



Extracción del Aceite de Jojoba

ING. BERTHA DÍAZ

- Extracción mecánica
- Extracción con solventes
- Propiedades del Aceite
- Composición Química
- Aceite de Jojoba Sintético
- Utilización directa del Aceite de Jojoba

Las semillas de jojoba contienen aproximadamente un 48% peso de aceite. La experiencia acumulada muestra de que hay problemas especiales para extraer el aceite mediante equipo convencional en esta rama de la industria. Se necesita solamente adaptar las condiciones de operación al alto contenido de aceite.

Se pueden utilizar dos métodos para separar el aceite del material sólido:

- a. Extracción mecánica.
- b. Extracción con solventes.

1. EXTRACCIÓN MECÁNICA

Romper la célula aplicando suficiente presión mecánica.

El método puede ser continuo (expeller) o discontinuo (prensa, anticuado).

El material (semilla) es sometido normalmente a una serie de etapas preparatorias para facilitar la separación del aceite. El grado de liberación del aceite (%) depende de una serie de factores relacionados con la afinidad del aceite con el material sólido de la semilla: Humedad, méto-

do de cocido, composición química del aceite (aceite dañado es retenido con mayor tenacidad). Para una semilla dada y preparada, el rendimiento depende de la velocidad a la cual se aplica la presión, la máxima presión del trabajo, el tiempo para llenar el aceite a la máxima presión, y la temperatura (viscosidad) del aceite.

1.1 Limpieza

Es necesario separar todo material extraño que pueda dañar el equipo o la calidad del aceite: Hojas, ramas, arena, clavos, etc..

1.2 Descorticado (descascarado)

En general, es conveniente descascarar la semilla. La cáscara contiene pigmentos oscuros, asimismo, existe la sospecha de que la cáscara de jojoba contiene los materiales que restringen el uso del la torta (harina) como alimento para animales. La pérdida de aceite por esta operación es despreciable (siempre que el descascarado no sea excesivo). El prensado de la semilla entera reduce el rendimiento de aceite (absorción/retención de aceite), y representa una carga extra para el expeller.

1.3 Molido

La operación del expeller es facilitada si se reduce el tamaño de las semillas mediante un molino de martillo (hammer mill) o de desgaste (attrition mill).

1.4 Tratamiento térmico (cocido)

El calentamiento de las semillas facilita la extracción ya que coagula las proteínas presentes en la membrana de las células y aumenta la permeabilidad de la misma. El proceso requiere la presencia de humedad.

1.5. Resultados generales

Tres *observaciones importantes*:

- La humedad recomendable es alrededor del 2-3% en peso de la semilla.
- Después de la primera pasada, la torta todavía contiene 13-18% aceite, de modo que es recomendable una segunda pasada por el expeller (mezclada con semilla nueva).
- El prensado más efectivo produce una harina que contiene entre 3-8% de aceite, que puede ser recuperado por extracción con solventes.

2. EXTRACCIÓN CON SOLVENTES

La mayor parte de los aceites comestibles son totalmente extraídos con solventes. En la situación actual de la industria de la jojoba esto no es conveniente ya que el mercado es esencialmente la industria cosmética, para la cual la presencia de solventes es considerada perjudicial.



Dos etapas:

- a. Contacto del solvente con el sólido para transferir el soluto (aceite) al solvente.
- b. Separación o lavado de la solución del sólido residual.

Estas dos etapas pueden tener lugar en una o más piezas de equipo. El equipo industrial no permite separar completamente la fase líquida de la sólida. El flujo de cada etapa de extracción consiste de una fase líquida (con o sin sólidos en suspensión) y una pasta formada por el sólido inerte y la solución que lo moja. Se define como *etapa de equilibrio* aquella en la cual la fase líquida tiene la misma composición que la solución que moja al sólido.

El sólido debe ser lavado para completar la extracción (batería de extracción).

2.1 Solventes

Diversos solventes han sido ensayados con los resultados obtenidos.

Observaciones generales: En este caso la humedad es más alta (10%) que en la extracción mecánica. El solvente recomendado (hoy en día) es hexano comercial, aun cuando la norma internacional está restringiendo cada vez más el % de hexano residual.



2.2 Cálculo de la batería de extracción

Para determinar el número de etapas es necesario conocer la curva de retención de aceite por la harina (explicar la importancia). Se obtuvieron resultados típicos para hexano e isopropanol, incluyendo los resultados del cálculo.

2.3 Extracción supercrítica

Esta técnica (de creciente importancia industrial) explota el poder solvente de fluidos a temperaturas y presiones cercanas a los valores críticos. Es aplicable en especial para aislar sustancias de peso molecular medio y polaridad baja. Gran ventaja: Alta selectividad y cero solvente residual.

Existe suficiente información experimental para el sistema aceite de jojoba -CO₂.

PROPIEDADES DEL ACEITE

En general, el aceite obtenido por los métodos descritos más arriba, posee un color dorado claro, una baja acidez (<2%) y no requiere mayor refinación (comparar con los aceites comestibles clásicos). No es necesario neutralizarlo y se le puede blanquear a "color agua" (water-clear fluid) usando técnicas standard. Por ejemplo, tratamiento con 2-5% de tierra Filtrol 105 a 100°C por 15-30 minutos reduce el color de 7 a 3

(escala Gardner). Algunos resultados típicos de blandeo con tierra Tonsil Optimun FF, a 90°C, por 30 minutos.

% Tonsil	Color celda Lovibond 5-1/4
0,25	1,0 Rojo, 5 amarillo
0,50	1,2 Rojo, 10 amarillo
1,00	0,5 Rojo, 3 amarillo

1. Propiedades físicas

Se conoce en detalle la mayor parte de las propiedades físicas del aceite.

La densidad y la compresibilidad han sido medidas en un amplio rango de presiones y temperaturas. Este tipo de datos es de gran importancia para el posible *uso directo* del aceite en *lubricación*.

2.- Solubilidad de Gases

Se ha medido la solubilidad del

Índice (número) de Yoda	82 - 83 (parecido al aceite de oliva)
Punto de fusión	6,8 - 7,0 °C
Punto de ebullición	389 °C (757 mmHg)
Temperatura Flash	295 °C
Temperatura Humo	195 °C
Peso Molecular	606
Constante dieléctrica	2,680 (27 °C)
Tensión superficial	34 dina/cm (23,5 °C)

hidrógeno, Frón 22 y Freón 114 en un amplio rango de presiones y temperaturas.

Este tipo de información es importante para:

- Estudio de la cinética de la hidrogenación,
- Posibilidad de usar las soluciones de Freón en procesos de refrigeración por absorción. Los resultados indican de que los Freones son muy solubles en el aceite de jojoba.

3. Solubilidad de jojoba

Se tiene información general acerca de la solubilidad del aceite en diversos solventes. El aceite es *insoluble* en agua y parcialmente soluble en ácido acético, metano, etanol, acetona, dimetilformamida, dimetil sulfoxido y acetonitrilo.

COMPOSICION QUIMICA

El aceite es una cera líquida que contiene dos dobles enlaces y un enlace éster por molécula.

La composición química del aceite puede ser determinada por los métodos corrientes de análisis: Cromatografía de gases (GC), espectro de masas (MS), cromatografía de alta

presión (HPLC), etc. El CG es el más corriente y se basa en la etanolisis del aceite en ambiente ácido (HCl) y separación mediante columna 3% OV-17 silica.

Resultados principales:

1. El aceite contiene 30% éster C_{42} , 50% éster C_{42} , 10% éster C_{44} .
2. La composición señala una biosíntesis dirigida, no al azar.
3. Hay diferencias en composición dependiendo en el origen geográfico del aceite, señalando una posible selección genética. El aceite originado del desierto de Sonora y la región costera de California tiene un peso molecular ligeramente mayor que el originado en Arizona e Israel.
4. Presencia casi nula de glicerina.
5. Los antioxidantes naturales son los tocoferoles: 10-15 ppm isómero alfa, 20-40 ppm isómero gama y 7-12% isómero delta.

Es importante destacar la principal diferencia con los aceites comestibles: El número de componentes del aceite de jojoba es muy pequeño, de manera que el aceite se comporta casi como un "compuesto puro".

Comparación con el aceite de ballena

De los resultados analíticos se pueden obtener las siguientes consecuencias:

1. El aceite de jojoba está compuesto por 97-98% ésteres lineales, el aceite de ballena no más de 82-85%.
2. El aceite de jojoba contiene menos de 1% de triglicéridos, el aceite de ballena 12-15%.
3. Winterización (enfriamiento lento a 7°C durante 24 horas + filtrado): Los sólidos de jojoba contienen 84% del éster C_{42} , los sólidos del aceite de ballena 12% C_{20} , 25% C_{30} , 27% C_{32} , 13% C_{34} .

ACEITE DE JOJOBA SINTETICO

La baja producción de aceite así como su alto precio, han estipulado la búsqueda de substitutos. Se han seguido dos alternativas:

- a. Búsqueda de alternativas naturales
- b. Síntesis química

1. Alternativas naturales

Ciertas plantas producen aceites similares al aceite de jojoba (*Crambe abyssinica*, *Lunaria annua*, *Limnanthes douglassi*), pero ninguna de ellas es cultivada en forma industrial. Su cultivo potencial tampoco presenta ventajas frente al cultivo de la jojoba. En la situación actual la única posibilidad viable es la utilización de la ingeniería genética para inducir una planta domesticada a producir un aceite similar al de la jojoba. El mercado potencial no parece justificar las inversiones necesari-

rias para desarrollar tal planta.

Ciertos peces que viven en los mares tropicales, alrededor de Nueva Zelanda (*Hoplostibetus atlanticus*, *Alloctybus* sp., *Pseudocyttus maculatus*) contienen un aceite muy similar al de la jojoba. Estas especies son relativamente limitadas y son pescadas por su carne sabrosa. Esta posibilidad no representa una alternativa razonable.

2. Alternativas sintéticas

Esta alternativa presenta varias posibilidades con potencial industrial. La composición "cerrada" del aceite de jojoba sugiere la síntesis de los siguientes compuestos

- Oleato de oleilo.
- Oleato de erucilo.
- Erucato de oleilo.
- Erucato de erucilo.

Estos cuatro ésteres presentan las siguientes características comunes con el aceite de jojoba:

- Cadena lineal.
- Un enlace doble a cada lado del enlace estérico.
- Ausencia de triglicéridos.
- Largo de cadena C_{36} - C_{40} .
- Propiedades físico-químicas muy similares al aceite de jojoba.

Una *desventaja* importante es el ser compuestos *sintéticos*, de modo que su posible uso en la industria farmacéutica, cosmética, etc., puede requerir ensayos extensos y caros.

Hay una patente australiana que propone la ransesterificación del ácido erúico con 2-octil decanol.

J. Aracil (U. Complutense Madrid) ha demostrado la posibilidad de sintetizar el oleato de oleilo con materiales originados del aceite de oliva y utilizando diversos catalizadores (cloruro de cobalto, zeolitas, enzimas). Catalizadores como el cloruro de cobalto son altamente efectivos (rendimiento de 85%), pero difíciles de separar de la mezcla final.

3. Reacción enzimática y fermentación

La síntesis enzimática de ésteres está creciendo en importancia debido a:

- Propiedades de las enzimas como especificidad, condiciones suaves de trabajo, menor cantidad de desechos industriales y su tratamiento más barato,
- Desarrollo a nivel industrial de las técnicas de inmovilización.

Las enzimas pueden ser utilizadas directamente sobre los aceites vegetales para causar su hidrólisis, hidrogenólisis y esterificación, o sobre mezclas de ácidos y alcoholes grasos, para producir la esterificación correspondiente.

Enzimas utilizadas para este propósito: Lipozima, lipasa G, *Mucor miebei* lipasa.

A temperaturas 60-80°C, concentraciones 3-5%, son capaces de este-

rificar totalmente una mezcla estequiométrica de alcohol oleílico y ácido oleílico.

La acción metabólica del *Acinetobacter* sp. HO1-N sobre alcanos C_{26} - C_{29} produce ésteres que contienen 0, 1 ó 2 enlaces dobles y cadenas C_{30} a C_{40} .

UTILIZACION DIRECTA DEL ACEITE DE JOJOBA

Existen varias *alternativas* de interés industrial:

- a. Aceite comestible.
- b. Lubricante.
- c. Antiespumante.
- d. Isomerización *cis-trans* de los dobles enlaces.
- e. Hidrogenación.
- f. Halogenación.
- g. Sulforación y Sulfohalogenación.
- h. Extracción de mercurio.
- i. Fosfonación
- j. Harina de Jojoba.

El segundo requiere toda una presentación que no podrá ser discutida en este artículo.

1. Jojoba como aceite comestible

El aceite de jojoba puede ser considerado como un reemplazo de baja energía, de las grasas y aceites convencionales. Las propiedades nutricionales del aceite han sido investigadas por varios investigadores, el aceite es altamente resistente a la rancidez y posee una baja digestibilidad. Estas

propiedades sugieren la posibilidad de utilizarlo como alternativa no-grasa de fuente energética.

En 1989 investigadores holandeses hicieron un estudio a fondo de esta posibilidad. Ratas de laboratorio fueron sometidas a un régimen alimenticio en el cual la dieta tenía un 18% de grasa. En esta última cifra estaba incluido un % variable de aceite de jojoba (0,0%, 2,2%, 4,5% y 9%).

Resultados generales:

1. La salud general, la supervivencia y la cantidad de alimento ingerida, no fueron afectadas; no se notaron señales clínicas asociadas con el tratamiento.
2. Al cabo de dos semanas las ratas sometidas a dosis medias y altas produjeron feces de color café, con consistencia normal. El aumento de peso esperado decreció en forma relativa a la dosis de jojoba, llegando hasta un 20%.
3. Ambos sexos mostraron un 20% de aumento en la cantidad de feces, las cuales tenían un mayor porcentaje de lípidos, llegando casi al 600% más en las ratas en las cuales se había reemplazado 50% de grasa por aceite de jojoba (el aceite está funcionando como laxativo). En estos lípidos sólo parte del aceite estaba en forma integral, lo que indicaba que parte del aceite había sido absorbido ya sea como éster, o hidrolizado a ácidos y alcoholes.

4. Dietas con 50% jojoba producen una exudación del aceite a través de la superficie externa del cuerpo.
5. El análisis clínico indicó un aumento significativo de varias enzimas, incluyendo las transaminasas, señalando la presencia de daño celular.
6. El estudio hematológico indicó que los glóbulos blancos de la sangre aumentaron en forma relativa al aumento de aceite de jojoba en la dieta.
7. La histopatología mostró una distensión del intestino delgado, vacuolización masiva de las células epiteliales (incapaces de digerir la jojoba), depósito de lípidos en los enterocitos, distensión de los vilos, y un ciclo celular más corto de las células del intestino delgado.
8. El tiempo de tránsito a través del estómago e intestino no fue afectado, la presencia de aceite de jojoba no afectó la absorción de las grasas convencionales.

La *conclusión es clara*: El aceite de jojoba no puede ser considerado como una alternativa potencial de grasa de baja digestibilidad.

2. Antiespumante

Los procesos de producción de antibióticos por fermentación se caracterizan por la gran cantidad de

espuma que generan. La espuma dificulta el control del proceso, así como reduce la capacidad del equipo. Los aceites de silicona son excelentes deprimientes de espuma, pero su uso no está permitido en este tipo de industria. El aceite de ballena fue considerado uno de los aceites más útiles para este propósito debido a su bajo costo y bajo metabolismo por cultivos microbianos. Pathak (Wieth Co, Chicago) estudió extensamente la posibilidad de reemplazar el aceite de ballena por el aceite de jojoba en la producción de penicilina y cefalosporina C. Sus resultados indican que el aceite de jojoba no sólo puede reemplazar al aceite de ballena, sino que además, bajo ciertas condiciones puede aumentar en forma substancial el rendimiento del proceso. Es necesario hacer notar que los resultados de Pathak no han sido reproducidos por otros investigadores.

Se han hecho experimentos para utilizar la jojoba en la fermentación celulósica con *Trichoderma reesei*, con resultados negativos. Se controla la espuma, pero se reduce la velocidad del proceso. Otros experimentos con espumas de detergentes y en fermentaciones con *Aspergillus niger* han dado también resultados negativos.

Suponiendo que los resultados de Pathak son admisibles, la conclusión es que las propiedades del aceite de jojoba como antiespumante/modificador de la velocidad de reacción, son muy específicas.

Isomerización CIS-TRANS

Es un hecho conocido de la química de los enlaces dobles que ellos pueden presentarse en la forma *cis* o *trans* (formas E, Z, de acuerdo a la nomenclatura moderna). En el caso de las grasas y aceites de origen animal/vegetal, los dobles enlaces son sintetizados en la forma *cis*, aun cuando la forma *trans* es la más estable desde el punto de vista termodinámico. Además de ser más estable, la forma *trans* tiene un punto de fusión más alto y sus jabones tienen propiedades humectantes y detergentes superiores a los de la forma *cis*. La reacción de isomerización no ha tenido significado comercial porque los mismos resultados pueden ser obtenidos a través de una hidrogenación parcial, con la ventaja adicional de una mayor estabilidad oxidativa.

Las propiedades poco comunes del aceite de jojoba sugieren la posibilidad de utilizar este fenómeno para mejorar/ampliar los usos del aceite. Notar que el proceso permite aumentar el punto de fusión del aceite en forma notable, de 8-10°C hasta 50°C, *sin* cambiar su composición química. La isomerización permite transformar el aceite líquido en una pasta que se funde en contacto con la temperatura del cuerpo.

La reacción procede normalmente en forma catalítica, utilizando óxidos de nitrógeno, selenio, telurio, SO_2 , compuestos fósforo, mercaptanos, y la luz UV. La composición de

equilibrio corresponde a 80% *trans* y 20% *cis*.

Los catalizadores más usados son el selenio y los óxidos de nitrógeno y discutiremos su acción con más detalle.

- a. *Selenio*: El proceso se realiza calentando el aceite bajo una atmósfera de nitrógeno con 0.1-0.4% de selenio en polvo, a temperaturas 180-210°C. Bajo estas condiciones es posible alcanzar conversión de equilibrio en 45-150 minutos.

Un punto interesante de destacar es que el selenio se disuelve en el aceite de jojoba y actúa como catalizador homogéneo. Esto puede representar un problema de separación del producto terminado ya que el selenio es *noctivo* sobre ciertos niveles.

- b. *Oxido de nitrógeno*: El proceso se realiza calentando el aire de jojoba a 45-90°C, en presencia de ácido nitroso HNO_2 (0,9-3,7 g/100 g jojoba) como fuente de NO_2 . La reacción es mucho más rápida que usando selenio.

- c. *Isomerización térmica y con luz UV*: Los dobles enlaces presentes en el aceite absorben luz de largo de onda menor de 200 nm, de modo que es necesario utilizar sensitizadores para permitir la absorción de luz visible (366 nm). Las reacciones con fotosensitizadores tienen especial importancia ya que

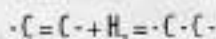
estos compuestos están presentes en muchos productos cosméticos para la piel basados en el aceite de jojoba. Los resultados obtenidos permiten determinar que el fotosensitizador será activo sólo si posee una energía de tripleto mayor de 68 kcal/mol. Ejemplos: Benzofenona, 2-chlorobenzaldehído, benzaldehído, acetofenona.

- d. *Arcillas*: Se puede conseguir la isomerización calentando el aceite sobre 220-240°C, en presencia de arcillas bentoníticas ácidas.

Hydrogenación

Es una técnica standard para mejorar las propiedades de los aceites animales y vegetales. La hidrogenación aumenta el punto de fusión y la blandura de las grasas, a la vez que mejora el color, el olor y la estabilidad oxidativa.

La hidrogenación envuelve la adición de hidrógeno a los dobles enlaces carbono-carbono:



El grado de insaturación se mide normalmente a través del índice (número) de yodo.

Se realiza calentando el aceite junto con el hidrógeno, en presencia de un catalizador (níquel). Puede ser efectuada en forma continua o discontinua, aun cuando la última forma

es la preferida. La presión de trabajo es relativamente baja (<10 at), la temperatura depende de la naturaleza del aceite.

El proceso es complicado por el hecho de que antes de saturarse, los enlaces dobles no sólo pueden migrar a lo largo de la cadena, sino también pasarse de la forma *cis* a la forma *trans*. El proceso de migración es muy lento y no parece tener consecuencias prácticas, este no es el caso de la isomerización *cis-trans*. Ella afecta fuertemente el punto de fusión y la plasticidad del aceite hidrogenado en forma parcial. Es posible tener el mismo punto de fusión con aceites de distintos grados de insaturación. En general, los aceites más saturados presentan mayor dureza y menor plasticidad que los menos saturados.

Un juego apropiado de las variables de operación permite producir una amplia gama de productos para usos diferentes (*ceras blandas/duras*).

La hidrogenación del aceite de jojoba ha sido investigada en detalle, usando diversos catalizadores de níquel, bajo un amplio rango de variables.

- Equipo*: Tipo dead-end, varias capacidades. Cinética típica, reacción de pseudo-primer orden.
- Efecto de la agitación*: Concentración del hidrógeno disuelto, mecanismos de penetración y su importancia relativa. El doble enla-

ce es absorbido en los sitios activos del catalizador y se abre. Abierto puede girar, de modo de que si se escapa antes de ser hidrogenado, abandonará la superficie catalítica en la forma termodinámica más estable (*trans*).
Conclusión: Todo método que empobrezca la superficie del catalizador en hidrógeno, aumentará la concentración del isomer *trans* (cambiar el punto de fusión y la plasticidad).

- c. *Efecto del catalizador* (naturaleza, concentración): Velocidad de reacción, isomerización.
- d. *Efecto de la temperatura y presión:* Velocidad de reacción, isomerización.

La hidrogenización total del aceite de jojoba produce láminas blancas perladas, cristalinas y muy duras. Usos posibles: Ceras para encerado de superficies, papel carbón, encerado de frutas, velas.

Propiedad interesante: Análisis de rayos X muestra que la cera de jojoba hidrogenada cristaliza en forma similar al polietileno, lo que justifica el hecho experimental de que ambos productos pueden ser mezclados en toda proporción, *sin separación* de fases.

Halogenación

Los compuestos halogenados son

usados en la preparación de derivados quaternarios, antiinflamación, contra la podredumbre, fungicidas, etc.

La adición de halógenos a los enlaces dobles es, en principio, similar a la adición de hidrógeno, pero presenta una serie de anomalías, en lo que respecta al orden de la reacción, coeficiente térmico negativo, influencia de grupos adyacentes al doble enlace, e influencia de la naturaleza del solvente. El mecanismo de la reacción puede iónico o a través de radicales libres.

La reacción de cloración y bromación del aceite de jojoba ha sido estudiado en detalle. En general, ella es exotérmica y afectada fuertemente por la temperatura requiriendo, por lo tanto, un reactor provisto de enfriamiento apropiado. Existe la posibilidad de que sea afectada por la luz visible produciendo halogenación por reemplazo de hidrógeno (indeseable), por lo que es recomendable ejecutarla en la oscuridad.

Resultados generales:

- a. La cinética de cloración es de acuerdo a una reacción de primer orden:

$$\frac{-d(C=C)}{dt} = k(C=C)$$

La constante k depende de la temperatura y la composición.

- b. El mecanismo envuelve dos pasos, en el cual el primero es la formación de un complejo entre el enlace doble y la molécula de cloro.
- c. La velocidad es fuertemente influenciada por la polaridad del solvente, a mayor constante dieléctrica, mayor velocidad de reacción.
- d. La cinética de la bromación depende de la concentración del bromo, al comienzo es de orden *uno* y luego de orden *dos*.

En nuestro caso es de interés estudiar el posible uso de los productos saturados.

- a. *Tetraclorojojoba*: Se midió la capacidad de carga mecánica del aceite de jojoba conteniendo porcentajes diferentes de cloro. Se observa que el derivado clorado aumenta en *forma moderada* la capacidad de carga del aceite base. Tetraclorojojoba, con 21% peso en cloro, presenta las mejores propiedades, pero ellas no son suficientemente atractivas para justificar el mayor precio.
- b. *Tetrabromojojoba*: En este caso, se pensó en utilizar el producto como agente anti-inflamación y como aceite de calefacción (a manera del Dowtherm y similares). Tetrabromojojoba es un líquido de menor viscosidad que el aceite de jojoba

y puede ser calentado en forma repetida hasta 230°C sin cambios en la apariencia y composición.


Las *principales propiedades* son:

Punto de ignición autógeno, °C	340
Punto Flash, °C	230
Punto de goteo (pour), °C	?
Fuerza eléctrica, kv	>30

Estas propiedades sugieren su uso como aceite de calefacción.

Sulfuración y Sulfahalogenación

Consideremos primero las propiedades que han hecho al aceite de ballena un producto industrial de primera línea:

- a. Excelentes propiedades aceitantes y de mojado de metales, no secante, por lo que previene el gomado y la pegajosidad en los productos formulados.
- b. Puede ser sulfonado, oxidado, sulfurizado, y clorado, para producir derivados de gran uso como agentes de mojado y lubricantes de alta presión y temperatura (EP).
- c. Los aditivos EP basados en aceite de ballena incluyen el aceite sulfurizado (10, 12 ó 18% de azufre), el aceite clorado (12% de cloro), y el aceite sulfoclorado conteniendo 6% azufre y 8% cloro. 

- d. El aceite sulfurizado tiene mejores propiedades de solubilidad que cualquier otra grasa sulfurizada. Es más polar, por lo que moja mejor los metales, produciendo menos desgaste de los mismos.
- e. Alta solubilidad en aceites parafínicos de alta viscosidad, alta compatibilidad con otros aditivos como el naftenato de plomo, baja tendencia a formar barros de oxidación.
- f. Estuvo disponible en gran cantidad y a muy bajo precio, lo que limitó el desarrollo de otras alternativas.

El primer trabajo importante de comparación entre los aceites de ballena y de jojoba fue realizado en 1975 por Giesser y Messina, en el cual demostraron claramente de que el aceite de jojoba puede reemplazar al de ballena en todo lo relacionado con lubricación de alta presión y temperatura.

Wisniak y Benajahu han extendido estos estudios estudiando la adición simultánea de azufre y halógeno (cloro y bromo). Este tipo de reacción es muy fácil de ejecutar ya que consiste en reaccionar el aceite de jojoba ya sea con monoclóruo de azufre (S_2Cl_{12}) o monobromuro de azufre (S_2Br_{12}), a temperaturas de 20-70°C.



Resultados principales:

- a. La reacción ocurre por adición al enlace doble.
- b. Se genera un proceso de polimerización por cruzado de las moléculas, con el correspondiente aumento de la viscosidad y del peso molecular.
- c. El producto final puede ser líquido o sólido (factice), dependiendo del porcentaje de azufre incorporado al aceite.
- d. La cinética es similar a la de halogenación, en presencia de solventes el orden es *uno* con respecto al porcentaje de dobles enlaces.
- e. Los derivados tiene excelentes propiedades mecánicas como aditivos. El derivado sulfobromado se destaca por su altísima habilidad para aplicaciones de alta presión y temperatura.

Extracción de Mercurio

El mercurio metálico, así como muchos de sus compuestos, es extremadamente venenoso. Dentro del marco de las regulaciones para proteger al medio ambiente, se han dictado normas muy estrictas relativas al tratamiento de desechos industriales que contienen mercurio. La norma de la *Environmental Protection Agency* (EPA) requiere que el contenido de mercurio en las descargas líquidas

sea menor que 5 ppb (Israel usa la misma norma). La fuente más importante de contaminación son las salmueras de la industria cloro-álcali. Los procesos actuales de purificación incluyen el uso de carbón activado impregnado con plata, utilización de resinas de intercambio iónico de tipo amonio cuaternario, precipitación del mercurio mediante sulfuros, etc. El hecho de que muchos de los medios utilizados para eliminar el mercurio son compuestos basados en azufre ha sugerido la posibilidad de usar el aceite de jojoba sulfurizado para este propósito. Los resultados son muy *alentadores*.

El aceite de jojoba sulfurizado con 12% de azufre ha sido ensayado con éxito como extractante del catión Hg(II) de soluciones acuosas. Las experiencias se realizaron usando el extrantante disuelto en un solvente (extracción líquido-líquido) o absorbido en una matriz apropiada (extracción sólido-líquido):

a. *Extracción líquido-líquido*

Como solventes se utilizaron el querosene y el cloruro de metileno. Ensayos de extracción repetida mostraron de que cinco lavados reducen la concentración del mercurio de 1090 ppm a menos de 5ppb.

b. *Extracción sólido-líquido*

El aceite sulfurizado fue inmovilizado sobre resinas Amberlite de diversos tipos, encontrándose que la XAD-8 (acrílico-divinilo) es la mejor.

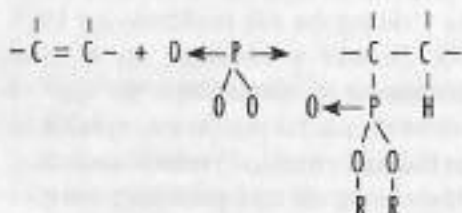


Fosfonación

Los dialquilfosfonatos constituyen un grupo de ésteres orgánicos muy estables, que poseen una serie de propiedades de interés industrial:

- Plastificantes debido su excelente estabilidad,
- lubricantes sintéticos,
- aditivos de alta presión y temperatura (EP),
- fluidos funcionales y pesticidas,
- extrantantes de metales, etc.

Puesto que ellos son producidos por la reacción de un fosfito de dialquilo sobre un doble enlace se ha considerado la reacción de los fosfitos sobre el aceite de jojoba. La reacción básica es:



Recordemos que la cadena media del aceite de jojoba contiene dos dobles enlaces por molécula, de modo de que el producto final puede contener hasta *dos* átomos de fósforo (difosfonato).

El mecanismo de la reacción está basado en la presencia de radicales libres, los cuales son fácilmente generados mediante sustancias como el peróxido de t-butil benzoato. La reacción es de fácil ejecución: EL aceite de jojoba se calienta con un

exceso de fosfito de dialquilo bajo nitrógeno, a temperaturas entre 100-180°C (dependiendo del fosfito), añadiendo el peróxido gota a gota durante los primeros 15-30 minutos. La mezcla se deja a la temperatura deseada por 6-10 horas y el producto se separa por destilación a vacío.

Los derivados de jojoba obtenidos en esta forma fueron ensayados como sigue:

1. *Aditivos para lubricación EP*

Con los resultados obtenidos se observa que con un aceite base brillante el efecto mecánico es similar al del fosfato de tricresilo. Con aceites de base parafinicos, el derivado del aceite de jojoba es superior al producto de comparación.

2. *Extracción de actinidos*

Los dialquil fosfonatos de jojoba (JP) han sido ensayados con gran éxito como agentes extrantantes para separar los iones de actinidos. Los trabajos han sido dirigidos en dos direcciones:

2.1. *Extracción de uranio (IV)*

Los mantos de fosfato utilizados para la producción de ácido fosfórico contienen cantidades comerciales de sales de Uranio que se solubilizan durante el proceso de fabricación en forma de Uranio (VI). El disfosfonato de jojoba actúa sin mayores problemas sobre las soluciones altamente

ácidas (6 molar³) para extraer el catión sin dificultad.

2.2. *Tratamiento de residuos nucleares*

Un problema serio de la industria nuclear lo constituye el tratamiento de los residuos que se generan durante la regeneración de las barras del reactor. Estos contienen una concentración muy baja (alto volumen del residuo líquido) de elementos radiactivos y de larga vida media. Los residuos son normalmente tratados con el fosfato de tributilo (TBP) para purificarlos en la medida posible. Como alternativa se hicieron experimentos de extracción/separación utilizando uno de los JP (2-etilhexil) desarrollados en este proyecto.

Harina de Jojoba

La harina es el residuo de las semillas una vez que el aceite ha sido extraído, ella constituye alrededor del 50% en peso del material original. La harina, seca de aceite, contiene alrededor de 30% proteína cruda, 8% fibras y 8% de azúcares invertido, lo que señala su uso potencial como alimentos para animales. El análisis de los aminoácidos muestra aminoácidos no balanceados: Alto contenido en cistina (0,8%) y bajo en metionina (0,19%). Alrededor del 50% de los azúcares son pentosas, por lo tanto, inadecuados para animales monogástricos como las aves. En su forma corriente la harina no puede

ser utilizada como alimento de animales ya que contiene un 11% de factores antinutritivos- 5-demetilsimmondsina, 4,5-didemetilsimmondsina, simmondsina, y 2-ferulato de simmondsina (cianometilén-ciclohexilglicosidos). La *simmondsina* es un factor antinutricional que disminuye el apetito en las ratas a un nivel de 0,15% en la dieta normal. La acuticidad de la simmondsina es baja (4 g/kg oral), pero uno de sus productos de degradación (2-hidroxi-3-metaxifenilacetnitrilo) es tóxico a un nivel muy bajo (600 mg/kg ip). La harina entera (al nivel de 20% de la dieta total) produce una marcada disminución del crecimiento de las aves.

Diversos métodos han sido investigados para eliminar o modificar los compuestos considerados tóxicos, entre ellos, extracción con solventes, tratamiento térmico, tratamientos químicos, y tratamientos microbianos y enzimáticos.

El proceso enzimático es el más apropiado ya que la torta de prensado contiene aceites y enzimas. Pero hoy en día el proceso no es factible ya que la harina que ha sido extraída con solvente, es tratada con vapor durante 45 minutos, para eliminar los residuos del solvente. El aumento de la producción de jojoba permitirá solucionar el problema operando bajo vacío, o por el método de flasheo.

Los procesos microbianos de desintoxicación utilizan *Pseudallescheria boydii*, *Fusarium moniliforme*,

Flavobacterium aurantiacum y *Pseuomanas maltophila*. Todos ellos utilizaban a la simmondsina y su ferulato como fuente de carbono y nitrógeno.

El tratamiento óptimo está basado en mezclas de *Pseudallescheria boydii*, y *Fusarium moniliforme*. La harina resultante puede ser usada al nivel de 20% de la dieta sin mayores problemas.

Otros investigadores son de opinión de que los agentes reductores del apetito son los taninos presentes en la testa de la semilla. Ellos sugieren que los taninos condensados o el ácido tánico, constituyen el factor antinutritivo principal ya que ellos inhiben totalmente la tripsina y la quimotripsina, se complejan con las proteínas (disminuyendo su digestibilidad), y tienen un efecto negativo sobre el tracto digestivo.

Resumen de la conferencia del
Dr. Jaime Wisniak (Ben Gurion University,
de Israel) sobre "Tecnología de la Jojoba".