

Cinética y distribución de producto en la acetilación de almidón de bajo grado de sustitución

O. Pérez Navarro*, N. Ley Chong, E. González Suárez y L. C. Toledo Martínez

Universidad Central de Las Villas. Carretera Camajuani Km 5.5. Santa Clara, Cuba.

Kinetics and product distribution in cassava starch acetylation of low degree of substitution

Cinètica i distribució del producte en l'acetilació de midó de baix grau de substitució

RECEIVED: 19 DECEMBER 2017; REVISED: 7 FEBRUARY 2018; ACCEPTED: 24 FEBRUARY 2018

SUMMARY

The aim of the work is to determine the kinetics and product distribution for the acetylation of low substitution grade native cassava starch. The reaction is catalyzed in aqueous basic medium with acetic anhydride as esterifying agent. A reaction mechanism consisting of acetylation in parallel with hydrolysis of anhydride was proposed. The mechanism was corroborated by an experimental and analytical procedure developed for this purpose. Thermal effects on the kinetic and complete expression were determined. Acetylation is of first order for starch and anhydride. Hydrolysis was also of first order for anhydride and hydroxyl. By infrared analysis with Fourier transformed, the developed modification to the starting material was qualitatively evidenced, with transmittance bands at 1226 and 1740 cm^{-1} . The most influential factor in kinetics is the concentration of hydroxyles, which also influences the thermal effects. Product distribution is not affected at a basic pH of less than 10 where hydrolysis is limited in extent, at a pH of more than 12 the selectivity to starch acetate is affected even at low temperatures.

Key words: Kinetics; acetylation; starch; cassava; selectivity.

RESUMEN

El trabajo tiene como objetivo determinar la cinética y la distribución de producto para la acetilación de almidón nativo de yuca de bajo grado de sustitución. La reacción es catalizada en medio básico acuoso con anhídrido acético como agente esterificante. Se propuso un mecanismo de reacción formado por la acetilación en paralelo con la hidrólisis del anhídrido. El mecanismo se corroboró a través de un procedimiento experimental y analítico desarrollado al efecto. Se de-

terminaron los efectos térmicos sobre la cinética y la distribución de producto así como la expresión cinética completa. La acetilación es de primer orden respecto al almidón y al anhídrido. La hidrólisis resultó igualmente de primer orden respecto al anhídrido y los hidroxilos. El factor de mayor influencia en la cinética es la concentración de hidroxilos que además condiciona los efectos térmicos. La distribución de producto no se ve afectada a pH básico inferior a 10 donde la hidrólisis se efectúa en extensión limitada, a pH superiores a 12 la selectividad a acetato de almidón se ve afectada incluso a bajas temperaturas.

Palabras clave: Cinética; acetilación; almidón; yuca; selectividad.

RESUM

El treball té com a objectiu determinar la cinètica i la distribució de producte per l'acetilació de midó natiu de yuca de baix grau de substitució. La reacció és catalitzada en medi bàsic aquós amb anhídrid acètic com agent esterificant. Es va proposar un mecanisme de reacció format per l'acetilació en paral·lel amb la hidròlisi de l'anhídrid. El mecanisme es va corroborar a través d'un procediment experimental i analític desenvolupat a l'efecte. Es van determinar els efectes tèrmics sobre la cinètica i la distribució de producte així com l'expressió cinètica completa. L'acetilació és de primer ordre respecte al midó i a l'anhídrid. La hidròlisi va resultar igualment de primer ordre respecte a l'anhídrid i els hidroxils. El factor de major influència en la cinètica és la concentració de hidroxils que a més condiciona els efectes tèrmics. La distribució de producte no es veu afectada a pH bàsic inferior a 10 on la hidròlisi s'efectua en extensió limitada, a pH

*Corresponding autor: opnavarro@uclv.cu

superiors a 12 la selectivitat a acetat de midó es veu afectada fins i tot a baixes temperatures.

Paraules clau: Cinètica; acetilació; midó; iuca; selectivitat.

INTRODUCCIÓN

El almidón, segunda fuente de carbohidratos en la naturaleza, se encuentra almacenado en la estructura celular de granos y tubérculos. Manihot Esculenta Crantz, también conocida como yuca, mandioca o tapioca, es una fuente idónea de almidón donde los escasos requerimientos del cultivo y la adaptabilidad a climas tropicales se unen a las facilidades de la cosecha, el beneficio y el procesamiento industrial^{1,2}. Aproximadamente el 80% del peso fresco de la raíz corresponde al tejido que almacena el almidón, la raíz tiene entre 30% y 40% de materia seca y el 90% a 95% de la materia seca es almidón, ello implica que 1 tonelada de raíces tiene un rendimiento de 230 Kg de almidón¹.

Los almidones nativos de yuca se extraen de la raíz, mediante procesos físicos³. Estos materiales están constituidos por dos polímeros de glucosa, la amilosa y la amilopectina y las unidades monoméricas de ambos, son anhidroglucosa (UAG)⁴. En suspensión acuosa, regulan y estabilizan la textura, por su comportamiento viscosante y gelificante pero presentan baja resistencia al corte, a la descomposición térmica, a la retrogradación y a la sinéresis^{5, 6, 7}. Con la intención de mejorar su comportamiento en aplicaciones industriales estos pueden ser modificados por tratamientos físicos, químicos o enzimáticos, siendo los químicos, atractivos en la síntesis de productos no tóxicos, degradables y biocompatibles, con múltiples aplicaciones^{8, 9, 10}.

Una de las vías de modificación química es la esterificación por acetilación, a través de ella se obtienen almidones acetilados con múltiples aplicaciones industriales. Para la industria alimentaria y farmacéutica resultan especialmente atractivos los almidones acetilados de bajo grado de sustitución (GS)^{2,11,12}. Estos productos muestran buena estabilidad a cambios de pH y temperatura en suspensión acuosa y escasa tendencia a la retrogradación y a la sinéresis¹¹.

En el transcurso de la acetilación catalizada en medio básico acuoso ocurre una secuencia de reacciones en paralelo, que incluye el proceso deseado de sustitución hacia mono, di o tri acetil glucosa y transformaciones no deseadas donde el medio hidroliza al agente modificante y a los productos poli sustituidos, aunque a velocidades diferentes^{13,14,15}.

Para dicho proceso, se reporta un mecanismo de tres reacciones en paralelo y el estudio cinético completo para la acetilación de almidón de papa gelatinizado en presencia de vinilacetato, obteniendo las constantes cinéticas para el paso de acetilación con el GS y relacionando los mismos indirectamente con la concentración a través de las constantes de disociación¹⁵. Posteriormente se desarrolló un estudio de la influencia del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de plátano, comparado con maíz, usando anhídrido

acético (AA) pero en medio no acuoso, por lo que fue posible tener en cuenta solo la reacción principal¹⁶.

La acetilación de almidón en medio acuoso ha sido reportada como un método eficaz, cuando se usa anhídrido acético como agente modificante y NaOH como catalizador, obteniendo buenos resultados de funcionamiento de los productos sintetizados en suspensión acuosa, incluso a bajos GS^{17,18}. Por esas razones, dicha vía de modificación es desarrollada en este trabajo para obtener productos de amplia aplicabilidad y valor agregado, con mínimo consumo de agentes químicos.

En un reporte reciente se determina el efecto del tiempo de reacción sobre el GS y se evalúan las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca y ñame dispersando el almidón en medio acuoso, empleado AA como agente esterificante y manteniendo el pH entre 8 y 8,4 con NaOH al 3.0% (p/v)¹⁹. No obstante, en el mismo no se determinan las expresiones cinéticas para este proceso ni los correspondientes efectos térmicos sobre las mismas. Por esta razón, es necesario determinar el comportamiento cinético para la acetilación de almidón de yuca con AA en medio básico acuoso.

Desde el punto de vista ingenieril se requiere además efectuar análisis sobre la distribución del producto con vistas a la selección del modelo de contacto y el cálculo del tamaño del reactor.

Atendiendo a ello, se define como hipótesis, que proponiendo un mecanismo de reacción y desarrollando un procedimiento experimental y analítico adecuado es posible corroborar el mecanismo, obtener las expresiones cinéticas completas y ejecutar análisis de distribución de producto, importantes en la definición de las condiciones de operación, para la acetilación de almidón nativo de yuca de bajo GS en medio básico acuoso.

El trabajo tiene como objetivo determinar el comportamiento de la cinética y la distribución de producto para la acetilación de almidón nativo de yuca de bajo GS en medio básico acuoso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como material de partida se tomaron raíces de yuca de la variedad INIVIT Y-93-4, de 79,1 % p/p de almidón en base seca¹⁹. Las mismas fueron procesadas para la obtención de almidón nativo por procedimiento reportado previamente²⁰. En la acetilación y en la titulación se utilizó AA al 98% de pureza Panreac Química SA, NaOH y HCL al 98% de pureza UNI-CHEM, con los cuales, se prepararon las diferentes soluciones de trabajo.

Síntesis y seguimiento cinético

Fue desarrollado un procedimiento combinado de síntesis de acetato de almidón de bajo GS y determinación del comportamiento del consumo de almidón nativo e iones hidroxilo como función del tiempo de reacción. En un reactor de vidrio, enchaquetado y con agitación mecánica se prepararon 4 L de una disolución acuosa de 400g de almidón nativo de yuca en base seca al 10 % p/p. A dicha concentración aparece gelatinización y dificultades reológicas por encima de 50 °C²⁰, por lo que el reactor se operó isotérmicamen-

te en dos experiencias, a 25 y 40 °C. Las condiciones isotérmicas se garantizaron por circulación de agua proveniente de termostato Ningbo Scientz Biotechnology. Se agitó continuamente a 5 rps y se ajustó el pH a 8,5 con NaOH al 1% mediante pH metro HANNA acoplado directamente al reactor.

Con la adición de 760 mL de AA manteniendo las condiciones anteriores se comenzó a medir el tiempo de reacción. A través de un condensador de vidrio con refrigeración proveniente de termostato Ningbo Scientz Biotechnology se refluaron los componentes volátiles al reactor. El reactor operó de manera semicontinua añadiendo disolución de NaOH al 1% para mantener el pH constante desde la adición del AA y durante todo el tiempo de reacción. Se midió el flujo volumétrico de dicha disolución para la determinación indirecta del consumo de iones hidroxilo. Se extrajeron muestras de 10 mL cada 20 min para determinar el avance de la acetilación. Al cabo de dos horas se detuvo la reacción ajustando el pH a 4,5 por adición de HCl 0,5 N. Cada muestra extraída y el contenido final del reactor fueron lavados tres veces con agua destilada seguido de filtrado a vacío evitando el arrastre de almidón suspendido. Posteriormente se secó en estufa BINDER FD 115 con circulación de aire a 50 °C durante 24 horas, se trituró con Molino IKA Werke y se tamizó hasta diámetro de partícula menor de 0,08 mm.

Determinación de la concentración de acetato de almidón con el GS

La determinación del GS se efectuó por titulación de los residuos acetilos procedentes de un tratamiento alcalino aplicando dos métodos: Primero, a través del contenido de grupos acetilo según método reportado al efecto¹⁴ y segundo, calculando directamente desde la titulación por método reportado con dicha finalidad¹³.

El porcentaje de grupos acetilos y el GS cuantifican el grado de modificación que se ha logrado pero no dan una posición estructural definida para las sustituciones, por lo tanto su relación con la concentración no es directa cuando no se tiene información exacta de las posiciones sustituidas. La sustitución nucleofílica puede efectuarse en la posición de los carbonos reactivos C₂, C₃ y C₆^{13, 22, 23}. Es posible la formación de mono, di o triacetil glucosa, sin embargo a bajos GS, la más probable es la monoacetil glucosa cuya posición preferencial es la del C₆ que es más reactivo en suspensión acuosa^{13, 24}. La relación entre el GS y las fracciones molares se establece como^{25, 26, 27}:

$$GS = \sum_{i=0}^{i=3} iXi \quad (1)$$

Donde:

i es 0 para la glucosa, 1 para la glucosa monoacetilada, 2 para la glucosa diacetilada y 3 para la glucosa triacetilada.

Xi es la fracción molar de almidón acetilado correspondiente a i, por mol de almidón nativo alimentado al reactor.

Para el método de esterificación por sustitución nucleofílica denominado carboximetilación se ha

demostrado por Cromatografía Líquida de Alta Resolución que la fracción molar de componentes polisustituídos es muy baja a GS de hasta 0,6²⁵. Para el mismo método de modificación, a través de Resonancia Magnética Nuclear, se ha encontrado que incluso a GS moderados (muy cercanos a 1,3) la mono sustitución alcanza hasta alrededor del 60 % del GS total obtenido²⁸. Similar tendencia se ha encontrado para la acetilación en términos de sustitución molar por determinaciones de almidón acetilado en sangre²⁹.

Por ello, a bajos GS, la probabilidad de formación de glucosa di y triacetilada es muy baja respecto a la monoacetilada y puede considerarse la relación entre el GS y la fracción molar de monoacetil glucosa descrita en la ecuación (1) como $GS \approx X_1$.

$$\text{Entonces } C_1 = \frac{GS N_t}{V} \quad (2)$$

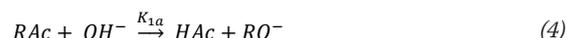
Donde: C₁ es la concentración en mol/L de almidón acetilado como monoacetil glucosa, N_t los moles totales de almidón nativo alimentados al reactor y V el volumen del reactor en litros.

Selección del mecanismo de reacción

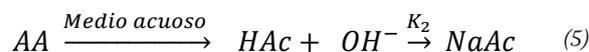
En medio básico las UAG, cuya estructura puede denotarse como un resto de anillo glucosídico enlazado al grupo hidroxilo (ROH), se activan liberando un hidrógeno (RO⁻) y permitiendo el ataque sustitutivo de los grupos acetilos provenientes del AA. Como producto secundario los restos de AA no sustituidos se hidrolizan a NaAc^{15,17}:



El medio favorece que la formación del éster de almidón sea reversible obteniéndose como productos finales ácido acético (HAc) y RO⁻^{15,17}:

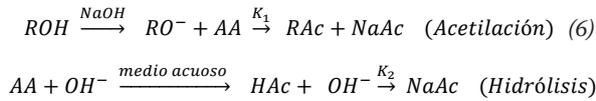


En estas condiciones el AA tiene tendencia a formar HAc e hidrolizar a NaAc, siendo el agente modificante atacado por el medio de reacción:



Cuando el medio de reacción es esencialmente no acuoso los procesos representados en las ecuaciones (4) y (5) se desarrollan en muy poca extensión pero en medio básico acuoso tienen que ser consideradas dichas reacciones no deseadas^{13,30}. Sin embargo, para almidón gelatinizado de papa, en disolución acuosa y empleando como agente modificante vinilacetato se determinó que para las reacciones representadas en las ecuaciones (3) y (4) el factor de frecuencia es $K_1^0 = 1,14 \cdot 10^{14} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $K_{1a}^0 = 92,8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente¹⁷. El orden de magnitud de ambos factores demuestra que, aún en medio acuoso, la velocidad de hidrólisis de los productos acetilados es muy baja ante la de acetilación por lo que este paso puede considerarse como lo describe la ecuación (3). Para la reacción representada en la ecuación (5) se obtuvo que el factor de frecuencia es $K_2^0 = 1,84 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por lo que la velocidad de hi-

drólisis del anhídrido no puede despreciarse frente a la de acetilación¹⁷. Atendiendo a ello, un adecuado esquema para la evaluación cinética resulta en el mecanismo de dos reacciones en paralelo siguiente:



Método Analítico

Para la solución analítica no es posible separar variables para C_{AA} y C_{NaAc} al existir interrelaciones entre ellas en las reacciones expresadas en la ecuación (6), por lo que la velocidad de reacción para el resto de los componentes involucrados, en función de la concentración a volumen constante, resulta:

$$-r_{RO^-} = \frac{-dC_{RO^-}}{dt} = r_{RAc} = \frac{dC_{RAc}}{dt} = K_1 (C_{RO^-}^\alpha) (C_{AA}^\beta) \quad (7)$$

Y para OH^- según el paso de hidrólisis en la ecuación (6) como:

$$-r_{OH^-} = \frac{-dC_{OH^-}}{dt} = K_2 (C_{AA}^\beta) (C_{OH^-}^\gamma) \quad (8)$$

Los coeficientes α , β y γ corresponden al orden de reacción respecto a RO^- , AA y OH^- respectivamente y se ha reportado que en medio acuoso $\alpha=\beta=\gamma=1$ y que en medio no acuoso $\alpha=\beta=1$ ^{15,16}. K_1 y K_2 son las constantes cinéticas de segundo orden para la Acetilación y la Hidrólisis respectivamente.

Considerando un análisis parcial de las ecuaciones cinéticas, trabajando en aislamiento, a relación de concentraciones iniciales $C_{AA}^0/C_{RO^-}^0=10$ se obtienen expresiones cinéticas que pueden resolverse a través del método integral y diferencial. Expresiones cinéticas simplificadas, para la Acetilación y la Hidrólisis, se derivan de las ecuaciones (7) y (8) resultando en:

$$-r_{RO^-} = \frac{-dC_{RO^-}}{dt} = r_{RAc} = \frac{dC_{RAc}}{dt} = K_1 (C_{AA}^0)(C_{RO^-}) = K_1'(C_{RO^-}) \quad (9)$$

$$-r_{OH^-} = \frac{-dC_{OH^-}}{dt} = K_2 (C_{AA}^0)(C_{OH^-}) = K_2'(C_{OH^-}) \quad (10)$$

Donde: K_1' y K_2' son las constantes de pseudo primer orden para la Acetilación y la Hidrólisis.

Aplicando el método integral, considerando la ecuación (9), separando variables e integrando, resulta una solución lineal de esta expresión cinética como:

$$-\ln\left(\frac{C_{RO^-}}{C_{RO^-}^0}\right) = K_1' t \quad (11)$$

De modo análogo para la ecuación (10) resulta una solución lineal de esta expresión cinética como:

$$-\ln\left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0}\right) = K_2' t \quad (12)$$

Los efectos térmicos sobre la cinética se determinan aplicando la relación de Arrhenius entre las temperaturas consideradas, con lo cual se obtiene la relación lineal:

$$\ln K = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln K_o \quad (13)$$

Donde K_o es el factor de frecuencia y E la energía de activación.

Evaluación de la distribución de producto

Considerando como criterio de distribución de producto la selectividad, definida como la relación entre la velocidad de formación del producto deseado, acetato de almidón y el no deseado, acetato de sodio, se obtiene:

$$S\left(\frac{RAc}{NaAc}\right) = \frac{r_{RAc}}{r_{NaAc}} = \frac{K_1 (C_{RO^-}^\alpha)(C_{AA}^\beta)}{K_1 (C_{RO^-}^\alpha)(C_{AA}^\beta) + K_2 (C_{AA}^\beta)(C_{OH^-}^\gamma)} \quad (14)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 aparecen los resultados del GS, a partir de los dos métodos considerados para su determinación y los consumos de hidroxilos requeridos para mantener el pH constante a ambas temperaturas.

Tabla1: GS y consumo de hidroxilos a las temperaturas de trabajo.

Tiempo (min)	25 °C					40 °C				
	% Acet	GS ^a	GS ^b	GS ^p	Consumo OH ⁻ (mol/L)	% Acet	GS ^a	GS ^b	GS ^p	Consumo OH ⁻ (mol/L)
20	1,83	0,070	0,060	0,065	0	2,25	0,086	0,188	0,137	0
40	3,78	0,148	0,150	0,149	$5,94 \cdot 10^{-7}$	5,83	0,233	0,251	0,242	$1,72 \cdot 10^{-6}$
60	5,52	0,219	0,237	0,228	$8,75 \cdot 10^{-7}$	8,81	0,363	0,189	0,357	$2,25 \cdot 10^{-6}$
80	7,55	0,307	0,284	0,296	$9,69 \cdot 10^{-7}$	11,05	0,466	0,488	0,477	$2,62 \cdot 10^{-6}$
100	7,66	0,312	0,324	0,318	$1,53 \cdot 10^{-7}$	13,03	0,562	0,544	0,553	$3,00 \cdot 10^{-6}$
120	8,83	0,364	0,366	0,365	$1,72 \cdot 10^{-7}$	13,91	0,606	0,590	0,598	$3,03 \cdot 10^{-6}$

^a: GS determinado a través del contenido de acetilos¹⁶

^b: GS determinado directamente desde la titulación¹³

^p: GS promedio de ambos métodos.

Con los GS^p se aplicó la ecuación (2) para determinar las C_{RAc} . Con dicha concentración y el consumo de hidroxilos, a través de balance de materiales se determinó la progresión concentración vs tiempo para las especies involucradas que, a ambas temperaturas y para $C_{AA}^0 = 6,17$ mol/L, aparece reflejada en la Figura 1. En la progresión se aprecia que a pH=8,5 existe similitud entre los valores de C_{RAc} y C_{NaAc} .

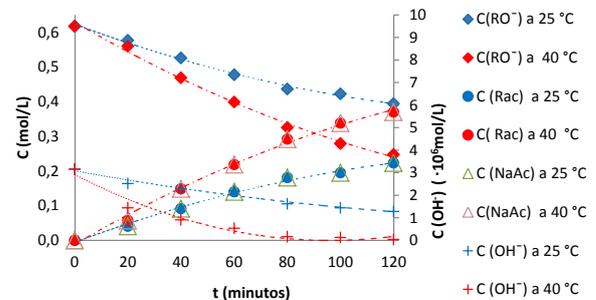


Figura 1: Progresión de concentración a $C_{AA}^0 = 6,17$ mol/L a 25 y 40°C.

A partir de las ecuaciones (11) y (12) se aplica el método integral de análisis a ambas temperaturas cuyos resultados aparecen en la figura 2 para la Acetilación y en la figura 3 para la Hidrólisis.

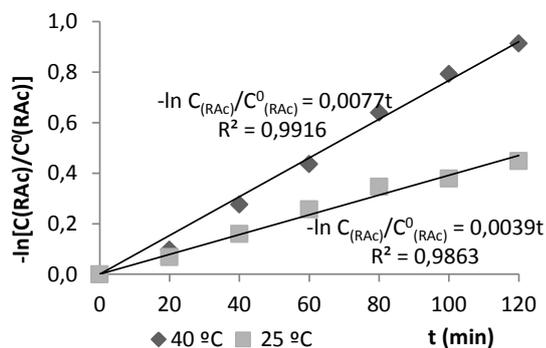


Figura 2: Método integral para la Acetilación a 25 y 40°C.

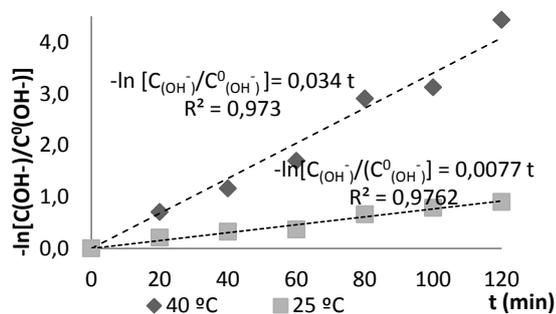


Figura 3: Método integral para la Hidrólisis a 25 y 40°C.

Se demuestra un comportamiento lineal con altos coeficientes de regresión de la función de la concentración seleccionada en ambas reacciones con el tiempo. Por esta razón no fue necesario complementar el análisis con el método diferencial, lo cual era de esperar según el orden y expresiones cinéticas utilizadas para definir los modelos a integrar en el método analítico usado. Ello evidencia que el mecanismo de reacción propuesto en la ecuación (6) es adecuado para describir el transcurso del proceso, donde la reacción deseada de ataque por el agente modificante a las UAG activadas en medio básico (Acetilación) es de primer orden respecto al RO⁻ y al AA y transcurre en paralelo al ataque no deseado del medio básico al agente modificante (Hidrólisis) la cual también es de primer orden respecto a los OH⁻ y el AA, siendo dos el orden global de cada paso.

En la Tabla 2 aparecen las constantes cinéticas de pseudo primer y segundo orden para ambas reacciones a las temperaturas consideradas.

Tabla 2: Constantes de pseudo primer y segundo orden a las temperaturas de trabajo.

K' (min)	K (l/mol min)
K' _{1a 25°C} = 0,00390	K _{1a 25°C} = 6,32·10 ⁻⁴
K' _{2a 25°C} = 0,00771	K _{2a 25°C} = 1,25·10 ⁻³
K' _{1a 40°C} = 0,00778	K _{1a 40°C} = 1,26·10 ⁻³
K' _{2a 40°C} = 0,03400	K _{2a 40°C} = 5,51·10 ⁻³

Los valores de las constantes de pseudo primer orden para la Acetilación son comparables en magnitud con las obtenidas por disolución directa del almidón en AA, a pesar de las diferencias en la fuente de partida de los almidones, las temperaturas de experimentación y la composición del medio¹⁶. Las constantes de pseudo primer orden obtenidas para ambas reacciones son inferiores en magnitud a las presentadas para almidón gelatinizado de diferente fuente y agente modificante¹⁵. Ello se debe al efecto positivo del fraccionamiento originado con la gelatinización en la facilidad de inserción de los grupos acetilo. Este comportamiento concuerda con el reportado para carboximetil almidón de yuca pregelatinizado respecto al nativo⁷.

Aplicando la ecuación (13) se graficó ln K vs 1/T para ambas reacciones con resultados mostrados en la figura 5. A partir de ella se obtuvieron los valores del factor de frecuencia y la energía de activación para cada paso, que se reflejan en la Tabla 3

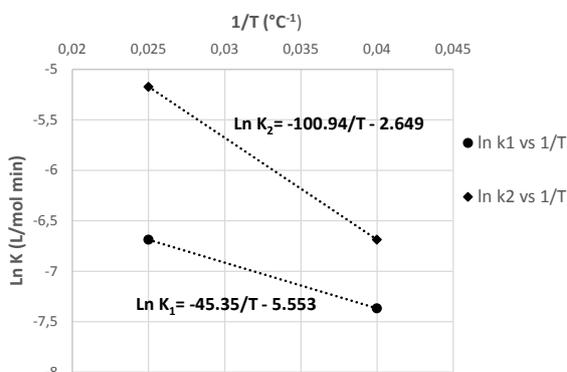


Figura 5: Principio de Arrhenius entre 25 y 40°C.

Tabla 3: Factor de frecuencia, energía de activación y efectos térmicos en la constante cinética.

	K ₀ (L/mol min)	E (J/mol)
Acetilación	0,003887	5523,63
Hidrólisis	0,07136	12294,49

Con dichos resultados se obtuvieron las expresiones cinéticas completas para el mecanismo, las cuales resultan en:

$$-r_{RO^-} = r_{RAC} = \left[0,003887 e^{-\left(\frac{5523,63}{121,8T}\right)} \right] (C_{RO^-}) (C_{AA})$$

$$-r_{OH^-} = \left[0,07136 e^{-\left(\frac{12294,63}{121,8T}\right)} \right] (C_{OH^-}) (C_{AA})$$

$$r_{NaAc} = C_{AA} \left\{ \left[0,003887 e^{-\left(\frac{5523,63}{121,8T}\right)} \right] (C_{RO^-}) + \left[0,07136 e^{-\left(\frac{12294,63}{121,8T}\right)} \right] (C_{OH^-}) \right\}$$

La energía de activación para la Hidrólisis es superior que para la Acetilación, lo cual es un efecto importante para la operación del reactor, puesto que incrementos de temperatura favorecen más el proceso no deseado. La magnitud de la energía de activación para ambos pasos reportada para almidón gelatinizado de papa es E_{Acetilación} = 93200 J/mol y E_{Hidrólisis} = 31975 J/mol¹⁵. Dichos valores son superiores a los alcanzados

en el trabajo debido a que son obtenidos para diferente material de partida y agente esterificante. La tendencia del comportamiento de la energía de activación de la Acetilación respecto a la Hidrólisis es diferente cuando el agente modificante es vinilacetato, siendo para este agente, la energía de activación requerida en la Hidrólisis menor que en la Acetilación¹⁵. Esto se debe a la tendencia del AA a desdoblarse en HAc, cuando está en disolución acuosa y la Acetilación con HAc, que es muy lenta, se favorece más con incrementos de temperatura que la Acetilación con vinilacetato.

No obstante, las diferencias entre el orden de magnitud de la concentración de hidroxilos y la del resto de las especies y las expresiones cinéticas obtenidas, muestran que el efecto determinante en la velocidad es la concentración de hidroxilos. Dicho efecto se aprecia claramente, analizando la tendencia de las velocidades de arranque de la reacción para RAc, NaAc y OH⁻ a 40 °C, en función del pH inicial del medio, mostrada en la Figura 6.

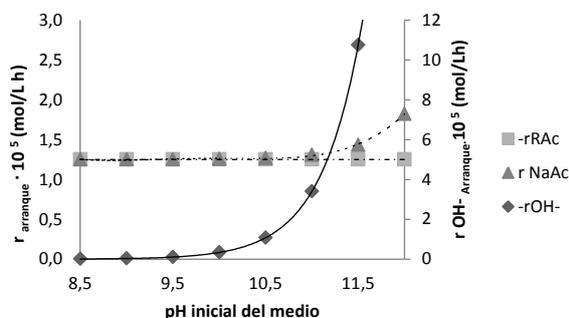


Figura 6: Velocidades de arranque de la reacción a 40 °C.

Las velocidades de arranque fueron determinadas sustituyendo las concentraciones iniciales en las correspondientes expresiones cinéticas y su comportamiento como tendencia es permanente durante el proceso debido a que no existen pasos en serie y por lo tanto la concentración de ninguna de las especies tiene localmente un máximo o un mínimo valor durante la reacción. Analizando dichas velocidades se aprecia que a pH inferiores a 10,5 existe coincidencia entre las velocidades de formación de RAc y NaAc, lo cual indica, junto a las bajas velocidades de consumo de OH⁻, que en dichas condiciones es muy limitada la ocurrencia de la Hidrólisis. Sin embargo a pH superiores se incrementa la velocidad de formación de NaAc, respecto a RAc y aumenta exponencialmente la velocidad de consumo de OH⁻, indicando un comportamiento cinético diferente en el cual la Hidrólisis del AA afecta sensiblemente la Acetilación.

Respecto a la distribución de producto, la ecuación (14) con las expresiones cinéticas completas resultó en:

$$S\left(\frac{RAc}{NaAc}\right) = \frac{r_{RAc}}{r_{NaAc}} = \frac{\left[0,00387 e^{-\left(\frac{5523,6}{121,8T}\right)}\right] (C_{AA})(C_{RO-})}{C_{AA} \left\{ \left(0,00387 e^{-\frac{5523,6}{121,8T}} C_{RO-}\right) + \left(0,07136 e^{-\frac{12294,4}{121,8T}} C_{OH-}\right) \right\}}$$

A partir de ella se determinaron las variaciones de la selectividad variando un parámetro y manteniendo constante el resto, lo cual permitió definir que la concentración de reactantes y la temperatura a pH=8,5 no afectan la distribución de producto, sin embargo, incrementos en la concentración de hidroxilos si tienen gran influencia sobre ella, afianzando además los efectos térmicos sobre la cinética y la distribución de producto. Atendiendo a ello se determinó nuevamente el comportamiento de la selectividad a valores fijos de $C_{RO-}=C_{AA}=0,1\text{mol/L}$ para diferentes valores de pH en el medio de reacción y en función de la temperatura, mostrando los resultados en la Figura 7.

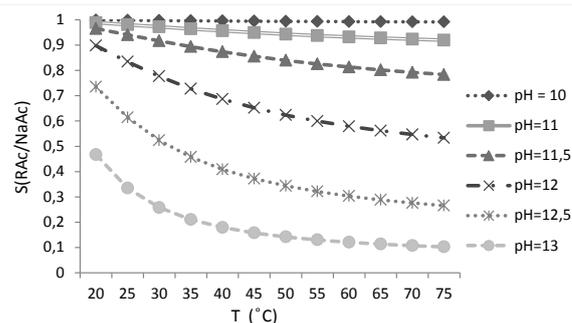


Figura 7: Selectividad a diferentes pH en función de la temperatura.

Puede observarse que a pH inferiores a 10, ninguno de los factores considerados, temperatura y concentración de reactantes afecta la selectividad. Sin embargo a pH superiores comienza a apreciarse el efecto de reducción de la selectividad con incrementos de temperatura. Para valores de pH superiores a 12 la distribución de producto no es favorable y el efecto se degrada con incrementos de temperatura. El análisis de las velocidades de arranque y de la selectividad para este proceso se complementan y demuestran que el factor determinante en la cinética de este proceso es la concentración de hidroxilos. Estos resultados sirven de fundamento teórico y experimental a los métodos de síntesis empleados en el trabajo que recomiendan medios ligeramente alcalinos^{13,16}. En medio básico moderado (hasta pH=10) la hidrólisis competitiva del agente modificante AA para la esterificación de almidón nativo de yuca se desarrolla en muy poca extensión lo cual, entre otras ventajas, permite que el diseño del reactor se facilite y se desarrolle como una reacción simple en fase homogénea. Atendiendo a esto y a la tendencia al incremento de la viscosidad de las suspensiones de almidones en la zona térmica previa y cercana a la gelatinización, efecto reforzado en medio alcalino, es recomendable para este proceso, la selección de esquemas de contacto tipo reactor continuo con agitación (RCCA) o baterías de los mismos.

El procedimiento empleado en la investigación para la determinación de la concentración de acetato de almidón directamente desde el GS implicó la deducción de las expresiones correspondientes con base en la probabilidad de ocurrencia de una sola sustitución por UAG, cuando la esterificación se efectúa a tempe-

raturas inferiores a la de gelatinización por tiempos de reacción de hasta 2 horas y resultados experimentales anteriores. El alcance de dicho procedimiento se limita a productos de bajo GS.

CONCLUSIONES:

La cinética de acetilación de almidón nativo de yuca con AA como agente modificante, en medio básico acuoso, se conduce por un mecanismo de reacción en paralelo, donde el medio de reacción cataliza la acetilación e hidroliza competitivamente al agente modificante. La veracidad del mecanismo se demostró a través de la relación lineal, con altos coeficientes de regresión, existente entre la función de la concentración y el tiempo de reacción, determinada a partir del método integral de análisis.

Tanto para la Acetilación como para la Hidrólisis se encontró un comportamiento cinético global de segundo orden, siendo la Acetilación de primer orden respecto a RO- y AA y la Hidrólisis igualmente de primer orden respecto a AA e hidroxilos.

El factor que más impacta en este proceso es la concentración de hidroxilos que además condiciona los efectos térmicos. Las mejores condiciones de reacción se alcanzan a pH básicos inferiores a 10, donde los incrementos de temperatura no afectan sensiblemente la Acetilación y la Hidrólisis se desarrolla en muy poca extensión. A pH superiores a 10, los incrementos de temperatura favorecen más la hidrólisis y a pH superiores a 12 la selectividad a acetato de almidón se ve afectada a cualquier temperatura.

REFERENCIAS

- Alarcón, F.; Dufour, D. *Almidón Agrio de Yuca en Colombia. Tomo 1: Producción y Recomendaciones* [on line]; Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Colombia.1998, p.p 3-15.
- http://www.starchtechnology.org/uploads/files/almidon_agrio_1.pdf (acceso Nov 12, 2017).
- Aristizabal, J.; Sánchez, T. Guía Técnica para la producción y análisis de almidón de yuca. *En Boletín de servicios agrícolas de la FAO* [on line]; Mejía, D.J., Eds.; FAO/ONU: Roma, **2007**, 163, 49-57.
- <http://www.fao.org/docrep/010/a1028s/a1028s00.htm> (acceso Oct 10, 2017).
- Rivier, M.; Moreno, M. A.; Alarcón, F.; Ruiz, R.; Dufour, D. *Almidón Agrio de Yuca en Colombia. Tomo 2: Planta Procesadora: Descripción y Planos de Equipos* [on line]; Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Colombia, 2001. p.p 6-17 http://www.clayuca.org/sitio/images/publicaciones/almidon_agrio_tomo_2.pdf (acceso Nov 15, 2017).
- Rembado, M.; Sceni, P. *La Química de los Alimentos*, 1ª ed; Kirschenbaum, J. M., Eds; Ministerio de Educación de la Nación: Buenos Aires, Argentina, 2009, pp 45.
- Spychaj, T.; Zdanowicz, M.; Kujawa, J.; Schmidt, B. Carboxymethyl Starch with high degree of substitution: synthesis, properties and application. *Polimery*. **2013**, 58, 503-511.
- Spychaj, T.; Wilpizewska, K.; Zdanowicz, M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch/Stärke*. **2013**, 65, 22-33. DOI: 10.1002/star.201200159
- Lefnaoui, S.; Moulai, N. Synthesis and evaluation of the structural and physicochemical properties of carboximethyl pregelatinized starch as a pharmaceutical excipient. *Saudi Pharm. J.* **2015**, 23, 698-711
- Yaacob, B.; Amin, M. C. I. M.; Hashim, K.; Bakar, B. A. Optimization of reaction conditions for Carboxymethylated Sago Starch. *Iran. Polym. J.* **2011**, 20,195-204.
- Bakheit, A. A.; Abdallah, D. B.; Hamedelnie, E. I.; Osman, Z. A.; Algaobahi, K. M. Characterization and Evaluation of Carboxymethyl Starch of Cajanus Cajan Seeds as Tablet Binder. *Oriental Journal of Physical Sciences*. **2017**, 2, 42-49.
- Chen, L.; Li, X.; Li, L.; Guo, S. Acetylated starch-based biodegradable materials with potential biomedical applications as drug delivery systems. *Current Applied Physics*, **2007**, 7, 90-93.
- Carrascal, J. J. Acetilación del almidón de Arracacia xanthorrhiza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico. Tesis de Máster [on line], Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.
- <http://www.bdigital.unal.edu.co/11936/1/juanjosecarrascalsanchez.2013.pdf> (acceso Oct 16, 2017)
- Codex Alimentarius Commission. Class names and the international numbering system for food additives. Codex Alimentarius [on line] Vol 1A. General requirements, Appendix 3, pp 986.
- <http://www.fao.org/es/esn/codex/standard/volumenla/vol lae.htm> (acceso Nov 16, 2017)
- Xu, Y.; Miladinov, V.; Hanna, M. A. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. *Cereal Chem.* **2004**, 81, 735-740.
- Guerra, D. Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (*Musa Paradisiaca* L). Tesis de Máster. [on line] Instituto Politécnico Nacional, México, Noviembre, 12, 2007
- http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/4174/della_valle_deniseguerra.pdf?...1 (acceso Sept 22, 2017)
- Graaf, R. A.; Broekroelofs, L.P.B.M.; Jansen; Beenackers, A.A.C.M. The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 28, 137-144.
- Guerra, D.; Bello, L. A.; González, R. A.; Solorza, J.; Arambula, G. Efecto del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de plátano. *Rev. Mex. Ing. Quim.*, **2008**, 7, 283-291

22. Chiu, C.W.; Solarex, D.; Modification of starches. In *Starch: Chem. Technol.* [Online]; 3th ed.; BeMiller, J.; Whistler, Eds, 2009, pp 629-655.
23. <http://197.14.51.10:81/pmb/AGROALIMENTAIRE/Starch.pdf> (Acceso nov 2, 2017)
24. Mirmoghtadaie, L.; Kadivar, M.; Shahedi, M. Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chem.* **2009**, *116*, 709–713.
25. Salcedo, J.G.; Rodríguez, M.C.; Figueroa, J.A. Efecto de la acetilación en las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) y Ñame (*Dioscorea alata* cv. Diamante 22). *Rev. Mex. Ing. Quim.*, **2016**, *15*, 787-796.
26. Ochoa, M.; Sardinias, L.; Maza, N.; Lima, M.; Álvarez, M.; Falco, A.S.; Pérez, W.; Hernández, G.; Fraga, R. Evaluación de harina y almidón de yuca obtenidos de diferentes clones. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Havana, Cuba)*, **2014**, *24*, 63-68.
27. Pérez, O.; Ley, N.; González, E.; Valdés, C. Modificación hidrotérmica de almidón de yuca para su empleo como estabilizador de helados. *Afinidad [Online]*, **2017**, *580*, 171-177.
28. <http://www.worldcat.org/title/afinidad-revista-de-quimica-teorica-y-aplicada/oclc/647351083>
29. Pushpamalar, V.; Langford S. J.; Lim, Y.Y. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sagu waste. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 312-318.
30. Wang, L. F.; Pan, S. Y.; Hu, H.; Miao, W. H.; Xu, X. Y. Synthesis and properties of carboxymethyl kudzu starch. *Carbohydrate Polymers.* **2010**, *80*, 174-179
31. Heinze, T. CARBOXYMETHYL ETHERS OF CELLULOSE AND STARCH – A REVIEW. *Химия растительного сырья.* **2005**, *3*, 13–29.
32. Singh, J., Kaur, L.; McCarthy, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids.* **2007**, *21*, 1-22.
33. Tijssen, C. J.; Kolk, H. J.; Stamhuis, E.J.; Beenackers, A. A. C. M. An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non aqueous media. *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 219-226.
34. Jie, Y.; Wen, C.; Manurung, R.; Ganzeveld, K.; Heeres, H. Exploratory Studies on the Carboxymethylation of Cassava Starch in Water-miscible Organic Media. *Starch/Stärke.* **2004**, *56*, 100-107. DOI 10.1002/star.200300239
35. PFEIFFER, K.; HEINZE, T.; LAZIK, W. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 5. Stepwise Carboxymethylation of Amylose. *Chem. Pap.* **2002**, *56*, 261-266.
36. Volkert, B.; Loth, F.; Lazik, W.; Endelharet, J. Highly Substituted Carboximethyl Starch. *Starch/Stärke.* **2004**, *56*, 307-314. DOI: 10.1002/star.200300266
37. Warnken, H. H.; Asskali, E.; F rster, H. Rapid HPLC Method for Acetyl Starch Determination in blood. *Chromatographia.* **2001**, *53*, 85-88
38. Peñaranda, O. I.; Perilla, J. E.; Algecira, N. A. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. *Revista Ingeniería e Investigación.* **2008**, *29*, 47-52.