

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PRODUCCIÓN DE ALQUIL POLIGLUCOSA A PARTIR DE
ALMIDÓN Y SACAROSA

Daniela Bolívar Barón
Sara María Velásquez

Asesor del proyecto de investigación
Daniel Carvajal

INGENIERÍA DE PROCESOS
UNIVERSIDAD EAFIT
MEDELLÍN
2013

TABLA DE CONTENIDO

1	AGRADECIMIENTOS.....	6
2	RESUMEN.....	6
3	INTRODUCCIÓN.....	7
4	MARCO TEÓRICO.....	9
2.1	CARBOHIDRATOS.....	9
2.1.1	ALMIDÓN Y SU COMPOSICIÓN.....	10
2.1.2	SACAROSA.....	12
2.4	SURFACTANTES.....	13
2.5	SURFACTANTES IÓNICOS.....	15
2.5.1	SURFACTANTES ANIÓNICOS.....	15
2.5.2	SURFACTANTES CATIÓNICOS.....	16
2.6	SURFACTANTES NO IÓNICOS.....	17
2.6.1	SURFACTANTES DERIVADOS DE CARBOHIDRATOS.....	18
2.6.2	ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS (APG´s).....	22
2.6	HIDROLISIS DE POLISACARIDOS.....	23
2.7	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	24
5	ANTECEDENTES.....	26
6	OBJETIVO GENERAL.....	29
7	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
8	MÉTODOLOGIA GENERAL.....	30
9	CAPÍTULO 1: HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN Y SACAROSA.....	30
9.1	RESUMEN.....	30
9.2	MARCO TEÓRICO.....	30
9.3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
9.4	ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	34
	CONCENTRACIONES OBTENIDAS DE LA PRUEBA DE AZUCARES REDUCTORES (DNS):.....	34

10	CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE ALQUIL POLIGLUCOSA	39
10.1	RESUMEN	39
10.2	MATERIALES Y MÉTODOS	40
10.2.1	FORMACION DE BUTIL GLUCÓSIDO	42
10.2.2	FORMACION DE CETIL GLUCÓSIDO	43
10.3	ANÁLISIS Y RESULTADOS	44
	FORMACION DE BUTIL GLUCOSIDO	44
	FORMACION DE CETIL GLUCÓSIDO	48
11	CAPÍTULO 3: EVALUACIÓN ECONÓMICA A ESCALA DE LABORATORIO	51
11.1	RESUMEN	51
11.2	MATERIALES Y MÉTODOS	52
12	CONCLUSIONES	54
13	PERSPECTIVAS Y SUGERENCIAS	55
14	BIBLIOGRAFÍA	57
15	ANEXOS	61

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura molecular de la amilosa. (Meneses <i>et al</i> , 2007)	10
Figura 2.	Estructura molecular de la amilopectina. (Meneses <i>et al</i> , 2007)	10
Figura 3.	Estructura de la sacarosa. (Eyzaguirre, 1975)	12
Figura 4.	Partes que componen un surfactante en solución. (Química Viva, 2010)	14
Figura 5.	Formas de surfactantes en soluciones coloidales. (Pileni, 2003)	15
Figura 6.	Estructura molecular algunos surfactantes con carácter aniónico (tridecil sulfonato de sodio y miristato de sodio)(Pletnev, 1996)	16
Figura 7.	Estructura molecular de algunos surfactantes catiónicos. (Pletnev, 1996)	17
Figura 8.	Estructura molecular de surfactanes etoxilados. (Pletnev, 1890)	17

Figura 9. Formula Estructural de Alquil poliglucosa (Minh, 2004). DP: Grado de polimerización (Número promedio de unidad de glucosas/ cadena de alquilo m: 7-17).....	22
Figura 10. Diagrama del proceso de aprendizaje y conocimiento como un ciclo de retroalimentación. (Gutiérrez y Salazar, 2008).....	25
Figura 11. Diagrama de bloques del proceso de elaboración del surfactante Alquil poliglucosa.....	30
Figura 12. Diagrama de bloques proceso hidrólisis ácida.....	31
Figura 13. Diagrama de Pareto Almidón.....	35
Figura 14. Gráfica de efectos principales para el almidón.....	36
Figura 15. Diagrama de Pareto Sacarosa.....	37
Figura 16. Gráfica de efectos principales para la sacarosa.....	38
Figura 17. Montaje reacción 1 y 2 (Almidón y Sacarosa).....	41
Figura 18. Diagrama de bloques síntesis de alquil poliglucosa.....	44
Figura 19. Gráfica de efectos principales para el almidón reacción 1.....	46
Figura 20. Gráfica de efectos principales para la sacarosa reacción 1.....	47
Figura 21. Pruebas DNS reaccion cetil glucosido.....	48

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Relación amilosa/amilopeptina para algunas fuentes vegetales. (Meneses <i>et al</i> , 2007).....	11
Tabla 2. Surfactantes glicosacaridos de origen natural y sintético. (Razafindralambo <i>et al.</i> , 2009).....	19
Tabla 3. Diseño de experimentos multifactorial.....	33
Tabla 4. Concentración de azúcares reductores después de hidrólisis g/L.....	34
Tabla 5. Diseño de experimentos reacción formación de butil glucósido.....	43
Tabla 6. Diseño de experimentos reacción para formación de cetil glucósido.....	44
Tabla 7. Concentración de azúcares reductores después de reacción 1 (g/L).....	44
Tabla 8. Porcentaje de glucosa libre.....	47
Tabla 9. Concentración de azúcares reductores después de reacción 2. (g/L).....	48
Tabla 10. Eficiencia global de la reacción.....	50
Tabla 11. Tabla para los costos de producir APG's a partir de almidón.....	52
Tabla 12. Tabla para los costos de producir APG's a partir de sacarosa.....	53

Tabla 13. Costos asociados a materias primas.....	54
---	----

1 AGRADECIMIENTOS

En primera instancia nos gustaría dar nuestro más sincero agradecimiento a nuestro asesor de proyecto de grado Daniel Carvajal, quien nos apoyó, acompañó y guió en este proceso de aprendizaje.

Queremos también agradecer a Jhon Jairo Estrada, auxiliar del laboratorio de Ingeniería de Procesos y a Sigifredo Antonio Cardenas, técnico del laboratorio de procesos por su constante colaboración y servicio durante este periodo de elaboración del proyecto.

Por último queremos resaltar el constante apoyo de nuestros familiares, quienes a través de su permanente motivación hicieron que este proyecto se llevara a cabo de manera exitosa, a pesar de las dificultades encontradas en este camino de conocimiento y aprendizaje.

2 RESUMEN

Los surfactantes alquilpoliglucósido (APG) se obtienen a partir de materias primas renovables y son adecuados para productos donde la suavidad a la piel humana, la compatibilidad ambiental y el alto rendimiento son necesarios. El alto nivel de estabilidad en un amplio rango de pH y flexibilidad excepcional y polifuncionalidad de estos tensoactivos no iónicos significa que se pueden utilizar en una enorme variedad de cuidados en el hogar, industrial e institucional. (Both, Schroeder, & Perez, 2011)

Los surfactantes derivados de carbohidratos representan una alternativa a muchos surfactantes no iónicos polietoxilados

Mediante este trabajo se busca sintetizar alquil poliglucosa, a partir de fuentes naturales como almidón y sacarosa, para obtener un producto surfactante biodegradable, utilizable como materia prima en la producción de agentes de limpieza.

Para dicha elaboración se hidrolizará la fuente de carbohidratos seleccionada para obtener mono, di y trisacáridos, que servirán como fuente para la síntesis de alquil poliglucosa. Para esta síntesis se realizará una reacción de formación de acetales con alcoholes grasos de 4 y 16 carbonos catalizados con ácido paratoluensulfónico.

Es importante saber que con este surfactante se podrán desarrollar materias primas para agentes de limpieza, que contribuirán al desarrollo social y económico de una manera sostenible.

3 INTRODUCCIÓN

Los tensoactivos son ingredientes importantes en un gran número de formulaciones y procesos. Prácticamente cualquier actividad humana trabaja con surfactantes. Por lo tanto, el peso de los tensoactivos en la actualidad en productos detergentes representa alrededor del 15% al 25% de la producción total. Y su producción mundial es aproximadamente 9 millones de toneladas. (Raymond, 1996)

El concepto de desarrollo sostenible, declarado por las naciones unidas a principios de los años 90 reclama tecnologías y productos beneficiosos que requieran del uso de recursos naturales o que sean capaces de rebajar el consumo de energía y recursos. (Falbe, 1987)

Es así como los productores del área química, en particular de tensoactivos, se muestran en concordancia con este concepto. La reciente introducción de N-metil acil amino-D-glucitol y alquil poliglicósidos adaptados a partir de fuentes renovables es el ejemplo más claro de esta tendencia. (Laughlin *et al*, Yon Rybininski *et al*, 1998)

Los surfactantes derivados de carbohidratos son actualmente los más importantes. Su estructura molecular es el resultado de la combinación de un sacárido y un lípido, que se puede sintetizar naturalmente dentro de las células vivas o sintéticamente mediante reacciones secuenciales utilizando materiales

de hidratos de carbono y ácidos grasos, mediante uno o varios enlaces. (Razafindralambo, Blecker, & Paquot, 2009)

El crecimiento del interés en estos compuestos se deriva de las siguientes razones: 1) Estos pueden ser fácilmente fabricados mediante materias primas vegetales renovables, que se encuentran en abundancia en la naturaleza (celulosa, pectina, almidón, etc). 2) Debido a su diversidad estructural sirven como modelos para la obtención de información sobre los mecanismos de tenso activos en la modificación interfacial en propiedades que controlan la formación y estabilidad de los sistemas coloidales, tales como: micelas, espumas, emulsiones y suspensiones; 3) Como característica fundamental de estos surfactantes la compatibilidad con el medio ambiente, pues son altamente biodegradables y tienen una baja toxicidad, lo cual es un excelente criterio para el uso de estos compuestos como alternativas de fuentes en procesos petroquímicos. (Razafindralambo et al., 2009)

Otra característica fundamental de los surfactantes derivados de carbohidratos radica principalmente en que estos no sufren un fenómeno llamado punto de enturbiamiento en comparación con los tensoactivos tradicionales. Este fenómeno consiste en que cuando la solución acuosa que contiene al surfactante es expuesta a calentamiento, esta inmediatamente se torna turbia, este comportamiento es el que ha generado a través de la historia la contaminación ambiental, los surfactantes como APG's tienen muy baja sensibilidad a temperaturas altas, lo que hace que sea más fácil de trabajar a nivel industrial con estos y al mismo tiempo se estaría mitigando el impacto ambiental generado por las aguas duras.

Las áreas de aplicación actuales de los APG's incluyen limpieza en el hogar, limpieza en presencia de aguas duras y limpieza para pH diferentes al neutro, esto es debido a la estabilidad a diferentes pH del APG, a la baja toxicidad del producto y suavidad en contacto con la piel. (Both et al., 2011)

Alquil poliglucosidos (APGs), un nuevo grupo de surfactantes no iónicos con buena tolerancia dérmica, de baja toxicidad y alta biodegradabilidad que día están tomando más campo en el mercado de surfactantes. (Anh, 2004; Both et al., 2011).

Estos son producidos técnicamente en todo el mundo en un estimado de 50000 T, ya sea mediante glicosidación inducida por un ácido de glucosa con un alcohol de cadena larga o por trannglicosilación de un glicosido de alquilo de cadena corta con un alcanos de cadena larga. Los APGs son ampliamente utilizados en los detergentes para lavado, en las formulaciones de champús, acondicionadores para el cabello y otros productos de cuidado personal. (Lichtenthaler, 2004).

Nuestro propósito es la obtención de la alquil poliglucosa por medio de una reacción de las dos fuentes naturales de carbohidrato (Glucosa y Sacarosa), primero con butanol luego con alcohol cetílico teniendo como catalizador ácido paratoluensulfónico.

4 MARCO TEÓRICO

2.1 CARBOHIDRATOS

Los carbohidratos son los compuestos más abundantes en la naturaleza. Casi todas las plantas y animales sintetizan carbohidratos y los emplean para almacenar energía y suministrarla a sus células. En la mayor parte de los organismos vivos, la glucosa se oxida a dióxido de carbono y agua para suministrar la energía que necesitan. Las plantas almacenan energía convirtiendo la glucosa en almidón, mientras que los animales almacenan energía convirtiendo la glucosa en glucógeno, otra forma de almidón. (Wade, 2004)

Químicamente se definen como polihidroxialdehidos, polihidroxicetonas o compuestos que por hidrólisis se convierten en aquellos, que se componen de carbono, hidrógeno y oxígeno; también son llamados sacáridos o glúcidos. (Jaime, Acosta, & Ph, 2002)

Su clasificación está dada por tres grupos los monosacáridos o azúcares simples son carbohidratos que no se pueden hidrolizar a compuestos más sencillos; los disacáridos se pueden hidrolizar para dar dos monosacáridos; y polisacáridos son carbohidratos que se pueden hidrolizar para formar muchas

unidades de monosacáridos. A estos últimos se les conoce como polímeros naturales de los carbohidratos. (Wade, 2004)

Los carbohidratos también se dividen en: 1) Osas, Pequeñas moléculas de tres a nueve átomos de carbono, las más comunes y las que más se acumulan son las pentosas de cinco átomos de carbono y las hexosas de seis átomos de carbono. La presencia de varios grupos hidroxilo permite una gran solubilidad en el agua y la presencia de carbonos asimétricos conlleva a la existencia de numerosos isómeros series D o L dependiendo de la configuración del aldehído de origen; 2) Ósidos, pueden ser holósidos que son asociaciones de osas como disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, o heterósidos que son asociaciones de osas y sustancias no azúcar llamada aglicosa o genina. (Jaime et al., 2002)

2.1.1 ALMIDÓN Y SU COMPOSICIÓN

El almidón es un polisacárido altamente funcional y altamente reactivo, el cual puede ser modificado físico, química y enzimáticamente para satisfacer ciertas necesidades. El almidón es sintetizado en estructuras llamados: Gránulos, los cuales varían en tamaño y forma de acuerdo a la

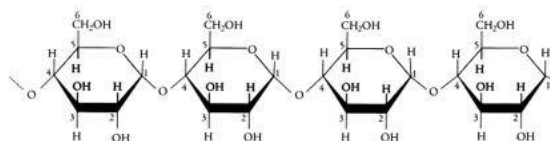


Figura 2. Estructura molecular de la amilosa. (Meneses *et al*, 2007)

fuerza natural de la cual son extraídos.

El almidón en su aspecto natural, es un polvo blanco, suave y seco, el cual es insoluble en agua fría, alcohol, éter y en la mayoría de disolventes orgánicos.

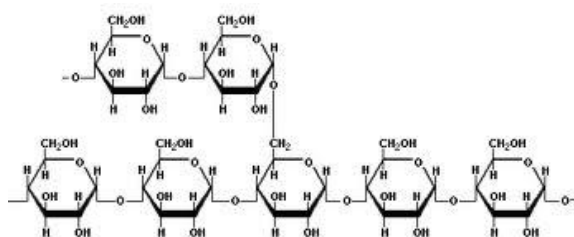


Figura 1. Estructura molecular de la amilopectina. (Meneses *et al*, 2007)

Las propiedades de los gránulos del almidón dependen de la cantidad de ramificaciones presentes en ellos. (Corn Refiners Association, 2006)

El almidón está compuesto por capas externas de amilopectina y capas internas de amilosa, cuya proporción es variable dependiendo de la fuente del almidón, así mismo varían sus propiedades.

Su composición química es la de un polisacárido formado únicamente por unidades glucosídicas, es decir, es una macromolécula formada por gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten. Una de las principales propiedades del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina (Figura 2) es el componente dominante de la cristalización en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa (Figura 1). (Meneses, *et al*, 2007)

Amilosa: Como la celulosa, la amilosa es un polímero lineal de la glucosa con enlace glicosídico 1, 4'. La diferencia en las dos estructuras estriba en la estereoquímica del enlace. La amilosa tiene enlaces α -1, 4', mientras que los de la celulosa son β -1, 4'.

El enlace α de la amilosa tuerce la cadena de polímero en forma helicoidal. Este torcimiento aumenta los puentes de hidrógeno con el agua y aumenta la solubilidad; por eso la amilosa es soluble en el agua.

El enlace glicosídico α -1, 4' se hidroliza fácilmente por la enzima α -glucosidasa, que se encuentra en todos los animales. (Wade, 2004)

Amilopectina: La amilopectina es la fracción insoluble del almidón, y también es un polímero α -1, 4' de la glucosa. La diferencia entre la amilosa y la amilopectina reside en la naturaleza ramificada de la amilopectina. En un punto de ramificación comienza otra cadena, conectada con la cadena principal por un enlace glicosídico α -1, 6'. (Wade, 2004)

Relación amilosa/amilopectina:

Tabla 1. Relación amilosa/amilopectina para algunas fuentes vegetales. (Meneses *et al*, 2007).

Producto	Maiz	Maiz rico en amilosa	Maiz cereo	Arroz	Papa	Trigo
Amilosa %	27	55-80	0-1	17	22	24
Amilopectina %	73	20-45	99-100	83	78	76

2.1.2 SACAROSA

Disacárido no reductor de fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$. Se extrae de la caña de azúcar o de la remolacha azucarera, la cual se encuentra en una concentración comprendida entre el 20% y 15% en peso respectivamente. La hidrólisis de la sacarosa, puede llevarse a cabo mediante ácidos diluidos, y lleva a la obtención de los monosacáridos glucosa y fructosa.

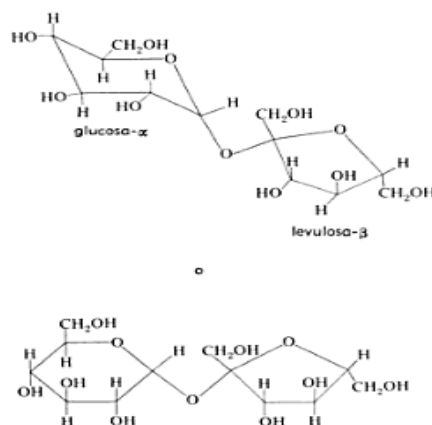


Figura 3. Estructura de la sacarosa. (Eyzaguirre, 1975)

La sacarosa está formada por la unión alfa-glucosa y beta-fructosa. Esta disposición alfa-beta no puede modificarse cuando la sacarosa es hidrolizada, la glucosa y la fructosa quedan libres y cada una sufre mutarrotación que es un fenómeno de isomerización que ocurre al disolver un azúcar reductor en agua y que va acompañado de cambios en la rotación óptica de la solución, hasta llegar a un valor que expresa el equilibrio tautomérico entre los diversos componentes de la solución (las formas alfa y beta correspondiente al equilibrio). (Barrow; Eyzaguirre, 1975)

A diferencia de la mayor parte de otros disacáridos, la sacarosa no es un azúcar reductor y no presenta mutarrotación. Esto significa que la sacarosa no es un hemiacetal y sugieren que la glucosa y la fructosa deben presentarse como glicósidos. Y esto solo es posible si los dos azúcares están unidos por un enlace glicósido entre los carbonos anoméricos de ambas, el Carbono 1 de la glucosa y el Carbono 2 de la fructosa. (McCurry, 1990)

2.4 SURFACTANTES

Un surfactante es una sustancia que, cuando está presente en baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorber en las superficies o interfaces del sistema y de la alteración en un grado notable la superficie o energías libres interfaciales de las superficies (o interfaces). El término interfaz indica una frontera entre dos fases inmiscibles, el término superficie denota una interfaz en la que una fase es un gas, normalmente aire. (Ortega, 2009)

Los surfactantes pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) es una cadena hidrocarbonada con poca solubilidad en agua. Por otra parte (H) representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado, esto puede verse representado en la figura 4. (Salager, 2002)

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H = éstersulfato, sulfonato, carboxilato etc.); catiónicos (H = amonio cuaternario); no iónico (H = polímero de óxido de etileno...), o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico, como las betaínas o las taurinas. (Salager, 2002)

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, éstas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L. (Salager, 2002)

En todo caso una solución de surfactante presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes del surfactante tendrá afinidad para el solvente mientras que la otra no. (Salager, 2002)

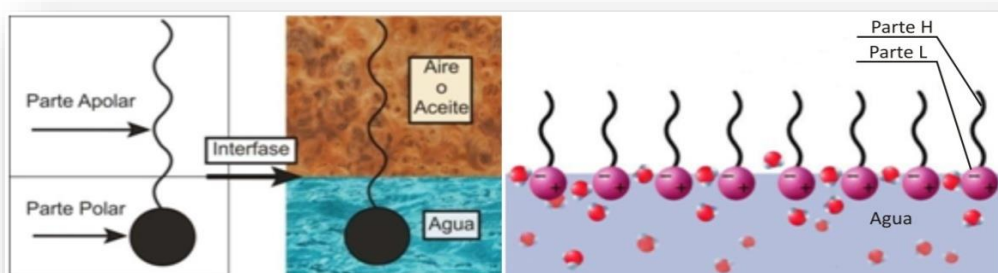


Figura 4. Partes que componen un surfactante en solución. (Química Viva, 2010)

Las moléculas anfifílicas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba. Estudios precisos de conductividad indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipofílica suficientemente larga, típicamente 10 ó más carbonos, puede existir una asociación a mayor escala, llamada micela. Dicho agregado puede contener varias decenas y aún centenas de moléculas. (Salager, 2002)

Si las moléculas del surfactante tienen una cabeza polar muy larga y una cadena pequeña (Figura 5, a), la cadena tiende a autoasociarse en forma esférica lo cual es llamado una micela normal (Figura 5, b), en el cual las cadenas forman el núcleo interno y las cabezas de los grupos la superficie externa. A bajas concentraciones de surfactante las micelas normales son esféricas, con un diámetro fijado por la longitud de la cadena de hidrocarburo y el tamaño de la cabeza apolar. El sistema es dinámico, en el que los tensoactivos implicados en la formación de micelas dejan agregados y se sustituye por otro que se mueva libremente en la fase acuosa. Sin embargo la estructura esférica de la micela siempre se mantiene. (Pileni, 2003)

Si el surfactante tiene una cabeza polar pequeña y cadenas de hidrocarburos ramificados (Figura 5, c), se forman micelas esféricas inversas (Figura 5, d), en el cual el núcleo interno es formado por las cabezas de los grupos y las cadenas forman la superficie externa. Esto se denomina una gota de aceite en agua. Si dos micelas inversas se encuentran, ellas intercambian su contenido de agua y se reforman en dos micelas distintas. En contraste con micelas normales, el tamaño de micelas inversas incrementa linealmente con el contenido de agua agregada al sistema. (Pileni, 2003)

En sistemas de surfactantes que contienen una cantidad considerable de ambos aceite y agua, la forma y dimensiones de los agregados cambian, con la formación de canales interconectados de agua, o cilindros (Figura 5, e). En estos sistemas, el espacio es dividido en dos volúmenes separados de aceite y agua por la capa del surfactante, que forma una superficie continua. Las

superficies son entonces doblemente continuas, también conocidas como bicontinuas o co-continua, en ambos agua y aceite. Adicionando más agua se induce a una nueva fase de transición, con moléculas de surfactante reorganizadas como una película plana o laminar (Figura 5, f), y el sistema se vuelve opalescente y birrefringente. (Pileni, 2003)

Los surfactantes auto-organizados en faces laminares, que ya no es plano pero tiene una forma de esferulito (Figura 5, g), en la externa y la interna fase de la esferulito, los surfactantes se auto-organizan en cilindros interconectados, tal conjunto es denominado un supra-agregado. (Pileni, 2003)

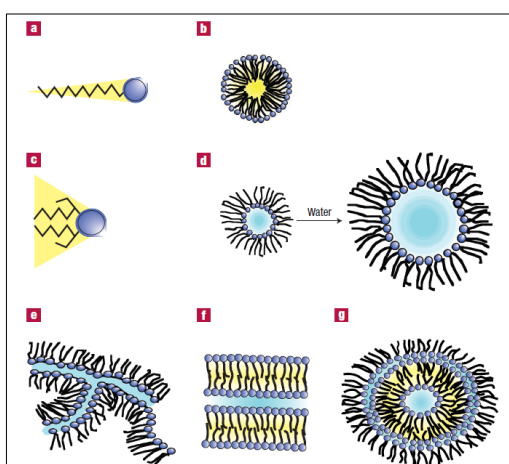


Figura 5. Formas de surfactantes en soluciones coloidales. (Pileni, 2003)

Con tal asociación del soluto es de esperar que las soluciones micelares tengan propiedades particulares semejantes en algún sentido a las soluciones coloidales de tipo macromolecular. (Salager, 2002)

En la superficie agua-aire, o en la interfase aceite-agua, se observa una brusca transición de polaridad, lo que es particularmente favorable para la orientación, perpendicularmente a la interfase, de las moléculas L-H; en esta situación el grupo hidrofílico H "baña" en la fase acuosa, mientras que el grupo lipofílico L, se encuentra en un ambiente no polar. (Salager, 2002)

2.5 SURFACTANTES IÓNICOS

2.5.1 SURFACTANTES ANIÓNICOS

Se disocian en agua en un anión anfifílico y un catión, que es, en general, un metal alcalino (Na^+, K^+) o en una sustancia orgánica de carácter básico

cuaternario. Son los surfactantes más comúnmente usados en la industria. Ellos incluyen sulfonatos de alquilbenceno (agente de limpieza), jabones (ácidos grasos), sulfato de laurilo (agente espumante), sulfocinato de di-alquil (agente humecante), lignosulfonatos (dispersantes), etc. Los tenso activos aniónicos representan aproximadamente el 50% de la producción mundial. (Pletnev, 1996; Salager, 2002)

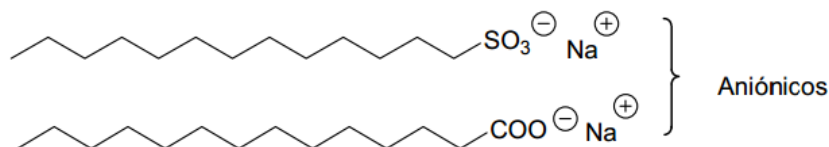


Figura 6. Estructura molecular algunos surfactantes con carácter aniónico (tridecil sulfonato de sodio y miristato de sodio)(Pletnev, 1996)

2.5.2 SURFACTANTES CATIÓNICOS

Se disocian en agua en un catión anfífilo y un anión. Una proporción muy grande de esta clase corresponde a compuestos tales como sales de aminas grasas y los compuestos amónicos cuaternarios, con una o varias de cadena larga del tipo alquilo, los principales tipos son sales cuaternarias de amonio, es la forma en la que hay una carga positiva asociada a la cadena lipofílica. Estos tensoactivos en general requieren una inversión mayor tecnológica y económica, que los aniónicos, debido a una reacción de hidrogenación a alta presión para llevar a cabo durante su síntesis.

Como consecuencia, sólo se utilizan en dos casos en que no hay un sustituto barato, es decir, (1) como bactericida, (2) como sustancia de carga positiva que es capaz de adsorber sobre sustratos cargados negativamente para producir efecto antiestático menudo de gran importancia comercial, tal como en la inhibición de la corrosión. (Pletnev, 1996;

Salager,2002)

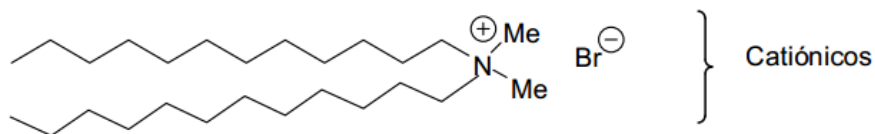


Figura 7. Estructura molecular de algunos surfactantes catiónicos. (Pletnev, 1996)

2.6 SURFACTANTES NO IÓNICOS

Representan el segundo lugar en producción a nivel mundial con aproximadamente el 45% del total de la industria. No se ionizan en solución acuosa, debido a que su grupo hidrófilo no se disocia, tal como alcohol, éter fenol, éster, o amida. (Salager, 2002)

Una gran proporción de estos tensoactivos no iónicos se hidrófilan por la presencia de una cadena de polietilenglicol, obtenido por la policondensación de óxido de etileno. Se les llama no iónicos polietoxilados. En la última década los glucósidos (a base de azúcar), se han introducido en el mercado, debido a su baja toxicidad. En cuanto al grupo lipófilo se refiere, a que son de tipo alquilo, la primera procedente de ácidos grasos de origen natural. (Salager, 2002)

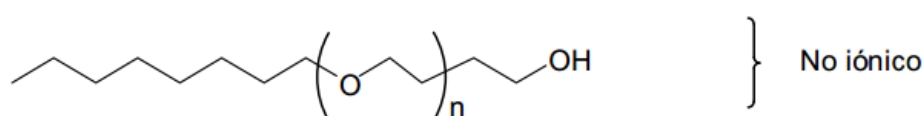


Figura 8. Estructura molecular de surfactanes etoxilados. (Pletnev, 1890)

En esta familia se encuentran los alcoholes grasos y los Alquil poliglucósidos. (Ortega, 2009)

Existen diferentes tipos de surfactantes no iónicos, pero el mercado está denominado por los derivados de compuestos polietoxilados; estos son: Alcoholes lineales etolixalos, alquil fenoles etolixados, esteres de ácidos, derivados de aminas y amidas, entre otros. (Fernandez, Salager, & Scorzza, 2004)

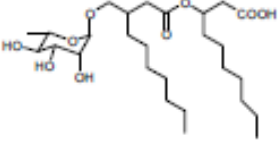
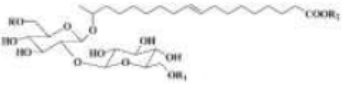
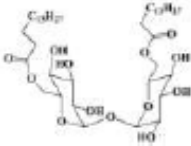
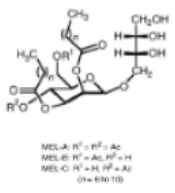
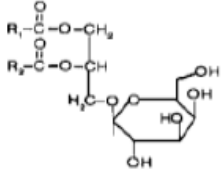
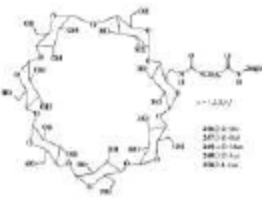
Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes. Los surfactantes no iónicos son buenos agentes de limpiezas humectantes y emulsionantes y algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones agente de limpiezas líquidos o en polvo, y en otras aplicaciones. (Fernandez et al., 2004)

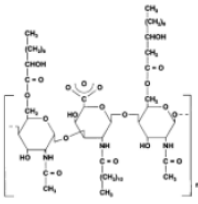

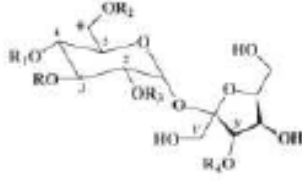
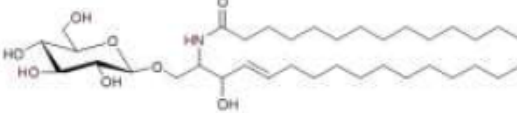
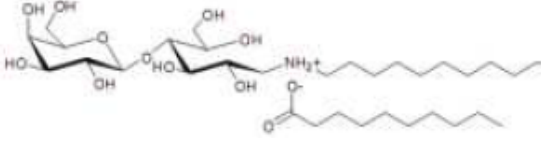
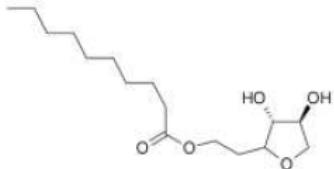
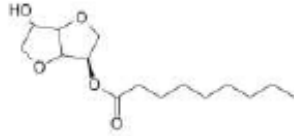
2.6.1 SURFACTANTES DERIVADOS DE CARBOHIDRATOS

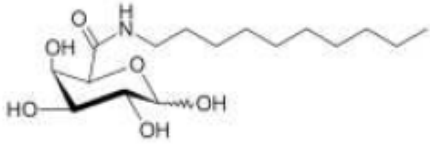
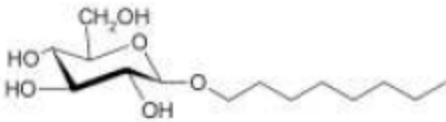
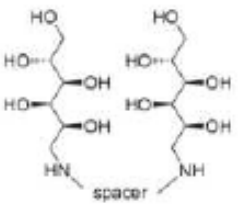
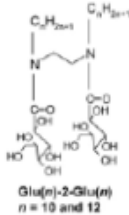

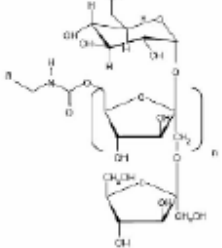
Los surfactantes basados en carbohidratos, son conocidos normalmente como glicolípidos, están constituidos por una parte sacárido (mono, di, oligo, o polisacárido) unida a una parte hidrofóbica de una, dos o múltiples cadenas de hidrocarburos. Los grupos funcionales que están involucrados en la unión de estas dos partes pueden ser: Éster, éter, tioéster, amina o un grupo amida. Generalmente los glicolípidos son clasificados de acuerdo con su estructura anfifílica, que depende del grupo polar, no polar y también del enlace entre estos. (Razafindralambo et al., 2009)

Por otro lado, los surfactantes no iónicos pueden ser clasificados como pequeños, medianos y largos, en relación con la masa molecular. De acuerdo con este criterio, se clasifican en tres importantes grupos de surfactantes: Monomérico, oligomérico y polimérico. Adicionalmente, los glicolípidos pueden provenir de dos fuentes diferentes, aquellos que se originan por fermentación microbiana, de origen animal o cultivos, que son llamados de origen natural y aquellos que son sintetizados químicamente, conocidos como de origen sintético. En la siguiente tabla se ilustra la clasificación de los glicolípidos: (Razafindralambo et al., 2009)

Tabla 2. Surfactantes glicosacaridos de origen natural y sintético. (Razafindralambo et al., 2009)

SURFACTANTES MICROBIANOS		
BIOGLICOLÍPIDOS	ESTRUCTURA	ESPECIFICACIONES (GRUPO POLAR, NO POLAR, ENLACE)
Ramnolípidos		No iónico/ mono/ diéster
Soforolípidos		No iónico/ mono/éster
Trehalolípidos		No iónico/di/éster
Manosileritriollipido		No iónico/mono/éster
Monogalactorildiacilglicerol		No iónico/di/éster
Ciclo-oligosacarido		No iónico/mono/éster- amida

Emulsan (biosurfactante polimerico)		No iónico/multiéster/amida
BIOSURFACTANTES DE ORIGEN VEGETAL		
Glicosidobutanolido		No iónico/ multi/éster
Éster de la sacarosa		No iónico/multi/éster
BIOSURFACTANTES DE ORIGEN ANIMAL		
Cerebrósidos		No iónico/di/amida
Gangliósidos		Catiónico/di/amina
GLICOLÍPIDOS SINTETICOS		
Mono éster sorbitol		No iónico/mono/éster
Isosorbitolderivativo		No iónico/mono/éster

Derivado de ácido úrico		No iónico/mono/amida
Alquilglucosido		No iónico/mono/éter
Bolaform		No iónico/ bi/amida
Gemini	 <p style="text-align: center;">Gluc(n)-2-Glu(m) n = 10 and 12</p>	No iónico/ bi/amidas
Alquilpoliglucosa		No iónico/mono/éter
Carbamatoinulin		No iónico/mono/éster

2.6.2 ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS (APG's)

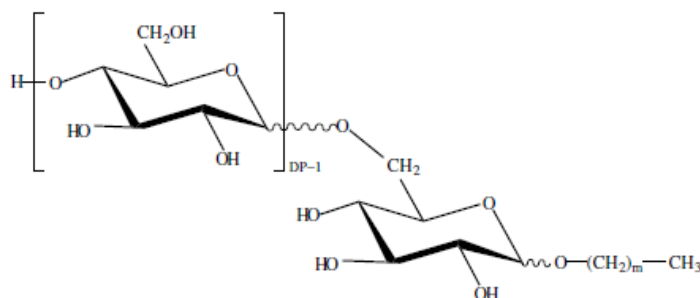


Figura 9. Fórmula Estructural de Alquil poliglucosa (Minh, 2004). DP: Grado de polimerización (Número promedio de unidad de glucosas/ cadena de alquilo m: 7-17)

Son surfactantes no iónicos preparados por la condensación en medio ácido de un alcohol de alto peso molecular sobre un azúcar que contenga un hidroxilo sobre el carbono anómero como las aldosas. (Fernandez et al., 2004)

Su fórmula general suele representarse por C_xG_y , donde x representa el número de carbonos de la cadena alquílica y G el número de unidades de glucosa. La estructura formal es del tipo acetal con un grupo alquílico de entre 8 y 16 carbonos, y un grado de polimerización (número medio de unidades de glucosa por radical alquílico) superior a 1 y normalmente inferior a 2, entre 1.3 y 1.7. (Ortega, 2009)

Los alquilglicósidos y poliglicósidos son estables a pH alto, pero inestables a pH bajo ya que se hidroliza la estructura liberando el azúcar y el alcohol graso y si este azúcar reductor se encuentra a pH bajos puede llegar a sufrir epimerización y rearrreglos enodiol (Wade, 2004). Sus soluciones acuosas no presentan una reducción de hidrofiliidad al aumentar la temperatura, lo que los diferencia notablemente de los surfactantes etoxilados. Estas y otras características hacen que estas sustancias sean usadas en la formulación de agentes de limpieza para todo uso gracias al efecto sinérgico que se produce al asociarlos con surfactantes aniónicos, que es más pronunciado que el observado con surfactantes no iónicos clásicos. Esta sinergia ha facilitado la formulación de productos con la misma concentración de materia activa pero más efectivos o productos con sustancias activas reducidas sin influir en su calidad. (Fernandez et al., 2004)

Estos APG's presentan un 100% de biodegradación en los sistemas tradicionales, sin embargo en condiciones de degradación metanogénica (anaerobia o anóxica) los APG's lineales se degradan en un 70% y los ramificados presentan mayor resistencia a la biodegradación. (Ortega, 2009)

Sus principales ventajas son: Pueden obtenerse a partir de materias primas renovables, son los tensoactivos con mayor biodegradabilidad de todos los conocidos, presentan excelentes propiedades interfaciales y de comportamiento de fase, su poder espumante es mejor que el de los otros tensoactivos no iónicos, poseen una excelente compatibilidad con la piel y las mucosas. Aplicación para limpieza delicada, limpieza fina y de alto cuidado, tienen una concentración micelar crítica muy baja y Presentan sinergismos con algunos tensoactivos no iónicos. Y su mayor desventaja es que actualmente su precio es relativamente elevado. (Ortega, 2009)

2.6 HIDROLISIS DE POLISACARIDOS

La hidrólisis ácida generalmente toma lugar cuando el ácido ataca la región amorfa del granulo. Consecuentemente, la despolimerización de la fracción de amilopectina es más rápida que la fracción de amilosa. Esto genera un alto número de fracciones de polímeros lineales.

En un proceso de hidrólisis ácida se deben de considerar los siguientes factores: la concentración del almidón, el tiempo de residencia, la temperatura y el pH de la solución, en decir, la concentración del ácido. (Whistler *et al*, 1965). A medida que la acción del ácido continua, el peso molecular y la viscosidad de los productos de hidrólisis decrecen y el contenido de azúcares reductores aumenta. (Nagodawithana, 1993) (Whistler *et al*, 1984).

Industrialmente se utilizan 3 tipos de hidrólisis: Hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática y la combinación de las dos anteriores: hidrólisis-enzimática. En la hidrólisis ácida se pueden dar otras reacciones, tal como la recombinación (gentiobiosa), por esto se debe de controlar la temperatura para evitar la formación de sustancias indeseadas. La velocidad de la hidrólisis ácida es mayor que la de la hidrólisis enzimática (Whistler *et al*, 1984)

2.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Es necesario utilizar un diseño de experimentos en este proyecto, el cual tiene como definición la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, por medio de pruebas planeadas adecuadamente. Esta metodología se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor situaciones complejas de relación causa-efecto. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

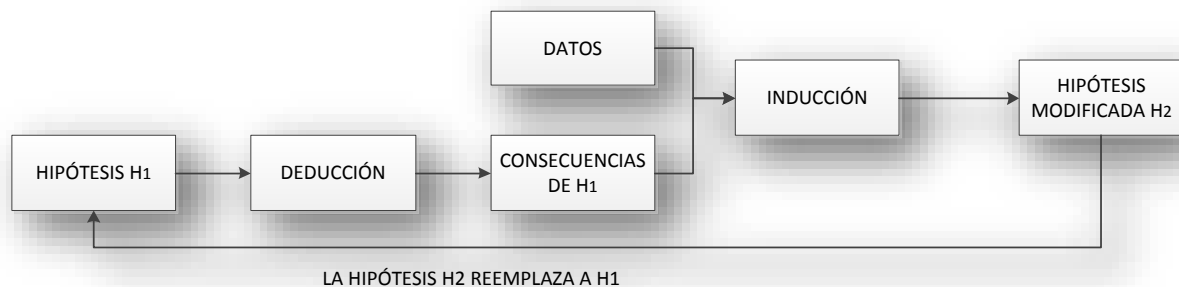
Es también la forma más eficaz de hacer pruebas. El diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permiten responder las interrogantes planteadas y de esta manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

Algunos problemas típicos que pueden resolverse con esta metodología son los siguientes:

- Comparar a dos o más materiales con el fin de elegir al que mejor cumple los requerimientos.
- Comparar varios instrumentos de medición para verificar si trabajan con la misma precisión y exactitud.
- Determinar los factores (las x vitales) de un proceso que tienen impacto sobre una o más características del producto final.
- Encontrar las condiciones de operación (temperatura, velocidad, humedad, por ejemplo) donde se reduzcan los defectos o se logre un mejor desempeño del proceso.
- Reducir el tiempo de ciclo del proceso.
- Hacer el proceso insensible o robusto a oscilaciones de variables ambientales.
- Apoyar el diseño o rediseño de nuevos productos o procesos.
- Ayudar a conocer y caracterizar nuevos materiales.

(Gutiérrez y Salazar, 2008)

A continuación se mostrará un diagrama donde se muestra el proceso de generación de aprendizaje y conocimiento como un ciclo de retroalimentación, en el diseño de experimentos, el cual nos ayuda a identificar mejor los



diferentes pasos que se deben tener presentes en este tipo de metodologías:(Gutiérrez y Salazar, 2008)

Figura 10.Diagrama del proceso de aprendizaje y conocimiento como un ciclo de retroalimentación. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

Las siguientes son las etapas fundamentales en el diseño de experimentos:

1. PLANEACIÓN Y REALIZACIÓN

- Entender y delimitar el problema y objeto de estudio.
- Elegir las variables de respuesta que serán medidas en cada punto del diseño y verificar que se miden de manera confiable.
- Determinar cuáles factores deben estudiarse o investigarse, de acuerdo a la supuesta influencia que tienen sobre la respuesta.
- Seleccionar los niveles de cada factor, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objetivo del experimento.
- Planear y organizar el trabajo experimental.
- Realizar el experimento. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

2. ANÁLISIS

En esta etapa no se debe perder de vista que los resultados experimentales son observaciones muestrales, no poblacionales. Por ello, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si las diferencias o efectos muestrales (experimentales) son los suficientemente grandes para que

garanticen diferencias poblacionales (o a nivel de proceso). (Gutiérrez y Salazar, 2008)

3. INTERPRETACIÓN

Aquí, con el respaldo del análisis estadístico formal, se debe analizar con detalle lo que ha pasado en el experimento, desde contrastar las conjeturas iniciales con los resultados del experimento, verificar supuestos y elegir el tratamiento ganador, siempre con apoyo de las pruebas estadísticas. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

4. CONTROL Y CONCLUSIONES FINALES

Para concluir el estudio experimental se recomienda decidir qué medidas implementar para generalizar el resultado del estudio y para garantizar que las mejoras se mantengan. Además, es preciso organizar una presentación para difundir los logros. (Gutiérrez y Salazar, 2008)

5 ANTECEDENTES

El primer alquil poluglucósido se sintetizó e identificó por Emil Fischer en 1893 mediante la reacción de glucosa con alcoholes hidrofílicos como el metanol, glicerol, etc. Lo cual fue aplicado a los alcoholes hidrofóbicos con cadenas largas de alquiles desde octil (C₈) hasta octadecil (C₁₈), los alcoholes grasos típicos. La glicosidación Fischer es una reacción catalizada por ácido de glucosa con etanol para producir glucósido de etilo, con agua como subproducto; estos productos son complejos ya que son mezcla en equilibrio de anómeros α , β e isómeros piranósido, furanósido. (Anh, 2004)

Sin embargo a partir de 1934 que su potencial como agente de superficie activa fue apreciado; a partir de esto, grupos de investigación de diversas redirigieron su atención a los alquil glucósidos (AGs) y desarrollaron procesos técnicos para la producción de APGs basados en la síntesis de Fischer. (Anh, 2004)

Baron y Thompson en 1976 reconocieron las propiedades detergentes de una cadena media de alquil glucósidos. Estos sintetizaron β -1-octilglucosa y β -1-decil-glucosa e investigaron su rendimiento hacia algunas proteínas de membrana bacteriana. Curiosamente, estos glucósidos se comportaron como

detergentes muy suaves. (Baron y Thompson, 1976). Este mismo año otro grupo de investigadores Stubbs *et al* informaron que Octilglucosa también muestra un comportamiento como detergente muy suave hacia la rodopsina bovina. Sus estudios sobre la rodopsina demuestran que se requiere de un detergente suave que fácilmente pueda ser eliminado, por ejemplo, por diálisis. Los alquil glucósidos parecían adecuados para este propósito, pero tanto la Octilglucosa como la Decilglucosa no resultaron ser completamente satisfactorios; además, no parecen ser muy adecuados para la preparación de grandes cantidades de material puro. Por esto, se decidió investigar algunos compuestos relacionados, introduciendo variaciones sutiles ya sea en el hidrófobo o en la parte hidrófila de la molécula. Conjuntamente se mejoró el procedimiento sintético, y se desarrolló una forma de purificación mejor, permitiendo la preparación de 50 a 100 g de material puro en un solo lote. (De Grip, Bovee-Geurts, 1976)

En 1988 S. Gross y T. Morris de Henkel Corporation, desarrollaron una composición de limpieza para superficies duras que comprende un alquil poliglucósido de fórmula: $R_1O(Z)_a$, donde R_1 es un radical orgánico monovalente que tiene 10 átomos de carbono, Z es un residuo sacárido que tiene entre 5 o 6 átomos de carbono, y (a) es un número que tiene valor aproximadamente 1,3. Este APGs se puede emplear en una composición que varía aproximadamente 0.5% a 10% en peso, y preferiblemente desde 1% a 3% en peso, basado en el peso de la composición de limpieza. (Gross, Morris, 1988)

El mismo año un equipo de investigadores descubrió un proceso para la limpieza de una superficie. La composición comprende aproximadamente 0.1% a 50% en peso de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio, cerca de 0.1% a 40% en peso de alquil poliglucósido que tiene un radical monovalente que contiene de 4 a 20 átomos de carbono, un átomo de oxígeno, un radical alquilo divalente que contiene de 2 a 4 átomos de carbono y un sacárido reductor que contiene 5 a 6 átomos de carbono. Este proceso ofrece varias ventajas. En primer lugar, el rendimiento de un limpiador de superficie dura alcalina que contiene alquil glucósidos es superior al que contiene un tensoactivo diferente; en segundo lugar, el rendimiento de un limpiador de

superficie dura alcalina que contiene APGs y un disolvente es menos dependiente de la concentración del disolvente que los limpiadores que no lo contienen; en tercer lugar, la presencia de APGs en éstos facilita el uso de constructores ya que se presenta una mejora en la solubilidad. (Malik *et al*, 1988)

En el año de 1994 para la compañía Henkel Corporation los señores A. Urfer y V. Lazarowitz, encontraron que la eficacia de una composición desinfectante de limpieza se puede aumentar mediante la incorporación de una cantidad fuerte de un compuesto (APGs) de fórmula $R-O-(Z)_n$, donde "R" es un grupo alquilo que tiene aproximadamente 8 a 22 átomos de carbono, "G" es un residuo sacárido que tiene 5 o 6 átomos de carbono, y "n" es un número de 1 a 10 en la composición acuosa que contiene un compuesto de fórmula II: $R_2R_3R_4R_5NX$, en donde "R₂" es un grupo alquilo que tiene alrededor de 1 a 22 átomos de carbono, un bencilo o C₁₋₄ sustituye el grupo bencilo, y cada uno de "R₃", "R₄" y "R₅" es independiente a un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a 22 átomos de carbono y "x" es un haluro. (Urfer *et al*, 1994)

El objetivo de los investigadores Meine y Geisen era proporcionar un agente claro para el lavado de frutas y hortalizas y, opcionalmente para lavado de carnes, esperando que la espuma pueda diluirse o pulverizarse ligeramente antes de la aplicación por el consumidor y aun así tenga buenas características de limpieza como la eliminación de cera, así como la capacidad humectación. Y es así como en el 2001 utilizaron alquil poliglucósidos de 4-9 carbonos. (Meine *et al*, 2001)

En el siguiente año R. Faber creó un limpiador de superficies duras que comprende una combinación de un surfactante no iónico y un surfactante de amonio cuaternario; o un surfactante no iónico y un agente tensoactivo aniónico, en donde el surfactante no iónico es el alquil poliglucósido y opcionalmente un óxido de amina tal que, cuando el óxido de amina está presente, no hay presente otro agente tensoactivo no iónico en las composiciones y el alquil poliglucósido comprende al menos 90% en peso de la cantidad total y cuando no está presente el óxido de amina el APG comprende

el 100% en eso de la cantidad total; la cantidad total de tensoactivos presentes en la composición es de aproximadamente 0.01 y 10% en peso. La composición incluye acerca de 1 a 10% en peso de la composición de éter de glicol soluble en agua; aproximadamente 0.1 a 1% de un constructor seleccionado del grupo de los carbonatos de metales alcalinos; y desde 0.01 a 0.5% de un agente secuestrante seleccionado de tetraacetato de etilendiamina alcalino de metal. (Faber, 2002.)

En el 2009 para la compañía Clorox los investigadores L. Shimmin, S. Burciaga, B. Hill, R. Hood, T. Kaaret, A. Kilkenny y S. Bradford, inventaron un agente de limpieza de limpieza que contiene C₈-C₁₀ alquil poliglucósidos que se combinan con alcoholes en C₂-C₄. Comprenden una composición de la superficie de limpieza dura de 0.1 a 5.0% en peso de un alquil poliglucósido con C₈ a C₁₀, donde este es el grupo alquilo; y 0.5 a 5.0% en peso de alcoholes. (Shimmin *et al*, 2009)

6 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar alquil poliglucosa a partir de hidrolizados de poli y disacáridos y alcohol cetílico.

7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Evaluar el efecto de la temperatura, la concentración de ácido y el tiempo sobre la hidrólisis de almidón y sacarosa.
- ✓ Evaluar el efecto de la temperatura, el tiempo y el porcentaje de catalizador en la síntesis de alquil poliglucosa.
- ✓ Evaluar el costo de los APG's a nivel de laboratorio mediante un análisis de materias primas utilizadas en el proceso productivo, con el fin de analizar el margen contributivo de los APG's.

8 MÉTODOLÓGIA GENERAL

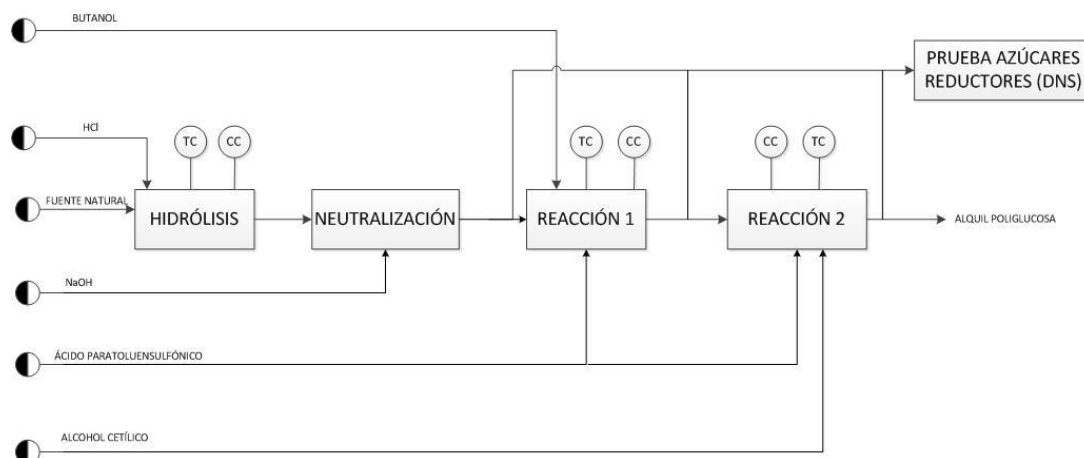


Figura 11. Diagrama de bloques del proceso de elaboración del surfactante Alquil poliglucosa.

Nota: En la figura 11 se usan las siguientes nomenclaturas: TC (control de tiempo), CC (control de concentración)

9 CAPÍTULO 1: HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN Y SACAROSA

9.1 RESUMEN

Para efectuar esta etapa se realizó una hidrólisis ácida, la cual consistió en mezclar las fuentes naturales con HCl, y exponerlas a varias temperaturas en continua agitación.

Para este procedimiento fue necesario efectuar ensayos con diferentes concentraciones de HCl, para este caso en específico se decidió trabajar con concentraciones del 10% y 15%, estos factores permitieron dar paso al primer diseño de experimentos multifactorial (Ver tabla 3), en el cual se tuvo como variable de respuesta la concentración de azúcares reductores y como variables independientes el tiempo y la concentración de HCl, la temperatura y el tipo de fuente natural.

9.2 MARCO TEÓRICO

La hidrólisis ácida generalmente toma lugar cuando el ácido ataca la región amorfa del gránulo. Consecuentemente, la despolimerización de la fracción de amilopectina es más rápida que la fracción de amilosa. Esto genera un alto número de fracciones de polímeros lineales. (Chel *et al* 1997)

En un proceso de hidrólisis ácida se deben de considerar los siguientes factores: la concentración del almidón, el tiempo de residencia, la temperatura y el pH de la solución, en decir, la concentración del ácido. (Whistler *et al*, 1965). A medida que la acción del ácido continua, el peso molecular y la viscosidad de los productos de hidrólisis decrecen y el contenido de azúcares reductores aumenta. (Nagodawithana, 1993) (Whistler *et al*, 1984).

Industrialmente se utilizan 3 tipos de hidrólisis: Hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática y la combinación de las dos anteriores: hidrólisis-enzimática. En la hidrólisis ácida se pueden dar otras reacciones, tal como la recombinación (gentiobiosa), por esto se debe de controlar la temperatura para evitar la formación de sustancias indeseadas. La velocidad de la hidrólisis ácida es mayor que la de la hidrólisis enzimática (Whistler *et al*, 1984)

9.3 MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar la hidrólisis se tomaron soluciones de almidón y sacarosa a concentración 20 g/L, posteriormente se adicionó HCl hasta completar una concentración de 10 y 15%, se realizaron calentamientos a 70,80 y 90°C y se tomaron datos en los tiempos 80, 100 y 120 min.

La cuantificación de las concentraciones de azúcares reductores fue obtenida basados en una curva de calibración de glucosa (prueba de azúcares reductores ácidodinitrosalicílico (DNS)), por medio de un análisis en el espectrofotómetro refleja un valor de absorbancia que permite determinar dicha concentración. Esta metodología está representada en la figura 12.

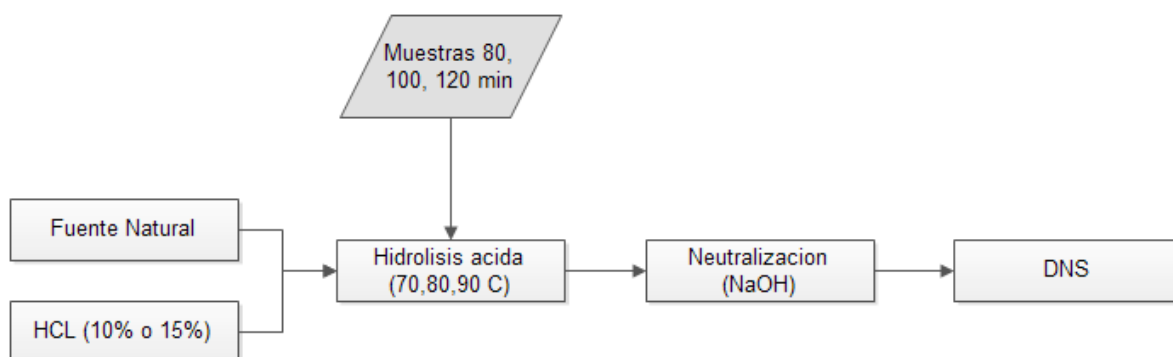


Figura 12. Diagrama de bloques proceso hidrólisis ácida

Durante la realización de esta etapa se utilizaron los siguientes materiales:

Reactivos:

- HCL (33%)
- NaOH
- Sacarosa
- Almidón en polvo (Maizena)

Implementos de laboratorio:

- Balón volumétrico 500ml
- Termómetros Brand 0-200°C
- Planchas de calentamiento Corning PC420D
- Condensadores
- Mangueras
- Pipetas
- Imanes para agitador magnético
- Espátula
- Cronometro
- Recipientes metálicos



Figura 8. Montajes realizados para la hidrólisis ácida.

El trabajo ejecutado durante este capítulo fue realizado con base en el siguiente diseño de experimentos:

Tabla 3. Diseño de experimentos multifactorial

TIPO DE FUENTE NATURAL	FACTORES	NIVELES			CORRIDAS	VARIABLE DE RESPUESTA
Almidón	Temperatura °C	70	80	90	36 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	HCl %	10		15		
Sacarosa	Temperatura °C	70	80	90	36 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	HCl %	10		15		

Antes de empezar con el método de azúcares reductores, las muestras tomadas de la hidrólisis fueron neutralizadas con hidróxido de sodio.

Luego que las muestras tomadas reaccionaran con el ácidodinitrosalicílico (DNS), se pasó a realizar la medición de absorbancia y concentración en el espectrofotómetro con una longitud de onda de 540. Las concentraciones obtenidas fueron diluidas 20 veces, con el fin de que en el momento de realizar la lectura en el espectrofotómetro este equipo arrojará un resultado que se pudiera comparar con una curva estándar, con concentración máxima de 1.2g/L, sin embargo, los datos reportados son el total de la concentración incluyendo las diluciones mencionadas.

Una vez obtenidos los resultados del DNS, se procedió a realizar un análisis estadístico que permitió determinar cuáles fueron los mejores resultados para poder continuar con la siguiente etapa del proceso.

9.4 ANÁLISIS Y RESULTADOS

A continuación se reportan las concentraciones obtenidas de la prueba de azúcares reductores (DNS) para el almidón y sacarosa.

CONCENTRACIONES OBTENIDAS DE LA PRUEBA DE AZÚCARES REDUCTORES (DNS):

Tabla 4. Concentración de azúcares reductores después de hidrólisis g/L

HIDRÓLISIS ALMIDÓN (g/L)						
	10%			15%		
Min →	80	100	120	80	100	120
70°C	6.474	8.098	9.635	12.282	13.372	13.887
80°C	11.959	9.217	11.622	12.269	12.918	11.07
90°C	11.806	12.008	12.803	12.865	11.867	8.886
HIDRÓLISIS SACAROSA (g/L)						
	10%			15%		
Min →	80	100	120	80	100	120
70°C	11.691	12.068	9.886	8.504	11.78	9.721
80°C	9.768	8.025	10.913	4.859	9.149	8.628
90°C	11.814	9.366	6.385	3.82	7.009	4.505

El proceso de hidrólisis ácida se realizó con la ruptura de enlaces tanto en el almidón como en la sacarosa, con el fin de obtener unidades de glucosa puras, las cuales posteriormente reaccionaran con los alcoholes y así de este modo obtener alquil poliglucosa.

Para nuestro proyecto se seleccionó el método químico de hidrólisis ácida por facilidad de adquisición de reactivos y enfoque químico de la hidrólisis, adicionalmente no requiere de tanto capital económico para efectuarlo.

Con los resultados obtenidos después de realizar la prueba de DNS para la hidrólisis ácida, se analizó que las concentraciones más altas en este proceso son las más efectivas, pues esta prueba detecta la cantidad de azúcares reductores presentes en la muestra a analizar, por lo tanto entre mayor sea la concentración, mayor fue la ruptura de enlaces y como consecuencia mayor

cantidad de azúcares reductores hemos obtenido, lo que nos permite determinar la combinación adecuada para la obtención de un mejor resultado.

Adicionalmente para el análisis de los resultados también se tuvo en cuenta los diagramas obtenidos por el programa estadístico usado "Statgraphics", el cual permite analizar el comportamiento de las variables estadísticamente.

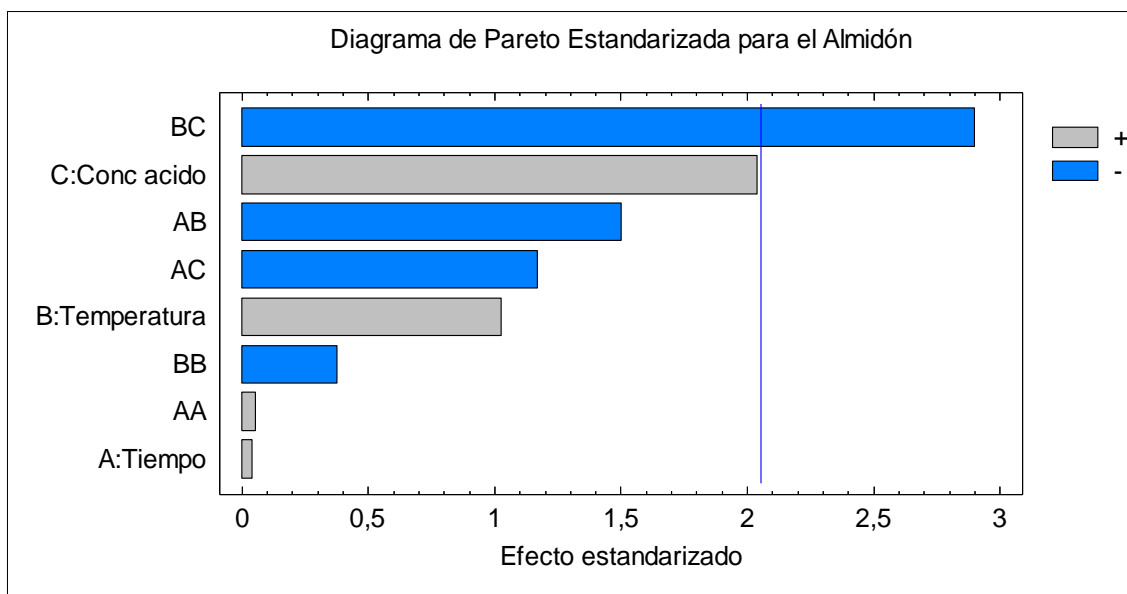


Figura 13. Diagrama de Pareto Almidón

En el gráfico de Pareto para el almidón (Ver Figura 13) se pudo determinar que la combinación de las variables que más efecto negativamente nuestro proceso fue la interacción entre la concentración de ácido clorhídrico y la temperatura, al revisar directamente de la tabla se pudo ver tendencias de aumento al aumentar la temperatura en el caso de la concentración = 10%, contrario a lo que se evidenció en la concentración = 15%. Lo cual quiere decir que mientras mayor sean estas dos variables menor cantidad de azúcares reductores podemos obtener. En la bibliografía relacionada con el proceso de hidrólisis ácida, se encontró, mientras más alta sea la concentración de HCl mayor influencia tiene sobre los resultados obtenidos, mientras que por el contrario el tiempo y la temperatura son variables menos influyentes en la variable de respuesta (Betancur & Chel, 1997)

Este fenómeno puede ser causado porque esta interacción en un momento determinado puede generar reacciones secundarias que hacen que no se

presenten azúcares reductores, si no que por el contrario las moléculas de glucosa comprometen su carbón anomérico, convirtiéndose en un azúcar no reductor, el cual afectaría la concentración de la variable de respuesta y por ende nuestro objetivo no se estaría logrando exitosamente. Por otro lado y basados en la referencia de (Pirt & Whelan, 1951), podemos evidenciar el suceso anteriormente mencionado, pues el almidón en determinadas ocasiones por su estructura molecular ramificada puede sufrir degradaciones que hacen que la ruptura de enlaces no sea posible en su totalidad, es por esta razón que se recomienda realizar una hidrólisis ácida con ácido sulfúrico, pues bajo el efecto de un ácido con mayor acción sobre la estructura molecular la ruptura de enlaces aumentaría notablemente.

Así mismo se pudo observar que las demás variables afectan en menor proporción la variable de respuesta del proyecto. Sin embargo, se vio que la concentración de ácido (HCl) es la segunda variable que tiene mayor impacto sobre la hidrólisis, lo cual significa que a mayor concentración mayor cantidad de azúcares reductores se presentan.

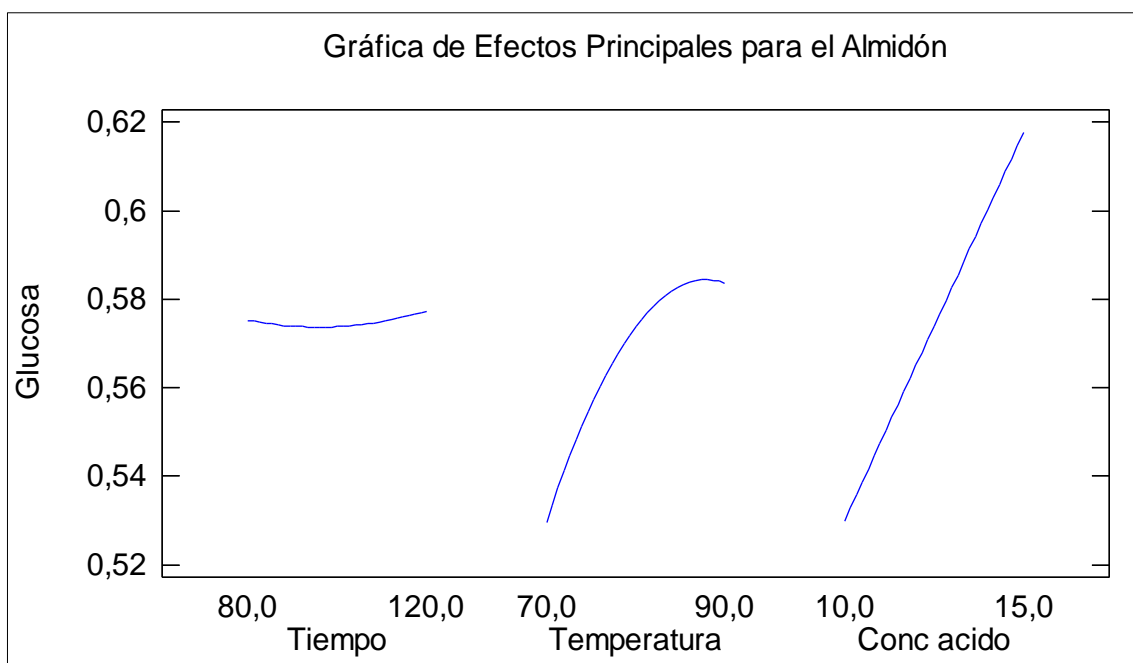


Figura 14. Gráfica de efectos principales para el almidón.

Lo anterior también puede ser corroborado con la figura 14 donde se puede ver como la concentración de ácido y temperatura son las variables que más efecto o que más afectan la concentración de glucosa. Se puede observar como el tiempo se torna constante y toma valores de concentración de glucosa muy semejantes, dándonos así a saber que se puede optimizar el diseño y tomar la variable de tiempo como un valor constante en el rango de 80 a 120 min, lo cual reduciría el diseño de experimentos.

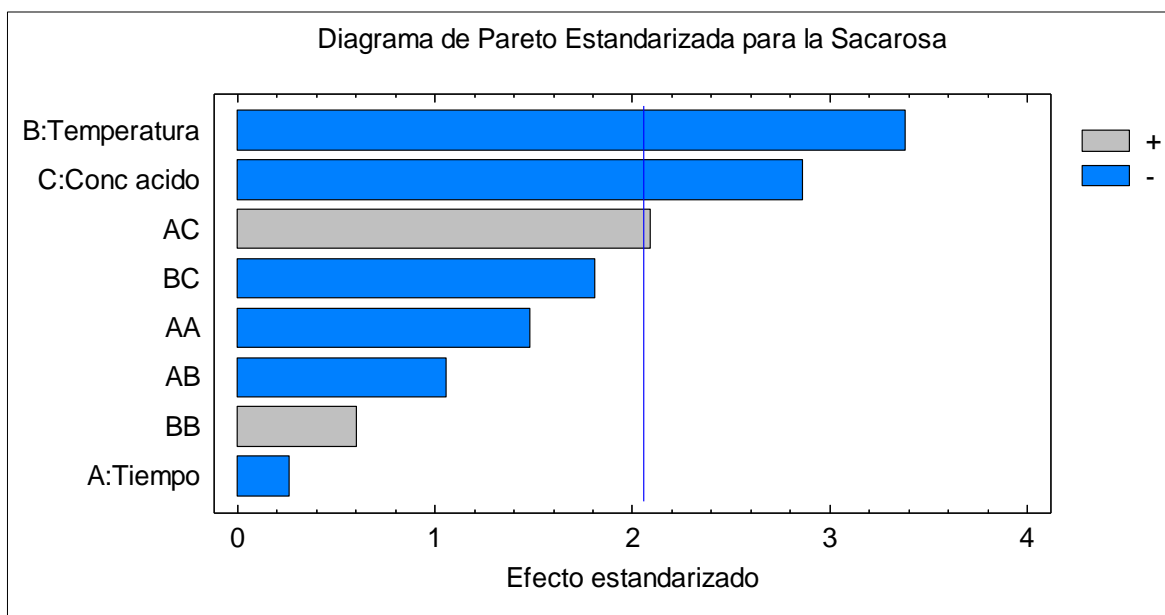


Figura 15. Diagrama de Pareto Sacarosa

Otro fenómeno diferente, pero no muy alejado del obtenido en el almidón, sucede al analizar el gráfico de Pareto para la sacarosa.

En la figura 15, se observa que la variable que más afecta negativamente el proceso es la temperatura, situación que se explica por el comportamiento de la sacarosa a altas temperaturas de comprometer su carbón anomérico, pues como se mencionó anteriormente afecta enormemente la concentración de azúcares reductores.

Situación similar ocurre con la concentración de ácido, que para este caso determinado afecta también negativamente al proceso.

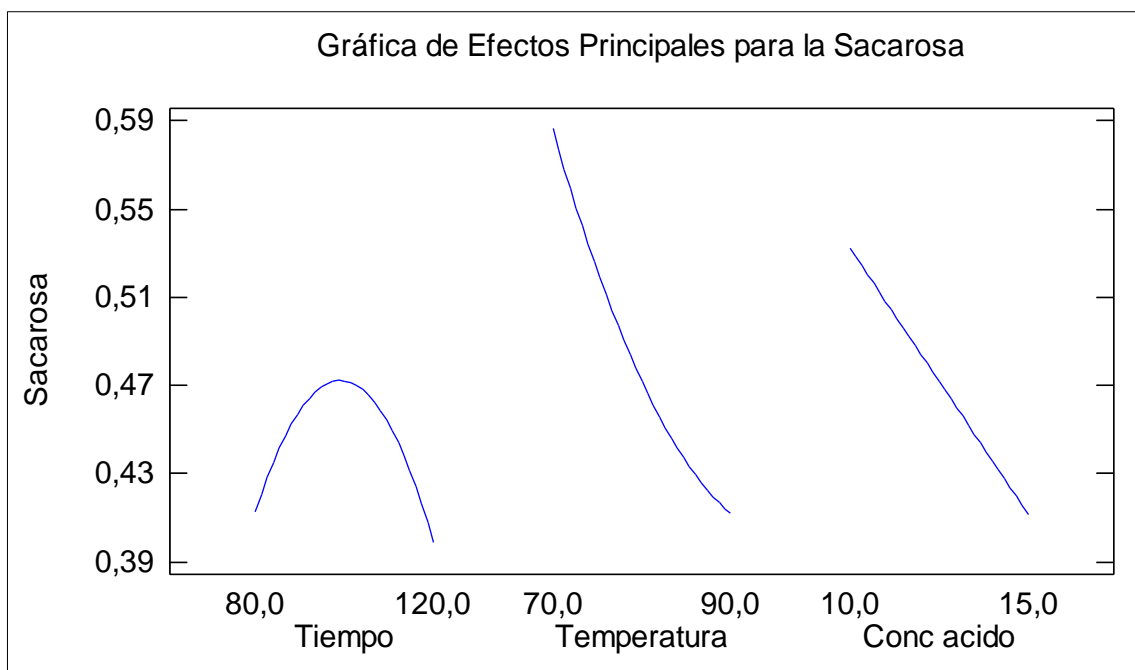


Figura 16. Gráfica de efectos principales para la sacarosa.

En la figura 16 se detalla como en la sacarosa la variable de respuesta se ve afectada por el tiempo de la hidrólisis, contrario al almidón, marcándose el valor óptimo en 100 min. Como se explicó anteriormente la temperatura y la concentración de ácido afectan positivamente la variable de respuesta solo cuando cada una de esta toma valores bajos. (70°C, 10%).

En la bibliografía revisada, fue posible determinar que a mayor tiempo de operación, debería ser mayor la concentración de unidades libres de glucosa o azúcares reductores, contrario a lo que nos sucedió. En el estudio de (Chel *et al* 1997) se analizó la hidrólisis ácida de almidón de *Canavalia ensiformis*, variando la concentración de HCl en un rango de (0.5 – 1.5%), temperatura (45 - 55°C) y un tiempo de reacción (3 – 6h); se encontró que a mayor concentración de HCl (1.5%) y mayor tiempo de reacción (6h), aumentaba el número de azúcares reductores y disminuía la viscosidad. En el presente trabajo se utilizó una concentración superior de ácido clorhídrico que en conjunto con la temperatura y el tiempo de reacción puede presentar degradación en los carbohidratos libres (Pirt & Whelan, 1951), luego de hidrolizar los monómeros de almidón. Los valores óptimos obtenidos pueden representar una similitud con la mayor hidrolisis mencionada en el trabajo anterior, las condiciones utilizadas: concentraciones de ácido (10 y 15%) y

temperaturas (70, 80, 90°C), puede ocasionar que la hidrólisis sea más severa y que por consiguiente se acorte el tiempo de operación. Para ambos casos existe una tendencia que a mayor temperatura la concentración de azúcares reductores disminuye, contrario el almidón que disminuye solo con la concentración al 15%. Este comportamiento puede ser explicado por la diferencia estructural de ambas fuentes naturales, el almidón presenta molecularmente ramificaciones y una estructura helicoidal que puede presentarse como barrera para la hidrólisis química, diferente a lo que sucede con la sacarosa, la cual por su estructura como disacárido es más fácil de hidrolizar a bajas concentraciones de HCl, pues se requiere menor energía para llevar a cabo esta ruptura de enlaces. (Pirt & Whelan, 1951), la disminución en azúcares reductores es debida entonces a degradación molecular y a posibles dimerizaciones que ocurran entre los monosacáridos hidrolizados.

10 CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE ALQUIL POLIGLUCOSA

10.1 RESUMEN

En esta etapa del proceso se realizaron varias reacciones que permitieron obtener alquil poliglucosa, las cuales fueron igualmente analizadas por medio de DNS, el cual nos ayudó a determinar la eficiencia de la reacción en la primera etapa del proceso.

Las síntesis de butil glucósido y cetil glucósido fueron reacciones por adición y sustitución respectivamente las cuales permitieron que la cadena hidrocarbonada se adicionara al monómero de sacarosa o almidón dependiendo del caso analizado, de este modo a menor cantidad de azúcares reductores indican una mayor sustitución y por ende una mejor eficiencia en la reacción. Como reacción intermedia debe presentarse la formación de butil glucósido con el fin de permitir una mayor miscibilidad entre la cadena larga de 16 carbonos y el hidrolizado, de lo contrario no se podría llevar a cabo la segunda reacción bajo las condiciones establecidas en este proyecto. (McCurry, 1990)

10.2 MATERIALES Y MÉTODOS

La mayor concentración de azúcares reductores de la hidrólisis de almidón y sacarosa se eligió para producir el butilglucosido intermediario y tener así la mayor eficiencia de producto dentro de las condiciones listadas.

Para las temperaturas 100 y 110°C se utilizaron recipientes metálicos utilizados con contenido de alúmina, como medio conductor de calor, con el fin de aumentar la transferencia de calor y garantizar la homogeneidad de la temperatura para la realización de la síntesis de APG's.

Adicional a las pruebas de DNS en la formación de cetil glucósido, se utilizó espectroscopia de infrarrojo para determinar la sustitución de cadenas hidrocarbonadas de los alcoholes de 4 y 16 carbonos.

Los espectros de infrarrojo fueron tomados en un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum BS. Las muestras sólidas fueron analizadas en una pastilla de bromuro de potasio (KBr). El software asociado al equipo para los análisis con KBr es Spectrum V. 2.0 B Perkin Elmer 1998. Para los análisis con la tecnología ATR el software utilizado fue Spectrum V. 5.3.1 Perkin Elmer 2005.

A continuación se listan reactivos, compuestos químicos e implementos utilizados para cada ensayo realizado en las diferentes reacciones.

Reactivos:

- NaOH (70%M – grado analítico)
- Ácido paratoluensulfónico (APTS) comercial colresin
- Butanol analítico Merck
- Alúmina
- Alcohol cetílico comercial protokimica
- DNS (Ácido dinitro salicílico) Sigma Aldrich

Implementos de laboratorio:

- Balón volumétrico 500 mL
- Termómetros Brand 0-200°C

- Planchas de calentamiento Corning PC420D
- Condensadores
- Mangueras
- Pipetas
- Imanes para agitador magnético
- Espátula
- Cronometro
- Recipientes metálicos (utilizados para los ensayos realizados a 100 y 110°C)

Equipos de laboratorio:

- Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum BS

Tanto en la realización de producción de butil glucósido y cetil glucósido se utilizó el mismo montaje para todas las pruebas realizadas.



Figura 17. Montaje reacción 1 y 2 (Almidón y Sacarosa)

Para ejecutar el método de azúcares reductores (DNS), tanto para la formación de butil glucósido como para la formación de cetil glucósido, antes se procedió a neutralizar las soluciones con hidróxido de sodio, luego se adicionó ácido paratoluensulfónico como catalizador y se mantuvo el pH neutro.

10.2.1 FORMACION DE BUTIL GLUCÓSIDO

En esta primera reacción se utilizó butanol, una cadena de cuatro carbonos que permitió comenzar con la reacción de adición. Las reacciones de formación de butil glucósido se realizaron con el producto hidrolizado óptimo de cada fuente natural posteriormente se adicionó como catalizador ácido paratoluensulfónico, posteriormente se adicionó butanol y esta mezcla fue expuesta a variaciones de temperatura y concentración del catalizador de acuerdo con el diseño de experimentos. (Ver tabla 5), de este modo cada determinado (80, 120 Y 180 min) tiempo se tomaron muestras que nos permitieron analizar la eficiencia de la reacción por medio del DNS.

Esta reacción es conocida como transacetilación, la segunda vía para la obtención de APG's según Fischer, recomendada cuando se utiliza almidón como fuente de glucosa o cuando se utilizan jarabes con una baja cantidad de dextrosa equivalente (presencia de azúcares reductores), esta es la principal razón para la elección de este procedimiento de síntesis de APG's. (Ánh *et al* 2004.)

Teniendo la glucosa como carbohidrato principal, la temperatura a la cual se debe llevar a cabo la reacción 1 debe estar entre un rango de 85 °C y 120 °C y no debe ser menor a los 85 °C pues esto causaría una reducción en la tasa de velocidad de la reacción.

Por el lado del catalizador (ácido paratoluensulfónico), su concentración en la reacción 1 debe encontrarse entre un rango de 0.5% y 2%, basados en la cantidad de monosacáridos usados en base molar. (McCurry, 1990)

Tabla 5. Diseño de experimentos reacción formación de butil glucósido.

TIPO DE FUENTE NATURAL	FACTORES	NIVELES			CORRIDAS	VARIABLE DE RESPUESTA
Almidón	Temperatura °C	90	100	110	54 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	% APTS	0.5	1	2		
Sacarosa	Temperatura °C	70	80	90	54 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	% APTS	0.5	1	2		

10.2.2 FORMACION DE CETIL GLUCÓSIDO

Durante esta etapa se efectuó una mezcla entre el butil glucósido obtenido en la anterior reacción y una cadena larga de carbonos, para este caso se trabajó con alcohol cetílico.

Para esta reacción se adicionó una concentración determinada de ácido paratoluensulfónico (mismo catalizador que en formación de butil glucósido), que actúa como catalizador en esta etapa, para acelerar la reacción y determinar cuál es su efecto.

Esta variabilidad entre la concentración del catalizador y el tiempo, dio lugar a la realización de un tercer diseño de experimentos multifactorial (Ver tabla 6), por medio del cual se determinó el valor óptimo de la reacción que es finalmente la cantidad de APG's obtenidos.

La eficiencia de esta etapa de la reacción no es posible determinarla mediante el DNS, solo lo mencionado en la hidrolisis, es por esto que se recomienda la utilización de un método analítico más avanzado como lo es el infrarrojo.

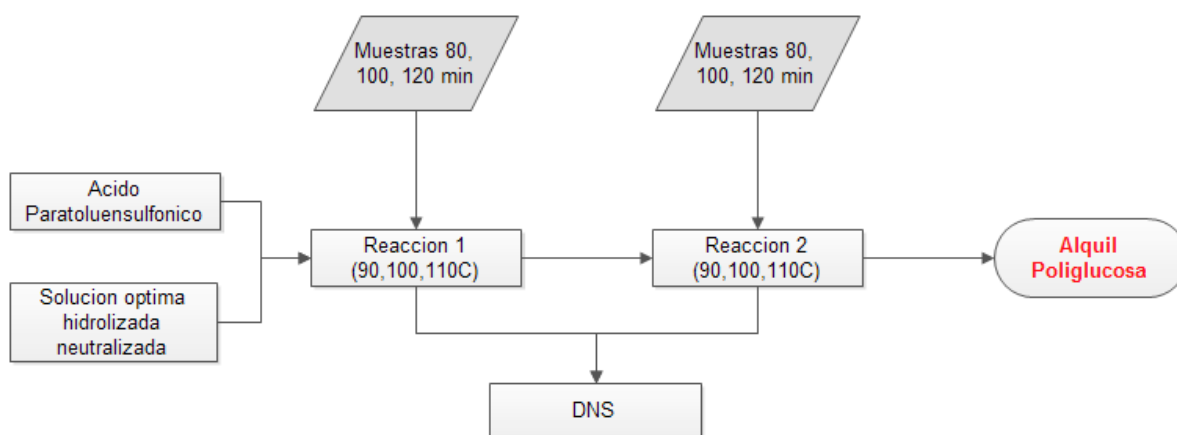


Figura 18. Diagrama de bloques síntesis de alquil poliglucosa

Tabla 6. Diseño de experimentos reacción para formación de cetil glucósido.

TIPO DE FUENTE NATURAL	FACTORES	NIVELES			CORRIDAS	VARIABLE DE RESPUESTA
Almidón	Temperatura °C	90	100	110	54 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	% APTS	0.5	1	2		
Sacarosa	Temperatura °C	70	80	90	54 x 2	1
	Tiempo (min)	80	100	120		
	% APTS	0.5	1	2		

10.3 ANÁLISIS Y RESULTADOS

FORMACION DE BUTIL GLUCOSIDO

Los resultados reportados a continuación igualmente fueron diluidos aproximadamente 20 veces, para efectos de la lectura del espectrofotómetro.

Tabla 7. Concentración de azúcares reductores después de reacción 1 (g/L)

FORMACION DE BUTIL GLUCOSIDO PARA EL ALMIDÓN (g/L)									
	0.5% APT (Catalizador)			1% APT (Catalizador)			2% APT (Catalizador)		
Min →	80	100	120	80	100	120	80	100	120
90°C	7.794	9.013	8.215	12.469	11.61	12.58	12.57	9.57	11.97
100°C	10.817	10.216	8.39	12.18	11.122	11.57	11.55	9.07	8.022

110°C	9.499	10.714	9.827	11.98	11.75	9.99	10.03	10.95	10.81
FORMACION DE BUTIL GLUCOSIDO PARA LA SACAROSA (g/L)									
	0.5% APT (Catalizador)			1% APT (Catalizador)			2% APT (Catalizador)		
Min →	80	100	120	80	100	120	80	100	120
90°C	7.88	8.68	9.71	9.85	9.708	9.25	10.327	9.754	10.794
100°C	9.741	8.432	9.461	9.1	5.55	11.38	10.464	10.36	10.07
110°C	9.404	7.932	8.406	10.024	11.62	10.468	10.898	11.58	11.006

Con los datos obtenidos luego de realizar la prueba de DNS, se pudo analizar que a menor concentración de azúcares reductores mayor fue la eficiencia de la reacción demostrando que la glucosa libre se encontraban como azucares reductores, se enlazaron al butanol, por esta razón si la cantidad de azucares reductores libres es bajo indicará que quedaron pocas glucosas libres por reaccionar.

Los resultados de la tabla 7 permiten analizar que esta reacción puede llevarse a cabo a unas condiciones de trabajo relativamente fáciles de alcanzar, es decir, que para que la reacción se lleve a cabo se requiere poca cantidad de energía.

Es posible también que a mayores condiciones de trabajo, el catalizador actúe como fuente para la realización de una nueva hidrólisis ácida, lo que estaría aumentando la concentración de azucares reductores y estaría explicando el fenómeno de los resultados obtenidos anteriormente.

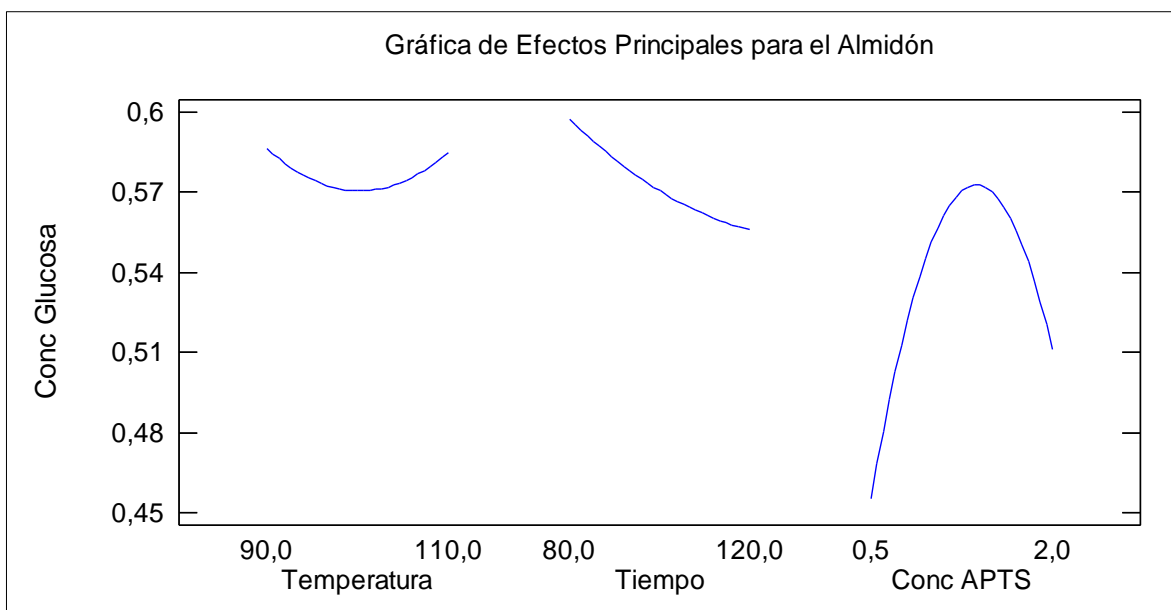


Figura 19. Gráfica de efectos principales para el almidón reacción 1.

En la figura 19, se ve claramente como la concentración de APTS a valores bajos, arroja resultados pequeños de concentración de glucosa, lo que da a entender que hay mayor cantidad de acetales formados. Tanto la temperatura como el tiempo son variables que no afectan en mucho la variable de respuesta, por esto no son definitivas a la hora de tomar una decisión de cuáles son los valores óptimos para este diseño de experimentos.

El mismo panorama se pudo observar para la figura 20, la concentración del catalizador APTS es la variable que juega el papel más importante mostrándonos que a bajas concentraciones es que se obtiene la respuesta deseada.

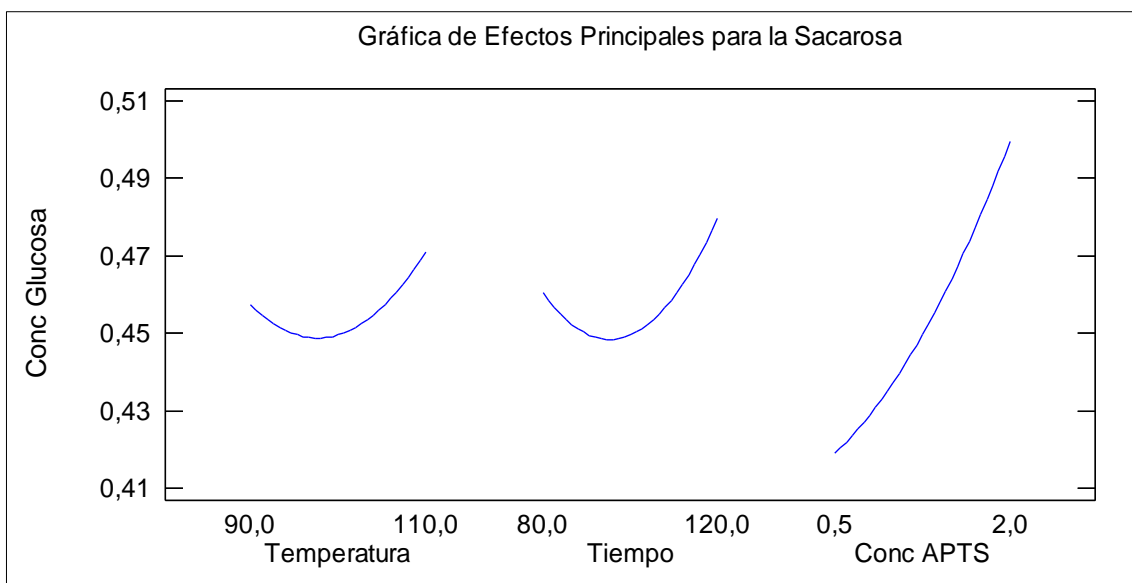


Figura 20. Gráfica de efectos principales para la sacarosa reacción 1.

Con los datos obtenidos tanto en la hidrólisis como en la reacción 1 se puede evaluar la eficiencia de la reacción como la cantidad de glucosa que reaccionó con el butanol. Esto se puede observar en la tabla 8, los cálculos se realizaron con los valores óptimos para cada una de las fuentes naturales.

$$\frac{\text{Nro azucares reductores (hidrólisis)} - \text{Nro azucares reductores (rxn 1)}}{\text{Nro de azucares reductores (hidrólisis)}} \times 100$$

Tabla 8. Porcentaje de glucosa libre

Almidón	Sacarosa
43,88%	34,70%

Aunque no se alcanzó más de 50% en la eficiencia de la reacción, tanto para el almidón como para la sacarosa, una gran cantidad de glucosas reaccionaron mostrándose así hasta esta etapa del proceso que la fuente natural almidón, logro enlazar más glucosas con el butanol, de las que había obtenido en la hidrólisis.

FORMACION DE CETIL GLUCÓSIDO

Los resultados reportados a continuación fueron diluidos aproximadamente 10 veces.

Tabla 9. Concentración de azúcares reductores después de reacción 2. (g/L)

REACCIÓN 2 ALMIDÓN									
	0.5% APT (Catalizador)			1% APT (Catalizador)			2% APT (Catalizador)		
Min →	80	120	180	80	120	180	80	120	180
90°C	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335	4.3335
100°C	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115	4.9115
110°C	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145	3.8145
REACCIÓN 2 SACAROSA									
	0.5% APT (Catalizador)			1% APT (Catalizador)			2% APT (Catalizador)		
Min →	80	120	180	80	120	180	80	120	180
90°C	5.019	4.89	3.785	4.555	4.402	4.42	4.705	4.4215	4.893
100°C	3.915	5.0755	2.407	4.2945	3.0735	5.432	4.8575	4.835	4.7275
110°C	4.9215	2.799	2.9955	4.87035	4.77	4.905	4.965	5.0525	4.952

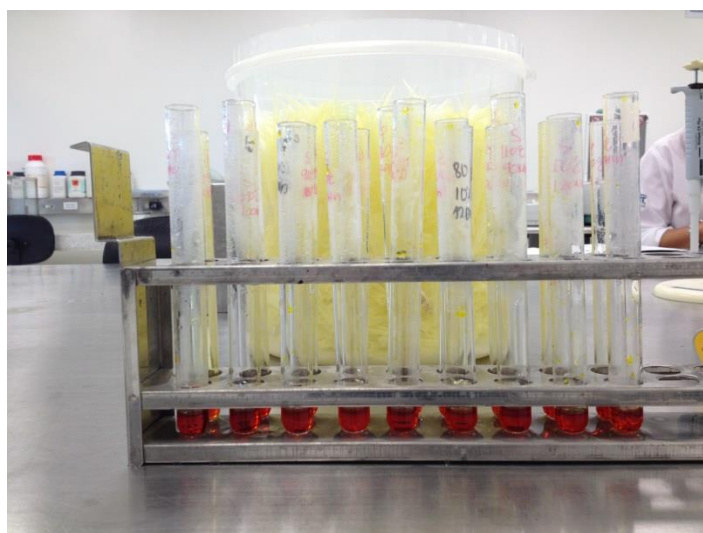


Figura 21. Pruebas DNS reacción cetil glucósido

En el caso de la obtención de cetil glucósido sucede algo muy diferente en comparación con la formación de butil glucósido, pues en esta se estaba adicionando butanol, con el fin de obtener azúcares no reductores y propiciar un medio que permitiera después la sustitución del alcohol cetílico en el butil glucósido, por el contrario en la segunda reacción sucede algo particular: Los valores de DNS se deben conservar para mostrar que la concentración de azúcares reductores no disminuye notablemente, indicando que se conserva comprometida la glucosa, más la sustitución de C4-C16 se puede comprobar por infrarrojo.

Sin embargo, observando los resultados obtenidos en la tabla 9, podemos concluir que evidentemente se percibe una ligera reducción entre estas dos concentraciones, este fenómeno puede ser explicado de la siguiente manera: Si bien es cierto que la síntesis de alquil poliglucosidos, no es conveniente llevarla a cabo directamente con alcohol cetílico debido a que este compuesto es altamente lipofílico, por lo que se dificulta la reacción, cuando se realiza una reacción intermedia entre estas como la realizada en obtención de butil glucósido, el medio de la solución se vuelve mucho más propicio para que se lleve a cabo la síntesis de cetil glucósido, es por esto, que la disminución de la concentración de azúcares reductores en la obtención de cetil glucósido se puede explicar debido a que el medio de la solución posee algunos azúcares reductores que no hayan reaccionado en la formación de butil glucósido y hayan reaccionado durante esta segunda reacción directamente con el alcohol cetílico, mostrando así una concentración de azúcares reductores menor durante esta etapa del proceso.

Otro factor importante a resaltar se basa en que en esta formación de cetil glucósido aún hay presencia del catalizador APTS, que puede actuar en la formación de nuevos butil glucósido con la cadena alquil de cuatro carbonos sustituida por la presencia del alcohol cetílico, de esta manera se podrían generar más cetil glucósido, que se ve reflejado en la disminución de la concentración de glucosa como resultado del análisis de azúcares reductores DNS.

Podemos determinar que los valores óptimos fueron los registrados en la tabla 10, pues seguimos basados en que a menor cantidad de azúcares reductores obtenidos, son más las moléculas de glucosa comprometidos, y por ende una mayor obtención de alquil poliglucosidos.

Principales Bandas obtenidas en los espectros:

Butil glucósido (almidón): 3300, 1600, 1200 cm^{-1} ; Cetil glucósido (almidón): 3300, 2900, 1600, 1400, 1200 cm^{-1} ; Butil glucósido (sacarosa): 3300, 1600, 1200 cm^{-1} ; Cetil glucósido (sacarosa): 3300, 2900, 1600, 1400, 1200 cm^{-1}

Los espectros de infrarrojo mostraron una banda de tensión C-O-C a 1100 - 1200 cm^{-1} Indicando que existe el grupo acetal dentro de la sustitución de los monosacáridos reductores (Mahadevan).

Es posible adicionalmente apreciar cómo la banda de tensión C-H (2900 cm^{-1}) y flexión C-H (1200 cm^{-1}) es mucho mayor para los espectros que contienen el sustituyente glucosídico del alcohol cetílico, indicando que existió sustitución en la transacetilación (transglucosidación)

Basados en estos resultados también se puede obtener una eficiencia global de la reacción, tal y como se observa a continuación:

%Eficiencia

$$= \frac{\left[\frac{g}{L}\right] \text{ azúcares reductores hidrólisis} - \left[\frac{g}{L}\right] \text{ azúcares reductores cetil glucosido}}{\left[\frac{g}{L}\right] \text{ azúcares reductores hidrólisis}}$$

* 100

Tabla 10. Eficiencia global de la reacción

Fuente	Eficiencia Global %
Almidón	72.62
Sacarosa	80.17

Así mismo dentro del análisis de los resultados obtenidos podemos evidenciar notoriamente que los ensayos realizados con la sacarosa en esta última etapa del proceso fueron los mejores en comparación con los obtenidos con el

almidón en cuanto a la concentración de azúcares reductores, lo cual quiere decir, que para efectos de la síntesis de alquil poliglucosa bajo las condiciones trabajadas en este proyecto, la mejor fuente natural es la sacarosa.

El comportamiento mencionado puede ser el resultado del medio de la fuente natural con la que se trabajó durante este proyecto, pues para el caso de la sacarosa se utilizó una fuente pura, netamente sacarosa, mientras que con el almidón de maíz se utilizó una fuente como Maizena, que si bien es cierto en su gran mayoría está compuesta por almidón puro, tiene un porcentaje que no corresponde a la fuente natural requerida, lo cual puede influenciar considerablemente en los resultados obtenidos anteriormente. Cabe resaltar que uno de los principales contaminantes de la Maizena son las esporas, y esta carga bacteriana que tiene paredes gruesas no es eliminada o minimizada por altas temperaturas, humedad u otras condiciones desfavorables

Adicionalmente, como análisis en la explicación del fenómeno ocurrido en la obtención de cetil glucósido, se puede determinar que la estructura molecular de ambas fuentes naturales, también tiene una gran influencia en estos resultados, pues la sacarosa es un disacárido compuesto por dos unidades de glucosa (fructosa y glucosa), mientras que en el almidón los monómeros pueden presentarse con varias ramificaciones, las cuales pueden afectar el resultado de esta reacción.

11 CAPÍTULO 3: EVALUACIÓN ECONÓMICA A ESCALA DE LABORATORIO

11.1 RESUMEN

La síntesis de este producto representa la incursión de una materia prima para la producción de agentes de limpieza a nivel industrial, es necesario entonces que como parte del trabajo realizado se lleve a cabo un análisis de los costos involucrados en la elaboración de este surfactante, el cual permite realizar una evaluación parcial sobre la viabilidad del proyecto.

Por esta razón, dentro de este proyecto se decidió realizar un análisis de

costos, basados únicamente en las materias primas requeridas durante este proceso.

Como consecuencia, a través de capítulo se quiere dar a conocer el costo de todas las materias primas utilizadas en cada una de las etapas del proceso y para cada uno de las fuentes naturales, para así dar un estimado de cuánto cuesta producir alquil poliglucosa a nivel de laboratorio.

11.2 MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se presentaran los materiales utilizados durante la elaboración de este surfactante, con sus respectivas cantidades:

Tabla 11. Tabla para los costos de producir APG's a partir de almidón.

	MATERIAS PRIMAS	CANTIDAD	COSTO
HIDRÓLISIS	Maizena (g)	5	\$740
	HCl (mL)	113	\$7636
	Agua (mL)	136	\$0.19
Producción de butil glucósido	NaOH (mL)	50	\$ 1000
	APTS (g)	0,578	\$ 1.46
	Butanol (mL)	1,5505	\$ 74.24
Producción de cetil glucósido	NaOH (mL)	48	\$960
	APTS (g)	0,578	\$ 1.46
	Alcohol cetílico (g)	4	\$162
TOTAL			\$10575

En las tablas 11 y 12 se encuentran organizadas por etapa las materias primas empleadas para la producción de alquil poliglucosa a partir de las dos fuentes naturales (almidón y sacarosa), estos datos de las cantidades dependieron de los valores óptimos seleccionados en cada una de las etapas.

Tabla 12. Tabla para los costos de producir APG's a partir de sacarosa.

	MATERIAS PRIMAS	CANTIDAD	COSTO
HIDRÓLISIS	Sacarosa (g)	5	\$7.25
	HCl (mL)	75	\$5068
	Agua (mL)	174	\$0.24
REACCIÓN 1= producción de butil glucósido	NaOH (mL)	50	\$1000
	APTS (g)	0,578	\$ 1.46
	Butanol (mL)	0,6052	\$ 28.74
REACCIÓN 2= producción de cetil glucósido	NaOH (mL)	48	\$960
	APTS (g)	0.578	\$ 1.46
	Alcohol cetílico (g)	4	\$162
TOTAL			\$7229

En las tablas 11 y 12 se puede observar que sale más costoso producir alquil poliglucosa a partir de una fuente natural como lo es el almidón. Este aumento se debe a que esta fuente natural fue extractada de un producto comercial como lo es el almidón de maíz, es posible que si la fuente natural hubiera sido extraída de otro medio, el costo de ambas fuentes hubiera sido muy similar.

Adicionalmente para el análisis de este costo, es fundamental tener en cuenta la eficiencia global de la reacción, (**ver tabla 10**). Es decir que inicialmente este proyecto fue planteado para fabricar 100 ml de APG's, sin embargo, la eficiencia de la reacción con almidón es de un 70% y con la sacarosa de un 80%, por esta razón los costos mencionados en las tablas 11 y 12 no son los costos totales de una inversión pues no se estaría teniendo en cuenta dicha eficiencia.

Teniendo en cuenta este criterio, la inversión global para la obtención de 100 ml de APG's deberán ser:

Tabla 13. Costos asociados a materias primas

Fuente	Inversión inicial asociada a materias primas
Almidón	\$ 15110
Sacarosa	\$ 9036

A pesar de realizar este análisis de los costos de la producción de alquil poliglucosa a partir de las materias primas, no se puede determinar exactamente el costo del producto, pues como resultado de la formación de cetil glucosido se tiene una solución que no permite cuantificar la cantidad de producto final obtenido.

12 CONCLUSIONES

1. Fue posible sintetizar APG a partir de hidrolizados de poli y disacáridos y alcohol cetílico.
2. Se determinó que la concentración de ácido clorhídrico y la temperatura, son las variables que mayor influencia tienen sobre la reacción de hidrólisis ácida en almidón, adicionalmente se determinó que a temperaturas superiores a 90°C y tiempos superiores a 120 minutos se obtiene degradación de la glucosa hidrolizada
3. Se analizó que la variable que mayor influencia negativa tiene sobre la reacción de hidrólisis ácida en la sacarosa, es la temperatura.
4. En la formación de butil glucósido se evidenció que el aumento de la concentración de catalizador (APS), fue la variable que mayor impacto tuvo sobre la concentración de azúcares reductores, condición determinada por medio de DNS.
5. La prueba de DNS realizada para monitorear la transacetalación mostró una leve reducción indicando la que en esta etapa más azúcares libres se comprometieron, este resultado también fue corroborado por medio

de un análisis infrarrojo, el cual por la presencia de bandas de tensión de grupos acetales y alquilos, se evidencia la presencia de alquil poliglucosido en la solución obtenida.

6. Se concluyó finalmente que los resultados con mayor rendimiento fueron los obtenidos con la sacarosa mediante el análisis de la eficiencia global.
7. Se realizó una evaluación económica a escala de laboratorio, que permitió el análisis de los costos de las materias primas utilizadas para la síntesis de alquil poliglucosa.

13 PERSPECTIVAS Y SUGERENCIAS

1. Es recomendable usar la hidrólisis enzimática, durante la primera fase de la metodología de la síntesis de APG's, pues como se mencionó anteriormente este procedimiento es mucho más eficiente para la ruptura de enlaces de las fuentes naturales utilizadas en este proyecto (almidón y sacarosa). Si bien es cierto, requiere una mayor inversión en tiempo y economía, el uso de esta metodología mejoraría notablemente las condiciones de trabajo y la eficiencia de la reacción. (Morales & Sanchez, 2004)

Se recomienda adicionalmente para el proceso de hidrolisis utilizar condiciones menos agresivas de hidrólisis para evitar la degradación de los monosacáridos libres, al igual que utilizar otros ácidos como el ácido sulfúrico. (Mahadevan, 1970; Pirt & Whelan, 1951)

2. En las reacciones de butil glucósido y cetil glucósido, se debe buscar la manera de garantizar que las temperaturas a las cuales son llevadas a cabo estas reacciones, permanezcan constantes durante el tiempo de ejecución, pues esto también ayuda a que los resultados obtenidos sean más confiables y al aumento de la eficiencia de las reacciones.
3. Para la caracterización de APG's, es recomendable emplear métodos espectrofotométricos que permitan mayor precisión y profundidad en el análisis de los resultados, pues determinan valores más específicos en concentraciones de APG's, lo cual haría posible una cuantificación de la eficiencia de las reacción con cetil glucósido. Como técnica

recomendada, se encuentra la espectrofotometría de infrarrojo. Esta metodología, permite determinar por medio de ondas electromagnéticas, los diferentes grupos funcionales presentes en la muestra. (El-Sukkary, Syed, Aiad, & El-Azab, 2008).

Otro método utilizado para la caracterización de estos surfactantes es HPLC (cromatografía líquida de alta eficiencia), en la cual los APG se separan de otros compuestos de acuerdo con la longitud de la cadena alquilo, de esta manera se obtendría la cantidad de surfactante obtenida durante la formación de cetil glucósido, haciendo que la eficiencia de la reacción sea posible cuantificarla (Czichocki, Fiedler, Haage, Much, & Weidner, 2002).

14 BIBLIOGRAFÍA

Arango, G. J. Metabolismos Primarios de Interés Farmacológico. Universidad de Antioquia. Mar 2002.

Anh, N. M. (2004). Optimisation of the analysis of alkyl polyglucosides by MEKC-PAD.

Baron, C. and Thompson, T.E. Biochim. Biophys. Acta, 426 (1976) 46.

Barrow, G. M.; General Chemistry; Wadsworth Publishing Company, Inc., Belmont, California; 1975 , Pág 665-666.

Balluerka, N; Vergara, A. Diseños de investigación experimental. Pearson education. Madrid, 2002. 346 – 347

Betancur, A. D., & Chel, G. L. (1997). Acid Hydrolysis and Characterization of *Canavalia ensiformis*, (1986), 4237–4241.

Both, S., Schroeder, J., & Perez, P. R. (2011). Alkyl polyglucoside surfactants Multitasking efficiency for hard surface cleaning, 18–19.

Chel, G.; Betancur, A.; Acid Hydrolysis and Characterization of *Canavalia ensiformis* Starch; Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Av. Juárez No 421 Cd. Industrial, Mérida, Yucatán, México. 1997

Clifford C. et al, Introduction to biochemical oxygen demand. Technical information series, N°7.1997

Corn refiners association. (2006). *Corn Starch* (11th ed.). Washington, D.C.

Czichocki, G., Fiedler, H., Haage, K., Much, H., & Weidner, S. (2002). Characterization of alkyl polyglycosides by both reversed-phase and normal-phase modes of high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatography. A*, 943(2), 241–50. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11833644>

De Gripe, W.J; Bovee-Geurts, P.H.M. Synthesis and properties of alkylglucosides with mild detergentaction: Improved synthesis and purification of β -1-octyl-, -nonyl-, and -decyl-glucose. Synthesis of β -1-undecylglucose and β -1-dodecylmaltose. Chemistry and physics of lipids, 23 (1976) 321- 335.

Douglas, J. Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill.1988

El-Sukkary, M. M. a., Syed, N. a., Aiad, I., & El-Azab, W. I. M. (2008). Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11(2), 129–137. doi:10.1007/s11743-008-1063-9

Faber, R. Hard surface cleaner containing alkyl polyglycoside. Acces Business Group International, LLC, Ada, MI. Appl.09/351,204. Unites States Patent, US 6,489,285.Dec. 3, 2002.

Falbe, J.; Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application, Springer-Verlag, Berlin, 1987.

Fernandez, A., Salager, J. L., & Scorzza, C. (2004). SURFACTANTES IV. Surfactantes noionicos. Merida: Universidad de los Andes.

Gross, S.; Morris, T. Use of alkyl polyglycoside for improved hard surface detergency. TRZASKA, S. Henkel Corporation. PCT/US97/17119. International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT), WO 98/14544. April. 9, 1998.

Jaime, G., Acosta, A., & Ph, D. (2002). Universidad de antioquia metabolitos primarios de interés farmacognóstico, 1–23.

Laughlin, R.G; Fu, Y.C; Wireko, F.C; Scheibel, J.J; and Munyon, R.L; in "Novel Surfactants: Preparation, Application, and Biodegradability", Surfactant Sci. Ser., Vol. 74, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 1-30.

León, C. estandarización y validación de una técnica para medición de la demanda bioquímica de oxígeno por el método respirométrico y la demanda química de oxígeno por el método colorimétrico. Universidad tecnológica de Pereira.2009

Lichtenthaler, F.; Peters, S.; Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry, Clemens-Schöpf- Institut für Organische Chemie und Biochemie Universität Darmstadt, Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt, Germany; 4 February 2004

- Mahadevan, V. (1970). Reactions of fatty aldehydes with fatty alcohols: formation of acetals, hemiacetals and alk-1-enyl alkyl ethers. *Lipids*, 5(6), 563–5. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5506375>
- McCurry, J. et al. (1990). Process for preparation of alkylglycosides. Estados Unidos, Estados Unidos.
- Morales, Y., & Sanchez, A. (2004). DISEÑO CONCEPTUAL Y COMPARACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS DE HIDROLISIS ACIDA Y ENZIMÁTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE GLUCOSA A PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA.
- Molina M. y Rivera L. Agente de limpiezas biodegradables. Universidad de Santiago de Chile. 2002.
- Montgomery, D. C; Kowalsky, S. M. Two level fractional design, Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, Inc. 2011(52).
- Nagodawithana, T.; Enzymes in food Processing. 3ra ed. Academic Press, Capítulo XII. New York. 1993.
- Ortega, M. (2009). Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos. *Language Design*. Retrieved from <http://ddd.uab.cat/pub/landes/11394218v7p196.pdf>
- Pileni, M.-P. (2003). The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature materials*, 2(3), 145–50. doi:10.1038/nmat817
- Pirt, S. J., & Whelan, W. J. (1951). The determination of starch by acid hydrolysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2(5), 224–228. doi:10.1002/jsfa.2740020507
- Pletnev, M. Y. (1996). Chemistry of surfactants. Belgorod: Belgorod state university.
- Química Viva; Revista Electrónica del Dpto. De Química Biológica, Fac. De Ciencias Exactas y Naturales; Univ. de Buenos Aires, Argentina; Vol 9, Número 3, 2010.
- Razafindralambo, H., Blecker, C., & Paquot, M. (2009). Carbohydrate-Based Surfactants: Structure-Activity Relationships, (1).
- Salager, J. L. (2002). SURFACTANTS Types and Uses, 2.

Shimmin, L.; Burciaga, S.; Hill, B.; Hood, R.; Kaaret, T.; Kilkenny, A.; Bradford, S. Low residue cleaning solution comprising a C8 to C10 alkylpolyglycoside and glycerol. The Clorox Company. Appl. 12/141,583. United States Patents, US 7,511,006. Mar. 31, 2009.

Wayne, B. The science of chemical oxygen demand. Technical Information series, N°9.1997

Whistler, R.; Paschall, E.; Starch: Chemical and technology. 2da edición, volume I y II. Editorial Academic Press, New York and London, 1965.

Whistler, R.; Paschall, E.; Starch: Chemical and technology. 2da edición, Editorial Academic Press, New York and London, 1984.

15 ANEXOS

