

665.2 (04)

26

**INVESTIGACION SOBRE LA COMPOSICION
Y CARACTERISTICAS DE LA CERA DEL HENEQUEN**

TESIS PROFESIONAL

ROBERTO CALDERON PEDROZA

MEXICO, D. F.

1955



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

3 cuadros d. d. t.
1 grafica

665.2 (04)

INVESTIGACION SOBRE LA COMPOSICION Y CARACTERISTICAS DE LA CERA DEL HENEQUEN

TESIS

que presenta para su examen profesional de

QUIMICO

ROBERTO CALDERON PEDROZA

ante la Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química Berzelius

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS
SECCION DE ACEITES, CERAS Y GRASAS

MEXICO, D. F.

1955

*A mis queridos padres
Rafael y Ma. del Socorro.*

SUMARIO

INTRODUCCION:

A) Objetivo.

CAPITULO I.—CERAS, SU DEFINICION Y CLASIFICACION.

CAPITULO II.—EXTRACCION DE LA CERA DEL HENEQUEN.

CAPITULO III.—ANALISIS DE LA CERA DEL HENEQUEN.

A) Constantes Fisicas y Químicas.

B) Investigación de sus Constituyentes.

C) Resultados obtenidos.

CAPITULO IV.—SOLUBILIDAD DE SUS CONSTITUYENTES EN SOLVENTES SELECTIVOS. DEGRADACION DE LOS PIGMENTOS POR OXIDACION.

CAPITULO V.—CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

A) Especial.

B) General.

INTRODUCCION

A.—OBJETIVO:

Este trabajo es una contribución al estudio de la industrialización de los desperdicios del henequén. Los productos que puedan resultar de esta industrialización habrán de contribuir a ampliar la industria en el Estado de Yucatán. Esta cuenta actualmente con el beneficio de la fibra dura, de la cual una parte es industrializada ahí mismo en hilo de engavillar y en la manufactura de sacos; la otra parte es vendida en pacas a otros países.

El Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, tiene entre sus programas de trabajo uno que se refiere a la **investigación sobre las posibilidades de industrializar los desperdicios del henequén**. El principal subproducto que se ha obtenido a la fecha, es un material clasificable entre las ceras vegetales y que se ha venido denominando en el Instituto "Cera Industrial del Henequén". La investigación, motivo de esta tesis, incluyó desde luego diversos análisis para conocer las propiedades del material y de esta manera prever sus usos y aplicaciones industriales, habiendo sido realizada íntegramente en el citado Instituto.

El desperdicio del henequén proviene de la destibración de las hojas (pencas) del agave henequenero y está integrado por los diversos constituyentes sólidos de la misma, a excepción hecha de la fibra larga que se obtiene por un proceso mecánico. Sin embargo, el desperdicio contiene fibra de clase inferior que serviría únicamente para material de relleno y como materia prima celulósica.

B.—LA PLANTA DEL HENEQUEN:

El henequén es una planta originaria de México (1), principalmente de los Estados de Yucatán (donde primero se conoció)

y de Tamaulipas. También crece en El Salvador, Haití, Islas Filipinas, Tanganyika y Kenia.

En nuestro país se ha hecho una clasificación de los agaves desde el punto de vista económico (2):

- 1o.—Agaves que sirven para la obtención de pulque.
- 2o.—Agaves que sirven para obtener fibra
- 3o.—Agaves que sirven para la obtención de alcoholes.

De la segunda, la variedad más abundante en México es el *Agave rigida* o *A. fourcroydes* (1).



El henequén es una planta de la familia de las Amarilidáceas, con rizoma subterráneo y tallo corto semileñoso del que irradian las hojas que son: sentadas, carnosas, verdes, cóncavas, con una epidermis apergaminada (cutícula). Estas hojas están dispuestas regularmente en rosetas sucesivas, tienen los bordes inermes en algunas variedades, pero las hojas están provistas siempre de una púa aguda en la punta que mide de 3 a 4 centímetros de largo.

Como todos los agaves, florece una sola vez en su vida, y este fenómeno es el precursor inmediato de su muerte (floración de tres a cinco meses). Las flores aparecen en un largo escape ramificado, denominado quiote, que puede medir hasta seis me-

RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi reconocimiento a la Dirección y Técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas por la asistencia y facilidades que me fueron brindadas para la realización del presente trabajo.

A la Oficina de Investigaciones Industriales del Banco de México, S. A., por el apoyo otorgado a través de su Sección de Educación y Becas.

tros de alto y que según las variedades de la planta, el clima y la calidad del cultivo, puede aparecer desde los 3 ó 4 años hasta los 35 ó 36 años. Estas flores frecuentemente abortan y son substituídas por bulbillos que cuando caen pueden germinar reproduciendo la planta (2).

El *A. rígida* presenta dos subespecies que son las variedades longilobia y sisalana; esta última no tiene espinas laterales y se le conoce también con el nombre de Yax-cí (1).

Según Bolio (3), existen ocho especies principales, cuyos nombres mayas son: Quitan-ci, Bob-ci, Cabún-ci, Chelen-ci, Yax-ci, Sac-ci, Chucun-ci y Xix-ci. En estas especies la cantidad de fibra es descendente según el orden en que se les enumeró, y la calidad de la misma varía en sentido contrario, es decir, la planta que da la mejor calidad de fibra, la da también en menor cantidad y viceversa (3).

Todas estas variedades del agave henequenero, como todos los agaves, pueden vivir en tierras pobres, poco húmedas, teniendo la característica de almacenar en sus hojas y raíces la poca agua de que pueden disponer por las escasas lluvias. Las hojas o pencas de la planta tienen en la superficie un pergamino o cutícula que es un medio mecánico que impide la pérdida de los jugos almacenados.

CAPITULO I

CERAS, SU DEFINICION Y CLASIFICACION

La palabra "cera" se conoce desde tiempo inmemorial; con ella se denominan los compuestos que tienen ciertas propiedades físicas. La que primero se conoció fué la cera de las abejas, después la ozoquerita y posteriormente las demás. Actualmente, cera es un término genérico de definición imprecisa, similar a los correspondientes a grasa, aceite, resina, goma, etc. (4).

No existe una definición precisa de las materias cerosas (4). El término **cera** se usa sin embargo en química al describir los lípidos formados por la esterificación de un ácido graso superior (de 16 a 36 C normalmente) con un alcohol alifático de igual número de carbonos, o con un alcohol complejo de la serie de las esterinas (5). Lo usual es que los materiales cerosos de origen natural contengan sustancias que correspondan al término científico de cera.

A las ceras se les puede describir de la siguiente manera: son un grupo específico de compuestos orgánicos termoplásticos, opacos o translúcidos; su punto de fusión oscila entre 50° y 90°C. Cuando funden son líquidos de baja viscosidad relativamente. Forman pastas o geles con los solventes orgánicos no polares. Tienen la propiedad de repeler el agua. Imparten propiedades impermeabilizantes y de brillo a las superficies a las que se aplican. Pueden utilizarse en la iluminación cuando se queman adecuadamente (4).

Así pues, en la industria y en el comercio, se entiende por cera todo producto que posee propiedades físicas características, como las descritas en el párrafo anterior, ocupando la composición química un lugar relativamente secundario, ya que puede llamarse cera desde a un simple hidrocarburo (ceras del petróleo), hasta

las ceras vegetales y animales que son una mezcla de varias sustancias, algunas de las cuales tienen una composición muy compleja.

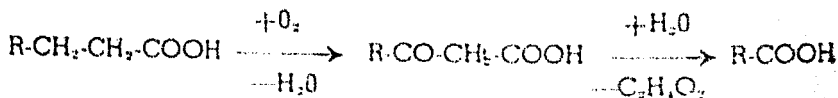
Síntesis de la Cera en la planta:

La cera es un producto final del metabolismo de la planta destinada a darle protección; se conserva en ella durante la vida de la planta.

Una explicación viable de la síntesis de las ceras vegetales, es que éstas se formen por polimerización de grupos aldehídicos derivados del metabolismo de las hexosas (productos de la fotosíntesis y polimerización de estructuras—CHO) y por la acción posterior de las reductasas e hidrogenasas, dando origen a alcoholes y aldehídos de un número par de carbonos casi siempre múltiplos de 6 (los de 24 y 30 C son los más comunes); luego, por acción de las oxidasas el grupo aldehídico se transforma en grupo ácido y posteriormente reaccionan los alcoholes con los ácidos formando ésteres.

En el caso de los ácidos grasos y alcoholes que existen en la naturaleza con cadenas carbonadas que no son múltiplos de 6 y algunas veces con un número impar de carbonos, se supone la influencia de origen de azúcares como la xilosa de 5 carbonos y el glicol de 3 carbonos, en esta forma es fácil entender cómo se forman los compuestos de cadenas carbonadas de cualquier número de carbonos.

Se conoce también el mecanismo de degradación conocido como β -oxidación, que corta sucesivamente una cadena carbonada en dos carbonos mediante la siguiente reacción:



Esta oxidación puede avanzar más, pero este sería el primer paso (6).

Los demás compuestos de las ceras vegetales se explican de acuerdo con teorías anteriores. Así tenemos que los hidrocarburos se forman por la descarboxilación de los ácidos grasos debido

2. Ceras animales.
3. Ceras minerales.
4. Ceras parcialmente sintéticas.
5. Ceras totalmente sintéticas.

2a.—Por su constitución química las ceras se pueden clasificar en:

1. Hidrocarburos (alcanos).
2. Ácidos grasos libres.
3. Alcoholes libres.
4. Cetonas.
5. Ésteres.
6. Eteres.
7. Pseudoésteres.
8. Ésteres y Pseudoésteres.
9. Hidrocarburos aromáticos.
10. Alcoholes cíclicos.
11. Tipos diversos.

Para identificar una cera, puede hacerse uso de las clasificaciones anteriores, colocándola en las subdivisiones correspondientes a sus funciones químicas que predominen en su composición. Frecuentemente las ceras vegetales y animales quedan incluidas en dos o más subdivisiones ya que, como se dijo, son una mezcla de compuestos químicos diferentes.

Según estas clasificaciones, la cera del henequén se puede definir de la siguiente manera, es una cera vegetal del tipo cuticular de la clase ésteres o hidrocarburos, proveniente de las hojas del agave henequenero.

Uso de las ceras (7):

El uso de las ceras en la industria es múltiple, pudiéndose resumir en los siguientes grupos:

1. Ceras que se usan en masas y capas más o menos delgadas: Velas, papel encerado, aislamiento eléctrico, impregnación de las mechas de los cerillos; conservación y preservación de alimentos, fabricación de explosivos, etc.
2. Ceras que se usan en masas semisólidas sin solventes volátiles: Papel carbón, fabricación de cosméticos, lápices, jaleas artificiales del petróleo, etc.

3. Ceras que se emplean en sistemas que contengan solventes: Pastas para dar lustre (preparaciones semisólidas y líquidas), pinturas, textiles, etc.

4. En farmacia.

5. En las industrias del hule y de los plásticos.

6. En la obtención de ácidos grasos y otros compuestos oxigenados.

7. En la obtención de jabones, detergentes y agentes emulsionantes.

8. En la fabricación de lubricantes y aditivos.

9. En la fabricación de ceras semi-sintéticas.

10. En otras industrias, en aplicaciones de menor importancia.

CAPITULO 11

EXTRACCION DE LA CERA DEL HENEQUEN

La materia prima ideal para la extracción de la cera del henequén es la cutícula, que se obtiene a partir del desperdicio, en forma de hojuelas de color amarillo café.

Cutícula:

La cutícula o pergamino constituye el tejido epidérmico de la hoja del agave, en donde se encuentran los estomas. Es de un color claro cuando se encuentra en la planta. Está formada probablemente por un material de tipo celulósico como son las cutocelulosas, y es donde principalmente se encuentra la cera (9). Tiene la propiedad de ser impermeable al agua y la moja con cierta dificultad. Cuando está húmeda pierde el agua con mucha facilidad; los solventes orgánicos la impregnan fácilmente y también fácilmente los pierde cuando se expone al medio ambiente, pero esto se debe más bien a la alta tensión de vapor de los mismos.

Solventes:

Para la extracción de las ceras se utilizan solventes orgánicos que pueden ser principalmente:

Hidrocarburos aromáticos: Benceno, Tolueno y Xileno.

Hidrocarburos alifáticos: Eteres del petróleo.

Derivados halogenados del etano y metano: Cloroformo, Tetracloruro de carbono, Tricloroetileno, etc.

Para las ceras vegetales, los disolventes más efectivos son los del primer grupo, los del segundo grupo son menos efectivos, pero tienen la ventaja de ser más baratos que aquéllos; los del tercer grupo son más caros, aunque a veces presentan cierta selectividad y no son inflamables como los anteriores.

Para la extracción de la cera del henequén, los disolventes que mejor resultado han dado son los hidrocarburos aromáticos, y de éstos, el mejor es el tolueno, debido a que su punto de ebullición es superior al punto de fusión de la cera (91 — 92°C.) y por otro lado no necesita una temperatura muy alta para destilar como en el caso del xileno. Según esto, la utilidad de estos solventes está relacionada con sus puntos de ebullición, como sigue: benceno 80.1°C, tolueno 110.8°C, xileno, 138.5 - 144°C (según sea el por ciento de cada uno de los isómeros o.p.m.) (10).

El solvente, al penetrar en la cutícula disuelve el material ceroso. La velocidad de extracción depende de la temperatura a la que se verifica el proceso. Si las sustancias cerosas a la temperatura del proceso, pasan al estado líquido, el tiempo de extracción se acorta.

El aparato usado en el laboratorio para la extracción de la cera, fué el extractor soxhlet, en el cual puede hacerse una extracción exhaustiva con tolueno en 5 horas aproximadamente, a 10 ciclos por hora, habiéndose observado que después de 2 horas se ha extraído más de un 95 por ciento de material ceroso.

Para obtener finalmente la cera, es preciso evaporar el solvente de la micela (solución diluida de un lípido en un solvente). La eliminación completa de este solvente es frecuentemente difícil de llevar a cabo, pues la cera retiene trazas que sólo se eliminan a temperaturas altas. Este aumento de temperatura puede traer consigo una descomposición de la cera y un perjuicio en su calidad final.

CAPITULO III

A. CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

Constantes físicas:

Las constantes físicas de una cera son en muchas ocasiones las que principalmente nos indican las aplicaciones que ésta puede tener en la industria. Las constantes de la cera del henequén que lo fueron determinadas están dadas a continuación, indicando en cada caso el método o métodos que se siguieron.

1.—COLOR:

El color de la cera del henequén es café oscuro con una tonalidad verdosa.

2.—OLOR Y SABOR:

La cera del henequén tiene un olor y sabor característicos, un poco desagradables, que pueden eliminarse por medio de una refinación o una desodorización.

3.—PRUEBA AL TACTO:

Esta cera es tersa al tacto, pues no presenta sensación grasosa o resinosa.

4.—PUNTO DE FUSION:

Para esta constante se siguió el método de capilar abierto (7) de 1 mm. de diámetro y de 4 a 5 cm. de altura donde 1 cm. se llena de cera; posteriormente este capilar, con la muestra, se dejó a una temperatura entre 5 y 7°C durante 24 horas para su total

cristalización. De 5 determinaciones efectuadas se obtuvo el promedio siguiente:

P.t.: 91° — 92°C .

5.—PUNTO DE ABLANDAMIENTO:

La temperatura a la que se ablanda una cera es muy cercana a la temperatura a la que se funde. Para esta determinación se siguió el método del anillo y la bola (7):

P.a.: 90.5° — 91.5°C .

6.—DENSIDAD:

Se siguió el método de flotación, utilizando una solución de etanol-agua a 20°C (por ser esta cera menos pesada que el agua). Para esto se utilizaron pequeños trozos de cera que no presentaban rugosidades, evitando así la presencia de burbujas de aire. Los trozos se pusieron en la solución antes mencionada. Como resultaron más densos, se hizo necesario adicionar agua hasta lograr su equilibrio en el seno del líquido. En seguida se tomaron varias muestras del líquido y se pesaron, determinando así la densidad de la solución. Como la cera se encuentra en equilibrio con la solución, las densidades resultan ser iguales.

Peso del agua a 20°C : 0.9976 kg/lit.

Peso de la solución a 20°C : 0.9945kg/lit.

d.: $20^{\circ}/4^{\circ}$ = 0.9945.

d.: $20^{\circ}/20^{\circ}$ = 0.9959.

7.—INDICE DE REFRACCION:

Para obtener el índice de refracción de esta cera, se utilizó el refractómetro de Abbe a la temperatura de 100°C . Para esto se tuvo que recircular vapor de agua a través de los primas del aparato (7).

I.r.: 1.4504.

8.—PENETRACION:

Para la prueba de penetración se utilizó el penetrómetro universal de Humboldt, haciendo la determinación a 20°C y dejando

la cera a esta temperatura durante 24 horas; se empleó la pesa de 100 g dejando actuar la aguja durante 5 segundos (7).

Penetración: 5.

Este valor corresponde a 0.5 mm. de profundidad en la penetración de la aguja.

9.—RETENCION DE SOLVENTES:

La retención de solventes es una propiedad importante en la industria de los betunes. Se determinó la constante empleando aguarrás como solvente.

La técnica seguida fué como sigue: Se disolvieron 2 g de cera en 4 cc. de aguarrás y se calentó hasta hacer una solución; posteriormente se enfriaron hasta 30°C, temperatura a la que se dejó varios días pesando diariamente la mezcla para conocer la pérdida de solvente. El resultado se da en gramos de solvente perdido, por gramo de cera y por tiempo.

Resultado: (Ver gráfica).

10.—SOLUBILIDAD.

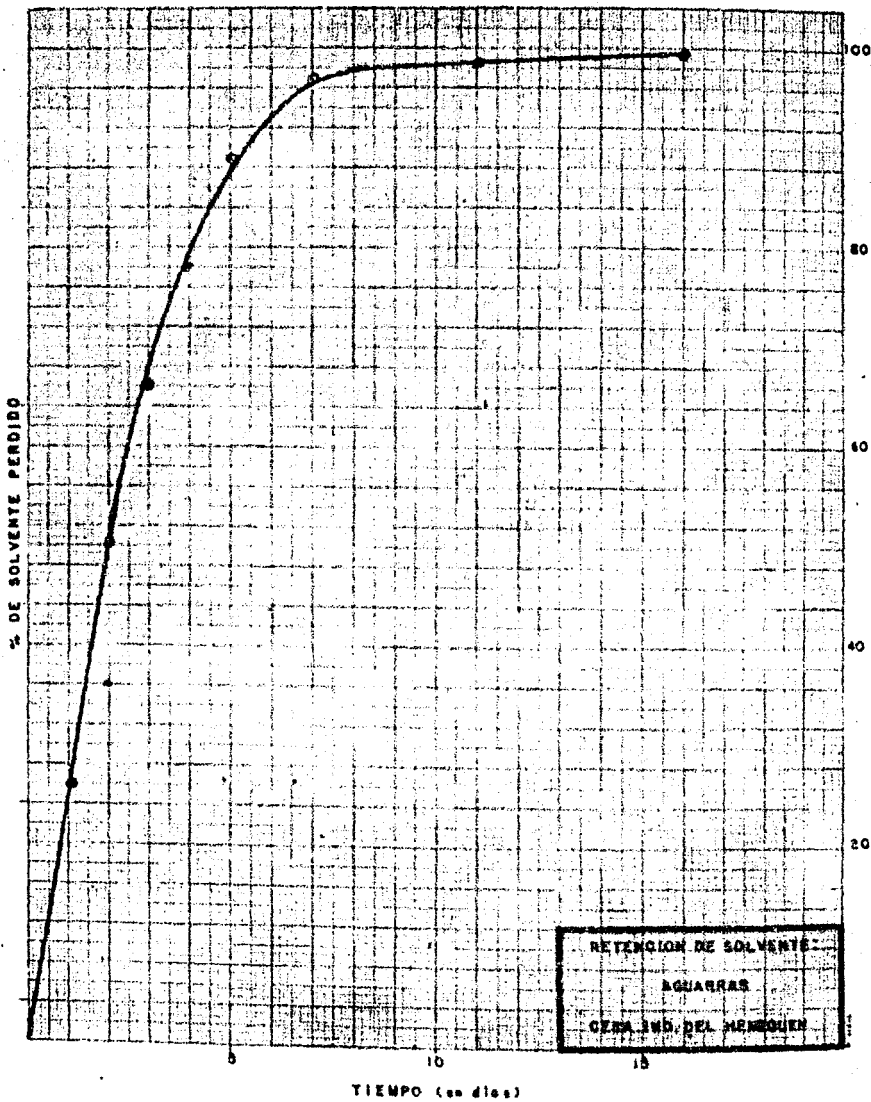
La solubilidad de esta cera en los solventes más usuales a temperatura entre 80° y 90°C, excepto los que hierven a menor temperatura, es como sigue:

Muy soluble en:	Xileno, Tolueno, Benceno, Tricloroetileno,
Soluble en:	Aguarrás y Nafta.
Muy poco soluble en:	Tetracloruro de carbono. Acetona y Alcohol etílico.

Constantes químicas:

Las constantes químicas de una cera son aquellas que sirven para dar una idea de su composición y por consiguiente, al igual que las constantes físicas, indican su comportamiento en los distintos usos que tendrá como materia prima en la industria.

En las siguientes determinaciones se han seguido los métodos establecidos para el análisis de las ceras, indicándose en cada



caso el método usado, así como las modificaciones que hubo necesidad de hacer en algunos casos.

1--INDICE DE ACIDEZ

Este índice es la medida de la acidez debida a los ácidos grasos libres que existen en la cera y que no han sido esterificados (12).

Se disolvió primero la cera en el solvente caliente, habiéndose tenido que utilizar en este caso tolueno; en seguida se agregó alcohol etílico del 90 por ciento con objeto de facilitar lo más posible la reacción del álcali empleado en la titulación.

$$T \times N \times 56.104$$

$$\text{Fórmula: } I_a = \frac{\text{-----}}{W}$$

T = Titulación.

N = Normalidad del álcali.

W = Peso de la muestra

$$I_a = 13 -- 14$$

2.--INDICE DE SAPONIFICACION:

El índice de saponificación es el número de miligramos de KOH empleados en la saponificación de 1 g de muestra.

Teniendo en cuenta la gran dificultad que presenta esta cera para una saponificación total, se ensayaron varios métodos, de los cuales el que dió el mejor resultado fué el que usa como solvente una mezcla alcalina de isopropanol, tolueno y pentatol-1, en proporción 8:1:1 respectivamente (13).

Se empleó un tiempo de tratamiento de 24 horas, tiempo mínimo comprobado para una total saponificación.

$$(T_b - T_m) \times N \times 56.104$$

$$\text{Fórmula: } I_s = \frac{\text{-----}}{W}$$

T_b = Titulación del blanco.

T_m = Titulación de la muestra.

N = Normalidad del ácido.

$$I_s = 80 -- 90$$

3.—INDICE DE YODO:

Es el número de centígramos de yodo absorbidos por un gramo de muestra (por ciento de yodo absorbido). Es una medida de la no saturación de las moléculas carbonadas que constituyen la cera (12).

$$\text{Fórmula: I.y.} = \frac{(\text{Tb} - \text{Tm}) \times \text{N} \times 12.69}{\text{W}}$$

N = Normalidad del tiosulfato (las otras iniciales corresponden a las de la fórmula anterior).

$$\text{I.y.} = 13 - 14.$$

4.—INDICE DE ACETILO:

Es el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar el ácido acético liberado por la saponificación de 1 g de muestra acetilada (12).

Para acetilar la cera se le hizo reaccionar con anhídrido acético hirviendo a reflujó durante 3 horas. Después se procedió a saponificar la cera por el método ya indicado (cte. quim. No. 2).

$$\text{Fórmula I.a.} = \frac{\text{S}' - \text{S}}{1.000 - 0.00075\text{S}}$$

S' = Valor de saponificación de la muestra acetilada.

S = Valor de saponificación de la muestra no acetilada.

Se obtuvo el siguiente valor:

$$\text{I.a.} = 46 - 50.$$

5.—CENIZAS:

Las cenizas de las ceras son el residuo final obtenido por una calcinación a temperaturas no muy elevadas y están constituidas por impurezas minerales y óxidos de los metales que provienen de sales orgánicas.

En este caso se tomaron 3 muestras de 2 g cada una y se calcinaron lentamente con un mechero; posteriormente se terminó

la calcinación en la mulla a 650°C durante media hora hasta que las cenizas fueron totalmente blancas.

Resultado promedio: *

Cenizas = 0.47 — 0.50 por ciento.

B. INVESTIGACION DE SUS CONSTITUYENTES

Para investigar cuáles son los principales componentes que integran la cera industrial del henequén, así como el porcentaje de cada uno de ellos, se efectuaron los siguientes pasos:

1.—Saponificación:

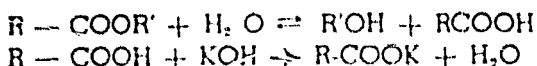
Como ya se ha mencionado, esta cera es difícil de saponificar **totalmente**, debido entre otras causas a que tiene un elevado punto de fusión y a su baja solubilidad en los solventes a temperaturas ordinarias. Se ensayaron métodos de saponificación aplicables a otras ceras, pero en la mayor parte de ellos no se obtuvo buen resultado, así por ejemplo:

La potasa alcohólica, ya fuera sola o en combinación con otros solventes que previamente disolvían la cera, da lugar a soluciones que hierven a temperaturas bajas (60 — 65°C) y no disuelven la cera.

Cuando se emplearon solventes de punto de ebullición más alto que el punto de fusión de la cera (xileno, alcohol amílico, butanol, etc.), y se le agregó el álcali sólido, sólo una pequeña parte de éste se disolvió. Fué necesario añadir más solvente y así disminuyó mucho la concentración del reactivo. La solubilidad del álcali en el solvente empleado resulta ser entonces un factor muy importante.

Las variables concentración, tiempo y temperatura de saponificación, tuvieron que ser modificadas, pues se observó que para una saponificación completa de la cera del henequén, es necesario aumentar estos valores.

De acuerdo con lo anterior, las condiciones en que se efectúe la hidrólisis alcalina (saponificación de la cera) son las siguientes:



El empleo de un solvente o mezcla de solventes que disuelvan bien tanto a la cera como al álcali.

Las concentraciones del álcali deben ser no menores del 5 por ciento (basado en peso de la mezcla de solventes).

El tiempo mínimo necesario es de 18 horas.

La temperatura mínima es de 70°C.

Como dato complementario se menciona que se utilizó material de vidrio libre de boro resistente al álcali, pues el vidrio Pyrex normal es atacado.

El método que se siguió para saponificar la cera fué:

Solvente: Una mezcla de isopropanol o propanol, tolueno y pentanol-1, en proporción 8:1:1 respectivamente. Este solvente se utilizó en un volumen igual a 10 veces el peso de la cera por tratar (13).

Alcali: KOH en concentraciones del 5 al 10 por ciento.

Tiempo: De 18 a 24 horas hirviendo a reflujo.

Temperatura: de 75 a 80°C.

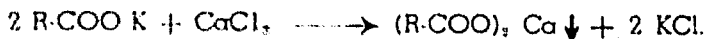
2.—Separación de las dos fracciones: La saponificable y la no saponificable.

Esta separación fué difícil de hacer, debido a la estabilidad de las emulsiones que se forman después de la saponificación y que seguramente son causadas por los jabones. Estos provienen de ácidos de cadenas carbonadas grandes y por lo tanto la acción del grupo hidrofílico se atenúa haciéndose poco solubles en agua y muy poco solubles en los solventes.

Las separaciones que se hicieron por extracción líquido-líquido y líquido-sólido, cuando se tenían en el sistema los jabones de potasio, no dieron buen resultado, pues en el primer caso no se logró romper la emulsión y en el segundo hubo arrastre de jabones, que al lavar con ácido mineral posteriormente quedan mezclados ácidos grasos con las sustancias insaponificables.

La separación que dió mejores resultados consistió en convertir los jabones de potasio en jabones de calcio con el objeto de

hacerlos completamente insolubles. Esto se consiguió hirviendo la mezcla saponificada con solución alcohólica de CaCl_2 , durante 3 horas; luego se neutralizó, se filtró y se pulverizó.



A este polvo se le hicieron extracciones sucesivas con 3 solventes. Cada solvente se dejó actuar durante 24 horas. Los solventes empleados fueron etanol de 95°, acetona y éter de petróleo. Los extractos se juntaron y se evaporó la mezcla de solventes, obteniéndose la fracción no saponificable contaminada con trazas de jabones de calcio (14).

La fracción no saponificable se trató con ácido y luego se saponificó y lavó, para eliminar los jabones que pudieran englobar. Por otro lado, los jabones de Ca se hirvieron con HCl al 20 por ciento, luego se lavaron con agua y se secaron, obteniéndose así los ácidos grasos.

3.—Análisis de la fracción no saponificable

Esta fracción consta de alcoholes alifáticos, hidrocarburos y esteroides, y es comúnmente la fracción que se encuentra en mayor proporción en las ceras vegetales. En esta cera se encontró en una proporción del 61 al 63 por ciento.

Para la separación de los constituyentes de la fracción no saponificable, se procedió primeramente a acetilar con $(\text{CH}_3\text{—CO}_2)\text{O}$ hirviendo a reflujo durante 3 horas. Cuando la masa acetilada se enfrió, se formó una capa sólida amarilla en la parte superior, quedando abajo otra capa de constitución pastosa (15).

La capa sólida superior se lavó primero con ácido acético y luego varias veces con agua para eliminar el ácido en exceso, posteriormente se secó y se obtuvieron los hidrocarburos que presentaron las siguientes propiedades:

Por ciento en peso, base cera: 19 a 20.

P.F. 70°C.

Índice de acidez: 3.

Índice de yodo: 8.5.

Por el punto de fusión se puede ver que se trata de hidrocarburos con moléculas de 31 a 33 C (hentriacontano, tritriacontano).

La capa inferior se lavó varias veces con agua hasta eliminar todo el ácido, obteniéndose así los alcoholes acetilados; de aquí se tomó una muestra para determinar el índice de saponificación.

Con una muestra de esta sustancia acetilada, se efectuaron cristalizaciones en alcohol etílico, pero sólo se obtuvieron precipitaciones uniformes que se iniciaban cuando se alcanzaba una determinada temperatura. A otra muestra se le trató con H_2SO_4 concentrado para formar los sulfatos de alquilo con los alcoholes alifáticos y transformar los esteroides en hidrocarburos aromáticos, que se separaron mediante extracción con éter de petróleo y alcohol etílico absoluto (7).

El ácido mineral carbonizó una parte de la sustancia orgánica y por eso se obtuvieron resultados muy bajos.

El resto de los alcoholes acetilados se saponificó con solución alcohólica de KOH, luego se lavó y se secó. Así se obtuvieron los alcoholes libres con las siguientes propiedades:

P.I.: 86.1° — 87.0°C.
Índice de acidez: 2.
Índice de yodo: 15.
Índice de saponificación: 117.

Este índice de saponificación se obtuvo en la muestra acetilada, e indica la presencia de alcoholes de 30 C.

4.—Análisis de los ácidos grasos:

De esta fracción se obtuvo el 29 por ciento, base cera, con las siguientes propiedades:

P.I.: 90.1 — 91.1°C.
Índice de acidez: 123.5.
P. M. aprox.: 452 (ácido de 30 C.)
Índice de yodo: 15.
Cenizas: 1.0 por ciento.

A estos ácidos se les separó, saponificándolos con KOH y precipitándose en forma de sales de plomo con $Pb(CH_3CO_2)_2$ en medio acético. Posteriormente, una de las partes se obtuvo por extracción con solvente (16).

Se obtuvo una pequeña fracción de ácidos grasos no saturados equivalente a 1.2 por ciento. El resto estuvo constituido por ácidos grasos saturados con un punto de fusión de 91.8 — 92.0°C.

C.—RESULTADOS OBTENIDOS

Del análisis efectuado a la cera del henequén, se ha hecho el cuadro No. 1.

CUADRO NUM. 1

Densidad, 20°/20°C		0.9969
Indice de Refracción, 100°C		1.4504
Punto de Fusión, °C		91 — 92
Punto de Ablandamiento, °C		90.1 — 91.0
Valor de Penetración, 100 g, 20°C, 5 seg.		5
Indice de Acidez mg. KOH/g		13 — 14
Indice de Saponificación, mg. KOH/g		85
Indice de Ester, mg. KOH/g		72
Indice de Acetilo, mg. KOH/g		48
Indice de Yoyo, cg I ₂ /g		13 — 14
Cenizas %		0.48
		P.I. °C
No saponificables:	61 a 63	—
Alcoholes	42 .. 43	86.5
Hidrocarburos	19 .. 20	70
Acidos Grasos:	29	90.3
Saturados	27 .. 28	91.5
No saturados	1 .. 2	—
Diferencia	9	—

Se puede notar que no todos los alcoholes se encuentran esterificados, puesto que existe mayor cantidad de éstos que de ácidos grasos, por lo tanto es muy posible que se encuentren libres. A la fracción no saponificable se le efectuaron las reacciones de Lieberman y de Salkowsky, dando resultados positivos e indicando presencia de esteroles, los cuales no se cuantearon ya que ni por cristalización fraccionada de los alcoholes acetilados ni por la formación de sulfatos de alquilo con H_2SO_4 conc., se pudieron separar de una manera cuantitativa.

Se estima que existe una pequeña parte de olefinas en los hidrocarburos debido a que dió un índice de yodo de 8.5.

Respecto a los ácidos grasos, es posible que de un 2 a un 3 por ciento estén en forma de ácidos libres, teniendo en cuenta el índice de acidez de la cera.

La suma de los componentes químicos que se analizaron dió un 91 por ciento. El 9 por ciento restante está formado por materia inerte, materia soluble en agua y por pérdidas de cera, inevitables, durante el análisis (14).

CAPITULO IV

SOLUBILIDAD DE SUS CONSTITUYENTES EN SOLVENTES SELECTIVOS

DEGRADACION DE LOS PIGMENTOS POR OXIDACION

A esta cera se le pueden mejorar sus propiedades cerosas por cristalizaciones fraccionadas con solventes selectivos, y disminuir su color por degradación oxidante de los pigmentos.

Solubilidad de sus constituyentes en solventes selectivos.

Los constituyentes de esta cera poseen diferente grado de solubilidad en un mismo solvente orgánico y a una misma temperatura.

Basándose en esta propiedad, se efectuaron cristalizaciones fraccionadas con solventes orgánicos tales como: Tolueno, benceno, acetona y otros.

El método que generalmente se emplea para efectuar una cristalización fraccionada es el siguiente: Se disuelve la cera en el solvente, se deja enfriar la solución hasta una temperatura determinada, a la cual cristaliza una parte, y el resto queda en solución. Después se filtra, separándose las dos fracciones llamadas fracción cerosa y fracción grasa respectivamente.

Los extractos obtenidos, tanto de la fracción cerosa como de la grasa son en realidad dos tipos de cera, que difieren entre sí en algunas propiedades.

En el caso de hacer una cristalización fraccionada con un solvente que por sí solo no disuelve la cera totalmente, pueden seguirse tres métodos:

- a) Pulverizar la cera y extraerla con el solvente.
- b) Hacer una micela muy concentrada con un solvente y añadir luego el otro solvente para que disuelva la fracción grasa.

c) Aplicar el solvente a presión y a altas temperaturas.

La fracción cerosa obtenida por cristalizaciones fraccionadas tiene un punto de fusión mayor que el de la cera de donde proviene: son más insolubles en los solventes y mejoran su dureza y su brillo. La fracción grasa generalmente tiene un punto de fusión más bajo. Es untuosa al tacto, de color más claro y en algunos casos se comporta como una verdadera grasa.

Las cristalizaciones fraccionadas efectuadas a la cera del he-nequén fueron con:

Tolueno.—Utilizando micelas del 1 al 3 por ciento y enfriando a temperaturas entre 18 y 25°C. Esta cristalización dió buenos resultados, pues se mejoraron en la fracción cerosa las propiedades de: Dureza, brillo y punto de fusión.

Resultados: (Ver cuadro No. 2).

Acetona.—Este solvente se utilizó para extraer la cera pulverizada. Se empleó una cantidad de solvente equivalente a 40 ó 50 veces el peso de la cera (caso de un solvente incapaz de disolverla a su temperatura de ebullición). La cristalización con este solvente, se llevó a cabo de la siguiente manera: se disolvió la cera en tolueno, en seguida se evaporó éste hasta formar una micela muy concentrada pero líquida, a la temperatura de 50°C; a continuación se añadió la acetona caliente, agitándose y dejando enfriar hasta cristalizar la fracción cerosa. Por este procedimiento también se obtuvieron buenos resultados.

Resultados: (Ver cuadro No. 2.)

En este fraccionamiento se hicieron hasta tres cristalizaciones sucesivas, obteniéndose cada vez menor cantidad de fracción grasa y también menos pigmentada; por otro lado, la fracción cerosa iba aumentando su dureza y haciéndose más insoluble en los solventes. Se observó en este tipo de cristalizaciones, que la fracción cerosa tiene una gran afinidad por el pigmento, asimismo que estas cristalizaciones deben ser controladas, pues de lo contrario pueden dar resultados no satisfactorios.

Benceno.—Las condiciones con este solvente fueron las mismas que se siguieron para con el tolueno, difiriendo únicamente en que se tuvo que hervir el benceno para disolver perfectamente la cera.

Resultados: (Ver cuadro No. 2).

CUADRO NUM. 2

Resultados obtenidos en las cristalizaciones.

	Fración	% en Peso del Total	Punto de Fusión °C	Color	Titulación ml KOH 0.1N	Índice de acidez	Prueba al tacto
Tolueno	*F. c.	70.5	92 — 93	Café	1.0	14	Dura
	**F. g.	29.5	74 — 74.5	Verde amarillento	1.25	17.5	Algo untuosa
Acetona	F. c.	82	92	Café	0.75	10.5	Dura
	F. g.	18	71 — 72	Verde claro	1.75	25	Algo untuosa
Benceno	F. c.	76	92 — 93	Café	1.0	14	Dura
	F. g.	24	72 — 73	Verde amarillento	1.25	17.5	Algo untuosa

*F. c. = Fracción cerosa o dura.

**F. g. = Fracción grasa o blanda.

Degradación de los pigmentos por oxidación.

El comportamiento de la cera industrial del henequén ante los agentes oxidantes, es importante porque éstos le disminuyen su color primitivo o lo transforman en otro de menor intensidad; esto se debe a un cambio y a una descomposición parcial de la molécula del pigmento (principalmente clorofila).

Los procesos de oxidación se verifican haciendo reaccionar algunos compuestos como: Acido nítrico (HNO_3); anhídrico crómico (CrO_3); Cromatos y dicromatos (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); permanganato de potasio (KMnO_4); peróxidos, incluyendo el de hidrógeno (H_2O_2). Todas estas sustancias se hacen reaccionar con un ácido fijo, como es el ácido sulfúrico, formando la sal correspondiente y desprendiendo oxígeno atómico. En algunos casos, como en el del ácido nítrico, basta sólo un calentamiento hasta ebullición para lograr la acción oxidante. Posteriormente se lava la cera hasta que no dé reacción ácida, pues de lo contrario, cuando ésta se seque, puede resultar dañada o ser perjudicial en su empleo.

Otros agentes químicos oxidantes son: El cloro (Cl_2) en estado gaseoso, que se puede aplicar a las soluciones de cera en solvente y a las suspensiones en agua. También se puede clorar, tratando con ácido sulfúrico las sales provenientes de los anhídridos oxigenados del cloro, como son: la textona (NaClO_2), el cloro hipoclorito de calcio (CaClOCl) y los cloratos. Estos en realidad son procesos combinados de oxidación y cloración. En estos casos también es necesario lavar muy bien la cera, pues de lo contrario el cloro en exceso y el ácido, pueden afectarla desfavorablemente cuando ésta se tenga que calentar para su secado.

En todos estos tratamientos, la cera sufre una variación más o menos apreciable en sus propiedades químicas, según sea el reactivo y la intensidad con que se aplique.

La cera del henequén se ha tratado con:

Acido nítrico.—Del 60 al 70 por ciento añadido en igual peso que la cera y añadiendo ambos a una cantidad de agua equivalente al triple del peso de la cera. Posteriormente se calienta hasta ebullición durante 10 a 15 minutos, luego se lava la cera perfectamente hasta que no dé reacción ácida y se seca. Se obtie-

nen por este procedimiento ceras de color café claro, café rojizo, amarillo café y amarillo naranja.

Peróxido de hidrógeno.—En una concentración del 30 por ciento de H_2O_2 en agua, añadiendo ácido sulfúrico al 2 por ciento con respecto al peso del agua. La solución actúa sobre la mitad de su peso de cera, se hierve durante 10 minutos y por último se lava. Se obtiene cera de color café claro.

Textona ($NaClO_2$). Usada al 20 por ciento con respecto a la cera y con ácido sulfúrico en muy pequeña cantidad para decomponer la sal, se obtiene un efecto clorurante y oxidante de muy buenos resultados. Por este procedimiento resultaron ceras de color café rojizo, claro y café.

Cloro.—Se hizo una solución de cera en benceno y se le burbujeó Cl_2 hasta que el color cambió de café oscuro a amarillo. Luego se lavó la solución para eliminar el cloro en exceso, se concentró y se obtuvo una cera color café rojizo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1.—Por el presente trabajo es posible conocer las principales propiedades físicas y químicas de la cera denominada "Cera Industrial del Henequén", y mediante ellas estimar algunas de las aplicaciones que pueda tener en la industria.

2.—Se determinó la proporción de los grupos y subgrupos de compuestos químicos que integran esta cera. Se verificaron reacciones químicas y se obtuvieron constantes físicas de cada subgrupo, que dan una idea aproximada de su constitución molecular.

3.—Se han tratado en un capítulo los procesos que permiten estudiar por separado las principales fracciones que integran la cera, así como el comportamiento de la cera con respecto a los agentes oxidantes. Estos procesos se efectuaron con el objeto de intentar la adaptabilidad de esta cera a las exigencias de las diversas industrias.

4.—En el Cuadro No. 3 se pueden observar las principales propiedades de otras ceras vegetales comparadas con las de la cera del henequén.

5.—De lo anterior, sabiendo los resultados que han dado en la industria las ceras a que se hace mención, se pueden prever mejor las aplicaciones industriales que puede tener la del henequén en las siguientes industrias:

Adhesivos, Cosméticos, Alimentos, Hulera, Lubricantes, Productos de Papel, Emulsiones, Pinturas y barnices, Impermeabilizantes, Preparaciones farmacéuticas, Mezclas o compuestos para

pulir madera, metal, cerámica y cuero; Protección de metales, plásticos, madera, etc.

6.—Finalmente, este trabajo trató de llegar a obtener un conocimiento más completo, dentro del mundo de las ceras, de la cera del henequén.

CUADRO NUM. 3

PROPIEDADES PRINCIPALES DE ALGUNAS CERAS VEGETALES.
INCLUYENDO LA DEL HENEQUEN

	Candelilla Ind.	Caña no refinada	Caranday natural (17)	Carnauba N. C. No. 3	Ouricuri natural	Henequén natural
Punto de fusión °C.	64-71	68-80	64.5	83-85	79-84	90.5-92
Densidad 25°/4°	0.982-0.993	0.963-0.985	0.990	0.990-0.999	1.0661	0.997-0.998
Índice de acidez	4.0-9.7	9.6--23.4	9.5	7-14	21-24	13-14
Índice de saponificación	46-65	147.5	64.5	79-75	61.8-85.3	80-90
Índice de acetilo	—	55.95	40	54.8-55.2	—	46
Índice de yodo	15-37	45.6	8	7-14	6.9-7.1	13-14
Índice de refracción	1.4555 α 71.5°C	1.4579 α 92°C	—	1.463 α 60°C	1.4569 α 92°C	1.4504 α 100°C
% de no saponificables	65.67	—	—	54-55	—	61-63
% de ácidos grasos	29	—	—	48	—	29
Solubilidad en aguarrás o nafta	Muy solubles en caliente, muy poco solubles en frío.					

BIBLIOGRAFIA

A -- ESPECIAL

1. Matons, A (Director)
"Diccionario de la Agricultura
Zootecnia y Veterinaria".
Tomo II. 1ra Ed. Págs 217, 218
Publicaciones Herrerías, S. A.
México, D. F., (1942)
2. Martínez M
"Plantas Útiles de México".
2da Ed. Págs 276, 278
Ediciones Betas, México, D. F. (1936).
3. Bello, J. A.
"Manual Práctico del Henequén,
su Cultivo y Explotación".
Págs 38, 39
Empresa Editorial Católica, S. A., Yuc. (1914).
- 4--Ivanovsky, L.
"Wax Chemistry and Technology".
Págs 7, 9, 10, 11
London and Bridgend (1952)
5. Fieser, L. E. y Fieser, M.
"Química Orgánica"
Págs. 392, 393, 981.
Editorial Atlante, S. A., México, D. F., (1948).
- 6--Markley, K. S.
"Fatty Acids"
Págs 566, 567
Interscience Publishers, Inc., N. Y. (1947).
7. Warth, A. H.
"The Chemistry and Technology of Waxes"
Págs. 30, 332, 334, 339, 350.
Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1947).

A --- ESPECIAL

1. Matens, A. (Director):
"Diccionario de la Agricultura
Zootecnia y Veterinaria"
Tomo II. 1ra Ed. Págs 217, 218
Publicaciones Herrerías, S. A.
México, D. F. (1942)
2. Martínez M.
"Plantas Útiles de México"
2da Ed. Págs 276, 278
Ediciones Betas, México, D. F. (1936).
3. Boho, J. A.
"Manual Práctico del Horsesquero,
su Cultivo y Explotación"
Págs 38, 39
Imprenta Editorial Católica, S. A., Yuc. (1914).
4. Ivanovsky, L.
"Wax Chemistry and Technology".
Págs 7, 9, 10, 11
London and Bridgend (1952)
5. Fieser, L. E. y Fieser, M.
"Química Orgánica"
Págs 392, 393, 981
Editorial Atlante, S. A., México, D. F. (1948).
6. Markley, K. S.
"Fatty Acids"
Págs 566, 567
Interscience Publishers, Inc., N. Y. (1947).
7. Warth, A. H.
"The Chemistry and Technology of Waxes"
Págs. 30, 332, 334, 339, 350.
Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1947).

A -- ESPECIAL

1. Matons, A. (Director).
"Diccionario de la Agricultura
Zootecnia y Veterinaria"
Tomo II, 1ra Ed., Págs. 217, 218.
Publicaciones Herrerías, S. A.
México, D. F., (1942)
2. Martínez M.
"Plantas Útiles de México".
2da Ed., Págs. 276, 278
Ediciones Botas, México, D. F. (1936).
3. Bolio, J. A.
"Manual Práctico del Henequén,
su Cultivo y Explotación"
Págs. 38, 39.
Empresa Editorial Católica, S. A., Yuc. (1914).
- 4.---Ivancusky, L.
"Wax Chemistry and Technology".
Págs. 7, 9, 10, 11
London and Bridgend (1952).
5. Fieser, L. E. y Fieser, M.
"Química Orgánica"
Págs. 392, 393, 981.
Editorial Atlante, S. A., México, D. F., (1948).
- 6.---Markley, K. S.
"Fatty Acids"
Págs. 566, 567
Interscience Publishers, Inc., N. Y. (1947).
7. Warth, A. H.
"The Chemistry and Technology of Waxes"
Págs. 30, 332, 334, 339, 350.
Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1947).

8. Gisvold, O. and Rogers, C. H.
"The Chemistry of Plant Constituents".
Pág. 58, Burgess Publishing Co.
Minneapolis, Minn. (1939).
9. "Allen's Commercial Organic Analysis"
Tomo I, 5a. Edición, Pág. 550.
The Blakiston's, Philadelphia. (1944).
10. Lange, N. A.
"Handbook of Chemistry"
4a. Edición, Págs. 294, 295.
Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio. (1941).
11. Otero, E. A.
"Análisis de Grasas, Ceras y sus
Mezclas Comerciales"
Pág. 21.
Ed. Dossat, S. A., Madrid (1946).
12. "Official and Tentative Methods of the
American Oil Chemist's Society"
Chicago, Ill.
13. Marcel, C. J., Kramer, L. y Morton, W.
"A Critical Study of Certain
Properties of Carnauba Wax"
Reporte No. 1, Págs. 15 a 17.
American Wax Importers and Refiners
Association, Inc. (1950).
14. Tonn, W. H. y Schoch, E. P.
"Cotton Wax Properties and Constituents".
Ind. Eng. Chem. **38**, No. 4, 413-15 (1946).
15. Allen's Commercial Organic Analysis
Tomo II, 5a. Ed. Revisada, Pág. 468.
Chapman and Hall Ltd., London (1947).
17. Markley, K. S.
"Caranday-A, Source of Palm Wax"
Economic Botany, **9**, No. 1, Pág. 51.
Enero-Marzo (1955).
18. Bennet, H.
"Commercial Waxes".
Págs. 423, 409, 495.
Chemical Publishing Co., Inc., N. Y. (1944).

B—GENERAL

Bailey, A. E.

"Melting and Solidification of Fats"
Interscience Publishers, Inc., N. Y. (1950)

Balch, R. T.

"Wax and Fatty Byproducts from Sugarcane"
Reporte No. 3
Sugar Research Foundation, Inc., N. Y. (1947).

Hilditch, T. F.

"The Industrial Chemistry of the
Fats and Waxes"
2a Edición
D. Van Nostrand Co., Inc., N. Y. (1941).

Holston, A. W.

"Fatty Acids and their Derivatives"
John Wiley and Sons, Inc., N. Y.
Chapman and Hall, Ltd. London (1948).

Sosa, A.

"Isolation of some Constituents
of the Wax from *Arbutus Unedo*"
C. A. 46, 6853; (1952)

Wagner, T. F. and Brown, J. B.

"The Composition of some Unhydrolyzed
Naturally Occurring Waxes calculated
using Functional Group Analysis and --
Fractionation by Molecular Distillation,
with a note on the saponification of carnauba
Wax and the composition of the Resulting Fractions"
J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 291-8. (1953).

Wattiez, N. W., et Sternon, F.

"Elements de Chimie Végétale"
2a Edición.
Masson et Cie., Paris (1942).