicaciones que pueden tener en el área de la medicina.

En esta editorial también se aborda la búsqueda por sintetizar nano partículas metálicas a través de un síntesis química respetuosa con el medio ambiente, en donde sean aprovechados extractos naturales para la generación de estos compuestos que poseen amplias aplicaciones. Y por último, se presentan los efectos mecánicos, térmicos y morfológicos de la modificación superficial de fibras lignocelulósicas a través de plasma frío para mejorar las propiedades de los materiales y por tanto ampliar el campo de aplicación de los mismos.

Dra. Mónica L. Chávez González

Aprovechamiento Sustentable de Piloncillo de Caña de Azúcar Cultivada en la Huasteca Potosina

Sustainable Use of Sugarcane “Piloncillo” Cultivated in the Huasteca Potosina

Diana B. Muñiz-Márquez^a, Pedro Aguilar-Zárate^a, Fabiola Veana^a, Carlos Reyes-Luna^a, Heriberto Ramírez-Cathí^a, Jorge E. Wong-Paz^{*}

^aDepartamento de Ingenierías. Instituto Tecnológico de Ciudad Valles. Tecnológico Nacional de México. 79010, Ciudad Valles, S. L. P., México. *Autor para correspondencia: jorge.wong@tecvalles.mx; Tel/Fax: + 52 481-3812044.

Resumen

El piloncillo es un producto que se obtiene a partir del jugo de la caña de azúcar, donde los sólidos son concentrados, cristalizados y moldeados. En la Huasteca Potosina se elabora en pequeñas industrias denominadas trapiches. El piloncillo se usa como edulcorante en la elaboración de alimentos, sin embargo, su uso aún no es extendido. Por lo tanto, el objetivo del presente documento es divulgar la importancia y utilidad del piloncillo, a través de la descripción de las generalidades del proceso de producción, y su influencia en la aportación nutrimental y en los componentes que proporcionan sus características organolépticas. Asimismo, se hace la descripción de algunos productos elaborados con la intención de revalorar esta industria, así como los avances y retos que presenta.

Palabras clave: Piloncillo, meladura, caña, edulcorante.

Abstract

Piloncillo is a product obtained from sugar cane juice by concentrating, crystallizing and molding the solids. It is produced in Huasteca Potosina in small industries. Piloncillo is used as sweetener for the elaboration of food, however, its use is not yet extended. Hence, the objective of the present manuscript is to inform the importance and utility of this product by describing generalities of the production process, its nutritional contribution and the components that provide organoleptic characteristics. Also, are described some new products elaborated for the revalorization of the industry, as well as their advances and challenges.

Keywords:

INTRODUCCIÓN

La caña de azúcar es considerada como uno de los cultivos más importantes para la economía regional de algunos países productores como la India y Colombia, ya que a partir de ella es posible la obtención de diferentes subproductos (Makoto y col., 2016). Entre éstos, el piloncillo se considera como uno de los más importantes en algunas regiones piloncilleras, el cual se puede definir como “un producto sólido obtenido a partir de la evaporación del agua presente en el jugo de caña que es sometido a altas temperaturas”, generalmente superiores a 90°C. En algunos lugares es conocido como

panela (América Latina), moscabado (Filipinas) y Kokuto (Japón) (Jaffé, 2015). La elaboración de este producto aún sigue siendo artesanal en muchas de las regiones productoras, particularmente en México. En algunas investigaciones, se ha documentado que el piloncillo contiene varios compuestos derivados de la caña que presentan diversas propiedades biológicas, entre las que se destacan su poder antioxidante. Además, se ha demostrado que los ácidos fenólicos (gálico, cafeico y cumárico) presentes tienen propiedades antiateroscleróticas (Asikin y col., 2014; Asikin y col., 2016).

Sin embargo, hasta la fecha, el piloncillo de caña es considerado como un subproducto poco valorado en el mercado mundial, debido a que representa el 16% del consumo total de edulcorante calórico per cápita en todo el mundo (Jaffé, 2015). Por lo tanto, el objetivo de la presente revisión bibliográfica es divulgar acerca de la importancia y utilidad del piloncillo como sustituto de los edulcorantes convencionales con expectativa a una posible comercialización mundial de este subproducto.

GENERALIDADES

El azúcar no centrifugado es conocido en diversos lugares a nivel mundial, pero con diferente terminología, como. Por ejemplo, rapadura, panelón, panela, chancaca, gulayaba, kokuto, chancata, tapa de dulce, gur, jaggery, moscabado o gula mera entre otros (Jeffé, 2013; Weerawatanakorn y col., 2016). En México, este producto se conoce como “piloncillo”, el cual se deriva de la evaporación del agua presente en el jugo de caña, representa el 10% de los 130 millones de toneladas de azúcar que se producen por año a nivel mundial, y es caracterizado por contener una gran variedad de nutrientes y poder edulcorante, por lo cual, representa una ventaja sobre la sacarosa (azúcar de mesa) para ser considerado como producto potencial en el mercado (Jaffé, 2015). Sin embargo, la composición química del piloncillo depende directamente

de ciertos factores, destacando el periodo de corte de la caña, la variedad de la caña y la edad de la misma, factores que influyen en el rendimiento y la calidad del producto final (Prada-Florero y col, 2015). En Colombia, los rendimientos de piloncillo varían de acuerdo a la tecnología empleada en el proceso, es decir, la forma de corte de la caña, la hornilla utilizada, el manejo agronómico y la variedad de caña. Asimismo, el lavado de la materia prima y la eliminación de las sustancias sólidas presentes en el jugo después de su extracción (lodo, bagacillos, ceras) a través de procesos de filtración y clarificación son etapas importantes que se deben de tomar en cuenta en el proceso de producción (Prada-Forero y col., 2014). En este sentido, la composición química y nutricional del piloncillo o la concentración de los compuestos presentes puede verse afectada, impactando principalmente en sus propiedades físicas como el color, textura, turbidez y dureza, atributos que son importantes para la aceptación del producto por parte del consumidor. Por otro lado, el tipo de azúcares presentes varía con base en el pH del jugo y de la temperatura de evaporación, además la concentración de sacarosa se modifica de acuerdo con la presencia de calcio, fosfatos y fenoles (Prada-Forero y col., 2015). La figura 1 resume los principales factores que afectan la calidad del piloncillo y que se deben tomar en cuenta durante el proceso de elaboración.

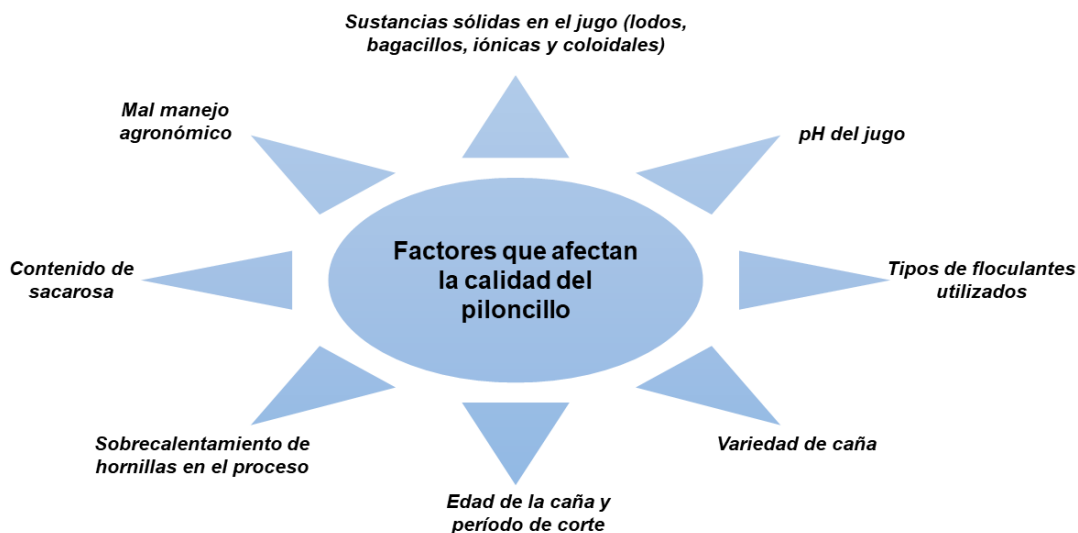


Figura 1. Factores que afectan la calidad del piloncillo durante su elaboración.

Por otra parte, a nivel mundial la producción de piloncillo impacta en la economía de ciertos países, particularmente en Colombia, donde la comercialización de este producto, para ellos llamado “panela” es el sector más importante a nivel cultural y económico de muchos habitantes que se dedican a esta actividad (Ordoñez-Díaz y Rueda-Quirón, 2017).

La India es el principal productor de piloncillo en el mundo, pero a pesar de eso, Colombia y Pakistán presentan el mayor consumo per cápita de este producto (31.2 kg/año). Adicionalmente, Colombia es el mayor productor en el periodo 2005-2009 (Solís-Pacheco y col. 2006; Jaffé, 2013). En México se producen 51 mil toneladas de piloncillo de forma o granulado con un consumo per cápita anual de 0.5 kg (Solís-Pacheco y col., 2006). Este país se posiciona en el sexto lugar de la producción mundial de caña de azúcar y los tres estados de mayor producción nacional son Veracruz, Jalisco y San Luis Potosí (SIAP, 2017). Cabe resaltar que, en la Huasteca Potosina, el cultivo de caña de azúcar para la obtención de sacarosa es una de las principales prioridades de la agroindustria dentro de los municipios de Aquismón, Cd. del Maíz, Cd. Valles, Ébano, El naranjo, San Vicente Tancuayalab, Tamasopo, Tampamolón Corona, Tamuín, Tancanhuitz y Tanlajas, los cuales comprenden la región Noreste del país (CONADESUCA, 2014-2015). Sin embargo, la actividad piloncillera también se práctica en esta zona, pero en menor medida. Por ello, es importante desarrollar un proceso de producción de piloncillo más tecnificado, estandarizado y que se puede implementar en la Región Huasteca, así como en otras zonas productoras.

PROCESO DE PRODUCCIÓN

La zona piloncillera de la Huasteca potosina se ubica en los municipios de San Antonio, Aquismón, Huehuetlán, Tancanhuitz, Tanlajás, Tampamolón, Tamazunchale y Coxcatlán (del Moral, 1995; SEDARH, SNIDRUS, 2015). En estos municipios se encuentran gran número de productores artesanales de piloncillo. Durante el periodo 2013-2014 de los 4675 productores de piloncillo, el 86% se enfocaron en la elaboración de piloncillo negro, seguido por un 11% de piloncillo blanco y en menor medida el piloncillo granulado (0.4%). Mientras que un 2.6% a la elaboración de las tres variedades (SEDARH, SNIDRUS, 2015). Pese a esta importante actividad, las cuestiones de inocuidad en el proceso aún son muy deficientes. La mayor parte de ellos usa trapiches pequeños, que tienen la función de moler la caña entera para la extracción de jugo, muchos de ellos de tracción animal y otros con motor de gasolina (Fig. 2a y 2b). El proceso de producción de piloncillo es prácticamente el mismo, con

pequeñas variaciones en el uso de algunos aditivos (mucílago de nopal, antiespumantes y lubricantes como grasas o ceras para evitar la adherencia a las punteras) que en experiencia de los productores le han dado mejores resultados. El rendimiento del procesamiento de una tonelada de caña de azúcar a piloncillo corresponde a 98.6 Kg de este (SEDARH, SNIDRUS, 2015).

Corte y acarreo de la caña de azúcar

Previo a la etapa 1 referente a la extracción de jugo de caña, se realiza el corte de la misma de manera manual y se transporta a mano o con bestias de carga, donde el terreno no permite el acceso a otro medio de transporte. Donde es posible se utiliza camionetas o camiones de carga de acuerdo con las posibilidades del productor.

Extracción y evaporación de agua del jugo de caña de azúcar

Se realiza la limpieza o lavado de la caña y se procede a la extracción en el trapiche donde se filtra el jugo para elaborar el piloncillo. Posteriormente, la evaporación se lleva a cabo en un horno rustico especialmente para este fin (Fig. 2c). Se coloca encima del horno una paila o puntera generalmente de acero inoxidable. El principal combustible para el proceso de evaporación es el bagazo de caña que se obtuvo de la molienda (Fig. 2d). Esta etapa del proceso tarda de tres a cuatro horas dependiendo de la cantidad de jugo requerido (Fig. 2e, f). Mientras el jugo de caña se encuentra en cocción se agita con una pala permanentemente, y periódicamente se retiran las impurezas que se acumulan en la superficie. En la parte final se realiza una actividad denominada “punteo”, que consiste en meter una pala pequeña para verificar la viscosidad de la miel e identificar el momento en que esté lista para ser sacada del horno, o como se dice comúnmente en la molienda, “ya dio el punto” (Fig. 3 a, b).

El piloncillo se produce en dos presentaciones principales, en cono o granulado (Fig. 3c-e). Cuando es en cono, se vacía la meladura en moldes de madera donde se enfría y cristaliza (Fig. 3c). Las presentaciones del piloncillo varían desde 250 g hasta 1 kg. Cuando se produce el piloncillo granulado se agita en la paila o puntera hasta que se enfría, cristaliza y es pasado por un tamiz para posteriormente ser envasado (Fig. 2d). Finalmente son embalados en cajas de cartón de 2 niveles para el piloncillo en cono y en costales para piloncillo granulado (Fig. f y g, respectivamente) antes de su transporte al área de venta.



Figura 2. Proceso de obtención del jugo de caña. Extracción de jugo de caña de azúcar utilizando un trapiche de tracción animal (a) y motorizado con gasolina (b). Horno para puntera usado para la evaporación del agua del jugo de caña de azúcar (c). Bagazo de caña (combustible) (d). Filtrado y llenado de punteras (e y f).

PROPIEDADES NUTRIMENTALES

El piloncillo es considerado un endulzante natural proveniente de la concentración de los azúcares del jugo de caña. Es conocido como azúcar no centrifugado, por lo que el producto final está constituido por componentes esenciales de la caña de azúcar, como minerales, vitaminas, aminoácidos, proteínas y antioxidantes (De Maria, 2013).

La Comisión Internacional de Comercio de los Estados Unidos de América definió que el piloncillo contiene solamente micro-cristales anhédricos, con bordes irregulares, no visibles a simple vista los cuales están rodeados de melazas residuales y otros constituyentes de la caña de azúcar (United States International Trade Commission, 2014).

A pesar de que existen datos cuantitativos referentes a la composición nutrimental del piloncillo, los datos siguen siendo relativos debido a las variaciones que representan factores como las diferentes variedades de caña de azúcar, las variaciones en el cultivo, y los procesos de producción.

De acuerdo con la revisión de Jaffé (2015), la composición nutrimental del piloncillo señala que el principal componente es la sacarosa y azúcares reductores como glucosa y fructosa. Mientras que el contenido de humedad es relativamente muy variado debido a las diferencias en los procesos de producción

artesanal. El contenido de minerales, proteínas y grasas es mínimo (Tabla 1).

Tabla 1. Composición nutrimental del piloncillo

Componente	Composición (%)	porcentual
Sacarosa	76.55-89.48	
Azúcares reductores	3.69-10.5	
Humedad	1.5-15.8	
Cenizas	0.3-3.6	
Proteínas	0.37-1.7	
Grasas	0-0.1	

El poder edulcorante del piloncillo es menor comparado con el azúcar mascabado y con el azúcar refinado, ya que el contenido de sacarosa en los primeros dos es por mucho, mayor que en el azúcar no centrifugado. En el caso del azúcar refinado, el contenido de sacarosa alcanza una composición de hasta el 99% mientras que en el azúcar mascabado de 96-99%. Sin embargo, en cuanto al contenido de otros elementos

como minerales y vitaminas, en el piloncillo se destaca por su presencia en mayor proporción comparado con el azúcar mascabado y azúcar refinado (Marini-Zavaleta, 2008). De acuerdo con Singh y col. (2013), el producto final del proceso de azúcar no centrifugada contiene vitaminas, tales como A, B1, B2, B5, B6, C, D2 y E, y minerales como calcio, magnesio, fósforo, sodio, hierro, manganeso, zinc, cloro y cobre.

Los procesos de producción de piloncillo *per se* permiten la presencia, aunque en bajas proporciones, de vitaminas y minerales, debido a que la degradación de tales componentes es menor que en los procesos de producción de azúcar refinada.

COMPONENTES ORGANOLÉPTICOS

Durante el proceso de elaboración y almacenamiento del azúcar no centrifugado, existe un proceso bioquímico de oscurecimiento no enzimático vía reacción de Maillard. Este proceso involucra la interacción entre aminoácidos y azúcares, tiene un efecto crítico en las propiedades del producto final ya que altera las propiedades nutricionales, color, textura y sabor (Asikin y col., 2014).

Posterior al proceso de elaboración del azúcar no centrifugado, ésta se torna color café debido a la eliminación de impurezas durante su producción y a que se retienen pigmentos, fenoles y flavonoides que pueden proporcionar coloración al producto terminado (Payet y col., 2005). Asikin y col. (2014) reportaron el oscurecimiento del azúcar no centrifugado después de un año de almacenamiento debido a reacciones de Maillard. El oscurecimiento incrementó en un 12.5%, de acuerdo con el análisis de color a través de la medición de unidades de color ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) (ICUMSA, 2003). Otro factor importante que incrementa el oscurecimiento del azúcar no centrifugado es la temperatura de elaboración del producto, ya que se ha observado que en el proceso de producción los diferentes niveles de oscurecimiento se incrementan al incrementar la temperatura del proceso (Asikin y col., 2016).

Los compuestos volátiles identificados en el producto final obtenido del proceso de evaporación del jugo de caña de azúcar están relacionados con su aroma. Se han identificado principalmente compuestos como furanos, furanonas, 2-acetilpirrol o 5-(hidroximetil) furfural, que son producidos por la degradación térmica de carbohidratos vía caramelización o reacción de Maillard durante el proceso de manufactura (Payet y col., 2005).

El sabor del azúcar no centrifugado está influenciado por la presencia de compuestos volátiles. Asikin y col. (2014) identificaron 37 compuestos volátiles, de los cuales 12 fueron

productos de la reacción de Maillard, 10 fueron ácidos y 8 alcoholes. Sin embargo, después de 12 meses de almacenamiento, más de la mitad de los componentes volátiles que proporcionan el sabor fueron ácidos como el ácido butanoico, el ácido 2-propenoico, ácido hexanoico, ácido propanoico y ácido 3-metil butanoico. Los principales productos de la reacción de Maillard fueron los estereoisómeros R-, S-(R,R)-2,3-butanediol. Además, se encontraron sulfuro de dimetilo, aldehídos, terpenos, entre otros.

PRODUCTOS DERIVADOS DEL PILONCILLO

El fundamento para la obtención de piloncillo se basa en la evaporación del agua presente en el jugo de la caña de azúcar. Los artesanos huastecos se han dedicado por años a esta actividad económica en la región del estado de San Luis Potosí. La manufactura artesanal del piloncillo (piloncillo moreno o negro) se caracteriza por ser de fácil elaboración debido a que no se requiere la filtración del jugo de caña de azúcar y no se realiza el descachazado (eliminación de la capa de espuma formada en la superficie); por lo tanto, contiene un gran número de impurezas que lo posicionan como un producto muy económico. Los destinos de este producto son la industria vitivinícola y tequilera (del Moral, 1995; Moctezuma, 2006). Tras su elaboración se puede obtener el piloncillo granulado (piloncillo en polvo), el cual se encuentra a la venta en reconocidas tiendas departamentales y naturistas en presentación de bolsas de 100- 500 g.

Otros productos derivados del piloncillo se elaboran por metodologías alternativas, p. ej. el piloncillo blanco, cuyo proceso requiere adicionar procedimientos omitidos en el piloncillo negro (filtración del jugo de caña de azúcar y descachazado). Al ser menores las impurezas del piloncillo blanco posee un mayor grado de calidad. Sin embargo, el esfuerzo laboral por presentar el producto de calidad no es valorizado y es pagado al mismo precio que el piloncillo negro.

Una alternativa de supervivencia de esta actividad económica en la zona Huasteca a punto de desaparecer es la producción de oro molido, cuyo método de elaboración involucra clarificación con mucilago de nopal como floculante, el cual al ser incorporado forma una capa de 3 cm de espesor (impurezas) que es retirada. Generalmente se adicionan de 1 a 1.5 L de mucilago de nopal por cada 120-160 L de jugo de caña de azúcar. (Romero-Morales y col., 2011; Prada-Florero y col. 2014).

AVANCES Y RETOS DEL PILONCILLO EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Si bien es cierto que se requiere lograr un sistema controlado que asegure un producto de calidad con mejoras al proceso artesanal que se ha seguido por años, también es preocupante el hecho de la poca valorización en el mercado productor y su

alto valor al consumidor final. Además, existe la dificultad en competir con el azúcar de mesa que se comercializa en la Zona Huasteca, debido a que los consumidores prefieren este producto. Por tal motivo, uno de los principales retos se centra en el control del proceso de elaboración de piloncillo, cuya calidad es influenciada por múltiples factores mencionados anteriormente.

Actualmente, se ha introducido en el mercado la venta de piloncillo granulado “La comandanta” en su presentación de bolsa de 500 g con un valor de \$50, incluyendo varias marcas que se refieren a este producto como “orgánico”. Sin embargo, se estima que el pago a las comunidades piloncilleras es muy bajo (11-14 veces más económico en comparación con su venta en reconocida tienda departamental), tal como se aprecia en la tabla 2. Por consiguiente, una alternativa reciente es la venta de la meladura de la caña de azúcar, es decir jugo de caña de azúcar con contenido parcial de agua, producto que a su vez es utilizado por empresas para la elaboración del producto final que es comercializado a un mayor precio comparado con el piloncillo artesanal, resulta ser una tendencia de importancia para exportación en la región europea. Otro aspecto importante de atender en la elaboración de piloncillo es la pérdida considerable de agua dado que el jugo de caña contiene cerca del 85%, la cual es reincorporada a la atmósfera, que en su caso podría ser recuperada y

aprovechada para otros fines (riego o lavado de material de laboratorio).

Tabla 2. Comparación de precio de piloncillo a público y a productores

Productores	Producto	Precio/Kg (\$)	Referencia
Zona piloncillera huasteca	Piloncillo negro	11.0-15.0	Comunicación personal; Romero Morales y col. 2011; SEDARH, SNIDRUS, 2015
	Piloncillo blanco	4.39	
	Piloncillo granulado	7.92-10	
“La comandanta”	Piloncillo granulado	100	Tienda departamental del país



Figura 3. Evaporación y moldeado del piloncillo. Evaporación del jugo de caña(a). Detección del punto de cristalización (b). Vaciado de la meladura (c). Granulado y tamizado del piloncillo (d). Desmante de los moldes del piloncillo en cono (e). Almacenado del piloncillo en cono y granulado (f y g).

CONCLUSIONES

Hoy en día, el retorno de algunos productos alimenticios considerados tradicionales para sustituir a los denominados sintéticos o procesados está tomando mucha importancia, principalmente por las enfermedades relacionadas a estos últimos. En el sector alimentario, el caso de los edulcorantes no es la excepción, siendo el piloncillo uno de los de mayor importancia al considerarse como una opción para sustituir al azúcar. Aún falta mucho por hacer, ya que los avances tecnológicos existentes por ahora no han alcanzado su implementación en todas las regiones productoras de piloncillo del país, lo cual dificulta el avance en el proceso de tecnificación y automatización al menos para los pequeños productores. Cabe destacar que todo cambio y aportación en el desarrollo científico y tecnológico mejorará las condiciones de producción de piloncillo de una manera más sustentable, facilitando el acceso a una mayor área comercial, nacional e internacional. La transferencia de innovaciones tecnológicas a los productores o asociaciones productoras de piloncillo también podría permitir mejorar la calidad del producto final y tener un avance económico en el sector, al ser un área de mercado reciente y activa para el país dentro de este mundo globalizado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento del proyecto con clave 6061.17-P.

REFERENCIAS

Asikin Y, Hirose N, Tamaki H, Ito S, Oku H y Wada K, 2016. Effects of different drying-solidification processes on physical properties, volatile fraction, and antioxidant activity of non-centrifugal cane brown sugar. *LWT-Food Sci Technol* 66:340-347.

Asikin Y, Kamiya A, Mizu M, Takara K, Tamaki H y Wada K. 2014. Changes in the physicochemical characteristics, including flavour components and Maillard reaction products, of non-centrifugal cane brown sugar during storage. *Food Chem* 149:170-177.

CONADESUCA. 2014-2015. Listado de municipios asociados a la producción de caña de azúcar. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/256397/Listado_de_municipios_asociados_a_produccion_de_azucar.pdf. Consultada el día 15 de enero de 2018.

De Maria, G. 2013. Panela: The natural nutritional sweetener. *Agro Food Industry Hi-Tech* 24(6): 44-48.

del Moral JB. 1995. La producción piloncillera en la Huasteca potosina. *Rev Geograf Agríc* 21:89-96.

ICUMSA (2003). ICUMSA methods book supplement 2002. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG.

Jaffé W 2013. Azúcar no-centrifugada (panela): producción mundial y comercio. disponible en [http://www.panelamonitor.org/documents/559/azucar-no-](http://www.panelamonitor.org/documents/559/azucar-no-centrifugada-panela-produccion-mundial-y-Recuperado-el-12-de-enero-de-2018)

centrifugada-panela-produccion-mundial-y/ Recuperado el 12 de enero de 2018.

Jaffé WR. 2015. Nutritional and functional components of non centrifugal cane sugar: A compilation of the data from the analytical literature. *J Food Compos Anal* 43:194-202.

Makoto T, Mutanda I, Yonathan A, Naoto H, Masami M, Takesi S, Hajime T y Koji W. 2016. Composition, Taste, Aroma, and Antioxidant Activity of Solidified Noncentrifugal Brown Sugars Prepared from Whole Stalk and Separated Pith of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). *J Food Sci* 81(11): C1-C9.

Marini-Zavaleta H. 2008. La fertilización fosfórica en la caña de azúcar y la producción de piloncillo. Universidad Autónoma de Chapingo. Recuperado de: <http://suelos.chapingo.mx/tesis/tesis/246.pdf>

Moctezuma P. 2006. Los teenek productores de piloncillo de San José Peketzen, Tancanhuitz: la construcción de una identidad étnica en la huasteca potosina. *Relaciones. Estudios de historia y sociedad*, XXVII (106), 153-182.

Ordoñez Díaz MM y Rueda-Quininez LV. 2017. Evaluación de los impactos socioambientales asociados a la producción de panela en Santander (Colombia). *Corpoica Cienc y Tecnol Agropecu* 18:379-396.

Payet B, Shum A, Sing C y Smadja J. 2005. Assessment of Antioxidant Activity of Cane Brown Sugars by ABTS and DPPH Radical Scavenging Assays: Determination of Their Polyphenolic and Volatile Constituents. *J Agric Food Chem* 53(26):10074-10079.

Prada-Forero LE, García HR y Chaves A. 2014. Efectos de la presión de evaporación y la concentración de antiespumante y del uso de floculante y coadyuvante en la calidad de la miel y la panela. *Corpoica Cienc Tecnol Agropecu* 15:153-172.

Prada-Forero LE, Chaves A y García HR. 2015. Efectos de la presión de evaporación y la variedad de caña en la calidad de la miel y la panela. *Corpoica Cienc y Tecnol Agropecu* 16(2):153-165.

Romero-Morales, MA, Cruz-León A, Goytia-Jiménez MA, Sámano-Rentería MA y Baca-del-Moral J. 2011. La sustentabilidad de dos sistemas de producción de piloncillo en comunidades indígenas de la región centro de la Huasteca Potosina. *Rev Geograf Agríc* 46-47: 73-89.

Singh J, Solomon S y Kumar D. 2013. Manufacturing Jaggery, a Product of Sugarcane, As Health Food. *Agrotechnol* 1(S11):10-12.

Solís-Pacheco JR, Pérez-Martínez F., Orozco-Ávila I, Flores-Montaña JL, Ramírez-Romo E, Hernández-Rosales A y Aguilar-Uscanga B. 2006. Descripción de un proceso tecnificado para la elaboración de piloncillo a partir de caña de azúcar. *e-Gnosis* 4: Art. 1

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera SIAP. 2017. Atlas Agroalimentario 2017. Disponible en http://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2017/Atlas-Agroalimentario-2017. Recuperado el 10 de enero de 2018.

United States International Trade Commission. (2014). Harmonized Tariff Schedule of the United States. 2014. USITC Publication 4446, 1989, 1-3536. Recuperado de <http://www.usitc.gov/publications/docs/tata/hts/bychapter/1400htsa.pdf>. Consultado el 10 de noviembre de 2018.

Una Nueva Generación de Nanomateriales a Base Carbono para Aplicaciones Biomédicas

A New Generation of Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications

José Juan Cedillo Portillo^{1*}, Aidé Sáenz Galindo², Adali Castañeda Facio³

¹Maestría en Ciencia y Tecnología en Materiales, ²Cuerpo Académico de Química Orgánica, ³Cuerpo Académico de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. C.P. 25280. Saltillo, Coahuila, México. *Autor de correspondencia: juan_cedillo_portillo@uadec.edu.mx

Resumen

El carbono es uno de los elementos más abundantes del planeta. Debido a las propiedades únicas que presentan, los nanomateriales a base de carbono tienen diversas aplicaciones, teniendo un gran impacto desde la electrónica hasta la medicina. Actualmente, este tipo de materiales es muy utilizado en el ámbito de las ciencias de la salud, ya que sus propiedades le permiten actuar en la medicina por su escala nanométrica, presentándolos como un nuevo acarreador de diferentes fármacos, regenerador de células y sustrato para el crecimiento óseo y muscular. Es por lo anterior, que en el presente trabajo se muestra una revisión bibliográfica de los nanomateriales a base de carbono como el grafeno, nanotubos y fullerenos, su síntesis y aplicaciones en la biomedicina, reflejando así su importancia como un avance tecnológico de gran impacto para la investigación médica.

Palabras clave: Carbono, Medicina, Nanoestructuras.

Abstract

Carbon is one of the most abundant elements of on Earth. Due to the unique properties carbon-based nanomaterials present, they are materials used in various applications, having a great impact from electronics to new applications in medicine. Currently, this type of materials is widely used in the field of health sciences, since its properties allow it to participate in medicine for its nanometric scale, presenting them as new carrier of different drugs, cell regenerator and substrate for bone and muscle growth. Therefore, the present work displays a bibliographic review of carbon nanomaterials such as graphene, nanotubes and fullerenes, their synthesis and applications in biomedicine, showing them as a technological advance of great impact for medical research.

Keywords: Carbon, Medicine, Nanostructures.

INTRODUCCIÓN

El carbono es uno de los elementos más abundantes del planeta, siendo único por su capacidad de formar redes que van desde la adimensional (0-D) hasta tridimensional (3-D) como se muestra en la Fig.1. Debido a su estructura y geometría única, el carbono tiene varios alótropos como el grafito, el grafeno, el diamante, nanotubos de carbono y fullerenos (Qi Zhang y col., 2017). Después del descubrimiento en 1985 del fullereno C₆₀ de (0-D) como la primera estructura simétrica en la familia de los nanomateriales de carbono por Kroto, Kurl y Smalley

(Camisasca y col., 2017; Goodarzi y col., 2017), los nanomateriales a base de carbono, han sido arduamente estudiados en la investigación científica para posibles aplicaciones en diversas áreas de estudio que van desde la electrónica, como almacenadores de energía, hasta la ingeniería de tejidos en la biomedicina. Estos materiales poseen propiedades únicas como una alta resistencia mecánica, su conductividad térmica y el área superficie con la que cuentan (Foo y col., 2017; Sajid y col., 2016).

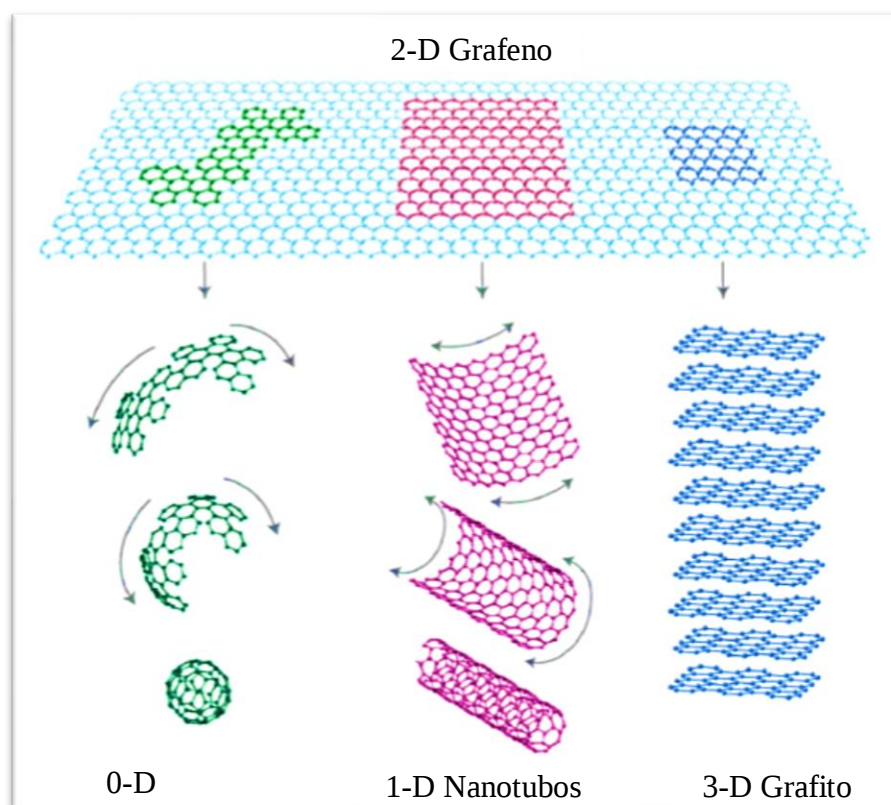


Fig. 1. Estructura de los nanomateriales a base de carbono (Zhao y col., 2017).

Desde su descubrimiento inesperado en 2004, el grafeno se ha popularizado como un avance tecnológico con una infinita variedad de aplicaciones; no obstante, hasta el 2008 Dai y col. utilizaron un derivado del grafeno, el óxido de grafeno, para el suministro de un análogo de la Camptotecina (CPT), el SN38, el cual mostró una buena solubilidad, alta capacidad de carga para el análogo del (CTP) y una alta eficiencia de administración del fármaco SN38, así como también una alta citotoxicidad contra las células (Zhao y col., 2017).

En la actualidad los compuestos a base de carbono como los nanotubos han tenido gran importancia por su capacidad de ser funcionalizados, uniéndose a su superficie moléculas de interés en la medicina para usarlos como biosensores, marcadores fluorescentes a escala molecular y nanoportadores. Zhou y col. (2009) estudiaron el comportamiento electroquímico del H_2O_2 con un electrodo modificado con grafeno, mostrando un aumento de la tasa de transferencia de electrones en comparación con electrodos que no tenían grafeno (Zhou y col., 2009). Por su parte, Hosu y col. (2017) fabricaron dos nuevos sensores híbridos electroquímicos para el análisis farmacéutico basados en poli (azul de metileno) y nanotubos de carbono, mostrando una buena estabilidad, reproducibilidad, repetibilidad y altos factores de recuperación (Hosu y col., 2017).

Asimismo, una gran ventaja que tienen este tipo de nanoestructuras es su tamaño, la cual les confiere la posibilidad de circular libremente por el torrente sanguíneo, llegar a atravesar la barrera encefálica, el epitelio estomacal y poder ser filtrados por el bazo y el riñón. Convirtiéndose estos en una alternativa terapéutica para medicina (Montes 2009).

Los fullerenos C_{60} han tenido gran interés en la biomedicina debido a sus propiedades físicas, en especial a la facultad que tienen de generar especies reactivas de oxígeno citotóxico bajo la exposición al laser; sin embargo, el uso biológico del C_{60} permanece limitado por la solubilidad que presenta en ambientes acuosos. No obstante, se han sintetizado y caracterizado una serie de derivados C_{60} solubles en agua como el $\text{C}_{60}\text{-(OH)}$, el cual puede eliminar los radicales libres y protege las células, por lo que es ampliamente utilizado en la terapia fotodinámica (TFD) (Zhang y col., 2015).

En esta revisión se aborda la importancia de las aplicaciones de los materiales a base de carbono como el grafeno, los nanotubos y los fullerenos como una nueva generación de nanomateriales en la biomedicina.

ANTECEDENTES

Propiedades de los nanomateriales a base de carbono

El grafeno es un material 2D con fuertes enlaces covalentes C-C dentro de sus hojas, lo que lo hacen uno de los materiales más resistentes con un módulo de Young de 1100 GPa, una resistencia a la fractura de 130 GPa y un área superficial de $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Además, su estructura plana 2D, les permite interactuar con muchos compuestos químicos y especies biológicas. Adicionalmente, su naturaleza hidrófoba del grafeno le brinda la característica de absorber varias moléculas o polímeros orgánicos hidrófobos a través de interacciones de van der Waals (Zhao y col., 2017).

Los nanotubos de carbono (NTC), por otro lado, son nanoestructuras en forma cilíndrica de láminas de grafeno perfectamente enrolladas por una o varias capas, las cuales presentan tamaños variables con diámetros en la escala nanométrica y longitud de hasta milímetros. Los enlaces que presentan estas nanoestructuras son sp^2 y las láminas de grafeno suelen atraerse entre ellas mismas mediante fuerzas de Van der Waals. Debido a su estructura los NTC se puede clasificar en nanotubos de pared sencilla (SWNT por su siglas en inglés single walled carbon nanotubes) y en nanotubos de pared múltiple o compuesta (MWNT multi walled carbon nanotubes) (Montes 2009).

Por su parte, los fullerenos con una estructura de hibridación sp^2 presenta una simetría con diferentes tamaños, el más abundante en el C_{60} que consiste de 60 átomos de carbono enlazados que forman pentágonos, generando un icosaedro truncado, con los átomos de carbono en los vértices. La naturaleza de los fullerenos los hace altamente hidrófobos y que la solubilidad en disolventes orgánicos, especialmente en disolventes aromáticos, sea muy alta a diferencia que en disolventes polares (Goodarzi y col., 2017).

Métodos de síntesis para grafeno, nanotubos y fullerenos

En general los métodos para la fabricación de grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos se pueden subdividir en dos categorías: la primera en enfoques sintéticos orgánicos descendentes y la segunda en enfoques ascendentes. La división mecánica, el método de redox y la descarga de arco utilizan el grafito en forma natural como fuente de carbono y son enfoques de forma descendente. En la actualidad los métodos más utilizados para la síntesis de grafenos son: exfoliación de la estructura y escisión del grafito, los ascendentes, la deposición química de vapor CVD y síntesis orgánica.

La exfoliación de la estructura incluye la separación mecánica de las capas del grafeno débilmente unidas al grafito con una

energía de interacción entre las capas de 2 eV/nm^2 y con una fuerza requerida de $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ (Fraczek-Szczypta 2014)(Qi Zhang y col., 2017) (Deng y col., 2016).

Método de descarga de arco

En este método se utilizan electrodos de carbono como fuente de carbono y una descarga eléctrica producida por una corriente eléctrica de aproximadamente 50-100 A y una diferencia de 20 V, lo cual crea una corriente eléctrica aplicada en un gas inerte que se encuentre a baja presión y en presencia de un catalizador como el hierro, cobalto o níquel produce una temperatura lo suficientemente alta que vaporiza la superficie de uno de los electrodos de carbono, formando un pequeño depósito en forma de varilla de los nanotubos de carbono en el otro electrodo (Hernandez y col., 2004; Sajid y col., 2016).

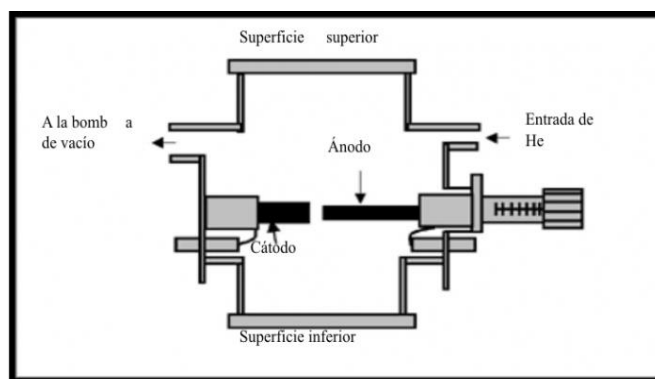


Figura 2. Método descarga de arco (Y. Hernandez y col., 2004).

Método de ablación laser

En el método de ablación laser unos pulsos de laser proporcionan la fuente de energía y los electrodos de carbono proporcionan la fuente de carbono, se utilizan pulsos sucesivos para vaporizar el blanco de forma uniforme, a temperaturas entre 3000 y 4000°C (González y col., 2009).

Método de deposición química de vapor

El método de deposición química en fase vapor es uno de los métodos más utilizados para la producción de nanomateriales a base de carbono, utilizando hidrocarburos como CH_4 , acetileno o monóxido de carbono como la fuente de carbono mientras que la energía la toman del calentamiento la cual proporciona suficiente energía para la descomposición de los hidrocarburos (Fraczek-Szczypta 2014; Goodarzi y col., 2017; Qi Zhang y col., 2017).

Aplicaciones biomédicas del grafeno, nanotubos y fullerenos

Mientras el cáncer se ha convertido en el primero problema global de salud pública, los tratamientos para combatirlo, como las quimioterapias, dejan efectos secundarios muy graves y además teniendo respuestas terapéuticas limitadas y variadas. En las últimas décadas se ha tratado de superar estos problemas explorando nuevas posibilidades de suministros de fármacos y liberación controlada (Yang y col., 2016). El uso de materiales a base de carbono para la entrega de fármacos es actualmente una técnica muy investigada debido a la gran área superficial que tienen estos materiales, lo que facilita la carga y conjugación de fármacos y otras moléculas de interés biológico. Además, debido a que el uso de algunos fármacos se ve limitado por la solubilidad que presentan, el grafeno es actualmente utilizado como portador de medicamentos hidrófobos (Jaleel y col., 2017).

Yang y col. han reportado la utilización de óxido de grafeno funcionalizado con algunos polímeros como portadores de Doxorubicina (DOX) y Camptotecina (CPT), fármacos para el tratamiento de cáncer, mostrando una capacidad de carga alta; no obstante, este tipo de portadores pueden mostrarse sensibles al pH (Yang y col., 2016). También se han reportado fármacos injertados con polímeros como el poli, N-isopropil acrilamida (PNIPAM) el cual es sensible a la temperatura, las láminas de grafeno injertadas con PNIPAM mostraron una buena solubilidad y estabilidad bajo condiciones fisiológicas, este material a base de grafeno y polímero mostro una buena capacidad de carga para el CPT y una alta eficiencia contra la muerte de las células cancerosas (Jaleel y col., 2017).

Una de las principales características con las que cuentan los fullerenos C_{60} es atrapar los radicales libres con el fin de proteger los sistemas biológicos contra el daño celular y las anomalías de los tejidos, ya que presentan dobles enlaces que son capaces de reaccionar a los radicales libres; además, pueden localizarse dentro de las células inhibiendo la producción de radicales libres (Goodarzi y col., 2017). Se ha informado también que los fullerenos C_{60} y algunos derivados solubles tienen actividad antioxidante y pueden prevenir la peroxidación lipídica y la descomposición de la membrana celular. Wang y colaboradores encontraron además que muestran mayor eficiencia los fullerenos C_{60} y sus derivados solubles que la vitamina E (Wang y col., 1999).

Otra de las aplicaciones de los materiales a base de carbono es la utilización de estos en la rehabilitación de tejidos nervioso, ya que tienen formas parecidas a las neuritas. Estos materiales pueden ser funcionalizados o modificados químicamente utilizando biomoléculas que estimulen el crecimiento de las neuritas. Los nanomateriales a base de carbono como los nanotubos y el grafeno proporcionan un sustrato para el crecimiento de las neuronas por las propiedades que poseen como el área superficial y la conductividad eléctrica (Fraczek-Szczypta, 2014).

Los nanocompuestos de carbono también son utilizados en la regeneración osteogénica, debido a que al incorporarlos a materiales compuestos presentan una mayor resistencia, una mayor adhesión de células y deposición de calcio. Asimismo, estos nanomateriales son ampliamente utilizados como sustrato en la regeneración muscular (Erol y col., 2016).

El uso de nanoestructuras a base de carbono se han convertido en temas recientes de discusión en la medicina por sus propiedades antimicrobianas aunque todavía son limitados, debido a que no poseen una buena dispersión en solventes y la citotoxicidad humana en forma pura. No obstante, los nanocompuestos de PVK-GO, los cuales tiene óxido de grafeno disperso en una matriz polimérica de polivinil-N-carbazol (PVK), han capturado la atención porque se ha mostrado como un prometedor antibacteriano para bioimplantes, biosensores, recubrimientos de dispositivos médicos y bactericidas (Mejias-Carpio y col., 2012).

CONCLUSIÓN

Los materiales a base de carbono como los nanotubos, el grafeno y los fullerenos, así como sus derivados muestran una ventana emergente para el uso de estos mismos en diversas aplicaciones, en especial en las ciencias biomédicas, debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, el área superficial con la que cuentan y su estructura. Así, este tipo de compuestos se muestran como una nueva generación de nanomateriales con gran interés para en el área médica, específicamente en la conjugación de moléculas orgánicas y de interés biológico, biosensores, acarreadores de fármacos hidrófobos, sustrato para la regeneración celular y liberación controlada de fármacos.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por la beca otorgada No. 477168 y a la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila.

REFERENCIAS

- Camisasca, Adalberto, y Silvia Giordani. 2017. "Carbon nano-onions in biomedical applications: Promising theranostic agents". *Inorganica Chimica Acta*: in press.
- Deng, Junjiao, Yi You, Veena Sahajwalla, y Rakesh K. Joshi. 2016. "Transforming waste into carbon-based nanomaterials". *Carbon* 96:105–15.
- Erol, Ozlem et al. 2016. "Recent advances in bioactive 1D and 2D carbon nanomaterials for biomedical applications". *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*: 1–22.
- Foo, Mu Ee, y Subash C.B. Gopinath. 2017. "Feasibility of

- graphene in biomedical applications". *Biomedicine and Pharmacotherapy* 94:354–61.
- Fraczek-Szczypta, Aneta. 2014. "Carbon nanomaterials for nerve tissue stimulation and regeneration". *Materials Science and Engineering C* 34:35–49.
- González, Edgar, y Francisco González. 2009. "Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono". 13:258–66.
- Goodarzi, Saba et al. 2017. "Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend". *Materials Today*: in press.
- Goodarzi, S. Da Ros, T. Conde, J. Sefat, F. Mozafari, M. 2017. "Fullerene: Biomedical engineers get to revisit an old friend". *Materials Today*: in press.
- Hosu, Oana. 2017. "Nanocomposites based on carbon nanotubes and redox-active polymers synthesized in a deep eutectic solvent as a new electrochemical sensing platform". *Microchimica Acta* 184:3919–27.
- Jaleel, Jumana Abdul, S. Sruthi, y K. Pramod. 2017. "Reinforcing nanomedicine using graphene family nanomaterials". *Journal of Controlled Release* 255:218–30.
- Mejias Carpio, Isis E, Catherine M Santos, Xin Wei, y Debora F Rodrigues. 2012. "Toxicity of a polymer-graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells." *Nanoscale* 4:4746–56.
- Montes, Silvia. 2009. "Aplicaciones médicas de los Nanotubos de carbón Nanovacunas, administración de fármacos y terapias génicas." *Aventuras del Pensamiento*: 1–5.
- Qi Zhang, Zhuona Wu, Ning Li, Yiqiong Pu, Bing Wang, Tong Zhang, Jiansheng Tao. 2017. "Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application". *Materials Science and Engineering C* 77:1363–75.
- Sajid, M.I. et al. 2016. "Carbon nanotubes from synthesis to in vivo biomedical applications". *International Journal of Pharmaceutics* 501:278–99.
- Wang, I. Chen et al. 1999. "C60 and water-soluble fullerene derivatives as antioxidants against radical-initiated lipid peroxidation". *Journal of Medicinal Chemistry* 42:4614–20.
- Y. Hernandez, G. Holguina, M. Baquero, F. Gomez-Baquero. 2004. "síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica". *revista colombiana de física* 36:296–300.
- Yang, K., L. Feng, y Z. Liu. 2016. "Stimuli responsive drug delivery systems based on nano-graphene for cancer therapy". *Advanced Drug Delivery Reviews* 105:228–41.
- Zhang, Huijuan et al. 2015. "Biomaterials Transferrin-mediated fullerenes nanoparticles as Fe²⁺-dependent drug vehicles for synergistic anti-tumor efficacy". *Biomaterials* 37:353–366.
- Zhao, Hong et al. 2017. "Graphene-based nanomaterials for drug and/or gene delivery, bioimaging, and tissue engineering". *Drug Discovery Today* 0(0): 1–16.
- Zhou, Ming, Yueming Zhai, y Shaojun Dong. 2009. "Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide". *Analytical Chemistry* 81:5603–13.

Síntesis de Nanopartículas Metálicas por Rutas Verdes

Synthesis of Metallic Nanoparticles by Green Routes

Vera, G. P.,^{1*} Farías, C. L.,¹ y Castañeda, F. A.¹

¹Programa de Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Departamento de Materiales Cerámicos. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza, 25,000. Saltillo, Coahuila, México.

*Autor de correspondencia: paolavera@uadec.edu.mx Tel: (844)415 57 52

Resumen

Las nanopartículas (NPs) representan hoy en día un atractivo campo de investigación gracias a sus diversas aplicaciones dentro de las diferentes áreas como en la biomedicina, materiales cerámicos y de los polímeros. Actualmente se ha buscado implementar rutas de síntesis por métodos verdes, donde su propósito es sustituir el uso de solventes químicos por un medio ecológico a partir de extractos naturales de plantas. Por lo que en el presente estudio se muestra como han sido utilizadas las rutas de síntesis por métodos verdes a partir los extractos naturales como el romero, hoja de *Aeglemarmelos*, el hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), raíz de *Morindacitrifolia*, *Polyalthia*, entre otros, para la síntesis de nanopartículas metálicas, destacando sus procedimientos sencillos, eficaces y sustentables.

Palabras clave: Extractos, nanopartículas, química verde, síntesis

Abstract

Nanoparticles have today represented an attractive field of research thanks to their diverse applications in the different fields such as biomedicine, ceramic and polymer materials. Currently, it has been tried to implement synthetic routes by green methods, where its purpose is to replace the use of chemical solvents by an ecological means from natural extracts of plants. Therefore, the present study shows how synthetic routes have been used by natural methods from natural extracts such as rosemary, *Aeglemarmelos*, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), *Morindacitrifolia* root, *Polyalthia*, etc., for the synthesis of metallic nanoparticles, highlighting their simple, effective and sustainable procedures.

Keywords: Extracts, green chemistry, nanoparticles, synthesis

INTRODUCCIÓN

La química convencional ha contribuido en gran medida para el desarrollo de la vida actual del hombre y su entorno. Alguna de las aportaciones ha sido en el área de medicina y la industria. Este desarrollo ha traído consigo aspectos desfavorables que han afectado directa o indirectamente al planeta. Ya que en la actualidad el gran número de problemas por la química son muchos, unos de los principales problemas son en producción de energía, transportes, industria metalúrgica, industria

automotriz que nos afecta a todos. Hoy en día tenemos grandes avances en la ciencia, y uno de los temas de interés es la Química verde. Las nuevas tecnologías brindan varias ventajas ambientales, dan aportaciones a economizar ciertos parámetros en procesos químicos (tiempo, método, contaminación, etc.) con el fin de eliminar o reducir todos estos. (Castro y col., 2011; Mammino y col., 2015; Miranda y col., 2012).

Para ello se desarrolló la tecnología a pequeña escala llamada:

nanotecnología, que ayuda a ciertas aplicaciones en diversas ramas de la ciencia, se puede definir como la manipulación y control de la materia a nanoescala con enfoque en ingeniería, química y biológica. Las nanopartículas son químicamente más

reactivas, ampliamente utilizadas como materiales usados en sensores de dispositivos electrónicos, y sus métodos de obtención pueden ser de manera química, física o de manera natural para metales nobles. (Dong y col., 2016).

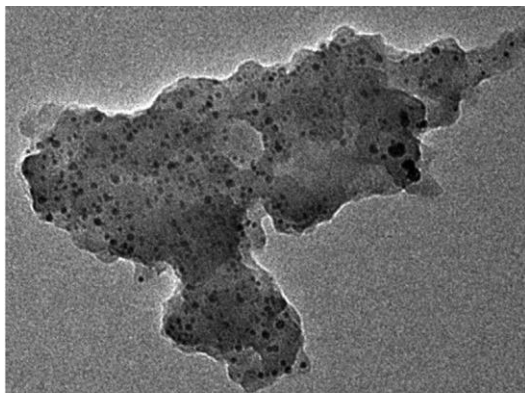


Figura 1. Imagen TEM de nanopartículas de paladio (Pd) biosintetizadas. (Sharmilay col., 2017).

En el presente artículo, se da a conocer la revisión bibliográfica de las rutas más viables para la síntesis de nanopartículas (NPs)

metálicas mediante métodos naturales.

ANTECEDENTES

La Química verde se define principalmente como el desarrollo e innovación de procesos químicos que ayudan a eliminar y/o reducir compuestos tóxicos, cantidad de energía, costos, catalizadores y residuos químicos donde el destino como agua, aire, suelo, esté protegido para favorecer el medio ambiente. Su función principal es dar herramientas que implementen tecnologías económicas, simples y que verifique que las técnicas sean sustentables para proteger el entorno (Manahan 2007; Campo 2009). La nueva ciencia a la que le llamamos nanotecnología está brindando muchas ventajas ya que en la obtención de los nanomateriales se encuentran propiedades que en un material convencional no se presentan. El desarrollo de nanocompuestos que va desde (1-100 nm) en tamaño, utilizando nanopartículas metálicas, las cuales presentan características ópticas, magnéticas, eléctricas, físicas y químicas. Son químicamente más reactivas, ampliamente utilizadas como materiales usados en sensores de dispositivos electrónicos. Algunos de los metales nobles son el oro (Au), plata (Ag), paladio (Pd) y platino (Pt), presenta un gran número de aplicaciones dentro de ellas como la medicina, electrónica, polímeros y cerámicos (Molins 2008; Taruna y col., 2016). Existen diferentes tipos de síntesis para poder obtener las nanopartículas metálicas una es la síntesis por métodos químicos utilizando una reacción de redox (agente reductor), por sol-gel, microondas, método electroquímico, reducción fotoquímica e irradiación ultravioleta (UV). Por otro lado tenemos la síntesis

mediante fuentes naturales o biosíntesis sustituyendo agentes químicos por extractos naturales o microorganismos, que son de gran utilidad por su facilidad, eficacia, no toxicidad y reducción de iones metálicos, estrategia más segura, ecológica y eco-amigable para la biosíntesis de nanopartículas (Fafal y col., 2017; Rangel y col., 2017).

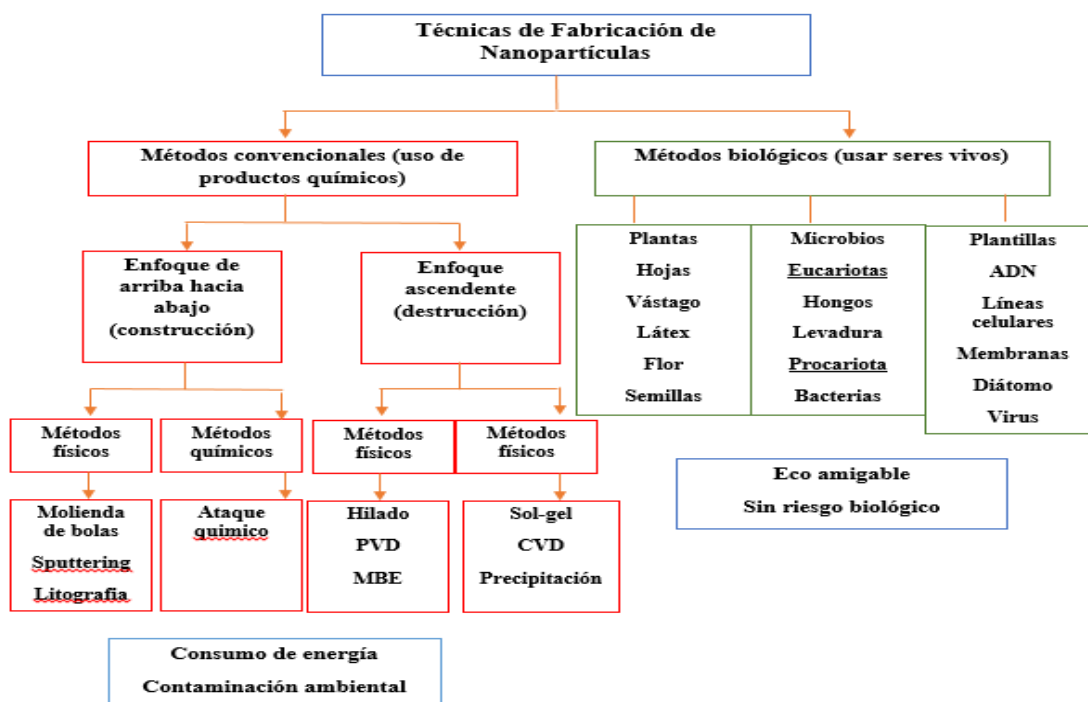


Figura 2. Clasificación de diferentes métodos de síntesis nanopartículas (Shamailay col., 2016).

Existen dos rutas para obtención de NPs “arriba hacia abajo” donde se producen por reducción de tamaño (físico y químico) a partir de un material y “abajo hacia arriba” (biológicos) se forman uniendo átomos, moléculas y partículas pequeñas. Algunos de los extractos que se utilizan para la síntesis de nanopartículas son extractos de: hoja de *Polyalthia*, donde se obtuvieron nanopartículas de aprox. 58 nm, geranio (*Pelargonium graveolens*), donde se formaron las nanopartículas rápidamente, se obtuvieron tamaños de 16-40 nm, hoja de *Piperlongum* donde se obtuvieron con morfología cuasi esférica, extracto de *Syzygium cumini* (jambul) con propiedades antioxidantes, extracto de *Ocimum sanctum* con tamaño de entre 4-30 nm, entre otras. (Mittal y col., 2013).

A comparación con las bacterias y las algas, las plantas presentan menor toxicidad ofreciendo así un sustituto verde de la biosíntesis de nanopartículas. Los polifenoles que se encuentran en las plantas son reconocidos como los grupos más grandes de antioxidantes naturales con uso potencial en drogas y aditivos alimentarios. La presencia de los polifenoles en las hojas de las plantas incrementa la estabilidad y el rango de aplicación de las nanopartículas. (Rasheedy col., 2017; Sitharay col., 2017).

La síntesis y estabilización *in situ* de nanopartículas de plata es un procedimiento eficaz para ello (Raoy col. 2013), trabajaron usando el extracto de hoja de *Aeglemarmelos*, esta planta tiene beneficios medicinales en los que se encuentra alcaloides, terpenoides que ayuda a las infecciones bacterianas y fúngicas. Se enfocaron en la cinética de la formación de partículas y en identificar los compuestos que ayudan a reducir las sales metálicas, como mecanismo *in situ*. Obtuvieron nanopartículas

de morfología esférica y con tamaño de 60 nm, este resultado se debió a la proporción de AgNO_3 y extracto de hoja. Para la cinética en la formación de NPs mostró que la reacción de reducción de sal metálica fue en 25 minutos, notando que el procedimiento fue verde por su facilidad, por ser rápido y amigable con el entorno.

Por otra parte estudiaron las nanopartículas de plata usando un procedimiento verde ya que no utilizaron ningún tipo de acelerador en la reacción y ni reactivos tóxicos, haciéndolo amigable para el medio ambiente. Para ello trabajaron con el hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) que se considera como un reactivo noble. Así mismo mencionan en la literatura que existen varios reactivos para la producción de las NPs de plata como la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxipropilcelulosa (HPC) y la celulosa microcristalina (MCC). Posteriormente para la síntesis emplearon el HPMC, glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y como precursor nitrato de plata (AgNO_3), a través de una reducción ión plata (Ag^+) a una etapa. Finalmente obtuvieron buenos resultados empleando este método, pues fue la primera vez que se trabajó con el reactivo. Las nanopartículas tuvieron un tamaño de 3-17 nm y su dispersión fue buena proyectando aplicación futura biomédica. (Dong y col, 2014).

Para sintetizar nanopartículas de oro (Au) se puede utilizar extracto de raíz de *Morinda citrifolia*. Esta planta contiene aplicaciones en el campo de la medicina y trata enfermedades como diabetes, problema de garganta, heridas, enfermedades respiratorias y cólicos menstruales. Las muestras de raíz se recolectaron de la Universidad de Periyar, en India. Como parte de la metodología que se empleó para la síntesis de las NPs de oro fue el extracto ya pulverizado mezclado con una solución

acuosa 1M de ácido cloroáurico (HAuCl) o llamado también ácido cloruro de oro para su reducción, usando temperatura ambiente. Al término del estudio se mostraron resultados buenos donde se obtuvo un tamaño de nanopartículas de 12, 17, 26 y 38 nm, mostrando un alto potencial de uso en aplicación de tratamiento antidiabético y anticancerígeno. Dando como resultado un procedimiento eficiente, económico y no tóxico. (Suman y col. 2014)

El extracto de romero (*Rosmarinus officinalis*), es útil para la síntesis verde de nanopartículas de plata (Ag). El área superficial está relacionada con actividades microbianas y catalíticas de las nanopartículas, para la técnica utilizaron el extracto acuoso del romero y el agente de oxonitrato de plata (AgNO) para su formación, estimando un tiempo de reacción de 30 minutos. Dando como resultado a este procedimiento un color amarillo confirmando la formación de las nanopartículas y una aplicación de agente microbiano eficaz mediante esta técnica, ayudando así mismo al entorno con su ruta ecológica, sin productos químicos ni algún esfuerzo de presión y temperatura. (Ghaedi y col. 2015).

Posteriormente el extracto de corteza de *picrasma quassioides* es utilizado para la síntesis de nanopartículas de plata (Ag) agregando el óxido de grafeno (GO). Las ramas de esta planta son usadas como medicina popular para prevenir y ayudar en enfermedades como cáncer, hipertensión, entre otras, mientras que el grafeno tiene aplicaciones en el área de biología y catálisis. Al agregarse con nanopartículas este compuesto presenta una alta conductividad eléctrica y área superficial, existen diferentes métodos como irradiación ultrasónica, en microondas, montaje electrostático pero no son de gran ayuda para el medio ambiente. Como metodología para la síntesis de las nanopartículas de plata, se utilizó el extracto acuoso de la corteza de la planta y como agente reductor nitrato de plata (AgNO₃). Después para la síntesis de GO (óxido de grafeno) se realizó por medio de la técnica de Hummer y finalmente para la síntesis del nanocompuesto de nanopartículas de plata con óxido de grafeno (GO-AgNPs), se usó polvo de GO se agregó agua desionizada y nitrato de plata (AgNO₃), finalmente se mezclaron con el extracto de corteza de *picrasma* en un tiempo de reacción de 45 minutos a temperatura ambiente. Como resultados se obtuvieron un tamaño de NPs entre 10-49.5 nm, dando así una actividad muy eficaz para la degradación del colorante en 15 minutos y mostrando a la ruta verde con ventajas económicas, ecológicas y rápidas en cuestión de tiempo. (Srekantha y col. 2016).

Existen técnicas de caracterización que ayuda a comprobar los diferentes experimentos y/o pruebas llevadas a cabo. Dentro del tema de las nanopartículas unas de las más utilizadas son los equipos de espectroscopía UV-vis que ayuda ver la presencia de las NPs a una determinada longitud de onda característica, debido a que cada material presenta una absorbancia en una región determinada. El microscopio electrónico de barrido (SEM) muestra la morfología de la nanopartícula y tamaño de la muestra. También se encuentra la difracción de rayos X (DRX) proporcionando información sobre las fases cristalinas y tamaño presentes en el material. Finalmente espectroscopía infrarroja (FT-IR), brindándonos las bandas características de los grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas. (Arsiya y col. 2017).

CONCLUSIÓN

En esta revisión bibliográfica se presenta el amplio campo de la obtención de nanopartículas mediante rutas verdes, específicamente se habló de los extractos de plantas naturales como fuentes reductoras de sales metálicas, los cuales han sido de gran interés al demostrar ser eficientes para la reducción como (AgNO₃), (AgNO) y (HAuCl). Los resultados demostraron que la hoja de *Aegle marmelos* muestra tiempo de reacción de 25 minutos obteniendo nanopartículas esféricas de tamaño aprox. de 60 nm, la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) presenta tamaño de partícula entre 3-17 nm, el romero muestra tiempo de reacción de 30 minutos para la obtención de nanopartículas y con el *picrasma quassioides* nanopartículas entre 10-49.5 nm con tiempo de reacción de 45 minutos, todas ellas exhiben propiedades de un material convencional. Considerando la obtención de las nanopartículas metálicas mediante métodos de extractos naturales es un método sustentable para la comunidad científica, así como su aplicación en diversas áreas de la ciencia de los materiales.

REFERENCIAS

- Arsiyaa F, Sayadia M y Sobhanib S. 2017. Green synthesis of palladium nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. Mater. Lett 186:113–115.
- Campo H. 2009. Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de enolcarbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros. Aplicaciones. España, Universidad de Santiago de Compostela. p. 1-4.
- Castro N y Verbel J. 2011. Química Verde: Un Nuevo Reto. Ciencia e Ingeniería Neogranadina. 21:169-186.
- Dong Ch, Zhang X y Cai H. 2014. Green synthesis of monodisperse silver nanoparticles using hydroxy propyl methyl cellulose. J. Alloys Compd 583:267–271.
- Dong Ch, Zhang X, Cai H, y Cao Ch. 2016. Green synthesis of biocompatible silver nanoparticles mediated by *Osmanthus fragrans* extract in aqueous solution. Optik 127:10378-10388.
- Fafal T, Tastan P, Tuzun B, Ozyazici M y Kivcak B. 2017. Synthesis, characterization and studies on antioxidant activity of silver nanoparticles using *Asphodelus aestivus* Brot. aerial part extract. S. Afr. J. Bot 112:346–353.
- Ghaedi M, Yousefinejad M, Safarpour M, Khafri Z y Purkait M. 2015. *Rosmarinus officinalis* leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and investigation of its antimicrobial properties. J. Ind. Eng. Chem 31:167–172.
- Mammino L. 2015. A great challenge of green chemistry education: the interface between provision of information and behaviour patterns. The Royal Society of Chemistry Chapter 1:1-15.
- Manahan S. 2007. Introducción a la química ambiental. España, Reverté. p. 1-11.
- Miranda M., Ramírez M, León C, Santos S, Morales M,

- Torralba M y Castillo D. 2012. Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde. Madrid, UNED. p. 15-19.
- Mittal A, Chisti Y y Banerjee U. 2013. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnol. Adv 31:346-356.
- Molins R. 2008. Oportunidades y Amenazas de la Nanotecnología Para la Salud, los Alimentos, la agricultura y el medio ambiente. México, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. p. 45-47.
- Rangel R, Muñoz M, Rodríguez M, Lazcano T y Solans C. 2017. Green synthesis of silver nanoparticles in oil-in-water microemulsion and nano-emulsion using geranium leaf aqueous extract as a reducing agent. Colloids Surf. A <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.051>.
- Rao K y Paria S. 2013. Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous Aegle marmelos leaf extract. Mater. Res. Bull 48:628-634.
- Rasheed T, Bilal M, Iqbal H y L Ch. 2017. Green biosynthesis of silver nanoparticles using leaves extract of Artemisia vulgaris and their potential biomedical applications. Colloids Surf. B 158:408-415.
- Shamaila S, Sajjad A, Rayma N, Farooqi S, Jabeen N, Majeed S y Farooq I. 2016. Advancements in nanoparticle fabrication by hazard free eco-friendly green routes. Appl. Mater. Today 5:150-199.
- Sharmila G, Fathima M, Haries S, Geetha S, Kumar N y Muthukumaran C. 2017. Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using Filicium decipiens leaf extract. J. Mol. Struct 1138:35-40.
- Sithara R, Selvakumar P, Arun C, Anandan S y Sivashanmugam P. 2017. Economical synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of Acalypha hispida and its application in the detection of Mn(II) ions. J. Adv. Res 8:561-568.
- Sreekantha T, Jungb M y Eomb I. 2016. Green synthesis of silver nanoparticles, decorated on graphene oxide nanosheets and their catalytic activity. Appl. Surf. Sci 361:102-106.
- Suman T, Rajasree S, Ramkumar R, Rajthilak C y Perumal P. 2014. The Green synthesis of gold nanoparticles using an aqueous root extract of Morinda citrifolia L. Spectrochim. Acta, Part A 118:11-16.
- Taruna, Kaushal J, Bhatti J y Kumar P. 2016. Green synthesis and physico-chemical study of silver nanoparticles extracted from a natural source Luffa acutangula. J. Mol. Liq 224:991-998

Efectos de la Modificación Superficial por Plasma en Fibras Lignocelulósicas y su Aplicación

Surface Modification by Plasma Applications on Lignocellulosic Fibers

Alonso, M. F., *Narro, C. R., Castañeda, A. O.

Maestría en Ciencia y Tecnología en Materiales. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza Ing. José Cárdenas. C.P. 25280 Saltillo, Coahuila, México. Tel: +52 8444155752. Autor de correspondencia: rinarro@uadec.edu.mx

Resumen

Este estudio se llevó a cabo para comprender como son afectadas las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de las fibras lignocelulósicas debido a tratamientos superficiales utilizando la tecnología de plasma. Es importante mencionar que las fibras lignocelulósicas no dejan huella de carbono y son muy ligeras, entre otras cualidades industrialmente deseables, por lo que son empleadas como relleno orgánico para compósitos biodegradables con diversas aplicaciones. La modificación superficial por plasma frío es una tecnología que puede incrementar la resistencia térmica de estos rellenos orgánicos, debido a la remoción de volátiles presentes en las fibras y además promueve la asimilación de la naturaleza química de la matriz polimérica, por otro lado es una tecnología económica y no contaminante. En esta investigación se explica cómo se utiliza el plasma frío como técnica de modificación superficial, aplicada a fibras lignocelulósicas, describe algunos aportes científicos importantes al respecto y concluye la importancia y utilidad de dicha técnica.

Palabras clave: Fibras lignocelulósicas, fibras naturales, modificación superficial con plasma.

Abstract

This study was realized to understand how the mechanical, thermal and morphological lignocellulosic fibers properties are affected by plasma technology surface treatments. It's important to mention that the lignocellulosic fibers don't leave a carbon footprint and they are very light, among other industrially desirable qualities, so they are employed as organic filling for biodegradable composites with various applications. The cold plasma surface modification is a technology that can increase the organic filling thermal resistance, due to the removal of the finer volatile compounds and also promotes assimilation of the polymer matrix chemical nature; on the other hand, it's an economical and non-polluting technology. In this investigation, we explain how the surface modification cold plasma technique can be used on lignocellulosic fibers, describes some important scientific contribution regarding and concludes the importance and utility of said technique.

Keywords: Lignocellulosic fibers, natural fibers, plasma surface modification.

INTRODUCCIÓN

La ley ambiental y las preocupaciones sociales derivadas del calentamiento global están impulsando a la búsqueda de nuevos materiales que sean eco-amigables en su proceso, uso

y desecho (Mohanty y col., 2005). Ellos refieren que los biocompuestos o también llamados materiales biobasados, pueden complementar o reemplazar a aquellos derivados del petróleo. El objetivo es obtener "plásticos" reforzados con

fibra natural, que compitan con los reforzados con fibra de vidrio, pero que sean más eco-amigables.

Para obtener estos materiales biobasados con óptimas propiedades, es necesario en muchos casos, la modificación superficial de la fibra natural para que sea incorporada eficazmente a la matriz polimérica, esto para que ambos materiales sean completamente compatibles y se obtengan las propiedades deseadas, derivadas de una buena dispersión y una excelente interacción interfacial. En cuanto a las modificaciones superficiales empleadas para mejorar las propiedades superficiales de fibras y/o polímeros, Wolf(2016) refiere que los métodos de plasma frío están ganando gran aceptación. Él explica que esto se debe a que el plasma frío libera especies reactivas que interactúan con la superficie de los materiales, cambiando su química y morfología. Por esta razón, el objetivo de este documento es dar a conocer la utilidad del uso de plasma frío como técnica de modificación superficial de fibras lignocelulósicas.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para lograr este objetivo, el estudio presente consiste en revisar los conceptos de fibras lignocelulósicas y plasma frío como técnica de modificación superficial, y evaluar el estado del arte donde se aborden las principales investigaciones respecto de ambos referentes. Con base en la revisión conceptual y el estado del arte se concluirán los factores importantes a tomar en cuenta para llevar a cabo la modificación superficial de las fibras lignocelulósicas mediante la tecnología de plasma frío.

Las fibras lignocelulósicas están constituidas de celulosa como componente estructural principal, y hemicelulosa y lignina como acopladores de las fibras, según mencionan Takhur y col., 2015. Ellos, explican la estructura química de dichos componentes y la estructura física de dicha fibra, ver Fig. 1.

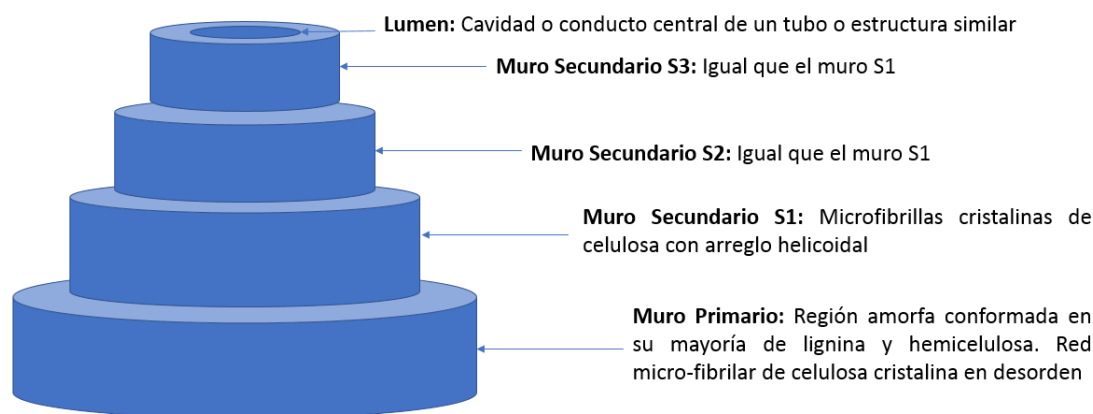


Figura 1. Estructura física de la fibra natural lignocelulósica. Basada en Takhur y col., (2015).

“La celulosa es un polisacárido lineal de condensación, que comprende unidades de D-anhidro glucopiranosas unidas mediante enlaces β -1,4-glucosídicos” (Takhur y col., 2015). La Fig. 2 nos muestra el esquema de este polisacárido.

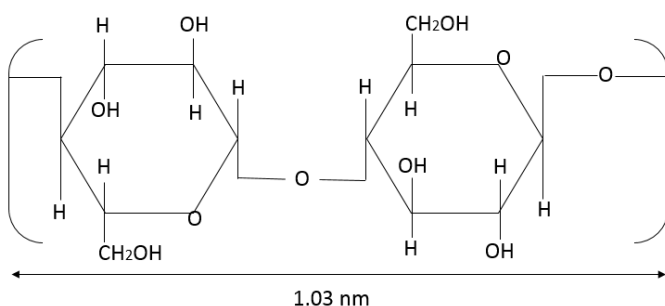


Figura 2. Estructura de la celulosa. Basada en Takhur y col., (2015).

“La hemicelulosa exhibe una estructura ramificada y consiste en una mezcla de polisacáridos con bajo peso molecular, respecto de la celulosa. Esta permanece asociada a la celulosa después de remover la lignina, que es el agente principal de acoplamiento de los componentes presentes en las plantas, siendo la matriz principal para incrustar las fibras de celulosa junto con la hemicelulosa” (Takhur y col., 2015).

La estructura superficial de estas fibras puede ser modificada si esta se pone en contacto con plasma frío. El plasma frío es un gas ionizado que está formado de partículas eléctricas cargadas que responden colectivamente a fuerzas electromagnéticas a bajas temperaturas (Peratt, 2015). Se obtiene por descargas eléctricas en los gases o por microondas (Misra y col., 2016). Los principios básicos de las tecnologías

de modificación superficial por descarga atmosférica, se citan a continuación:

Descarga de corona en plasma de aire: Proceso eléctrico que usa aire ionizado para incrementar la tensión superficial de substratos no porosos (Wolf, 2016).

Ozonación: El ozono (O_3) es descompuesto en oxígeno molecular (O_2) y oxígeno monoatómico ($O^{-1/2}$) mediante una descarga eléctrica. El $O^{-1/2}$ es un radical muy reactivo y una especie muy oxidante (Wolf, 2016).

Descarga de plasma de flama: Este se produce cuando un gas inflamable y aire atmosférico se combinan y son quemados para formar una intensa flama azul (Wolf, 2016).

Exposición a la flama: La superficie del material se polariza a medida que el plasma de flama afecta la distribución electrónica y la densidad de la superficie (Wolf, 2016).

Descarga química de plasma: Se genera una atmósfera cargada eléctricamente similar al plasma de aire, pero se usan atmósferas químicas para ampliar el rango de modificaciones en un sustrato (Wolf, 2016).

En cuanto a las diferentes tecnologías de tratamiento superficial citadas anteriormente, el tratamiento corona es la tecnología más utilizada a nivel mundial en las industrias. Además de los plasmas atmosféricos también existen plasmas a baja presión que utilizan baja frecuencia a 0.5 MHz, radiofrecuencia a 13.56 MHz o microondas a 2.7 Ghz. Para llevar a cabo la modificación de superficies, se pueden usar diferentes tipos de gases denominados inertes como los gases nobles y reactivos como el oxígeno esto con el fin de activar la superficie, por medio del injerto de grupos funcionales sobre ella, este proceso de modificación superficial es nombrado activación de superficie, sin embargo al llevarse a cabo este proceso, también este está en competencia con otro proceso que se llama erosión por plasma. También en la modificación por plasma además de los gases, se pueden utilizar diferentes tipos de monómeros, en este caso se realiza una polimerización por plasma sobre la superficie de la fibra y se obtiene un recubrimiento manométrico sobre esta.

Los tratamientos superficiales con plasma frío que utilizan gases inertes o reactivos provocan cambios químicos superficiales en las fibras tales como la radicalización, que es la generación de radicales en la superficie de la fibra. Estudios respecto de la radicalización de fibras lignocelulósicas, realizados por Sabharwal y col., 1993; Zanini y col., 2005; Zanini y col., 2008, sugieren que el plasma de radiofrecuencia (13.56 GHz) a bajas presiones utilizando como gas argón, al aplicarlo en fibras de yute y de madera, producen una concentración de radicales fenólicos y semi-quinonas que va desde un valor de $10^{16} spin/g$ (una medida de la concentración de especies paramagnéticas) para la fibra prístina a $\geq 2 \times 10^{16} spin/g$ después de aplicar el plasma de argón de

forma continua durante 30 s o más. También, es interesante observar que después de aplicar pulsos cortos (con 1 s de intercalado entre un pulso y otro) de 30 s cada uno en las fibras lignocelulósicas, inclusive se alcanzaron concentraciones de radicales superiores a $3.4 \times 10^{16} spin/g$. Estas investigaciones sugieren que presiones bajas favorecen la radicalización, ya que pudieran conducir a interacciones electrón-molécula significativas, y que 2-3 min es suficiente para maximizarla, evitando su inhibición, pudiendo ser por la proliferación de mecanismos de recombinación de los radicales libres. También se han observado concentraciones considerables de radicales de 10^{16} y $2 \times 10^{16} spin/g$ antes de los tratamientos con plasma, aunque estos pueden ser debido a la foto-inducción y/o por tratamientos térmicos, mecánicos y químicos previos.

Otro cambio químico superficial causado por los tratamientos con plasmas fríos es la introducción de funcionalidades oxigenadas. Evidencia de ello es el incremento en la relación molar de oxígeno (O) respecto del carbono (C) en los materiales tratados, por lo que a esta relación la simbolizaremos como O/C. Estudios, realizados por Yuan y col., 2004, donde fibras lignocelulósicas de pino Radiata tratadas previamente química-termo-mecánicamente (CTMP), (proceso donde las fibras son sometidas a altas presiones y humedad para separarlas unas de otras), fueron modificadas mediante plasmas de argón y de aire, ambos a baja presión, alcanzaron valores de O/C=0.42 con plasma de argón y de O/C=0.51 con plasma de aire, que son relaciones superiores al de las fibras sin tratamiento O/C=0.31. En otra investigación, llevada a cabo por Östenson y col., 2006, se realizó la modificación de fibras de madera CTMP, con plasma de oxígeno en un reactor de platos paralelos. En este estudio se logró una relación en las fibras de madera modificadas de O/C=0.74 con respecto a las fibras sin tratamiento que obtuvo un valor de O/C=0.58. Estos cambios en la razón de oxígeno y carbono presente en la superficie de las fibras puede deberse a que el oxígeno diatómico es excitado a estados mono y diatómico muy energéticos y/o por los radicales libres superficiales formados en la fibra, que reaccionarían con el oxígeno atmosférico y la humedad del laboratorio. En otra investigación, realizada por Kafi y col., 2009 y 2011, donde se trataron fibras de yute con plasmas de helio, helio /Acetileno y helio/nitrógeno a presión atmosférica, la relación O/C después de 3 min de tratamiento fue de 0.5 para el plasma de helio, 0.4 para el plasma de helio/Acetileno y 0.38 para el plasma de helio/nitrógeno, mientras que las fibras prístinas tuvieron una relación de O/C=0.45. El incremento observado en el primer tratamiento mencionado puede deberse a la formación de especies levemente oxidadas, poco densas y radicales fenólicos, para el tratamiento que utiliza acetileno en la modificación, la disminución en la relación oxígeno-carbono observada puede deberse a la polimerización de una película hidrocarbonada. Para el tratamiento donde se utilizó nitrógeno la disminución en la relación oxígeno-carbono se debe a la inclusión de

funciones nitrogenadas junto con la devastación de la superficie. Por otra parte, también se han podido obtener observaciones interesantes respecto de los radicales libres presentes en el plasma, que pudieran servir para deducir el mecanismo de funcionalización por plasma debido a la activación de la superficie de los materiales modificados, como por ejemplo los reportados por Bundaleska y col., 2014, donde fibras de bagazo de caña de azúcar son modificadas con un plasma "tipo tornado" de agua-aire a presión atmosférica, operado con una frecuencia de 2.45 GHz a potencias de 200 a 700 Watts. En esta investigación, tras una exposición prolongada se detectó la presencia de hidroxilo, oxígeno monoatómico, ácido nítrico (HNO_2) y monóxido de nitrógeno ($\text{NO}^{-1/2}$) en el plasma. También es posible encontrar evidencia de la polimerización por plasma, como lo muestra el estudio realizado por Barra y col., 2015, donde las fibras de henequén fueron tratadas con plasma de metano de baja presión, operando a una frecuencia de 450 GHz. En la composición química de las fibras de henequén, después del tratamiento con plasma se detectaron hidrocarburos saturados en la hemicelulosa. La evidencia más sustancial de la polimerización de películas en la superficie de las fibras lignocelulósicas es otorgada por otra investigación realizada por Aguilar-Rios y col., 2014, donde fibras de henequén fueron modificadas con un plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD) de etileno a presión atmosférica, en éste estudio se observó la formación de una película polimérica que redujo las funcionalidades hidroxilo (OH) en la superficie.

Por otra parte, como lo muestra Praveen y col., 2016, la modificación superficial por activación y erosión por plasma de oxígeno influyó en los cambios morfológicos que presentaron las fibras de coco, las cuales fueron expuestas a un plasma de RF por descarga de bobina dieléctrica a 50 W durante 10 s, donde se observó el incremento de la concentración superficial de oxígeno en hasta 32.2%. Este es un incremento considerable tomando en cuenta que la fibra prístina presentó una concentración de oxígeno de 19.5% en su superficie, lo que puede deberse a la devastación de la superficie de las fibras y la inclusión de nuevas funcionalidades oxigenadas.

La potencia es una variable importante para los que trabajan los plasmas de baja frecuencia (LF) y de radiofrecuencia (RF). Esta variable es importante para lograr concentraciones de oxígeno diferentes, por ejemplo, en una investigación, realizada por Sever y col., 2011, donde fibras de yutes tratadas con plasma de oxígeno de RF y LF, la relación O/C de las fibras prístinas fue de 0.10, y con este fue la siguiente 0.18 a 30 W, 0.23 a 60 W y de 0.19 a 90 W para el plasma de LF, mientras que la relación fue de 0.25 a 30 W, 0.31 a 60 W y de 0.36 a 90 W para el plasma de RF. Infiriendo que, para el plasma a 90 W en LF, la disminución en la O/C es causada por el deterioro de los grupos oxigenados. En este caso, se detectaron las funcionalidades carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), ácido

carboxílico (COOH) y ésteres (CO_2) en la superficie de la fibra. Por otra parte trabajar a presión atmosférica también implica que se deben utilizar potencias altas, como lo muestra una investigación, realizada por Bozaci y col., 2013, donde un tejido de lino tratado con plasma por descarga atmosférica de argón y de aire a presión atmosférica operando a potencias de 100 a 300 Watts, tuvieron una relación O/C de 0.47 para el plasma de argón y de 0.55 para el plasma de oxígeno, un incremento considerable en la concentración de oxígeno superficial tomando en cuenta que las fibras prístinas presentaron una relación O/C=0.36.

El tratamiento con plasma también puede inducir cambios en la hidrofiliidad / hidrofobicidad, por ejemplo, en una investigación, realizada por Kafi y col., 2009, donde se modificó un tejido de yute prístino utilizando plasma de helio a presión atmosférica a 970 Watts. El estudio mostró que 2 s de tratamiento son suficientes para remover contaminantes de la superficie y reducir la rugosidad, pero una exposición superior es capaz de remover la capa hidrofóbica del tejido de yute, seguida de la destrucción de la estructura macro y microfibrilar, provocando rompimiento de la fibra, ondulaciones y distorsiones, lo que sugeriría un incremento en la hidrofiliidad de la fibra. En la investigación de Barra y col., en 2015, que ya fue descrita en párrafos anteriores, las fibras incrementaron su ángulo de contacto, de $83^\circ \pm 13^\circ$ para las fibras prístinas a $105^\circ \pm 4^\circ$ para las fibras tratadas con plasma de metano, lo que se debe a un incremento hidrofóbico superficial. La hidrofobicidad puede ser causada por la polimerización de una película hidrofóbica en su superficie debido al tratamiento con plasma. En la investigación de Praveen y col., en 2016, que también se describió en párrafos anteriores, al contrario de la investigación anterior, la hidrofiliidad de la fibra incrementó, ya que la absorción de humedad llegó a incrementarse hasta 94% de la capacidad de absorción de la fibra con un tratamiento de plasma de oxígeno durante 15 s operando a una presión de 75 Pa, lo cual es un incremento considerable respecto de la capacidad de absorción de humedad de las fibras prístinas que fue de 39%. El incremento en la hidrofiliidad pudo deberse a la inclusión de las funcionalidades oxigenadas y a la formación de cavidades en la superficie de la fibra.

Lamentablemente, es común que los tratamientos con plasma de activación disminuyan las propiedades mecánicas de las fibras lignocelulósicas, como lo muestra una investigación realizada por Baltazar y col., en 2008, donde plasma de aire a presión atmosférica, aplicado durante 3 min a las fibras de abacá exhibieron un módulo de Young de 21.5 ± 4 GPa, mientras que el abacá prístino mostró 30 ± 5.1 GPa; de 17.1 ± 4.9 GPa para las fibras de lino, mientras que el lino prístino mostró 130.1 ± 22.4 GPa; de 15.4 ± 5 GPa para las fibras de cáñamo, mientras que el cáñamo prístino mostró 51.7 ± 14.7 GPa; 20.9 ± 4.1 GPa y de para el sisal prístino mostró 40.1 ± 19 GPa. Esta disminución en las propiedades mecánicas puede deberse al daño estructural de la fibra debido

a la exposición prolongada de la fibra a plasmas muy reactivos, lo cual sugieren la observación de agrietamientos, surcos, rugosidad, fracturas y huecos superficiales (cuyas cantidades son directamente proporcionales con la frecuencia de descarga del plasma) observadas en esta y otras investigaciones similares (Bozaci y col., de 2013, Aguilar-Rios y col., de 2014, Barra y col., en 2015, Praveen y col., en 2016 y Baltazar y col., 2007).

Pese a que el plasma por activación por aire atmosférico tiende a disminuir las propiedades mecánicas de las fibras lignocelulósicas, parece ser que no es así para su resistencia térmica, como lo sugiere otra investigación realizada por Baltazar y col., también en 2008 y similar a las que se han mencionado en párrafos anteriores donde, todas las fibras mostraron tres regiones de pérdida de masa, la primera de 50 a 100°C para las fibras prístinas y de 55 a 110°C para las fibras tratadas con plasma, debido a la evaporación; la segunda de 250 a 410°C para las fibras prístinas y de 280 a 430°C para las fibras tratadas por plasma, debido a la descomposición de la lignina y la hemicelulosa; y la última de 440 a 560°C para las fibras prístinas y 450 a 560°C para las fibras tratadas por plasma, debido a la descomposición de la celulosa y de la lignina y hemicelulosa residual. Este incremento en la estabilidad térmica de las fibras lignocelulósicas pudo deberse a que el tratamiento con plasma a presión atmosférica remueve la mayoría de los ácidos grasos, alcoholes, ceras, pectinas y hemicelulosas, compuestos que son menos resistentes térmicamente respecto de la lignina y la celulosa (Baltazar-y-Jimenez, col., 2008).

También es notable, que la humedad relativa (MR) presente en las fibras lignocelulósicas también es un factor determinante en la relación O/C que resulta de los tratamientos con plasma, por ejemplo, en la investigación desarrollada por Zohu y col., 2012, fibras desgomadas de ramina ordenadas en grupos con 2.5, 6.1 y 23.5% de MR, con una relación O/C=0.48 para las fibras prístinas, fueron tratadas con plasma JET de helio de radiofrecuencia. Las fibras de ramina tratadas con plasma de helio mostraron una relación O/C de 0.48 para las fibras con 2.5% de MR, 0.95 para las fibras con 6.1% de MR y 1.17 para las fibras con 23.5% de MR. Este incremento en la relación O/C en la superficie de la fibra, que es directamente proporcional a la MR presente en la fibra, puede deberse a que el agua hidroliza, generando radicales libres de hidroxilo (OH) que reaccionarían con la superficie de la fibra.

CONCLUSIONES

Se concluye que la utilización de plasma frío de gases neutros o reactivos para realizar la activación de superficies de fibras, así como el plasma frío de diferentes monómeros para obtener un recubrimiento por polimerización por plasma sobre estas fibras, son una herramienta útil para modificar las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de las fibras, así como para proveer diferentes grados de hidrofobicidad o hidrofiliidad

dependiendo de las necesidades requeridas por el cliente. Se encontró que los parámetros más importantes que se deben tomar en cuenta durante la modificación superficial por plasma son: la potencia, el tiempo y la presión de operación. Además es importante la eliminación de la humedad relativa presente en la fibra para que esta no interfiera en la modificación.

Agradecimientos

Se agradece, por apoyo técnico, al Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila (U.A. de C.), y a la Facultad de Ciencias Químicas por proveer las instalaciones, el acceso a las herramientas electrónicas y de cuerpo docente, para desarrollar esta investigación bibliográfica.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Rios A, Herrera-Franco PJ, Martínez-Gómez A. de J y Valdez-González A. 2014. Improving the bonding between henequén fibers and high density polyethylene using atmospheric pressure ethylene-plasma treatments. *eXPRESS Polym. Lett.* 8: 491-504
- Baltzar-y-Jimenez A, Bistriz M, Schulz E y Bismarck A. 2008. Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres-Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate. *Compos. Sci. Technol.* 68:215-227
- Baltzar-y-Jimenez A, Juntaro J y Bismarck A. 2008. Effect of Atmospheric Air Pressure Plasma Treatment on the Thermal Behaviour of Natural Fibres and Dynamical Mechanical Properties of Randomly-Oriented Short Fibre Composites. *J. Biobased Mater. Bioenergy.* 2:264-272
- Baltzar-Y-Jimenez A y Bismarck, A. 2007. Surface modification of lignocellulosic fibres in atmospheric air pressure plasma. *Green Chem.* 9:1057-1066
- Barra BN, Santos SF, Bergo PVA, Alves Jr. C, Ghavami K y Savastano Jr. H. 2015. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. *Indus. Crops Prod.* 77:691-702
- Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E y Tavman I. 2013. Effects of atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. *Composites Part B.* 45:565-572
- Bundaleska N, Tatarova E, Dias FM, Lino da Silva M, Ferreira CM y Amorim J. 2014. Air-water "tornado"-type microwave plasmas applied for sugarcane biomass treatment. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 47:1-10

- Kafi AA, Hurren CJ, Huson MG y Fox BL. 2009. Analysis of the Effects of Atmospheric Helium Plasma Treatment on the Surface Structure of Jute Fibres and Resulting Composite Properties. *J. Adhes Sci Technol.* 23:2109-2120
- Kafi AA, Magniez K y Fox BL. 2011. A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites. *Compos Sci Technol.* 71:1692-1698
- Misra NN, Schlüter OK y Cullen PJ. 2016. Plasma in Food and Agriculture. En: *Cold Plasma in Food. Fundamentals and Application.* Misra NN, Schlüter OK, Cullen PJ, ed. Londres, Oxford, y San Diego. Elsevier. p. 1-13.
- Mohanty KM, Misra M, Drzal TL, Selke ES, Harte RB y Hinrichsen, G. 2005. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. En: Mohanty KA, Misra M, Drzal TL, ed. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites.* Nueva York. Taylor & Francis. p. 1-38
- Östenson M, Järund H, Toriz G y Gatenholm P. 2006. Determination of surface functional groups in lignocellulosic materials by chemical derivatization and ESCA analysis. *Cellulose.* 13:157-170
- Peratt AL. 2015. *Physics of the Plasma Universe*, 2nd edition. Nueva York. Springer Science+Business Media.
- Praveen KM, Thomas S, Grohens Y, Mozetic M, Junkar I, Primc G y Gorjanc M. 2016. Investigations of plasma induced effects on the surface properties of lignocellulosic natural coir fibres. *Appl. Surf. Sci.* 368:146-156
- Sabharwal HS, Denes F, Nielsen L y Young RA. 1993. Free-Radical Formation in Jute from Argon Plasma Treatment. *J. Agric. Food Chem.* 41:2202-2207
- Sever K, Erden S, Gülec HA, Seki Y y Sarikanat M. 2011. Oxygen plasma treatment of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites. *Mater. Chem. Phys.* 129:275-280
- Takhur KM, Rana KA, Liping Y, Singha SA y Takhur, KV. 2015. Surface Modification of Biopolymers: An Overview. En: Thakur KV y Singha, SA, ed. *Surface Modification of Biopolymers* (pp. 1-19). Hoboken. John Wiley & Sons. p. 1-19
- Wolf AR. 2016. *Plastic Surface Modification: Surface Treatment and Adhesion*, 2nd edition. Cincinnati. Hanser Publications.
- Yuan X, Jayaramani K y Bhattacharyya D. 2004. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. *Composites: Part A.* 35:1363-1374
- Zanini S, Canevali C, Orlandi, M, Tolpa EL, Zoia L, Riccardi C y Morazzoni F. 2008. Radical Formation on CTMP Fibers by Argon Plasma Treatments and Related Lignin Chemical Changes. *BioResources.* 3:995-1009
- Zanini S, Riccardi C, Canevali C, Orlandi M, Zoia L y Tolppa E.-L. 2005. Modifications of lignocellulosic fibers by Ar plasma treatments in comparison with biological treatments. *Surf. Coat. Technol.* 200:556-560
- Zhou Z, Wang J, Huang X, Zhang L, Moyo S, Sun Sy Qiu, Y. 2012. Influence of absorbed moisture on surface hydrophobization of ethanol pretreated and plasma treated ramie fibers. *Appl. Surf. Sci.* 258:4411-4416