



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

INFLUENCIA DEL MUCÍLAGO DE NOPAL SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA CAL Y
SU APLICACIÓN EN MATERIALES PARA LA RESTAURACIÓN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANAÍ CHIKEN SORIANO

Dr. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a lo largo de mis estudios de Maestría.

Al apoyo otorgado a través del proyecto PAPIIT IV100616 “Manejo sustentable de recursos hidráulicos: tratamiento mediante catalizadores y adsorbentes provenientes de la valorización de residuos metalúrgicos” para la obtención del grado.

El trabajo se realizó en el laboratorio 104 de la Unidad de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM.

Contenido

Introducción	6
Objetivo general.....	7
Justificación	8
Hipótesis	9
Antecedentes	10
Nopal	10
Generalidades.....	10
Historia y origen.....	12
Composición química.....	14
Situación del nopal en México.....	16
Usos del nopal	17
Mucílago de nopal	19
Extracción del mucílago de nopal.....	21
Pectinas	22
Cal.....	23
Obtención.....	23
Ciclo de la cal.....	25
Clasificación	27
La cal en la restauración	27
Uso del nopal en la construcción	30
Metodología.....	32
Reactivos	32
Cal.....	32
Nopal	33
Equipo	33
Preparación de disoluciones.....	33
Caracterización de la calcita y del óxido de calcio.....	36
Calcita.....	35
Determinación de la pureza de la calcita.....	36
Determinación del porcentaje de calcio en la calcita.....	37

CaO (Cal).....	38
Determinación de la pureza de la cal	38
Determinación del porcentaje de calcio en la cal	39
Determinación de óxido de magnesio en la cal	39
Potencial Z en función del pH.....	40
Espectroscopía IR	40
Microscopía electrónica de barrido.....	41
Caracterización del mucílago de nopal.....	41
Propiedades óxido-reductoras.....	41
Determinación del potencial redox en función de pH	42
Propiedades ácido-base.....	42
Estudio electroquímico del mucílago en función de pH	42
Espectroscopía IR	43
Extracción de pectinas.....	43
Caracterización de las pectinas	44
Propiedades óxido reductoras.....	44
Determinación del potencial redox en función de pH	44
Propiedades ácido base.....	44
Espectroscopía IR	45
Microscopía electrónica de barrido.....	45
Interacción cal-mucílago	45
Potencial Z en función del pH.....	45
Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio.....	46
Espectroscopía IR del mucílago de nopal en presencia de iones calcio, magnesio, cobre y óxido de calcio	46
Interacción cal-pectinas.....	46
Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio.....	46
Propiedades redox de las pectinas en presencia de calcio.....	47
Espectroscopía IR en presencia de calcio, cobre y óxido de calcio.....	47
Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de calcio, cobre y óxido de calcio	47
Resultados y discusión	48

Caracterización de la calcita y del CaO	48
Calcita.....	48
Determinación de la pureza de la calcita.....	48
Determinación del porcentaje de calcio en la calcita.....	49
Caracterización del CaO	52
Determinación de la pureza de la cal.....	52
Determinación del porcentaje de calcio en la cal.....	53
Determinación de óxido de magnesio en la cal.....	55
Potencial Z en función del pH.....	56
Espectroscopía IR	60
Microscopía electrónica de barrido.....	61
Caracterización del mucílago de nopal.....	63
Propiedades óxido-reductoras.....	63
Determinación del potencial redox en función de pH	69
Propiedades ácido-base.....	71
Estudio electroquímico del mucílago.....	73
Espectroscopía IR del mucílago de nopal	78
Extracción de pectinas.....	79
Caracterización de las pectinas	80
Propiedades óxido reductoras de las pectinas	80
Determinación del potencial redox en función del pH	83
Propiedades ácido base de las pectinas	85
Espectroscopía IR de las pectinas	87
Microscopía electrónica de barrido.....	89
Interacción cal-mucílago	89
Potencial Z en función del pH.....	89
Propiedades ácido base en presencia de distintas cantidades de calcio.....	95
Estudio electroquímico del mucílago en presencia de distintos cationes metálicos.....	100
Espectroscopía IR del mucílago de nopal en presencia de iones calcio, magnesio y cobre.....	101
Espectroscopía IR en presencia de óxido de calcio	102
Microscopía electrónica de barrido.....	103

Interacción cal-pectinas.....	106
Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio.....	106
Propiedades redox de las pectinas en presencia de distintas concentraciones de calcio	112
Espectroscopía IR de las pectinas en presencia de iones calcio y cobre.....	115
Espectroscopía IR en presencia de óxido de calcio	116
Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de iones calcio y cobre	117
Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de cal	121
Conclusiones.....	125
Bibliografía.....	126

Introducción

Los materiales de construcción son necesarios en el desarrollo de las civilizaciones, pero el crecimiento demográfico ha hecho de esta necesidad una amenaza contra los recursos naturales y una fuente de contaminantes enorme. En la actualidad existen muchos estudios para hacer de la construcción una actividad sostenible y amigable con el ambiente. En la industria de la construcción existen los llamados agentes modificadores de viscosidad, éstos son polímeros solubles en agua usados para incrementar la densidad de la mezcla de trabajo. Entre los más usados están los poli(isobutenos), polimetacrilatos, poliestirenos, etc., sin embargo, suelen ser caros, algunos agentes alternos son el almidón, celulosa y el mucílago de nopal (sustancia orgánica de textura viscosa). (<http://www.imcyc.com/>).

La cal hidratada es el material más frecuentemente usado en la construcción de inmuebles históricos en nuestro país. En tareas de restauración es importante emplear materiales de composición y comportamiento elástico-resistente semejantes al original, por esta razón resulta de interés el estudio de la cal. Por ejemplo, se sabe que el uso de cemento en las restauraciones de edificios históricos resulta contraproducente, ya que es demasiado duro e incompatible con el adobe, evita la transpiración y genera así daños por humedad (Cárdenas, et al. 1997). La cal, en cambio, genera una alta resistencia mecánica, mejor protección contra el agua y tiene propiedades fungicidas. A pesar de las ventajas que presentan los morteros de cal, éstos se usan cada vez menos debido al tiempo necesario para apagar la cal (proceso en el que el CaO reacciona con agua para formar Ca(OH)_2). Éste puede durar desde 6 hasta 24 meses o incluso más. En México se incorpora mucílago de nopal en este proceso, los materiales que contienen este aditivo natural tienen mayores resistencias a la compresión hasta en un 72 %. La adición de mucílago también mejora enormemente el tiempo de fraguado y la consistencia de la mezcla, haciéndola más manejable (Hernández, et al. 2008).

En restauración se utiliza también pintura a la cal que se refuerza con adhesivo extraído del nopal por maceración en relación 1 gramo de adhesivo por 1 litro de pintura líquida. Con esta mejora se observó una excelente adhesión del material, se retiene mejor la humedad, elimina la electrostática de los muros, es térmica y ahuyenta las plagas (Vargas, et al. 2012). Ésta es una opción para sustituir los productos comerciales que son altamente contaminantes y caros.

Objetivo general

Determinar la naturaleza de la interacción entre la cal y el mucílago de nopal para optimizar el proceso de apagado de la cal.

Objetivos particulares

Determinar las propiedades químicas del mucílago de nopal y cómo se modifican en presencia de cationes metálicos.

Determinar los cambios en la estructura de la cal cuando se apaga con mucílago de nopal.

Determinar los grupos funcionales presentes en el mucílago de nopal con los que interacciona la cal para optimizar el proceso.

Justificación

México es el centro de origen del nopal, grandes áreas de la cultura, alimentación y hasta creencias se han desarrollado alrededor de esta planta. Su cultivo data desde épocas prehispánicas y como se narra en el Códice Florentino escrito por Bernardino de Sahagún, Tenochtitlán significa “Nopal sobre piedra”. El nopal, el maíz, el frijol y el maguey fueron alimentos fundamentales de grupos chichimecas del centro y del norte del país (Reveles y Flores, 2010). En el mundo se reportan 258 especies de nopal y nuestro país tiene la mayor riqueza en biodiversidad con 104 especies y de éstas 34 son endémicas (Mena, 2010).

Cualitativa y cuantitativamente la vivienda es uno de los problemas más graves que enfrenta el desarrollo de la urbanización en el país. La construcción de pueblos y ciudades consume aproximadamente el 50 % de los recursos mundiales y genera una gran cantidad de residuos a la atmósfera y al suelo (Arguello y Cuchí, 2008). Es difícil cambiar la manera en que se construye, debe romperse la rutina y los hábitos actuales en la industria de la construcción. Priorizar el reciclaje, el re-uso, recuperar materiales y usar energías renovables es la manera de contrarrestar las consecuencias causadas por el ritmo de crecimiento demográfico. Las actividades industriales son las principales responsables del cambio climático, el deterioro de la capa de ozono, la lluvia ácida, la deforestación o la pérdida de la biodiversidad. Algunos de estos fenómenos, a su vez, generan daños en las estructuras ya existentes, haciendo necesario el consumo de más materias primas para restaurarlos. Los edificios consumen entre el 20 y el 50 % de los recursos naturales como madera, minerales, agua y combustibles fósiles (Ramírez, 2008).

Los edificios y estructuras antiguas son testimonio de las diversas culturas que existieron a lo largo del tiempo, cuentan historias y son parte importante de cualquier país. Restaurar los daños que ocurren por efecto del tiempo y actividades antropogénicas resulta de suma importancia, sin embargo, para ello es importante conocer el material con el que fueron construidos inicialmente. Se ha demostrado que los nuevos materiales de construcción no tienen un buen

desempeño en la restauración porque no son compatibles con el material original. Por eso es importante entender el uso de morteros de cal, sin embargo, si no se apaga correctamente la restauración será defectuosa. Para reducir el tiempo de apagado de la cal se usa mucílago de nopal además de agua. El objetivo de este trabajo es conocer la interacción del mucílago con la cal para optimizar la manera de trabajar y mejorar la restauración de construcciones antiguas y representativas.

Hipótesis

La cal al apagarse con mucílago de nopal forma un complejo con los grupos funcionales presentes en el hidrocoloide que le confieren estabilidad mecánica y química, de esta manera se mejoran sus propiedades para restaurar.

Antecedentes

Nopal

Generalidades

Los nopales son plantas arbustivas, rastreras o erectas que alcanzan de 3 a 5 m de altura. Sus raíces son densas, extensas, absorbentes y superficiales en zonas áridas o con escasas lluvias. Su tronco es leñoso y mide entre 20 y 50 cm de diámetro. Sus tallos son de forma elíptica aplanada y sin espinas. Sus ramas están formadas por cladodios (símil de hojas, donde ocurre la fotosíntesis) de 30 a 60 cm de largo, 20 a 40 cm de ancho y de 2 a 3 cm de espesor (Torres, et al. 2010). El cladodio fresco se conoce como nopalito y en su edad madura se le llama penca, ambos están protegidos por una cutícula gruesa cubierta de cera o pelos que disminuyen la pérdida de agua por evaporación. En sus bordes aparecen las flores en forma de corona, que miden de 7 a 10 cm de largo, son hermafroditas, solitarias y de diversos colores. Éstas se transforman en frutos ovalados denominados tunas; que poseen una cáscara gruesa, espinosa y pulpa abundante en semillas. Las tunas miden de 5 a 10 cm de largo y 4 a 8 cm de diámetro y son de color amarillo, anaranjado, rojo o purpúreo.

Sobre ambas caras del cladodio se presentan las areolas, que tienen la capacidad de desarrollar nuevos cladodios, flores o raíces aéreas. Las areolas presentan en su cavidad espinas, generalmente de dos tipos: algunas pequeñas, agrupadas en gran número (gloquidios) y las grandes que son hojas modificadas. Presentan pocos estomas por unidad de superficie, que permanecen cerrados durante el día y abiertos durante la noche. Esto evita la pérdida de agua (el mucílago es elemento clave) por transpiración durante el día y permite, durante las horas nocturnas, la entrada de anhídrido carbónico, materia prima indispensable para la fotosíntesis (Abraján, 2008).

El porcentaje normal de agua en los cladodios es del 95 % en peso. En terrenos con pH neutro las plantaciones pueden vivir hasta 80 años, pero aquellas de explotación intensiva (comerciales) sólo viven 3 años (Abraján, 2008). En la Ilustración 1 y en la tabla 1 se muestra una fotografía de una planta de nopal y su clasificación taxonómica, respectivamente.



Ilustración 1 Planta de nopal.

Reino	Vegetal
Subreino	Embryophita
División	Angiospermae
Clase	Dicotyledonea
Subclase	Dialipetalas
Orden	Opuntiales
Familia	Cactaceae
Subfamilia	Opuntioideae
Tribu	Opuntiae
Género	Opuntia Nopalea
Subgéneros de O	5
Series	17
Especies	300

Tabla 1 Clasificación taxonómica del nopal (Barrientos, 1983).

Sus fenotipos son sumamente variables y dependientes de las condiciones ambientales, por lo que se conocen numerosos híbridos interespecíficos. Existen especies con o sin espinas, con variaciones en el color y tamaño de los frutos o de los cladodios, entre otras muchas diferencias. El hombre utiliza sólo 12 especies del género *Opuntia*, entre ellas: *ficus-indica*, *xoconostle*, *amyclaea*, *megacantha*, *streptacantha*, *hyptiacantha*, *leucotricha* y *robusta*, etc. La más ampliamente cultivada en distintas partes del mundo es *Opuntia ficus-indica*. Tourneforten, en 1700, le asignó el nombre científico por su semejanza con una planta espinosa que crecía en el poblado de Opus en Grecia.

Historia y origen

El interés por el nopal data de hace miles de años, existen evidencias que nos hacen creer que fueron indígenas de Mesoamérica quienes iniciaron su cultivo de manera formal. Su importancia en la vida social, económica y religiosa determinó las rutas migratorias y asentamientos de las tribus nómadas de Aridoamérica. En la época de fructificación de los nopales las tribus errantes se asentaban en zonas cercanas a las plantaciones. Fue una parte cultural tan importante que incluso formó parte del escudo de Tenochtitlán, símbolo que se conserva hasta nuestros días en la bandera de México. El nopal utilizado en México tiene evidencias fechadas de hace 7 000 años en semillas, cáscaras de tuna y fibras de pencas de nopal fosilizadas, encontradas en excavaciones realizadas en Tehuacán, Puebla. Cuando Hernán Cortés llegó al Valle de México en 1519, no pudo menos que asombrarse ante los *nopalli* (nopal en *náhuatl*) y las *nochtli* (tunas), sus atractivos y deliciosos frutos. El nopal representa para los mexicanos uno de los elementos bióticos más relevantes, ya que se utiliza como alimento (verdura o fruto), bebida alcohólica, dulce, forraje, cerco vivo, producto industrial, etc. La planta del nopal se distribuye en América, México es el país con mayor abundancia de especies, se considera centro de origen y diversidad de este recurso. A partir de la conquista,

los conquistadores se llevaron las mejores variedades a Sudamérica y al resto del mundo.

Actualmente, las plantas del género *Opuntia* son nativas de varios ambientes como zonas áridas al nivel del mar, territorios de gran altura como los Andes del Perú, regiones tropicales de México o incluso áreas de Canadá que en invierno llegan a -40 °C. En el continente americano se encuentra desde Canadá hasta Chile. Actualmente existen en forma silvestre o cultivada en toda la cuenca del Mediterráneo, desde España hasta Israel. Los árabes la llevaron desde España a África, difundiéndose en Argelia, Egipto, Eritrea, Etiopía, Libia, Marruecos, Túnez y posteriormente a Angola y Sudáfrica. En otros continentes se encuentra en Australia y la India. En estos países se localiza parte de las más de 5 000 millones de hectáreas de zonas áridas y semiáridas del planeta y sus pueblos buscan especies que pueden desarrollarse y prosperar en ese peculiar y restrictivo hábitat (Sáenz *et. al.* 2006).

La planta y sus frutas toman diferentes nombres de acuerdo con los países en los que se encuentran. El nombre propio original de la tuna en la lengua náhuatl es “*nochtli*”. Los españoles rebautizaron a la fruta como higo de las Indias, o en la actualidad, higo chumbo. En Italia se conoce como “fico d’India”, en Francia “figue de Barbarie”; en Estados Unidos de América y Sudáfrica “prickly pear”, (que está evolucionando a “cactus pear”, a fin de eliminar el término peyorativo de *prickly*, espinoso); en Israel “sabras” (espinoso por fuera pero dulce por dentro); en Eritrea y Etiopía “beles”; en la India “nagphani”, “anda torra” o “chapathi balli”; en Brasil, “palma forrageira”.

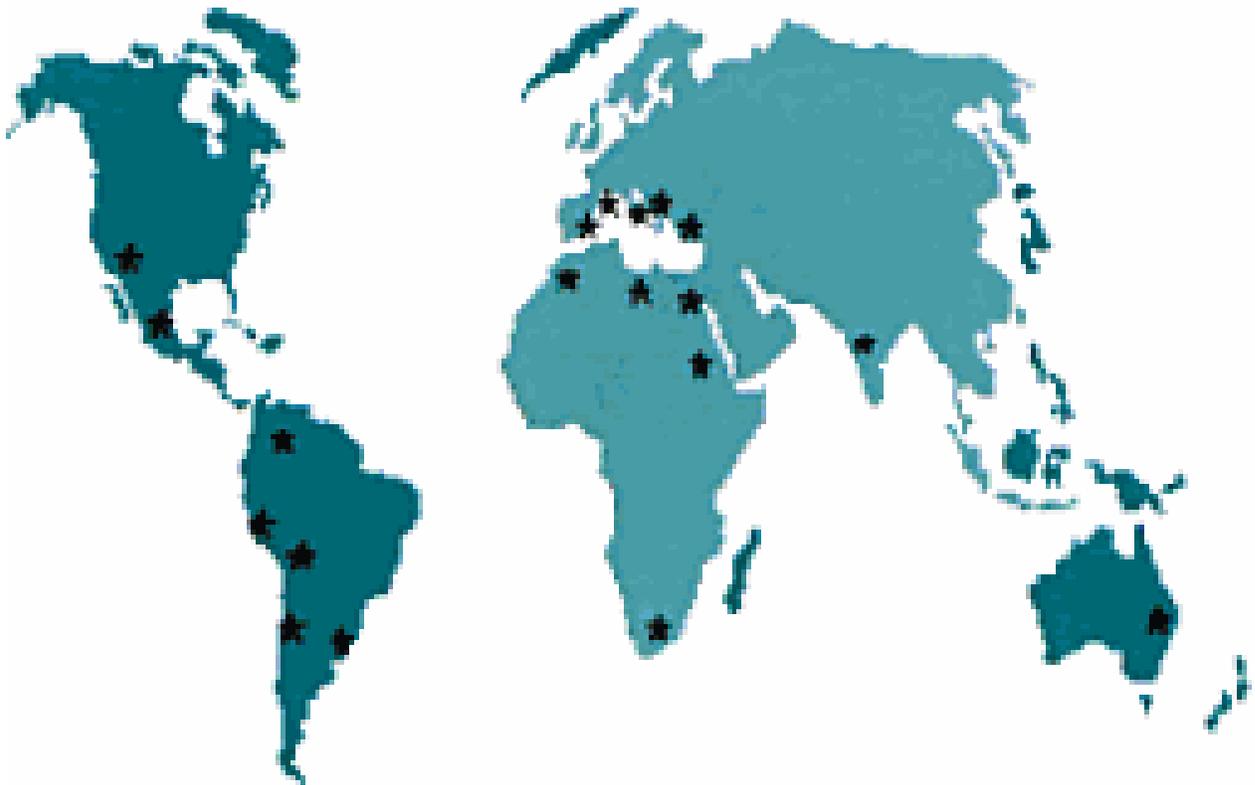


Ilustración 2 Distribución de Opuntia en el mundo.

Composición química

En lo que respecta al valor nutricional del nopal, en 100 g de nopal crudo hay ≈ 6 g de hidratos de carbono, ≈ 2 g de proteína y solamente 25 kcal. Su principal componente es la fibra dietética, existe una relación 30:70 de soluble-insoluble. La fibra insoluble puede prevenir y aliviar el estreñimiento y las hemorroides, también evita el cáncer de colon. La fibra soluble en el tubo digestivo se usa en varios padecimientos porque retarda la absorción de nutrimentos y evita que pasen a la sangre rápidamente.

También son una buena fuente de calcio, ya que en 100 g de nopales hay \approx 90 mg de calcio, como se muestra en la tabla 2 (Torres, et al. 2010).

Parámetro	Contenido
Porción comestible	78.00
Energía (kcal)	27.00
Proteínas (g)	1.70
Grasas (g)	0.30
Carbohidratos (g)	5.60
Calcio (mg)	93.00
Hierro (mg)	1.60
Tiamina (mg)	0.03
Riboflavina (mg)	0.06
Niacina (mg)	0.03
Ascórbico (mg)	8.00

Tabla 2 Valor nutritivo en 100 g de peso neto de nopal fresco (Torres, et al. 2010).

El contenido de los macrocomponentes en el cladodio cambia con su edad, como lo muestra la Tabla 3. Los nopalitos contribuyen con una alta proporción de agua (alrededor del 90 %) y son altamente cotizados por su contenido de fibra, comparable al de varias frutas y hortalizas (Abraján, 2008).

Edad (años)	Proteína	Grasa	Cenizas	Fibra cruda	Extracto no nitrogenado
0.5	9.4	1.00	21.0	8.0	60.6
1	5.4	1.29	18.2	12.0	63.1
2	4.2	1.40	13.2	14.5	66.7
3	3.7	1.33	14.2	17.0	63.7
4	2.5	1.67	14.4	17.5	63.9

Tabla 3 Composición química de cladodios de distintas edades (Porcentaje materia seca) (Abraján, 2008).

Son ricos también en potasio (166 mg/100 g) y tienen bajo contenido de sodio (2 mg/ 100 g), estas características hacen al nopal un alimento benéfico para la salud. Algunos estudios señalan la baja disponibilidad del calcio para asimilarse al estar presente en forma de oxalatos (McConn y Nakata, 2004). La composición química de las cenizas varía en las distintas especies y dentro de una misma

especie y aún en la misma, de acuerdo con la composición química del suelo y con los complicados fenómenos con que las plantas disponen de sus nutrientes. Estos fenómenos se relacionan con la acidez, salinidad, humedad y textura del suelo. Bravo (1978) menciona que los carbohidratos en los nopales son monosacáridos, disacáridos y polisacáridos. La composición de azúcares en *Opuntia* es de gran interés por la utilidad comercial de los mucílagos (Granados y Castañeda, 2000). El volumen comercial de nopal como producto alimenticio es de 0.5 millones de toneladas al año, con una superficie de cultivo de 10 400 ha en 18 estados de México (<http://www.imcyc.com/ct2007/oct07/tecnologia.htm>).

La Tabla 4 muestra que la composición de la tuna varía con la madurez. Son frutos no climatéricos, con un contenido de sólidos solubles totales de 12-15 %, dependiendo de la manera de cultivar el nopal.

Parámetro	Intervalo
Humedad	83.8-91.0
Proteína	0.21-1.60
Grasa	0.09-0.70
Cenizas	0.40-0.51
Fibra	0.02-3.16
Azúcares totales	8.10-14.06
Vitamina C (mg/100 g)	4.1-25.0
β-carotenos (mg/100 g)	Trazas-0.53
pH	6.0-6.5

Tabla 4 Composición química de la pulpa de la tuna (g/100 g de pulpa) (Pimienta, 1990).

Situación del nopal en México

En México existen 104 especies de *Opuntia* y 10 de *Nopalea*. Veinticuatro especies tienen diversos usos: 15 son consumidas como materia prima en la producción de forraje, 6 por su fruto y 3 como un vegetal. Estas últimas son: O.

robusta, *Nopalea cochellinifera* y *O. ficus-indica* (Medina, et al. 2006). La producción de nopal en México puede clasificarse en tres tipos: nopaleras silvestres, de huertos familiares y plantaciones. La producción en nopaleras, en su gran mayoría silvestres, se estima en 3 millones de ha, distribuidas en 15 estados del país. El 52.5 % de la superficie nacional son zonas áridas y semiáridas que impiden la producción de otros cultivos y así el nopal es una de las alternativas económicas más viables para sus habitantes (Saravia, 2004).

En México la producción de nopal fresco es de aproximadamente 600 000 toneladas al año (www.sagarpa.gov.mx; www.inegi.gov.mx). La abundancia de nopal y su bajo costo lo hace un buen candidato para uso industrial, principalmente si requiere poco procesamiento.

Por otra parte México produce anualmente cerca de 30 millones de toneladas de cemento en todas sus variantes. Si se usara como conglomerante el mucílago de nopal la demanda sería de 3.5 millones de toneladas de nopal verde.

En México en el 2007, la superficie sembrada con nopal fue de 11 583.56 ha con riego o de temporal; el Distrito Federal tuvo 4 337 ha (38 % del total) y el estado de Morelos 2 530 ha (22 %) (CoMeNTuna, 2016). Hay dos épocas importantes en la producción de nopal: de febrero a agosto existe abundancia del producto y el precio disminuye; y de septiembre a enero, como consecuencia del cambio de clima, la producción disminuye y el precio sube (Valencia, et al. 2010).

Usos del nopal

A algunas especies de nopal se les atribuyen características antiinflamatorias, diuréticas y antiespasmódicas. Los aztecas bebían la baba de nopal para disminuir la fiebre, curar labios partidos y diarrea. Usaban las espinas para limpiar infecciones. La fruta para disminuir la cantidad de bilis, las pencas de nopal para aliviar inflamaciones y la raíz para tratar hernias, hígado irritado, úlceras

estomacales y erisipela (enfermedad infecciosa de la piel) (Torres, et al. 2010). En el Instituto Mexicano del Seguro Social se ha demostrado que comer nopal antes del desayuno disminuye los niveles de azúcar en la sangre. Los polisacáridos en el nopal secuestran la glucosa y así la insulina regula los niveles de azúcar en la sangre. La fibra del nopal disminuye las lipoproteínas de baja densidad que se acumulan en las arterias y así previene la arterioesclerosis.

Otras son especies comestibles, por ejemplo, las pencas se usan para la producción de nopalitos y de harinas (Huitrón, et al. 2015). También el mucílago de nopal agregado a cementos disminuye la permeabilidad y aumenta la resistencia a la compresión. Al agregar nopal o sábila deshidratada al cemento acelera el tiempo de fraguado pero disminuye su fluidez y su manejo.

En la siguiente lista se mencionan otros usos que actualmente se le dan al nopal:

- ♣ Frutal. Producción de tuna. México (67 000 ha), Italia (2 500 ha), Sudáfrica (1 500 ha).
- ♣ Hortaliza (nopalito). México (10 500 ha) y en Estados Unidos de América (150 ha).
- ♣ Planta forrajera. Brasil (500 000 ha), Sudáfrica (350 000 ha), México (150 000 ha).
- ♣ Sustrato para la producción de grana cochinilla (insecto que produce un colorante rojo). Perú (70 000 ha), Bolivia (1 000 ha), Chile (500 ha) y México (10 ha).
- ♣ Planta medicinal. Los nopalitos y las cáscaras de la tuna ácida (xoconostle) abaten los niveles de azúcar y colesterol en la sangre.
- ♣ Materia prima en la producción de champú, acondicionadores, jabones, cremas, lociones, mascarillas, geles, etc.
- ♣ Materia prima para elaborar bebidas alcohólicas.
- ♣ Cerco. Se usan variedades espinosas para formar cercos en los huertos familiares y predios ganaderos.

- ♣ Para la conservación del suelo. Se usa para proteger el suelo de la erosión hídrica y eólica. Evita la desertificación en zonas áridas y semiáridas, formando setos en curvas de nivel.
- ♣ Actualmente se estudia el uso de nopal en clarificación de aguas (López, 2000), adhesivo en mezclas de cal y pinturas o su introducción en el suelo para aumentar la infiltración de agua.
- ♣ Repelente de insectos (Sáenz, et al., 2006).

Por todo lo anterior, se considera al nopal como uno de los recursos naturales de gran valor que México ha dado al mundo. La FAO califica al nopal como potencial fuente de ingresos, empleo y nutrientes. En muchos países esta planta se encuentra subutilizada, por ello es importante consolidar información técnica para su uso industrial, tal como la composición química, propiedades físicas, etc. Un tesoro bajo las espinas, así lo definió un periodista siciliano en Palermo en 1994.

Mucílago de nopal

El género *Opuntia* produce una sustancia polimérica compleja formada por hidratos de carbono conocida como mucílago, su estructura es ramificada y de alta masa molar (orden de 10^6 Da) (Sepúlveda, et al. 2007) y (Vargas, et al. 2012). El rendimiento de extracción reportado es de 0.5 % en la cáscara y 1.2 % en los cladodios. El mucílago contiene proporciones variables de D-galactosa, L-arabinosa (formas piranosa y furanosa), D-xilosa, y L-ramnosa, así como D-ácido galacturónico como se observa en la ilustración 3. La composición del mucílago varía con la edad, condiciones ambientales, estructura empleada para la extracción (fruto, cáscara, cladodio), etc. Su composición química presenta gran parecido con las pectinas (elementos estructurales de las paredes celulares) (Huitrón, et al. 2015).

para estabilizar emulsiones, controlar la cristalización e inhibir la sinéresis (separación de las fases de una mezcla).

El mucílago de *O. ficus-indica* reduce la demanda química de oxígeno (DQO) y remueve metales pesados (Fe, Al, Mn) y coliformes fecales sin provocar olores desagradables después del tratamiento (López, 2000). También se usa el mucílago para estabilizar bloques de adobe, la metodología utilizada consiste en limpiar y remojar en agua los cladodios (1-1 en peso) por 18 días a 200 °C (Ramsey, 1999). Del mismo modo, Cárdenas y colaboradores en 1998 efectuaron ensayos preliminares acerca del uso del jugo de nopal en pastas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, indicando que su incorporación vuelve más débil la textura de la cal.

En México es común el uso del mucílago de nopal en combinación con cal: aumenta su adhesión y mejora su repelencia al agua. Se usa de modo similar al yeso en las paredes de tabique y adobe (Cárdenas et al. 1998). A medida que la cantidad de jugo de nopal aumenta, disminuye el estrés máximo y la tasa de deformación de bloques de cemento. Cuando la dosis de jugo de nopal aumenta, las propiedades mecánicas mejoran, ya que se forma una red homogénea en la que el mucílago del nopal interpenetra en el hidróxido de calcio, sin modificar la estructura (Cárdenas, et al. 1998). Sin embargo, todavía quedan muchas preguntas al respecto. Se ignora la persistencia de los efectos del extracto, así como el ingrediente activo y el mecanismo de acción.

Extracción del mucílago de nopal

Las metodologías de extracción del mucílago reportadas son muy variadas. El método cambia según la fuente (cladodio o fruto) y la parte de la que se extraerá el hidrocoloide (piel, pulpa o semillas). Una de las maneras más simples de obtener el mucílago es cortando el nopal en pequeñas piezas que se mezclan con agua y se deja reposar durante varios días o bien para acelerar el proceso de

extracción se cuecen los trozos de nopal. La mezcla no debe llegar a ebullición ya que se descomponen los sacáridos (Barajas, et al. 2009). Montenegro en 2015 demostró que el rendimiento del mucílago no se afecta por la relación nopal-agua que se utilice, ni por la temperatura o el tiempo de procesamiento. En un sistema a gran escala, esto implicaría una reducción de costos en el proceso de extracción.

La vida útil del mucílago es de 2 a 3 días si la extracción se hace a temperatura ambiente y más de 5 días si los trozos de nopal se cuecen (<http://www.imcyc.com/ct2007/oct07/tecnologia.htm>).

Actualmente investigadores del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca trabajan en métodos alternativos para mejorar el proceso de extracción y preservación del mucílago para su eventual industrialización. Hasta el momento se ha preservado la disolución de extracto por más de 9 meses y también se ha obtenido en polvo a través de la precipitación y deshidratación del mismo.

Pectinas

Son especies similares a los polisacáridos, están constituidas por moléculas generadas en la degradación del poligalacturano como el ácido D-galacturónico, L-arabinosa y D-galactosa como principales monosacáridos y azúcares como ramnosa, fructosa, glucosa y xilosa, todos éstos son compuestos altamente solubles. Parte de su estructura se muestra en la Ilustración 4. Estos compuestos se encuentran principalmente en frutos, tubérculos y tallos.

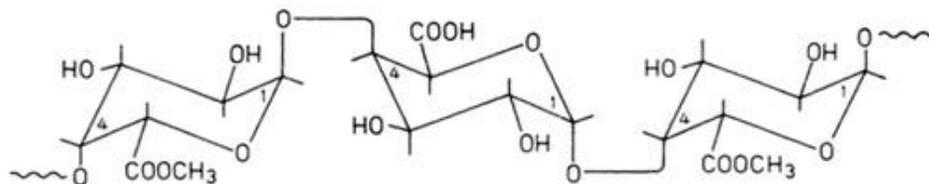


Ilustración 4 Parte de una cadena de pectina.

Las pectinas se emplean en la fabricación de mermeladas, jaleas y otros productos alimenticios por su facilidad de gelatinizarse en presencia de ácidos y azúcares (Beyer y Walter, 1987). También se utilizan para facilitar la manipulación y conservación de algunas frutas, ya que los pectatos cálcicos (Ilustración 5) les confieren una textura más resistente (Vian, 1994).

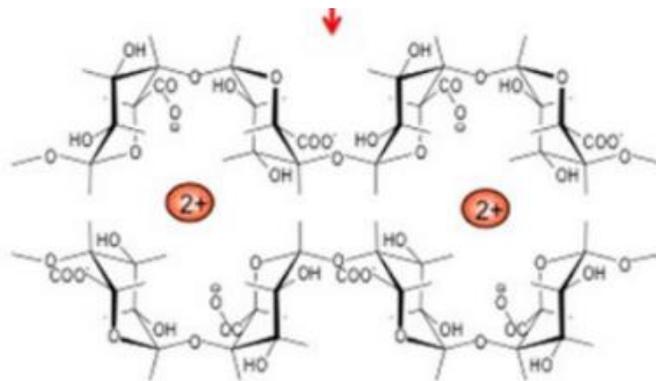


Ilustración 5 Pectato de calcio.

Las pectinas se distinguen de la celulosa porque algunos o todos los carboxilos están metilesterificados o se encuentran ramificados por cadenas laterales de azúcares, principalmente de arabinosa y galactosa. Las pectinas tienen alta capacidad hidrofílica y pueden unirse con cationes de calcio y magnesio de la pared celular. Formando así enlaces entre grupos carboxílicos y cadenas de polisacáridos adyacentes, con lo que se estructura una masa molecular compleja, que se comporta como un gel semirrígido (Sikorski, 2007).

Cal

Obtención

La cal es el producto de la calcinación de la piedra caliza, que se descarbonata en caleras y se convierte en óxido de calcio, óxido de magnesio y cantidades menores de compuestos silíceos o aluminosos (Traversa, 2011). Las caleras

tradicionales se construyen con leña fresca densamente apilada con contenido de agua mayor al 50 %. Concentran el calor y evitan su pérdida mediante el aislamiento que produce la humedad de la capa externa de la madera. Las caleras necesitan temperaturas mayores a 900 °C y tienen un sistema de ventilación que recibe aire frío del exterior y suelta gases calientes a través de la piedra caliza que cubre la estructura. Las caleras pueden quemarse superficialmente o en huecos en la tierra o en el lecho rocoso. Algunos caleros queman la piedra caliza en época de lluvias y dejan la cal al aire libre para que se apague de manera natural por dos o tres años antes de usarla. La eficiencia de las caleras es multifactorial, depende de la habilidad del constructor, el viento, la lluvia, el colapso estructural, el derrame de piedra, el contenido de humedad de la madera, la falta de combustible, de la humedad, calidad, tamaño y cantidad de piedra caliza.

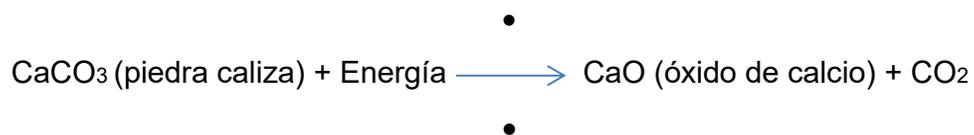
Como combustible se usa leña suave, las maderas favoritas de los caleros son palo mulato (*Bursera simaruba*), jobo (*Spondias mombin*), yaxnik (*Vitex gaumeri*), mano de león (*Dendropanax arboreus*), jocote (*Crescencia cujete*), salan, tamail y botan (*Sabal morrisiana*). Pero nunca aquellas que producen demasiado carbón como chico zapote (*Manilkara zapota*), ramón (*Brosimum alicastrum*), pimienta (*Pimenta dioica*), subin (*Acacia doilichostachya*) y zapotillo (*Achras zapota*). Los árboles de segundo crecimiento son preferidos por la facilidad de cortarlos con hacha. Además, la leña de menor diámetro tiene una relación entre superficie y volumen que permite una mejor oxigenación. Muchas de las "maderas de agua" son especies de rápido crecimiento, que se regeneran de ramas cortadas, por eso es fácil reforestar y garantizar la oferta de madera. Una calera Maya al aire libre necesitaba 69.3 toneladas de leña verde para producir 8.25 toneladas de cal (Schreiner, 2000).



Ilustración 6 Imagen de un horno para el cocido de la cal en Valle del Cauca.

Ciclo de la cal

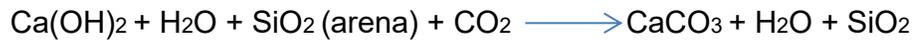
En la producción de cal la forma de la piedra caliza se mantiene, pero su peso se reduce en 45 % (Schreiner, 2000). En esa etapa se produce la siguiente reacción:



Como se muestra en la reacción, el producto de la calcinación es óxido de calcio (comúnmente llamado cal viva). Éste se muele y se mezcla con agua en pozos de piedra (apagado de la cal). El material se calienta, se expande y queda en forma de polvo fino. El apagado de la cal se representa con la siguiente ecuación química:



El hidróxido de calcio o cal hidratada se mezcla con arena y agua en diferentes proporciones. El hidróxido de calcio aplicado como material de construcción reacciona con el CO₂ de la atmósfera, se carbonata y adquiere endurecimiento. La carbonatación empieza a las veinticuatro horas de amasar la pasta y termina al cabo de los seis meses. En este proceso la reacción se indica de la siguiente manera:



Así se completa el ciclo de la cal (Ilustración 7) que inicia y termina con el carbonato de calcio (CaCO₃).

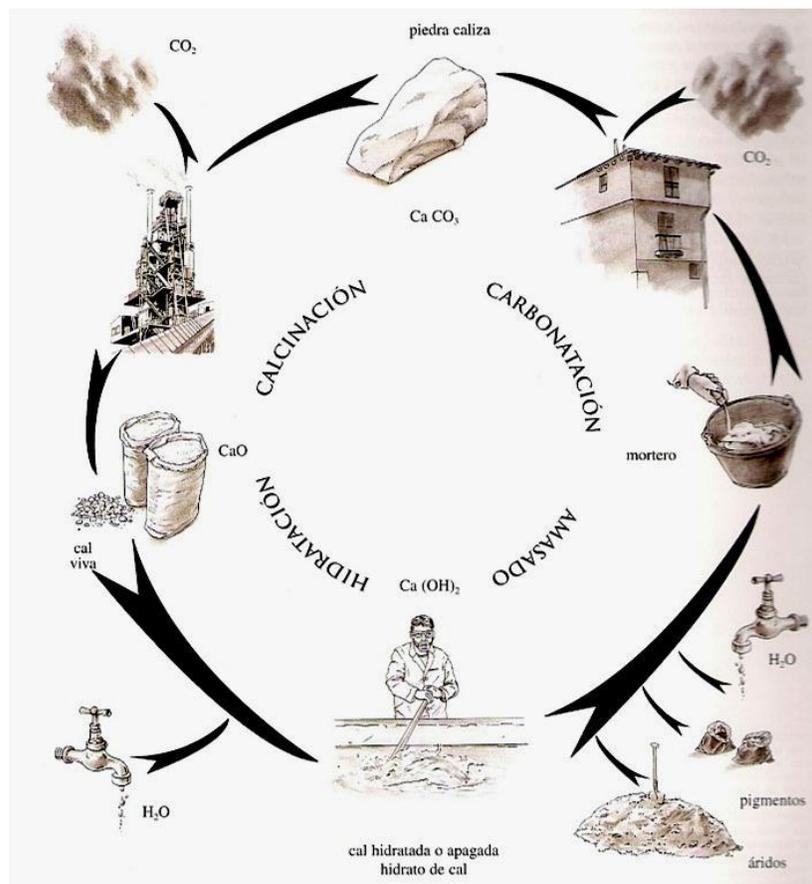


Ilustración 7 Ciclo de la cal.

Clasificación

La calcita empleada en la fabricación de la cal contiene también arcillas, óxido de magnesio, óxido de hierro y materia orgánica. Estos materiales adicionales hacen que la cal resultante tenga propiedades diferentes. A continuación se enlistan los principales tipos de cal:

- Cal aérea: Es aquella que se endurece al contacto con el aire. Para obtenerla se parte de piedra caliza con menos del 5 % de arcillas, 5 % máximo de otras materias y 90 % de calcita. Esta cal es más fácil de trabajar pero menos resistente a la acción del agua (AFAM, 2003).
- Cal hidráulica: Se obtiene al calcinar piedra caliza con contenido de arcillas aproximadamente entre el 5 y el 25 % (Barbero, 1998). La temperatura de calcinación debe ser superior a los 1 200 °C debido a las impurezas de la piedra caliza. Esta cal tiene mayor resistencia a la compresión, capacidad de fraguar bajo el agua y endurecimiento acelerado. Las cales hidráulicas se diferencian entre sí, si su hidraulicidad depende de la composición natural de la materia prima o si se han obtenido mediante la adición de componentes artificiales (Traversa, 2011).

La cal en la restauración

Un mortero es la mezcla de material aglomerante, material de relleno (agregado), agua y otras materias primas. En el “mortero de cal” la cal es el compuesto aglomerante (Cañón, 2012). Cuando esta mezcla se endurece, resiste la tensión, compresión, etc. Los morteros se utilizan para elaborar la mampostería, en el revoque (repintar) de superficies, entre otras actividades de construcción. Estos morteros se usan desde los años 12 000 a. C. en lugares como Palestina y Turquía (Ventolá, et al. 2011). En la segunda mitad del siglo 19 apareció el cemento portland y provocó el desuso de los morteros de cal, ya que éste ofrece menores tiempos de fraguado y mejor resistencia mecánica.



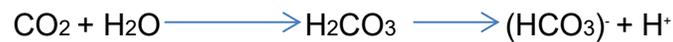
Ilustración 8 Recubrimiento en construcción a base de cal.

Pese a sus beneficios el cemento portland no se puede utilizar de manera indiscriminada. Por ejemplo, no es buena opción en obras de restauración por ser demasiado duro e incompatible con el adobe, además restringe la transpiración y esto provoca daños por humedad (Torres, et al. 2010). Los morteros para restauración deben proteger eficientemente los sustratos en los que se aplican para evitar la degradación y el desgaste (Faria et al, 2008). Ha sido entonces, desde finales del siglo pasado, cuando el mortero de cal ha vuelto a tener cierta presencia en la restauración del patrimonio arquitectónico (Traversa, 2011).

El daño en las construcciones depende de la calidad original de los materiales y de las condiciones ambientales a las que se encuentran expuestas (Traversa). Los morteros de cal suelen hidratarse y los productos se lixivian, generando un material deleznable. Cuando el agua contiene sulfatos pueden ocurrir procesos físicos y/o químicos de alteración. El proceso físico por cristalización de sales incrementa las tensiones de tracción en el material, en tanto que el químico origina

sulfoaluminatos que tienen un mayor volumen que los productos originales y en consecuencia se fisura el material. También puede ocurrir que presenten reventones de pequeño diámetro, originados por la hidratación lenta del óxido de magnesio presente como contaminante en algunas cales.

Los procesos de deterioro químico generalmente suponen la interacción de una disolución acuosa con el material, produciendo una disolución de composición diferente a la inicial. La disolución es el tipo de reacción química más importante en los procesos de alteración, ya que los productos de reacción suelen ser transportados fuera del sistema. El carbonato de calcio sufre disolución a través de ataque ácido. El ácido carbónico H_2CO_3 se forma por reacción entre el dióxido de carbono (CO_2) procedente de la atmósfera y el agua (U. de Granada, 2007). Esta reacción es la siguiente:



La calcita en contacto permanente con el ácido carbónico se disuelve según la siguiente reacción:



El bicarbonato cálcico es un producto muy poco estable y muy soluble en agua, de tal forma que el carbonato de calcio se va disolviendo con el agua de lluvia y demás agentes agresivos.



Y finalmente, como ya se ha mencionado antes, el hidróxido de calcio en la construcción se cristaliza y se carbonata en contacto con la atmósfera, esto origina un medio con un pH próximo a 10, que resulta ideal para ser colonizado por líquenes de diversas especies que afectan química y físicamente el material.

La mayoría del patrimonio arquitectónico de la humanidad se construyó a partir de morteros de cal y resulta necesario encontrar una manera de mejorar sus tiempos de fraguado y sus propiedades.

Uso del nopal en la construcción

En México es sabido que el uso del mucílago de nopal aumenta las propiedades adhesivas de la cal y mejora su repelencia al agua. La baba del nopal se agrega como adherente orgánico para que evite que el mortero se seque demasiado rápido. Cuando la mezcla se encuentra húmeda se fija a la superficie de trabajo correctamente. La Cement Concrete Terminology, ACI SP-19 define un aditivo como un material diferente del agua, de los agregados y del cemento, que se agrega a la mezcla inmediatamente antes o durante el mezclado (Hernández, et al. 2008).

Los indígenas aprovecharon el mucílago del nopal para pegar adobes (Granados y Castañeda, 2000), para el recubrimiento de muros de adobe y ladrillo mezclado con cal y también como una barrera al agua. A partir del jugo de nopal, se puede fabricar pintura que actúa como impermeabilizante (Ilustración 9), ésta puede ser aplicada a cualquier construcción para protegerla. Este impermeabilizante protege la construcción del frío, de la humedad del ambiente, del agua y de los insectos. De acuerdo con los datos obtenidos, se destaca que las propiedades mecánicas de los morteros alcanzaron importantes incrementos de hasta 72 % en su resistencia a la compresión.



Ilustración 9 Pintura a la cal.

Metodología

Reactivos

- Hidróxido de sodio en lentejas (J. T. Baker, 98 %).
- Ácido clorhídrico (J.T. Baker al 36.5-38 %).
- Biftalato de potasio (Merck, 99.8 %).
- Carbonato de sodio (Merck, 99.5 %).
- Sulfato de cobre pentahidratado (J. T. Baker, pureza 100.1 %).
- Cloruro de potasio (J. T. Baker, 99.97 %).
- Nitrato de potasio (Técnica Química, grado Reactivo analítico).
- Cloruro de amonio (Técnica Química, grado Reactivo analítico).
- Carbonato de calcio (J. T. Baker, 99.8 %).
- Hidróxido de potasio (J. T. Baker, 87.1 %).
- Carbonato de magnesio (J. T. Baker, 41.1 %).
- Ácido tetraamindiaminotetraacético sal disódica dihidratado (MERCK, 99 %).
- Negro de eriocromo T.
- Murexida.
- Nitrato de calcio (Técnica Química, 99 %).
- Permanganato de potasio (J. T. Baker, pureza grado Reactivo).
- Nitrógeno (Praxair 5.0 Ultra Alta Pureza).
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Amoniaco concentrado (Reactivo Monterrey).
- Calcita grado industrial Oxical y Calhidra.

Cal

- Se trabajó con CaO en piedra de dos comercializadoras; Calhidra y Oxical y para pruebas de potencial Z también se usó cal hidráulica.

Nopal

- En el estudio se utilizó nopal comestible por fácil acceso y disponibilidad.

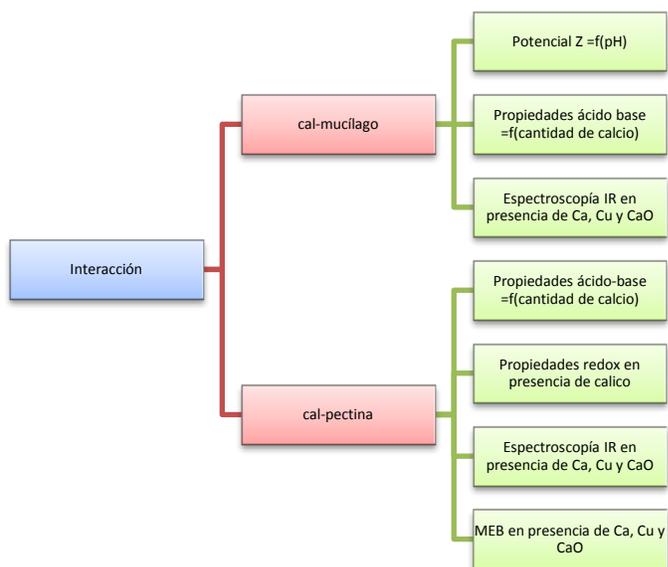
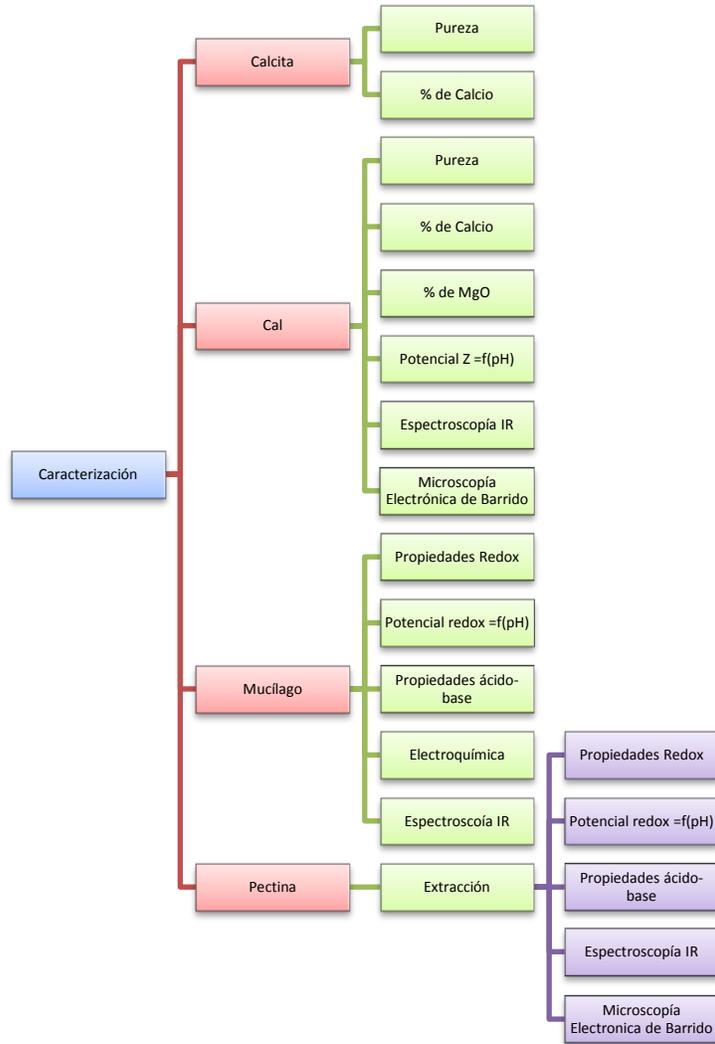
Equipo

- pHmetro (Metrohm, modelo 620).
- Polarógrafo (EG G Princeton Applied Research, modelo 174 A).
- Equipo para determinación de potencial zeta (Zeta Meter, modelo 3.0+).
- Espectrofotómetro de FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier por sus siglas en inglés) (PERKIN ELMER Spectrum 400).
- Multiagitador (Lab-Line, modelo LR19314).
- Microscopio electrónico de barrido (HITACHI, modelo Tabletop TM 1000) con módulo EDS.
- Balanza (OHAUS Modelo E11140 d=0.1 mg).
- Bureta de alta precisión de 5 mL.
- Buretas de 10, 25 y 50 mL.

Preparación de disoluciones

- Para determinar la pureza de la calcita se usó una disolución de HCl preparada con 0.5 mL del reactivo concentrado al 37 % de pureza, la disolución se aforó a 100 mL con agua destilada. En su normalización se obtuvo una concentración de 0.0489 M.
- La disolución de NaOH se normalizó con ftalato ácido de potasio y se obtuvo una concentración de 0.0436 M.
- Para determinar calcio por complejometría se utilizó una disolución de EDTA preparada a partir de 1.017 g de la sal disódica disueltos en agua y aforados a 250 mL con agua destilada. La disolución de EDTA se normalizó con una disolución estándar de calcio y se obtuvo como concentración 0.01053 M.

- La disolución estándar de calcio se preparó a partir de 0.100 g de carbonato de calcio previamente secado, el carbonato se disolvió con HCl 1:1 y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- La disolución amortiguadora de pH=10 se preparó con 1.69 g de cloruro de amonio y 14.3 mL de amoniaco concentrado que se aforaron a 25 mL con agua destilada.
- La disolución de permanganato de potasio se preparó a partir de 0.316 g de KMnO_4 , se disolvieron en 5 mL de agua destilada, se pusieron en ebullición por 15 minutos para aumentar la solubilidad y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- Se preparó también una disolución de sosa a partir de 0.4111 g de NaOH en 100 mL de agua destilada que al ser normalizada se obtuvo una concentración de 0.1015 M.
- Una segunda disolución de EDTA se preparó para la determinación de magnesio en cal, esta disolución se preparó con 2.0117 g de la sal disódica de EDTA y se aforó a 500 mL con agua destilada. Esta disolución se normalizó con el mismo estándar de calcio que la primera disolución y se obtuvo una concentración de 0.01083 M.
- El amortiguador de pH=12 se preparó disolviendo 14 g de KOH en agua y se aforó a 250 mL con agua destilada.
- El electrolito soporte se preparó pesando 2.513 g de KNO_3 y se aforó a 250 mL con agua destilada.



Caracterización de la calcita y del óxido de calcio

Calcita

Determinación de la pureza de la calcita

En la determinación de pureza de calcita Oxical y Calhidra la piedra se molió en un mortero, se pesaron muestras de aproximadamente 10 mg y se disolvió en un exceso de HCl aproximadamente 0.04 M. La disolución anterior se mezcló con agua y se pusieron a hervir las muestras por 5 minutos para eliminar el CO₂ liberado en la reacción. Cuando las muestras estuvieron a temperatura ambiente el exceso de HCl se tituló con NaOH 0.0436 M. El estudio se hizo por triplicado. Para determinar la pureza se calcula la diferencia entre los moles de HCl iniciales y los moles de HCl que reaccionaron con la sosa de concentración 0.0436 M, la diferencia es el número de moles que reaccionó con la calcita en la reacción:



Por cada 2 moles de H⁺ reaccionó un mol de calcita, por relación estequiométrica se calculan los moles de calcita y con su valor de masa molar se obtienen los gramos de calcita en la muestra.

$$\text{mol H}^+ \left(\frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{2 \text{ mol HCl}} \right) \left(\frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} \right) = \text{g de CaCO}_3$$

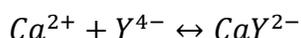
Para determinar el porcentaje de CaCO₃ en la muestra se relaciona la masa inicial de muestra con el 100 % y se obtiene:

$$\text{CaCO}_3 \text{ determinado exp} \left(\frac{100 \%}{\text{Cantidad inicial de muestra (g)}} \right) \\ = \% \text{ CaCO}_3 \text{ en la muestra}$$

Determinación del porcentaje de calcio en la calcita

Se pesó una cantidad exacta de muestra de calcita (aproximadamente 10 mg), se molió en un mortero, se disolvió con 3 gotas de HCl 1:1, se agregaron 2.5 mL de agua destilada libre de CO₂ y se dejó la muestra en ebullición por 5 minutos para eliminar el CO₂ liberado en la reacción. La mezcla se dejó enfriar y se agregó 1 mL de disolución amortiguadora de pH=10 (amonio/amoniaco) y un poco de indicador Negro de Eriocromo T. Las muestras se titulan con la disolución de EDTA 0.01053 M. El procedimiento se realizó por triplicado para cada comercializadora. La cantidad de calcio se determinó a partir del volumen gastado de EDTA en las valoraciones y la concentración de la disolución.

La reacción de titulación es la siguiente y se representa al EDTA como Y⁴⁻:



El cálculo de la cantidad de calcio se realiza con la siguiente fórmula:

$$mol Y^{4-} = [Y^{4-}] * VolY^{4-}$$
$$mol Y^{4-} \left(\frac{1 \text{ mol de } Ca^{2+}}{1 \text{ mol } Y^{4-}} \right) \left(\frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol de } Ca^{2+}} \right) = g \text{ de } Ca^{2+}$$

Se sabe que la estequiometría de reacción entre el Y⁴⁻ y los cationes metálicos es 1:1 y los moles de EDTA son los mismos de Ca²⁺ en la muestra de calcita, con la masa molar del catión calcio se obtienen los gramos de calcio en la muestra.

Para determinar el porcentaje de Ca²⁺ en la muestra se relaciona la masa inicial de muestra con el 100 % y se obtiene:

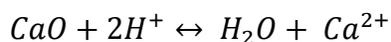
$$Ca^{2+} \text{ determinado exp} \left(\frac{100 \%}{\text{Cantidad inicial de muestra (g)}} \right) = \% Ca^{2+} \text{ en la muestra}$$

CaO (Cal)

Determinación de la pureza de la cal

Se pesó una cantidad exacta de muestra (≈ 10 mg) en un matraz Erlenmeyer de 25 mL, se agregaron 6 mL de agua destilada libre de CO_2 y la mezcla se puso a hervir por 1 minuto. Cuando regresó a temperatura ambiente se agregaron otros 5 mL de agua destilada y aproximadamente 1.5 g de azúcar para favorecer la solubilidad del CaO. La mezcla se dejó reposar por 15 minutos y se agregaron un par de gotas de fenolftaleína y se tituló con HCl normalizado. El procedimiento se realizó 3 veces para cada comercializadora.

Los cálculos para determinar la pureza de la cal se hicieron con el volumen de ácido clorhídrico necesario para llegar al punto de equivalencia y su concentración. Con estos datos se puede obtener el número de moles de H^+ necesarios en la siguiente reacción:



La relación estequiométrica como se ve en la reacción es 1 mol de cal por 2 moles de H^+ , con esta relación se pueden obtener el número de moles de CaO que relacionados con la masa molar del óxido de calcio se obtienen los gramos de CaO en la muestra.

$$\text{mol H}^+ \left(\frac{1 \text{ mol de CaO}}{2 \text{ mol de H}^+} \right) \left(\frac{56 \text{ g}}{1 \text{ mol de CaO}} \right) = \text{g de CaO en la muestra}$$

Para determinar el porcentaje de CaO en la muestra se relaciona la masa inicial de muestra con el 100 % y se obtiene:

$$\text{CaO determinado exp} \left(\frac{100 \%}{\text{Cantidad inicial de muestra (g)}} \right) = \% \text{ CaO en la muestra}$$

Determinación del porcentaje de calcio en la cal

Se pesó una muestra de CaO de cada comercializadora, se agregaron 3 gotas de HCl 1:1 y 2.5 mL de agua destilada libre de CO₂, la mezcla se dejó en ebullición por 5 minutos para eliminar el CO₂, se dejó enfriar y se agregó 1 mL de la disolución amortiguadora de pH=10 y un poco de indicador negro de eriocromo T.

Para calcular los moles de calcio se siguió el mismo procedimiento que el realizado en la determinación de calcio en la calcita (pag. 38).

$$\text{mol EDTA} \left(\frac{1 \text{ mol de Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol de Ca}^{2+}} \right) = \text{g de Ca}^{2+}$$

Para determinar el porcentaje de Ca²⁺ en la muestra se relaciona la masa inicial de muestra con el 100 % y se obtiene:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ determinado exp} \left(\frac{100 \%}{\text{Cantidad inicial de CaO (g)}} \right) = \% \text{ Ca}^{2+} \text{ en la muestra}$$

Determinación de óxido de magnesio en la cal

Esta determinación se hizo con base en la Norma NMX-AA-123-SCFI-2006 “Potabilización de agua para uso y consumo humano -Óxido e hidróxido de calcio-Especificaciones y métodos de prueba”. Se pesó con exactitud una cantidad de muestra (≈ 25 mg), se puso en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, se añadieron 5 mL de HCl 1:1, se calentó la mezcla y se evaporó a sequedad. Después de que el matraz se enfriara el residuo blanco se disolvió con 3 mL de HCl al 10 % y se diluyó a 50 mL con agua destilada libre de CO₂. Se calentó a ebullición suave por 15 minutos, ya frío se filtró y se puso en un matraz volumétrico de 100 mL, se llevó al aforo con agua destilada y se agitó (disolución 1).

Para determinar el óxido de calcio se tomaron 10 mL de la disolución 1 y se pusieron en un matraz Erlenmeyer con 90 mL de agua, se fijó y se midió el pH en

12 con 15 mL de KOH, se añadió una punta de espátula de murexida y se tituló la muestra con EDTA 0.01053 M.

Para determinar el óxido de magnesio se pusieron 10 mL de la disolución 1 en un matraz Erlenmeyer con 90 mL de agua destilada, se fijó el pH en 10 con 10 mL de la disolución amortiguadora de amonio/amoniaco, se agregó una punta de espátula de NET y se tituló con la disolución normalizada de EDTA. Cada análisis se realizó por triplicado. El cálculo se realizó con la diferencia entre los volúmenes gastados en el punto de equivalencia determinados con NET – Murexida, ésta es la diferencia entre la dureza total y la dureza del calcio solamente y es atribuida a la dureza del magnesio. La diferencia de volúmenes se multiplica por la concentración de la disolución de EDTA para obtener el número de moles de EDTA y por lo tanto el número de moles de Mg, usando la masa molar del MgO se obtienen los gramos de MgO, para así obtener el porcentaje de óxido de magnesio presente en la muestra.

Potencial Z en función del pH

La determinación del Potencial Z se realizó para cal hidráulica y aérea (Oxical) debido a la disponibilidad del material al inicio del estudio. Para cada tipo de cal se pesaron 10, 50 y 250 mg de material, se mezclaron con 25 mL de agua destilada, se pusieron en agitación por 5 minutos y se ajustaron valores de pH entre 9 y 12 con HCl 0.04 M. Cada muestra se preparó por duplicado y a cada duplicado se le midió por triplicado la carga superficial con un equipo Zeta Meter 3.0+ con una diferencia de potencial de 75 V.

Espectroscopía IR

Se trazó el espectro de FTIR de una muestra de cal marca Calhidra y Oxical con la finalidad de compararlos y determinar algunos grupos funcionales característicos

de los materiales con un Espectrofotómetro de FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier por sus siglas en inglés) Spectrum 400 marca PERKIN ELMER.

Microscopía electrónica de barrido

Al no encontrar diferencias significativas entre Oxical y Calhidra en cuanto a sus propiedades químicas, sólo se realizó el estudio de microscopía para una muestra de cal Oxical.

Caracterización del mucílago de nopal

Propiedades óxido-reductoras

El mucílago de nopal contiene en su composición azúcares reductores; para determinar las propiedades óxido reductoras de estos azúcares se procedió de dos maneras: en la primera se tituló una mezcla que contenía 0.5 mL de mucílago de nopal y 10 mL de agua destilada con KMnO_4 0.099 N. La mezcla se acidificó con 3 mL de ácido sulfúrico concentrado para asegurar el paso de $\text{Mn}^{\text{VII}+}$ a Mn^{2+} . La segunda consistió en colocar 3 mL de permanganato de potasio de la misma concentración en un vaso de precipitado con 3 mL de agua destilada y 3 mL de H_2SO_4 , esta mezcla fue titulada con otra mezcla de 5 mL de agua y 1 mL de mucílago de nopal haciendo adiciones de 0.5 mL.

La titulación del mucílago con permanganato resultó excesivamente tardada (10 horas aproximadamente). El seguimiento de estas titulaciones se realizó potenciométricamente utilizando un electrodo combinado de platino y se graficaron los resultados de $E_{\text{eq}} = f(\text{mL de titulante})$.

Determinación del potencial redox en función de pH

Con un electrodo combinado de platino (como electrodo de trabajo) y plata-cloruro de plata (como electrodo de referencia) se midió el valor de potencial redox de 15 mL de mucílago de nopal en función de pH. El valor de pH se impuso con ácido sulfúrico 1 M o con una disolución de sosa aproximadamente 1 M, según corresponda. El estudio se realizó por triplicado en un intervalo de pH desde 1.4 hasta 11.5. Con los resultados obtenidos se trazó la curva $E_{eq} = f(\text{pH})$.

Propiedades ácido-base

Para determinar las propiedades ácido base del mucílago de nopal se mezclaron 10 mL de mucílago con 10 mL de agua destilada en un vaso de precipitados y se titularon con sosa aproximadamente 0.1 M. El estudio se realizó por triplicado. Con los resultados obtenidos se trazó la curva $\text{pH} = f(\text{mL de sosa})$.

Estudio electroquímico del mucílago en función de pH

El estudio electroquímico del mucílago se realizó por voltamperometría usando como electrodo de trabajo un electrodo de platino, como contraelectrodo uno de carbono y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl. Para determinar si el mucílago de nopal presenta propiedades electroquímicas se analizaron muestras que contenían 7 mL de mucílago de nopal en distintos valores de pH como 3, 5, 7.5 y 8.5. Del estudio anterior se eligió como pH ideal para trabajar 5.5 ya que mostraba señales no tan grandes pero que se podían observar fácilmente, por lo que a este valor de pH se hizo un estudio ahora en función de la cantidad de mucílago agregado (1, 2, 3 y 6 mL).

Espectroscopía IR

Se trazó el espectro de FTIR de 2 muestras de mucílago, mucílago recién extraído y mucílago extraído dos semanas antes para comparar los resultados con un Espectrofotómetro de FTIR.

Extracción de pectinas

La extracción de las pectinas se hizo de acuerdo con lo descrito por Rosas y García en 2012. Se lavaron los nopales y se desinfectaron con una disolución de hipoclorito de sodio al 1 % durante 3 minutos, los nopales limpios se cortaron en trozos de aproximadamente 1 cm^2 , los trozos se pesaron en un vaso de precipitados limpio para posteriormente calcular el rendimiento. Los trozos se molieron usando una licuadora casera convencional y a la mezcla se le adicionó H_2SO_4 concentrado hasta $\text{pH} < 2$ de una manera muy cuidadosa y se calentó la mezcla hasta $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 45 minutos. Posteriormente se filtró la mezcla y la fase sólida se descartó. A la fase líquida obtenida se le agregó etanol en relación 1:2 (1 parte de etanol por 2 de agua) y se agitó a 800 rpm por 5 segundos y se dejó reposar por 30 minutos. Al momento de agregar el etanol se observa la formación de un precipitado blanco que después de transcurrido el tiempo de espera se separa con la ayuda de una espátula. El sólido recuperado se lavó con etanol varias veces hasta que el color verde desapareció y se dejó secando en la estufa por 16 horas a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de las 16 horas se pesó para calcular el rendimiento y se pulverizó. El rendimiento se calculó dividiendo la masa de pectinas extraídas entre la masa total de nopal fresco y multiplicando por 100 para obtener el porcentaje.

Caracterización de las pectinas

Propiedades óxido reductoras

Las propiedades óxido reductoras de las pectinas se determinaron titulando una mezcla constituida por 3 mL de KMnO_4 0.099 N, 3 mL de agua y 1 mL de H_2SO_4 concentrado con una disolución de 50 mg de pectinas en 5 mL de agua como titulante agregando alícuotas de 0.5 mL. El seguimiento de estas titulaciones se realizó potenciométricamente utilizando un electrodo combinado de platino y plata/cloruro de plata y se graficaron los resultados de $E_{eq} = f(\text{mL de titulante})$.

Determinación del potencial redox en función de pH

Con un electrodo combinado de platino (como electrodo de trabajo) y plata-cloruro de plata (como electrodo de referencia) se midió el valor de potencial redox de 10 mL de disolución acuosa conteniendo 100 mg de pectinas, la disolución fue acidificada con ácido sulfúrico 1 M, las mediciones de potencial se hicieron en función de pH, el valor de pH se impuso con una disolución de sosa aproximadamente 1 M, el estudio se realizó por triplicado en un intervalo de pH desde 1 hasta 12. Con los resultados obtenidos se trazó la curva $E_{eq} = f(\text{pH})$.

Propiedades ácido base

Se mezclaron 80 mg de pectina con 15 mL de agua destilada, se colocaron en un vaso de precipitados y se titularon pH métricamente con una disolución de NaOH 0.0089 M. Los valores obtenidos se graficaron para trazar la curva $\text{pH} = f(\text{mL de titulante})$ para poder determinar el valor de pK_a de las pectinas en disolución acuosa.

Espectroscopía IR

Se trazó el espectro de FTIR de una muestra de pectina con un Espectrofotómetro de FTIR.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó el estudio analizando una pequeña cantidad de pectina en un equipo HITACHI, modelo Tabletop TM 1000 con módulo EDS.

Interacción cal-mucílago

El objetivo de los siguientes experimentos es estudiar la naturaleza de la interacción entre la cal y el mucílago de nopal, sin embargo, la cal en disolución acuosa impone un valor de pH básico al medio, por lo que se usó una sal de calcio neutra para realizar algunos de ellos.

Potencial Z en función del pH

Se pesaron 10, 50 y 250 mg de muestra de cal hidráulica y aérea (Oxical), se mezclaron con 25 mL de agua destilada, se ajustaron los valores de pH a 9, 10, 11 y 12 con NaOH. Se agregó 1 mL de mucílago de nopal, la mezcla se agitó por 5 minutos. Cada muestra se preparó por duplicado y a cada duplicado se le midió por triplicado la carga superficial con un equipo Zeta Meter 3.0+ a una diferencia de potencial de 75 V. Con los resultados obtenidos se realizó la gráfica de carga superficial en función del valor de pH impuesto.

Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio

Se mezclaron 10 mL de mucílago de nopal con distintas cantidades de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en vasos distintos, las mezclas se dejaron agitar por 15 minutos y se titularon con una disolución de NaOH aproximadamente 0.1 M. Con los resultados obtenidos se graficó el pH en función del volumen agregado de titulante en mL para poder determinar posteriormente el valor de pKa del mucílago de nopal cuando ha interactuado con calcio.

Espectroscopía IR en presencia de iones calcio, magnesio, cobre y óxido de calcio

Se trazó el espectro de FTIR de muestras de mucílago con óxido de calcio y cationes metálicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Cu^{2+}), así como de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y MgCO_3 en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} para poder comparar los espectros.

Las muestras se prepararon mezclando 3 mL de mucílago de nopal a pH natural (5 aproximadamente) con el equivalente en masa de la sal a 3 mg de catión metálico o 25 mg de cal, respectivamente.

Interacción cal-pectinas

Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio

Se mezclaron 80 mg de pectina con 15 mL de agua y 0.5, 1 y 1.6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en vasos distintos, las mezclas se dejaron agitar por 15 minutos y se titularon con una disolución de NaOH 0.0076 M. La titulación se siguió

potenciométricamente usando un electrodo combinado de vidrio, con los resultados obtenidos se trazó la curva $\text{pH} = f(\text{mL de sosa})$.

Propiedades redox en presencia de calcio

Esta determinación se hizo titulando una mezcla constituida por 3 mL de KMnO_4 0.099 N, 3 mL de agua y 3 mL de H_2SO_4 concentrado con una disolución de 50 mg de pectinas en 10 mL de agua y 0.75 g de CaCl_2 como titulante. La titulación se siguió potenciométricamente utilizando un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo de trabajo. Con los resultados obtenidos se trazó la gráfica $E(\text{mV}) = f(\text{mL de titulante})$.

Espectroscopía IR en presencia de calcio, cobre y óxido de calcio

Para este estudio se mezclaron 50 mg de pectinas con 3 mL de agua destilada y a esta mezcla se le agregó el equivalente en masa de la sal a 3 mg de catión metálico o 25 mg de cal, respectivamente.

Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de calcio, cobre y óxido de calcio

Para este estudio las muestras se prepararon de la misma manera que para el análisis de espectroscopía IR, se mezclaron 50 mg de pectinas con 3 mL de agua destilada y a esta mezcla se le agregó el equivalente en masa de la sal a 3 mg de catión metálico o 25 mg de cal, respectivamente, y se analizaron las muestras en un equipo HITACHI.

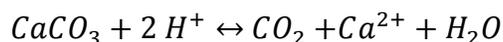
Resultados y discusión

Caracterización de la calcita y del CaO

Calcita

Determinación de la pureza de la calcita

El CaCO_3 se disolvió en un exceso de HCl 0.0489 M para producir la siguiente reacción:



El ácido en exceso es titulado después con NaOH 0.0436 M. En la tabla 5 se presentan las cantidades pesadas de CaCO_3 y los volúmenes de HCl y NaOH utilizados.

Calcita (g)	Vol. HCl adicionado	Vol. NaOH consum.
0.0104	6 mL	2.15 mL
0.0098	6 mL	2.4 mL
0.0106	6 mL	2.1 mL

Tabla 5 Cantidad pesada de CaCO_3 Calhidra y los volúmenes usados de HCl y NaOH.

Cálculos:

$$\text{moles de HCl totales} = (6 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0489 \text{ M}) = 2.934 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{moles HCl en exceso} = (2.15 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0436 \text{ M}) = 9.374 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles de HCl que reaccionaron} = 2.934 \times 10^{-4} - 9.374 \times 10^{-5} = 1.9966 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{g de CaCO}_3 = 1.9966 \times 10^{-4} \text{ mol HCl} \left(\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ mol HCl}} \right) \left(\frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) = 9.983 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% \text{ pureza de CaCO}_3 = 9.983 \times 10^{-3} \text{ g CaCO}_3 \left(\frac{100 \%}{0.0104 \text{ g}} \right) = 95.99 \% \text{ pureza}$$

En la tabla 6 se muestran los valores obtenidos de pureza y el valor promedio.

Muestra	Pureza
1	95.99 %
2	96.31 %
3	96.35 %
Promedio	96.22 %

Tabla 6 Resultados de pureza para calcita de Calhidra.

Para las muestras de calcita de Oxical se siguió el mismo procedimiento experimental y matemático, en la tabla 7 se expresan los datos experimentales y el resultado de la pureza:

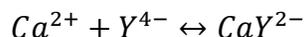
Calcita (g)	Vol. HCl adicionado	Vol. NaOH consum.	Pureza
0.0108	6 mL	2.1 mL	93.44 %
0.0099	6 mL	2.5 mL	93.13 %
0.0157	10 mL	4.6 mL	91.86 %
Promedio			92.81 %

Tabla 7 Resultados de pureza para calcita de Oxical.

La piedra caliza Calhidra es más pura que la Oxical y ya que la piedra caliza es la materia prima de la cal se espera que la cal de Calhidra sea más pura que la de Oxical.

Determinación del porcentaje de calcio en la calcita

Se realizaron titulaciones complejométricas con EDTA normalizado 0.01053 M para que ocurra la siguiente reacción en donde la especie EDTA se simboliza como Y^{4-} :



En la tabla 8 se presentan los datos de la cantidad pesada de calcita y los volúmenes utilizados de EDTA:

Calcita (g)	EDTA (mL)
0.0053	5.35
0.0081	8.2
0.0072	7.0

Tabla 8 Masa de calcita Calhida y volúmenes utilizados de EDTA en las valoraciones.

Cálculos del porcentaje de calcio:

$$\text{moles de EDTA} = (5.35 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.01053 \text{ M}) = 5.633 \times 10^{-5} \text{ moles EDTA}$$

$$g \text{ Ca}^{2+} = 5.633 \times 10^{-5} \text{ mol EDTA} \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{40.08 \text{ g}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) = 0.002257 \text{ g Ca}^{2+}$$

$$\% \text{ Ca}^{2+} = 0.002257 \text{ g Ca}^{2+} \left(\frac{100}{0.0053 \text{ g}} \right) = 42.59 \% \text{ Ca}^{2+}$$

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos para las 3 muestras:

Muestra	% de Calcio
1	42.59 %
2	42.70 %
3	41.03 %
Promedio	42.11 %

Tabla 9 Resultados de porcentaje de calcio presente en muestras de calcita Calhida.

Para confirmar el porcentaje de calcio presente en la calcita se utilizaron los datos experimentales obtenidos en la determinación de pureza de la calcita y el desarrollo se hizo de manera similar que el usado para determinar la pureza de la calcita:

$$\text{moles de HCl totales} = (6 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0489 \text{ M}) = 2.934 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{moles HCl en exceso} = (2.15 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0436 \text{ M}) = 9.374 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles de HCl que reaccionaron} = 2.934 \times 10^{-4} - 9.374 \times 10^{-5} = 1.9966 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{moles de Ca}^{2+} = 1.9966 \times 10^{-4} \text{ mol HCl} \left(\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ mol HCl}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Ca}^{2+}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} \right) = 9.983 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$g \text{ de } Ca^{2+} = 9.983 \times 10^{-5} \text{ mol } CaCO_3 \left(\frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 3.9932 \times 10^{-3} \text{ g de } Ca^{2+}$$

$$\% Ca^{2+} \text{ presente en la calcita} = 3.9932 \times 10^{-3} \text{ g } Ca^{2+} \left(\frac{100 \%}{0.0104 \text{ g}} \right) = 38.47 \% Ca^{2+}$$

En la tabla 10 se presentan los porcentajes de calcio para las 3 muestras de calcita Calhida:

Muestra	% de Calcio
1	38.47 %
2	38.59 %
3	38.54 %
Promedio	38.53 %

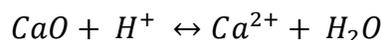
Tabla 10 Porcentaje de calcio en muestras de calcita Calhida usando los datos de la determinación de pureza.

La determinación del porcentaje de calcio en muestras de calcita Oxical se hizo también por los dos caminos, en la tabla 11 se muestran las cantidades de caliza utilizadas, los volúmenes de EDTA gastados en la valoración y los porcentajes de calcio determinadas por titulación complejométrica y los determinados con los datos obtenidos en la determinación de pureza:

Calcita (g)	EDTA (mL)	% Calcio Complej.	% Calcio por pureza
0.0059	5.5	39.34 %	37.38 %
0.0058	5.5	40.02 %	37.25 %
0.0062	5.7	38.80 %	36.64 %

Tabla 11 Resultados de pureza obtenidos para las distintas cantidades de óxido de cal Oxical por los dos caminos.

Si comparamos el porcentaje de calcio calculado por los dos caminos, se puede ver que los determinados por titulación complejométrica son mayores, esto se explica porque en la determinación de calcio por titulación ácido base también reacciona el calcio que está presente como CaO mediante la reacción:



El CaO tiene una masa molar menor y ésta puede ser la razón de la diferencia en los porcentajes obtenidos. Finalmente es importante señalar que existe error en la determinación por observación de vire del indicador Negro de Eriocromo T (NET), que vira de rojo a azul. Cuando el NET forma complejos con el calcio la disolución adquiere color rojo y cuando se encuentra en forma libre en valores de pH cercanos a 10 (es el pH impuesto por las disoluciones amortiguadoras) es de color azul.

Caracterización del CaO

Determinación de la pureza de la cal

Se hicieron titulaciones con HCl normalizado 0.0434 M, en la tabla 12 se muestran las cantidades pesadas de cal Calhidra y los volúmenes de HCl utilizados en la valoración:

CaO (g)	Volumen HCl (mL)
0.0101	7
0.0091	6
0.0197	13.5

Tabla 12 Cantidad pesada de CaO Calhidra y los volúmenes gastados de HCl.

Cálculo de la pureza para muestras de CaO Calhidra

$$\% CaO = (7 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0434 \text{ M}) \left(\frac{56}{2} \right) \left(\frac{100 \%}{0.0101 \text{ g}} \right) = 84.22 \% \text{ Pureza}$$

El cálculo es igual para el resto de las muestras y los resultados de pureza se muestran en la tabla 13:

Muestra	Pureza
1	84.22 %
2	80.12 %
3	83.58 %
Promedio	82.64 %

Tabla 13 Resultados de pureza de óxido de calcio Calhidra.

La determinación también se hizo para muestras de CaO de Oxical, el procedimiento experimental y matemático fue el mismo, los resultados se muestran en la tabla 14:

CaO Oxical (g)	Vol. HCl (mL)	Pureza
0.0085	5.4	77.2 %
0.0076	4.7	75.15 %
0.0068	4.3	76.84 %
Promedio		76.39 %

Tabla 14 Resultados de pureza de óxido de calcio Oxical.

De acuerdo con los resultados, Calhidra presenta una mayor pureza de cal que Oxical, esto coincide con la pureza de caliza determinada anteriormente.

Determinación del porcentaje de calcio en la cal

Para determinar el porcentaje de calcio presente en las muestras de óxido de calcio se realizaron titulaciones con EDTA normalizado 0.01053 M. En la tabla 15 se presentan los datos de la cantidad pesada de calcita y los volúmenes utilizados de EDTA:

CaO (g)	EDTA (mL)
0.0054	8.75
0.0058	8.85
0.0047	6.8

Tabla 15 Masa de CaO Calhidra y volúmenes utilizados de EDTA en las valoraciones

Cálculos del porcentaje de calcio:

$$\text{moles de EDTA} = (8.75 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.01053 \text{ M}) = 9.2137 \times 10^{-5} \text{ moles EDTA}$$

$$g Ca^{2+} = 9.2137 \times 10^{-5} \text{ mol EDTA} \left(\frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{40.08 \text{ g}}{1 \text{ mol } Ca^{2+}} \right) = 0.00369 \text{ g } Ca^{2+}$$

$$\% Ca^{2+} = 0.00369 \text{ g } Ca^{2+} \left(\frac{100}{0.0054 \text{ g}} \right) = 68.38 \% Ca^{2+}$$

En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos para las 3 muestras:

Muestra	% de Calcio
1	68.38 %
2	64.39 %
3	61.06 %
Promedio	64.75 %

Tabla 16 Resultados de porcentaje de calcio presente en muestras de CaO Calhida.

Para confirmar el porcentaje de calcio presente en la calcita se utilizaron los datos experimentales obtenidos en la determinación de pureza del óxido de calcio y el desarrollo se hizo de manera similar que el usado para determinar la pureza de la calcita:

$$\% CaO = (7 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.0434 \text{ M}) \left(\frac{40}{2} \right) \left(\frac{100 \%}{0.0101 \text{ g}} \right) = 60.16 \% \text{ Pureza}$$

En la tabla 17 se presentan los porcentajes de calcio para las 3 muestras de calcita Calhida:

Muestra	% de Calcio
1	60.16 %
2	57.23 %
3	59.70 %
Promedio	59.03 %

Tabla 17 Porcentaje de calcio en muestras de CaO Calhida usando los datos de la determinación de pureza.

La determinación del porcentaje de calcio en muestras de óxido de calcio Oxical se hizo también por los dos caminos. En la tabla 18 se muestran las cantidades de caliza utilizadas, los volúmenes de EDTA gastados en la valoración y los porcentajes de calcio determinadas.

Calcita (g)	EDTA (mL)	% Calcio Complej.	% Calcio por pureza
0.0044	7.0	67.01 %	55.14 %
0.0078	11.1	59.94 %	53.68 %
0.0041	6.05	62.15 %	54.89 %

Tabla 18 Porcentajes de calcio en muestras de CaO Oxical determinados por pureza y titulación complejométrica.

Si comparamos el porcentaje de calcio calculado por las dos distintas maneras se vuelve a observar la misma tendencia que cuando se calculó el porcentaje de calcio en calcita, los porcentajes determinados por titulación complejométrica son mayores.

Determinación de óxido de magnesio en la cal

Para determinar la cantidad de Mg presente en las muestras de cal se realizaron titulaciones complejométricas de las muestras con EDTA normalizado 0.01083 M, usando NET como indicador. Para determinar la concentración de calcio y magnesio juntos se utilizó murexida como indicador y la concentración de magnesio estará dada por la diferencia entre los volúmenes. En la tabla 19 se presentan los volúmenes de la disolución 1 analizados y los volúmenes gastados para cada punto de equivalencia.

Volumen disolución 1	mL EDTA (murexida)	mL EDTA (NET)
10 mL	32.5	32.9
10 mL	32.4	32.7
10 mL	32.4	32.9
Promedio	32.43	32.83

Tabla 19 Volúmenes de alícuotas analizados y volúmenes de EDTA gastados en las valoraciones.

$$\text{mol EDTA} = (32.433 - 32.833 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(0.01083 \frac{\text{mol EDTA}}{\text{L}} \right) = 4.3 \times 10^{-6} \text{ mol EDTA}$$

$$\text{g de MgO} = 4.3 \times 10^{-6} \text{ mol EDTA} \left(\frac{1 \text{ mol de MgO}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{40 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol de MgO}} \right) = 1.73 \times 10^{-4} \text{ g MgO}$$

$$\% \text{ MgO} = 1.73 \times 10^{-4} \text{ g MgO} \left(\frac{100}{0.0246 \text{ g}} \right) = 0.70 \% \text{ MgO}$$

El procedimiento se hizo por duplicado para muestras de cal Oxical y Calhidra. En la tabla 20 se reportan los resultados:

% MgO en Calhidra	% MgO en Oxical
0.28	0.70
0.20	0.86

Tabla 20 Porcentaje de MgO en muestras de cal Calhidra y Oxical.

Potencial Z en función del pH

Para conocer la carga superficial de las partículas de cal en disolución acuosa se estudió el valor de potencial Z en función de pH. En las tablas 21, 22 y 23 se presentan los valores de potencial Z de distintas cantidades de cal hidráulica (20, 50 y 250 mg) mezcladas con 25 mL de agua. A las muestras de cal con agua se les impusieron valores de pH desde 9 hasta 12. La lectura de la carga superficial se hizo imponiendo una diferencia de potencial de 75 V.

10 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	19.49
10	22.67
11	35.73
12	59.38

Tabla 21 Carga superficial de 10 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

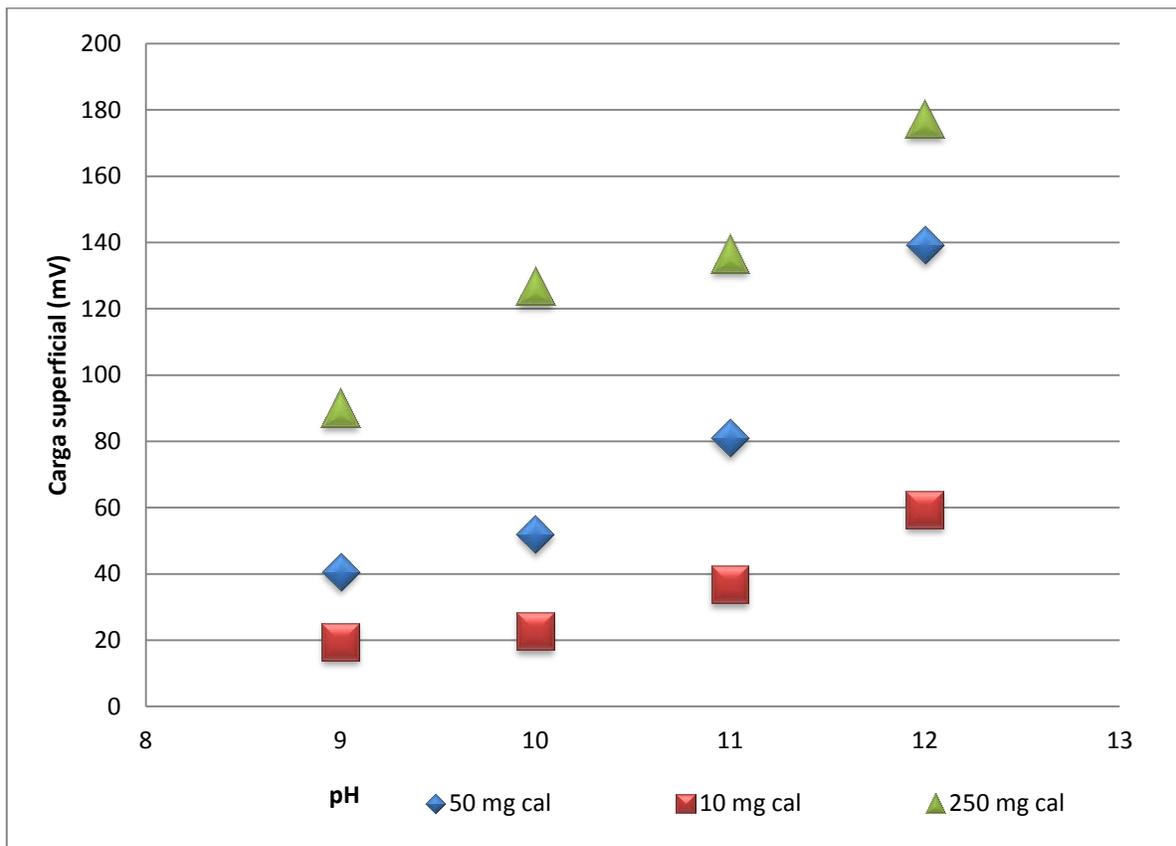
50 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	40.68
10	51.99
11	81.16
12	139.15

Tabla 22 Carga superficial de 50 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

250 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	89.97
10	126.68
11	136.47
12	177.2

Tabla 23 Carga superficial de 250 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

En la gráfica 1 se presentan resumidos los valores obtenidos de las tablas 21, 22 y 23 de carga superficial:



Gráfica 1 Carga superficial en función de pH de mezclas de agua con distintas cantidades de cal.

En la gráfica 1 se muestra la tendencia que tiene la carga superficial en función del pH de la mezcla, se puede observar que la carga superficial aumenta si es mayor la cantidad de cal en la muestra. Esto podría explicarse ya que al haber más

partículas en una misma superficie, las interacciones entre ellas son mayores y eso aumentaría la movilidad de las partículas, pero también puede explicarse a partir del equilibrio de disociación del Ca(OH)_2 :



Si la cantidad de Ca(OH)_2 aumenta, también aumentarán las concentraciones de OH^- y Ca^{2+} en disolución, los iones Ca^{2+} se pueden adsorber sobre las partículas de Ca(OH)_2 , aumentando así la carga superficial positiva de éstas. De ser este fenómeno el que está ocurriendo, se esperaría que al agregar mucílago de nopal, éste interaccione con los iones calcio libres en disolución y quedarán menos iones Ca^{2+} disponibles para que se adsorban en la superficie del Ca(OH)_2 , con lo que se esperaría una disminución en la carga superficial de las partículas, este estudio se discute más adelante en la sección Interacción cal-mucílago.

En las tablas 24, 25 y 26 se presentan las lecturas de potencial Z de las mismas cantidades que en el estudio anterior, ajustados a los mismos valores de pH para poder comparar las cargas superficiales de muestras de cal hidráulica con muestras de cal Oxical que son los que se presentan en las siguientes tres gráficas:

10 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	-17.67
10	19.85
11	18.18
12	29.20

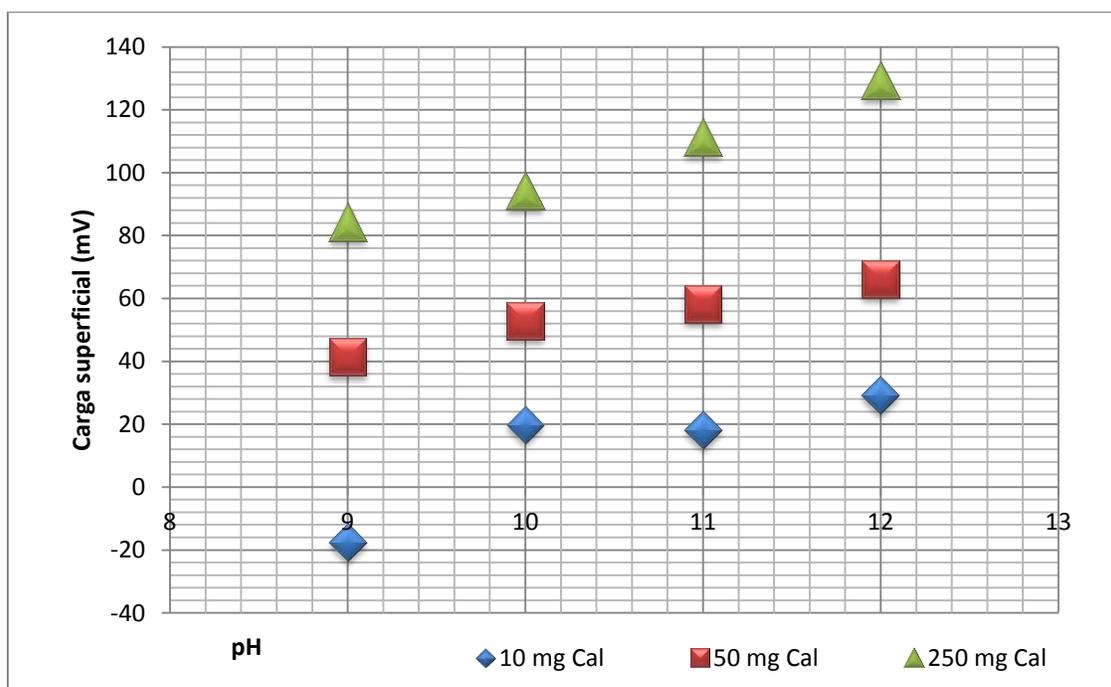
Tabla 24 Carga superficial de 10 mg de cal Oxical suspendida en agua en función de pH.

50 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	41.29
10	52.78
11	58.37
12	59.38

Tabla 25 Carga superficial de 50 mg de cal Oxical suspendida en agua en función de pH.

250 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	84.25
10	94.17
11	111.25
12	129.28

Tabla 26 Carga superficial de 250 mg de cal Oxical suspendida en agua en función de pH.



Gráfica 2 Carga superficial en función de pH de mezclas de agua con distintas cantidades de cal (Oxical).

En la gráfica 2 se observa la tendencia a aumentar que hay en la carga superficial de muestras de cal con agua si la cantidad de cal es mayor, al igual que en las muestras de cal hidráulica. La carga superficial también es proporcional al valor de pH que se impone a la muestra, esta misma tendencia se pudo observar en las muestras de cal hidráulica, por lo que se concluye que el comportamiento de las dos muestras de cal en cuanto a carga superficial es muy similar.

Espectroscopía IR

Por medio de la espectroscopía IR se busca caracterizar a la cal y comparar la cal Calhida con la Oxical. En la ilustración 10 se muestran los espectros de IR obtenidos.

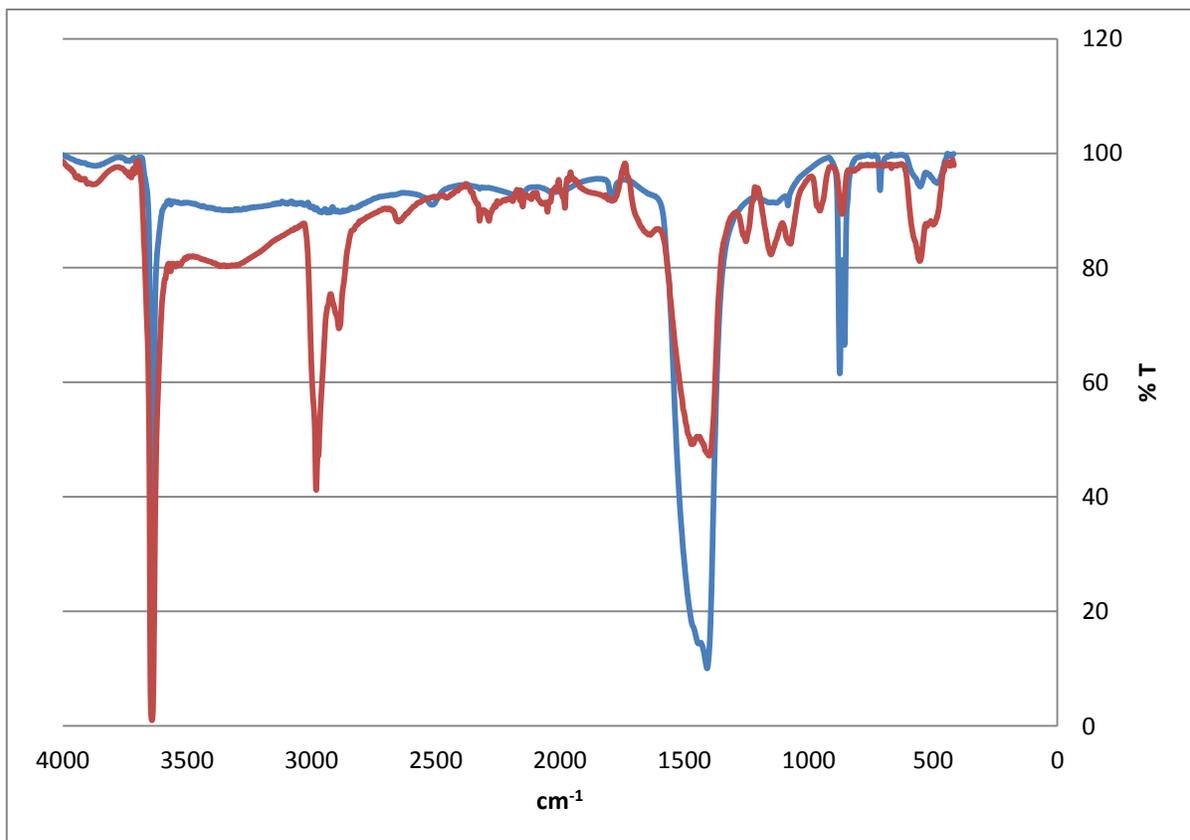


Ilustración 10 Espectro IR para muestras de cal Oxical (azul) y Calhida (rojo).

Ambos espectros muestran una banda intensa en $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ aproximadamente, esta señal es atribuida a los grupos OH presentes en el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las diferencias entre los espectros son la aparición de una banda en $870\ \text{cm}^{-1}$ en la muestra de Oxical que no está presente con la misma intensidad en la muestra de Calhidra y la banda en $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ que para Oxical es mucho más intensa que para Calhidra, estas bandas se atribuyen al CO_3^{2-} (Vázquez y Blanco, 1981). Si lo relacionamos con los cálculos que se habían realizado anteriormente coincide con el hecho de que Oxical tiene un mayor porcentaje de CaCO_3 que Calhidra. Finalmente la banda presente en Calhidra pero no en Oxical en aproximadamente $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ se puede atribuir a los grupos CO_3^{2-} presentes en la Gaylusita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Vázquez y Blanco, 1981), fase cristalina que al parecer no está presente en Oxical.

En este estudio se determinó que los principales grupos funcionales presentes en la cal son carbonatos e hidroxilos, sin embargo, la espectroscopía IR es una técnica que no nos permite ver la estructura de las partículas. Por esto se decidió realizar el siguiente estudio.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó la microscopía electrónica de barrido de la cal Oxical para observar la estructura de sus partículas. En la Ilustración 11 se presentan algunas imágenes obtenidas a dos diferentes aumentos.

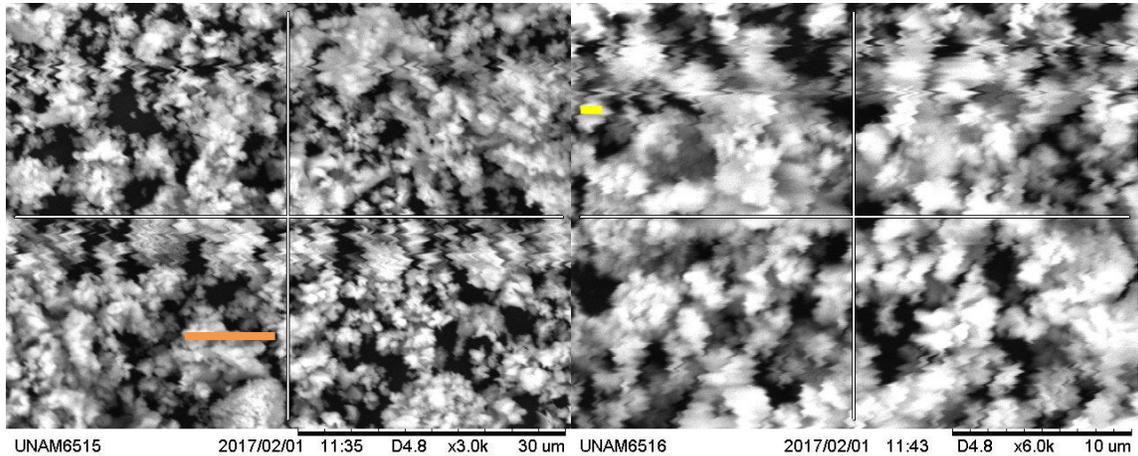


Ilustración 11 Microscopías de una muestra de cal Oxical x3000 y x6000, — 10 micras, — 1 micra.

De manera general se observan estructuras amorfas granulares sin ningún tipo de arreglo o característica geométrica. De acuerdo con la escala que se especifica se puede estimar un tamaño de partícula aproximado de 1 micra, las partículas tienden a formar aglomerados de mayor tamaño (aprox. 10 micras).

En el estudio de la composición del material se obtuvieron los resultados mostrados en la ilustración 12 y en la tabla 27.

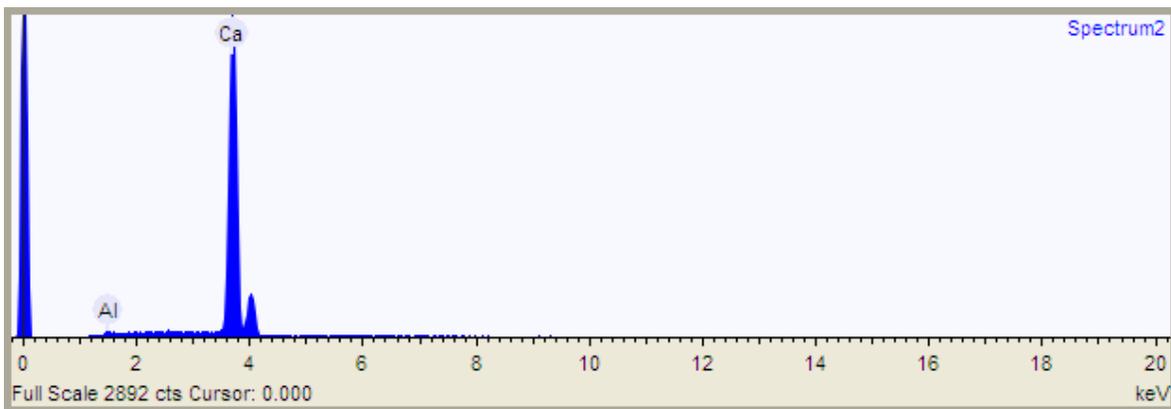


Ilustración 12 Análisis de la composición de las partículas de cal.

Elemento	% en peso
Aluminio	0.8
Calcio	99.2

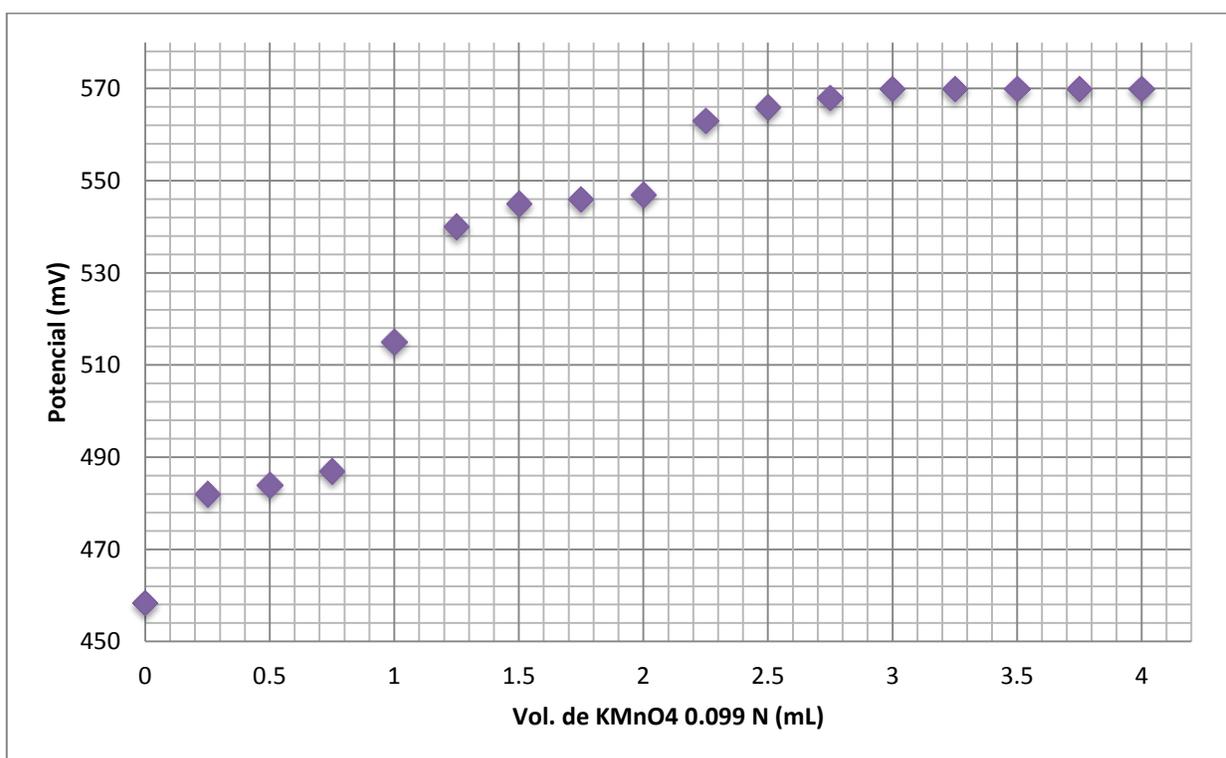
Tabla 27 Composición porcentual semicuantitativa de la cal.

En la composición se encontró aluminio y calcio principalmente, esto resulta lógico al tratarse de partículas de CaO.

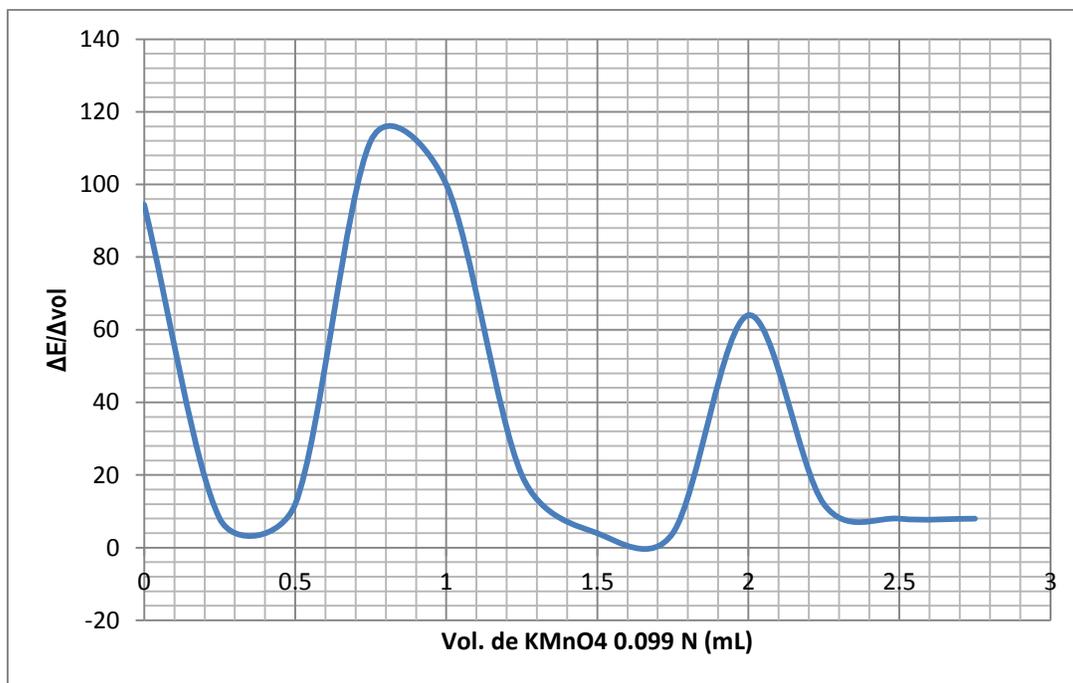
Caracterización del mucílago de nopal

Propiedades óxido-reductoras

Se sabe que el mucílago de nopal tiene en su composición azúcares reductores, para determinar las propiedades redox del mucílago de nopal, se realizó la titulación de éste con permanganato de potasio. Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas 3 y 4.



Gráfica 3 Titulación potenciométrica de una mezcla de 10 mL de agua con 0.5 mL de mucílago de nopal con KMnO_4 0.099 N.



Gráfica 4 Determinación de puntos de equivalencia de la titulación de mucílago con KMnO_4 0.099 N por el método de primera derivada.

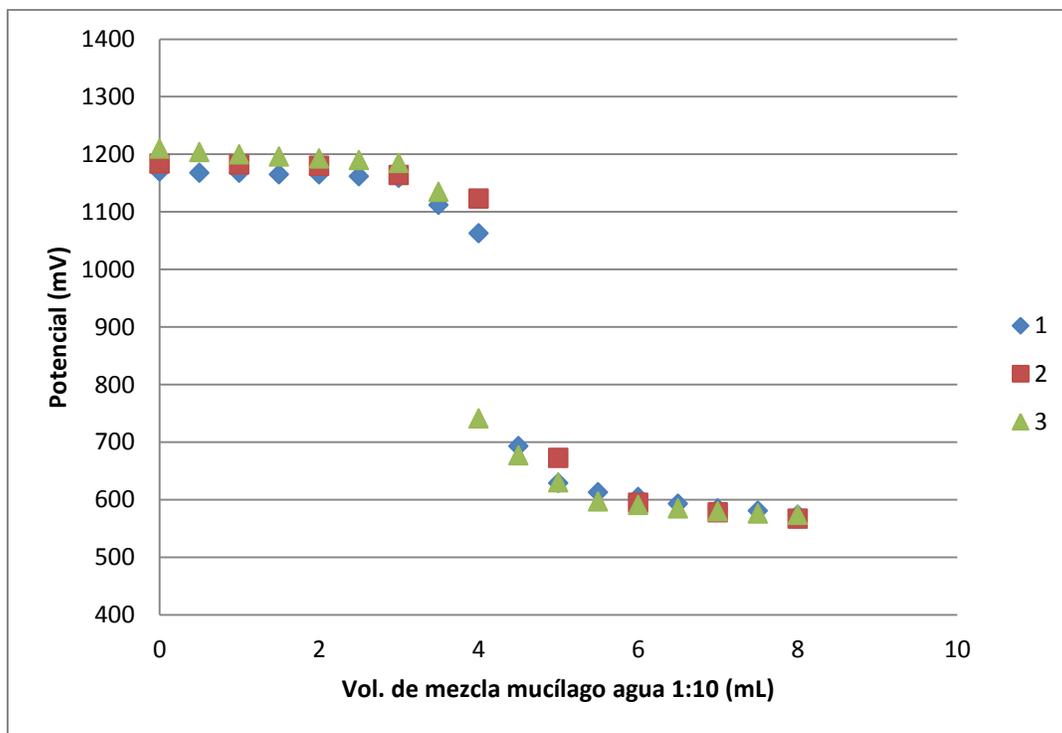
En la titulación redox del mucílago de nopal se observan 2 puntos de equivalencia en los volúmenes 0.8 y 2 mL de titulante.

$$0.8 + 1.2 = 2 \text{ mL } \text{MnO}_4^- \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.099 \text{ N}) = 2 \times 10^{-4} \text{ eq } \text{MnO}_4^- \text{ en } 0.5 \text{ mL de muc}$$

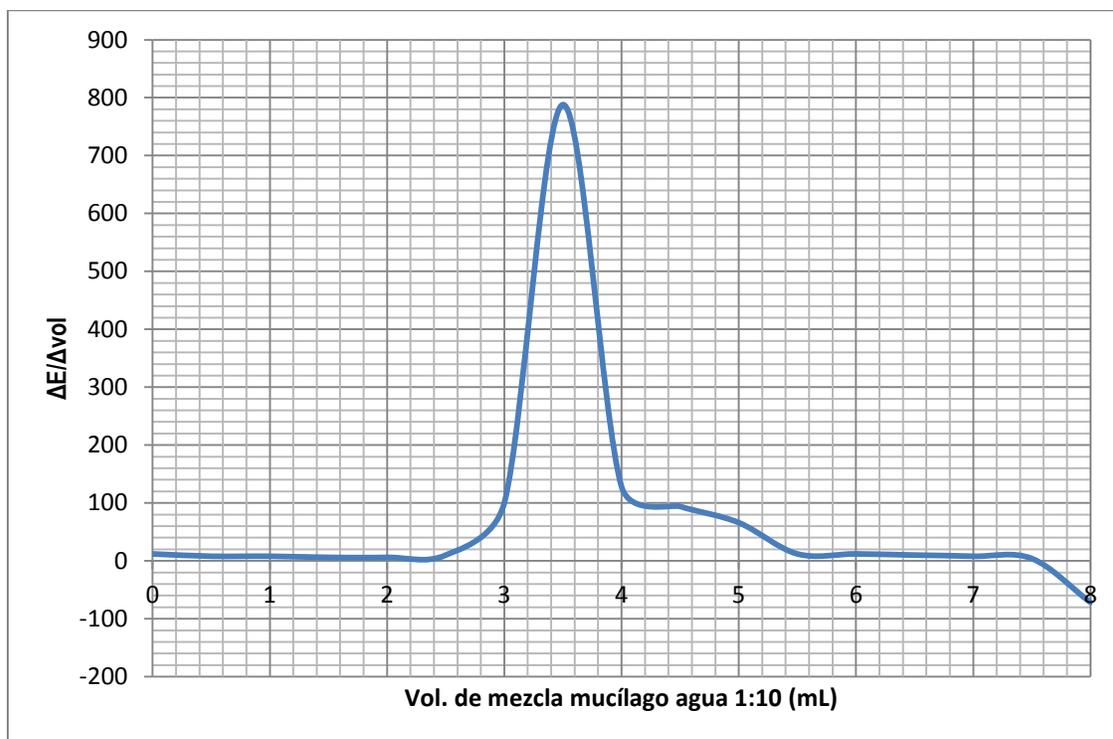
O lo que es lo mismo:

$$\underline{0.4 \text{ meq de } \text{MnO}_4^- \text{ para } 1 \text{ mL de mucílago}}$$

Estos puntos de equivalencia podrían deberse a 2 especies distintas que son oxidadas o a una misma especie oxidada en dos etapas, para obtener más información se hizo esta misma titulación de manera inversa, es decir, usando ahora el mucílago como agente titulante. Los resultados se presentan en las gráficas 5 y 6. Si es la misma especie oxidada en dos etapas se tendría una relación de electrones de 1.5.



Gráfica 5 Titulación potenciométrica de una mezcla de 3 mL de KMnO_4 + 3 mL de agua + 3 mL de H_2SO_4 con una mezcla de 1 mL de mucílago + 10 mL de agua como titulante.



Gráfica 6 Determinación de puntos de equivalencia de la titulación de KMnO_4 0.099 N con mucílago por el método de la primera derivada.

En la titulación realizada de la manera inversa se observa un solo punto de equivalencia, esto es debido a que el medio es muy oxidante y se agrega una pequeña cantidad de agente reductor, por lo que la oxidación del mucílago se da mucho más rápida y completa.

Con los datos obtenidos en la gráfica 6 se pueden calcular los miliequivalentes que reaccionan de KMnO_4 con cada mililitro de mucílago de nopal:

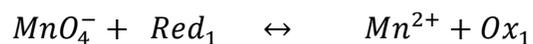
$$eq \text{ MnO}_4^- = (3 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.099 \text{ N}) = 2.97 \times 10^{-4} \text{ eq en } 3.5 \text{ mL de la mezcla}$$

$$3.5 \text{ mL de mezcla} \left(\frac{1 \text{ mL mucílago}}{11 \text{ mL de mezcla}} \right) = 0.32 \text{ mL de mucílago}$$

Se necesitaron 2.97×10^{-4} eq de KMnO_4 para titular 0.32 mL de mucílago de nopal, es decir, se tienen 0.93 meq de agentes reductores por cada mL de mucílago.

Se puede observar que en la segunda titulación se oxidaron casi el doble de especies en el mucílago, esto se puede atribuir al medio en que ocurre la titulación. Para la primera titulación al inicio el medio es reductor y al agregar el permanganato éste se consume rápidamente por el reductor más fuerte presente en el mucílago, sin embargo, en la segunda titulación el medio es muy oxidante y al agregar pequeñas cantidades de mucílago se pueden oxidar varias especies o una sola pero de manera más importante.

De la titulación anterior se puede obtener más información; si se considera al mucílago como un reductor (Red_1) que reacciona con un oxidante (MnO_4^-):



Y se hace el estudio teórico de la titulación suponiendo estequiometría 1:1 (Tabla 28):

	MnO_4^-	Red_1	Mn^{2+}	Ox_1
Inicio	Co			
Agrego		xCo		
Reacciona	xCo	xCo		
Produce			xCo	xCo
APE	Co(1-x)	≈0	xCo	xCo
PE	≈0	≈0	Co	Co
DPE	≈0	Co(x-1)	Co	Co

Tabla 28 Estudio teórico de la titulación de oxidación del mucílago de nopal.

Después del punto de equivalencia (DPE) el potencial de equilibrio en la disolución lo impone la especie que está actuando como reductor en el mucílago con la especie que se forma en la reacción representada en el estudio teórico como Ox_1 (su oxidante conjugado):

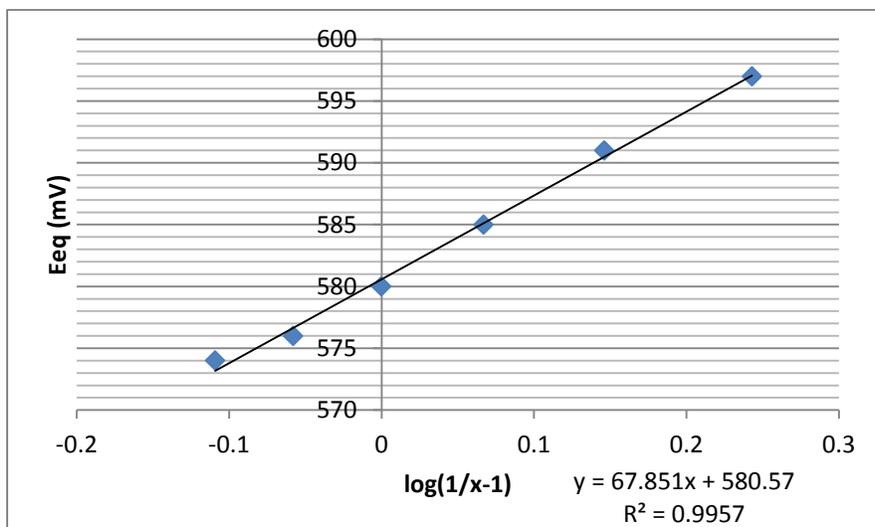
$$E_{eq}(mV) = E_{Mucilago}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{Co}{Co(x-1)}$$

$$E_{eq}(mV) = E_{Mucilago}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{(x-1)}$$

Esta ecuación corresponde a una línea recta si graficamos los valores de y en función de x.

$$y = b + m x$$

Si se grafican los valores de potencial de equilibrio en función de $\log (1/(x-1))$ para los puntos de después del punto de equivalencia, realizando el ajuste por mínimos cuadrados, de la ordenada al origen se obtiene el valor de potencial normal estándar de la especie que se oxida en el mucílago y del valor de la pendiente el número de electrones intercambiados en la reacción, los resultados se muestran en la gráfica 7:



Gráfica 7 E_{eq} en función de $\log(1/(x-1))$ para los puntos después del punto de equivalencia.

El valor de la ordenada al origen es 580 mV, este valor correspondería al valor de potencial normal del mucílago de nopal. También del gráfico 7 se toma el valor de la pendiente, se hace la conversión a V para poderla comparar y se obtiene:

$$n = \frac{0.06}{0.06785} \approx 1 e^-$$

Es decir, en la oxidación del mucílago de nopal con permanganato se está intercambiando 1 electrón, este proceso de oxidación se atribuye a los azúcares presentes en el mucílago de nopal como la ramnosa, xilosa, etc. Estos son reconocidos como azúcares reductores y se sabe que los OH que tienen libres pueden ser oxidados a aldehídos.

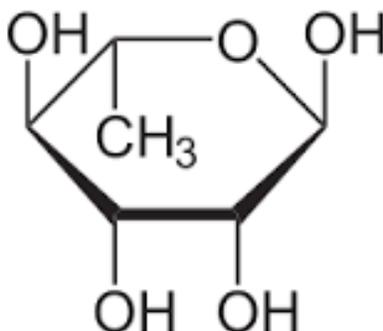
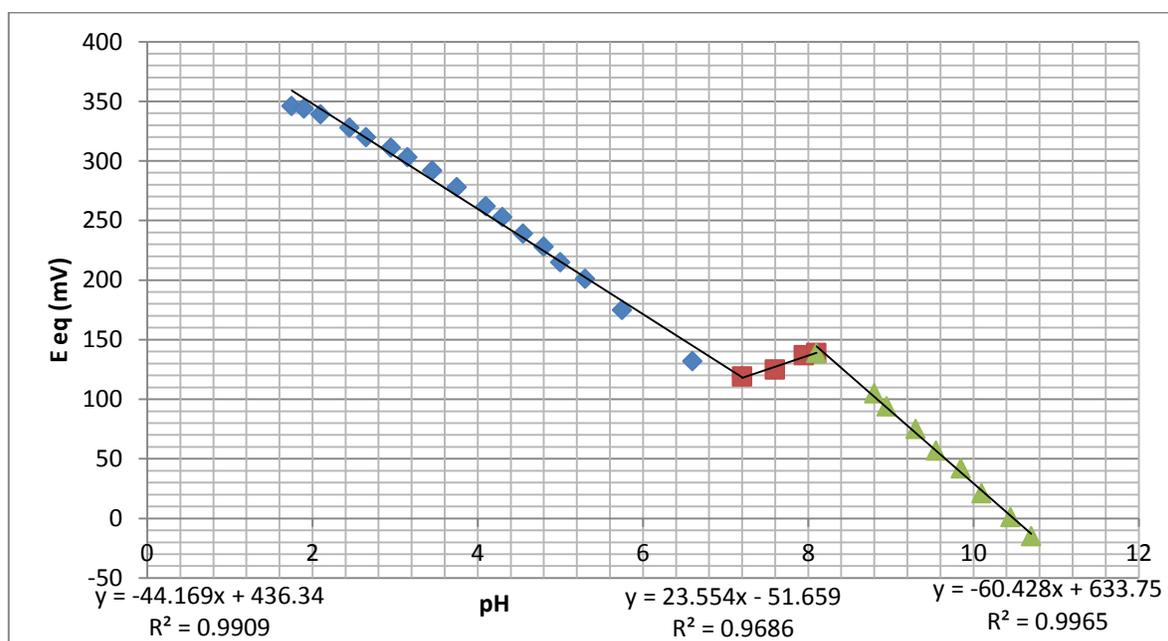


Ilustración 13 Ramnosa, azúcar reductor.

Con los resultados obtenidos se puede observar que en efecto hay azúcares reductores en el mucílago y para conocer la dependencia de estos sistemas óxido reductores respecto al pH se realizó el siguiente experimento.

Determinación del potencial redox en función de pH

Se midió el potencial redox del mucílago en función del pH. Los resultados se presentan en la gráfica 8.

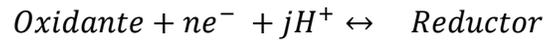


Gráfica 8 Determinación del valor de potencial en mV para el mucílago de nopal en función del pH.

Se observa que el potencial del mucílago de nopal depende del valor de pH impuesto, de manera general decrece al aumentar el pH, es decir, el poder del mucílago como agente reductor aumenta si aumenta el valor de pH ya que su potencial disminuye.

En la gráfica 8 podemos encontrar tres intervalos, uno de pH= 2 a 7, el segundo intervalo de pH= 7 a 8, en donde el potencial no depende del pH, y un tercer intervalo de pH= 8 a 14, con una pendiente de -60 mV. Esto indica que el

oxidante, el reductor o ambos, pueden tener propiedades ácido base o que el balanceo de la semireacción entre ambos hace intervenir protones. La reacción de óxido reducción que se muestra en la gráfica 8 se puede escribir de forma general de la siguiente manera:



La ecuación de Nernst para este sistema sería:

$$E_{eq} = E^{\circ} + (0.06/n) \log \frac{[H^{+}]^j [\text{Oxidante}]}{[\text{Reductor}]}$$

Y

$$E^{\circ} = E^{\circ} - \left(\frac{0.06*j}{n}\right) pH$$

Para la primera recta:

$$m = -\frac{0.06}{n} j$$

Y si anteriormente se determinó que se intercambia 1 electrón:

$$\frac{(-0.04417)(1)}{0.06} = -j = 0.73$$

En el intervalo de pH que va de 0 hasta 7 aproximadamente el sistema óxido-reductor del mucílago depende del pH involucrando 1 protón.

Para la segunda recta:

$$\frac{(0.023)(1)}{0.06} = -j = 0.4$$

En el intervalo de pH que va desde 7 hasta 8 el sistema óxido reductor del mucílago de nopal podría ser independiente del pH.

Para la tercera recta:

$$\frac{(-0.06)(1)}{0.06} = -j = 1$$

En el intervalo de pH que va desde 8 hasta pHs más alcalinos, el sistema óxido reductor del mucílago de nopal depende del pH, habiendo un protón involucrado,

ya sea en las especies que se oxidan o que intervenga ese protón en el balanceo de las especies.

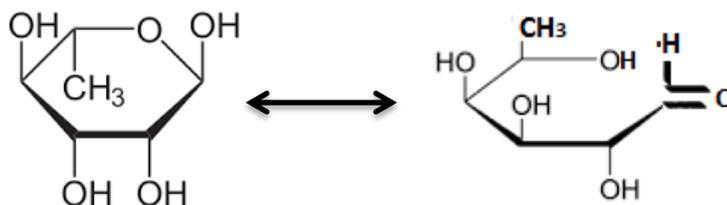
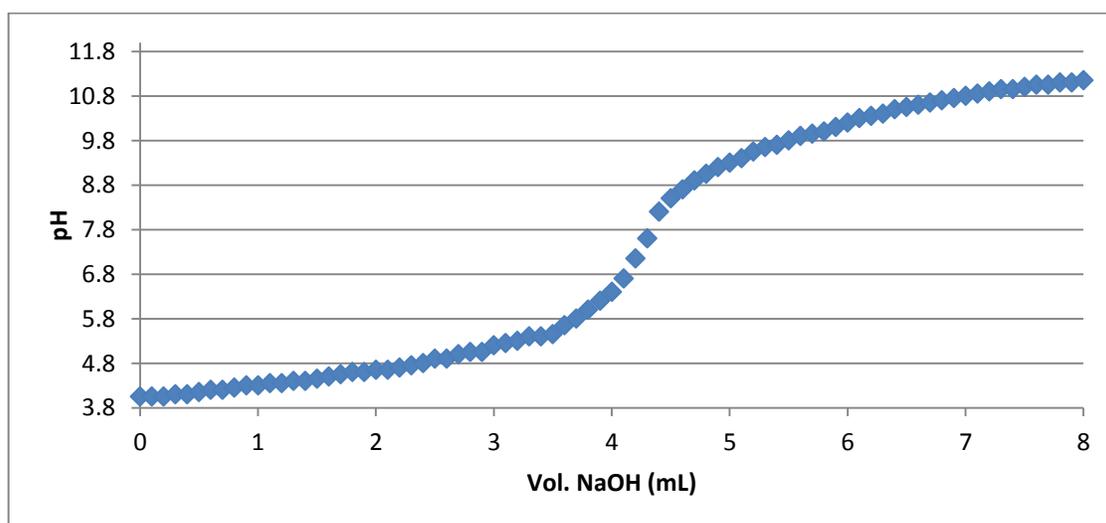


Ilustración 14 Oxidación de un azúcar reductor.

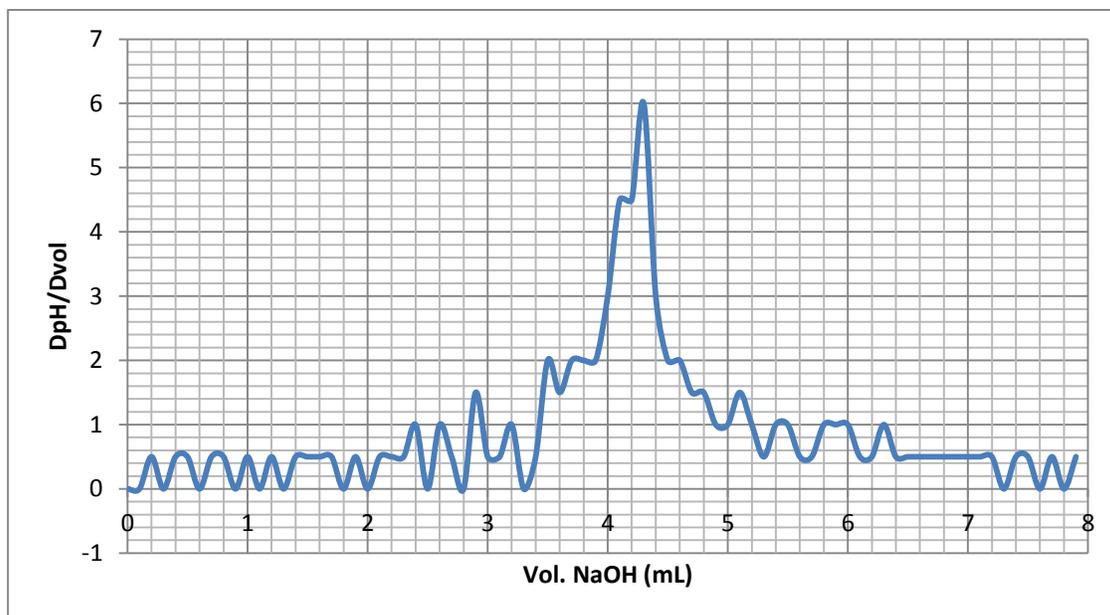
Se sabe que los azúcares presentes en el mucílago de nopal son azúcares reductores debido al grupo OH vecino al oxígeno del ciclo y este grupo hidroxilo es fácilmente oxidado a aldehído.

Propiedades ácido-base

El mucílago de nopal tiene un pH natural de 4 aproximadamente, es decir, tiene algún grupo funcional que actúa como ácido débil. Se tituló con sosa 0.0986 M, la curva de titulación se muestra en la gráfica 9 y en la gráfica 10 se muestra el volumen que fue necesario para alcanzar el punto de equivalencia a través del método de la primera derivada.



Gráfica 9 Titulación de 10 mL de mucílago de nopal con NaOH 0.0986 M.



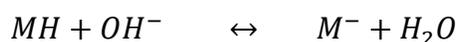
Gráfica 10 Determinación del punto de equivalencia en la titulación de Mucílago con NaOH 0.0986 M por el método de la primera derivada.

Con el valor de concentración de la sosa 0.0986 M y el volumen necesario para llegar al punto de equivalencia se pueden calcular los moles de NaOH consumidos para titular 10 mL de mucílago:

$$meq NaOH = (4.15 mL)(0.0986 M) = 0.40919 meq de NaOH para 10 mL de muc.$$

Es decir: 0.04 meq de NaOH por cada mL de mucílago

Para determinar el valor de pKa del mucílago de nopal se hizo un estudio teórico similar al que se realizó en la titulación redox del mucílago de nopal y se muestra en la tabla 29:



	<i>MH</i>	<i>OH⁻</i>	<i>M⁻</i>	<i>H₂O</i>
Inicio	Co			
Agrego		xCo		
Reacciona	xCo	xCo		
Produce			xCo	xCo
APE	Co(1-x)	≈0	xCo	xCo
PE	≈0	≈0	Co	Co
DPE	≈0	Co(x-1)	Co	Co

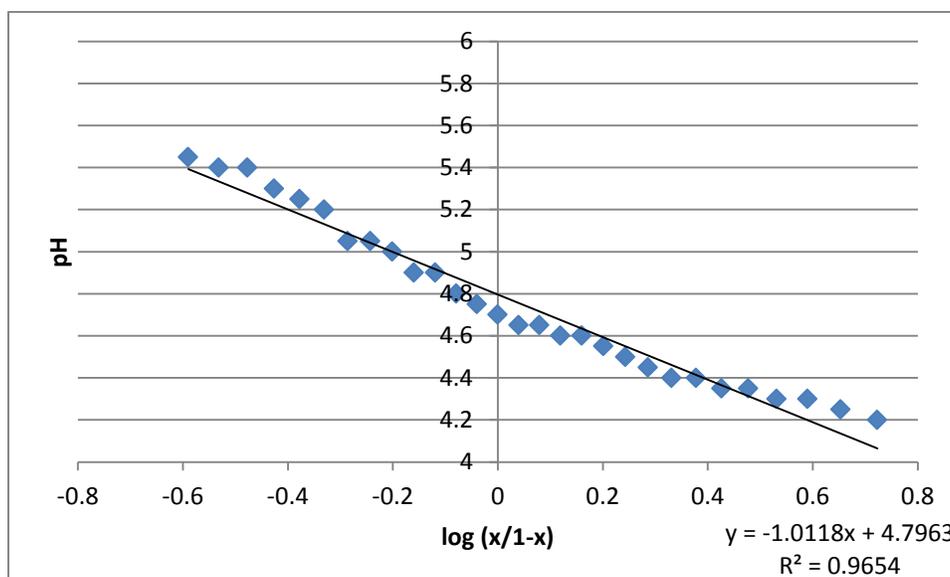
Tabla 29 Estudio teórico de la titulación ácido-base del mucílago de nopal.

Antes del punto de equivalencia el pH de la mezcla está impuesto por el mucílago de nopal y se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

$$pH = pKa + \log \frac{xC_{\theta}}{C_{\theta}(1-x)}$$

Si se hace una gráfica de pH=f (log (x/1-x)) se puede determinar el valor de pKa del mucílago que estará dado por la ordenada al origen:



Gráfica 11 Determinación de pKa para el mucílago de nopal.

Como puede verse en la gráfica 11, el valor de pKa se encuentra alrededor de 4.79, este valor es característico de ácidos débiles y debido a la estructura de algunos componentes del mucílago de nopal se atribuye al ácido galacturónico.

Estudio electroquímico del mucílago

Se hizo un estudio voltamperométrico del mucílago de nopal para determinar, por un lado, si éste presenta una señal, ya sea de reducción o de oxidación en el

intervalo estudiado, y en todo caso si la señal obtenida es proporcional a la cantidad de mucílago que se adiciona a la muestra. El trazo de los voltamperogramas se hizo por medio de barridos catódicos partiendo de 0 hasta -700 mV y barridos anódicos de 0 a 800 mV, a una sensibilidad de 1 mA y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la ilustración 15 se muestran las distintas muestras analizadas; en azul el electrolito soporte, en verde con adición de 1 mL de mucílago, en amarillo con 2 mL de mucílago, en anaranjado 3 mL de mucílago y en rosa con 6 mL de mucílago.

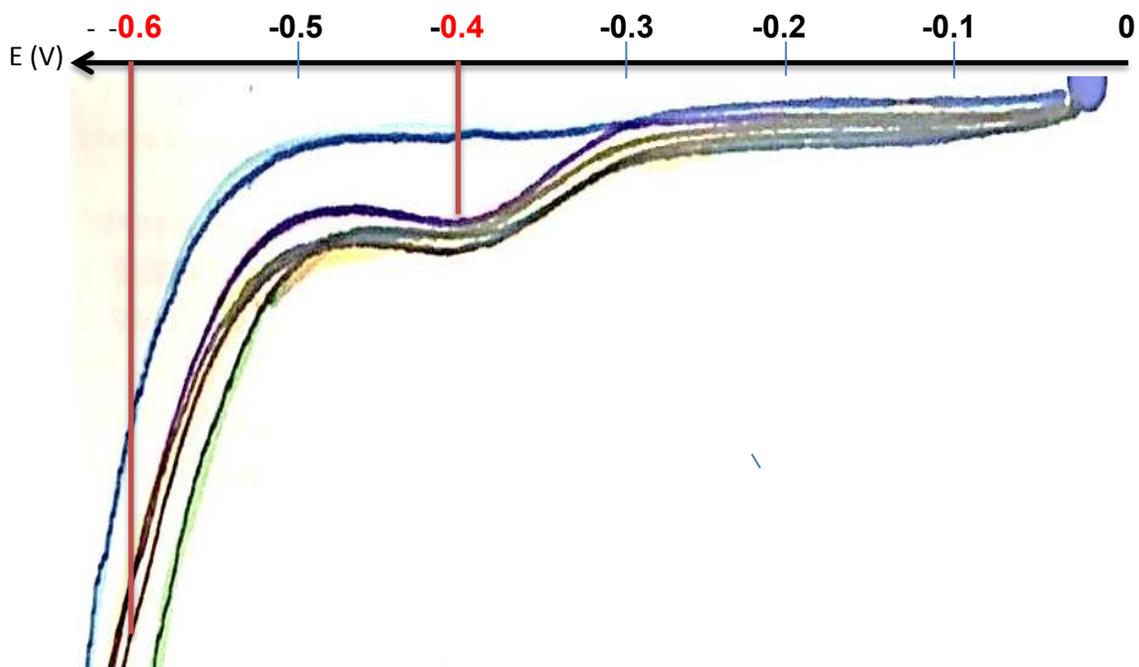


Ilustración 15 Voltamperograma de distintas cantidades de mucílago de nopal (barridos catódicos).

En la ilustración 15 se puede observar el muro de reducción en -0.6 V aproximadamente y en las disoluciones donde ya se agregó mucílago se observa otra señal, también de reducción a un valor de potencial de aproximadamente -0.4 V. Esta señal es independiente de la cantidad de mucílago agregada a la muestra, por lo que se cree que esta señal de reducción pertenece al O_2 .

En la ilustración 16 se muestra el barrido anódico, la línea azul pertenece al electrolito soporte (KNO_3 0.1 M), la línea verde pertenece al electrolito soporte más 1 mL de mucílago de nopal, la línea amarilla pertenece a 2 mL de mucílago de nopal, se ve una señal de oxidación en aproximadamente 270 mV que se podría atribuir a la oxidación de algún grupo funcional en el mucílago de nopal:

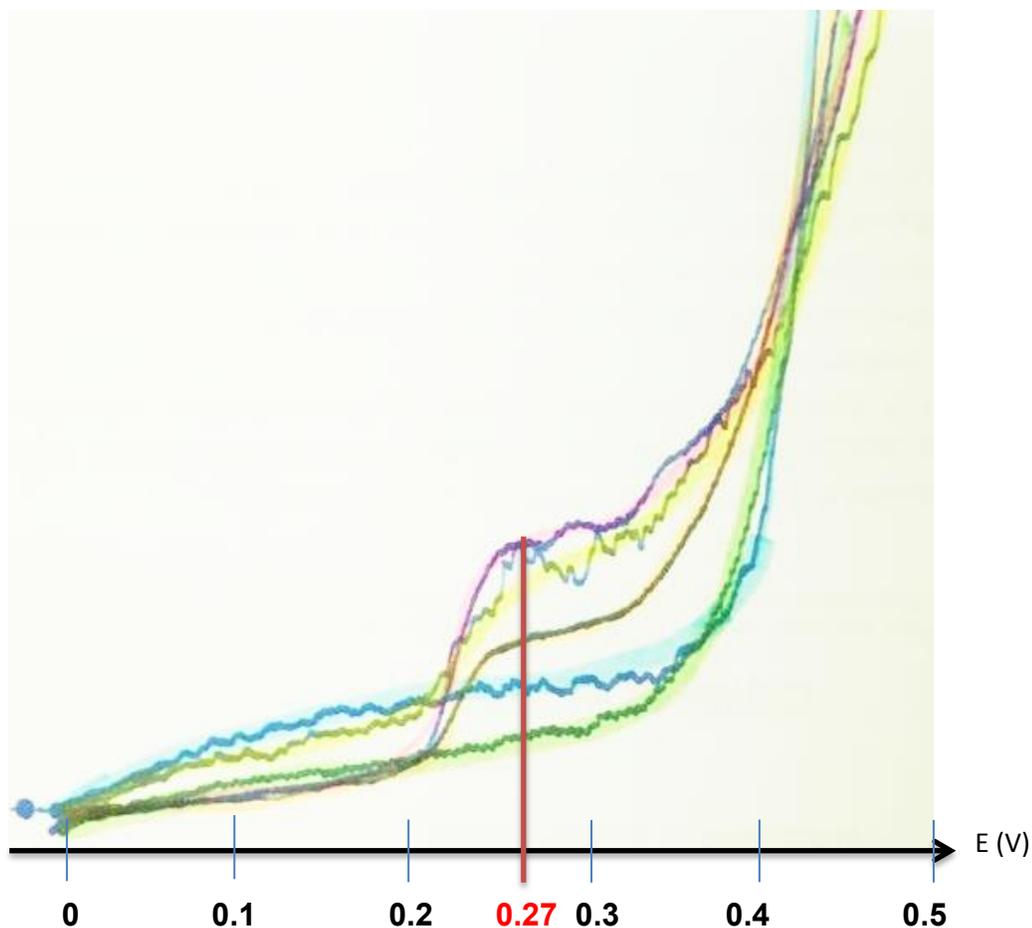


Ilustración 16 Barrido anódico de muestras con distintas cantidades de mucílago.

Para corroborar si la señal de oxidación obtenida en aproximadamente 270 mV pertenece o no al mucílago de nopal se agregaron cantidades mayores de mucílago para ver si la señal aumentaba y de ahí se obtuvieron la línea anaranjada (señal obtenida cuando se han agregado en total 3 mL de nopal) y

finalmente la línea rosa que muestra la señal obtenida con 6 mL de mucílago, sin embargo, no se observó que la señal aumentara en función de la cantidad de mucílago de manera lineal, esto podría deberse a saturación del electrodo de trabajo.

Se estudió también la influencia del pH en la voltamperometría del mucílago de nopal para conocer el comportamiento de las propiedades óxido reductoras en función del pH. En la ilustración 17 se muestran los resultados para las diferentes muestras; todas las muestras tienen 7 mL de mucílago y 3 mL de electrolito soporte, la línea verde pertenece a la muestra con pH de 3, la amarilla tiene pH de 5, la anaranjada 7.5 y la rosa 8.5. Los valores de pH se impusieron con HCl y NaOH 0.01 M y 0.1 M aproximadamente, según fuera necesario.

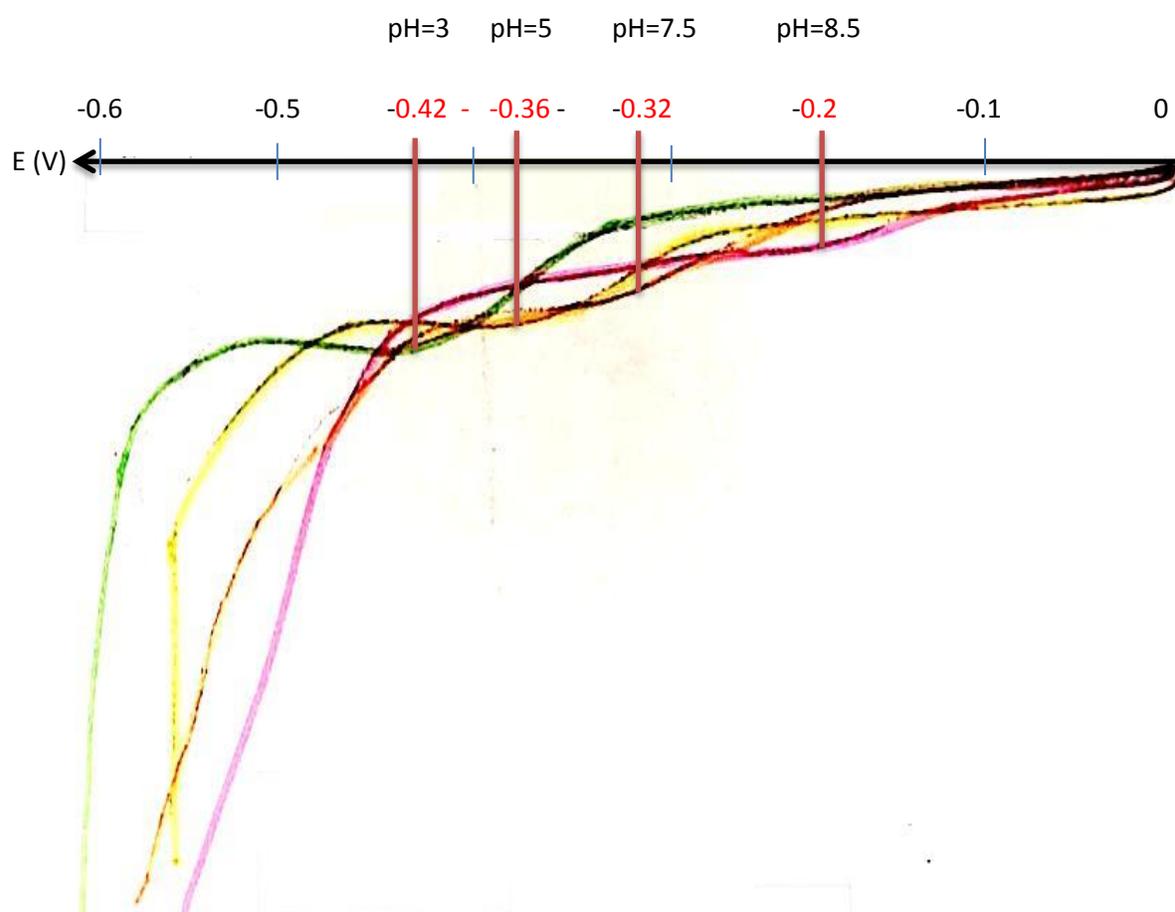


Ilustración 17 Voltamperograma de muestras de mucílago de nopal a distintos valores de pH (barridos catódicos).

En la ilustración 17 se puede observar que a medida que el pH aumenta el muro de reducción se recorre a potenciales más reductores o menos oxidantes y de la misma manera se recorre la señal.

Finalmente en la ilustración 18 se muestra el barrido anódico realizado para el mucílago de nopal en función del pH (verde: pH= 3, amarillo: pH=5, anaranjado: pH=7.5 y rosa: pH=8.5) y se observa la misma señal que en la ilustración 16, en aproximadamente 270 mV, esta señal de oxidación ya se había atribuido al mucílago de nopal y en el estudio en función del pH se puede observar que en pHs alcalinos la señal de oxidación desaparece.

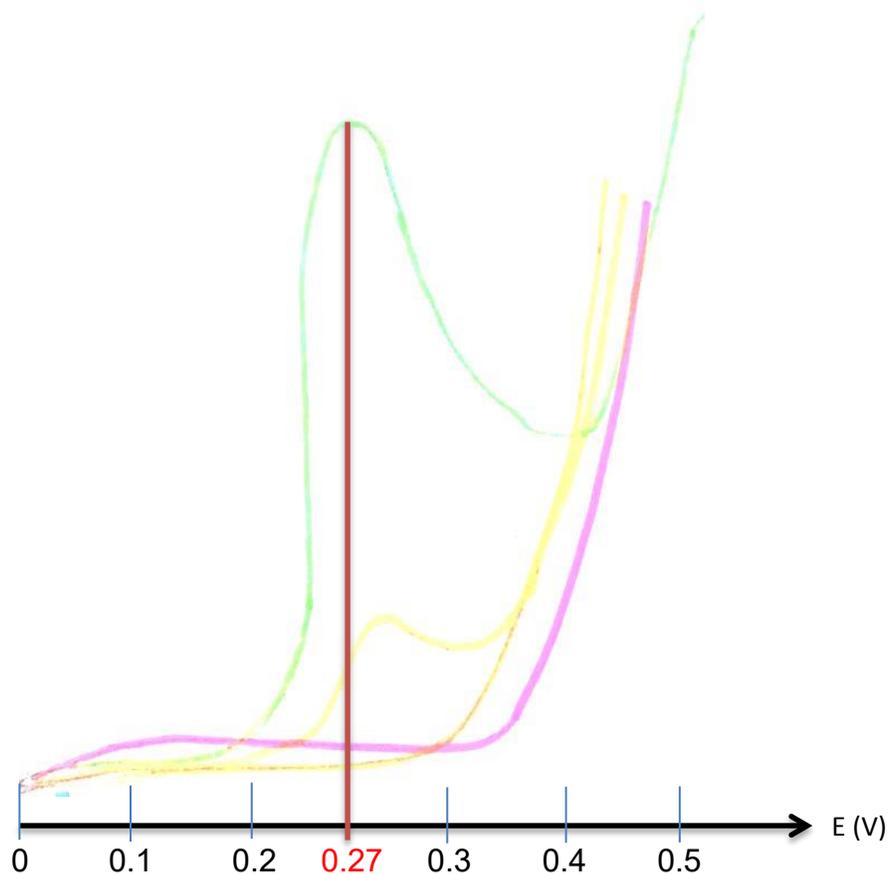


Ilustración 18 Estudio voltamperométrico del mucílago de nopal en función del pH.

La señal que se obtiene en 270 mV respecto a Ag/AgCl pertenece a la oxidación del mucílago de nopal a pH=3, anteriormente por titulación del mucílago con

KMnO₄ también se determinó el valor de potencial normal para el mucílago en 580 mV a pH=0 y conociendo la dependencia del potencial normal en función del pH se hace la corrección y se usa la ecuación de la recta de la gráfica 8 correspondiente al intervalo de pH de 0 a 7:

$$E_{eq} = -44.169 \text{ pH} + 436.34 \text{ mV}$$

$$E_{eq} = -44.169(3) + 436.34 = 303.8 \text{ mV}$$

Es decir la señal de oxidación del mucílago debería verse en 303 mV aproximadamente si el pH del mucílago es 3 y se está observando en 270 mV, valor relativamente cercano al calculado.

Espectroscopía IR del mucílago de nopal

Los espectros de FTIR obtenidos para el mucílago recién extraído y el extraído 2 semanas antes se presentan en la ilustración 19.

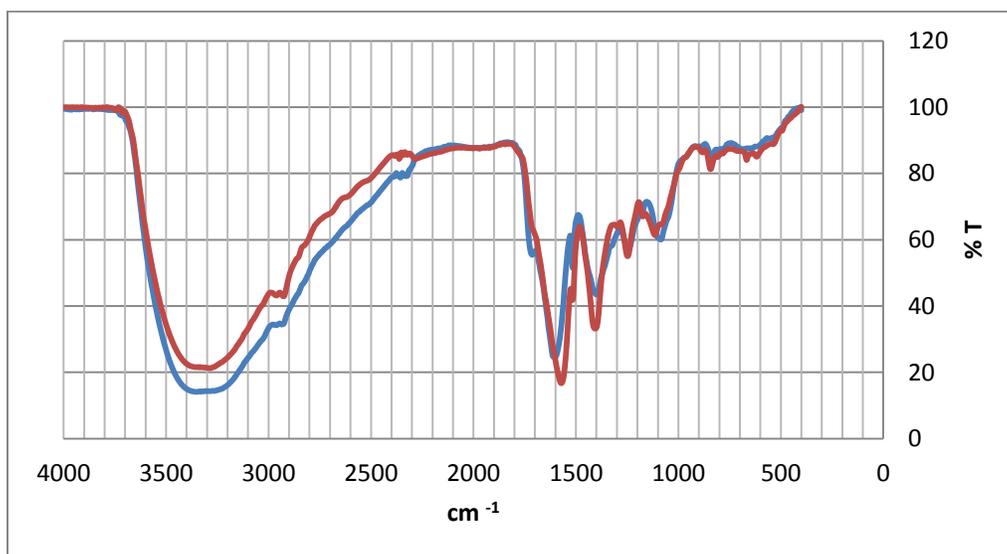


Ilustración 19 Espectro de IR para mucílago de nopal (Azul) recién extraído y (Rojo) extraído 2 semanas antes y almacenado en refrigeración.

En los espectros se puede ver que no existen diferencias en los grupos funcionales presentes en las dos muestras de mucílago, este estudio nos ayuda a

conocer el proceso de descomposición del mucílago y nos permite asegurar que mientras se mantenga en refrigeración es seguro utilizar el mucílago de nopal como agente aglutinante en la cal. Las principales bandas son las observadas en $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ que es típica de C=O, en $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ se ve la banda característica de OH, que en este caso es debida mayoritariamente al agua y finalmente, en aproximadamente $1\ 400$ y $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ se puede ver la banda de intensidad baja que caracteriza los enlaces C-O.

Extracción de pectinas

En la literatura se reportan estructuras muy estables entre las pectinas y el calcio conocidas como pectatos de calcio. La pectina es un heteropolisacárido compuesto de una cadena lineal de moléculas de ácido galacturónico, este ácido es el principal componente del mucílago de nopal y por esta razón se decidió estudiar algunas características químicas de las pectinas.

En el proceso de extracción de las pectinas se obtienen rendimientos bajos.

Aplicando el proceso de extracción señalado en la metodología, se obtuvo el siguiente resultado:

Masa de nopal fresco: 144 g

Masa obtenida de pectinas: 0.4 g

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{(0.4\ \text{g})(100)}{144\ \text{g}} = 0.3\ \%$$

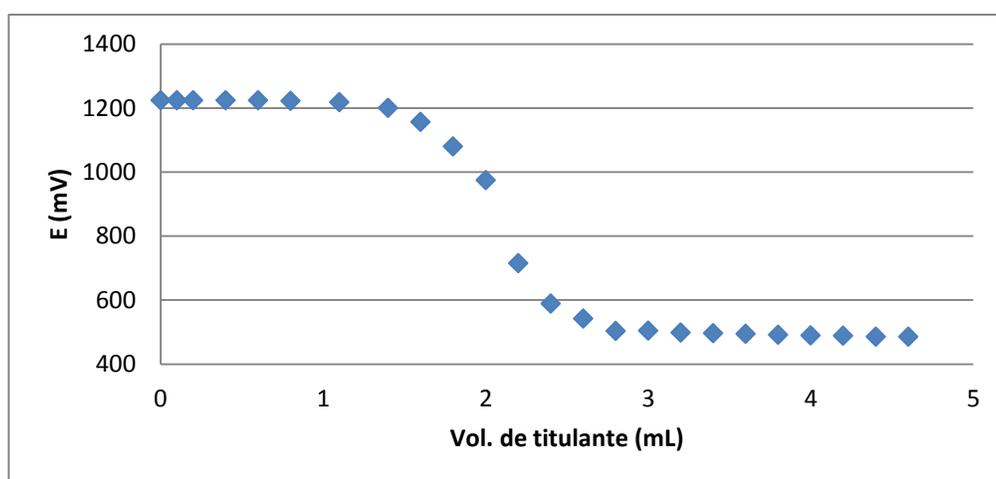
Estos rendimientos son acordes con los reportados en la literatura por Montenegro, 2015. Este autor reporta rendimientos desde 0.5 hasta 1.3 %, dependiendo del tiempo que se somete el nopal a calentamiento en medios ácidos y de la temperatura que se alcanza. Una de las dificultades en la extracción de las pectinas es mantener una agitación vigorosa y homogénea, ya que el nopal molido es muy viscoso, lo que dificulta la agitación magnética.

Caracterización de las pectinas

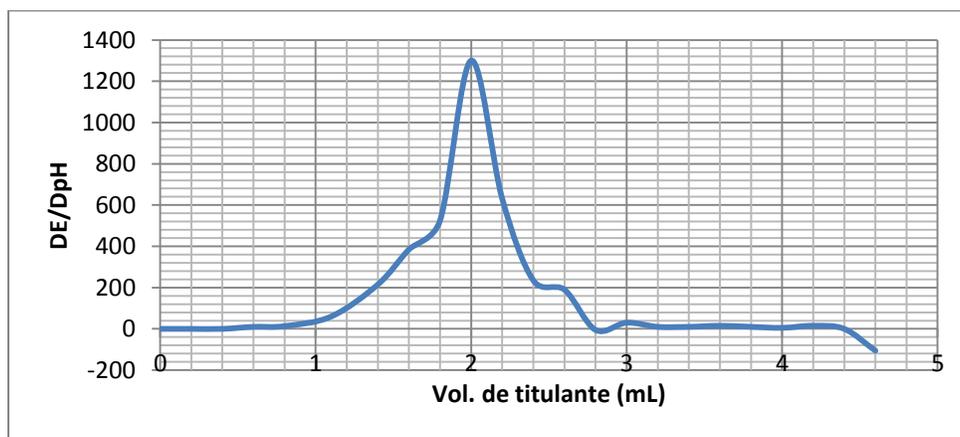
Las pectinas extraídas se caracterizaron tanto en sus propiedades óxido reductoras, como ácido base, de la misma manera como se hizo con el mucílago de nopal.

Propiedades óxido reductoras de las pectinas

Los resultados de la titulación del permanganato con las pectinas se presentan en la gráfica 12.



Gráfica 12 Titulación redox de 3 mL de KmnO_4 con una disolución de pectinas (50 mg en 5 mL de agua).



Gráfica 13 Determinación del punto de equivalencia para la titulación de KmnO_4 con disolución de pectinas por el método de la primera derivada.

Como puede observarse, las pectinas muestran un comportamiento similar al del mucílago en las titulaciones redox, para esta titulación se necesitaron 2 mL de la mezcla de pectinas con agua para reaccionar con 3 mL de $Kmno_4$, por lo tanto:

$$eq MnO_4^- = (3 mL) \left(\frac{1L}{1000 mL} \right) (0.099 N) = 2.97 \times 10^{-4} eq \text{ por } 2 mL \text{ de la mezcla}$$

$$2 mL \text{ de mezcla} \left(\frac{50 mg \text{ pectina}}{5 mL \text{ de mezcla}} \right) = 20 mg \text{ de pectina}$$

Se necesitaron 2.97×10^{-4} eq de $Kmno_4$ para titular 20 mg de pectina

O lo que es lo mismo: 0.015 meq por cada miligramo de pectina

	MnO_4^-	Pectina	Mn^{2+}	Ox_1
Inicio	Co			
Agrego		xCo		
Reacciona	xCo	xCo		
Produce			xCo	xCo
APE	Co(1-x)	≈0	xCo	xCo
PE	≈0	≈0	Co	Co
DPE	≈0	Co(x-1)	Co	Co

Tabla 30 Estudio teórico de la titulación de pectina con $KMnO_4$.

Después del punto de equivalencia (DPE) el potencial de equilibrio en la disolución lo impone la especie que está actuando como reductor en las pectinas con la especie que se forma en la reacción representada en el estudio teórico como Ox_1 , por tanto:

$$E_{eq}(mV) = E_{Pectina}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{Co}{Co(x-1)}$$

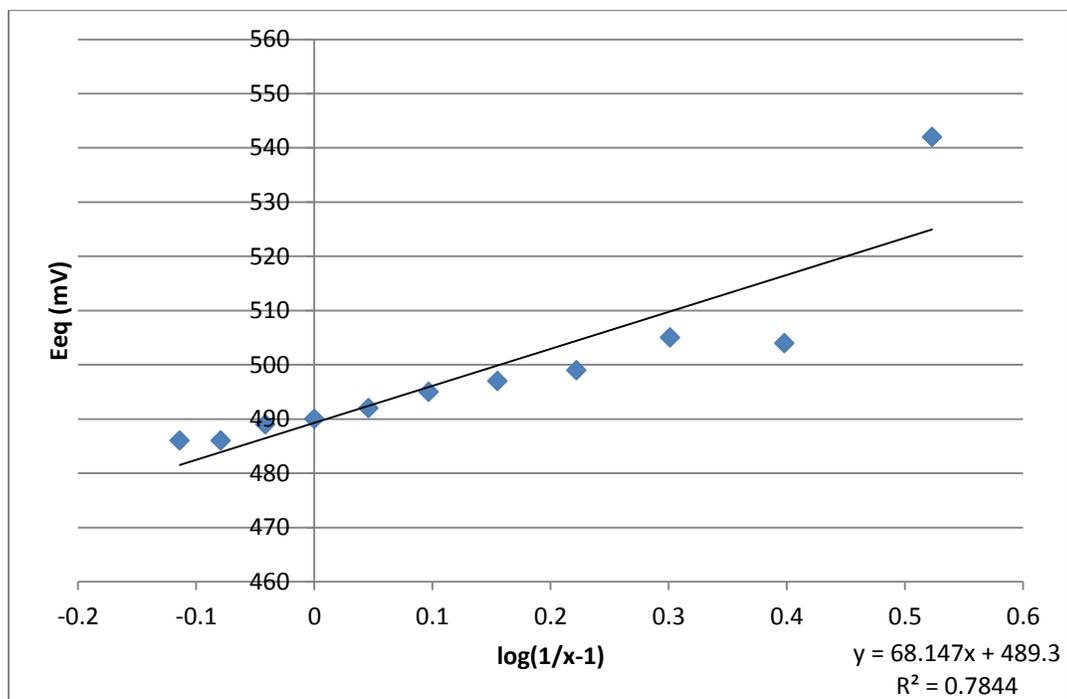
$$E_{eq}(mV) = E_{Pectina}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{(x-1)}$$

Esta ecuación corresponde a una línea recta si graficamos los valores de y en función de x.

$$y = b + m x$$

Al igual que para el mucílago, si graficamos potencial de equilibrio en función de $\log(1/(x-1))$ para los puntos de después del punto de equivalencia, realizando el ajuste por mínimos cuadrados, de la ordenada al origen se obtiene el valor de

potencial normal estándar de la especie que se oxida en la pectina y del valor de la pendiente el número de electrones intercambiados en la reacción y los resultados se muestran en la gráfica 14:



Gráfica 14 Determinación del valor de potencial normal de la pectina como sustancia reductora.

De la gráfica 14, la ordenada al origen nos da el valor de potencial normal estándar y es de 489.3 mV. Haciendo la conversión a volts, con el valor de la pendiente se obtiene:

$$n = \frac{0.06}{0.068} \approx 1 e^-$$

Es decir, en la oxidación de las pectinas con permanganato se está intercambiando 1 electrón, al igual que en la titulación con mucílago los grupos que se oxidan son los grupos OH que están libres al inicio o fin de las cadenas del polímero, que son susceptibles a oxidarse a aldehído, como sucede en los grupos OH de los azúcares reductores que se encuentran más cercanos al O del ciclo.

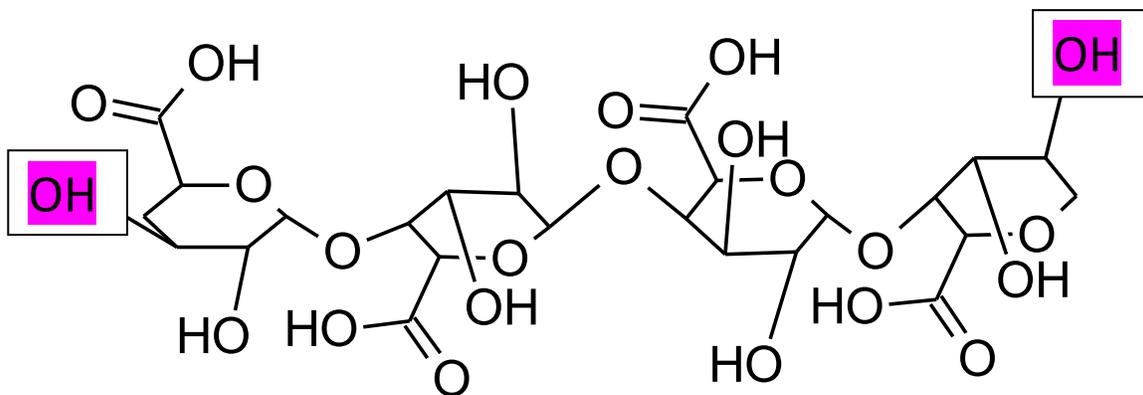
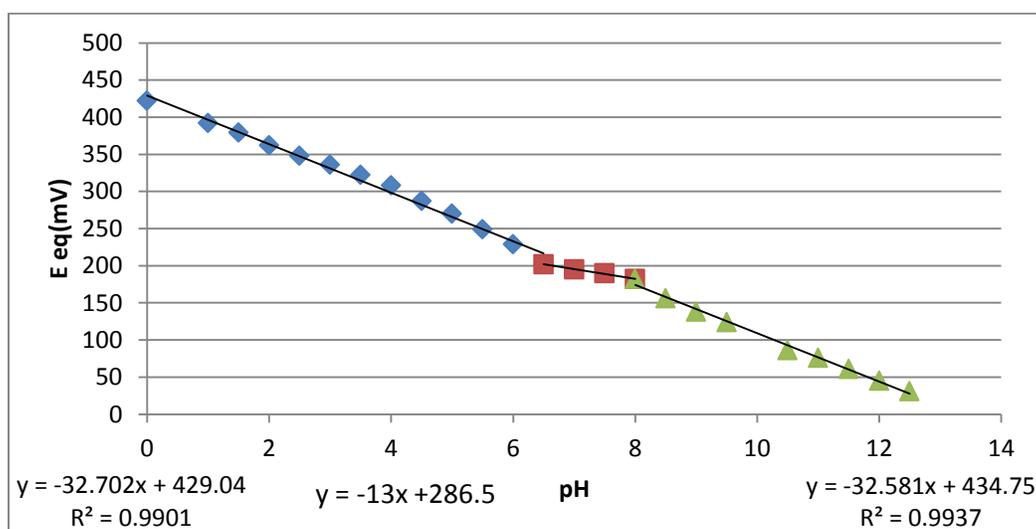


Ilustración 20 Estructura de la pectina.

El comportamiento de las pectinas en cuanto a sus propiedades redox es muy similar al que se observó en el mucílago pero con un número menor de equivalentes que reaccionan. Se espera que la dependencia de las propiedades redox con el pH sea similar a la que mostró el mucílago.

Determinación del potencial redox en función del pH

Se midió el potencial redox de las pectinas en función del pH. Los resultados se presentan en la gráfica 15.

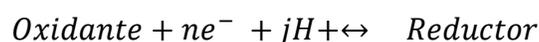


Gráfica 15 Determinación del potencial redox de 100 mg de pectinas en función del pH.

Se observa en la gráfica 15 que el potencial de la pectina extraída de nopal depende del valor de pH impuesto, de manera general decrece al aumentar el pH, presenta el mismo comportamiento que el mostrado por el mucílago de nopal, es decir, el poder como agente reductor de la pectina aumenta si aumenta el valor de pH.

También se observan tres zonas. La primera de pH= 0 a 6, con una pendiente de -32.7 mV, la segunda de pH=6 a 8, con una pendiente prácticamente nula y la tercera de pH= 8 en adelante, con una pendiente de -32.58 mV. Estos intervalos y sus pendientes muestran un comportamiento similar a los obtenidos para el mucílago.

La reacción de óxido reducción que se monitoreó en la gráfica 15 se puede escribir de forma general de la siguiente manera:



La ecuación de Nernst para este sistema sería:

$$E_{eq} = E^{\circ} + (0.06/n) \log \frac{[H^{+}]^j [\text{Oxidante}]}{[\text{Reductor}]}$$

Y

$$E^{\circ} = E^{\circ} - \left(\frac{0.06*j}{n}\right) pH$$

Para la primera recta:

$$m = -\frac{0.06}{n} j$$

Y si anteriormente se determinó que se intercambia 1 electrón:

$$\frac{(-0.0327)(1)}{0.06} = -j = 0.55$$

En el intervalo de pH que va de 0 hasta 6 aproximadamente el sistema óxido-reductor del mucílago depende del pH involucrando 1 protón.

Para la segunda recta:

$$\frac{(-0.013)(1)}{0.06} = -j = 0.22$$

En el intervalo de pH que va desde 6 hasta 8 el sistema óxido reductor del mucílago de nopal es probablemente independiente del pH.

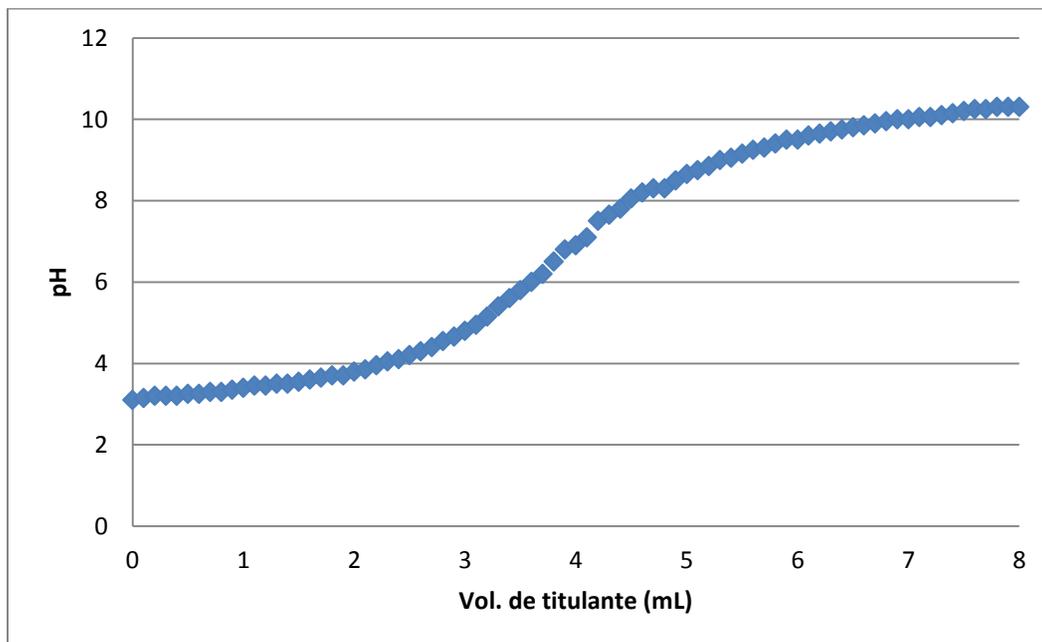
Para la tercera recta:

$$\frac{(-0.0326)(1)}{0.06} = -j = 0.54$$

En el intervalo de pH que va desde 8 hasta pHs más alcalinos el sistema óxido reductor de las pectinas al igual que en el caso del mucílago de nopal depende del pH habiendo un protón involucrado.

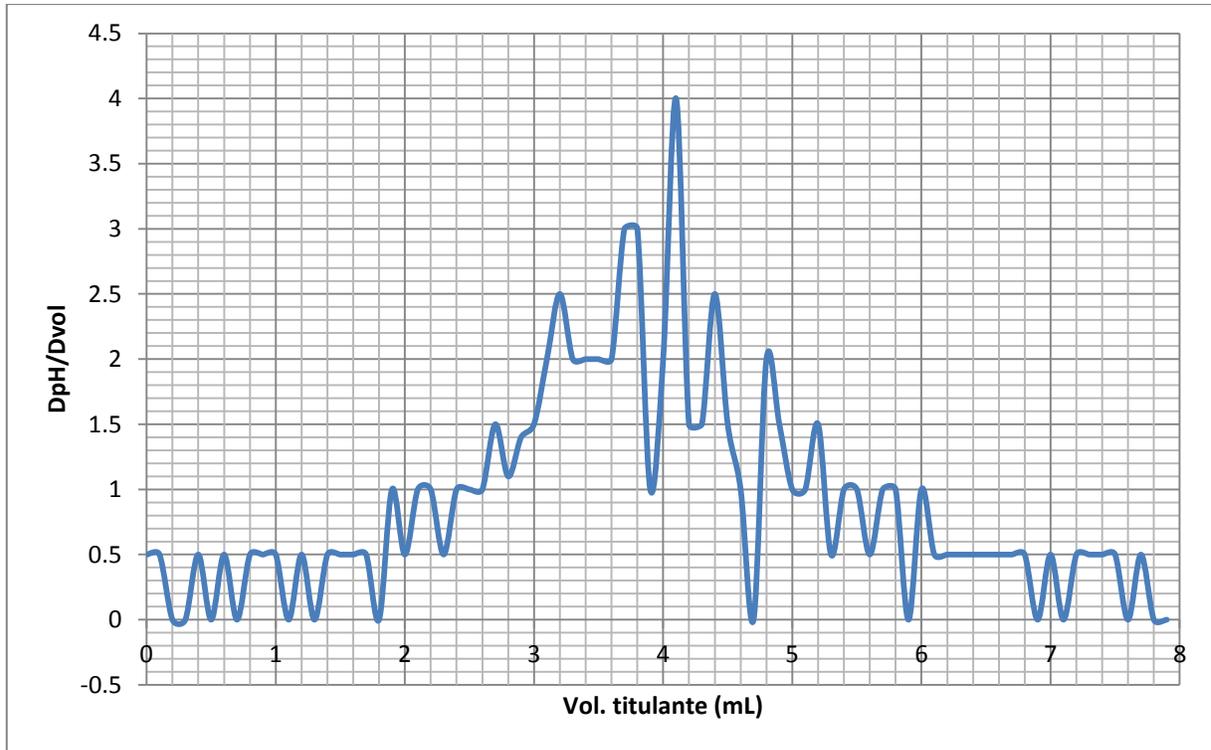
Propiedades ácido base de las pectinas

La caracterización ácido-base se realizó mediante una titulación pHmétrica con NaOH 0.0089 M y se monitoreo usando un electrodo combinado de vidrio y los resultados se muestran en la gráfica 16.



Gráfica 16 Titulación pHmétrica de 100 mg pectinas con NaOH 0.0089 M.

En la gráfica 16 se observa que las pectinas tienen propiedades ácido base al igual que el mucílago, en la gráfica 17 se muestra el volumen en el que se detectó el punto de equivalencia:



Gráfica 17 Determinación del punto de equivalencia en la titulación de pectinas con NaOH 0.0089 M por el método de la primera derivada.

Se determinó el punto de equivalencia en 4.1 mL de NaOH 0.0089 M, es decir:

$$(4.1 \times 10^{-3} L)(0.0089 M) = 3.649 \times 10^{-5} \text{ mol de NaOH para } 80 \text{ mg de pectinas}$$

O lo que es lo mismo:

$$\underline{4.56 \times 10^{-4} \text{ meq de NaOH para } 1 \text{ mg de pectina}}$$

Que si relacionamos con la titulación ácido base del mucílago de nopal:

$$(4.15 \times 10^{-3} L)(0.0986 M) = 4.09 \times 10^{-4} \text{ mol de NaOH para } 10 \text{ mL de mucílago}$$

Pero:

$$10 \text{ mL de mucílago} \left(\frac{300 \text{ g de nopal}}{450 \text{ mL de mucílago}} \right) \left(\frac{0.3 \text{ g de pectinas}}{100 \text{ g nopal}} \right) = 0.02 \text{ g de pectina}$$

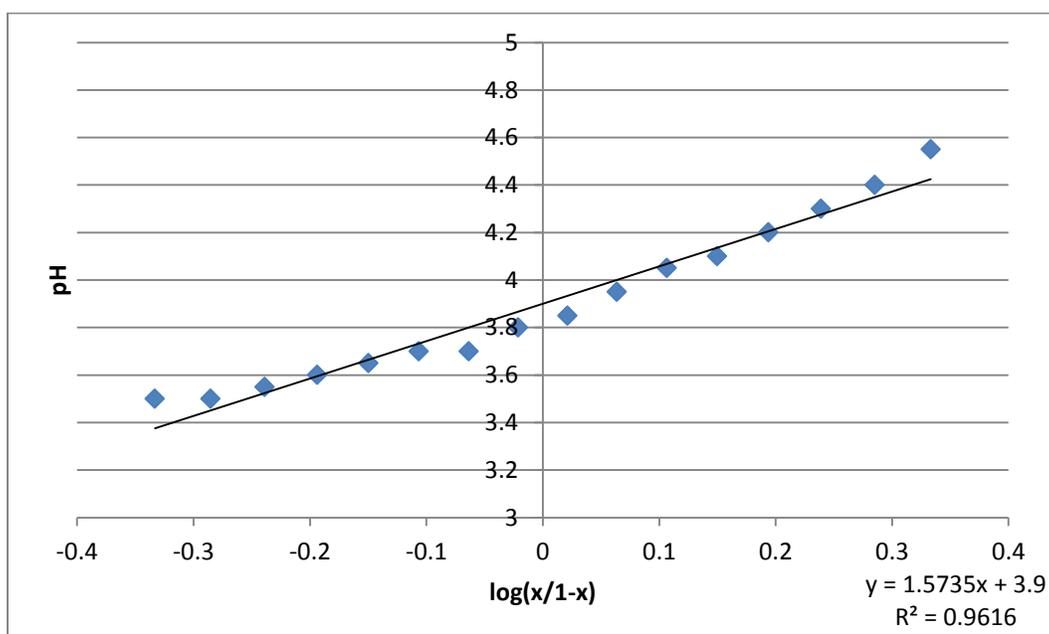
$$\approx 20 \text{ mg de pectina}$$

Que es lo mismo que:

0.02 m eq de NaOH para 1 mg de pectina

Las comparaciones anteriores se hacen para determinar en qué material hay más grupos funcionales con propiedades ácido base. Es evidente que en la titulación del mucílago de nopal se consumieron más equivalentes de NaOH, esto se explica porque la pectina es un polímero formado a partir del ácido galacturónico y al formarse la pectina se van eliminando algunos protones del ácido.

En la gráfica 18 se presenta la determinación del pKa de la pectina, determinado de la misma manera como se hizo para el mucílago.



Gráfica 18 Determinación del valor de pKa de la pectina.

El valor de pKa que se obtiene para la pectina es 3.9, valor relativamente cercano al reportado en la literatura de alrededor de 3.5 (Mamani, et al. 2012).

Espectroscopía IR de las pectinas

El espectro de FTIR obtenido para la muestra de pectina se presenta en la ilustración 21:

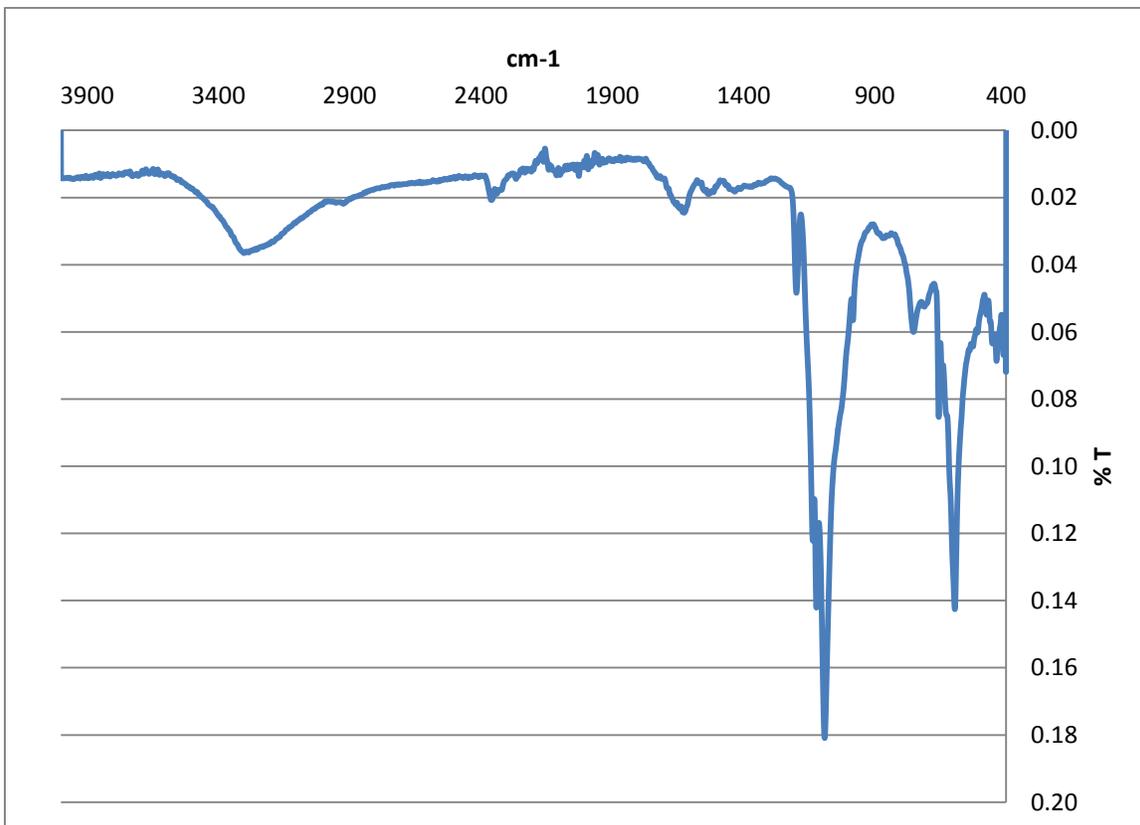


Ilustración 21 Espectroscopía IR de la pectina.

En el espectro se puede ver la banda correspondiente a OH en aproximadamente 3300 cm^{-1} , pero esta vez estos enlaces no son atribuidos al agua ya que la pectina estaba sólida y sin humedad, esta banda en la muestra de pectina se atribuye a los enlaces OH de los grupos hidroxilo de la pectina. Finalmente se observa una banda muy intensa en aproximadamente 1100 cm^{-1} , que ha sido reportada como una característica de los hidratos de carbono y polisacáridos (Cuéllar, et al. 2010). La principal diferencia entre el espectro de la pectina y el del mucílago es la desaparición de la banda que aparecía en 1600 cm^{-1} en el mucílago y era debida al enlace C=O, sin embargo, se sabe que la pectina si tiene los grupos carbonilos presentes, una posible explicación a la disminución observada en la banda es que la pectina es el ácido galacturónico esterificado, al ser ahora un conglomerado, los grupos carbonilo podrían no estar tan libres para vibrar de manera significativa.

Microscopía electrónica de barrido

En la ilustración 22 se observa la estructura microscópica de las pectinas, se pueden distinguir estructuras amorfas con algunas caras planas de tamaños muy heterogéneos, desde 5 hasta 10 micras.

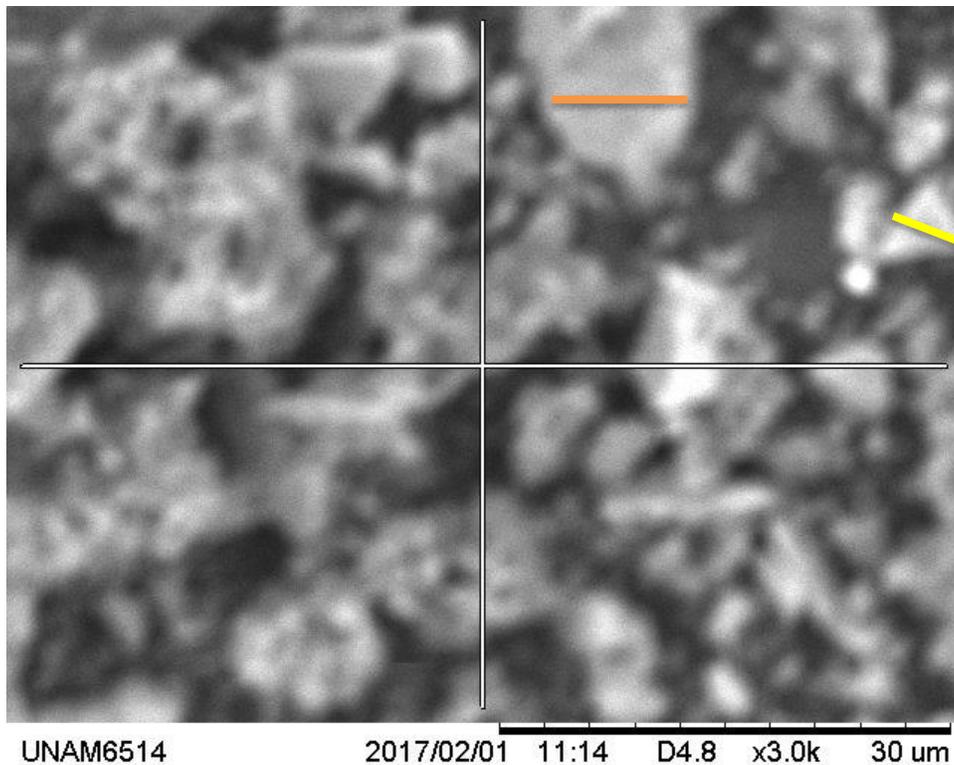


Ilustración 22 Microscopía de las pectinas x3000 — 5 micras y — 10 micras.

Se observa que estas estructuras son de tamaño similar a los aglomerados que forma la cal, de entre 0.5 y 2 micras, pero con distinto aspecto.

Interacción cal-mucílago

Potencial Z en función del pH

En las tablas 31, 32 y 33 se muestra el estudio de la carga superficial de muestras de distintas cantidades de cal hidráulica que han interactuado con una misma

cantidad de mucílago de nopal (1 mL) en función del pH impuesto desde 9 hasta 12.

10 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	18.02
10	16.96
11	31.19
12	23.65

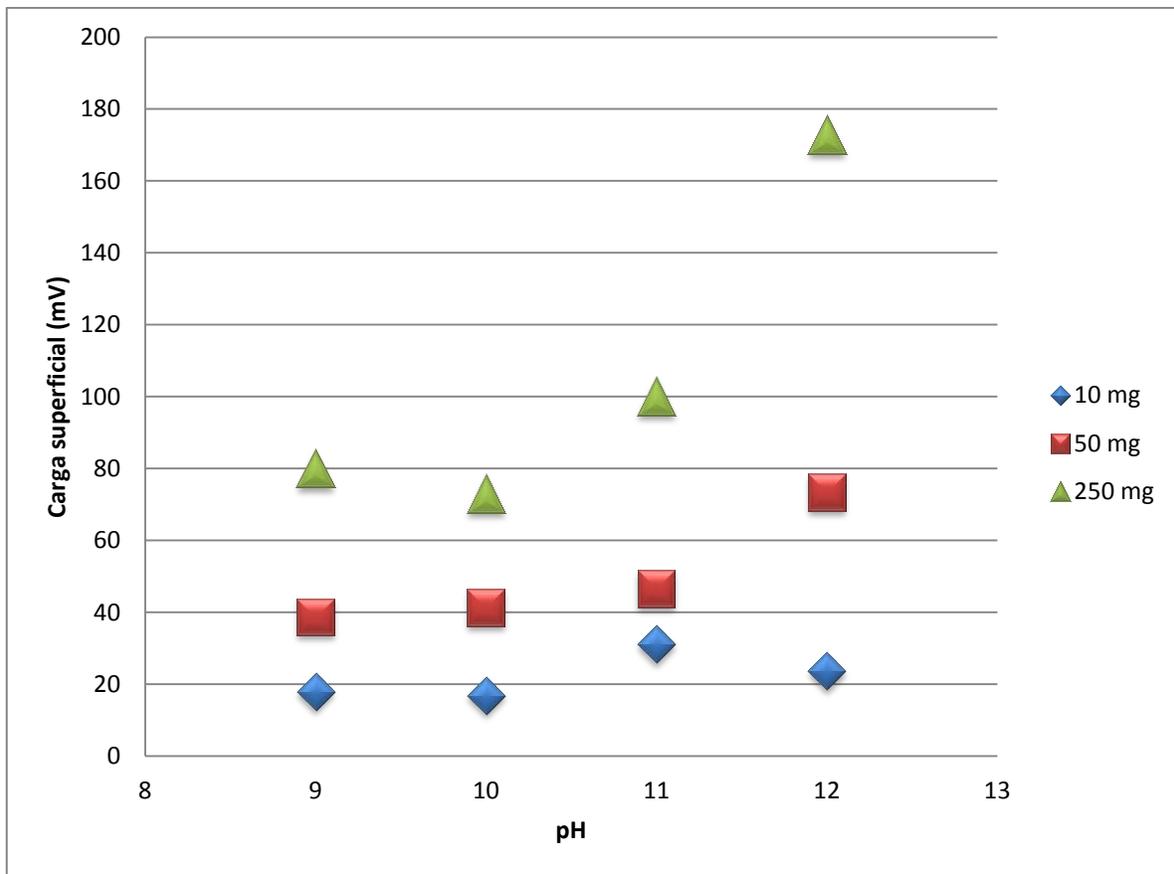
Tabla 31 Carga superficial de 10 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

50 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	38.76
10	41.40
11	46.59
12	73.45

Tabla 32 Carga superficial de 50 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

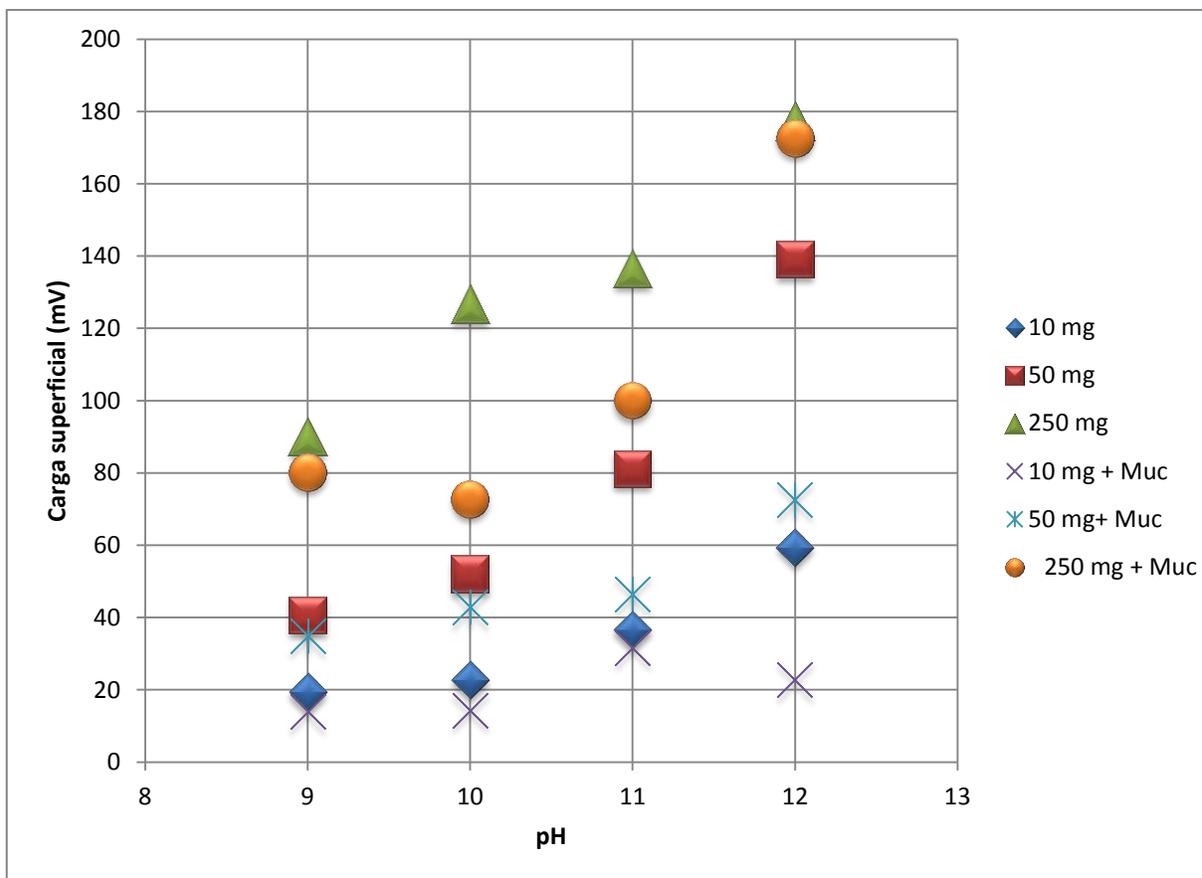
250 mg de cal hidráulica	
pH	Carga superficial (mV)
9	79.89
10	72.79
11	100.11
12	172.66

Tabla 33 Carga superficial de 250 mg de cal suspendida en agua en función de pH.



Gráfica 19 Carga superficial en función de pH de mezclas de mucílago con distintas cantidades de cal hidráulica.

En la gráfica 19 se observa la tendencia que hay en la carga superficial de muestras de cal apagada con mucílago, a medida que la cantidad de cal es mayor la carga superficial aumenta. La carga superficial también es proporcional al valor de pH que se impone a la muestra, cuando se trabaja con 10 mg de cal es difícil encontrar partículas, a eso se puede deber esta diferencia con los otros estudios. Sin embargo, si se comparan los resultados obtenidos de carga superficial antes y después de adicionar mucílago, se puede ver en la gráfica 20 que con el mucílago la carga superficial disminuye:



Gráfica 20 Comparación de la carga superficial de cal hidráulica con y sin mucílago.

En las tablas 34, 35 y 36 se muestran los valores de potencial Z obtenidos de muestras de distintas cantidades de cal Oxical que han interactuado con 1 mL de mucílago en función del pH impuesto a las muestras.

10 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	-23.70
10	-12.18
11	-5.77
12	25.89

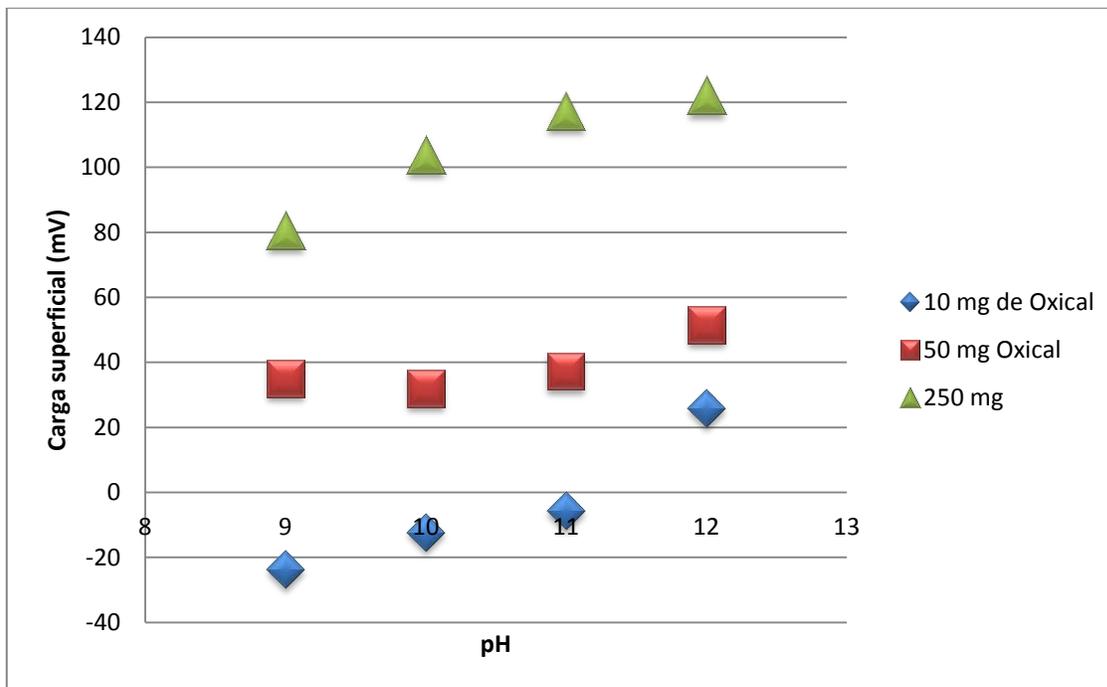
Tabla 34 Carga superficial de 10 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

50 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	34.96
10	31.89
11	37.25
12	51.42

Tabla 35 Carga superficial de 50 mg de cal suspendida en agua en función de pH.

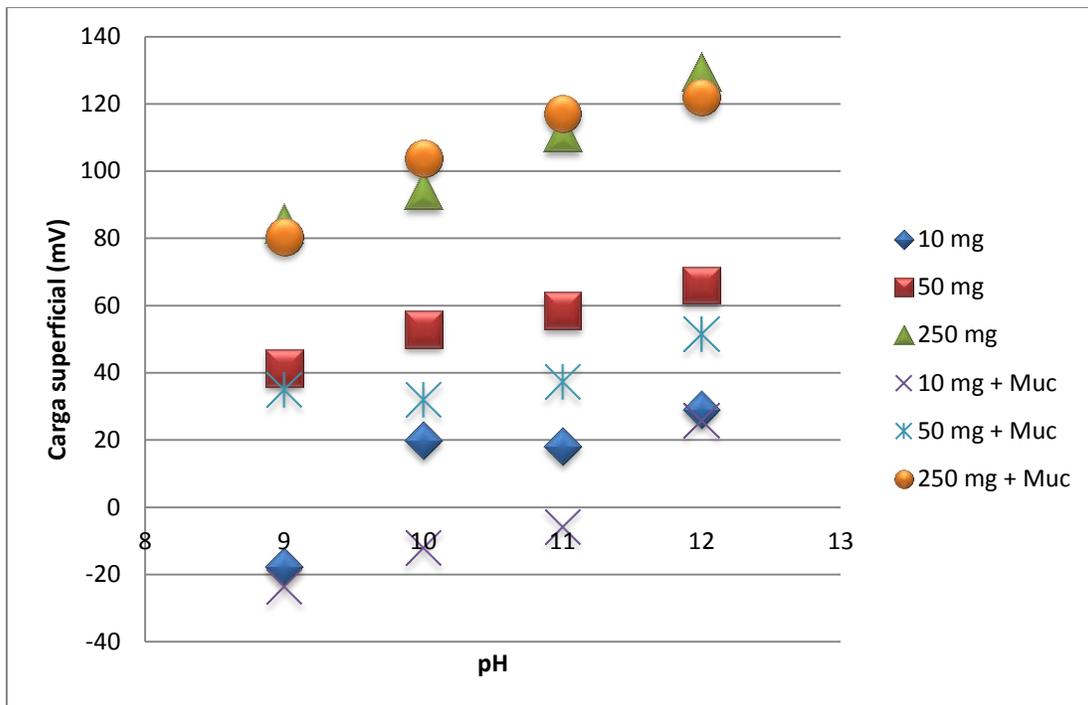
250 mg de cal Oxical	
pH	Carga superficial (mV)
9	80.37
10	103.72
11	117.1
12	121.92

Tabla 36 Carga superficial de 250 mg de cal suspendida en agua en función de pH.



Gráfica 21 Carga superficial en función de pH de mezclas de mucílago con distintas cantidades de cal Oxical.

Los valores de carga superficial de la cal hidráulica tienden a disminuir cuando se agrega mucílago de nopal como se observa en la gráfica 22.



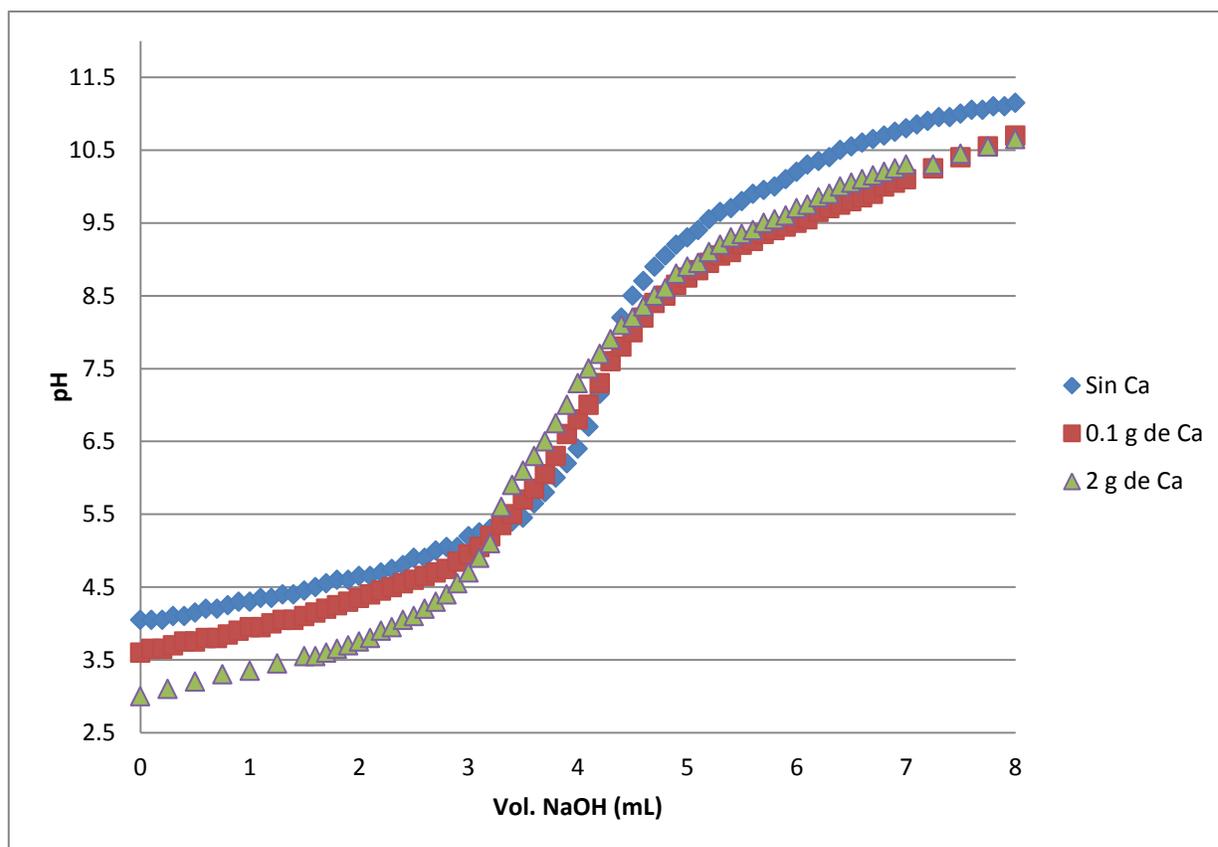
Gráfica 22 Carga superficial de la cal con y sin mucílago.

Como se mencionó anteriormente, el valor de la carga superficial de la cal tiende a disminuir cuando se agrega mucílago de nopal y este efecto es más notorio en pH 9 y 10, así como para 10 y 50 mg de cal. A las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se les atribuye una carga superficial positiva por una adsorción de los iones Ca^{2+} sobre la superficie. Al agregar mucílago se espera que interactúe con los iones calcio en disolución y haya menor cantidad de iones disponibles para depositarse en la superficie de la cal. Cuando la cal está en cantidades tan grandes como 250 mg, ya no es significativa la cantidad de iones que interactúan con el mucílago frente a los que permanecen libres en disolución y no se observa un aumento en la carga superficial.

De las lecturas de carga superficial podemos concluir que existe una interacción cal-mucílago, sin embargo, no es posible determinar los grupos funcionales involucrados en el fenómeno.

Propiedades ácido base en presencia de distintas cantidades de calcio

En el siguiente estudio se pretende observar si los grupos con propiedades ácido base en el mucílago son los responsables de la interacción con el calcio. En la gráfica 23 se presentan las titulaciones del mucílago en presencia de distintas cantidades de calcio usando NaOH 0.0986 M.



Gráfica 23 Titulación pHmétrica de mucílago en presencia de distintas cantidades de calcio.

Con los datos obtenidos de la gráfica 23 se obtuvieron los volúmenes de NaOH en el punto de equivalencia y mediante un estudio teórico como los que se han realizado se pudieron determinar los valores de pKa para el mucílago de nopal en presencia de distintas cantidades de calcio. Los resultados se muestran en la tabla 37.

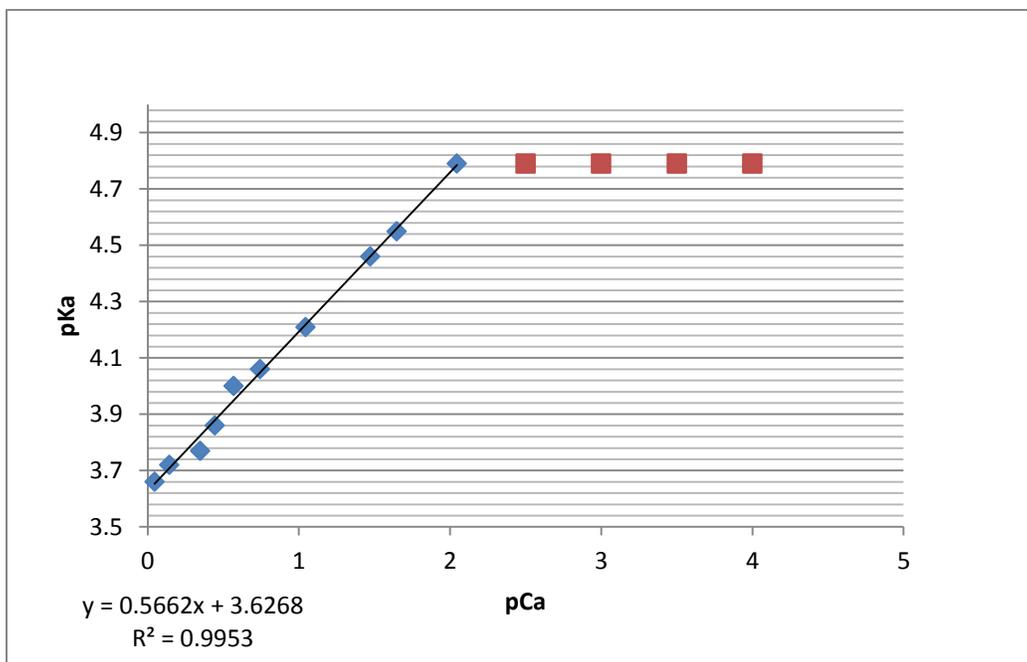
g CaCl ₂	mol CaCl ₂	[Ca]	pCa	pKa
0	0	0		
0.02	0.00018	0.00900901	2.04532298	4.79
0.05	0.00045	0.02252252	1.64738297	4.55
0.075	0.00068	0.03378378	1.47129171	4.46
0.2	0.00182	0.09009009	1.04532298	4.21
0.4	0.00360	0.18018018	0.74429298	4.06
0.6	0.005405	0.27027027	0.56820172	4
0.8	0.007207	0.36036036	0.44326299	3.86
1	0.00900901	0.45045045	0.34635297	3.77
1.6	0.01441441	0.72072072	0.14223299	3.72
2	0.01801802	0.9009009	0.04532298	3.66

Tabla 327 Valores de pKa' obtenidos para el mucílago de nopal con distintas cantidades de calcio.

Al hacer titulaciones ácido base del mucílago en presencia de distintas cantidades de Ca (II), se observa que al ir aumentando la cantidad de calcio que se agrega, los valores de pKa del mucílago van disminuyendo y se obtienen diferencias de entre 0.7 y 0.9 unidades de pKa, esto significa que agregar calcio al mucílago lo convierte en un ácido más fuerte, ya que si la concentración de Muc- disminuye porque está formando algún complejo o interaccionando con el calcio, el equilibrio se desplaza favoreciendo la formación de la especie desprotonada, lo que hace que el valor de pKa disminuya.

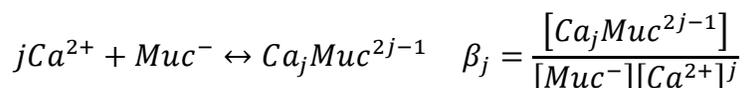
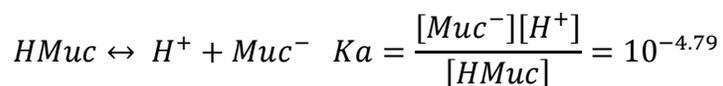
Al desplazarse el valor de pKa del mucílago a valores menores, se puede concluir que la especie que está interaccionando con la cal es la forma desprotonada del grupo funcional en el que ocurre la interacción. El mucílago de nopal presenta características ácidas gracias a los grupos carboxilos que son quienes en su forma desprotonada pueden interactuar con los iones calcio.

A continuación se presenta una gráfica de $pKa' = f(pCa)$



Gráfica 24 pKa' = f (pCa) para el mucílago.

Si la presencia de calcio no afectara el pKa del ácido galacturónico, se tendría una línea recta con pendiente cero en 4.79, sin embargo, se puede ver que cuando la concentración de calcio aumenta el valor de pKa del ácido disminuye. Con la pendiente de la recta que va de pCa= 0 a 2, se puede obtener información acerca de la constante de formación del complejo cal-mucílago.

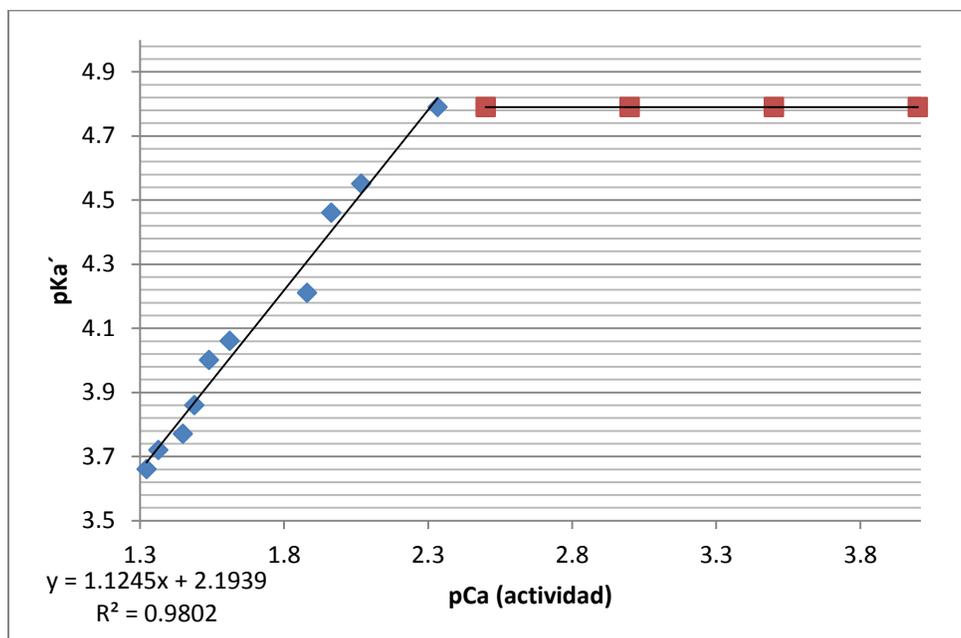


$$Ka' = \frac{[H^+][Muc^-]'}{[HMuc]}$$

De la gráfica pKa' = f (pCa) se observa que la recta que va de pCa= 0 a 2 tiene un valor de pendiente de aproximadamente 0.6, que aunque no es un valor cercano a uno, se puede atribuir esta diferencia a modificaciones en las actividades debidas a la fuerza iónica. En la tabla 38 y en la gráfica 25 se muestra cómo cambia el valor de pKa' en función de pCa pero con las correcciones hechas por actividad.

g CaCl ₂	[Ca]	pCa	I	-LOG(γ)	γ	Activ Ca ²⁺	pCa (activ)
0	0	Indef	0	0	1	0	Indef
0.02	0.009	2.045	0.027	0.288	0.515	0.005	2.333
0.05	0.023	1.647	0.067	0.421	0.379	0.008	2.068
0.075	0.034	1.471	0.101	0.493	0.321	0.011	1.964
0.1	0.045	1.346	0.135	0.549	0.282	0.013	1.895
0.2	0.090	1.045	0.270	0.699	0.199	0.018	1.745
0.4	0.180	0.744	0.541	0.867	0.136	0.024	1.612
0.6	0.270	0.568	0.811	0.971	0.107	0.029	1.539
0.8	0.360	0.443	1.081	1.045	0.090	0.032	1.488
1	0.450	0.346	1.351	1.103	0.079	0.036	1.449
1.2	0.541	0.267	1.622	1.149	0.071	0.038	1.417
1.4	0.631	0.200	1.892	1.189	0.065	0.041	1.389
1.6	0.721	0.142	2.162	1.222	0.059	0.043	1.364
1.8	0.811	0.091	2.432	1.251	0.056	0.045	1.342
2	0.901	0.045	2.703	1.277	0.053	0.048	1.322

Tabla 38 Cálculo de pCa corrigiendo por actividad.



Gráfica 25 $pK_a' = f(pCa)$ corregido por actividad.

Como se ve en la gráfica 25 al calcular pCa con actividades y no con concentraciones se obtiene una pendiente de prácticamente 1. Para el desarrollo matemático y poder obtener un valor estimado de la constante de formación se aproximará el valor de j a 1, es decir, asumimos que se forma un complejo entre calcio y mucílago de estequiometría 1:1.

$$[Muc^-]' = [Muc^-] + [Ca_j Muc^{2j-1}]$$

$$[Ca_j Muc^{2j-1}] = \beta_j [Muc^-] [Ca^{2+}]^j$$

$$[Muc^-]' = [Muc^-] + \beta_1 [Muc^-] [Ca^{2+}]$$

$$[Muc^-]' = [Muc^-] (1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$Ka' = Ka (1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$pKa' = pKa - \log(1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$y = b + mx$$

Despreciando el 1, ya que nos interesa la zona donde se forma el complejo con el calcio, tenemos:

$$pKa' = pKa - \log \beta_1 [Ca^{2+}]$$

$$pKa' = pKa - \log \beta_1 - \log [Ca^{2+}]$$

$$pKa' = pKa - \log \beta_1 + pCa$$

Es decir, la ordenada al origen es una resta del pKa sin condicionalidad y el logaritmo de la constante de formación del complejo que se forma entre el ácido galacturónico y el calcio:

$$3.63 = 4.79 - \log \beta$$

$$\beta = 10^{1.16}$$

Es una constante de formación relativamente pequeña pero positiva, esto demuestra que la formación de un complejo entre calcio y mucílago está ocurriendo. De esta manera se observa que algunos de los grupos responsables de las propiedades ácido básicas del mucílago interactúan con la cal formando complejos.

Estudio electroquímico del mucílago en presencia de distintas cantidades de Ca (II)

Finalmente se realizó el estudio electroquímico del mucílago de nopal en presencia de calcio en distintas cantidades; verde: sin calcio, amarillo: 50 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, anaranjado 100 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y finalmente en azul oscuro 500 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, todos comparados con la curva del electrolito soporte (azul claro), el trazo de los voltamperogramas se hizo por medio de barridos anódicos partiendo de 0 hasta aproximadamente 700 mV, a una sensibilidad de 1 mA y a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Los resultados se muestran en la ilustración 23:

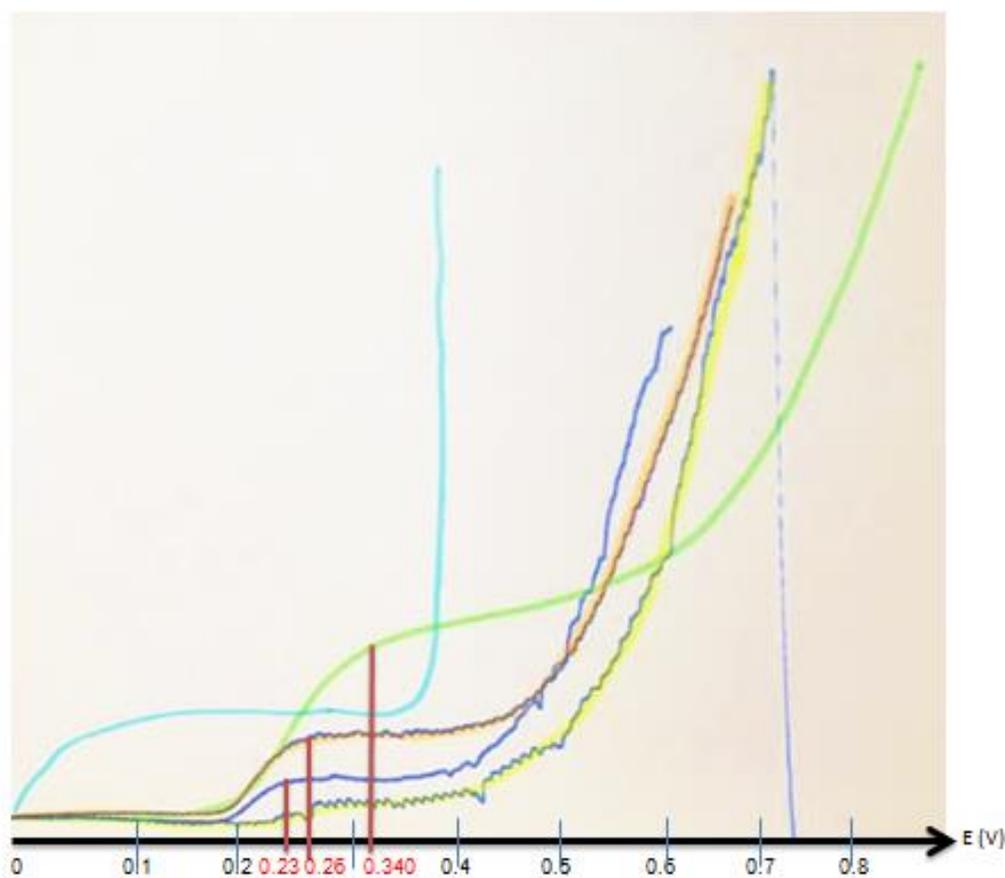


Ilustración 23 Voltamperograma para mucílago de nopal con distintas cantidades de calcio.

Se puede ver en la ilustración 23 que la señal de oxidación que anteriormente se atribuyó al mucílago se recorre a valores menos oxidantes o más reductores cuando la cantidad de calcio en la disolución aumenta, esto implica de manera cualitativa que el mucílago está formando un complejo con el calcio y aparentemente la especie involucrada en este proceso es la especie reductora del mucílago, es decir los grupos OH libres en el mucílago.

Espectroscopía IR del mucílago de nopal en presencia de iones calcio, magnesio y cobre

En la ilustración 24 se presentan los espectros de IR obtenidos para el mucílago de nopal que ha interactuado con los cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} .

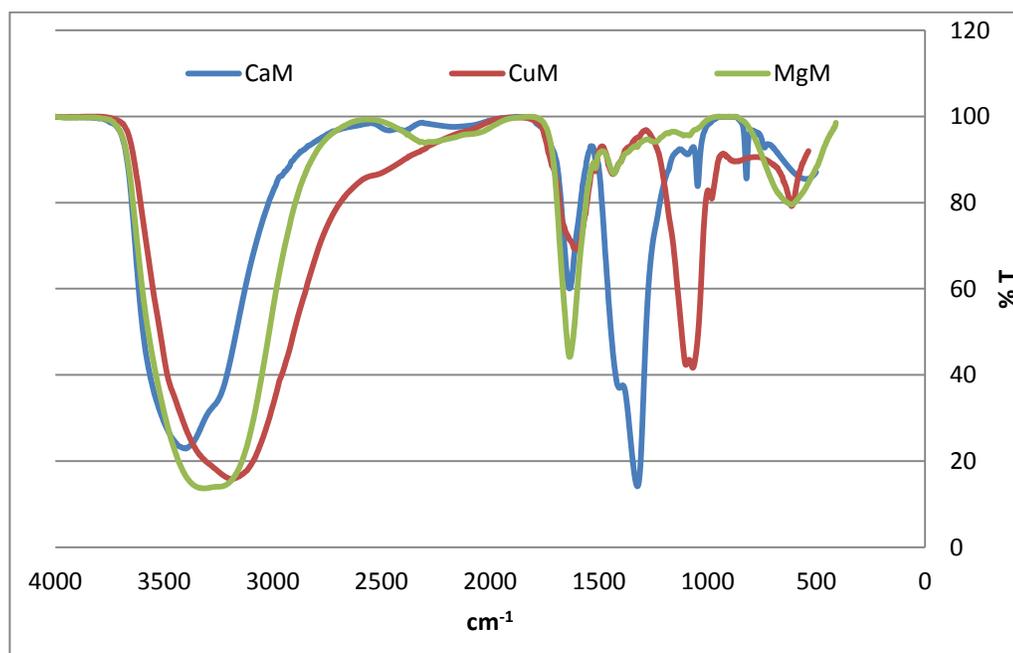


Ilustración 24 Espectros IR para el mucílago con iones calcio, magnesio y cobre.

En la ilustración 24 se pueden observar los espectros obtenidos del mucílago en interacción con distintos cationes metálicos. La principal diferencia es como se va reduciendo en intensidad la banda que está en aproximadamente 1700 cm^{-1} que se atribuye a los grupos carbonilos presentes en los ácidos carboxílicos del

mucílago. La intensidad de la banda disminuye más con cobre, seguido del calcio y por último el magnesio. La disminución en la intensidad de la banda se debe a que disminuye el momento dipolar en los enlaces de la molécula involucrada, aunque todos los cationes son divalentes, otros factores que influyen son electronegatividad, radio iónico, etc. Sin embargo, se puede relacionar un cambio en la polaridad con el hecho de que una interacción está sucediendo.

Espectroscopía IR en presencia de óxido de calcio

En la ilustración 25 se muestran los espectros de IR del mucílago de nopal (verde), comparados con los espectros del mismo mucílago de nopal que ha interactuado con cal Calhida (rojo) y Oxical (azul).

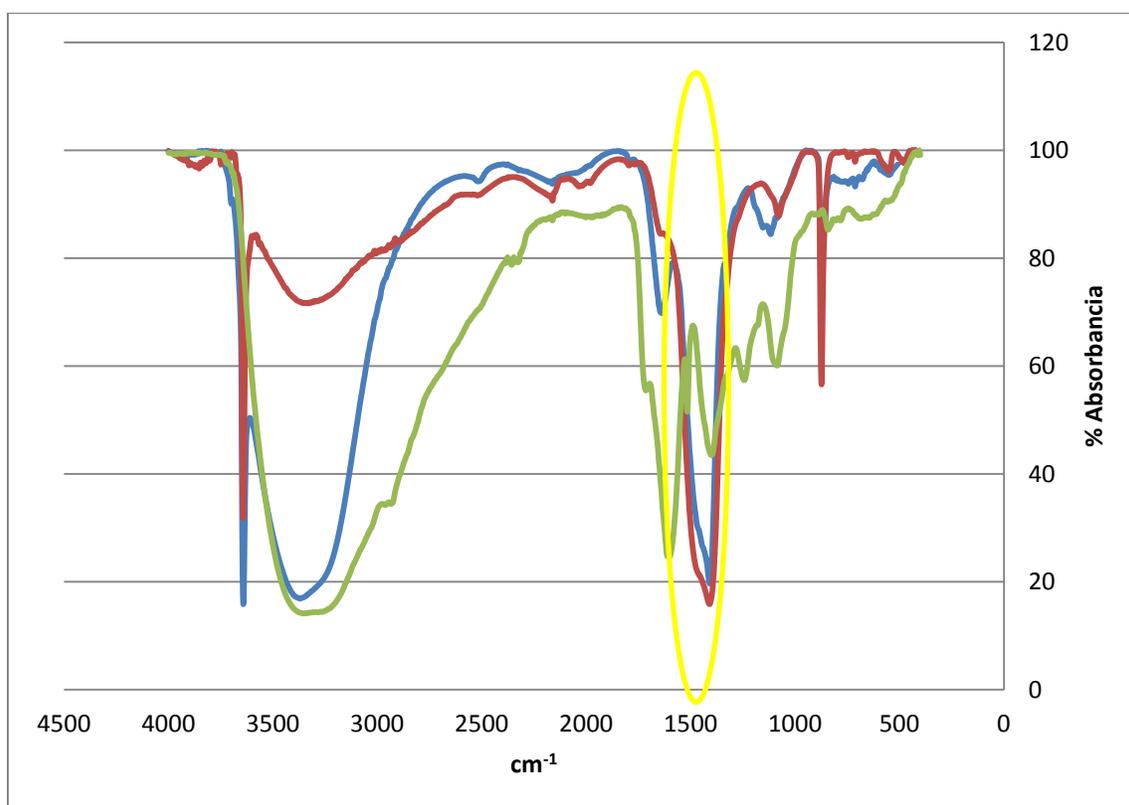


Ilustración 25 Mucílago de nopal con cal (Rojo: Calhida) y azul (Oxical).

De los espectros mostrados en la ilustración 25, la información más relevante que se puede obtener es la disminución en la intensidad de la banda que aparece en el mucílago en aproximadamente $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$. Esta banda disminuye tanto con Oxical como con Calhidra, lo que nos estaría indicando que el momento dipolar de los enlaces del carbonato disminuyen al agregar mucílago de nopal. También aparece la banda en $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ que se atribuye a los enlaces OH del hidróxido de calcio, que es el material que resulta del apagado de la cal.

Microscopía electrónica de barrido

En este estudio se busca observar diferencias en la estructura del material de restauración entre la cal apagada con agua y la que se apaga con mucílago. En las ilustraciones 26 y 28 se muestran las microscopías obtenidas de cal que ha interactuado con 1 y 3 mL de mucílago de nopal.

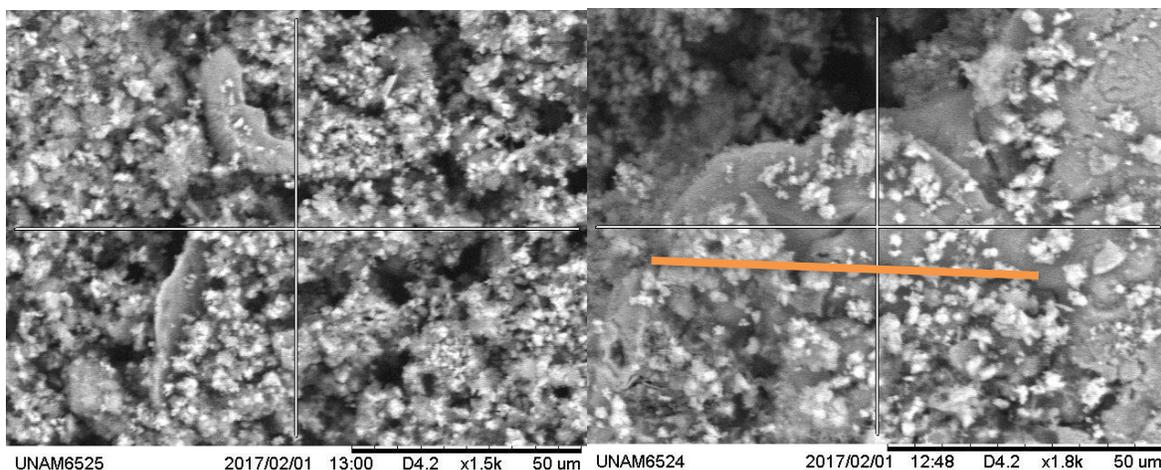


Ilustración 26 Microscopía de cal Oxical y 1 mL de mucílago (x1500 izquierda y x1800 derecha)
70 micras.

En la ilustración 26 se pueden observar estructuras planas o laminares de 70 micras de diámetro aproximadamente, mucho más grandes que las estructuras que se mostraban con la pectina de aproximadamente 5 micras. Si estas

estructuras laminares se forman cuando interacciona la cal con el mucílago, se espera que al aumentar la cantidad de mucílago el número o tamaño de las placas aumente también.

En el análisis de la composición porcentual de las partículas planas se obtuvieron porcentajes de calcio muy elevados, como se muestra en la ilustración 27 y en la tabla 39:

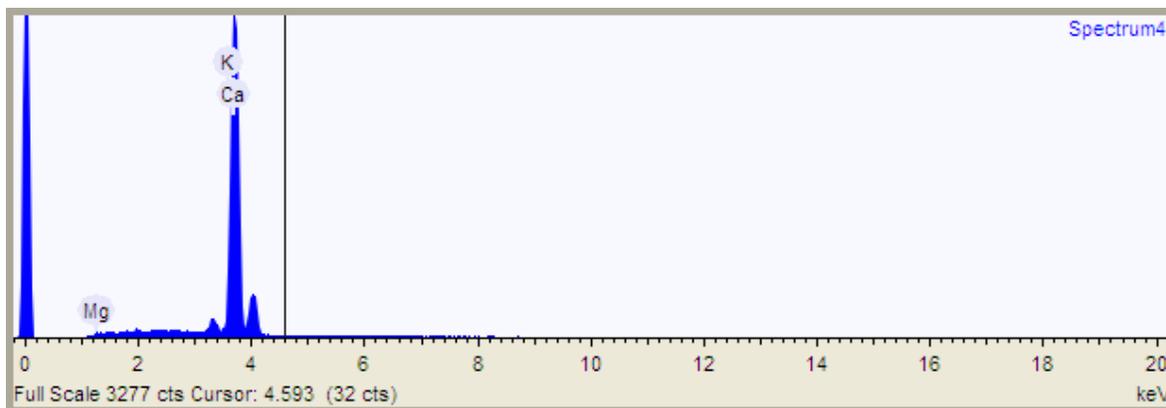


Ilustración 27 Análisis de la composición de las placas formadas con cal y mucílago.

Elemento	% en peso
Magnesio	0.5
Potasio	3.2
Calcio	96.3

Tabla 39 Composición porcentual semicuantitativa de las placas formadas entre cal y mucílago.

Se puede ver en la tabla 39 que las partículas planas tienen un elevado porcentaje de calcio en su estructura, esto confirma que esas estructuras grandes y planas son resultado de adicionar calcio al mucílago. Se hizo el estudio con 3 mL de mucílago para la misma cantidad de cal para observar si efectivamente el número de placas o el tamaño de ellas aumenta, los resultados se muestran en la ilustración 28:

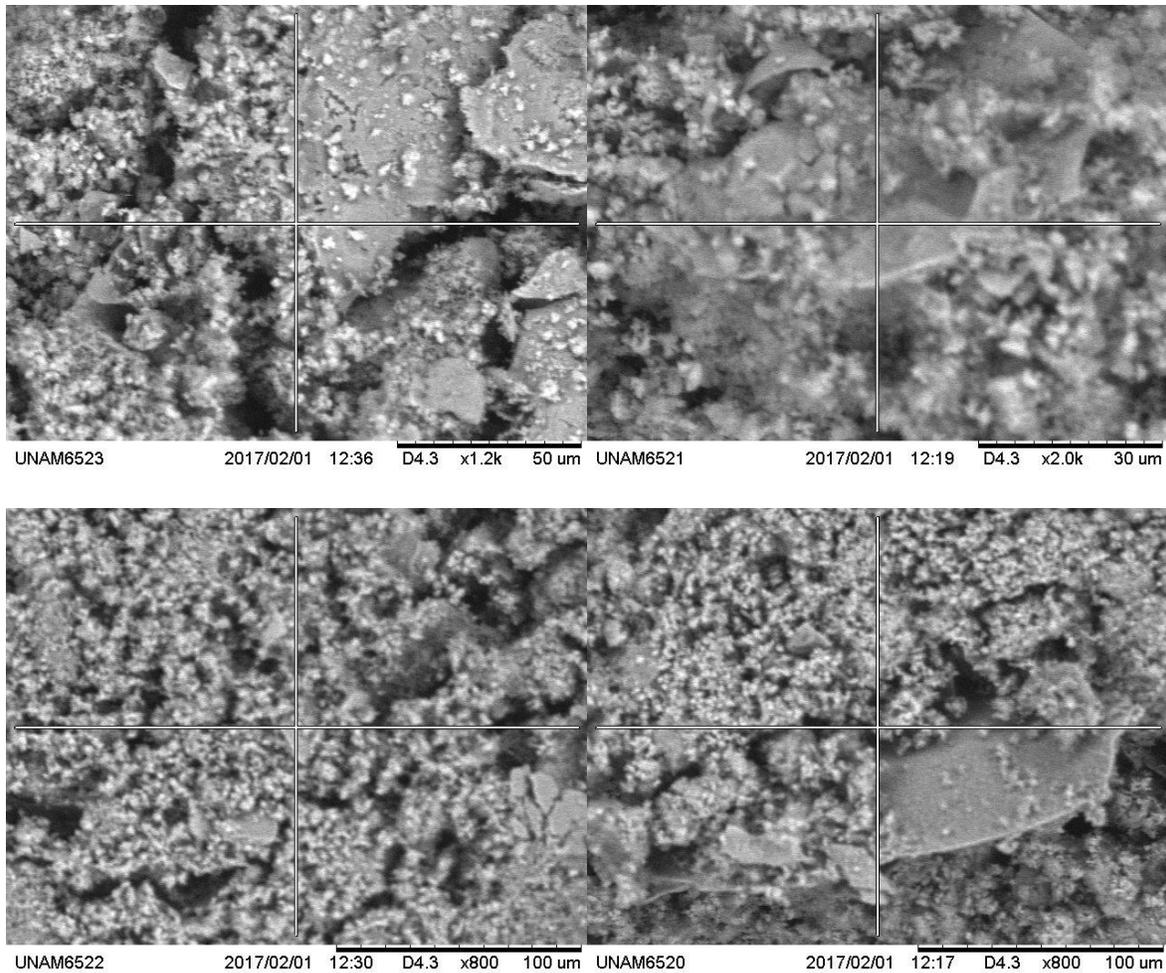


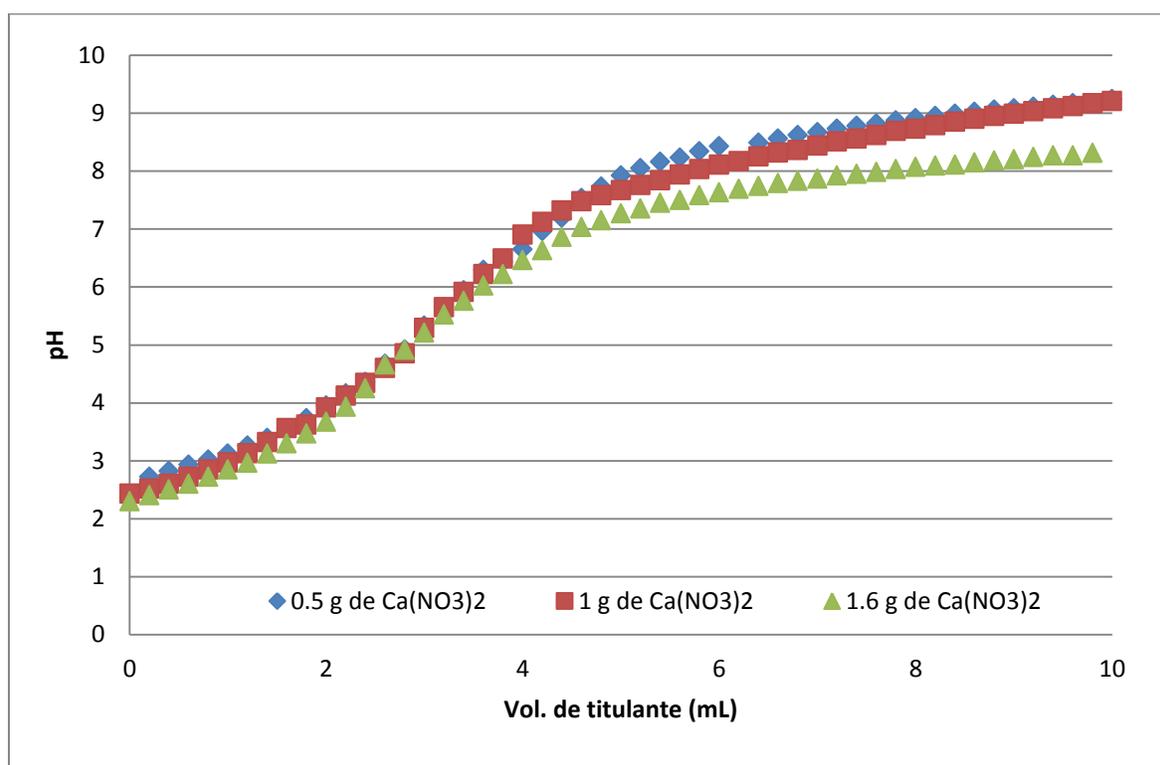
Ilustración 28 Microscopía de cal con 3 mL de mucílago (x1200 superior izquierda, x2000 superior derecha, x800 inferiores).

En las muestras con 3 mL de mucílago se pueden ver placas mucho más grandes (75 micras aproximadamente) y en mayor cantidad que en la ilustración 26, por lo que resulta evidente que estas placas, que en la cal apagada con agua no aparecían, son resultado de la adición de mucílago en el proceso de apagado de la cal.

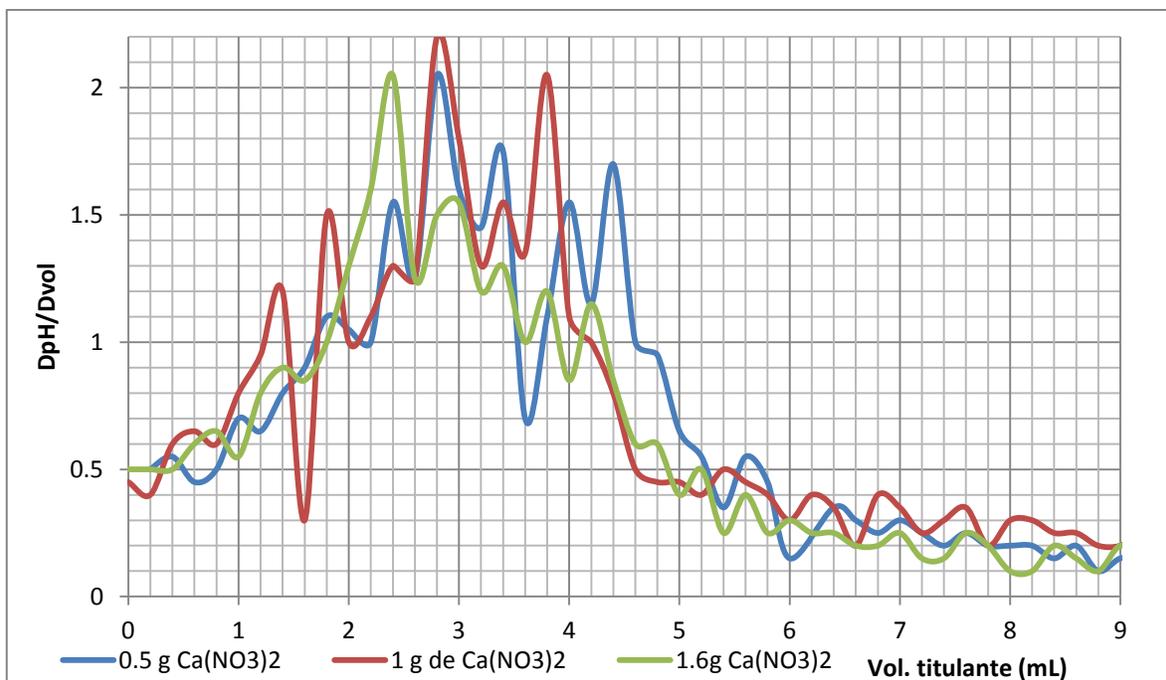
Interacción cal-pectinas

Propiedades ácido base en presencia de distintas concentraciones de calcio

La pectina tiene propiedades ácido base, al igual que el mucílago de nopal, y se busca encontrar cambios en su valor de pKa cuando interactúa con calcio. En la gráfica 26 se presentan las titulaciones de 80 mg de pectina con 15 mL de agua y 0.5, 1 y 1.6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con NaOH 0.0076 M.



Gráfica 26 Titulación pHmétrica de pectina con distintas cantidades de Ca^{2+} usando como titulante NaOH 0.0076 M.



Gráfica 27 Determinación del punto de equivalencia de las titulaciones de pectinas con calcio usando como titulante NaOH 0.0076 M por primera derivada.

Con el valor de concentración de la sosa 0.0076 M y el volumen necesario para llegar al punto de equivalencia, se pueden calcular los moles de NaOH consumidos para titular 80 mg de pectinas:

$$\text{mol NaOH} = (0.0028 \text{ L})(0.0076 \text{ M}) = 2.128 \times 10^{-5} \text{ mol de NaOH para } 80 \text{ mg de pect}$$

O lo que es lo mismo: 2.66×10^{-4} meq por 1 mg de pectina

En la titulación de la pectina sin calcio se gastaron 4.5×10^{-4} meq de NaOH por mg de pectina, mientras que en la titulación de la pectina en interacción con calcio se gastaron casi la mitad de miliequivalentes, es decir que la mitad de los grupos funcionales que estaban disponibles ahora están ocupados con los iones calcio.

Para determinar el valor de pKa de la pectina extraída de nopal en presencia de calcio se hizo un estudio teórico y se muestra en la tabla 40.



	Pectina	OH ⁻	Pectina ⁻	H ₂ O
Inicio	Co			
Agrego		xCo		
Reacciona	xCo	xCo		
Produce			xCo	xCo
APE	Co(1-x)	≈0	xCo	xCo
PE	≈0	≈0	Co	Co
DPE	≈0	Co(x-1)	Co	Co

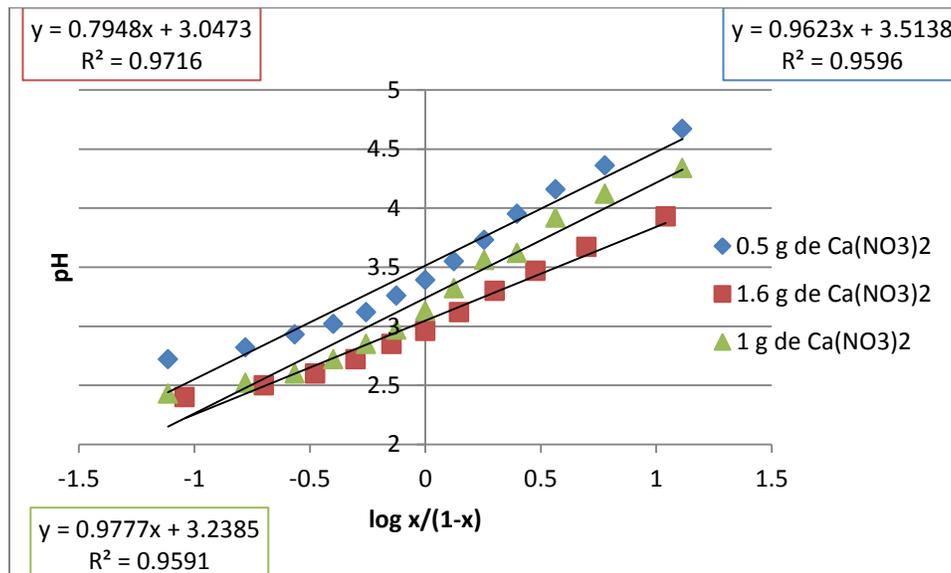
Tabla 40 Estudio teórico de la titulación de pectina con OH⁻.

Antes del punto de equivalencia el pH de la mezcla está impuesto por el par de la pectina y se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

$$pH = pKa + \log \frac{x\epsilon\theta}{\epsilon\theta(1-x)}$$

Si graficamos pH en función de $\log(x)/(1-x)$ se obtiene una línea recta cuya ordenada al origen es igual al valor de pKa del par, este ajuste se muestra en la gráfica 28 para 3 diferentes cantidades de nitrato de calcio añadidas.



Gráfica 28 Determinación del pKa en presencia de distintas cantidades de calcio.

En la tabla 41 se resumen los valores de pKa determinados para la pectina con distintas cantidades de calcio:

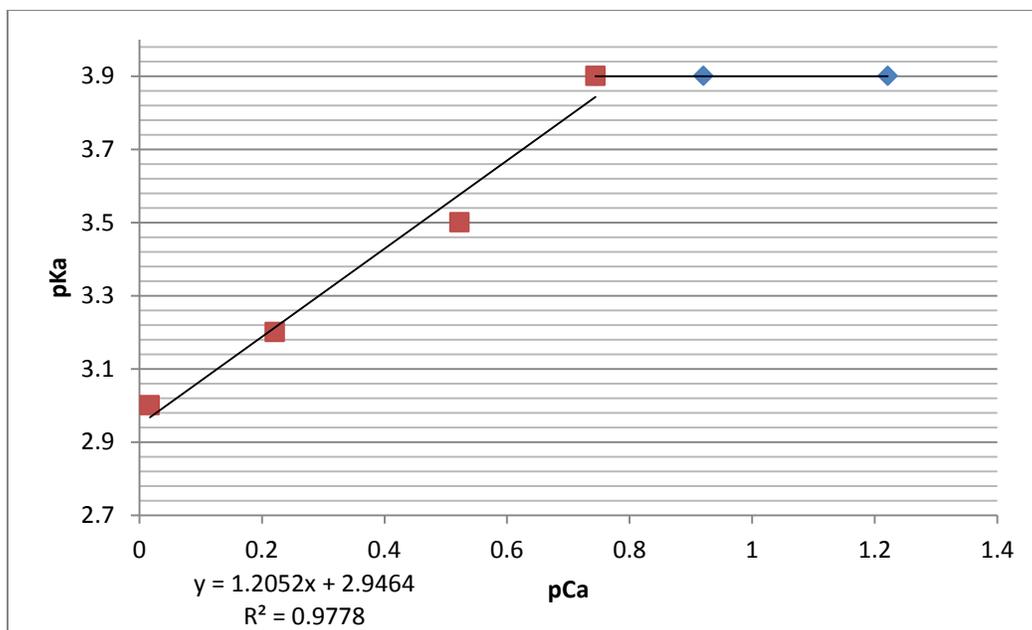
g Ca (II)	pKa'
0	3.9
0.5	3.5
1	3.2
1.6	3.0

Tabla 41 Valores de pKa para pectinas con distintas cantidades de calcio

Los valores de pKa cambian entre 0.4 y 0.9 unidades, dependiendo de la cantidad de calcio añadida a la muestra de pectina, cuando se hizo este mismo estudio pero con mucílago de nopal las disminuciones en el valor de pKa eran de hasta 0.9 unidades para 1.6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

De la misma manera que con el mucílago el valor de pKa de la pectina se desplaza a valores menores, lo que indica que lo que está interaccionando con el calcio es el grupo funcional desprotonado.

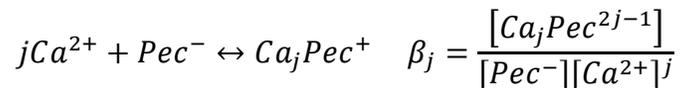
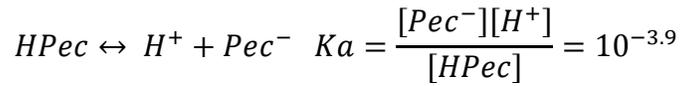
A continuación se presenta el gráfico $\text{pKa}' = f(\text{pCa})$



Gráfica 29 $\text{pKa}' = f(\text{pCa})$ para la pectina.

Si la presencia de calcio no afectara el pKa de la pectina se tendría una línea recta con pendiente cero en 3.9, sin embargo, se puede ver que al disminuir el pCa

disminuye también el pKa del ácido. Con la pendiente de la recta que va de pCa= 0.8 a aproximadamente 0, se puede obtener información acerca de la constante de formación del complejo cal-mucílago.



$$Ka' = \frac{[H^+][Pec^-]'}{[HPec]}$$

De la gráfica pKa'=f (pCa) se observa que la recta que va de pCa= 0.8 a 0 tiene un valor de pendiente igual a 1, lo que indica el valor experimental de j de 1, es decir, se forma un complejo entre calcio y pectina con estequiometría 1:1.

$$[Pec^-]' = [Pec^-] + [Ca_jPec^{2j-1}]$$

$$[Ca_jPec^{2j-1}] = \beta_j [Pec^-][Ca^{2+}]^j$$

$$[Pec^-]' = [Pec^-] + \beta_1 [Pec^-][Ca^{2+}]$$

$$[Pec^-]' = [Pec^-](1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$Ka' = Ka(1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$pKa' = pKa - \log(1 + \beta_1 [Ca^{2+}])$$

$$y = b + mx$$

Despreciando el 1, ya que nos interesa la zona donde se forma el complejo con el calcio, tenemos:

$$pKa' = pKa - \log\beta_1 [Ca^{2+}]$$

$$pKa' = pKa - \log\beta_1 - \log[Ca^{2+}]$$

$$pK_a' = pK_a - \log \beta_1 + pCa$$

Es decir, la ordenada al origen es una recta del pKa sin condicionalidad y el logaritmo de la constante de formación del complejo que se forma entre el ácido galacturónico y el calcio:

$$2.9464 = 3.9 - \log \beta$$

$$\beta = 10^{0.954}$$

La constante de formación del complejo entre calcio y pectina resultó ligeramente menor que la obtenida entre calcio y mucílago, ambas positivas, demostrando así que la formación de un complejo entre calcio y pectina está ocurriendo.

En la literatura están reportadas estructuras que se forman entre los grupos desprotonados de los carboxilos y grupos OH de las pectinas y los iones calcio, formando lo que se conoce como pectato de calcio o estructura de caja de huevo “egg box” en inglés, en la ilustración 29 se muestra la estructura reportada por Sikorski en 2007.

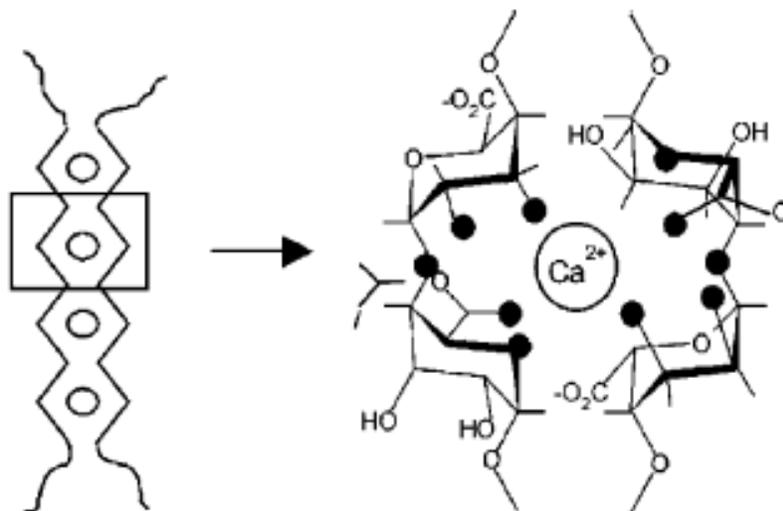
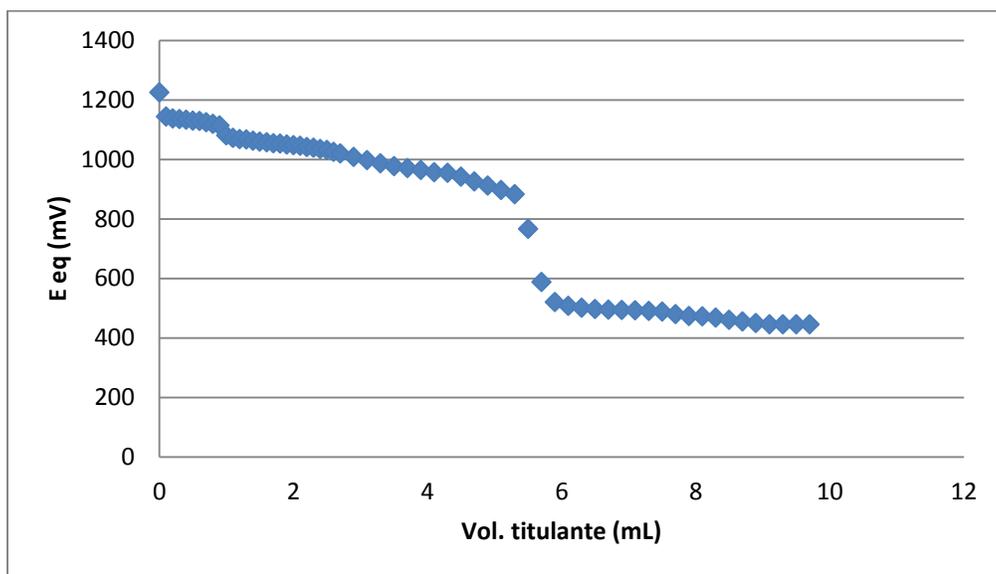


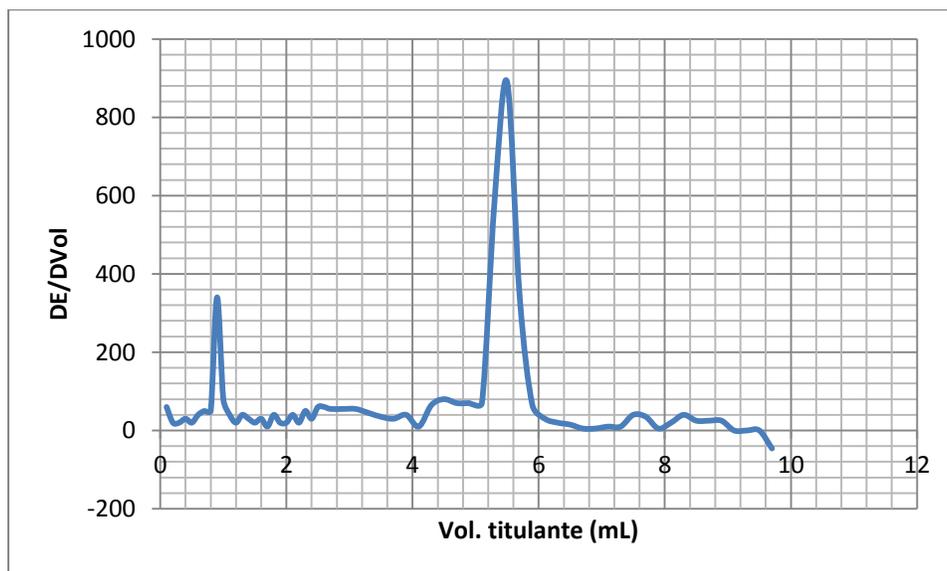
Ilustración 29 Pectato de calcio.

Propiedades redox de las pectinas en presencia de distintas concentraciones de calcio

En la gráfica 30 se presentan los resultados de la titulación de KMnO_4 0.099 N con una disolución de pectinas en presencia de 0.75 g de CaCl_2 .



Gráfica 30 Titulación de KMnO_4 con 50 mg de pectina en 10 mL de agua y 0.75 g de CaCl_2 .



Gráfica 31 Determinación del punto de equivalencia en la titulación de KMnO_4 con pectina por primera derivada.

Como puede observarse, hay un punto de equivalencia cuando se han agregado 5.5 mL de titulante, es decir, para esta titulación se necesitaron 5.5 mL de la mezcla de pectinas con agua para reaccionar con 3 mL de KMnO_4 , por lo tanto:

$$5.5 \text{ mL mezcla} \left(\frac{50 \text{ mg pectina}}{10 \text{ mL mezcla}} \right) = 27.5 \text{ mg de pectina}$$

Por lo tanto:

$$eq \text{ MnO}_4^- = (3 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (0.099 \text{ N}) = 2.97 \times 10^{-4} \text{ eq por } 27.5 \text{ mg de pectina}$$

O lo que es lo mismo: 0.0108 meq por 1 mg de pectina

En la titulación redox de la pectina sin interaccionar con el calcio se gastaron 0.015 meq por cada miligramo de pectina, es decir se gastaron menos equivalentes de oxidante cuando la pectina interaccionó con el calcio, este cambio en el número de miliequivalentes se puede deber a que algunos de esos grupos que antes se oxidaban con el permanganato ahora estén interaccionando con el calcio o estén menos disponibles debido a la estructura tan compleja de los pectatos de calcio.

Para determinar si se modifica el valor de potencial normal de la especie que actúa como reductora se hizo el estudio teórico, se determinó el valor de potencial normal y se comparó con el de la pectina sin interaccionar con calcio:

	MnO_4^-	Pectina	Mn^{2+}	Ox_1
Inicio	Co			
Agrego		xCo		
Reacciona	xCo	xCo		
Produce			xCo	xCo
APE	Co(1-x)	≈0	xCo	xCo
PE	≈0	≈0	Co	Co
DPE	≈0	Co(x-1)	Co	Co

Tabla 42 Estudio teórico de la titulación de KMnO_4 con pectina en presencia de calcio.

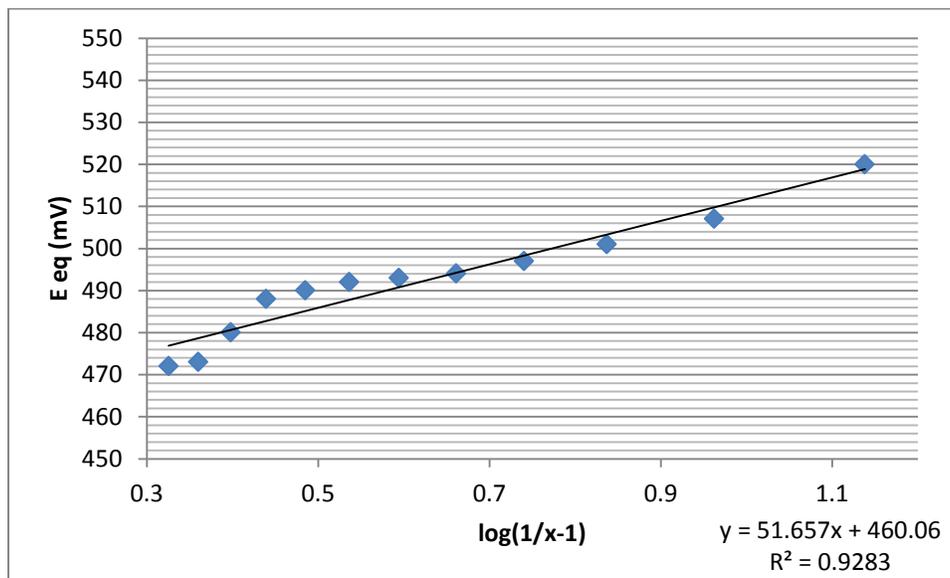
Después del punto de equivalencia (DPE), el potencial de equilibrio en la disolución lo impone la especie que está actuando como reductor en las pectinas con la especie que se forma en la reacción representada en el estudio teórico como Ox_1 , por tanto:

$$E_{eq}(mV) = E_{Pectina}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{Co}{Co(x-1)}$$

$$E_{eq}(mV) = E_{Mucilago}^{\circ}(mV) + \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{(x-1)}$$

$$y = b + m x$$

De ahí que podamos graficar y obtener el valor de Potencial normal estándar de la especie que se oxida en las pectinas y el número de electrones intercambiados en la reacción y los resultados se presentan en la gráfica 32:



Gráfica 32 Determinación del valor de potencial normal de la pectina en presencia de calcio.

De la gráfica 32 se toma el valor de la ordenada al origen, que es el valor de potencial normal de la pectina: 0.46 V, éste se compara con el valor de potencial normal obtenido para la pectina cuando no había calcio en el medio de 0.48 V y se puede observar que el valor de potencial disminuyó 20 milivolts, esta disminución puede deberse al hecho de que algunos de los grupos reductores de la pectina interaccionan con el calcio formando un complejo que desplaza el valor de potencial normal.

Espectroscopía IR de las pectinas en presencia de iones calcio y cobre

En las ilustraciones 30 y 31 se presentan los espectros de IR obtenidos para la pectina que ha interactuado con los cationes Ca^{2+} y Cu^{2+} .

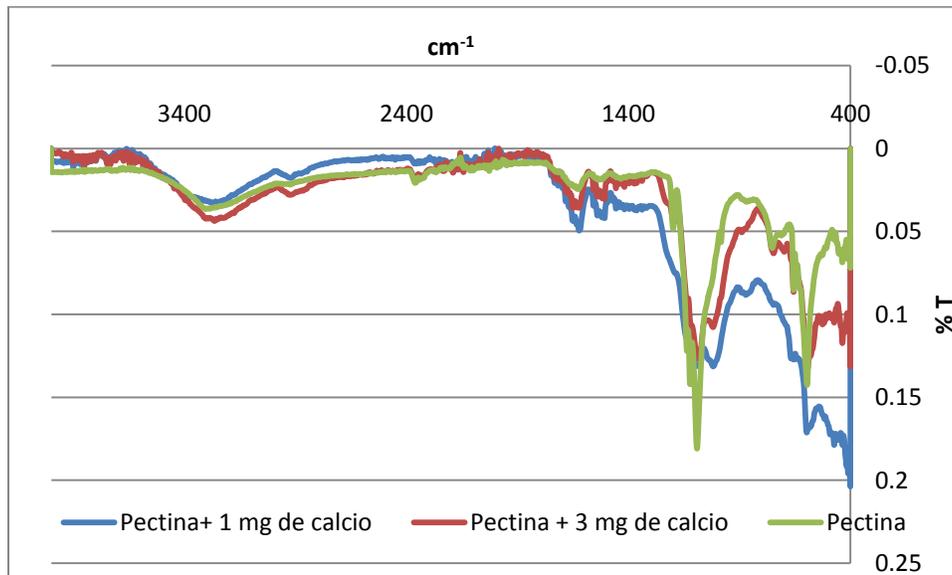


Ilustración 30 Espectroscopía IR de pectina con calcio.

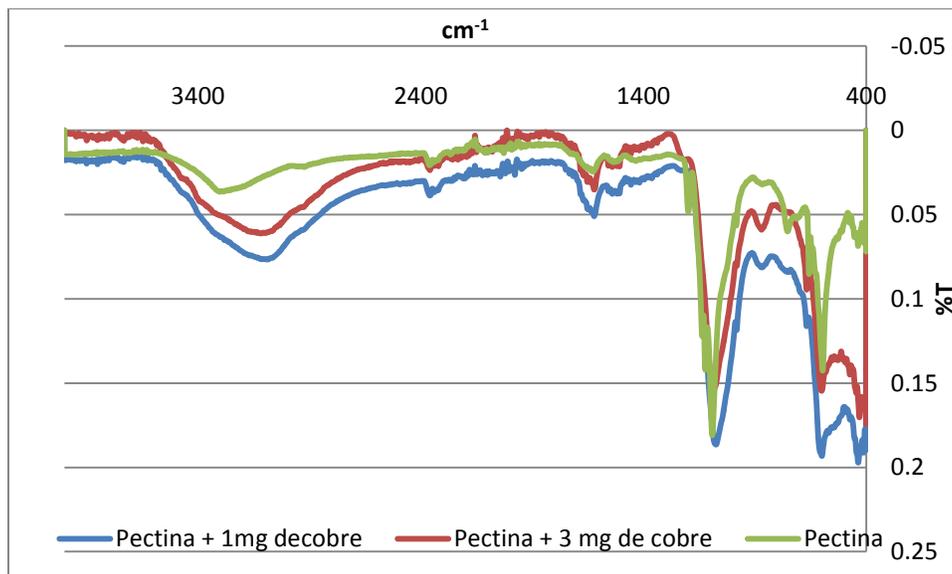


Ilustración 31 Espectroscopía IR de pectina con cobre.

En el espectro se puede ver la banda correspondiente a OH en aproximadamente $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$, que puede ser debida a la presencia de grupos OH en la pectina. La banda en aproximadamente $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ caracteriza a los hidratos de carbono y polisacáridos. Aunque no se aprecian diferencias significativas en los espectros, esto no quiere decir que no hay interacción entre los grupos funcionales de la pectina y los cationes metálicos, si no que por la estructura de la pectina tan compleja posiblemente sea difícil que las vibraciones de los grupos funcionales ocurran de manera significativa.

Espectroscopía IR en presencia de óxido de calcio

En la ilustración 32 se presenta el espectro de IR de 50 mg de pectina y 50 mg de pectina con 10 y 50 mg de cal:

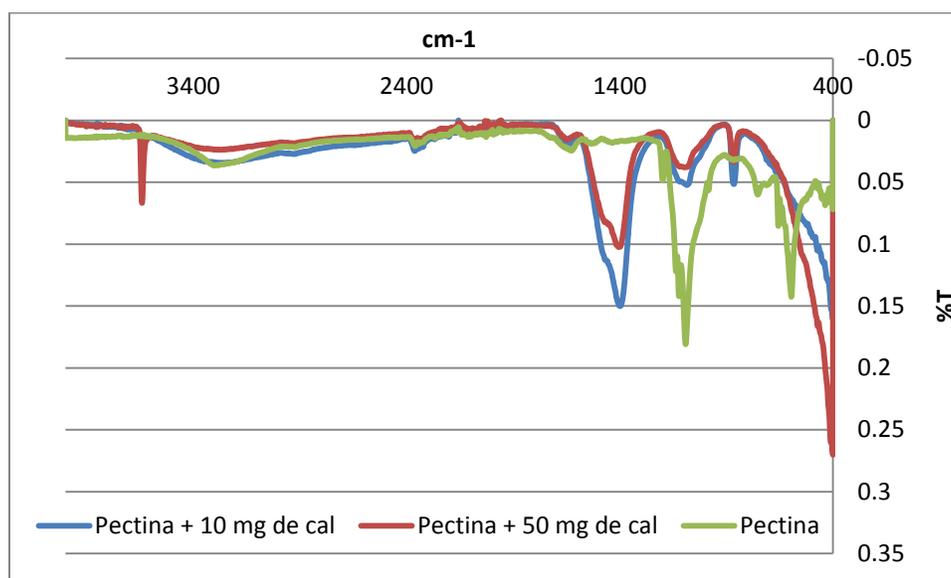


Ilustración 32 Espectroscopía IR de la pectina en presencia de cal.

En el espectro de IR de la pectina únicamente se pueden ver las bandas que pertenecen a los grupos OH en aproximadamente $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ y la banda en $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$, característica de hidratos de carbono, mientras que en las muestras de pectina con cal se observa la banda en $870\ \text{cm}^{-1}$, que se atribuye al CO_3^{2-} .

(Vázquez y Blanco, 1981), así como la banda presente en aproximadamente $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$, que se atribuye a los OH del hidróxido de calcio, que es el producto de la reacción de apagado de la cal.

Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de iones calcio y cobre

A continuación se presentan las microscopías electrónicas de barrido obtenidas para pectina con calcio y cobre, las ilustraciones 33 y 34 muestran 50 mg de pectina con 3 mg de calcio, como se puede observar hay gran cantidad de placas o estructuras grandes con caras planas:

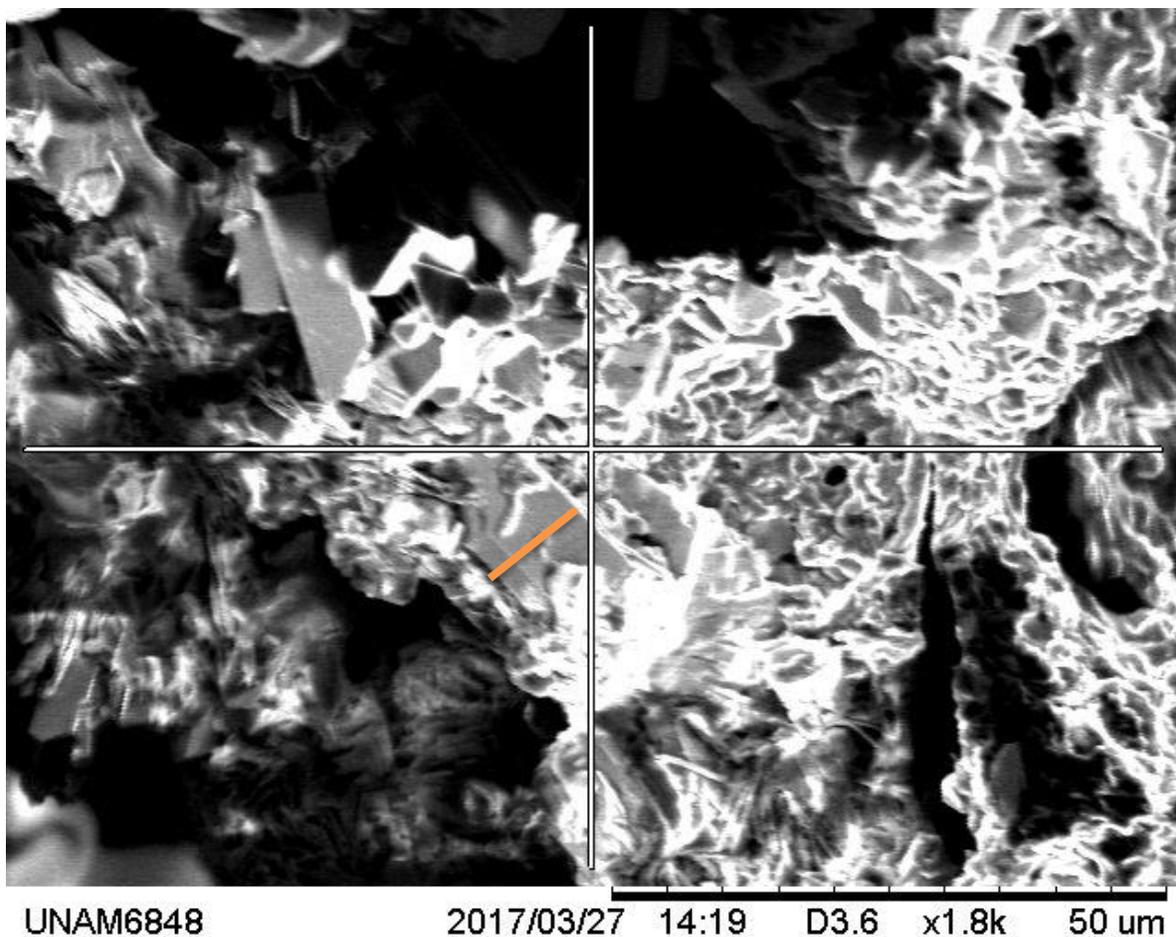


Ilustración 33 Imagen de pectina con 3 mg de Ca^{2+} x 1800 — 10 micras.

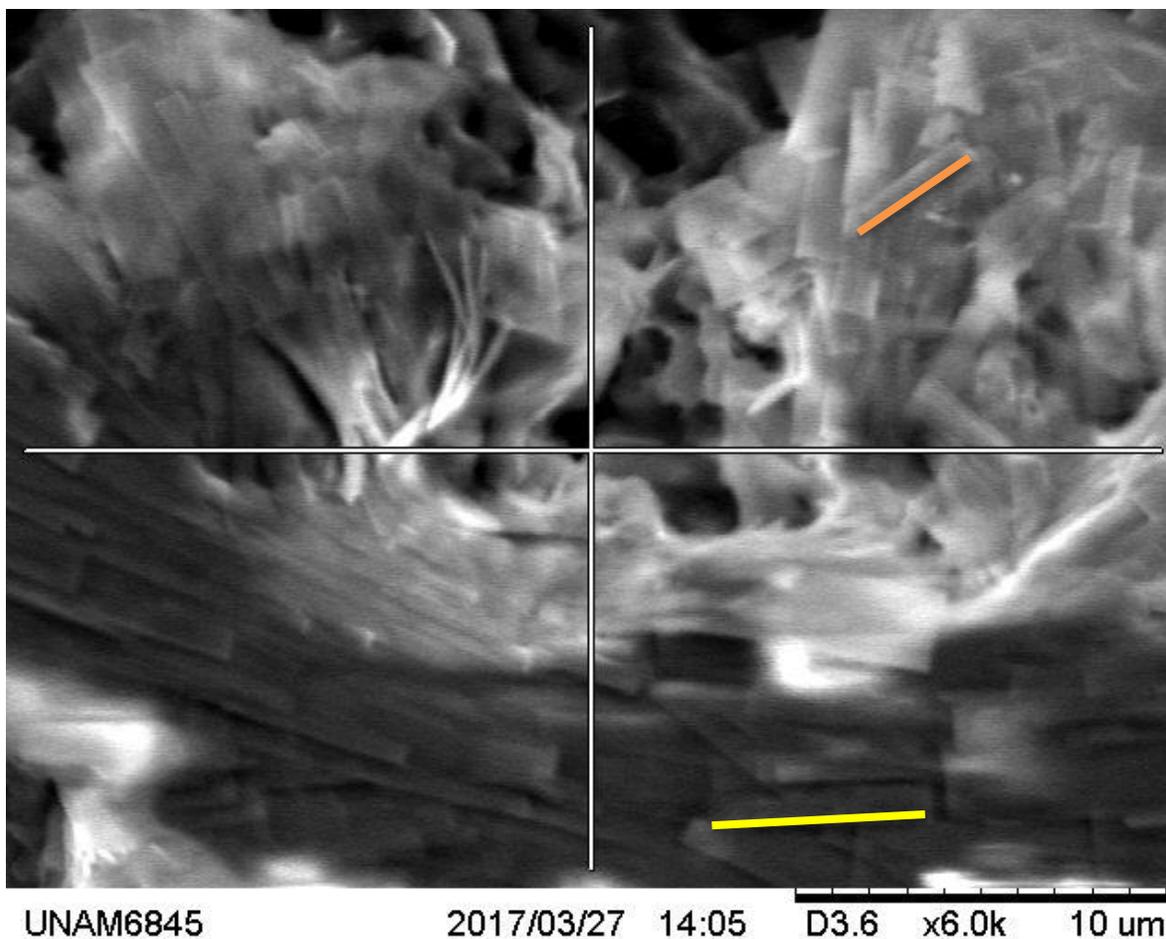


Ilustración 34 Imagen de pectina con 3 mg de Ca^{2+} x 6000 — 4 micras y — 6 micras.

En ambas microscopías se observan caras planas e incluso arreglos que presentan las partículas de pectina que han interactuado con calcio, en la ilustración 34 se pueden ver prismas ordenados de manera horizontal con longitudes de aproximadamente 4 micras.

Las ilustraciones 35 y 36 son microscopías de estructuras formadas entre 9 mg de Ca^{2+} y 50 mg de pectinas:

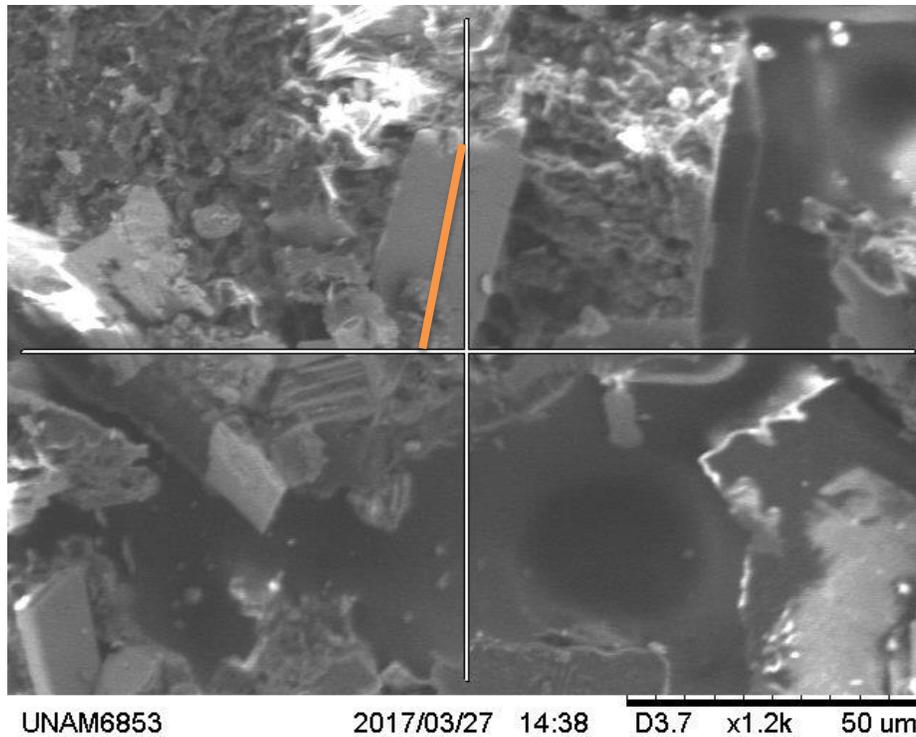


Ilustración 35 Microscopía de 50 mg de pectina con 9 mg de calcio —7 micras.

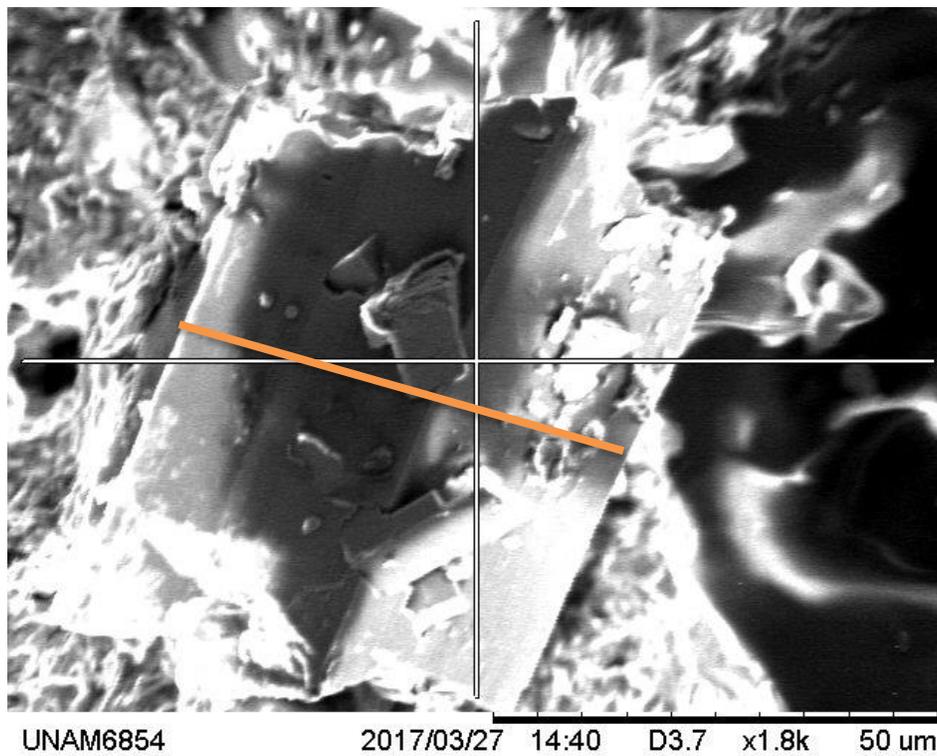


Ilustración 36 Microscopía de 50 mg de pectina con 9 mg de calcio x 1800 —51 micras.

En las dos últimas microscopías se ven muchas partículas con características geométricas, la ilustración 37 muestra una estructura similar a un prisma, a esta partícula se le realizó un análisis de la composición porcentual y se presentan los resultados en la ilustración 37 y en la tabla 43:

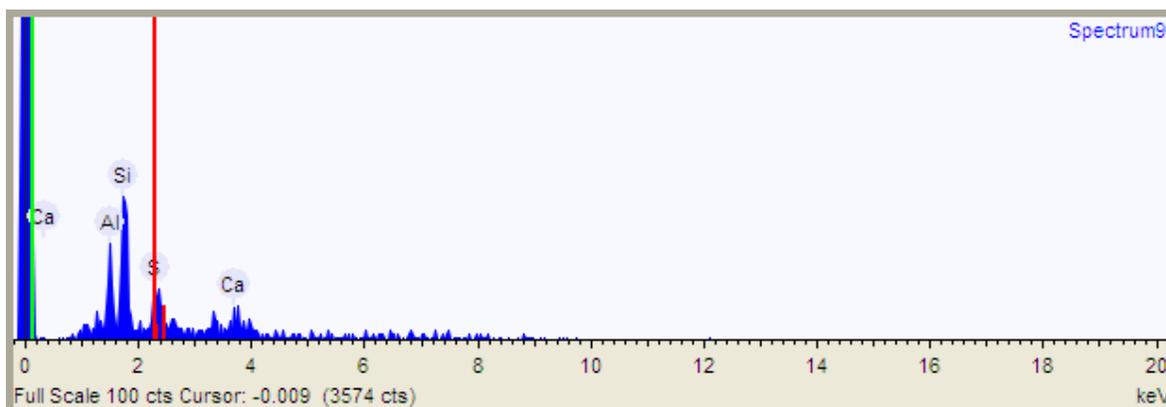


Ilustración 37 Análisis de la composición de la partícula mostrada en la ilustración 34

Elemento	% en peso
Aluminio	20.3
Silicio	49.2
Azufre	16.9
Calcio	13.6

Tabla 43 Análisis de la composición porcentual semicuantitativa de la partícula mostrada en la ilustración 34

En la tabla 43 se muestra que la partícula que tiene forma de prisma contiene calcio en su estructura y muestra características geométricas que no se observan cuando la cal es apagada con agua únicamente.

En la ilustración 38 se muestra la microscopía obtenida de la pectina cuando interacciona con cobre, se puede ver que las estructuras formadas son placas más grandes que las formadas con el calcio, pero sin un arreglo geométrico como el que se presentó en la ilustración 36, las placas tienen un tamaño aproximado de 60 micras o incluso más, pero no se observaron prismas o cubos, como sucedió con el calcio y con la cal.

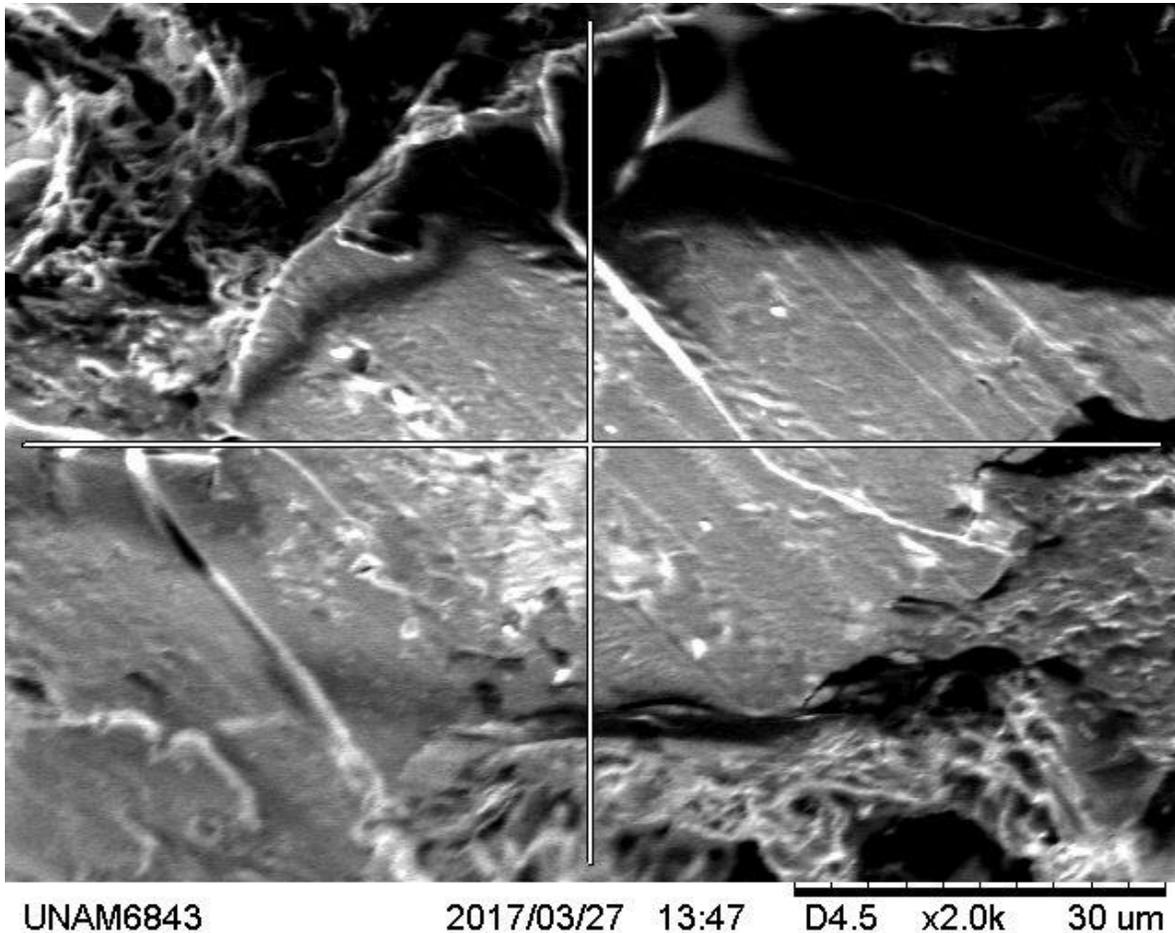


Ilustración 38 Microscopía de pectina que interaccionó con 9 mg de cobre.

Con este análisis se puede corroborar que efectivamente se forman partículas grandes y con al menos una cara plana cuando la pectina extraída del nopal interacciona con cationes metálicos como calcio o cobre.

Microscopía electrónica de barrido de las pectinas en presencia de cal

Finalmente se presentan microscopías obtenidas de cal que fue apagada con una mezcla de agua-pectina y se observan estructuras planas o con algún tipo de geometría, como se han presentado en las ilustraciones anteriores, las ilustraciones 39 y 40 son muestras de 50 mg de cal apagada con agua + 10 mg de pectina:

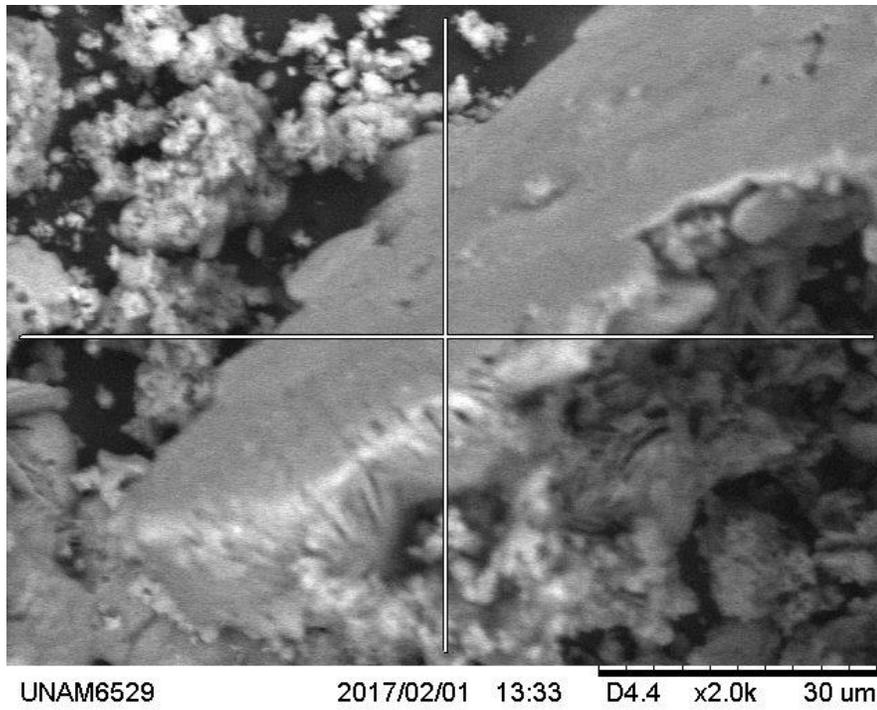


Ilustración 39 Microscopía de cal apagada con unamezcla de agua y 10 mg de pectina.

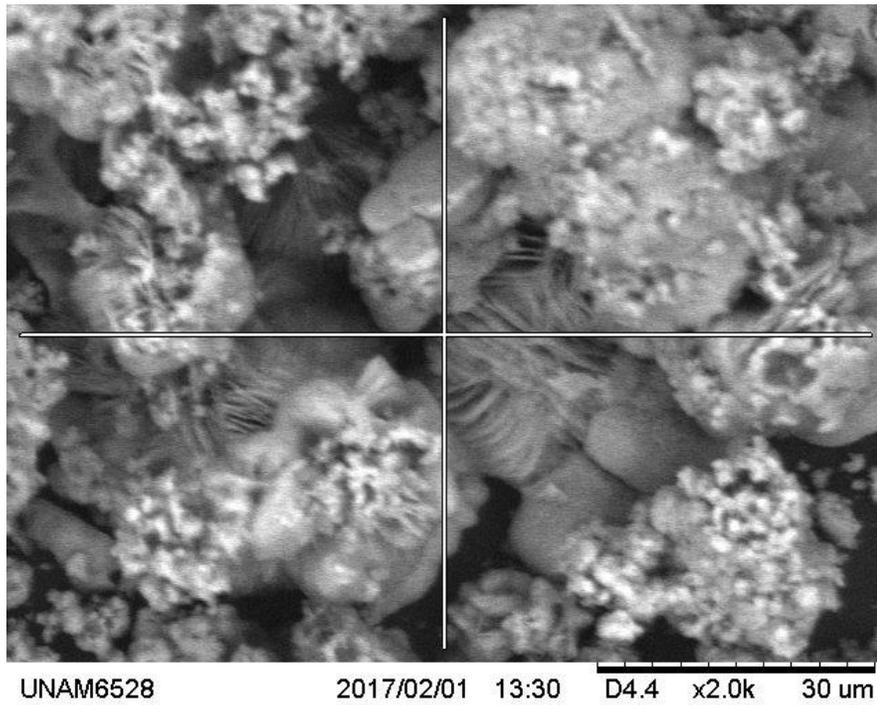


Ilustración 40 Microscopía de cal apagada con una mezcla de agua y 10 mg de pectina.

En la ilustración 39 se ve una partícula plana de aproximadamente 120 micras de longitud y en la ilustración 40 se ven partículas con forma de esfera de tamaño aproximado de 25 micras de diámetro. En las ilustraciones 41 y 42 se pueden ver las partículas formadas cuando 50 mg de cal se apagan con una mezcla de agua con 50 mg de pectina y se tomaron a aumentos de 800x y 1200x para que se pueda apreciar la cantidad de partículas compactas y con características geométricas que están presentes en el material.

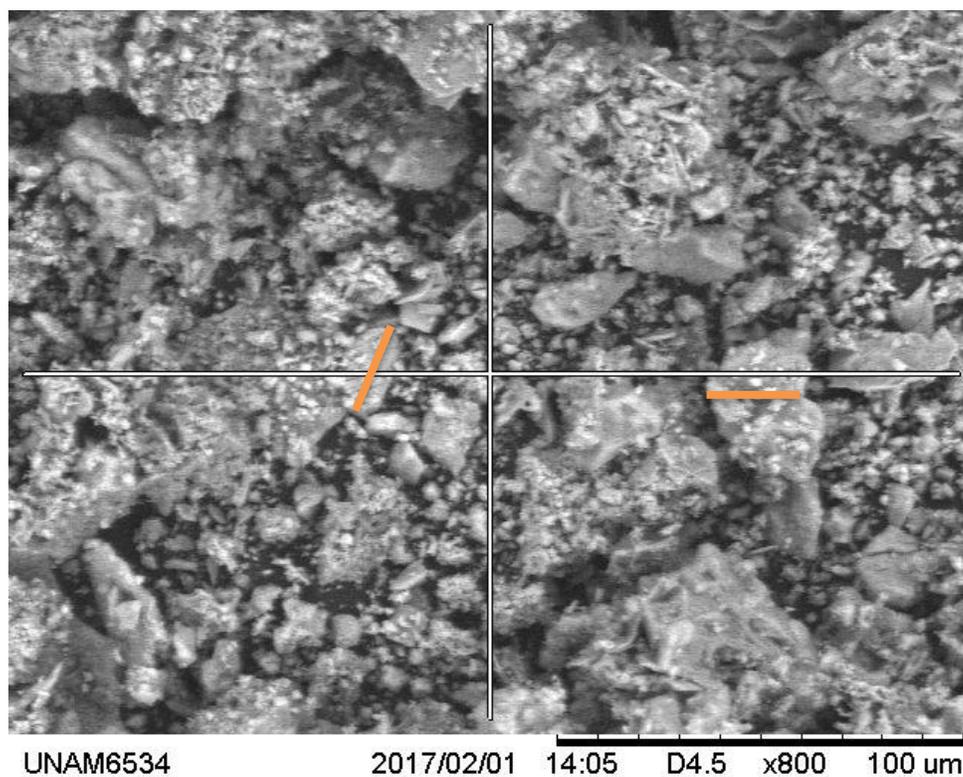


Ilustración 41 Microscopía de cal apagada con una mezcla de agua y 50 mg de pectina —20 micras.

En la ilustración 41 se observa que las partículas están distribuidas homogéneamente en el material, tienen un tamaño aproximado de 20 micras. Finalmente en la ilustración 42 se muestra una de las partículas con un aumento mayor y se puede observar como es un material más compacto y denso el que se forma cuando interactúa la cal con la pectina.

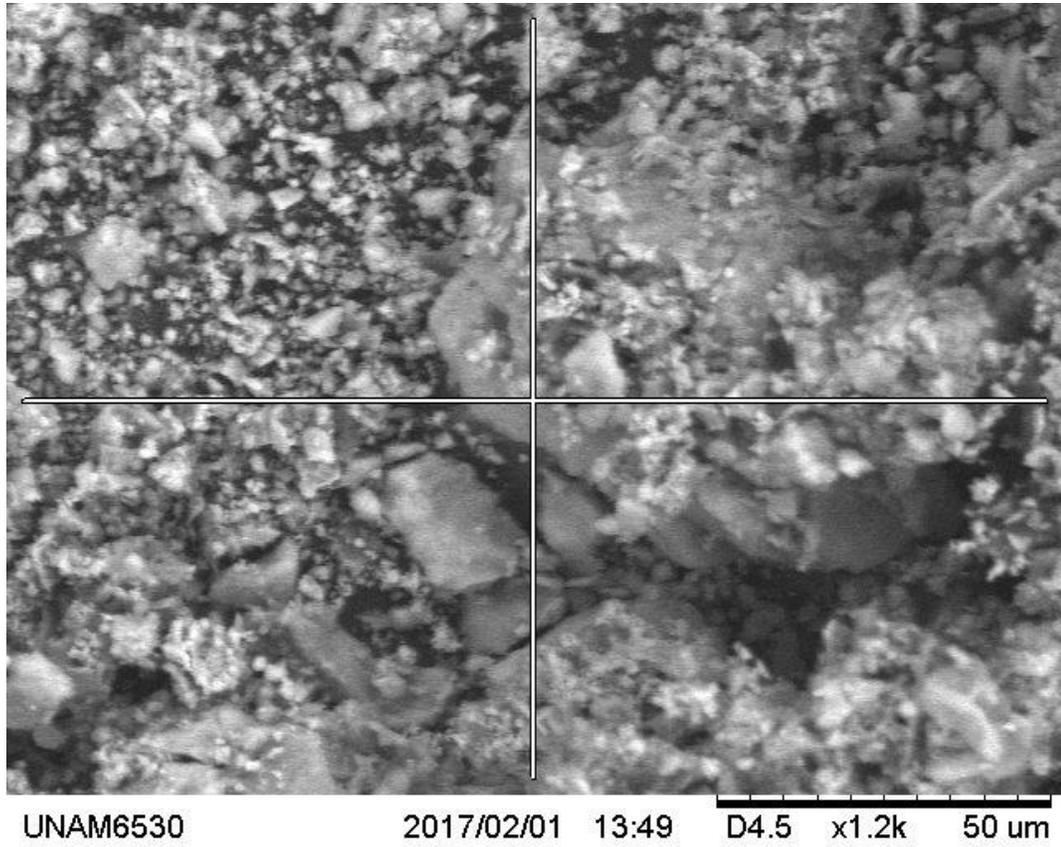


Ilustración 42 Microscopía de cal apagada con una mezcla de agua y 50 mg de pectina.

Conclusiones

- El mucílago de nopal tiene azúcares reductores cuyos OH pueden interaccionar con el calcio.
- La especie que actúa como base conjugada en el mucílago de nopal forma un complejo con cationes metálicos como el Ca^{2+} y Cu^{2+} .
- La pectina presente en el nopal contiene los mismos grupos funcionales que el mucílago y éstos pueden formar complejos con el calcio y cobre.
- Los grupos OH de la pectina, al igual que los grupos COOH del ácido galacturónico son afines al calcio para formar estructuras conocidas como pectatos de calcio.
- El pKa de la pectina es 3.9 y su valor de potencial normal estándar es de 480 mV.
- El complejo formado entre pectina y calcio tiene una constante de formación superior a uno.
- Por la disminución de miliequivalentes en la titulación con NaOH en el mucílago y la desaparición de la banda de 1700 cm^{-1} después de que éste reaccionó con el calcio, indica que algunos de sus grupos funcionales con propiedades ácido básicas están interviniendo en la formación de esos complejos.
- Se forma un complejo entre calcio y mucílago al igual que entre calcio y pectina, que desplaza el valor de pKa del ácido galacturónico a valores menores.
- La estabilidad de la cal apagada con mucílago como material de restauración puede ser consecuencia de la formación del complejo entre el mucílago y el calcio.

Bibliografía

- Abraján, M. (2008). *Efecto del método de extracción en las características químicas y físicas del mucílago del nopal (Opuntia ficus indica) y estudio de su aplicación como recubrimiento comestible*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- AFAM. (2003). *Morteros Guía General*. Obtenido de <http://books.google.com.co/books?id=DTCfThlgAHYC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false> en agosto de 2016.
- Álvarez, A. y Bedolla, J. (2014). Morteros de cal antiguos y morteros de restauración en Tripetio (Morelia, México). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. Vol. 16.
- Argüello, T. y Cuchí, A. (2008). Análisis del impacto ambiental asociado a los materiales de construcción empleados en las viviendas de bajo coste del programa 10x10 con techo Chiapas del CYTED. *Informes de la Construcción*. 60, 25-34.
- Barajas, M., Lima, E., Lara, V., Vázquez, J., Barragán, C., Malvárez, C. & Bosch, P. (2009). Effect of organic and inorganic consolidation agents on Tlaltecuhli monolith. *Journal of Archaeological Science*. 36, 2244-2252.
- Barbero, J. (1998). *Técnicas de consolidación en pintura mural*. Ediciones Polifemo. Madrid.
- Barrientos, P.F. (1983). Nopal y agaves como recurso de zonas áridas y semiáridas de México. Recursos agrícolas de zonas áridas de México, Colegio de Postgraduados, Chapingo, México, 133-143.
- Benveniste, G., Gazulla, C., Fullana, P., Celades, I., Ros, T., Zaera, V. y Godes, B. (2011). Análisis de ciclo de vida y reglas de categoría de producto en la construcción. El caso de las baldosas cerámicas. *Informes de la Construcción*, 63, 71-81.
- Beyer, H. y Walter, W. (1987). *Manual de química orgánica*. Ed. Reverté, Barcelona.
- Bravo, H.H. (1978). *Las cactáceas de México*. Tomo 1. Ed. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

- Cañón, J. (2012). *Caracterización físico-química y mineralógica de morteros de cal empleados en puentes históricos de arco de ladrillo en la región del alto cauca (Colombia)*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- Cárdenas, A., Argüelles, W.M. y Goycoolea, F.M. (1998). On the possible role of *Opuntia ficus-indica* mucilage in lime mortar performance in the protection of historical buildings. *J. Profess. Assoc. Cactus Develop.* 3, 64-71.
- Cárdenas, A., Goycoolea, F.M. y Rinauto, M. (2008). On the gelling behavior of nopal (*Opuntia ficus-indica*) low methoxyl pectin. *Carbohydrate Polymers.* 73, 212-222.
- Cárdenas, A., Higuera, I., & Goycoolea, F. (1997). Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia ficus indica*) mucilage in solution. *Journal of the Professional Association for Cactus Development.* 2, 152–159.
- Chasquibol, N. (2010). Aplicación de la espectroscopía FT-IR en la identificación de polisacáridos obtenidos de los frutos del “níspero de la sierra” y de la “granadilla”. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* 13 (2), 12-21.
- CoMeNTuna. 2016. Consejo Mexicano del Nopal y la Tuna A. C. México. www.comentuna.com.mx (consultado: junio-agosto 2016).
- Contreras, M., Pérez, E., Hernández, M., Hernández, G., Del Real, A. Rivera, E. & Rodríguez, M. (2011). Evaluation of oxalates and calcium in nopal pads (*Opuntia ficus indica* var redonda) at different maturity stages. *Journal of Food Composition and Analysis.* 24, 38-43.
- Cuellar, J., Coronado, S. y Arrubla, R. (2010). Diferenciación de especie micobacteriana por FT-IR (Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier). *Acta Biológica Colombiana,* 16 (2), 109-120.
- Dávila, J. (2008). Manejo orgánico de la producción de nopal. *Revista Salud Pública y Nutrición.* 14, 114-136.
- Faria, P., Henriques, F. & Rato, V. (2008). Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation. *Journal of Cultural Heritage.* 9, 338-346.

- Fox, D., Pichler, T., Yeh, D. & Alcantar, N. (2012). Removing heavy metals in water: the interaction of cactus mucilage and arsenate As (V). *Environmental Science and Technology*. 46, 4553-4559.
- García, E., Peña, B., Estrella, N., Manzo, F. y Delgado, R. (2004). Componentes de una estrategia para el desarrollo agrícola regional en Pinos, Zacatecas: El nopal tunero como su elemento central. *Comunicaciones en Socioeconomía, Estadística e Informática*. 8, 83-102.
- Granados, D. y Castañeda, A. (2000). *El Nopal. Historia, Fisiología, Genética e Importancia Frutícola*. Editorial Trillas. México.
- Guzmán, D. y Chávez, J. (2007). Estudio bromatológico del cladodio del nopal (*Opuntia ficus indica*) para el consumo humano. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 73, 41-45.
- Hernández, J., Coronado, A., López, T. y Horta, J. (2008). Mejoramiento de morteros a través de nopal. *J. Professional Association for Cactus Development*. 126-132.
- Hernández, O. y Mendoza, C. (2006). Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. 1, 57-70.
- Huitrón, G., Aguirre, G. y Cruz, R. (2015). *Adsorción de metales contaminantes en sustrato de origen natural*. V Congreso de Tecnología, México.
- Lecuona, A., Izquierdo, M. y Rodríguez, P. (2005). Investigación e impacto ambiental de los edificios. La energía. *Informes de la construcción*. 57, 47-62.
- León, F. (2010). *Secado por aspersion de mucílago de nopal (Opuntia ficus indica) y su efecto en las propiedades reológicas de los polvos reconstituidos*. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México.
- López, E. (2000). *Utilización de productos naturales en la clarificación de aguas para consumo humano*. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Química. ISPJAE. Universidad de la Habana. Cuba.
- Mamani, P., Ruiz, R., y Veiga, D. (2012). Pectina: Usos farmacéuticos y aplicaciones terapéuticas. *Real Academia Nacional de Farmacia*. 1, 78.

- Margalha, G., Veiga, R., Santos, A. & Brito, J. (2011). Traditional methods of mortar preparation: The hot lime mix method. *Cement & Concrete Composites*. 33, 796-804.
- Martínez, W., Torres, A., Celis, C. & Guzman, E. (2015). Physical Properties of cement-based paste and mortar with dehydrated cacti additions. *International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis and Restoration*. 9, 443-452.
- Matsuhira, B., Lillo, L., Sáenz, C., Urzúa, C. & Zárate, O. (2006). Chemical characterization of the mucilage from fruits of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Polymers*. 63, 263-267.
- McConn, M. & Nakata, P. (2004). Oxalate reduced calcium availability in the pads of the prickly pears cactus through formation of calcium oxalate crystals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 1371-1374.
- Medina, L., Gallegos, J., González, R. & Rocha, N. (2008). Drying kinetics of nopal (*Opuntia ficus indica*) using three different methods and their effect on their mechanical properties. *Food Science and Technology*. 41, 1183-1188.
- Medina, L., Brito, E., Gómez, C., Aragón, A. y Toro, J.F. (2006). Structural characteristics of gels formed by mixtures of carrageenan and mucilage gum from *Opuntia ficus-indica*. *Carbohydrate Polymers*. 63, 299-309.
- Medina, L., Brito, E., Torrestiana, B. y Alonso, S. (2003). Mechanical properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*. 52, 143-150.
- Medina, L., Brito, E., Torrestiana, B. y Katthain, R. (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia Ficus-indica*). *Food Hydrocolloids*. 14, 417-424.
- Mena, J. (2010). Alternativas de control biológico de plagas del nopal. *Revista Salud Pública y Nutrición*. 5, 93-109.
- Montenegro, E. (2015). *Obtención de pectina de Nopal (Opuntia spp), a diferentes tiempos y temperaturas, utilizando ácido sulfúrico*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Industrias Agropecuarias y Ciencias Ambientales. Universidad Politécnica Estatal del Carchi. Ecuador.

- Olivero, R., Mercado, I. y Montes L. (2013). Remoción de la turbidez del agua del Río Magdalena usando el mucílago de nopal *Opuntia ficus indica*. *Producción + Limpia*. 8, 19-27.
- Pimienta, E. (1990). *El nopal tunero*. Universidad de Guadalajara. México.
- Pimienta, E. (1991). *An overview of prickly cultivation in the central part of Mexico*. In Proceedings of 2nd annual Texas Prickly Pear Council, Kingsville.
- Powell, D., Morris, E., Gidley, M. and Rees, A. (1982). Conformations and interaction of pectins. Influence of residue sequence on chain association in calcium pectate gels. *J. Mol. Biol.* 155, 517-531.
- Qiang, S., Zhang, H., Jian, B. & Zheng, Y. (2014). The identification of organic additives in traditional lime mortar. *Journal of Cultural Heritage*. 15, 144-150.
- Ramírez, S. (2008). *Propiedades mecánicas y microestructura de concreto conteniendo mucílago de nopal como aditivo natural*. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México.
- Ramsey, J. (1999). *Evaluación del comportamiento del adobe estabilizado con cal y goma de tuna*. Tesis para optar al Título de Ingeniero Agrícola. Universidad Nacional Agraria. La Molina. Lima.
- Reveles, M. y Flores, M. (2010). El manejo del nopal forrajero en la producción del ganado bovino. *Revista de Salud Pública y Nutrición*. 5, 130-145.
- Rosas, C. y García, R. (2012). *Extracción de pectina de alto metoxilo a partir de opuntia ficus indica utilizado para la elaboración de gomitas*. XVIII Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica. Facultad de Químico Farmacobiología, Michoacán México.
- Sáenz C., E. Sepúlveda y B. Matsuhira. (2004). *Opuntia* spp. Mucilage's: a functional component with industrial perspectives. *J. of Arid Environments*. 57, 275-290.
- Sáenz, C. (2006). Utilización agroindustrial del nopal. Recuperado en abril de 2016 de <http://books.google.com.mx/books?id=llaxlnmJjFoC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>.

- Saravia, P. (2004). Programa fundamental para el desarrollo económico del Estado de México hacia el 2005 y de competitividad visión 2020. Cluster Nopal. Tecnológico de Monterrey, México. Recuperado de <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?lisisScript=CIESTAAM.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=003095>
- Schreiner, T. (2000). *Fabricación de cal en Mesoamérica: implicaciones para los mayas del preclásico en Nakbe, Petén*. XIV Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala.
- Sepúlveda, E., Sáenz, C., Aliaga, E. y Aceituno, C. (2007). Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. *Journal of Arid Environments*. 68, 534-545.
- Sepúlveda, E., Sáenz, C., y Gómez, C. (2003). *Comportamiento reológico de néctar elaborado con hidrocoloide de nopal: efecto del tratamiento térmico*. Memorias IX Congreso Nacional y VII Internacional sobre Conocimiento y Aprovechamiento del Nopal. Zacatecas, México. 269-272.
- Sikorski, P., Mo, F., Skjak, G. and Stokke, B. (2007). Evidence for Egg-Box compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber X-ray diffraction. *Biomacromolecules*. 8, 2098-2103.
- Torres, A., Celis, C., Martínez, W., y Lomelí, M. (2010). Publicación Técnica N° 326, Mejora en la durabilidad de materiales base cemento, utilizando adiciones deshidratadas de dos cactáceas. Imt, Sanfandila, Qro, ISSN 0188-7297. Recuperado de <http://imt.mx/archivos/Publicaciones/PublicacionTecnica/pt326.pdf>
- Traversa, L. (2011). Determinación de la composición de morteros endurecidos de cal, híbridos y de cemento portland. Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica. Argentina. Recuperado de <http://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/424>
- U. de Granada. (2007). *Alteración Química*. Obtenido de <http://www.ugr.es/~agcasco/personal/restauracion/teoria/Tema09.htm>.

- Valencia, K., Brambila, J. y Mora, J. (2010). Evaluación del nopal verdura como alimento funcional mediante opciones reales. *Agrociencia*. 44, 955-963.
- Vargas, L., Arroyo, G., Jiménez, D., Hernández, A., López, O., Herrera, C., Gómez, B., González, F. y Aguilar, J. (2012). Adhesivo de nopal en pinturas a la cal. *Revista Salud Pública y Nutrición*. 04, 165-174.
- Vázquez, T. y Blanco, M. (1981). Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento. *Materiales de Construcción*. 182, 31-48.
- Ventolá, L., Vendrell, M., Giraldez, P. & Merino, L. (2011). Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural Stone fabrics. *Construction and Building Materials*. 25, 3313-3318.
- Vian, A. (1994). *Introducción a la Química Industrial*. Ed. Reverté. España.
- Walkinshaw, M. and Struther, A. (1981). Conformation and interactions of pectins. Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels. *J. Mol. Biol.* 153, 1075-1085.
- NMX-AA-123-SCFI-2006 “Potabilización de agua para uso y consumo humano - Óxido e hidróxido de calcio- Especificaciones y métodos de prueba”.
- <http://www.imcyc.com>
- www.sagarpa.gob.mx
- www.inegi.gob.mx
- http://www.imcyc.com/ct2007_tecnología.htm