

Universidad de Los Andes
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Departamento de Química Industrial y Aplicada
Laboratorio de Química Industrial



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA PARTE I

GRUPO 1

León. Reina

C.I:18.906.332

Lema. Carlos D.

C.I:18.966.090

Nava. Nohely

C.I:20.571.344

Quintero Amanda

C.I:20.198.729

Mérida, Octubre de 2014

CERA DE ABEJAS

El término “cera” se refiere a mezclas de diferentes compuestos como: ésteres, hidrocarburos de cadena larga, cetonas, entre otros, que forman materiales con altos puntos de fusión y gran resistencia al agua. Existen ceras de origen animal, vegetal y de microorganismos. Químicamente las ceras son los ésteres de ácidos grasos saturados e insaturados de cadena larga (14 a 36 carbonos) con alcoholes grasos, que son alcoholes alifáticos monohidroxílicos de elevada masa molecular (12 a 40 carbonos) [1].

La cera de abeja es un producto graso producido por las abejas para construir sus panales. Las abejas segregan la cera de entre 12 y 30 días de edad en forma de pequeñas escamas redondeadas en las cuatro glándulas ventrales que tienen en la parte inferior del abdomen, y se sintetiza como una reducción de azúcares de origen alimenticio. La cera recién producida por las abejas, tiene un color blanco, pero va adquiriendo un color amarillento a medida que entra en contacto con las abejas, la miel, el polen y el propóleo.

Las fases del proceso de fabricación de la cera de abejas son: las abejas comen miel, y en el intestino se absorben las moléculas de los azúcares (6 carbonos). De allí pasan al interior de su cuerpo, donde son transformados en fragmentos pequeños (2 carbonos). Luego, en las glándulas cereras, se re combinan de diferente manera para formar por un lado los ácidos grasos y los hidrocarburos (entre 14 y 41 carbonos), y por otro los esterres y los alcoholes de la cera (entre 28 y 54 carbonos). La mezcla de estos productos es lo que se conoce como cera de abejas [2].

La fabricación de cera a partir de la miel tiene un costo de entre 4 y 12 Kg de miel por cada Kg de panal construido por las abejas. Parte de este costo es el cambio químico que se produce en el organismo de la abeja de los componentes de la miel a los de la cera. La otra parte es que para moldear la cera y hacer los panales se necesita una temperatura de “moldeo”, unos 40° C [2].

La obtención de la cera de abejas se hace mediante la práctica de la apicultura, actividad dedica a la crianza y cuidado de las abejas con el fin de recolectar y aprovechar los productos que se obtienen del trabajo de dichas abejas.

USOS Y APLICACIONES

La cera de abeja ha jugado un papel importante en la historia y la tradición popular desde hace muchos años. Históricamente la cera de abeja ha sido utilizada para la fabricación de velas, que con los avances tecnológicos como el descubrimiento de la electricidad han desplazado un poco el uso de velas, éstas ya no se usan como instrumento de iluminación para estudiar, trabajar o alumbrar caminos sino mas bien, son parte decorativas de diversos espacios. La cera de abeja en la antigüedad también era utilizada en los sellos de los sobres de las cartas, para hacer esculturas, para sellos de ataúdes entre otros.

En la actualidad debido a las características, propiedades y bondades de la cera de abejas es utilizada tanto en productos artesanales como industriales:

- ✓ **Productos industriales:** La industrial actual utiliza la cera como componente aislante e hidrófugo de numerosos componentes. Por ejemplo se emplea en los cables eléctricos para aislar el cobre de la humedad, circuitos electrónicos, para proteger las pieles, en la confección de barnices, para pulimentos, tintas, colores, cerillas, ceras de protección para los esquejes. [3]
- ✓ **Cosmético y Farmacéutico:** Entra en la composición de pomadas y cremas, como base grasa y como espesante. En este caso suele utilizarse cera de opérculos, de la mejor calidad, para evitar problemas de residuos y de alergias. El uso mayoritario en este campo es la cera de depilar, que es una mezcla de cera de abejas con resinas. La cera de abeja posee propiedades antiinflamatorias y cicatrizantes una de las razones por las que es muy utilizada en productos cosméticos y farmacéuticos.
- ✓ **Impermeabilización y protección:** Para recubrir cordones de costura en zapatería, cartonajes, incluso en algunas culturas la carne seca (tipo mojama).
- ✓ En la fabricación de betunes y cremas de zapatos.
- ✓ Para proteger recipientes del ataque de los ácidos de los zumos de frutas y de otros agentes corrosivos.
- ✓ Velas artesanales y aromáticas.
- ✓ **Joyería y modelado de escultura:** Para realizar modelos de piezas, por su maleabilidad [2].

- ✓ La cera de abejas en algunos países de Asia y África es utilizada para crear tejidos de batik, y en la fabricación de pequeños adornos de metal por medio del método de cera fundida [4].
- ✓ Actualmente empresas como Stockmar y Filana utilizan la cera de abejas para la fabricación de creyones de cera.
- ✓ Stockmar también fabrica cera de moldear a partir de la cera de abejas.

PROPIEDADES FISICAS

La cera de abeja, es un material inerte con alta plasticidad a temperatura relativamente baja (alrededor de 32°C) [5]. Su punto de fusión no es constante, ya que la composición varía levemente dependiendo de su origen. Los valores citados típicos se encuentran entre (62°C a 65°C). Su densidad relativa a 15°C se reporta entre (0.958 mg/m³ a 0.970 mg/m³), mientras que su conductividad térmica estable como (0.25 W/mK) aproximadamente [6].

También se conoce que la viscosidad a 100 °C reporta un valor menor a 20mPa. El punto de ebullición es desconocido y presenta un punto de inflamación a temperaturas mayores de 180 °C [7].

PROPIEDADES QUIMICAS

Las ceras son ésteres de los ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, es decir, son moléculas que se obtienen por esterificación; reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol, que en el caso de las ceras se produce entre un ácido graso y un alcohol monovalente lineal de cadena larga. Son sustancias insolubles en agua pero solubles en disolventes no polares, orgánicos. Todas las ceras son compuestos orgánicos, tanto sintéticos y de origen natural además son las sustancias más eficaces para reducir el nivel de humedad y permeabilidad debido a su alta hidrofobicidad y ácidos grasos insaturados. [8]

Partiendo de este concepto podemos inferir que existen varios tipos de ceras cuyas composiciones químicas varían ligeramente.

La cera contiene una alta proporción de diversos ésteres de cera: C40 a C46 especies moleculares, sobre una base de 16:0 y 18:0 en ácidos grasos, algunas con grupos (hidroxilos) en las posiciones omega-2 y omega-3. Además contiene algunos diésteres

con hasta 64 carbonos los cuales pueden estar presentes junto con triésteres, hydroxypolyésteres y ácidos libres. Uno de estos compuestos es el triacontanol palmitato. [8]

Los esteroides están molecularmente dispersos en la cera compuestos entre 27 a 29 átomos de carbono.

El Acido ursólico es un compuesto triterpénico pentacíclico, es decir, de 30 carbonos que está conformado por 5 anillos, el cual se encuentra en una menor proporción en la cera, alrededor de un 2%. [8]

Se pueden destacar algunos tipos de ceras como lo es la cera de abejas la cual es alta en diversos ésteres de cadenas largas y cortas. Los ácidos grasos libres en la cera de abeja tienen un total como máximo de 9 a 10%. La cera de abejas se compone principalmente por una mezcla de hidrocarburos, ácidos grasos libres, monoésteres, diésteres, monoésteres, hidroxi- poliésteres, poliésteres de ácidos grasos y algunos compuestos no identificados. Cada clase de compuestos consiste de una serie de homólogos que difieren en longitud de cadena de carbono por dos átomos. [8]

La cantidad de pares n alcanos (C22-C32) aumenta de color más oscuro en comparación con cera de abejas de color claro, probablemente debido a la acumulación de residuos de abejas que se encuentran en las células de peine de color más oscuro. También el tratamiento térmico aplicado durante la purificación puede resultar en cera de abejas un cambio significativo en su composición dependiendo de la temperatura y tiempo de calentamiento. [9]

Finalmente la cera de abeja suele contener: ácido esteárico en abundancia, ácidos grasos saturados (palmítico y tetracosanoico), ácidos insaturados (palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico), además de alquenos como el z-9-tricoseno que está en menores cantidades que los n-alcanos presentes. [10]

La cera de Jojoba es líquida con un punto de fusión de 7 C, la cual contiene principalmente C38 a C44 ésteres metílicos con un enlace doble en cada fracción de los grupos alquilo, debido a los altos niveles de alcoholes esterificados con ácidos grasos de cadena larga (más del 98%) de 18:1, 20:1 y 22:1.

La Cera de salvado de arroz y la cera de girasol tienen la más alta temperatura de fusión, debido a los niveles más altos o de cadena larga de ésteres. La Cera de salvado de arroz contiene ésteres de ácidos grasos (26:0 -30:0 átomos de carbono) y alcoholes de cadena larga (C26-C30). La Cera de girasol (16:0 -20:0 átomos de carbono) está vinculada a los ácidos grasos C30-C34, dando C46-C54 especies moleculares. Como ya se ha mencionado, los ésteres de cera de abeja son un poco más cortos (de ahí la temperatura de fusión inferior), que consiste de C40-C46 especies moleculares. [8]

En las definiciones prácticas de las ceras se emplean propiedades físicas, en lugar de químicas; una cera debe ser sólida a 20°C (68°F), ser cristalina, fundir arriba de 40°C (140°F) sin descomposición; tener una viscosidad relativamente baja por arriba del punto de fusión, tener propiedades de consistencia y de solubilidad que dependan estrechamente de la temperatura y poder pulirse con la aplicación de una presión ligera. [11]

PROPIEDADES FARMACEUTICAS

Los esteroides son terapéuticamente útiles compuestos con eficacia para disminuir los niveles de colesterol. La Incorporación de los esteroides a los diferentes alimentos puede ser conveniente. Sin embargo, la incorporación de esteroides en los alimentos es complicado por las propiedades físicas que poseen, además son difícilmente solubles en grasa o aceite. Los esteroides se encuentran como cristales en los productos alimenticios, estos cristales están menos disponibles para reducir el colesterol en sangre que los llamados dispersos o "libres". [8]

En cosmetología se emplea para cuidar la piel delicada, especialmente cuando está seca. Limpia la epidermis, suaviza y alimenta la dermis, previniendo de esta manera el envejecimiento cutáneo. Los productos que contienen cera de abejas suavizan la piel. La cera blanca entra normalmente en la composición de cremas nutritivas, astringentes, delimpieza, y en mascarillas para el cutis.

Se usa ampliamente en la preparación de cremas, pomadas, emplastos, crayones labiales, cremas limpiadoras y astringentes, mascarillas faciales y cremas de belleza. En la preparación de moldes para prótesis dentales, en la confección de pulimentos, así como en otros múltiples usos farmacéuticos, cosméticos, médicos e industriales.

Las propiedades terapéuticas de la cera de abejas eran conocidas ya en la antigüedad. Avicena en su famoso "Canon de la medicina" cita cierto número de fórmulas de medicamentos, en cuya composición figura la cera de abejas. La cera reblandece los tumores duros, también se dice que la cera succiona los venenos, por eso se aplica en forma de pomada sobre las heridas ocasionadas por el extremo envenenado de las flechas y así el veneno no aporta ningún daño.

Hoy día, la cera de abeja sigue ocupando un destacado lugar en la preparación de medicamentos. Según la Farmacopea Estatal de la URSS, los emplastos, pomadas y cremas deben prepararse en las farmacias a base de cera de abeja. Sin esta sustancia no pueden ser preparados los emplastos: adhesivo, mercurial, de meliloto y de jabón; las pomadas: alcanforada, de cantáridas para usos veterinarios, de cera, de plomo, de zinc, etc. La cera de abejas es rica en vitamina A: 100 G de aquélla contienen 4096 U.I. (Unidad Internacional. 1 mg. de vitamina A corresponde a 3300 U.I.) mientras que la carne de res contiene tan sólo 60 U.I. de esta vitamina. Al usar preparados a base de cera de abejas, el cutis se hace suave y aterciopelado. La cera blanca figura en la composición de cremas, astringentes, de limpieza, blanqueadoras, así como de máscaras para el rostro. Constituye una excelente sustancia que sirve de base concentradora para la mayoría de los cosméticos. En Estados Unidos, al chicle (cera de los panales) se le atribuye ciertas propiedades útiles, entre otras, la de activar la secreción de saliva y de jugo gástrico, así como la de eliminar los cálculos dentarios y las concentraciones de nicotina en los fumadores.

Mascar los caramelos de miel y de cera, sin duda, es cosa muy eficaz pues excita, por un lado, una fuerte secreción de saliva, favoreciendo la actividad secretoria y motriz del estómago y, por otro lado, eleva el metabolismo, ejerciendo una influencia benéfica sobre la circulación sanguínea y la capacidad de trabajo muscular. Además fortifica las encías. [12]

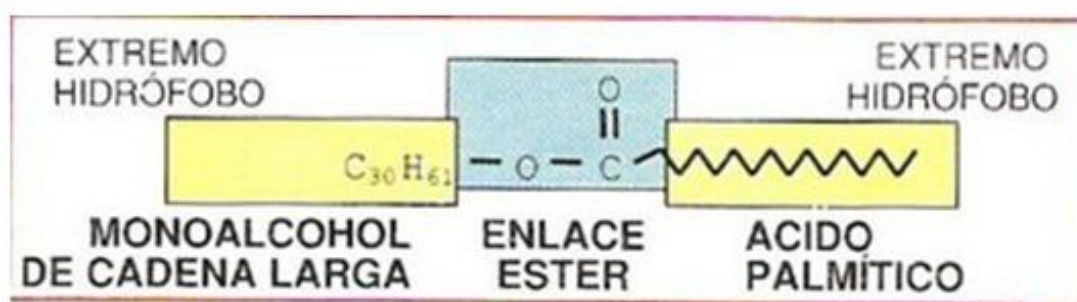
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CERA DE ABEJAS

La cera de abejas comprende al menos 284 compuestos diferentes, de los cuales 21 compuestos principales representan el 56% de la composición total de la cera, [13] dicha composición principal se presenta en la tabla 1. [14]

Tabla 1. Composición de la Cera de Abeja

Componentes	Porcentaje (%)
Hidrocarburos	14
Monoésteres	35
Diésteres	14
Triésteres	3
Hidroxi monoésteres	4
Hidroxi poliésteres	8
Acido de monoésteres	1
Acido de poliésteres	2
Ácidos grasos libres	12
Material no identificado	7

Fig. 1. Estructura general de la cera de abeja [15]



El análisis químico de la composición química de la cera de abeja presenta un enorme desafío debido a la diversidad de componentes de la naturaleza de los lípidos; [16] es necesario realizar algunos análisis para reconocer las estructuras presentes en la cera de abeja por ello cabe destacar que para dichos análisis es necesario utilizar cera de abejas sin refinar ya que la cera comercial podría haber sido afectada por el blanqueamiento y la refinación.

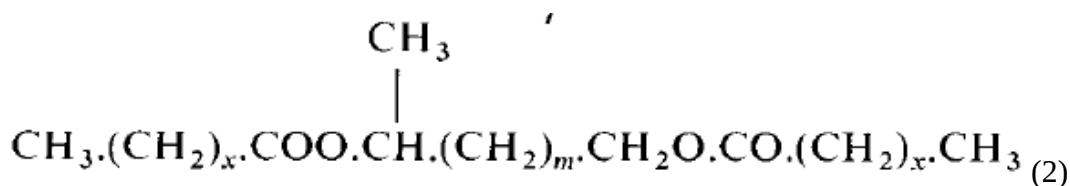
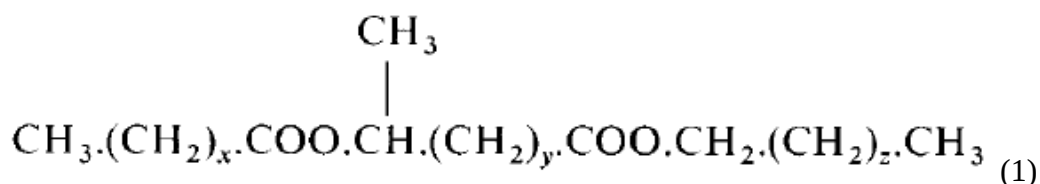
- ✓ La etanolisis, es usada para la escisión de ésteres de cera ya que el progreso de la reacción puede ser seguido por cromatografía en capa fina (TLC) y los productos convenientemente separados por cromatografía en columna
- ✓ La cromatografía de columna permite el fraccionamiento de la cera de abeja, las cuales se examinan mediante TLC, pero las fracciones no se identifican adecuadamente; por ello es esencial el uso de compuestos modelo para la identificación de diésteres, triésteres y hidroxiésteres.
- ✓ Durante el análisis de cromatografía en capa fina de ceras, las mezclas de benceno dan mejores resultados particularmente a Temperatura arriba de la temperatura ambiente. Después de la preparación del modelo de ésteres, se

encuentran cloroformo libre de alcohol para dar una mejor resolución de más componentes polares. Cloroformo comercial contiene 1-2% v/v de etanol que tiene un gran efecto en la separación TLC.

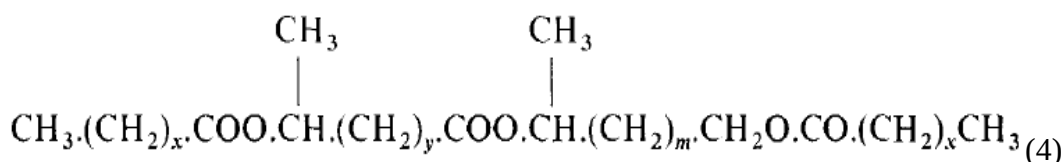
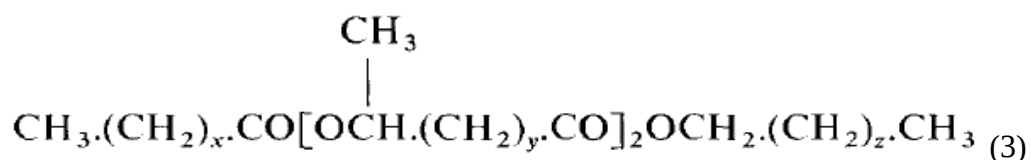
- ✓ Las estructuras se determinaron por TLC y cromatografía de líquidos de gas (GLC), y también por espectroscopia de NMR que es útil en la identificación de los ésteres gracias a los terminales CH₃ (de un número de compuestos modelo y ésteres de ceras).

Monoésteres, representan alrededor de la mitad de los ésteres presentes en la cera de abejas. Mediante un análisis por cromatografía de líquidos de gas (GLC) mostró ésteres C₃₈- C₅₂, C₄₆ y C₄₈ con los mejores componentes. La hidrólisis dio C₁₆ y una pequeña cantidad de ácidos C₁₈ y Alcoholes C₂₄-C₃₄.

Diésteres, la GLC mostró que eran compuestos C₅₆-C₆₄. Las composiciones de los productos de hidrólisis mostraron que los diésteres se componen de aproximadamente el 80% ácido éster de hidroxilado (estructura 1) y alrededor del 20% de diol-ésteres (estructura 2)



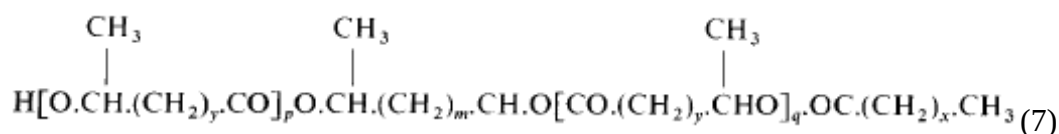
Triésteres, El R_f de los triésteres fue el mismo que el de C₇₆ sintética triéster. Las cantidades relativas de productos de hidrólisis sugirieron la presencia de alrededor de 70% de triéster (estructura 3) y de aproximadamente 30% de triéster (estructura 4), donde el ácido hidroxilado ha sido reemplazado por diol y alcohol por un ácido graso.

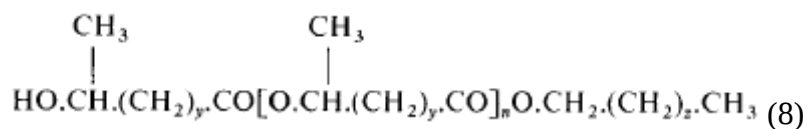


Hidroximonoésteres, los productos de hidrólisis confirmaron la estructura del componente principal como (5) y sugirió que alrededor del 20% de los hidroximonoésteres es dioles de monoésteres, estos tienen la estructura (6). El análisis por GLC, después de la acetilación, confirmó que los hidroximonoésteres son compuestos C₄₀-C₅₀.

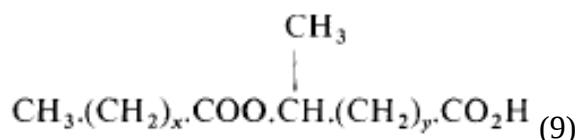


Hidroxipoliéster, el análisis por Cromatografía en capa fina (TLC) mostró que pocos hidroxidiéster estaban presente; el espectro de NMR mostró una proporción de hidroxilo libre de hidroxilo acilado de aproximadamente 1:3 hidroxilo sugiriendo tetraéster como una composición media. De nuevo son posibles dos tipos; estructuras (7) y (8).





Acido de monoésteres, la GLC y la comparación con el metilo 17-L-octadecanoyloxyoctadecanoate mostró la presencia de componentes C₃₂-C₄₄. La estructura (9) fue apoyada por los productos de hidrólisis.



Ácidos de poliésteres, la TLC y el espectro NMR confirmó que el éster metílico estaba presente pero GLC mostró material volátil. Alrededor del 20% del no identificado material es probablemente presente.

Ácidos libres, los ácidos libres de la cera de abejas son principalmente C₂₄-C₃₄ ácidos con C₂₄ el componente principal y ausente ácido palmítico.

Los alcoholes y dioles, los componentes de ácido son principalmente C₁₆, por lo tanto se refleja la composición de la Alcoholes C₂₄-C₃₂, aunque modificados por los derivados de los dioles C₂₄-C₂₈; la composición de diol difiere de la esperada por tener diol C₂₄ como componente principal en lugar de diol C₂₈. [14]

REFERENCIAS

[1] Ceras. Consultado el día 18 de septiembre de 2014 de la World Wide Web: <http://biomodel.uah.es/model2/lip/ceras.htm>

[2] Gómez Pajuelo, Antonio (2002, 9 de febrero). La Cera de Abeja Control y Factores de Calidad. Consultado el día 18 de septiembre de 2014 de la World Wide Web:<http://www.mieldemalaga.com/asociacion/jornadas/ponencias/texto04-4.pdf>

- [3] La Cera de Abeja. Consultado el día 18 de septiembre de 2014 de la World Wide Web: <http://www.botanical-online.com/ceradeabeja.htm>
- [4] La Cera de Abeja un producto útil y valioso. Consultado el día 21 de septiembre de 2014. De la World Wide Web: <http://www.fao.org/docrep/008/y5110s/y5110s07.htm>
- [5] Propiedades físicas de la cera de abejas. Consultado el día 29 de septiembre de 2014 de la World Wide Web: <http://www.noticiasapicolas.com.ar/cera.html>.
- [6] Morgan, J. Townley, S. y Smith, R. (01 April 2002). Measurement of physical and mechanical properties of beeswax. *Materials Science and Technology*, (18), 463.
- [7] Propiedades físicas de la cera de abejas. Consultado el día 29 de septiembre de 2014 de la World Wide Web: http://www.gustavheess.com/pdf_esp/5025seg.pdf.
- [8] Michel Mellema (10 July 2008), Co-crystals of Beeswax and Various Vegetable Waxes with Sterols. Studied by X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry, 500.
- [9] Miguel Maia, Fernando M. Nunes (2012), Authentication of beeswax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis, 961-962.
- [10] Robert Buchwald, Michael D. Breed, Louis Bjostad, Bruce E. Hibbard, Alan R. Greenberg. (2009), EL PAPEL DE LOS ÁCIDOS GRASOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA CERA DE ABEJAS.
- [11] Propiedades químicas de la cera día de consulta 27 de Septiembre de 2014 de la World Wide Web: <http://www.ecured.cu/index.php/Cera>
- [12] Usos terapéuticos de la cera de abeja. día de consulta consultado 27 de Septiembre de 2014 de la World Wide web: http://www.apiservices.com/articulos/cera_abeja_2.htm
- [13] Morgan, J., Townley, S. y Smith, R. (01 April 2002). Measurement of physical and mechanical properties of beeswax. *Materials Science and Technology*, (18), 463-467.

[14] Tulloch, A. (1971). Beeswax: Structure of the esters and their component hydroxy acids and diols. *Chemistry and Physics of Lipids*, (6), 235-265.

[15] Capitulo 11: Aceite-Grasa-Estructuras. Consultado el día 27 de Septiembre de 2014. De la World Wide Web <http://slideplayer.es/slide/1095529/>

[16] Maia, M. y Nunes, F. (2013). Authentication of beeswax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis. *Food Chemistry*, (2), 961-968.