

Interpretación de la relación entre los aminoácidos y la cutícula de las hojas de la caña de azúcar durante su fertilización foliar, mediante los parámetros de solubilidad de Hansen

Manuel Díaz-de los Ríos

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)

Vía Blanca 804 y Carretera Central. San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba.

manuel.diaz@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

En el presente trabajo se determinan los parámetros de solubilidad Hansen (HSPs) de los diversos componentes de la cera, presente en la cutícula de las hojas de la caña de azúcar, mediante métodos de contribución de grupos funcionales, a partir del conocimiento de su expresión SMILE y la ayuda del software HSPiP, y se comparan con los de los L-aminoácidos presentes en un fitoestimulante de producción nacional. Se verifica que el 97 % de los componentes que conforman la cera se encuentran dentro de la esfera de solubilidad de Hansen de la cera, cuyos parámetros se determinaron considerando los conceptos de mezcla. Se evidencia que los ácidos orgánicos saturados e insaturados presentes en la cera presentan una mayor afinidad con los aminoácidos, al mostrar una menor distancia entre sus respectivas moléculas (R_a), por lo que pueden contribuir con mayor facilidad a la penetración de estos, a través de la cutícula cerosa de las hojas. Los aminoácidos valina, leucina, isoleucina, lisina y fenilalanina resultaron ser los de mayor afinidad con los ácidos orgánicos y, dentro de estos, el ácido octanodióico, nonanodióico, hexanóico, heptanóico y nonanóico resultaron ser los que reportaron un menor R_a con los aminoácidos.

Palabras clave: cera de caña de azúcar, cutícula, aminoácidos, parámetros de solubilidad de Hansen.

SUMMARY

In this work, the HSPs of the cuticle wax of sugar cane leaves components are determined by means of functional groups contribution methods, based on the knowledge of their SMILE expression and the help of the HSPiP software and are compared with those of the L-amino acids present in a phyto-stimulant of national production. It was verified that almost 97 % of the components of the wax are within the solubility Hansen's sphere of the wax, which parameters were determined by mixtures concepts. It is also evident that saturated and unsaturated organic acids have a greater affinity with amino acids, showing a shorter distance between their respective molecules (R_a), so they can more easily contribute to their penetration through the waxy cuticle of the leaves. The amino acids valine, leucine, isoleucine, lysine and phenylalanine have the highest affinity with organic acids and, within these; octanodioic, nonanodioic, hexanoic, heptanoic and nonanoic acids were those that reported a lower R_a with amino acids.

Key words: sugar cane wax, cuticle, aminoacids, Hansen solubility parameters.

INTRODUCCIÓN

Los aminoácidos en la fertilización foliar

El desarrollo de nuevos bioestimulantes alcanza cada día un mayor interés, aunque aún se investigan sus modos de acción y se discute acerca del significado o nivel de inclusión en el concepto bioestimulante. Una revisión bibliográfica sobre el tema, que analiza aspectos conceptuales, la clasificación de los bioestimulantes, los métodos y tecnologías de obtención y principios activos, entre otros aspectos, ha sido presentada por Yakhin, O.I. *et al.* (1).

El empleo de aminoácidos para la fertilización foliar de los diversos cultivos está extendido a nivel mundial, dada la importancia de los mismos para la vida, tanto animal como vegetal. Los aminoácidos son obtenidos mediante hidrólisis química o enzimática de diversas fuentes proteicas, usualmente residuos de la producción de alimentos, tales como restos de pescado, plumas de aves, sangre, residuos lácteos y diversas fuentes de proteína vegetal. Aunque los mecanismos de acción de los aminoácidos en las plantas no son del todo comprendidos, diversos estudios de fisiología vegetal han contribuido al conocimiento sobre las formas de acción de los aminoácidos sobre el crecimiento vegetal, su papel potenciador en la asimilación de los nutrientes, la germinación, la floración y la resistencia de las plantas al estrés debido a cambios climáticos, salinidad y otros fenómenos que influyen negativamente en el desarrollo vegetal (2); sin embargo, existen escasos trabajos dirigidos a explicar los mecanismos de penetración de los agroquímicos y bioestimulantes a través de la cutícula de las plantas, durante la aplicación foliar de estos.

La determinación de la composición de la cera de la caña de azúcar y su papel en la planta

La determinación de la composición de la cera de cutícula de las plantas resulta de vital importancia para la comprensión de los mecanismos de penetración de los bioestimulantes o agroquímicos, a través de la superficie de estas. La composición de la cera de la caña de azúcar ha sido investigada por diversos autores en los últimos 30 años, dado el extenso interés en la obtención de productos nutracéuticos, a partir de ella. La mayoría de los estudios se han dirigido a la caracterización de la cera que se obtiene a partir de la torta de los filtros, resultante del proceso de clarificación del jugo de la caña de azúcar, por ser esta su principal fuente de obtención. Martínez, R. y Castro, L. *et al.* (3) caracterizaron la cera cruda obtenida en tres plantas de extracción de cera en Cuba y concluyeron que está compuesta, fundamentalmente, por alcoholes alifáticos de alto peso molecular, fitosteroles y ácidos grasos, dentro de los cuales el *n*-octacosanol, β .sitosterol y el ácido *n*-octacosanoico fueron los más abundantes, respectivamente. Purcel, D.E. *et al.* (4) estudiaron la composición epicuticular de 122 variedades de caña de azúcar por cromatografía de gases e identificaron 14 componentes comunes en todos los clones (7 aldehídos, 5 alcoholes y dos alcanos); a partir de un análisis de componentes principales señalan que es posible establecer una relación entre los componentes de la cera y la resistencia de la variedad. Posteriormente, Inarkar M.B. y Lele, S.S (5) caracterizaron la composición de la cera en la corteza de la caña, mediante cromatografía de gases-espectrofotometría de masas y concluyeron que el 28.83 % son alcanos, 66.26 % ésteres, 4.58 % ácidos grasos, 0.11 % alcoholes y 0.22 % son aldehídos.

La composición epicuticular de las hojas de la caña de azúcar ha sido investigada por otros autores (6, 7). Los primeros estudiaron la composición en diversas variedades y determinaron que los compuestos observados en la cera epicuticular de cinco cultivares fueron hidrocarburos, alcoholes, esteroides, ácidos grasos y aldehídos; los hidrocarburos son los componentes menos polares que se encuentran en la cera epicuticular de los cultivares de la caña de azúcar. Los segundos reportan una importante presencia de ácidos grasos saturados e insaturados, los que poseen una zona hidrófila, que favorece la polaridad de la estructura epicuticular, como también, esteroides y triterpenoides.

Definitivamente, los estudios realizados ratifican que la composición de la cera de caña, aunque presenta rasgos comunes, difiere con la variedad (8), condiciones climáticas, e incluso, dentro de la misma planta (7). Estos últimos encontraron que los mayores contenidos de extractos cerosos se hallan en las hojas de la caña, lo cual resulta comprensible si se considera que las hojas constituyen la zona más débil y de mayor superficie de contacto con el medio exterior, por lo que requiere de una mayor protección. Los componentes mayoritarios de la cera presente en el tallo, anillo o nudos de la caña y hojas son similares a los reportados por otros autores (ácidos grasos, alcoholes, alcanos, aldehídos, esteroides, ceras y triterpenoides, aunque los contenidos relativos entre estos difieren entre las diversas partes de la planta). Los resultados cuantitativos obtenidos por Attard E.M. *et al.* (7), durante la caracterización de la cera presente en las hojas de la caña de azúcar, se tienen en cuenta en el presente trabajo para la estimación de los parámetros de solubilidad Hansen (HSPs) de la cera de cutícula de las hojas de caña de azúcar.

Los procesos que regulan la penetración de los nutrientes a través de la superficie de las hojas de las plantas no son ampliamente conocidos; según Murillo-Castillo *et al.* (9), el mecanismo de asimilación de estos se divide en tres etapas fundamentales: Retención del nutriente sobre la superficie de la hoja, transporte del nutriente hacia las células y movimiento de este hasta los órganos. Para los fines de este trabajo resulta de especial interés la segunda etapa, pues durante esta los nutrientes atraviesan la pared celular formada por la cutícula de las hojas. La presencia de componentes no polares en la cutícula es superior a los polares (10), lo que también se cumple para la cutícula de la cera de la caña, donde los componentes de baja polaridad (hidrocarburos, esteroides, triterpenoides y ceras) suman el 60.2 % en volumen del total; sin embargo, la presencia de ácidos grasos y alcoholes contribuyen a la penetración de sustancias de mayor polaridad, como los aminoácidos.

El mecanismo de difusión, basado en la ley de Ficks, constituye la base de los modelos que explican la penetración de los diversos nutrientes a través de la pared celular, debido al gradiente de concentración que se establece entre el fertilizante foliar y la planta (11). El concepto de solubilidad es generalmente abordado desde el punto de vista de la solubilidad de los nutrientes en el medio que garantiza la difusión de estos, a través de la cutícula, generalmente agua, y no en términos de afinidad entre los nutrientes o agroquímicos y los componentes que constituyen la cutícula de las plantas.

El presente trabajo, de carácter teórico, tiene sus antecedentes en un informe de Khayet, M. y Fernández, V. (12), quienes explican la interacción entre los agroquímicos y la superficie cuticular de las plantas, a través de los parámetros de solubilidad, determinados a partir del método de contribución de grupos funcionales de Krevelen y Hoftzyer (13) y su relación con el ángulo de contacto de una gota de compuesto sobre la hoja. El fundamento teórico que pretende explicar la interacción entre los diversos agroquímicos y la superficie de las plantas, a partir de la solubilidad o afinidad entre estos y los diferentes componentes que constituyen la cera de la cutícula, es interesante y lógico; sin embargo, en su trabajo Khayet, M. y Fernández, V. (12), aunque determinan los parámetros de Hansen por métodos de contribución de grupo, utilizan la diferencia entre los parámetros totales de solubilidad (parámetros de Hildebrand) para explicar el grado de afinidad, lo cual no es del todo correcto, pues la cercanía o semejanza entre un componente dado de la cutícula de la planta y un agroquímico, depende de la semejanza de los tres parámetros de Hansen y, por tanto, de la posición relativa entre ambos en el espacio de Hansen, o dentro de la denominada esfera de solubilidad de Hansen. Es decir, compuestos con similares parámetros de Hildebrand, pueden poseer distancias espaciales diferentes respecto a un mismo soluto. Por ejemplo, la distancia entre el Flutolanil y el componente más abundante en la cutícula de la pera ($\Delta\delta_{\text{wax}}$) es de $4 \text{ MPa}^{1/2}$, según el cálculo de los autores, cuando en realidad resulta $8.91 \text{ MPa}^{1/2}$ de acuerdo a la metodología de Hansen para la determinación de la distancia entre las moléculas, mientras el hexacosanal en la hoja de Eucalipto, con igual parámetro de Hildebrand reporta igual valor de $\Delta\delta_{\text{wax}}$ cuando su distancia real es de $6.19 \text{ MPa}^{1/2}$. Una explicación

detallada sobre el inconveniente de emplear el parámetro de Hildebrand para establecer las relaciones de solubilidad entre dos sustancias ha sido ampliamente debatida en la literatura (<https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/Hildebrand-parameters.php>).

Parámetros de solubilidad de Hansen. Fundamentos básicos

La fuerza de atracción entre dos moléculas se conoce como fuerzas de van der Waals, la cual se debe a la interacción electromagnética entre ellas. El valor total de estas fuerzas se refleja en un valor de solubilidad simple, denominado parámetro de Hildebrand, el que expresa la solvencia característica de un compuesto determinado, la cual se deriva de su calor de vaporización, según:

$$\delta = \sqrt{(\Delta H - R \cdot T) / V_m} \quad [1]$$

δ : parámetro de Hildebrand (Pa).

ΔH : calor de vaporización.

R: constante universal de los gases.

T: temperatura absoluta.

V_m : volumen molar.

Dado que la teoría de Hildebrand se sustentó solo en el estudio de hidrocarburos, no consideró la influencia de los enlaces de hidrógenos y los solventes polares, por lo que su teoría presenta limitaciones para expresar el amplio espectro de las relaciones soluto:solvente de la vida real. El profesor Hansen, C.M. (14) demostró que el cuadrado del parámetro de Hildebrand es el resultado de tres fuerzas de carácter aditivo: fuerza de dispersión (δ_d), fuerza de enlace de hidrógeno (δ_h) y fuerza polar (δ_p).

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad [2]$$

Los parámetros de Hansen de los diversos solventes y solutos pueden ser representados en un gráfico tridimensional x, y, z (δ_d, δ_p y δ_h). Los solventes en los cuales el soluto es soluble son aquellos cuya ubicación espacial es cercana al soluto. La distancia espacial entre el solvente (a) y el soluto (b), denominada usualmente R_a , puede ser determinada por la siguiente expresión:

$$R_a = \left[4 \cdot (\delta_{da} - \delta_{db})^2 + (\delta_{pa} - \delta_{pb})^2 + (\delta_{ha} - \delta_{hb})^2 \right]^{1/2} \quad [3]$$

La evaluación experimental de un soluto con decenas de solventes permite clasificarlos en buenos y malos solventes, por lo que nuestro soluto debe poseer, entonces, parámetros de Hansen tales que todos los buenos solventes lo rodeen en una región esférica hipotética de diámetro R_0 , denominada esfera de Hansen; por lo que los buenos solventes tendrán una diferencia de energía relativa (RED), definida como la razón $R_a:R_0$, cuyos valores serán inferiores a 1, ya que para los buenos más alejados del soluto (superficie de la esfera) se cumple que $R_a=R_0$.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad [4]$$

Los parámetros de Hansen pueden ser determinados también mediante métodos de contribución de grupos funcionales según Krevelen y Hoftyzer (13) y Yamamoto, H. *et al.* (15).

La determinación de los HSPs de la mezcla puede ser calculados por:

$$\delta_{i,m,j} = \sum_{j=1}^N X_{vj} \cdot \delta_{i,j} \quad [5]$$

Donde, $\delta_{im,j}$ es el parámetro de Hansen para la mezcla (δ_D , δ_P y δ_H para i igual a D , P o H); X_{vj} es la fracción volumétrica del componente j en la mezcla y δ_{ij} es el correspondiente parámetro de Hansen (D , P o H) del componente j .

MATERIALES Y MÉTODOS

Los parámetros de Hansen de los diversos componentes que conforman la cera de cutícula de las hojas de la caña de azúcar y los aminoácidos presentes en el Fitomas-E, fueron determinados mediante el método de contribución de grupos funcionales y el conocimiento de su expresión SMILE (Simplified Molecular Input Line Entry Specification), desarrollado por Yamamoto, H. y disponible en el software HSPiP (15).

La composición analítica reportada por Attard, T. M. *et al.* (7), fue expresada en porcentajes volumétricos y considera las densidades de los componentes y de la mezcla, para calcular los HSPs de la cera de las hojas según la expresión 5.

RESULTADOS

Attard, E.M. *et al.* (7) efectuaron una caracterización analítica detallada de la cera presente en varias fracciones de la caña de azúcar: bagazo, anillos del tallo y hojas. La determinación de los HSPs de los diversos componentes que conforman la cera del bagazo de la caña de azúcar, mediante el método de contribución de grupos funcionales, según el procedimiento desarrollado por Yamamoto, H. (15), ha sido presentado por Díaz de los Ríos, M. y Hernández, E. (16), así como su determinación experimental para la cera de cachaza. En la tabla 1 se brinda la determinación de los parámetros de Hansen para los componentes que conforman la fracción cera de la cutícula de las hojas de la caña de azúcar (CCHCA), según la metodología de Yamamoto, H., mientras en la tabla 2 se muestran los parámetros de Hansen, para los diversos aminoácidos presentes en el fitoestimulante Fitomas-E, producido en el ICIDCA, determinados por el mismo procedimiento.

Los HSPs de la CCHCA, según la expresión 5 resultaron ser 16.86, 1.91 y 2.84 para las fuerzas de dispersión, polar y enlace de hidrógeno, respectivamente.

El resultado de esta determinación apunta hacia una ligera polarización de la superficie epicuticular de la hoja de la caña de azúcar, debido a la influencia de los ácidos grasos, alcoholes y otros componentes de mayor polaridad que los hidrocarburos, lo que la diferencia de otras ceras vegetales. Ello, indudablemente, facilita el proceso de difusión de los diversos nutrientes a través de la cutícula, especialmente los de carácter polar. En la figura 1 se representa el diagrama de Hansen, de todos los componentes de la CCHCA sobre el supuesto de que todos forman parte de una región soluble, forzada a que el centro sea el previamente determinado por los métodos de contribución de grupos funcionales y su determinación para mezclas de componentes; en este caso, el radio de la esfera es de 11.3, el cual es elevado, quedando sólo fuera de la esfera de Hansen los ácidos octanedióico y nonanodióico, para un 97 % de los componentes dentro de la esfera.

Tabla 1. Parámetros de Hansen de los diversos componentes que conforman la cera de cutícula de hojas de caña determinados por la metodología de Yamamoto, H., 2015

Componentes	δ_T (MPa ^{1/2})	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Vol. molar cm ³ /mol	Peso molec. g/mol
Ácidos grasos saturados						
Ácido hexanóico	21.1	16.3	5.8	12.2	126.50	116.1583
Ácido heptanóico	20.4	16.3	5.4	11	143.10	130.187
Ácido octanóico	19.8	15.7	3.3	8.2	159.50	144.214
Ácido nonanóico	19.2	16.3	4.4	9.1	176.50	158.241
Ácido decanóico	18.9	16.3	4.2	8.6	192.40	172.268
Ácido dodecanóico	18.3	16.3	4	7.5	225.50	200.322
Ácido tetradecanóico	17.89	16.3	3.3	6.6	258.40	228.376
Ácido pentadecanóico	17.7	16.2	3.3	6.2	275.00	242.403
Ácido hexadecanóico	17.52	16.2	3.3	5.8	291.50	256.43
Ácido heptadecanóico	17.5	16.2	3.3	5.8	291.50	256.4
Ácido octadecanóico	17.68	16.3	3.1	6.1	280.40	280.4
Ácido eicosanóico	17	16.1	2.7	4.7	357.40	312.518
Ácido heneicosanóico	16.9	16.1	2.4	4.4	374.40	326.55
Ácido docosanóico	16.9	16.2	2.3	4.3	390.30	340.592
Ácido tricosanóico	16.8	16.1	2.3	4.1	406.90	354.35
Ácido tetracosanóico	16.7	16.1	2.4	3.9	423.40	368.63
Ácido pentacosanóico	16.3	16.1	2	3.6	440.30	382.38
Ácido hexacosanóico	16.3	16.1	2	3.6	456.30	396.69
Ácido octacosanóico	16.5	16	2	3.3	489.00	424.754
Ácidos grasos insaturados						
Ácido 9-Octadecenóico	17.60	16	2.8	6.2	318.30	282.46
Ácido 9,12-Octadecadienóico	17.68	16.3	3.1	6.1	280.40	280.4
Ácido 9,12,15-Octadecatrienóico	18.20	16.9	3.3	5.8	303.10	278.4
Ácidos di-grasos saturados						
Ácido Octanodióico	23.70	16.8	7.4	15	157.50	174.196
Ácido Nonanodióico	22.80	16.7	7.1	13.8	164.00	188.22
Ácido Decanodióico	21.80	17.1	7.1	11.7	190.90	202.25
Alcoholes grasos saturados						
Tetracosanol	17.00	15.9	2	5.5	422.70	354.663
Hexacosanol	16.80	15.9	1.9	5.1	455.20	382.717
Octacosanol	16.60	15.9	1.7	4.5	488.60	410.771
Triacontanol	16.50	15.9	1.7	4.2	521.20	438.81
Dotriacontanol	16.30	15.9	1.5	3.6	554.30	466.879
Tetratriacontanol	16.30	15.9	1.5	3.3	587.10	494.9
Aldehídos grasos saturados						
Tetracosanal	16.40	16	3.2	2	419.10	352.6
Hexacosanal	16.30	16	2.8	1.9	452.00	380.69
Octacosanal	16.30	15.9	2.8	1.8	485.10	408.74
Triacontanal	16.30	16	2.5	1.7	518.00	436.8
Dotriacontanal	16.20	16	2	1.5	567.90	478.88

Tabla 1 (continuación)						
Componentes	δ_T (MPa ^{1/2})	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Vol. molar cm ³ /mol	Peso molec. g/mol
Tetratriacontanal	16.20	16	2.2	1.5	583.90	492.9
Hexatriacontanal	16.10	15.9	2.3	1.4	617.00	521
Hidrocarburos						
Tricosano	15.90	15.90	0.10	0.10	409.00	324.6
Pentacosano	16.00	16.00	0.10	0.10	441.80	352.7
Heptacosano	15.90	15.90	0.10	0.10	474.90	380.7
Octacosano	15.90	15.90	0.10	0.10	491.90	394.8
Nonacosano	16.00	16.00	0.10	0.10	507.80	408.8
Hentriacontano	15.90	15.90	0.10	0.10	540.90	436.8
Triatriacontano	16.00	16.00	0.10	0.10	573.80	464.893
Pentatriacontano	15.90	15.90	0.10	0.10	606.80	492.9
Esteroles						
Campesterol	17.60	17.20	1.90	3.60	418.20	400.68
Estigmasterol	17.80	17.40	1.80	3.60	430.80	412.702
β -Sitosterol	17.60	17.20	1.80	3.40	436.50	414.718
Triterpenoides						
Crusgallin	17.60	17.60	1.30	0.80	463.00	440.7
Cylindrin	17.80	17.70	1.20	0.60	467.70	440.7
Arundoin	17.80	17.70	1.20	0.60	467.70	440.7
Simiarenol	18.10	17.90	1.60	2.60	443.80	426.7
Friedelin	18.30	18.20	2.40	0.40	451.10	426.73
Ceras						
Cera C38	16.10	16.00	1.00	1.50	661.5	565
Cera C40	16.10	16.00	1.00	1.50	694.10	593
Cera C42	16.10	16.10	0.80	1.40	727.50	621.1
Cera C43	16.20	16.10	0.80	1.40	743.40	635.1
Cera C44	16.10	16.10	0.80	1.40	760.00	649.1
Cera C45	16.10	16.00	0.90	1.40	776.50	663.2
Cera C46	16.10	16.10	0.70	1.30	793.50	677.2
Cera C47	16.20	16.10	0.70	1.30	809.40	691.2
Cera C48	16.10	16.10	0.70	1.30	826.00	705.2
Cera C49	16.10	16.10	0.80	1.30	842.50	719.3
Cera C50	16.10	16.10	0.60	1.20	859.40	733.3
Cera C51	16.20	16.10	0.60	1.20	875.30	747.3
Cera C52	16.10	16.10	0.60	1.20	892.00	761.4
Cera C53	16.10	16.10	0.70	1.10	908.40	775.4
Cera C54	16.20	16.10	0.50	1.00	925.40	789.4
Cera C55	16.10	16.10	0.50	1.10	941.30	803.4
Cera C56	16.10	16.10	0.50	1.10	857.90	817.5
Cera C58	16.20	16.10	0.40	1.00	991.40	845.5

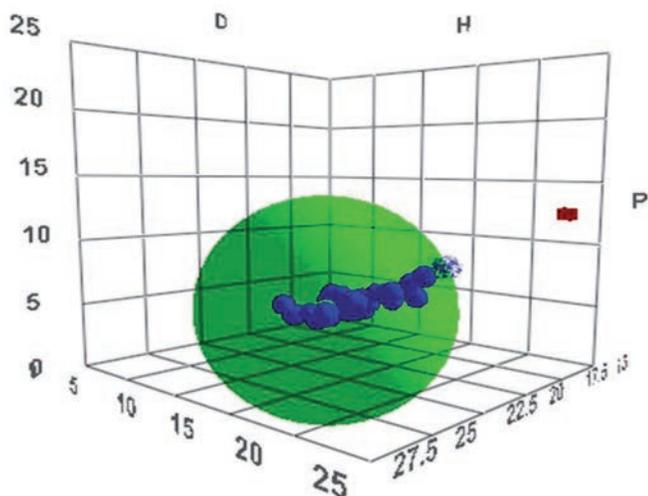


Figura 1. Esfera de solubilidad de la cera epicuticular de la hoja de caña de azúcar que asume HSPs globales de 16.86, 1.91 y 2.84 para las fuerzas dispersión, polar y enlace de hidrógeno, respectivamente.

Si se consideran los aminoácidos como compuestos que delimitan la esfera de solubilidad (asumidos no solubles en principio), se obtiene un centro más polar con coordenadas de δ_D , δ_P y δ_H de 16.76, 4.92 y 4.19, respectivamente, y radio de 8.6, con los mismos componentes fuera de la esfera, tal como se ilustra en la figura 2.

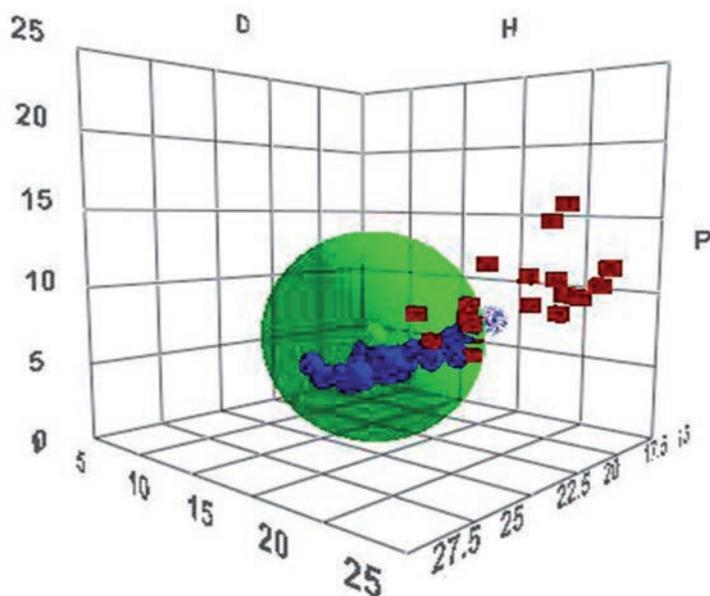


Figura 2. Esfera de Hansen delimitada por los aminoácidos.

En la tabla 2 se aprecia que los aminoácidos son compuestos de alta polaridad, determinada por sus grupos funcionales característicos y expresada en sus altos valores de δ_H . Cuanto menor sea la distancia espacial entre un aminoácido que forma parte del fitoestimulante y CCHCA, mayor afinidad existirá entre ellos y será más fácil la penetración del aminoácido a través de la cutícula. Entre los CCHCA, los ácidos grasos saturados de bajo peso molecular, son los que presentan un mayor acercamiento con los aminoácidos; o sea, un menor R_a , y dentro de ellos, los ácidos octanodiólico, nonanodiólico, hexanóico, heptanóico y nonanóico resultaron ser los que mostraron un menor R_a con los aminoácidos, mientras que los aminoácidos más afines fueron valina, leucina, isoleucina, lisina y fenilalanina. Estos resultados se ilustran en las figuras 3 y 4. El hecho de que los ácidos grasos constituyan los componentes de mayor contenido en la cera de las hojas de caña, después de los triptenoides, abunda en su posible papel en garantizar la penetración de los aminoácidos a través de la cutícula de las hojas, mediante la solubilidad entre ambos.

Tabla 2. Parámetros de Hansen de diversos aminoácidos presentes en el bioestimulante Fitomas-E, determinados por la metodología de Yamamoto, H., 2015

Componente	δ_T MPa ^{1/2}	δ_D MPa ^{1/2}	δ_P MPa ^{1/2}	δ_H MPa ^{1/2}	Vol. molar cm ³ /mol	SMILE
Ácido aspártico	30.6	17.1	10.6	23.1	96.9	O=C(O)CC(N)C(=O)O
Ácido glutámico	29.2	17	9.7	21.7	113.6	C(CC(=O)O)[C@@H](C(=O)O)N
Alanina	26.2	16.8	8.8	18	80.8	O=C(O)C(N)C
Arginina	29	17.8	8.7	21.1	144.8	NC(CCCNC(N)=N)C(O)=O
Aspargina	32.3	18	15.8	21.7	99.2	O=C(N)C[C@H](N)C(=O)O
Cistina	27.5	17.3	10.9	18.4	166.3	C(C(C(=O)O)N)SSCC(C(=O)O)N
Fenilalanina	23.1	18.5	6	12.5	143.3	N[C@@H](CC1=CC=CC=C1)C(O)=O
Glicina	28.4	17	10.8	20	63.4	C(C(=O)O)N
Glutamina	30.7	17.7	14.7	20.4	115.8	O=C(N)CCC(N)C(=O)O
Histidina	27.8	18.6	11.8	17	119.7	O=C([C@H](CC1=CNC=N1)N)O
Isoleucina	21.7	16.3	5.9	13	133.4	CC[C@H](C)[C@@H](C(=O)O)N
Leucina	21.7	16.3	5.9	13	133.2	CC(C)C[C@@H](C(=O)O)N
lisina	23.2	16.8	7.2	14.3	135.5	NCCCC(N)C(=O)O
Metionina	24.3	17.9	7.8	14.5	127.7	CSCC[C@H](N)C(=O)O
Prolina	24.6	17.8	8.7	14.5	102	OC(=O)C1CCCN1
Serina	32.2	17.7	11.7	24.3	79.3	C([C@@H](C(=O)O)N)O
Trionina	29.2	17.5	9.9	21.2	95.9	C[C@H]([C@@H](C(=O)O)N)O
Tirosina	27.1	19.5	7.9	17.1	145.3	N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(O)=O
Triptófano	24.8	19.6	8.2	12.9	162	c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)C[C@@H](C(=O)O)N
Valina	21.8	16.3	6.8	12.8	116.2	CC(C)[C@@H](C(=O)O)N

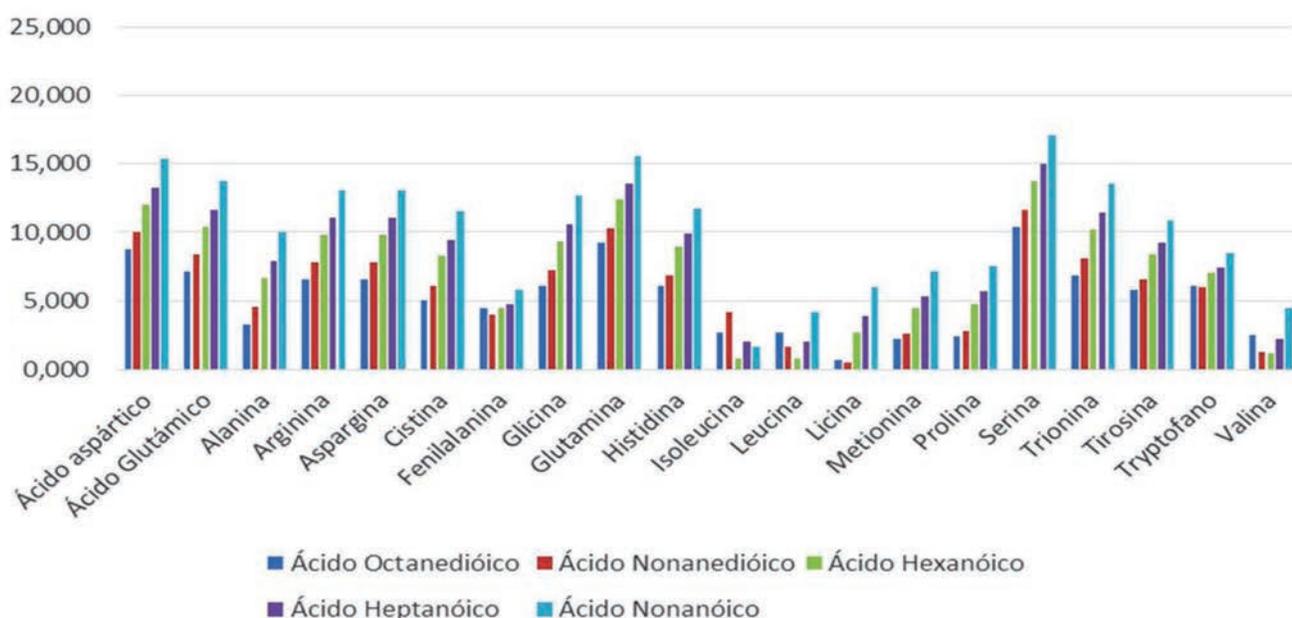


Figura 3. Distancia *Ra* entre aminoácidos presentes en el fitoestimulante Fitomas-E y compuestos de la cera de cutícula de hojas de caña. Grupo A.

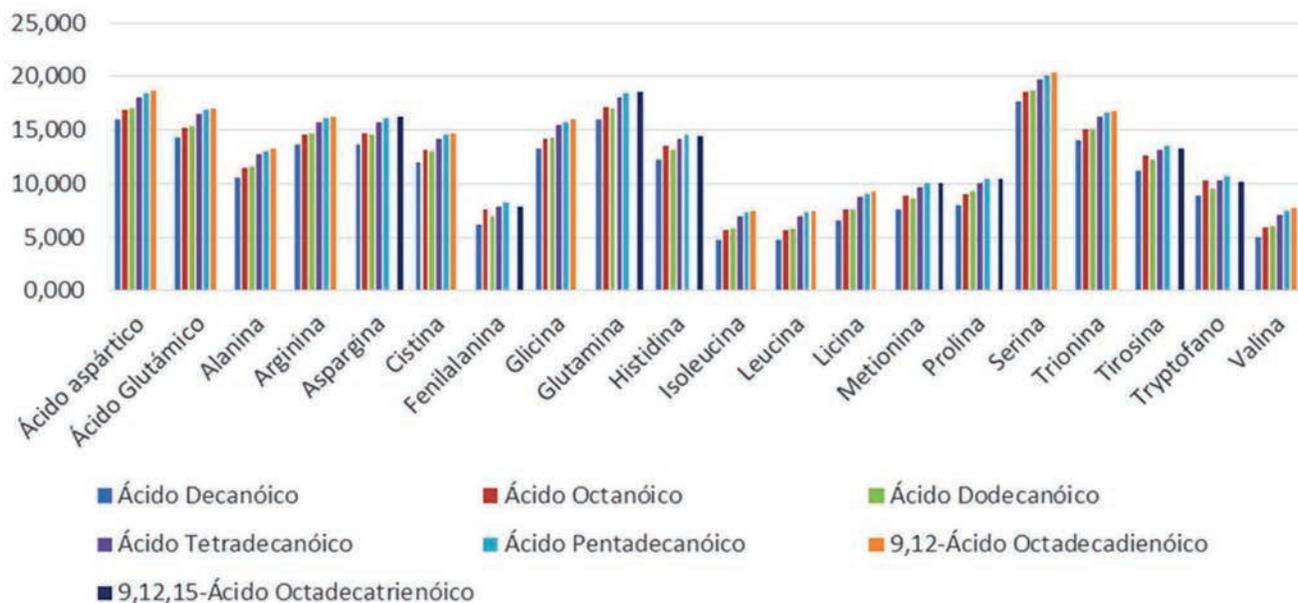


Figura 4: Distancia *Ra* entre aminoácidos presentes en el fitoestimulante Fitomas-E y compuestos de la cera de cutícula de hojas de caña. Grupo B.

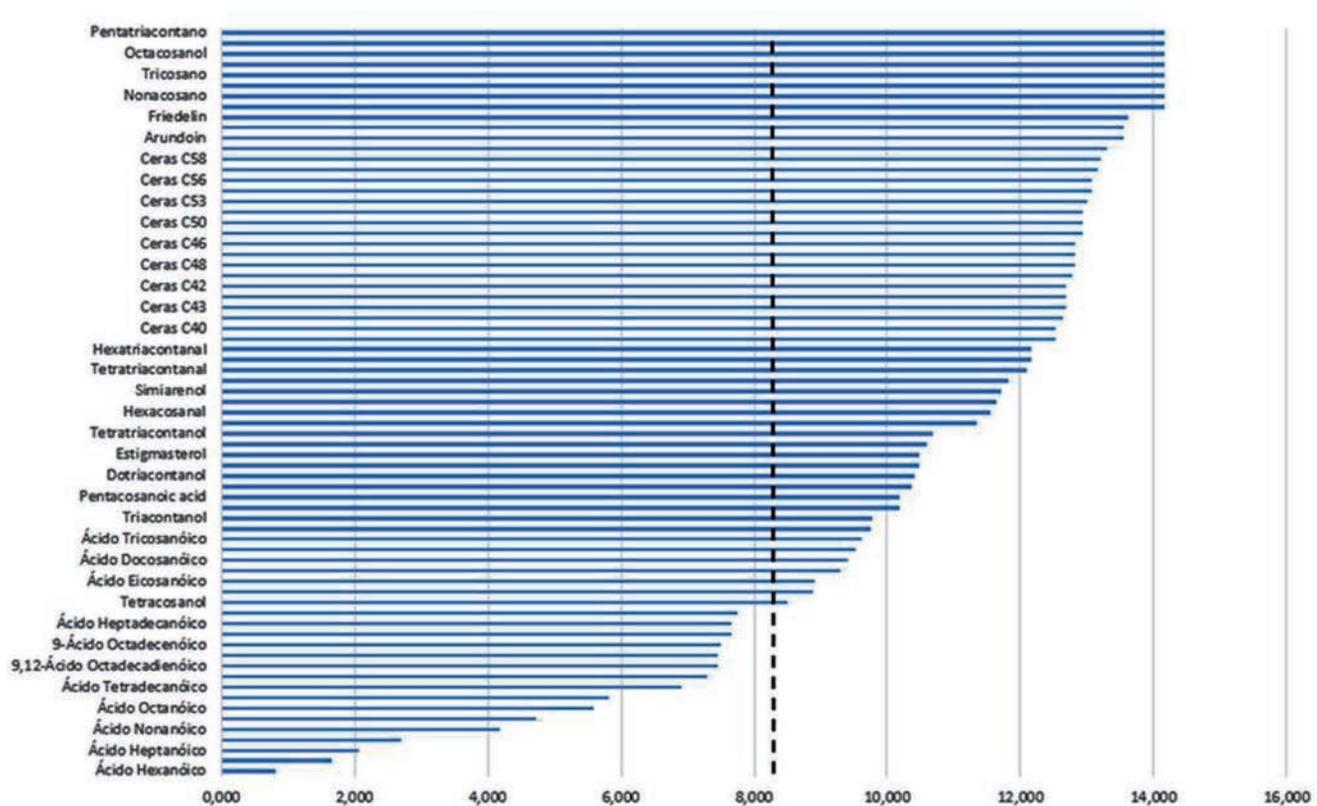


Figura 5. Distancias entre la leucina y los diversos componentes presentes en la cutícula de las hojas de caña de azúcar.

En la figura 5 se ilustran las variaciones en el radio *Ra*, para uno de los aminoácidos más afines con los CCHCA. Se observa que el orden de afinidad va desde ácidos grasos saturados e insaturados, como los más afines, hasta los aldehydos grasos saturados como los de menor afinidad. Es de suponer que los primeros aminoácidos en penetrar la cutícula conformen mezclas con sus componentes, generando parámetros de Hansen en ella que propiciarán la penetración de otros

aminoácidos y compuestos afines a la mezcla, lo que se facilita por el hecho de que la mayoría de los componentes de la cutícula con menor R_a son aceites líquidos en estado natural, que favorece la solubilidad de los aminoácidos. En la figura se indica un límite conservador de $R_0 = 8.6$, donde el tetracosanol representaría el límite de la esfera, según la figura 2.

Tal vez, dadas las características estructurales de la cutícula de las hojas, donde existen diversas capas, se pudiera representar dicha afinidad por una doble esfera, como se ilustra en la figura 6 (Ajuste=100 %). Esta consiste en una esfera $R1$ de mayor radio ($R1=8.4$) y menor polaridad con δ_D , δ_P y δ_H de 17.0, 5.1 y 4.4, respectivamente, quizás identificable con una capa intermedia de la cutícula, y una esfera $R2=4.2$ de carácter más polar, con δ_D , δ_P y δ_H de 16.0, 11.1 y 13.8 y de mayor afinidad con nutrientes polares como los aminoácidos, que facilitan la penetración de estos.

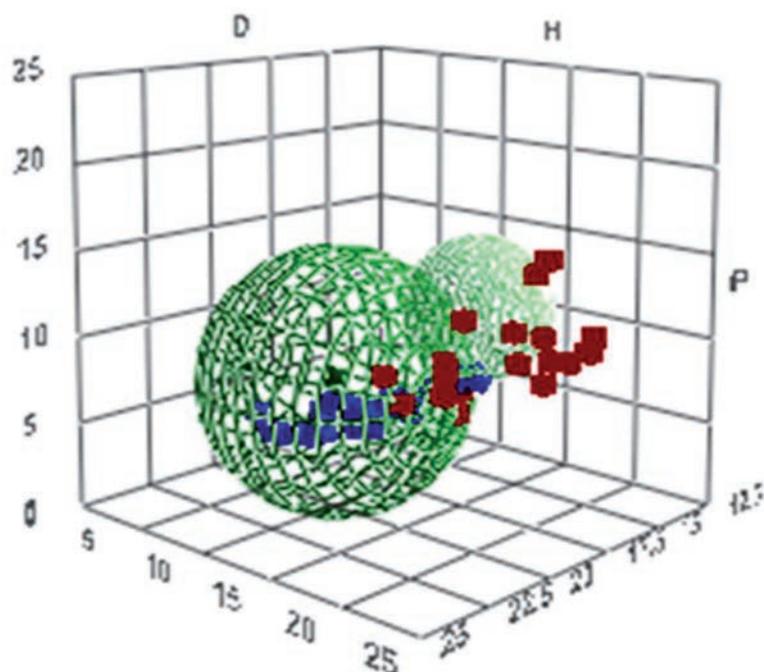


Figura 6. Interpretación estructural de la cutícula mediante un sistema de dos esferas de Hansen.

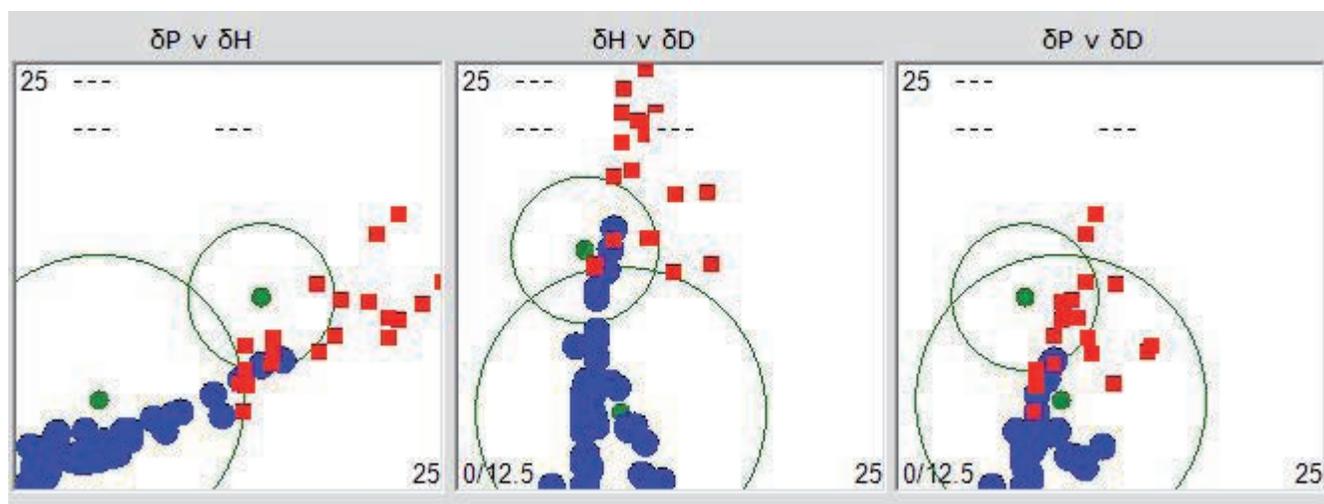


Figura 7. Representación en los tres planos espaciales del ajuste con doble esfera de Hansen.

En la figura 7 se aprecian las proyecciones en los tres planos que se corresponden con la figura 5, en la que se evidencia la cercanía de la mayoría de los aminoácidos a la esfera más polar ($R2$), aunque todos se han forzado como compuestos no solubles, bajo la premisa de que no forman parte

de la cera y ninguno de los componentes que constituyen la cera de cutícula quedan fuera de alguna de las esferas, como sucede en la representación de una esfera única.

La presencia de compuestos polares, como los ácidos grasos, con bajos valores de R_a , pueden ejercer una atracción sobre los aminoácidos y facilitar su difusión a través de la cutícula de las hojas, así como formar mezclas solubles con estos, que contribuyan a la penetración del resto de aminoácidos menos afines a la cutícula de la planta.

CONCLUSIONES

El 97 % de los componentes que conforman la cera se encuentran dentro de la esfera de solubilidad de Hansen de la cera, cuyos parámetros se determinaron considerando los conceptos de mezcla.

Se evidencian las relaciones de afinidad que existen entre los diversos aminoácidos y los ácidos carboxílicos presentes en la cera de cutícula, por lo que la atracción entre ambos pudiera contribuir a los mecanismos de penetración de los aminoácidos a través de las hojas, durante la fertilización foliar. La interpretación de la distribución de los componentes de la cutícula mediante una doble esfera de Hansen encuentra similitud con la estructura multicapa de la cutícula.

Los aminoácidos valina, leucina, isoleucina, lisina y fenilalanina resultaron ser los de mayor afinidad con los ácidos orgánicos y, dentro de estos, el ácido octanodióico, nonanodióico, hexanóico, heptanóico y nonanóico resultaron ser los que reportaron un menor R_a con los aminoácidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yakhin, O.I.; Lubyantsev, A.A.; Yakhin, I.A. and Brown, P.H. Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective, *Frontiers in plant science*, Volume 7, Article 2049, pp.1-32, 2017.
2. Colla, G.; Hoagland, L.; Maurizio Ruzzi, M.; Cardarelli, M.; Bonini, P.; Canaguier, R. and Rouphael, Y. Biostimulant Action of Protein Hydrolysates: Unraveling Their Effects on Plant Physiology and Microbiome, *Frontiers in Plant Science*, published: 22 December, doi: 10.3389/fpls.2017.02202, 2017.
3. Martínez, R.; Castro, I. and Oliveros, M. Characterization of Products from Sugar Cane Mud, *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 46, Núm. 1, pp. 64-66, 2002.
4. Purcel, D.E.; Leonard, G.J.; O'Shea, M.G and Kokot, S., A chemometrics investigation of sugarcane plant properties based on the molecular composition of epicuticular wax, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 76 , pp.135–147, 2005.
5. Inarkar, M.B. and Lele, S.S. Extraction and Characterization of Sugarcane PeelWax, *International Scholarly Research Network, ISRN Agronomy*, Volume 2012, Article ID 340158, 6 pages, doi:10.5402/2012/340158, 2012.
6. Ferreira, E.A.; Demuner, A.J.; Silva, A.A.; Santos, J.B.; Ventrella, M.C.; Marques, A.E. e Procópio, S.O. Composição química da cera epicuticular e caracterização da superfície foliar em genótipos de cana-de-açúcar, *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 23, n. 4, p. 611-619, 2005.
7. Attard, T.M.; McElroy, C.R.; Rezende, C.A.; Polikarpov, I.; Clark, J.H. and Hunt, A.J. Sugarcane waste as a valuable source of lipophilic molecules, *Industrial Crops and Products* 76, pp. 95–103, 2015.
8. Weerawatanakorn, M.; Asikin, Y.; Takahashi, M.; Tamaki, H.; Wada, K.; Ho, Chi-Tang and Chuekittisak, R. Physico-chemical properties, wax composition, aroma profiles, and antioxidant activity of granulated non-centrifugal sugars from sugarcane cultivars of Thailand, *J Food Sci Technol*, DOI 10.1007/s13197-016-2415-5, 2016.

9. Murillo-Castillo, R.G.; Piedra-Marín, G y León, R.G. Absorción de nutrientes a través de la hoja, UNICIENCIA, 27, 1, pp. 232-244, Enero – junio, 2013.
10. Hauke, V. y Schreiber, L. Ontogenic and seasonal development of wax composition and cuticular transpiration of ivy (*Hedera helix* L.) sun and shade leaves, 207, 67-75, 1998.
11. Fernandez, V.; Sotiropoulos, T. and Brown, P. Foliar fertilization. Scientific principles and field practices, Chapter 2. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France, 2013.
12. Khayet, M. and Fernández, V. Estimation of the solubility parameters of model plant surfaces and agrochemicals: a valuable tool for understanding plant surface interactions, Theoretical Biology and Medical Modelling, 9, 45, 2012, <http://www.tbiomed.com/content/9/1/45>.
13. van Krevelen D.W.; Hoftyzer, P.J. Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure, 2nd edition. Amsterdam: Elsevier, 1976.
14. Hansen, C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd edn. CRC, Boca Raton, Chap. 1, 2007.
15. Abbott, S. and Yamamoto, H. Software HSPiP, 5th Edition, 2015.
16. Díaz de los Ríos, M. y Hernández Ramos, E. Proyecto: Perfeccionamiento de las tecnologías de obtención y refinación de cera de caña de azúcar. Informe Interno, 2020.