



CENTRO DE ESTUDIO DE TECNOLOGÍAS

ENERGÉTICAS RENOVABLES



Grupo de Fibras Naturales y Tensioactivos

Alcoholes y ácidos grasos de la cera de henequén. Posibilidades de utilización.

Autores:

Lic. Cándida Ferrer Serrano

MSc. Martha Mazorra Mestre

Dra. Beatriz Zumalacárregui de Cárdenas

Octubre 2013

ÍNDICE

ÍNDICE	2
INTRODUCCIÓN	3
COMPONENTES DE LA CERA DE HENEQUÉN.....	6
EXTRACCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS	7
ESTUDIO DE LAS EMULSIONES DE ALCOHOLES GRASOS.	8
OTROS USOS DE LOS ALCOHOLES GRASOS	16
ÁCIDOS GRASOS.....	19
SOLUBILIDAD Y FORMULACIÓN DE EMULSIONES.	20
VISCOSIDAD.....	25
UTILIZACIÓN DE LOS COMPONENTES OBTENIDOS DE LA CERA DE HENEQUÉN	26
ALQUIL ÉSTERES AMINOÁCIDO	26
O α -ALQUIL ÉSTER AMINOÁCIDOS8	27
AMINOÁCIDOS	27
N-ACIL AMINOÁCIDOS	32
CARACTERÍSTICAS DE LOS N α -ACILAMINOÁCIDOS.	33
CLASIFICACIÓN DE LOS N α -ACILAMINOÁCIDOS.....	33
PRINCIPALES MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	34
ACCIÓN DE LOS PRODUCTOS TENSIOACTIVOS.....	37
SOLUBILIDAD Y FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA	43

INTRODUCCIÓN



Figura 1. Foto del autor

Muchos productos de fuentes agrícolas, como el maíz, la soja, la papa, el henequén pueden transformarse en productos de consumo. Los residuos agrícolas (biomasa) y otros subproductos no relacionados con la alimentación, que a menudo contienen una variedad de materiales de naturaleza similar a la celulosa, pueden proporcionar importantes materias primas alternativas. En la actualidad se obtienen millones de toneladas/año de productos a partir de materia prima vegetal, la mitad de los cuales son fibras.

Desde hace algunos años el grupo de Fibras Naturales y Tensioactivos del Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER), ha basado sus estudios en el aprovechamiento de los desechos de la industria henequenera para la obtención de productos de interés de uso y comercial, partiendo de una utilización más eficiente de la planta de henequén. Estos estudios se han realizado con muestras obtenidas de las plantaciones de Mariel, Varadero, Cienfuegos y Limonar.

Se muestra la ubicación de las henequeneras en Cuba.



Figura 2. Localización de las henequeneras cubanas



Figuras 3 y 4. Fibras de las henequeneras de Cienfuegos y Mariel. Fotos del autor.

Las plantas del género *Agave* tienen sus hojas cubiertas por una fina película de cera que evita la pérdida de agua. Este tipo de producto está constituido fundamentalmente por alcoholes, ésteres, ácidos grasos e hidrocarburos. En la literatura se encuentra gran cantidad de trabajos que abordan el estudio de dichas ceras por sus interesantes propiedades biológicas.

Las ceras naturales normalmente contienen más moles de ácidos que de alcoholes e invariablemente los alcoholes se encuentran combinados como ésteres. Los ácidos de menor masa molecular son los primeros en combinarse con los alcoholes de mayor peso y los ácidos de mayor masa molecular pueden quedar libres. [Ferrer y col.,2010].

El aprovechamiento de los residuales henequeneros a partir de su valor agregados puede ser una alternativa para aumentar la superficie henequenera del país y así obtener los beneficios del mercado mundial y la utilización de los subproductos que no sólo hagan rentables, sino también eficiente este cultivo.

Las plantas pertenecientes a estas familias han sido de gran atractivo como posibles fuentes para la extracción de un sinnúmero de productos que complementarían las necesidades alimenticias, textiles, estimulantes, etc.

El grupo de Fibras Naturales y Tensioactivos del CETER, CUJAE, está dedicando sus esfuerzos al desarrollo e introducción de procedimientos de producción más limpias, con énfasis en el uso racional de los recursos y en el aprovechamiento de residuales.



Figura 5. Henequenera de Mariel en la actualidad. Fotos del autor.

Los nuevos productos mejorarían la competitividad del cultivo creando así, una condición favorable para las áreas aledañas a la industria henequenera y a nuestro país de manera general. [Ferrer y col.2010].

A partir de los desechos sólidos de la industria henequenera se obtiene la cera [Ferrer y col., 1998], de ella se derivan varios proyectos de investigación con propuestas de diferentes tecnologías para la obtención de productos bioactivos y tensioactivos.

La cera está constituida fundamentalmente por ésteres alquílicos producidos por esterificación de alcoholes con ácidos de la serie alifática, ambos de altas masas moleculares. Los ésteres están acompañados generalmente de alcoholes o ácidos libres y por residuos de hidrocarburos de altas masas moleculares.[Warth, 1956].

Los alcoholes y ácidos grasos son de utilidad como tensioactivos, bioactivos y además pueden obtenerse varios compuestos con posibilidades de uso en diferentes industrias entre los que se encuentran los N^α-acilaminoácidos y los alquil ester aminoácidos.

COMPONENTES DE LA CERA DE HENEQUÉN.

La cera de henequén ha sido obtenida de la cutícula de las hojas de la planta y además de la pulpa producto de desecho de la industria henequenera. De la mencionada cera se han separado y caracterizado alcoholes grasos, ácidos grasos e hidrocarburos.[Ravelo, 1995. Davis, 1996. Barroso, 2000, Delgado, 2000. Castillo, 2001].



Figura 6. Planta de henequén del Mariel. Fotos del autor.

Los hidrocarburos de mayor interés presentes en las ceras vegetales son los saturados de cadena abierta en un intervalo aproximado de diecinueve a treinta y un átomos de carbono, con la peculiaridad de que el número de átomos de carbono es impar.

Los alcoholes grasos de alto peso molecular han despertado el interés de la comunidad científica desde 1977 cuando Ries y col demostraron que el 1- triacontanol, un alcohol de 30 átomos carbono era el producto responsable del crecimiento de un campo de tomates donde se habían depositado los residuos de corte de un campo de alfalfa. Esto ha permitido que este alcohol sea ampliamente utilizado como estimulador del crecimiento vegetal en numerosos países. [Delgado, 2000]

EXTRACCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS

Extraída la cera tanto de la cutícula como de la pulpa de henequén se realiza la saponificación, se separan los insaponificables y la disolución que contiene las sales de ácidos grasos. El diagrama que se sigue se muestra a continuación:

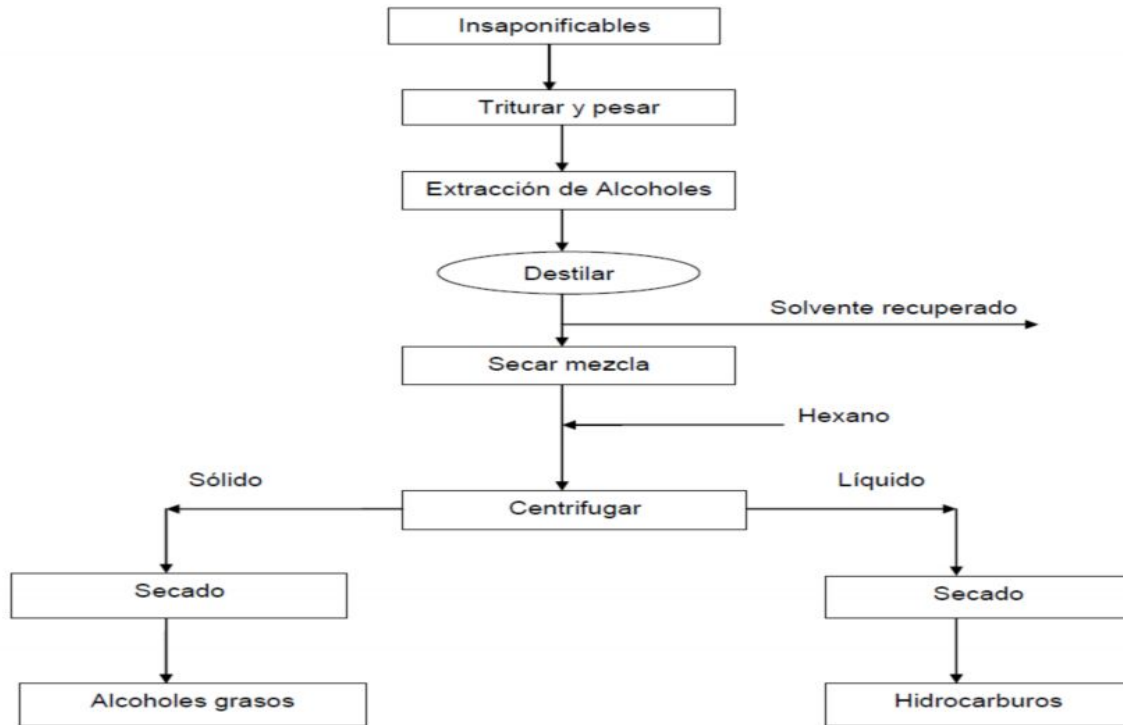


Figura 7. Diagrama de flujo para obtención de los alcoholes grasos.

ESTUDIO DE LAS EMULSIONES DE ALCOHOLES GRASOS.

El transporte automotor por combustión interna constituye una importante fuente de contaminación del aire en las ciudades. En las emisiones de los motores de gasolina se destacan por su magnitud compuestos tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y el tetraetilo de plomo.

Los motores de combustión diesel presentan el mayor volumen de contaminante correspondiente a óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, partículas sólidas y monóxido de carbono. [Barroso, 2000].

Para cada tipo de motor diesel, en función de su régimen de trabajo, existe una composición óptima de emulsiones (% de emulgente y tamaño de gota), que mejora la calidad de la

combustión, disminuyendo el consumo específico de diesel debido a un efecto físico de micro explosión y uno químico de catálisis, por la activación de radicales (OH^- y H^+).

Lo anterior repercute en un aumento de la calidad de formación de la mezcla, la mayor plenitud y velocidad de combustión, ocurriendo un cambio favorable en el balance energético del motor con una reducción de la emisión de monóxido de carbono y de gases contaminantes. La presencia de agua en el interior de la cámara disminuye la temperatura y reduce la emisión de NO_x hacia la atmósfera a pesar de los excesos de aire, típicos en estos motores, evitando así una alta contaminación del medio ambiente. [Barroso, 2000].

En la actualidad el ahorro de combustible resulta un interesante tema de debate debido a las circunstancias objetivas que presenta nuestra isla relacionado con la imposibilidad de contar con elevados volúmenes de combustible; es por ello que una de las posibles alternativas de solución puede ser la utilización de combustibles emulsionados a partir de compuestos naturales, es por ello que se decide probar la utilización de los alcoholes grasos como emulgente al mezclarlo con combustibles.

Para la preparación de emulsiones agua/combustible o combustible/agua es necesario añadir agentes tensioactivos, los cuales provocan un descenso en la tensión interfacial entre los componentes poco miscibles y su estabilidad como emulsión agua /diesel.

Para analizar el comportamiento de las emulsiones utilizando los alcoholes grasos obtenidos de la saponificación de la cera de henequén, la cual presenta todos los alcoholes primarios saturados que poseen entre 26 y 34 átomos de carbono, con una mayoría de los que tienen 28, 30, 31 y 32 átomos de carbono, se realiza un diseño de experimento 3^2 donde se escogen como variables independientes los porcentajes de emulgente (alcohol graso) y de agua a tres niveles diferentes tomando como criterio trabajos precedentes (Bonachea, 1997. Fernández, 1997], como variable dependiente la velocidad de estratificación y se analiza en el programa estadístico de computación Statgraphics Plus 5.1. Se observa que las emulsiones de menor velocidad de estratificación son las que contienen el mayor porcentaje de alcoholes grasos (gráfico), lo cual es corroborado al hacer el análisis estadístico en la figura 1.

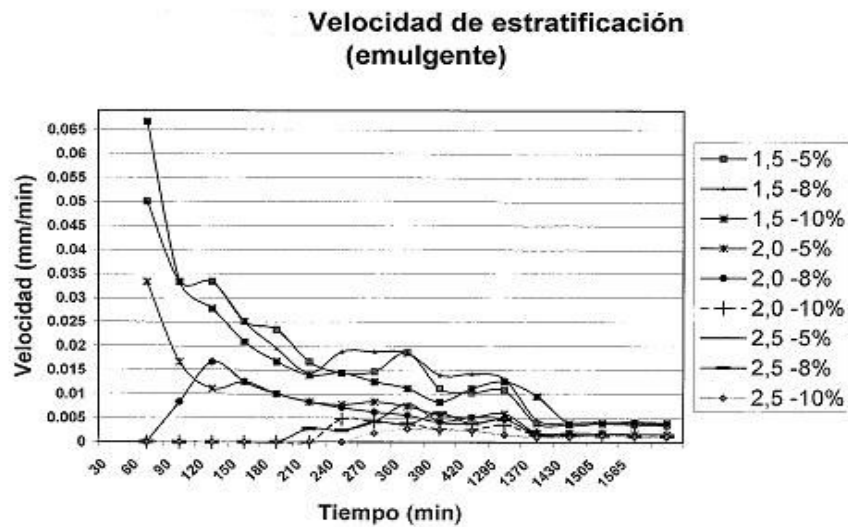


Gráfico 1. Velocidad de estratificación de emulsiones con alcoholes grasos

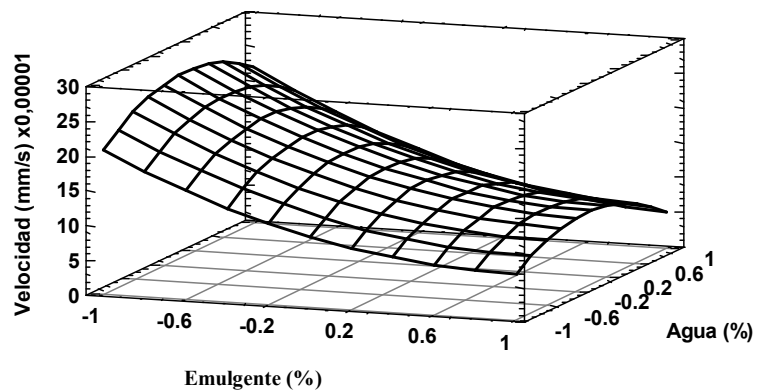


Figura 8: Superficie de respuesta estimada.

La ecuación de regresión viene dada por:

$$\text{Velocidad} = 14,805 \cdot 10^{-5} - (7,844 \cdot 10^{-5} * A) + (713,923 \cdot 10^{-5} * B) + (3,608 \cdot 10^{-5} * A^2) - (0,793 \cdot 10^{-5} * A * B) - (4,661 \cdot 10^{-5} * B^2)$$

Donde :

(Niveles de las variables)

A → Emulgente (-1→ 1,5 %); (0→ 2,00 %); (1→ 2,50 %)

B → Agua (-1→ 5,00 %); (8,00→ 2,00 %); (1→ 10,00 %)

El error estándar es $0,443882 \cdot 10^{-4}$ y R^2 es de 85,8%.

Además se observó que tanto el contenido de agua de las emulsiones como las interacciones correspondientes entre las dos variables presentan una significación muy pobre, como puede verse en la carta Pareto, por lo que en el nuevo diseño las nuevas emulsiones a preparar serían con 10 porciento de contenido de agua.

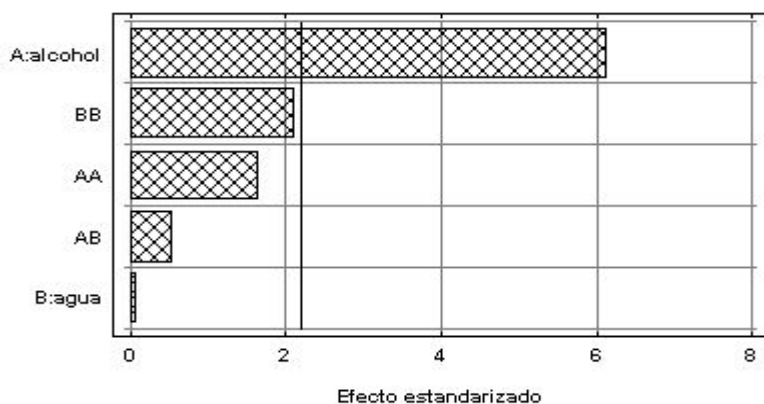


Figura 9: Carta Pareto estandarizada para la velocidad

Las emulsiones obtenidas al ser observadas al microscopio se pueden clasificar en las llamadas suspoemulsiones, pues el emulgente estudiado se mantiene en suspensión en la fase continua en forma de partículas finamente divididas y distribuidas homogéneamente [Pritchard, 1996]. A estas muestras se les determinaron las viscosidades:

Tabla 1. Viscosidades de las emulsiones estudiadas.

% de emulgente	Viscosidad (cP) a 40°C
1,5	7,27
1,5	6,02
1,5	7,32
2,0	10,08
2,0	10,08
2,0	10,14
2,5	9,93
2,5	12,15
2,5	12,88

Se observa que la viscosidad aumenta al aumentar el porcentaje de emulgente. Debido a que estas emulsiones tienen como objetivo utilizarse como combustible y las viscosidades resultan ligeramente altas para ser empleadas con este propósito, se tomó la decisión de realizar un nuevo diseño reduciendo la concentración de alcoholes grasos, y como esto traería un aumento de la velocidad de estratificación se le añadiría una determinada cantidad de coemulgente tomando como criterio literatura consultada [Bonachea , 1997].

Los coemulgentes a utilizarse fueron previamente escogidos de una muestra de seis y la concentración de agua fijada a un 10 porciento. Para la selección se tomó como criterio la solubilidad en el diesel, la estabilidad y compatibilidad con el alcohol graso, que constituye el emulgente en estudio, para ello se auxilió de la literatura consultada [Pritchard, 1996],

donde se explica la importancia de coemulgentes compatibles para mantener la estabilidad de las partículas en las suspoemulsiones.

En un diseño 3^2 , donde aceite quemado, crudo, y Synperonic A₅ son representados por -1; 0 y 1, los resultados nuevamente muestran que la velocidad de estratificación disminuye con el aumento de la concentración del emulgente, las velocidades de estratificación son las menores, pero en el caso del primero las emulsiones preparadas quedaron muy viscosas, por lo que se seleccionó el aceite quemado para realizar el próximo diseño.

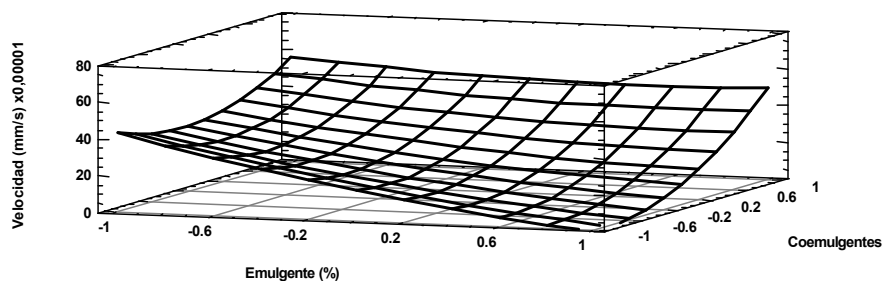


Figura 10: Superficie de respuesta estimada

En el nuevo diseño las concentraciones de tensioactivo y cotensioactivo estudiadas fueron de 1,00; 1,25 y 1,50 porcientos para ambos. Se obtiene en el análisis que la variable de mayor incidencia en la velocidad de estratificación continúa siendo la concentración del emulgente, la del coemulgente no es una variable significativa. Figuras 11 .

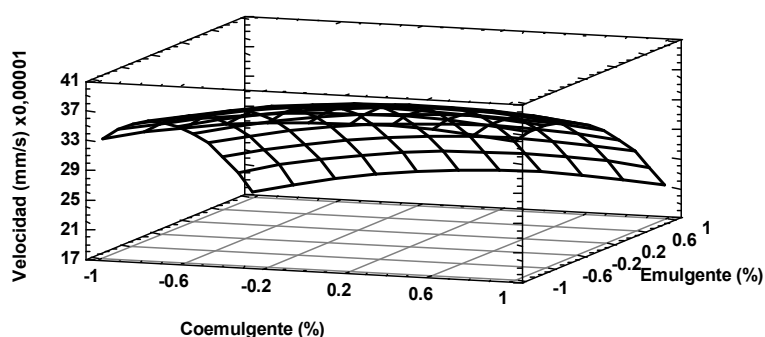


Figura 11: Superficie de respuesta estimada

La ecuación de regresión viene dada de la siguiente forma:

$$\text{Velocidad} = 34,6895 + (1,5802 * A) - (7,35085 * B) - (2,42683 * A^2) + (0,333571 * A * B) - (5,22365 * B^2)$$

Donde:

A → coemulgente (-1 → 1,00 %); (0 → 1,25 %); (1 → 1,50 %)

B → emulgente (-1 → 1,00 %); (0 → 1,25 %); (1 → 1,50 %)

$$R^2 = 77,82\%$$

En el gráfico 2 se observa que la emulsión que contiene 1 por ciento de tensioactivo más 1 por ciento de coemulgente presenta la menor velocidad de estratificación en el tiempo estudiado.

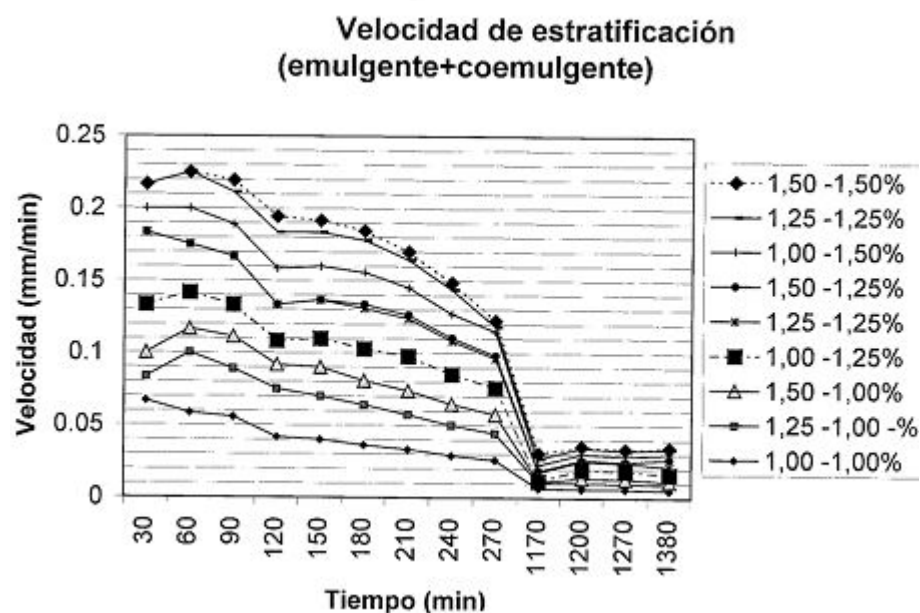


Gráfico 2. Velocidad de estratificación de las emulsiones con alcoholes grasos.

A estas emulsiones se les determinaron las viscosidades, las que se reportan en la tabla 2

Tabla 2: Viscosidades de las emulsione

No.	% de emulgente	% de coemulgente	Viscosidad (cP) a 40°C
1	1,00	1,00	6,73
2	1,25	1,00	6,44
3	1,50	1,00	9,21
4	1,00	1,25	6,49
5	1,25	1,25	7,78
6	1,50	1,25	7,78
7	1,00	1,50	6,17
8	1,25	1,50	7,03
9	1,50	1,50	7,83

La emulsión 1 presenta valores aceptables para este tipo de emulsiones agua-diesel estudiadas en la planta emulsificadora de Santa María (proyecto Sta María). La viscosidad de un combustible influye en su pulverización, con el aumento de la viscosidad del combustible la pulverización empeora, pero se aumenta la profundidad de las gotas en el aire comprimido. Altas viscosidades aumentan la resistencia al bombeo del combustible por el sistema de alimentación. Cuando la viscosidad alcanza cierta magnitud, la resistencia del sistema de alimentación crece tanto que el combustible deja de llegar a la bomba de combustible en la cantidad necesaria para garantizar el trabajo normal del motor. [Delgado, 2000].

Por lo anteriormente planteado las mejores emulsiones son las 1, 2, 4 y 7 debido a que son las que presentan los menores valores de viscosidad pero de ellas la 1 y la 2 son las que presentan mayor estabilidad en el tiempo estudiado.

OTROS USOS DE LOS ALCOHOLES GRASOS

Los productos útiles que se han obtenido directa o indirectamente de las plantas han demostrado la importancia que tienen para el hombre y brindan una gran posibilidad de uso en la terapéutica y la atención primaria de salud a nivel mundial. De acuerdo con los reportes [Lishtvan, 1987 y Belkevich, 1989] sobre las propiedades farmacológicas como cicatrizante y antiinflamatorio de la cera de turba, donde abundan un gran contenido de ácidos grasos y alcoholes de alto peso molecular; se ha evaluado la actividad antiinflamatoria de la cachaza, la cera de caña y sus extractos, ya que todos estos compuestos también se caracterizan por su contenido en ésteres, ácidos grasos y alcoholes de alto peso molecular.

En el trabajo sobre la actividad antiinflamatoria de extractos de derivados de la caña de azúcar [Tillán, 2002], fueron empleadas ratas Wistar con edema agudo de la pata inducido por inyección subplantar de carragenina para evaluar la actividad antiinflamatoria de extracto etanólico de la cera de caña seco, extracto etanólico de la cera de caña extraído en diferentes proporciones, extracto etanólico obtenido de la cachaza, cera cruda y aceite de cachaza. Tanto la cera cruda como los extractos etanólicos secos y los frescos mostraron disminución significativa del edema de la pata de la rata inducido por carragenina. Los resultados anteriores indicaron que las sustancias antiinflamatorias se encuentran en mayor proporción en la cera y es posible utilizarla para obtener éstas.

Una mezcla de alcoholes grasos saturados de elevado peso molecular (C_{24} - C_{34}) aislada y purificada de la cera de abejas y denominado D002 [Marrero, 2008] también ha mostrado efectos antiulcerosos, antiinflamatorios y antioxidantes.

Recientemente se han descubierto principios activos en los frutos de la planta Sabal, palmerita-palmito de Sierra-Serenoa y se utilizan en varios preparados farmacéuticos pues

contienen diversos fitosteroles, alcoholes grasos alifáticos de alto peso molecular, todos ellos de acción antiinflamatoria sobre la próstata, ya que su acción, de tipo hormonal, impide la proliferación de los andrógenos sobre el tejido prostático y útil en caso de hipertrofia o de adenoma de próstata, detiene el crecimiento de la glándula y reduce las molestias urinarias propias del síndrome prostático, además favorece la diuresis. [www.infojardin.net/fichas/plantas-medicinales/serenoa-repens.htm].

De esta misma planta, se plantea [Marrero, 2012] un nuevo extracto lipídico a partir de los frutos de la palma real cubana que ha mostrado ser efectivo en modelos experimentales de hiperplasia prostática y mostrado efectos antioxidantes y antiinflamatorios. El D004 presenta un contenido total de alcoholes entre 0,18 y 5,10 %. Esta fracción está compuesta principalmente por 1-octacosanol, 1-triacontanol y 1-hexacosanol.

El trabajo de Pérez y col.[en revisión] se refiere a la hiperplasia prostática benigna, enfermedad común en hombres a partir de los 50 años de edad, que consiste en el crecimiento benigno e incontrolado de la glándula prostática y produce diversos síntomas del tracto bajo urinario. Los resultados hasta el presente indican que el D-004 es seguro y bien tolerado.

La búsqueda de nuevas fuentes de obtención de estos compuestos con actividad biológica es tarea de muchos investigadores, ejemplo de esto es el fármaco cubano [Laguna, 1995] conocido en gran parte del mundo por las siglas PPG, que tiene como principio activo una mezcla de alcoholes alifáticos primarios superiores (denominada policosanol) de cadena lineal que poseen 24, 26, 27, 28, 29, 30, 32 y 34 átomos de carbono. Estos alcoholes, en una proporción determinada, le confieren a la mezcla propiedades biológicas específicas, entre ellas, la actividad hipercolesterolemica y de reducción del nivel de lipoproteínas de baja densidad (LDL). También se ha estudiado las potencialidades de estos compuestos, especialmente del triacontanol, como reguladores de crecimiento vegetal y se han obtenido buenos resultados en algunos cultivos como es el caso del arroz.

Siguiendo esta línea de trabajo se plantea que el extracto de hueso de dátíl contiene 7 sustancias con propiedades de anti envejecimiento. Estas sustancias activas son: fitosteroles, fitoesteroides, ácido ursólico, isoflavonas, policosanoles, provitamina A y vitamina E.[<http://www.infarma.es/web/infarma-2013>]

Los policosanoles o alcoholes grasos de cadena larga más abundantes en el hueso de dátíl son el hexacosanol (26 C) y el octacosanol (28 C). Ambos alcoholes presentan propiedades regeneradoras, suavizantes y mejoran la comunicación celular, por lo que refuerzan la capacidad regeneradora y de anti envejecimiento de este bioactivo.

El extracto de hueso de dátíl se ha ensayado en la zona del contorno de los ojos en un grupo de 10 voluntarias, de edades comprendidas entre 48 y 58 años. Las voluntarias aplicaron 2 veces al día, en un lado del rostro, una crema formulada al 2,5% del producto comercial, mientras que en el otro lado aplicaron una crema placebo. El estudio se prolongó durante 5 semanas, con controles periódicos semanales. Al inicio y al final del estudio se realizaron fotografías de la zona tratada para evaluar la eficacia del producto.

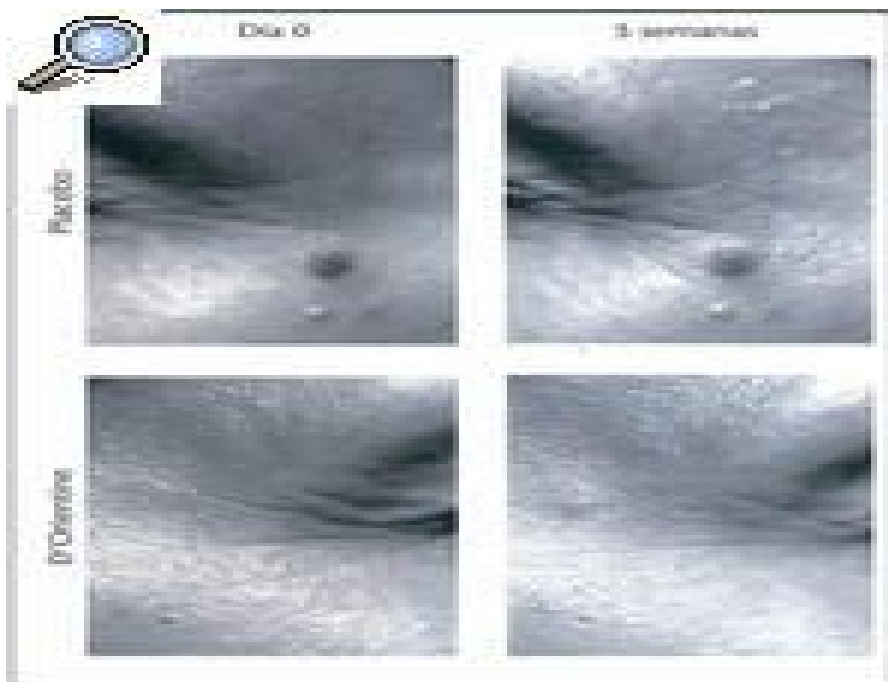


Figura 12. Foto de paciente en estudio

Aspecto inicial y final del contorno del ojo de una voluntaria del estudio. Se observa una mejoría apreciable de las arrugas en el lado en el que se aplicó la crema con extracto de hueso de dátil (fotos inferiores) con respecto a la crema placebo (fotos superiores).

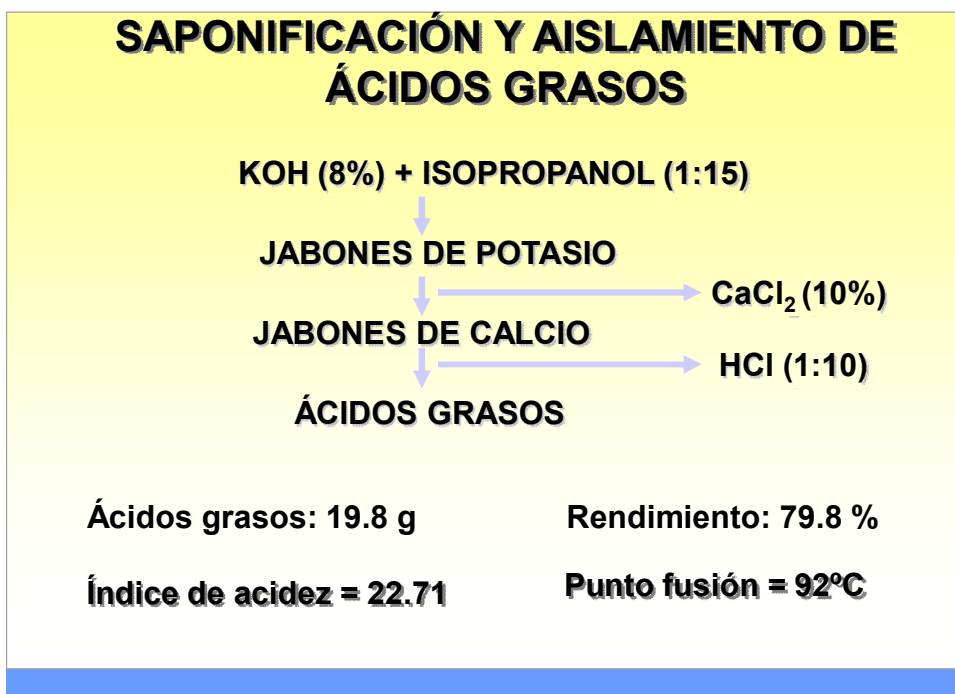
En el trabajo de diploma [Ravelo, 1995] Estudio preliminar para la obtención de componentes de la cera de la hoja de henequén, se utilizó la cromatografía de gases, para determinar la composición de una fracción de alcoholes de alta masa molecular obtenida de hojas de Henequén (*Agave fourcroydes*) y encontraron que el octacosanol y el 1-triacontanol son los componentes mayoritarios, acompañados de sus homólogos de 26 a 36 átomos de carbono, estos resultados fueron corroborados posteriormente [Méndez, 2003].

El material insaponificable de la cera incluye todas aquellas sustancias que permanecen insolubles en agua después de la saponificación. Esta materia insaponificable consiste fundamentalmente en alcoholes e hidrocarburos.

La mayoría de las ceras vegetales y animales producen entre un 35-55 por ciento de alcoholes en el insaponificable. Los alcoholes superiores de cadena normal parecen ser los que más abundan en la mayoría de las ceras vegetales.

ÁCIDOS GRASOS.

Otros de los componentes de la cera son los ácidos grasos, que se obtienen también de la saponificación de esta última pero estos se encuentran en los jabones de potasio que se obtiene al final de la reacción.



SOLUBILIDAD Y FORMULACIÓN DE EMULSIONES.

Se probó la solubilidad en diferentes solvente en dependencia del grado de polaridad de los mismos, atendiendo a que los ácidos grasos tienen en su estructura una cadena hidrocarbonada no polar y un grupo COOH con características polares. La influencia de este grupo frente al tamaño de la cadena, es despreciable por lo que la solubilidad en ellos fue muy baja. En el caso del benceno aunque es apolar, al ser aromático no permite una fácil disolución de los ácidos grasos.

Con relación a los coemulgentes, se disuelven parcialmente en el aceite de naranja, por la estructura similar, pero la solubilidad mayor la presentan en el crudo Varadero que posee un 28% de asfaltenos.

En el caso de los N^α-acilaminoácidos solo se disolvieron parcialmente en el crudo Varadero, comportamiento asociado a la complejidad estructural de la molécula. Estos ensayos se realizaron en caliente a una temperatura aproximada de 80°C.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de solubilidad se formularon las emulsiones de los ácidos grasos y de los N^α-acilaminoácidos. Para los primeros, las emulsiones resultaron homogéneas y estables, reportándose en la tabla los porcentajes que mejores resultados brindaron.

Tabla 3. Concentraciones en las emulsiones de ácidos grasos.

Emulsión	Ácidos grasos (%)	Coemulgente (%)	Diesel (%)	Agua (%)
1	0.9	0.5	88.6	10
2	0.9	1	88.1	10

Para estos niveles se determinó durante 24 horas la velocidad de estratificación, a partir de la variación de nivel del anillo en el tiempo, la que se reporta en la tabla.

Para las combinaciones correspondientes a 0.3% de ácidos grasos, se forma una emulsión que separa agua, comportamiento que pudiera estar asociado a una cantidad insuficiente de producto.

Tabla 4. Valores de altura y velocidad de estratificación en la emulsiones 1

Emulsión 1		
Tiempo (min.)	Altura (mm)	Velocidad de estratificación (mm/min.)
15	0.5	0.033
30	1.4	0.046
45	2.8	0.0622
75	4.3	0.0573
105	5.9	0.0562
135	7.5	0.0555
165	7.5	0.0454
195	7.5	0.0385
255	7.5	0.0294
315	7.5	0.02
375	7.5	0.02
1065	7.7	0.0072

Tablas 5. Valores de altura y velocidad de estratificación en la emulsiones 2

Emulsión 2		
Tiempo (min.)	Altura (mm)	Velocidad de estratificación (mm / min.)
15	0.3	0.02
30	1	0.033
45	1.8	0.04
75	2.8	0.037
105	3.8	0.0362
135	4.9	0.0363
165	6.0	0.0364
195	7.1	0.0364
255	8.4	0.0329
315	8.4	0.0267
375	8.4	0.0224
1065	9.4	0.0088

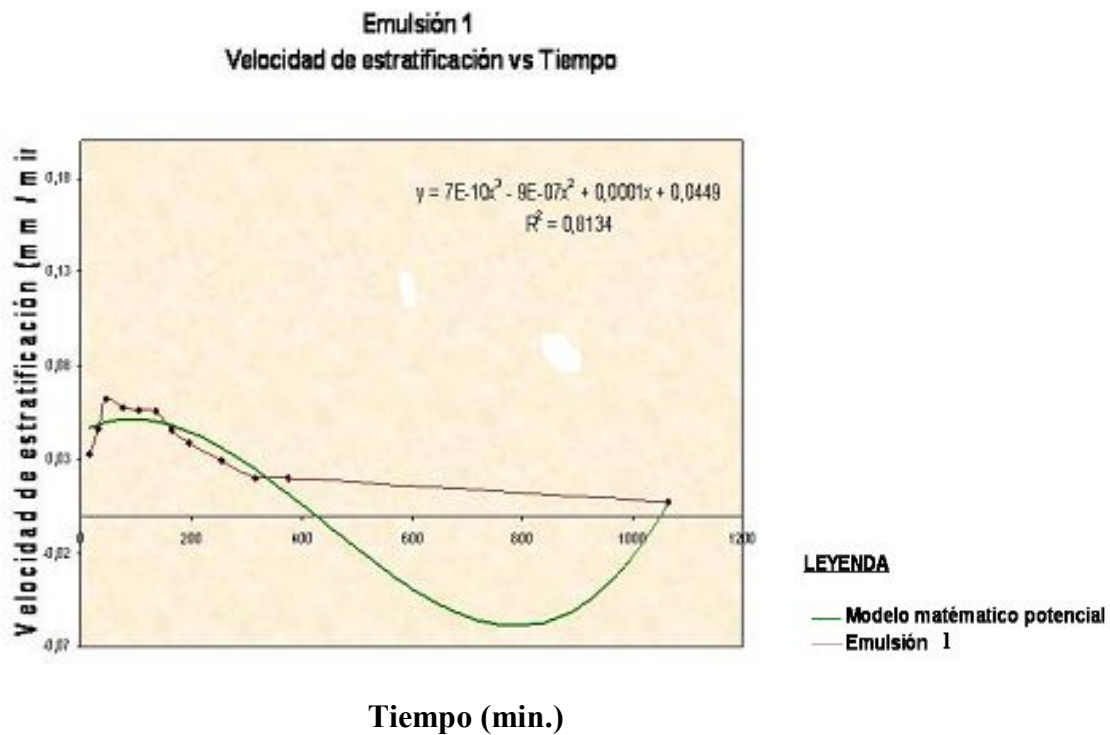
Según los valores de altura del anillo y considerando que la altura total de la emulsión es de 45 mm, la emulsión 1 muestra un 17.1% de separación de combustible, mientras que para la 2 es de 20.9%, valores que evidencian la formación de buenas emulsiones.

Se muestran los gráficos de velocidad de estratificación vs. Tiempo que reflejan una tendencia a la estabilidad de la emulsión a medida que transcurre el tiempo.[Barroso 2000].

Las curvas se ajustaron a un modelo matemático polinomial cúbico dando excelentes resultados.

Este comportamiento se manifiesta en ambas emulsiones.

En tres días posteriores en la observación de la altura del anillo no hubo cambios significativos, lo que demuestra una emulsión estable.



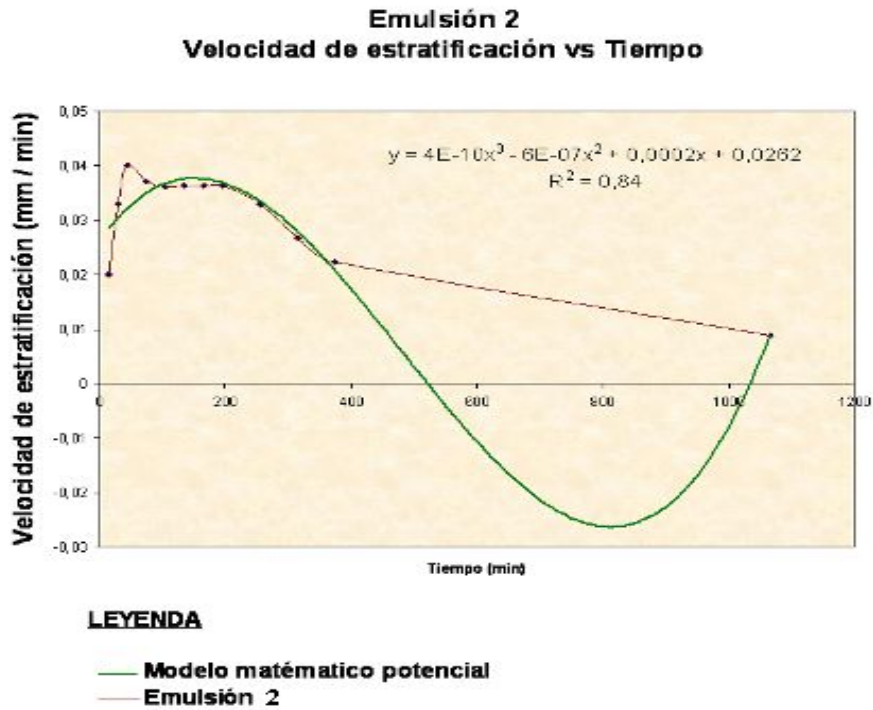


Gráfico 5. Velocidades de estratificación de la emulsión 2.

Modelo matemático ajustado.

Emulsión	Modelo	R ²
1	$y = 7 \cdot 10^{-7} x^3 - 9 \cdot 10^{-7} x^2 + 0,0001x + 0,0449$	0,8134
2	$y = 4 \cdot 10^{-7} x^3 - 6 \cdot 10^{-7} x^2 + 0,0002x + 0,0262$	0,84

VISCOSIDAD.

Se determinaron los valores de viscosidad a las emulsiones formadas a partir de los ácidos grasos y al combustible diesel.

En la tabla se reportan los valores promedios de tales viscosidades.

Tabla 6. Valores de viscosidad a 40°C.

Emulsiones	$\mu_{40^{\circ}\text{C}}$ (cP)
1	6.6
2	5.76
Diesel	2.35

Los valores de viscosidades obtenidos se encuentran dentro de los rangos permisibles (4-8cP), es por ello que las emulsiones formuladas podrían probarse en motores diesel.

Según los valores de altura del anillo y considerando que la altura total de la emulsión es de 45 mm, la emulsión 1 muestra un 17.1% de separación de combustible, mientras que para la 2 es de 20.9%, valores que evidencian la formación de buenas emulsiones.

Para el caso de las emulsiones a partir de los N^α-acilaminoácidos se observó la rotura de la emulsión (separación de agua), este comportamiento se atribuye a la presencia de sales de estos, compuestos que presentan una estructura cargada, lo que los hace ser empleados en emulsiones directas. [Barroso, 2000].

UTILIZACIÓN DE LOS COMPONENTES OBTENIDOS DE LA CERA DE HENEQUÉN

ALQUIL ÉSTERES AMINOÁCIDO

Los Alquil ésteres Aminoácido son productos que se obtienen por reacción de sustitución de un aminoácido con los alcoholes grasos de la cera.

A partir de los alcoholes grasos de la cera de henequén, se sintetizaron los alquil ésteres de aminoácidos, por reacción con varios aminoácidos. [Castillo, 2001].

O α -ALQUIL ÉSTER AMINOÁCIDOS

AMINOÁCIDOS

Los aminoácidos son estructuras básicas de las proteínas y están unidos entre sí a través de enlaces peptídicos. Los más corrientes en las proteínas son 20 y su estructura se muestra en la Figura 1.

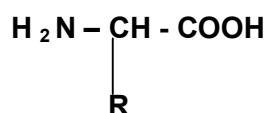


Figura 13: Estructura general de los aminoácidos.

Basándose en la naturaleza iónica de la cadena lateral R, los aminoácidos pueden clasificarse en neutros (débilmente hidrófobos, hidrófobos y aromáticos), ácidos y básicos.

Los aminoácidos son materias primas de gran interés para la preparación de tensoactivos del tipo lipoaminoácido o lipopéptido. Un lipoaminoácido puede definirse como una molécula anfífila que contiene un residuo de aminoácido en la parte hidrófila y como mínimo una cadena hidrocarbonada en la parte hidrófoba. Dada la naturaleza dual de una molécula de aminoácido en principio se pueden obtener muchos tipos de derivados por reacción de un aminoácido con ácidos grasos, ésteres grasos, aminas grasas y alcoholes grasos⁵.

La cadena hidrocarbonada puede introducirse al aminoácido a través de enlaces acilo, éster, alquilo, o amida. En función de la naturaleza del residuo lateral del aminoácido y del tipo de modificación los N-acilaminoácidos pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos.

Los tensoactivos obtenidos a partir de aminoácidos presentan un residuo del mismo en la molécula hidrofílica, donde un radical amino o un radical carboxílico es sustituido por un radical hidrofóbico y la alcalinidad o la acidez es baja, en este caso se encuentran dos variedades, los aminoácidos N-acilados, los que son fundamentalmente surfactantes aniónicos y los hidrolizados de proteínas que son de gran importancia. [Takehara, 1989].

Otra línea de trabajo se ocupa de la obtención de tensoactivos derivados de aminoácidos, alternativos de los convencionales y que cumplen con requisitos fundamentales entre otros: multifuncionabilidad, baja toxicidad y procedencia de materiales naturales. Nueva variante de aprovechamiento la constituye la utilización de los residuales de la fabricación de aceite comestible. Además, son biodegradables. La biodegradación es un proceso que realizan las bacterias que están presentes en la naturaleza. Las bacterias son microorganismos que pueden metabolizar un compuesto químico y convertirlo en un compuesto menos complejo por medio de reacciones enzimáticas. En presencia de oxígeno los productos finales obtenidos son el dióxido de carbono, agua y óxidos de otros elementos, cuyos efectos desaparecen del medio ambiente.

Se presenta a continuación, el diagrama de obtención de los O α -alquilésteres aminoácidos



Figura 14. Síntesis de O α -alquilésteres

Las sustancias nitrogenadas son muy numerosas y variadas. Anteriormente se las clasificaba según su comportamiento frente a diferentes agentes precipitantes: caseína, globulina, albúmina, proteosa-peptona y sustancias nitrogenadas no proteicas. Estas sustancias aparecen resumidas en tres métodos de fraccionamiento en el laboratorio, así como un procedimiento práctico que puede utilizarse también para dicho fraccionamiento. Estos procedimientos no llevan a la obtención de cuerpos puros, sino a fracciones complejas.

Un ácido carboxílico puede ser transformado en compuestos que se conocen como derivados de estos ácidos, esto se realiza mediante un mecanismo general de sustitución nucleofílica trigonal o por variantes del mismo. El ataque nucleofílico va dirigido hacia el carbono carbonílico que es un carbono deficiente de electrones. Se produce la transferencia electrónica del doble enlace hacia el átomo de oxígeno formándose el intermediario tetraédrico. Este pierde el grupo hidroxilo retornándose finalmente a un compuesto de estructura sp^2 .

El proceso es algunas veces catalizado por un ácido fuerte que protona al oxígeno carboxílico o también se forma previo al ataque nucleofílico alguna entidad más reactiva por coordinación con el oxígeno hidroxílico.

La sustitución nucleofílica constituye una reacción importante de los derivados de los ácidos carboxílicos. Esta reacción se verifica en dos etapas, en la primera tiene lugar el ataque de un nucleófilo sobre el carbono carbonílico, se presenta un estado de transición en el que se está formando el nuevo enlace con el nucleófilo, aumenta la carga negativa en el oxígeno carbonílico y el conjunto va adquiriendo estructura tetraédrica, hasta alcanzarla plenamente en un intermediario tetraédrico. En la segunda etapa, tiene lugar la expulsión del grupo originalmente unido al carbono carbonílico y se llega al nuevo producto que posee nuevamente estructura trigonal. La velocidad total de la reacción depende de las dos etapas descritas, aunque la primera es la más importante.

La hidrólisis de cualquiera de los derivados de ácidos vuelve a producir el ácido carboxílico, así, al hidrolizar cloruros de ácidos, anhídridos, ésteres y amidas podemos llegar a obtener el ácido carboxílico.

La hidrólisis es una reacción de sustitución nucleofílica típica de los derivados de ácido y puede realizarse en medio neutro, ácido o alcalino.

Aminoácidos empleados en la síntesis de O α -alquil ester aminoácido y la relación aminoácido/alcohol graso.

Tabla 7. Aminoácidos y relación aminoácido/alcohol graso para la síntesis de O α -alquil ester aminoácido

Aminoácidos	Relación aminoácido./ácido graso
L-Asparagina	1:1.5
L-Arginina	1:1.5
Hidrolizado de caseína	1:1.5-
	1:3.0
Ácido glutámico	1:3.0

Del producto de la reacción de los alcoholes grasos de la cera de henequén obtenido con el hidrolizado de caseína se obtiene un espectro infrarrojo donde se obtienen las señales de los grupos característicos de este tipo de compuestos.

Para un estudio preliminar cualitativo con el Alquil ester del hidrolizado de caseína en emulsiones directas, se han utilizado varios solventes como fases oleosas (aceite de oliva, glicerina, n-decanol, citronela, aceite de coco). Para ello fue necesario probar la solubilidad de este producto en los mismos, obteniéndose los resultados que se explican a continuación:

- El aceite de coco, n-decanol, la citronela, y la glicerina se disuelven al calentarse sin llegar a temperaturas cercanas a la ebullición y cuando se va enfriando se solidifica el producto por lo que para realizar la emulsión debe calentarse previamente.

- El aceite de naranja se disuelve en caliente y cuando se enfría a concentraciones altas la solución se pone turbia.

Las emulsiones realizadas abarcaron concentración desde 0,01 hasta un 1% para todos los solventes y los resultados obtenidos se describen a continuación:

- De forma general, con todos los solventes a concentraciones altas no se lograron las emulsiones, separándose inmediatamente las fases.
- Con la glicerina, a todas las concentraciones probadas, no se lograron las emulsiones.
- Con el n-decanol y la citronela a concentraciones bajas entre 0,01 y 0,1% se lograron emulsiones mientras estuvo caliente, al enfriarse se separaron las fases.
- Con el aceite de coco, a concentraciones bajas desde 0,01 hasta 0,1%; se obtienen emulsiones lechosas blancas estables alrededor de 3 días, luego se separaron en dos tipos de emulsiones, una más densa, de mayor concentración de fase oleosa, que la otra.
- Con el aceite de naranja se obtuvieron resultados similares al de coco, siendo las emulsiones estables durante 7 días aproximadamente aun a concentraciones más bajas (alrededor de 0,001%).

Para comprobar estos resultados, en las emulsiones de aceite de naranja, se realizó la determinación de la tensión interfacial en el rango de concentraciones utilizadas, las cuales se midieron en un equipo KRUUSS-K8 a la temperatura ambiente, los resultados obtenidos se muestran en el siguiente gráfico.

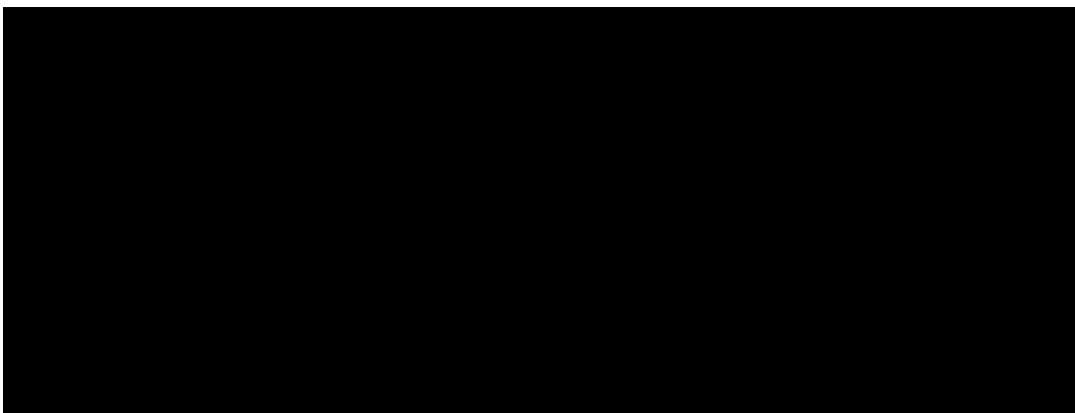


Figura 15. Tensión interfacial contra concentración

Como se observa las menores tensiones interfaciales corresponden a las concentraciones alrededor de 0,1 % lo que está de acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a la estabilidad de las emulsiones preparadas.

Se prepararon también emulsiones inversas al 10% en agua utilizando aceite de naranja, citronela y n-decanol como fase dispersante, los resultados mostraron que se formaban emulsiones con características lechosas pero de poca estabilidad en el tiempo.

N-ACIL AMINOÁCIDOS

Las sales del ácido N-acilglutámico son generalmente conocidas como agentes tensioactivos que tienen un radical acilo de largas cadenas de átomos de carbono como un grupo lipofílico y la sal de un ácido carboxílico como grupo hidrofílico. Es conocido que las sales de los N-acilaminoácidos generalmente tienen buena solubilidad y detergencia y que son compuestos suaves, no irritantes para la piel y algunos de ellos son antimicrobianos. Los N-acilsarcosinatos son surfactantes muy conocidos y han sido utilizados como dentrífugos por su acción contra las caries. Los derivados obtenidos por acilación de hidrolizados de proteínas son también conocidos como agentes suaves y no irritantes para la piel, es por ello que podrían ser sintetizados a partir de la obtención de cera de los desechos de la industria henequenera.

CARACTERÍSTICAS DE LOS N α -ACILAMINOÁCIDOS.

CLASIFICACIÓN DE LOS N α -ACILAMINOÁCIDOS.

La estructura de los N α -acilaminoácidos se caracteriza por una parte hidrófoba formada por:

- Una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, generalmente lineal de 10 a 18 átomos de carbono.
- Una parte hidrófila formada por el grupo carbonilo de un aminoácido y su cadena lateral la cual puede ser a su vez hidrófoba o hidrófila.
- Un grupo amida entre la parte hidrófila y la parte hidrófoba denominado por Brockerhoff "el cinturón de hidrógeno" ya que presenta una elevada afinidad para formar puentes de hidrógeno dando lugar a compuestos más solubles y de un comportamiento diferente al que presentan las sales de los ácidos grasos.

Un átomo de carbono asimétrico a causa de la estructura propia del aminoácido que da lugar a tensoactivos quirales, los cuales en algunos casos manifiestan una capacidad de interacción molecular estereo selectiva observándose diferencias en la concentración micelar crítica, solubilidad, etc., según se trate del enantiómero puro o del racémico. [Takehara, 1989].

-



Figura 16- Síntesis de N^α-acilaminoácidos

PRINCIPALES MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los principales métodos de síntesis utilizados para preparar N-acil aminoácidos son los que a continuación se muestran [Takehara, 1989].

1. Reacción de un cloruro de ácido con aminoácidos o hidrolizados de proteína en medio fuertemente alcalino.
2. Reacción de un cloruro de ácido graso con ésteres o nitrilos de aminoácido y posterior hidrólisis,
3. N-acilación de aminoácidos con anhídridos de ácido graso o sus carbonatos.
4. N-acilación de aminoácidos con ácidos grasos utilizando dicitclohexilcarbodiimida.
5. N-acilación de lactamas con los cloruros de ácido graso.
6. N-acilación de hidrolizados de proteína por reacción de anhídridos alcanesuccinicos e hidrolizados de proteína.

7. N-acil glicina por amidometilación de monóxido de carbono.

Todas estas reacciones se basan en el ataque nucleófilo de un grupo amino básico a un carbonilo activado previamente, in situ.

Se pueden obtener tensoactivos aniónicos del tipo N-acilaminoácidos por condensación de un ácido graso con el grupo amino de un aminoácido neutro o ácido.

El método del cloruro de ácido es el más común de todos, está caracterizado por llevarse a cabo en un medio fuertemente alcalino, necesario para formar un grupo amino básico libre, esencial para el ataque nucleófilo al grupo carbonilo. Infante M, plantea la aplicación de este método para la N-acilación de alquilésteres de aminoácidos aunque para ello es necesario utilizar disolventes no acuosos y bases orgánicas del tipo amina terciaria [Takehara, 1989].

Muchos investigadores han estudiado las reacciones para obtener los N-acilaminoácidos, por ejemplo Kester reporta la síntesis de derivados de N-acil ácido glutámico por una adición lenta de cloruros de ácidos grasos en una solución acuosa de ácido glutámico en presencia de hidróxido de potasio, sin embargo, Jungermann llegó a la conclusión que los aminoácidos ácidos no se acilaban por este método [Jungermann, y col., 1956].

Diferentes autores llevan a cabo la acilación del ácido glutámico por el método de Kester, el resultado muestra sólo un 35% de rendimiento por la formación de un anhídrido de ácido como subproducto, obtenido por la condensación del radical carboxílico del ácido glutámico con cloruros de ácidos grasos. Jungermann propone reflujar una suspensión del aminoácido y el cloruro de ácido graso en acetato de etilo anhidro, formándose el anhídrido del N-acil glutámico en una etapa separada, y después saponificando el anhídrido para obtener el compuesto deseado con un rendimiento del 30% [Jungermann, y col., 1956].

Recientemente Yoshida y otros acilaron el ácido glutámico, aspártico y homocisteíco con cloruros de lauroilo, oleoilo y palmitoilo usando aminas terciarias en combinación con un

hidróxido de un metal alcalino, y bajo control de pH, con lo que obtuvo el N-lauroil ácido glutámico con un 91.5% de rendimiento manteniendo la reacción bajo pH igual a 12.[Castillo, 2001].

Tanto el ácido aspártico como el glutámico tienen pH relativamente bajos y puntos isoeléctricos de 2.8 y 3.2 respectivamente. A pH elevados el grupo amino es fácilmente acilable para que la hidrólisis se realice instantáneamente, este es el contraste con respecto a los ácidos mono y diamino los que presentan puntos isoeléctricos cercanos a 9.6. A estos valores, el grupo amino está en condiciones de acilarse y la hidrólisis del cloruro del ácido tiene una baja velocidad de acilación.

La obtención del N-acil L-ácido glutámico se realiza directamente a partir del ácido glutámico y un cloruro de ácido graso bajo pH alcalino en una mezcla de agua-acetona, este N-acil contiene dos grupos carboxílicos los cuales pueden neutralizarse por completo o parcialmente mediante un álcali para producir un surfactante aniónico.

Takehara et.al. plantea la síntesis del N-palmitoil DL-ácido glutámico mediante la adición del ácido glutámico en una mezcla agua-acetona, empleando hidróxido de sodio como medio alcalino, trabajando con relaciones molares constantes y adicionando luego el cloruro de palmitoil en solución acuosa alcalina, acidulando para obtener el compuesto deseado y por último, se realiza un lavado con éter de petróleo [Takehara M., y col., 1972].

Algunos autores investigan los métodos más eficientes para la preparación de largas cadenas de N-acil ácido glutámico, los cuales plantean que se obtiene la L-aminoglutarodinitrilo por reacción del B-cianopropionaldehído con cianuro de amonio siendo acilado con un cloruro de ácido graso por el método de Schotten-Baumann y se obtiene el N-acil glutarodinitrilo el cual se hace reaccionar con hidróxido de sodio acuoso en condiciones suaves para la hidrólisis del radical acilo [Takehara M., 1972].

En el caso de la reacción de cloruros de ácido con aminoácidos, se plantea el uso de la sal de sodio de la sarcosina, la que es llevada a cabo en una sola etapa, típica de una sustitución

nucleofílica bimolecular, con un control riguroso de pH, a concentraciones de los compuestos de partida lo suficientemente alta como para obtener el producto deseado, mediante una hidrólisis alcalina del cloruro de ácido.

Los tensoactivos obtenidos a partir de aminoácidos han sido objeto de estudio por sus posibilidades de aplicaciones en diferentes campos, Jiding y colaboradores [Jiding Xia, y col., 1996.] han utilizado dos vías para su uso:

- a) Haciendo reaccionar hidrolizados de proteínas con cloruros de ácidos seguido de purificación y neutralización con hidróxido de sodio alcohólico y
- b) Haciendo reaccionar hidrolizados de proteínas con alcoholes grasos en solventes orgánicos seguido de purificación.

Una clasificación más bien simple es la de las tres clases principales de agentes emulsionantes:

1. Productos tensioactivos
2. Materiales que se presentan en la naturaleza
3. Sólidos finamente divididos

Estas divisiones son arbitrarias pues muchos de los materiales que se presentan en la naturaleza son, por definición, tensioactivos. No obstante, la división tiene mérito si se reconoce que el primer grupo comprende esencialmente los llamados materiales detergentes, mientras que el segundo grupo contiene materiales tales como alginatos derivados de la celulosa, gomas, lípidos y esteroides, etc.

ACCIÓN DE LOS PRODUCTOS TENSIOACTIVOS

Dada la naturaleza dual de una molécula de aminoácido en principio se pueden obtener muchos tipos de derivados por reacción de un aminoácido con ácidos grasos, ésteres grasos, aminas grasas y alcoholes grasos. La cadena hidrocarbonada puede introducirse al aminoácido a través de enlaces acilo, éster, alquilo, o amida. En función de la naturaleza

del residuo lateral del aminoácido y del tipo de modificación los N-acilaminoácidos pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos.[Rivero, 2000]

La concentración de tensoactivos en la que se alcanza la mínima tensión superficial es denominada concentración micelar crítica (CMC); es también la concentración de tensoactivos por debajo de la cual las micelas se forman espontáneamente. La CMC es un parámetro característico para cada tensoactivo.

Para valores inferiores a esta concentración, todo el tensoactivo presente en solución se encuentra en forma de monómeros ubicados en la interfase agua-aire, mientras que a valores más altos, algunas moléculas de tensoactivo se encuentran en forma micelar. Además de la CMC, tres propiedades más caracterizan a los tensoactivos: el número de agregación (na), el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y el punto de nube (PN).

Por otra parte, el HBL es un valor que representa la capacidad de un tensoactivo para formar emulsiones estables en sistemas agua-aceite o aceite-agua, al compararse con valores estándar establecidos de HBL para los tensoactivos ácido oleico (HBL = 1) y oleato de sodio (HBL = 20). De esta manera, valores de HBL cercanos a 1 indican que el tensoactivo forma emulsiones estables en sistemas agua-aceite, mientras que valores de HBL cercanos a 20 señalan su capacidad para formar emulsiones estables en sistemas aceite-agua.. Por ejemplo, el oleil-soforolípido, que posee un valor de HBL entre 7 y 8, ha mostrado ser un excelente humectante de piel .

El influjo ejercido por las sustancias tensioactivas puede ser muy diferente, de acuerdo con su naturaleza química, estructura de las fases coloidales y el mecanismo físico - químico de acción, sobre la interfase. Estas sustancias varían, en dependencia de estos factores, en distinta medida, la tensión interfacial o superficial, y en determinadas condiciones pueden permanecer inactivas.

En disolventes tales como el agua, las moléculas de tensioactivo se distribuyen de tal manera que su concentración en la interfase es mayor que en la región interior de la solución, quedando orientadas de tal manera que sus grupos polares están orientados hacia la fase polar y los no polares alejados de ella. El concepto de orientación de las moléculas polares anfifílicas, introducida aquí es de gran importancia, a nuestro entender para las

propiedades superficiales de las soluciones de agentes tensioactivos y para el conocimiento de la función de tales materiales en la estabilización de emulsiones.

La acción del agente tensioactivo al situarse en la superficie de un líquido matriz es de repulsión, contrarrestando así las fuerzas de concentración que tienen su asiento en las capas fundamentales, siendo tan potente que es capaz de llevar al líquido hasta los rincones y superficies más recónditos, que de otra manera no se humedecerían por el fluido.

La hidrosolubilidad de los agentes tensioactivo se debe a su parte hidrófila, mientras que la hidrófoba provoca una absorción en las superficies límites, reduciéndose de esta manera la tensión interfacial. El efecto de los agentes tensioactivo sobre la tensión interfacial está influenciado por la presencia de sales solubles, como cloruro o sulfato sódico, etc. Estos influyen sobre la tensión hidrofílica del agente tensioactivo y disminuye su solubilidad. Así, los agentes tensioactivos muy solubles pueden hacerse hipotensores por este fenómeno, y viceversa.

La existencia de una película interfacial requiere la presencia de 2 tensiones interfaciales (una a cada lado de la interface) la película se curvaría en la dirección de la tensión interfacial más alta, así la fase dispersa debe estar en el lado de la película con la tensión interfacial más alta.

En ausencia del producto tensoactivo una emulsión coalesce rápidamente, mientras que en presencia del mismo puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aun cuando se tocan.

La concentración del agente emulsionante es variable, pero en la práctica existen dos límites. Debajo de una concentración mínima del orden de algunos miles de ppm, no hay bastante emulsionante para estabilizar la emulsión. Más allá de algunos porcientos (5% por ejemplo), no se gana nada aumentando la concentración de emulsionante. En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de emulsionante en el rango de 0,2-3%. Por razones de eficiencia y de costo se usan en general un emulsionante compuesto de una mezcla de varios emulsionantes.[Rivero, 2000].

Existen en general dos vías por las que se pueden conseguir la emulsificación:

1. Fuerza bruta: Es la más práctica en la mayor parte de las emulsiones considerándose una mezcla vigorosa.
2. Persuasión: Se piensa que las mejores emulsiones se puedan hacer por este método.

De la primera vía se han encontrado 4 métodos de adición del agente emulsionante:

- Método de agente en agua: Se disuelve el ATA directo en el agua y se añade después el aceite con considerable agitación. Este proceso produce directamente emulsiones O/W las cuales presentan una amplia gama de tamaños de partículas tendiendo a ser inestables, pudiéndose corregir esto pasándola a través de un homogenizador o molino coloidal después de la mezcla inicial.
- Método de agente en aceite: Se disuelve el ATA en la fase aceite pudiéndose formar dos tipos de emulsiones:

Al añadir mezcla al agua se obtiene O/W

Al añadir agua a la mezcla se obtiene W/O

Da como resultado emulsiones uniformes con diámetro promedio de gota de aproximadamente de 0.5 micrómetros siendo probablemente el tipo más estable de emulsiones.

- Método de jabón naciente: Se disuelve en el aceite la parte del ácido graso del agente emulsionante y la parte alcalina en el agua, la formación del jabón en la interfase produce emulsiones por jabones y se puede usarse en la preparación de los dos tipos de emulsiones(O/W, W/O).
- Método de adición alternada: Se añade el agua y el aceite alternativamente en pequeñas porciones al ATA. Se aplica fundamentalmente en emulsiones de alimentos.

Las mezclas de las emulsiones se pueden llevar a cabo por tres técnicas:

* Simple agitación (mezcladores de hélice o turbina)

* Homogeneización

* Molienda coloidal

Las técnicas de mezclado son tan importantes como la forma de adición ya que definen la distribución final de tamaño de partículas. Por ejemplo, al estudiar el método del agente en agua empleando dos mezclados diferentes (mezcla simple con mezclado de alta velocidad y homogeneización) en emulsiones de aceite de oliva se obtienen como conclusión que por el primer método de adición y con mezclado simple se producen emulsiones casi tan uniformes como las que se producen por el segundo método de adición.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gota en función del tiempo. Tal medición implica bien sea que se tome una muestra, bien sea que se diluya el sistema completo con un gran exceso de fase externa. Por lo tanto la estabilidad de una emulsión se relaciona con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa en tres fases: una zona central que contiene una emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas, la interna coalescida y la externa clarificada.

Por lo que, más importante que la inestabilidad termodinámica que puede tener el sistema, es la velocidad a la que se produce la separación de la fases (estabilidad cinética) y los mecanismos por los que ocurre (difusión, sedimentación, floculación y coalescencia).

Los N^o-acilaminoácidos obtenidos a partir de la cera de henequén fueron utilizados para la preparación de emulsiones agua-aceite para ello fueron pesados además del coemulgente y el combustible, se mezclaron y calentaron para luego colocar la muestra en el equipo ultrasónico durante 2 minutos. En la tabla se muestran los rangos de concentraciones experimentados.[Barroso, 2000].

Tabla 8: Porcientos de producto y coemulgente empleados en las Emulsiones.

N^α-acilaminoácidos (%)	Coemulgente (%)
0.3	0.5
0.9	1

Las emulsiones se prepararon al 10% de agua. Los porcentajes de coemulgente y de agua se definieron a partir de experiencias anteriores, teniendo en cuenta la formulación de emulsiones con porcentajes de coemulgentes menores de 2% y la disponibilidad de producto.

Partiendo del cloruro de palmitoilo y de tres tipos de aminoácidos (alanina, asparagina, ácido glutámico) se sintetizaron los N^α-acilaminoácidos (síntesis modélica); con el objetivo de obtener información acerca de los productos finales de la reacción, realizando para esto una espectroscopía infrarroja.

Los N^α-acilaminoácidos obtenidos a partir de la cera de henequén dieron señales similares al comparar los espectros modélicos con los reales.

Tabla 9: Bandas comunes en los espectros IR para los compuestos reales.

Bandas características (cm⁻¹)		
N^α-acil alanina	N^α-acil asparagina	N^α-acil ácido glutámico
1172	723	719
1467	1467	1637
1735	1709	1710

2849	2849	2848
2918	2919	2916
3412	3413	3408
3474	3474	3476
3539	3545	3543

SOLUBILIDAD Y FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES

En el caso de los N^α-acilaminoácidos solo se disolvieron parcialmente en el crudo Varadero, comportamiento asociado a la complejidad estructural de la molécula. Estos ensayos se realizaron en caliente a una temperatura aproximada de 80°C.

Con relación a los coemulgentes, se disuelven parcialmente en el aceite de naranja, por la estructura similar, pero la solubilidad mayor la presentan en el crudo Varadero que posee un 28% de asfaltenos.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de solubilidad se formularon las emulsiones de los N^α-acilaminoácidos.

Para el caso de las emulsiones a partir de los N^α-acilaminoácidos se observó la rotura de la emulsión (separación de agua), este comportamiento se atribuye a la presencia de sales de estos, compuestos que presentan una estructura cargada, lo que los hace ser empleados en emulsiones directas.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Barroso Hernández, Annia. “Obtención de compuestos con propiedades tensoactivas a partir de la cera de henequén”, Trabajo de Diploma. I.S.P.J.A.E., 2000.
- 2.- Belkevich P. Ceras de la turba y el carbón mineral. Instituto de la turba de Minsk. La Habana: Ed. Ciencia y Técnica; 1989.

- 3.- Bonachea Azze, Elizabeth; Fernández Cobas, Caridad. “Estudio preliminar de componentes de la pulpa de henequén como tensioactivos”, Trabajo de diploma. I.S.P.J.A.E. , 1997
4. - Castillo H., Yira; Sarret A., Orquídea, Aprovechamiento de un producto de desecho para la obtención de emulgentes. Trabajo de Diploma, CUJAE, 2001.
- 5.- Colectivo de autores, “Desarrollo de tensoactivos y emulgentes energéticos”, Proyecto CITMA, 00609049. ISPJAE. 2001
- 6.- Davis M., Kenia;; Moreno R., Llamelis, Caracterización de la cera de la cutícula de la hoja de henequén extraída con etanol. Obtención de sus alcoholes. Trabajo de diploma, CUJAE, 1996.
- 7.- Delgado Acosta, Royber Isaias. “Obtención de alcoholes grasos a partir de cera de henequén y su evaluación como emulgente”, Trabajo de Diploma. I.S.P.J.A.E., 2000.
- 8.- Ferrer C. y col. Monografía: Henequén: Un producto útil aprovechable. ISBN 978-959-261-328-7 , Julio 2010.
- 9.- Ferrer C., Rodríguez A. M., “Procedimiento para la obtención de cera a partir de desechos de la industria henequenera”, Patente cubana, 22801.1998.
- 10.- Ferrer C. y col. Monografía: Cera de Henequén. Aplicaciones como emulgente. ISBN 978-959-261-374-4. Mayo 2011.
- 11.- Galán M. Estabilización por macromoléculas y partículas sólidas. Curso: Formulaciones y aplicaciones de sistemas con tensoactivos. Módulo I-B. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona , Año 1991.
- 12.- Gutiérrez J.M. Comportamiento físico de los tensoactivos. Curso: Formulaciones y aplicaciones de sistemas con tensoactivos. Módulo I-A. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona , Año 1991.
- 13.- Gutiérrez J.M. Estabilidad de los sistemas dispersos. Curso: Formulaciones y aplicaciones de sistemas con tensoactivos. Módulo I-B. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona , Año 1991..
- 14.- Infante, María Rosa. “Tensioactivos especiales”, C.S.I.C. Barcelona, 1998.

15.- [<http://www.infarma.es/web/infarma-2013>]

16.- www.infojardin.net/fichas/plantas-medicinales/serenoa-repens.htm - En caché - Similares.

17.- Jiding Xia, Junhong Qian, Ifendu A. Nnanna. Synthesis and surface properties of amino acid surfactants from industrial waste proteins. J. Agric. Food Chem. 44, 975-979, 1996.

18.- Jungermann, et. al. The preparation of long chain N-acylaminoacid . Journal of the American Chemical Society, Vol. 78, Año1956.

19.- Lishtvan I, Belkevich P, Dolidovich E, Sherenment L. Propiedades medicinales de la turba. Internal Peat J 1987;2165-78.

20.- Laguna A. 1995 “Procedimiento de obtención de mezclas de alcoholes superiores a partir de la cera de caña de azúcar” Certificado de autor de invención Cu 22226 A1. Oficina Cubana de la Propiedad Industrial.

21.- Marrero D, Validación de una nueva metodología analítica por cg capilar para la determinación de d002 en tabletas con dosis de 50 mg , Revista Ciencias Químicas, Vol. XX, N° 3, 2008

22.- Marrero D. Determinación de alcoholes grasos en el ingrediente activo D004 por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Rev Cubana Plant Med vol.17 no.1 Ciudad de la Habana ene.-mar. 2012.

23.- Méndez y col.“Isolation and characterization of a mixture of higher primary aliphatic alcohols of high molecular weight from henequen (Agave fourcroydes L.) wax”. Ciencias Quimicas, 34, 35-38.2003.

24.- Pérez Y. y col., Tratamiento farmacológico en la hiperplasia prostática benigna. En revisión.

25.- Pritchard, D., Fay, Chester.”Pesticide Formulation and Adjuvent Technology”, 1996.

26.- Ravelo K., Estudio preliminar para la obtención de componentes de la cera de la hoja de henequén, Tesis de Diploma, CUJAE, 1995.

- 27.- Rivero L. "Aprovechamiento de un residual integral de la industria henequenera cubana para la obtención de emulgentes", Trabajo de diploma. ISPJAE. 2000.
- 28.- Takehara M., Colloids and Surfaces, Vol 38. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. Año 1989.
- 29.- Takehara M., et. al. Surface Active N-acylglutamate: Preparation of Long Chain N-Acylglutamic Acid. Journal of the American oil Chemist's Society, Vol. 49, 1972.
- 30.- Tillán J. y col., Actividad antiinflamatoria de extractos de derivados de la caña dazúcar, Rev Cub Plantas medicinales Vol 7 02 2002
- 31.- Warth, H. Albain, "The chemistry and technology of waxes", 2^{da} ed. N. York, 1956.