

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE YUCA
MEDIANTE RADIACIÓN MICROONDAS”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela, por el Br.
Nelson Jesús Gomes Vieira, para
optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, febrero 2009

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE YUCA
MEDIANTE RADIACIÓN MICROONDAS”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela, por el Br.
Nelson Jesús Gomes Vieira, para
optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, febrero 2009

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudian las condiciones de reacción en medio acuoso para la modificación del almidón de yuca nativo con anhídrido 2-octenil-1-succínico (OSA) utilizando como medio de calentamiento la radiación microondas, todo esto con el objeto de obtener un producto con características hidrofóbicas. Los productos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) donde se identificaron bandas características de los grupos funcionales introducidos (grupo éster, cadena alquílica). La evaluación de las condiciones de reacción ideales se realizó tomando en cuenta diferentes aspectos: uso de ácido esteárico como catalizador de transferencia de fase (surfactante) y su influencia sobre el proceso de esterificación, cantidades de los reactivos de partida (OSA, ácido esteárico), condiciones fisicoquímicas de los mismos (almidón activado, liofilizado o gelatinizado) y agitación. Además de la caracterización estructural también se realizó una evaluación cuantitativa del grado de sustitución del almidón modificado por una titulación ácido-base así como también por medio de RMN-¹H. Adicionalmente, se procedió a la construcción de una curva de calibración empleando datos de los espectros de RMN y FT-IR de cinco productos, observándose el mayor grado de sustitución 0,051 para el producto obtenido a partir del denominado procedimiento C que consistió en un tratamiento previo de activación del almidón nativo y del ácido esteárico con hidróxido de sodio, posteriormente someter al almidón activado a un proceso de gelatinización y liofilización antes de la esterificación. También se estudió la morfología de varios de los productos por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) así como sus propiedades de solubilidad y adsorción de humedad. En general se pudo apreciar que los derivados de almidón sintetizados más hidrofóbicos que el almidón de partida, lo cual conlleva a una disminución de cerca del 20 % en la adsorción de humedad para el producto con el mayor grado de sustitución (DS = 0,051).

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “Modificación química de almidón de yuca mediante radiación microondas”. Presentado por el Br. Nelson Jesús Gomes Vieira, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Vittoria Bálsamo

(Director)

Dra. Caribay Urbina

(Co-Director)

Dr. Carlos Chinae

(Jurado)

Dr. Marcos Sabino

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá y mi hermana por apoyarme toda la vida y brindarme ánimos para salir adelante en todos mis proyectos.

A mi novia Andriena por todo el apoyo y amor.

A mis compañeros y amigos scouts y bomberos que siempre me apoyaron y estuvieron pendientes de mi trabajo, gracias por estar ahí.

A la profesora Vittoria y a la profesora Caribay por darme la oportunidad de realizar este trabajo y por brindarme la confianza y el apoyo necesario así como la asesoría para la culminación exitosa del mismo.

A los Centros de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias y de la Facultad de Ingeniería, UCV; nodos del Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis, proyecto Lab-2001001442 FONACIT.

A los compañeros del laboratorio de polímeros, GPUSB

Se agradece a FONACIT por el financiamiento a través del proyecto G-2005000776

Se agradece a la LOCTI por el financiamiento a través del proyecto 49-2037

A la profesora Estrella Laredo por su ayuda en los análisis de adsorción de humedad

A los profesores Carlos China y Marcos Sabino por sus aportes en la discusión de los resultados de la investigación.

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Facultad de Ciencias, UCV, por su ayuda en la realización y asesoría de los análisis de RMN

A la profesora Lola de Lima laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Facultad de Ciencias, UCV y al profesor Francisco López de la ULA por su asesoría en la interpretación de los análisis de RMN.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	3
ÍNDICE GENERAL	6
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	12
CAPITULO I INTRODUCCIÓN	14
CAPITULO II OBJETIVOS	17
2.1 <i>Objetivo General</i>	17
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	17
CAPITULO III REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. <i>El almidón</i>	18
3.1.1. <i>Características fisicoquímicas</i>	18
3.1.2. <i>Obtención y usos</i>	21
3.2. <i>La Yuca y sus productos derivados</i>	25
3.3 <i>Almidones modificados</i>	27
3.4 <i>Catálisis por Transferencia de Fase</i>	30
3.5 <i>Radiación microondas como fuente de energía</i>	32
3.5.1 <i>Fundamentos de la tecnología microondas</i>	32
3.5.2 <i>Efecto microondas</i>	35

3.5.3. Aplicaciones de la tecnología microondas	36
3.5 Antecedentes en la modificación de almidones con anhídridos alquénilsuccínicos.....	37
CAPITULO IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	42
4.1 Equipo microondas	42
4.2 Materiales	43
4.3 Equipos utilizados.....	45
4.4 Síntesis de los derivados alquilsuccínicos de almidón.....	46
4.4.1 Procedimiento experimental A	46
4.4.2 Procedimiento experimental B	48
4.4.3 Procedimiento experimental C	49
4.5 Caracterización de los derivados alquilsuccínicos de almidón	51
4.5.1 Espectroscopía de absorción infrarroja FTIR	51
4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear	52
4.5.3 Determinación del grado de sustitución (DS)	52
4.5.4 Absorción de humedad.	55
4.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	55
4.5.6 Solubilidad.....	56
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
5.1 Caracterización estructural cualitativa por espectroscopia infrarroja (FTIR)	60
5.2 Caracterización estructural cualitativa por Resonancia Magnética Nuclear....	74

5.3 Caracterización cuantitativa por Titulación Ácido – Base	86
5.4 Caracterización cuantitativa por RMN y espectroscopia infrarroja.....	89
5.5 Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) ...	92
5.6 Solubilidad	97
5.7 Adsorción de humedad.....	99
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
6.1 Conclusiones	101
6.2 Recomendaciones	102
CAPÍTULO VII BIBLIOGRAFÍA.....	104
APÉNDICE.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Estructura química de la amilosa	19
Figura 3.2: Estructura química de la amilopectina.....	20
Figura 3.3: Representación bidimensional del comportamiento asociativo del almidón modificado	29
Figura 3.4: Esquema de un horno microondas convencional.....	34
Figura 3.5: Efecto del contenido de amilosa sobre el grado de sustitución en almidones de arroz.....	39
Figura 4.1: Configuración del sistema de agitación en el equipo microondas.....	42
Figura 4.2: Estructura química de los reactivos empleados	44
Figura 4.3: Montaje experimental para la reacción de esterificación.....	48
Figura 5.1: Mecanismo nucleofílico de adición para la esterificación de derivados de ácido carboxílico.....	57
Figura 5.2: Reacciones colaterales. A) Hidrólisis del OSA, B) Esterificación del OSA con etanol.....	58
Figura 5.3: Espectro infrarrojo del almidón de yuca nativo.....	60
Figura 5.4: Espectro infrarrojo del producto Alm _{OSA} C.1.1.....	63
Figura 5.5: Comparación entre los espectros FTIR del Alm _{OSA} C.1.1 (a) y el almidón de partida (b).....	63
Figura 5.6: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir del procedimiento A.....	65
Figura 5.7: Ampliación de los espectros del producto A.2.3 antes y después de la purificación con etanol.....	66
Figura 5.8 Ampliación de la zona de comparación del producto A.2.3 antes y después de ser sometido a un tratamiento alcalino	68
Figura 5.9: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir del procedimiento B.....	69

Figura 5.10: Comparación entre los espectros FTIR del producto B.2.1 antes y después de la segunda purificación con etanol.....	70
Figura 5.11: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos en el procedimiento C	71
Figura 5.12: Comparación de los espectros IR del producto C.1.1 antes y después del lavado con cloroformo	72
Figura 5.13: Comparación entre los espectros FTIR de productos secados al vacío.....	74
Figura 5.14: Espectro RMN- ¹ H para el almidón de yuca nativo (tomado de Contó (2008)) ^[44]	76
Figura 5.15: Espectro RMN- ¹ H para el producto C.2.1.....	81
Figura 5.16: Comparación entre los espectros RMN – ¹ H de cinco compuestos analizados	82
Figura 5.17: Espectro RMN- ¹³ C para el producto C.2.1	85
Figura 5.18: Variación del grado de sustitución con el contenido de surfactante y de OSA para el procedimiento A.....	88
Figura 5.19: Efecto del tipo de procedimiento empleado sobre la variación del grado de sustitución con el contenido de surfactante.....	88
Figura 5.20: Curva de calibración obtenida al emplear la vibración de 930 cm ⁻¹ como referencia	91
Figura 5.21: Muestras iniciales de: Almidón nativo (A), almidón activado (B), almidón liofilizado (C).....	93
Figura 5.22: Muestra B.2.3 a diferentes magnificaciones.....	95
Figura 5.23: Muestra A.2.3 a diferentes magnificaciones.....	95
Figura 5.24: Muestra C.2.1 a diferentes magnificaciones	96
Figura 5.25: Curva de desorción de humedad de la muestra C.2.3 un temperatura de 120 °C	99
Figura A.1: Estimación teórica de un RMN ¹ H para un producto Alm _{OSA} proveniente de un ataque al carbono menos sustituido del anillo de la OSA.....	109

Figura A.2: Estimación teórica de un RMN ^1H para un producto Alm_{OSA} proveniente de un ataque al carbono más sustituido del anillo de la OSA	110
Figura A.3: Curvas de desorción de humedad a $120\text{ }^\circ\text{C}$ de las muestras (a) A.2.3, (b) B.2.3 y (c) A.1.1	111
Figura A.4: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto A.2.3.....	114
Figura A.5: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto A.2.4.....	114
Figura A.6: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto B.2.3.....	115
Figura A.7: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto C.1.1.....	115
Figura A.8: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto C.2.1.....	116
Figura A.9: Deconvolución de la región $1550\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo del producto C.2.3.....	116

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Composición química de los almidones más comunes	20
Tabla 3.2: Propiedades funcionales del almidón natural	23
Tabla 3.3: Usos específicos de los almidones naturales	24
Tabla 3.4: Datos de referencia para los cultivos de yuca en Venezuela para el año 2005	27
Tabla 3.5: Constante dieléctrica y factor de pérdida dieléctrica a $\nu = 3$ GHz, 25 °C..	34
Tabla 3.6: Comparación de velocidad de calentamiento de algunos solventes según el sistema de calentamiento ^[22]	36
Tabla 4.1: Características fisicoquímicas de los reactivos empleados ^[43]	44
Tabla 4.2: Características fisicoquímicas de los solventes empleados ^[43]	44
Tabla 4.3: Variables de estudio para el procedimiento experimental A.....	47
Tabla 4.4: Variables de estudio para el procedimiento experimental B.....	49
Tabla 4.5: Variables de estudio para el procedimiento experimental C.....	51
Tabla 5.1: Elucidación estructural del almidón de yuca nativo	61
Tabla 5.2: Elucidación estructural del Alm _{OSA}	64
Tabla 5.3: Elucidación estructural del almidón de yuca nativo por RMN.....	78
Tabla 5.4: Elucidación estructural del Alm _{OSA} C.3.1 por RMN- ¹ H.....	80
Tabla 5.5: Elucidación estructural del Alm _{OSA} C.3.1 por RMN- ¹³ C	84
Tabla 5.6: Resultados de la titulación ácido-base para los productos sintetizados ...	87
Tabla 5.7: Pruebas de solubilidad	97
Tabla 5.8: Resultados de Adsorción de humedad para diversos productos.....	100
Tabla A.1: Grados de sustitución (DS) de los productos obtenidos por titulación ...	112

Tabla A.2: Comparación de los grados de sustitución (DS) obtenidos por RMN-¹H y titulación 112

Tabla A.3: Relación de absorbancias para los productos evaluados por espectroscopia infrarroja 113

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento y desarrollo de la Ciencia de los polímeros, muchas investigaciones han conllevado al desarrollo de una gran variedad de productos que hoy en día son de uso común: recipientes, bolsas, telas, empaques flexibles, recubrimientos protectores, etc. Éstas son algunas de las aplicaciones que se les da a polímeros como el polietileno, polipropileno y el poliestireno entre otros, en la vida común del ser humano sin importar en donde se encuentre.

A pesar del gran desarrollo y las ventajas de este tipo de materiales, también estos han venido contribuyendo paulatinamente al problema de los desechos sólidos generados por el uso de estos materiales. Muchas de las formas que poseen estos polímeros están sujetas a un uso poco prolongado dentro del área para la cual hayan sido producidos y, una vez que han cumplido su función, tienden a pasar a ser en la mayoría de los casos parte de los desechos sólidos generados por nuestras sociedades.

El problema fundamental de estos desechos sólidos, es que no son biodegradables por lo cual su persistencia en el ambiente es imposible de evitar. A esto se suma el problema que generan si son sometidos a combustión, lo cual trae como consecuencia la generación de gases que, dependiendo de la estructura química que posea, pueden llegar a ser muy contaminantes. Entre estos se pueden citar: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), cloro, ácido clorhídrico, derivados gaseosos del azufre (SO₂, SO₃, H₂S, etc), formaldehído, ácido cianhídrico, etc.

Debido a esta problemática se ha generado una gran alarma ambiental por el problema de los desechos plásticos en el mundo. Es por ello que en los últimos años se han realizado investigaciones con el fin de desarrollar materiales que sean capaces de biodegradarse total o parcialmente al entrar en contacto con el ambiente bajo condiciones específicas. Sin embargo, los bajos costos de producción de los

actuales polímeros han impedido que se logre una transición efectiva en el uso de materiales ecológicos.

Por este motivo se ha optado por el uso de mezclas de materiales en las cuales se adicionan al polímero sintético (por ejemplo, poliolefinas) una cantidad específica del polímero biodegradable de tal forma de disminuir el impacto ambiental, al reducir la cantidad de polímero sintético utilizado y sustituir esa disminución con un material que sea biodegradable. Sin embargo, la compatibilidad entre estos materiales muchas veces no es la adecuada debido a la hidrofobicidad de una gran cantidad de los polímeros sintéticos. Por lo tanto, algunas investigaciones se han centrado en el desarrollo de derivados hidrofóbicos de polímeros naturales.

Uno de los polímeros naturales más conocidos y ampliamente difundidos en la industria por su bajo costo y sus innumerables fuentes de obtención, es el almidón. En Venezuela, la fuente más económica y de más fácil obtención de almidón es la yuca ^[1]. No obstante, tal como se mencionó anteriormente, dependiendo de la aplicación que se desee puede ser imprescindible su modificación química.

Este tipo de biopolímeros hidrofóbicamente modificados encuentran aplicación, entre otras, en las industrias textil y del papel ^[2], en productos para el cuidado personal ^[3], bioplásticos ^[4], revestimientos de base acuosa, adhesivos ^[5], tintas, etc. Sin embargo, en muchos casos su aplicabilidad se ha visto afectada por el grado bajo de hidrofobicidad al cual se puede alcanzar a través de las actuales metodologías reportadas en la literatura.

En estas investigaciones, se han desarrollado exitosamente derivados hidrofóbicos de almidones de yuca por medio de reacciones catalizadas utilizando radiación microondas ^[6,7], y esto se presenta como excelente alternativa.

En este trabajo, lograr el mayor carácter hidrofóbico es el fin fundamental de la modificación del almidón, ya que de esta manera se potenciaría su uso en la

mezcla con otros materiales hidrofóbicos. Para conseguir este carácter hidrofóbico, el biopolímero es sometido a una reacción en donde se crea un aducto entre éste y un anhídrido alquilsuccínico. En investigaciones previas, tanto en la bibliografía reportada, como en procedimientos industriales y a nivel de investigación en laboratorio, se ha trabajado con anhídridos alquenilsuccínicos que posean desde 8 hasta 20 carbonos en su cadena alifática [4-8]. Para llevar a cabo dichas reacciones se ha utilizado como medio de energía el calentamiento convencional, obteniéndose niveles bajos de sustitución (cerca de 0,01 a 0,025 moles de anhídrido por unidad de anhidro glucosa). En un estudio realizado con radiaciones microondas en la Universidad Simón Bolívar en el 2007 [6], con anhídrido octenilsuccínico como agente modificador, se obtuvieron grados de sustitución que superan los reportados para el mismo procedimiento pero en calentamiento convencional (entre 0,03 y 0,045 moles de anhídrido por unidad de anhidro glucosa).

En función de lo anterior, el objeto de la presente investigación se basa en el estudio de las variables que intervienen en las reacciones de modificación del almidón de yuca con radiación microondas y las posibles variaciones que se podrían realizar para mejorar el grado de sustitución en estos compuestos y en consecuencia, aumentar su carácter hidrofóbico, así como también optimizar aún más el proceso de modificación. Las variables a estudiar son: el proceso de activación del almidón, la inclusión de un catalizador de transferencia de fase y su activación, así como la variación de las cantidades de los reactivos de partida. Todo esto enmarcado en el principio fundamental de obtener la mayor hidrofobicidad dentro de la cadena de almidón. Cada uno de los productos obtenidos fue caracterizado por diversas técnicas de análisis a fin de conocer en detalle la nueva estructura química de los mismos y su comportamiento fisicoquímico, para así determinar el procedimiento más adecuado para la producción de estos compuestos. Entre las técnicas utilizadas se encuentran: espectroscopía infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), titulación ácido-base, determinación del contenido de humedad y microscopía electrónica de barrido (MEB).

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.1 *Objetivo General*

Inducir hidrofobicidad en almidón extraído de yuca mediante su modificación química con compuestos alquénilsuccínicos a través del estudio del proceso de activación del almidón de partida, de la variación de la relación de reactivos y del empleo de un surfactante como variables que permitan optimizar el proceso de obtención de estos derivados hidrofóbicos

2.2 *Objetivos Específicos*

- Estudiar la variación del grado de sustitución del almidón modificado por el empleo del ácido esteárico como catalizador de transferencia de fase.
- Investigar el efecto del proceso de activación del almidón sobre el grado de sustitución.
- Caracterizar la estructura química de los derivados obtenidos a través del empleo de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C .
- Determinar el grado de sustitución de los derivados obtenidos por retrotitulación de los grupos ácidos para la evaluación de la eficiencia de la metodología empleada y compararlo con el obtenido mediante RMN.
- Construir una curva de calibración para la determinación del grado de sustitución.
- Optimizar el proceso de purificación de los productos obtenidos.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido
- Determinar el grado de absorción de agua y la solubilidad de los derivados

CAPITULO III

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. El almidón

3.1.1. Características fisicoquímicas

El almidón es un polisacárido de reserva alimenticia predominante en las plantas. Los almidones comerciales se obtienen de las semillas de cereales, particularmente de maíz, trigo, varios tipos de arroz y de algunas raíces y tubérculos, como la papa, batata y yuca (mandioca). Alimentos como el maíz tierno y las papas poseen alrededor de 15% de almidón, mientras que otros cereales pueden llegar a tener hasta un 70%^[9]. En el caso de la yuca se puede extraer hasta un 23 %.

El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos en que, en la naturaleza se presenta como complejas partículas discretas (gránulos). Los gránulos de almidón son relativamente densos, insolubles y se hidratan muy mal en agua fría. Sus especies se pueden diferenciar por su apariencia. Cuando se dispersa en agua da lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad que pueden mezclarse fácilmente incluso a concentraciones mayores al 35%^[10].

Los almidones contienen pequeñas cantidades de grasas y varían de acuerdo a su origen. Los lípidos asociados al almidón son, generalmente, lípidos polares, que necesitan disolventes polares tales como metanol-agua para su extracción. Generalmente el nivel de lípidos en el almidón cereal, está entre 0,5 y 1%; los almidones no céreos prácticamente no contienen lípidos^[10].

Los gránulos del almidón poseen un tamaño que varía entre 2 y 100 micras, dependiendo del vegetal, aunque en un mismo vegetal puede haber una cierta heterogeneidad de tamaños. La forma suele ser redondeada, pero también aparecen gránulos de forma alargada, poligonal o más o menos irregular^[9,11].

Químicamente el almidón es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina. En los gránulos de almidón, las moléculas de amilosa y de amilopectina se disponen en forma radial, formando una serie de capas concéntricas. En estas capas se alternan zonas amorfas y zonas cristalinas, encontrándose las cadenas en las últimas en forma de hélice ^[9,11]. De esta estructura cristalina es responsable la amilopectina debido a que en ella se forman puentes de hidrógeno entre las ramificaciones dando lugar a una estructura muy estable. Se puede decir que la amilopectina es la parte insoluble en agua mientras que la amilosa es la parte soluble. A continuación se describen las características más resaltantes de los dos componentes principales del almidón.

La amilosa es un polímero compuesto por la unión de unidades de α glucosa (OH del carbono anomérico en posición axial) a través de enlaces α -1,4, por lo que su estructura es básicamente lineal. Su proporción dentro del almidón es muy variable; algunos tipos poseen entre 20-25% del almidón total, otros como el guisante poseen una proporción del 60 %. También se encuentran los almidones que presentan bajas proporciones de amilosa, como los almidones céreos. El peso molecular de esta molécula es del orden de un millón y su estructura química se muestra en la figura 3.1

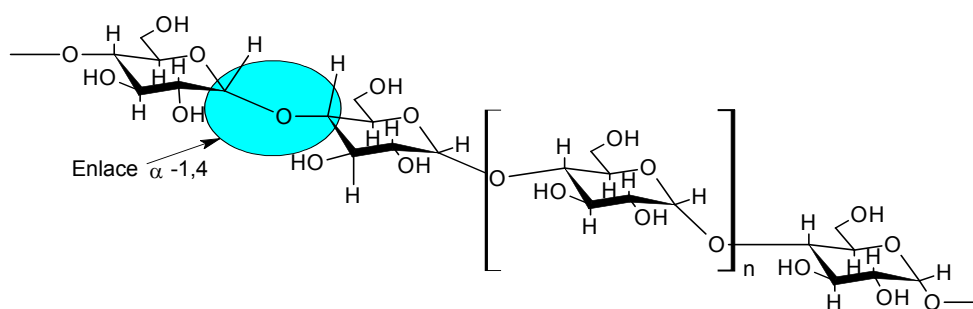


Figura 3.1: Estructura química de la amilosa

La amilopectina es el otro componente del almidón, por una parte tiene enlaces del mismo tipo que la amilasa; es decir, α -1,4 pero por otro lado las moléculas de glucosa se unen también mediante enlaces α -1,6 tal como se muestra en la figura 3.2. En la misma se puede observar que la presencia de este nuevo tipo de enlaces, concomitantemente con los anteriores (α -1,4), da lugar a que se produzcan

sitios de ramificación en las moléculas. El tamaño de las moléculas de amilopectina es mayor que el de la amilosa; se encuentran pesos moleculares comprendidos entre 50.000 y 1.000.000 g/mol; es decir, que la cantidad de unidades de anhidro glucosa es de 300 a 6.000 por cada molécula de amilopectina. El hecho de que estas últimas contengan un nuevo tipo de enlaces en comparación con la amilosa, establece una diferencia química entre ambas, que se refleja en sus diferentes propiedades fisicoquímicas.

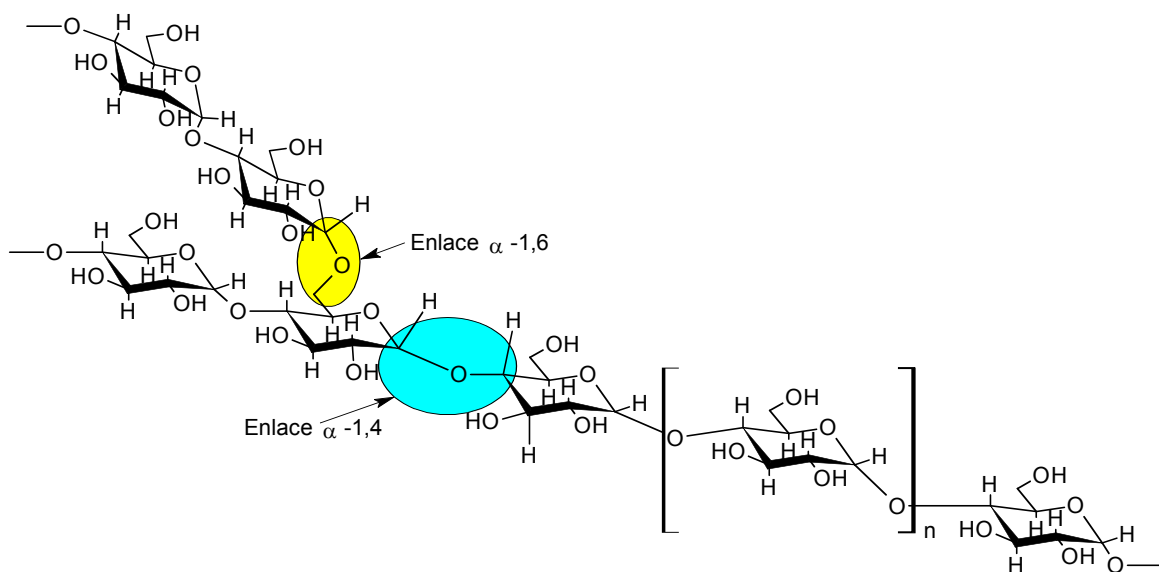


Figura 3.2: Estructura química de la amilopectina

En cuanto a la composición del almidón, existe una gran variación en función del origen del mismo por ser un producto natural. Dicha variación se ve en el contenido de amilosa y amilopectina, la humedad, proteínas, etc. La tabla 3.1 da una idea acerca de esta variación ^[11].

Tabla 3.1: Composición química de los almidones más comunes

Almidón	% Amilosa (b.s.)*	% Humedad (655 HR 20 °C)*	% Lípidos (b.s.)*	% Proteínas (b.s.)*	% Fósforo (b.s.)*
Yuca	16 - 19	13	0,10	0,10	0,01
Papa	18 - 23	19	0,10	0,10	0,08
Trigo	17 - 29	13	0,90	0,40	0,06
Maíz	24 - 36	13	0,80	0,35	0,02

*b.s.: Base seca; HR: humedad relativa

3.1.2. Obtención y usos

* *Breve reseña histórica*

Es un hecho bien conocido que ya en el año 3500 A.C. los antiguos utilizaron almidón en la fabricación del papel (como adhesivo y apresto); los egipcios de aquella época unían los papiros de esta forma. Entre los años 700 y 1300 D.C., la mayor parte del papel iba recubierto con una espesa capa de almidón, pero esta práctica fue abandonada hacia fines del siglo XIV y no se retomó sino hasta nuestra era moderna. Por otro lado, el uso de féculas en los textiles empezó durante la Edad Media como apresto y hacia 1744 los ingleses lo utilizaron para dar apresto y satinar los tejidos ^[12].

Las demandas de la industria textil trajeron pronto la introducción de la fécula de papas para suplementar el almidón de trigo, único disponible hasta aquella fecha. En 1811 los descubrimientos de Kirchhoff respecto a la glucosa y a la fluidificación de las féculas por la acción enzimática dieron gran impulso a la fabricación de féculas por el aumento de campos de aplicación. El uso del almidón tostado no empezó sino hasta 1821, habiéndose descubierto su utilidad como resultado de un incendio en una fábrica de textil de Dublín, Irlanda. Sin embargo, éste había sido ya preparado por el científico francés LeGrange en 1804 ^[12].

La primera fécula producida en América fue la de la papa en 1831; en 1842 se empezó la producción de la fécula de maíz, la cual se fue haciendo cada vez más popular, hasta llegar a constituir el principal almidón textil en este campo ^[12].

* *Procedimiento industrial para la obtención de almidón*

A continuación se describe el proceso general de obtención de un almidón ^[5,1,14]:

a) Reducción de tamaño: Ésta es una operación en la que se da inicio a la extracción del almidón, permite que las células vegetales se abran para que salgan los gránulos de almidón. La masa que se obtiene es una mezcla de pulpa, jugo y

almidón. Esta operación puede hacerse por molienda o rallado. El equipo recomendado para la molienda es un molino de discos pues se obtiene mayor rendimiento que con uno de martillos. La molienda se hace con agua para que se extraiga el almidón y el rallado se realiza con un equipo de alta velocidad por lo que sólo se requiere de una sola etapa.

b) Extracción: Una vez obtenida la masa o jugo, se pasa por mantas o bien en el caso de un equipo industrial lo que se emplea es un sistema cerrado de tamices para separar el líquido con el almidón de las otras impurezas. Este líquido o lechada se recoge en tanques de concreto revestidos de azulejo, se deja sedimentar por un período de seis a doce horas; el sedimento es el almidón ya extraído. Cuando el almidón se destina para el consumo humano se debe agitar la lechada para eliminar la “mancha” que es una fracción ligera del almidón rica en proteínas.

c) Secado: Luego, la masa húmeda con el almidón se pone a secar al sol, en bandejas que se encuentran en patios de cemento hasta tener un producto final con una humedad del 12%. El rendimiento final del almidón en el caso de la yuca fresca está alrededor de 1 kg de almidón seco por cada 6 kg de yuca, aunque éste es muy variable y depende de muchos factores como la calidad de la materia prima, grado de frescura, eficiencia de los procesos y otros.

d) Otras operaciones: El jugo que se tiene después de la extracción es rico en azúcares y proteínas, cuando las células se abren, el jugo inmediatamente reacciona con el oxígeno, formando compuestos coloreados que se pueden adherir al almidón. Para evitar estas coloraciones se añade dióxido de azufre en forma de gas o bisulfito de sodio en solución. El gran poder reductor de los compuestos de azufre previene la coloración; se debe agregar suficiente cantidad de alguno de estos compuestos para que el producto tenga un color amarillo claro. Solamente se pueden usar químicos de grado alimenticio. La recuperación del bagazo, que es la torta que queda en el lienzo después de colar la masa, se puede utilizar para alimento animal y contiene hasta un 50% de almidón.

** Usos del almidón natural*

En las tablas 3.2 y 3.3 se describen detalladamente las propiedades físicas características de los almidones naturales y los usos específicos en diversas industrias ^[38].

Tabla 3.2: Propiedades funcionales del almidón natural

Propiedad	Descripción
Espesante	Por su capacidad de hinchamiento en solución, el almidón es un espesante de bajo costo utilizado en productos alimenticios, gomas y adhesivos
Vehículo	Su compatibilidad con ingredientes diversos lo hacen un excelente vehículo o extensor de diversos productos alimenticios, industriales y farmacéuticos.
Adhesivo	Las propiedades del almidón para formar películas delgadas y resistentes una vez secas, se aprovechan para la elaboración de diferentes tipos de adhesivos
Agente antiadherente	Los almidones crudos funcionan como agentes antiadherentes inertes y de bajo costo para el mercado en general
Gelificante	Las cualidades de retrogradación de los almidones, permiten usarlos como gelificantes en diversos productos, principalmente del sector alimenticio
Sustrato de fermentación	Su alta pureza permite a los almidones una excelente funcionalidad como fuente de carbohidratos fermentables.
Agente depresor	El almidón, por sus propiedades floculantes, tiene una alta utilización en la separación de minerales y otros productos.
Agente de moldeo	El almidón crudo tiene la capacidad de retener formas estampadas sobre su superficie, cualidad importante en la industria alimentaria principalmente.

Agente de acabado	La propiedad de formar películas resistentes y lisas puede aprovecharse para dar acabado en superficies en diferentes tipos de industrias
Aglutinante	La capacidad de formar pastas viscosas permite al almidón de maíz la posibilidad de uso como ligante o aglutinante de una amplia gama de ingredientes
Control de textura	Tanto crudo como en dispersión, el almidón funciona como un eficaz medio para el control de la consistencia de diversos productos

Tabla 3.3: Usos específicos de los almidones naturales

Uso Industrial	
Adhesivo para cartón corrugado	<ul style="list-style-type: none"> * Mejor penetración en la superficie de los papeles. * Viscosidad controlada y mayor estabilidad en el proceso. * Películas fuertemente adherentes. * Adaptabilidad a todos los sistemas de preparación de pegamento.
Papel semikraft	<ul style="list-style-type: none"> * Mejora el enlace de fibra con fibra en los diferentes papeles. * Incrementa la densidad de los papeles. * Incrementa la resistencia del papel.
Papeles para impresión	<ul style="list-style-type: none"> * Aumenta la adhesión de la tinta. * Mejora la resistencia. * Mejora el acabado superficial. * Reduce el desprendimiento de fibras. * Mejora la calidad de impresión.
Acabado / apresto textil	<ul style="list-style-type: none"> * Variedad de viscosidades para diferentes tipos de aplicación. * Provee mayor resistencia y flexibilidad de aguante al

	hilado, para obtener mayor eficiencia en los telares.
Aglomerados	<ul style="list-style-type: none"> * Aglutinante en la fabricación de paneles y tableros. * Agente de protección interna en procesos de fabricación de tableros de yeso.
Uso Farmacéutico	
Fabricación de jabón	* Agente ligante.
Tableteo	* Como agente de tableteo en la fabricación de pastillas medicinales.
Uso Alimenticio	
Fabricación de cerveza	<ul style="list-style-type: none"> * Auxiliar en la reducción de Nitrógeno y contenido de fibras. * Mejorador de estabilidad. * Disminuye la sensación de saciedad o pesadez. * Cerveza más clara y brillante. * Aumento en la velocidad de filtración.
Otros Usos	<ul style="list-style-type: none"> * Como aglutinante de materias primas en la fabricación de aislantes de asbesto y corcho. * Como agente espesante en la fabricación de tintes y pinturas. * Aglutinante en la fabricación de crayones, guises, etc. * En la elaboración de fibra de vidrio.

3.2. La Yuca y sus productos derivados

La yuca pertenece a la familia de las *Euphorbiaceae*: *Manihot esculenta* Crantz y se le conoce con los nombres mandioca o manioca, manioc, ubiketilla, kasper y cassava. La yuca es un arbusto que alcanza entre 1 a 4 metros de altura, tiene un tallo arborescente, nudoso, hueco, con abundante savia, de color variado según la especie. También conocida como Mandioca, es un tubérculo originario de

Suramérica y según la FAO actualmente es el cuarto producto básico más importante a nivel mundial, después del arroz, el trigo y el maíz; es el componente básico más importante en la dieta de aproximadamente el 20% de la población del planeta ^[1-14]. La yuca es originaria de América del Sur, de donde se extendió a otras áreas como África (Nigeria, República Democrática del Congo, Ghana, entre otros), el Sureste Asiático (Tailandia e Indonesia, entre otros) y Las Antillas. La yuca puede cultivarse tanto en áreas pequeñas (conucos), como en áreas extensas. Toda la planta es aprovechable, la raíz tiene un sin número de usos tanto para la alimentación humana y animal como para aplicaciones industriales, las hojas y tallos también tienen varios usos, siendo el más básico como comida para animales.

Las variedades de yuca se agrupan en dos grandes grupos, según el grado de toxicidad^[1]:

- Yuca dulce o comestible: *Manihot aipi*, *Manihot palmata*
- Yuca amarga o brava: *Manihot utilíssima* o *yuca Cartagena*, *Manihot carthaginesis* o *Manihot Manihot*.

Esta clasificación se basa en el contenido de glucósidos tóxicos contenidos en la raíz (ácido prúsico); no existen diferencias morfológicas entre ambas especies; sin embargo, la yuca amarga suele ser de mayor tamaño, contiene mayor cantidad de principios venenosos, la cáscara es ligeramente más gruesa y la cantidad de almidón es superior.

A nivel de cultivo y de producción en Venezuela, para el año 2005, se tenían los datos ^[1] que se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Datos de referencia para los cultivos de yuca en Venezuela para el año 2005

Siembra	<p>La siembra se realiza tanto de forma manual como de forma mecanizada a través de sembradoras, cuyo uso cada vez está más generalizado. Utilizan sembradoras importadas de Brasil y también hechas en Venezuela.</p> <p>Para la preparación de los suelos, se emplean tractores, rastras y encaladoras.</p> <p>Las fechas de siembra varían: mayo-junio, junio-julio, julio-agosto y septiembre-octubre.</p>
Rendimiento	<p>El rendimiento declarado por hectárea sembrada oscila entre 13.500 Kg/ha a 20.000Kg/ha, resultando un promedio ponderado de 15.000Kg/ha.</p>
Costos de Producción	<p>El promedio ponderado del costo de producción es de Bs.F 1.324,081 por hectárea. El costo en el oriente es superior al resto del país. Los productores que financian sus cosechas con recursos propios producen a un menor costo que los financiados.</p>
Precios	<p>El promedio ponderado del precio del productor es de 0,208 Bs. F. /Kg., y varía desde Bs.F. 0,08 a Bs.F. 0,5 por kilo.</p>

La yuca posee un alto grado de adaptación climática, pudiendo cultivarse tanto en regiones áridas y secas como en zonas lluviosas, a temperaturas desde 15 °C hasta 35 °C; por esta razón, este cultivo se encuentra en toda la geografía nacional. La planta requiere terrenos francos, arenosos o limosos alcalinos. Tanto el exceso de humedad como el de acidez son perjudiciales para la planta.

3.3 Almidones modificados.

Se les denomina así, porque son almidones que han sufrido algún proceso de modificación física o química durante su obtención, o que una vez obtenidos se modifican para su mejoramiento y uso específico en alguna área industrial. A

continuación se mencionan varias formas de modificación física o química de almidones.

a) *Almidón gelatinizado*: es el producto de una modificación física atribuida a un hinchamiento del almidón inducido por temperatura cuando se encuentra suspendido en agua. El proceso se da debido a la interacción de las moléculas de agua con los granos de almidón produciendo la separación de las moléculas de almidón unidas entre si por puentes de hidrógeno en el grano lo que en consecuencia origina la entrada progresiva del agua desde las áreas menos densas hasta las áreas cristalinas del grano de almidón ^[9,10].

b) *Almidón oxidado*: El almidón oxidado es producido por la reacción del almidón con una cantidad específica del reactivo oxidante a temperatura y pH controlados. La oxidación del almidón implica la introducción de grupos carbonilo y grupos carboxilo en las unidades de glucosa, dentro de la matriz del polímero. Los grupos hidroxilos en las moléculas de almidón son oxidados primero a grupos carbonilo y luego a grupos carboxilo, y su número indica el nivel de oxidación. Estudios han mostrado que esta modificación blanquea el almidón y disminuye la retrogradación ^[15,16]. La producción de almidón oxidado está basada en el uso de hipoclorito de sodio como agente oxidante ^[17].

c) *Almidón entrecruzado o reticulado*: mediante reactivos como la epiclorhidrina, el trimetafosfato o el anhídrido adípico, se forman en baja proporción enlaces covalentes entre las unidades de glucosa anhidra del almidón modificando ligeramente su estructura. El resultado es la posibilidad de obtener un gel más estable a la temperatura y al medio ácido pero tiene algunos inconvenientes como su costo debido a los reactivos empleados; por otra parte, tampoco son tan resistentes como para ser estables durante la congelación ni en almacenamiento muy prolongado ^[17].

d) *Almidón sustituido*: Para modificar las propiedades funcionales del almidón, la estructura del gránulo puede reforzarse mediante la incorporación de otros grupos

químicos sustituyentes, haciendo reaccionar algunos grupos hidroxilo con determinados compuestos. Un ejemplo es el carboximetilalmidón, un éter de almidón que posee algunos grupos hidroxilo sustituidos por grupos carboximetil lo que mejora su solubilidad y la estabilidad de las pastas en las que interviene. Los almidones sustituidos químicamente se han utilizado en la industria de alimentos como espesantes, estabilizantes e ingredientes de postres congelados. Estos almidones son más resistentes a medios ácidos. En el caso del ejemplo citado anteriormente, se utiliza como espesante para tintes dispersos y de tina y debido a que tiene cierta resistencia a la lejía de cloro puede ser utilizado como espesante de la lejía para su empleo en técnicas de decoloración^[17].

Para el caso de la presente investigación, la modificación del almidón tiene por objetivo otorgarle un carácter hidrofóbico a su estructura, a fin de poder ser utilizado tanto en la industria plástica como en la industria alimenticia. El almidón hidrofóbicamente modificado posee una mayor actividad superficial en comparación con el almidón no modificado, lo que confiere un comportamiento asociativo en solución (ver figura 3.4)^[8].

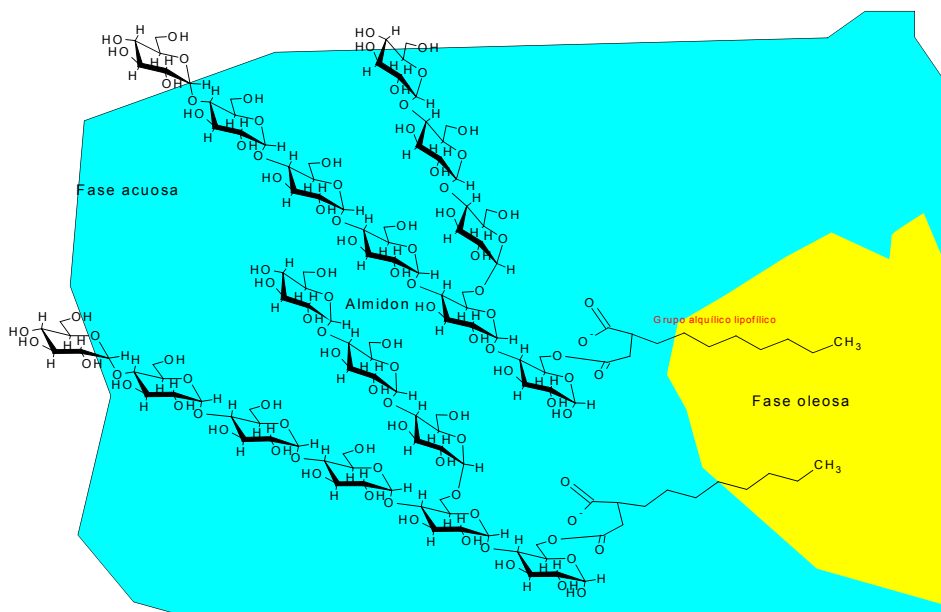


Figura 3.3: Representación bidimensional del comportamiento asociativo del almidón modificado

Este comportamiento asociativo en soluciones acuosas se produce por la interacción de los grupos alquilo hidrofóbicos unidos a las moléculas de almidón. Los grupos hidrofóbicos tienden a menudo a asociarse en agregados, denominados micelas. Se cree que la fuerza accionadora para esta asociación surge de la tendencia de los grupos hidrofóbicos para minimizar la destrucción de la estructura acuosa alrededor del almidón. La asociación entre los grupos alquilo hidrofóbicos puede ocurrir entre cadenas de alquilo que tienen una cierta longitud mínima. Si la cadena del alquilo es demasiado corta, las cadenas unidas a las moléculas poliméricas no pueden aproximarse suficientemente entre sí como para interactuar^[9].

3.4 Catálisis por Transferencia de Fase

La catálisis por transferencia de fase (CTF) es una técnica usada para facilitar la reacción entre reactantes que se encuentren en fases diferentes (normalmente fase acuosa y fase orgánica), que procede lentamente debido a que ningún reactante es soluble en la fase que contiene al otro^[18]. Típicamente en esta técnica un agente de transferencia de fase, se agrega a la mezcla de las dos fases para extraer un reactante de una fase y llevarlo a la otra fase para que la reacción pueda proceder^[19].

La catálisis por transferencia de fase también puede usarse cuando uno de los reactantes tiene solubilidad baja en una de las fases. A menudo, este tipo de catálisis se usa en reacciones que ocurren en un medio orgánico donde dos o más reactantes están envueltos y todos menos uno de ellos es soluble en la fase orgánica. El reactante insoluble normalmente es un anión disuelto en una fase acuosa^[20].

El mecanismo de este fenómeno funciona de la siguiente manera: el CTF al ser agregado al seno de reacción comienza un proceso de transporte de aniones entre las dos fases, transportando a veces el contraión original o uno de los iones desplazados de la reacción y otras el nucleófilo que se encuentra como agente

atacante que no se localiza regularmente en la fase orgánica; cuando esto último sucede puede ocurrir la reacción. La catálisis se debe así a la *transferencia* del nucleófilo de una fase a otra ^[19].

Otro factor involucrado en este proceso, se refiere a que en la mayoría de los disolventes, las sales existen en cierta medida como *pares iónicos*. Cuanto menos polar es un disolvente, es decir, cuanto más débil la solvatación, más fuerte es el apareamiento de los iones. Esta atracción electrostática también tiende a estabilizar al anión, y al hacer esto, desactiva al mismo como nucleófilo y como base. Se podrá pensar que, al pasar a un disolvente no polar, se está simplemente intercambiando un tipo de desactivación por otro. Sin embargo, esto se compensa con la estructura característica de los catalizadores por transferencia de carga. Estos poseen estructuralmente una parte de la molécula que les permite su tránsito a través de la fase orgánica, generalmente un grupo alquílico voluminoso y una parte de la molécula que les permite su tránsito en fase acuosa, generalmente un grupo cargado o grupos con pares de electrones libres que permitan interacciones de tipo puente de hidrógeno. Al presentar este tipo de estructura, el catalizador de transferencia de fase protege al nucleófilo de la solvatación, pero a la vez éste no se encuentra tan relacionado con el catalizador debido a los grupos voluminosos que este posee y por efecto estérico tiende a formarse una débil relación lo que permite que el nucleófilo se encuentre aún más libre y en consecuencia, al no tener el efecto de solvatación de solvente y al encontrarse relativamente libre dentro del apantallamiento del catalizador, se vuelve muy reactivo en la fase orgánica ^[19-20].

El poder de la catálisis por transferencia de fase está entonces en el hecho de que minimiza las dos principales fuerzas desactivadoras que actúan sobre un anión: la solvatación y el apareamiento de iones ^[21].

En el presente trabajo de investigación, la reacción empleada para la obtención del almidón hidrofóbico es una sustitución nucleofílica, la cual puede ser acelerada por la presencia de uno o más surfactantes en la mezcla de reacción, los cuales son conocidos también como catalizadores de transferencia de fase ^[8]. Los

surfactantes adecuados se caracterizan por la capacidad para facilitar el contacto del reactivo hidrofóbico (el anhídrido alqueniilsuccínico) con el almidón hidrofílico.

Los surfactantes que se pueden emplear incluyen los no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos, por separado o en combinación, siempre que sean compatibles con los otros componentes del sistema de reacción y que sean capaces de facilitar el contacto del reactivo hidrofóbico con el almidón hidrofílico. Algunos ejemplos citados en la bibliografía hablan de sulfatos de alcoholes grasos superiores, tales como un sulfato de sodio o potasio de un alcohol que tenga de 8 a 18 átomos de carbono, alquilfenoxipolietoxietanoles como octilfenoxipolietoxietanoles, haluros de alquiltrimetilamonio e hidróxidos de alquiltributilamonio como hidróxido de tetrametilamonio y bromuro de cetiltrimetilamonio, ácidos alquílicos como ácido esteárico, un condensado de óxido de etileno de un alcohol de cadena larga como alcohol laurílico o cetílico, estearato de polioxietilensorbitán y muchos otros. Preferiblemente, el surfactante consiste en una cadena alquílica ramificada o varias cadenas alquílicas ^[8].

3.5 Radiación microondas como fuente de energía

Como en este trabajo se empleará la radiación microondas para llevar a cabo las reacciones, se presentará a continuación sus fundamentos.

3.5.1 Fundamentos de la tecnología microondas

La radiación por microondas es un método alternativo para dar energía térmica a una reacción. La calefacción dieléctrica mediante microondas utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de convertir energía “in situ” tiene muchos atractivos en química, ya que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas por lo que puede utilizarse para introducir una cierta selectividad. Las principales aplicaciones pueden resumirse en ^[22]:

a) Digestión con microondas para el análisis elemental.

- b) Extracción asistida por microondas.
- c) Desorción de sólidos.
- d) Descontaminación y recuperación de suelos.
- e) Recuperación de petróleo.
- f) Reducción de emisiones de SO₂ y óxidos de nitrógeno.
- g) Vitricación de basura radiactiva.
- h) Aplicaciones en catálisis, síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación.
- l) Sinterización de materiales cerámicos, síntesis inorgánica, orgánica y reacciones de polimerización o modificación de polímeros.

La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda que van desde 1 cm hasta 1 m. Las longitudes de onda entre 1 y 25 cm se usan en las transmisiones de radar y las restantes para telecomunicaciones. Para las aplicaciones comerciales y científicas la frecuencia está regulada en 2450 MHz ($\lambda = 12,2$ cm) ^[23].

Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') y la constante dieléctrica (ϵ'). Como guía general, los compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas ^[24], como se puede observar en la tabla 3.5.

Tabla 3.5: Constante dieléctrica y factor de pérdida dieléctrica a $\nu = 3 \text{ GHz}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Material	ϵ'	ϵ''
Hielo	3,27	0,0029
Agua	78	12,48
NaCl 0,1 M	75,5	18,12
Metanol	32,6	15,296
Etanol	24	1,625
Tetraclorometano	2,2	0,00088
Heptano	1,9	0,00019
DMSO	48,0	39.6

Todos los dispositivos de microondas poseen dos componentes principales: un generador de microondas (magnetron) y un aplicador (ver Fig. 3.5). El magnetron consiste en un cátodo calentado y un ánodo, separados en un alto vacío por una diferencia de potencial elevada ($\approx 4\text{kV}$), colocado todo en un campo magnético axial. Los electrones se emiten desde el cátodo y se aceleran hasta el ánodo mediante el potencial DC entre ellos. El campo magnético hace que los electrones sigan trayectorias curvas espirales alejándose del cátodo ^[25]. El ánodo tiene un número par de cavidades (normalmente ocho), cada una de las cuales se comporta como un circuito regulado. Cada cavidad actúa como un oscilador eléctrico que resuena a una determinada frecuencia específica. La energía de los electrones se convierte en energía de radiofrecuencia en dichas cavidades^[25].

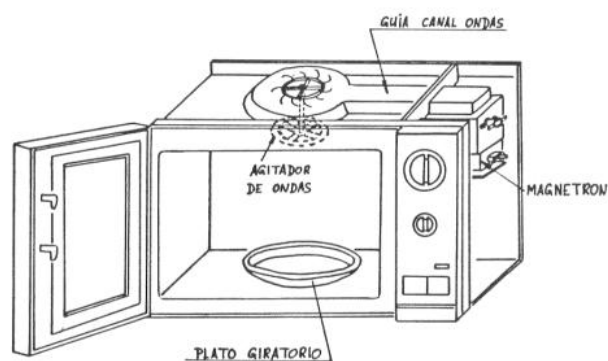


Figura 3.4: Esquema de un horno microondas convencional

El aplicador tiene la finalidad de asegurar la transferencia de la energía electromagnética al material de la muestra. La forma del campo eléctrico formado por las ondas estáticas dentro de la cavidad puede ser muy compleja. Algunas áreas pueden recibir una gran cantidad de energía y otras casi ninguna. Para asegurar una distribución homogénea, a menudo se usa un sistema de agitación para mover la zona de máxima potencia por toda la cavidad ^[23].

3.5.2 Efecto microondas

La existencia de resultados no explicados totalmente por el efecto de calefacción rápida, ha llevado a diversos autores a postular la existencia de un denominado 'efecto microondas'. Así, las aceleraciones o cambios en la reactividad o selectividad podrían explicarse por un efecto específico de la radiación y no por un efecto meramente térmico. Sin embargo, cuando se aumenta la energía interna de un sistema, ésta se distribuye en energías traslacional, rotacional o vibracional independientemente del modo de calefacción usado. Por ello, no cabe esperar diferencias cinéticas entre reacciones calentadas mediante microondas o calentamiento clásico si la temperatura es conocida y la disolución es homogénea. No obstante, hay otros efectos que sí parecen probados como son el aumento de la agitación térmica de los sólidos y la existencia de puntos calientes en las muestras irradiadas con microondas. Este efecto, relacionado con el observado en ultrasonido, sería debido a la no homogeneidad del campo e implicaría que en ciertas zonas de la muestra la temperatura de la misma se incrementaría respecto de zonas vecinas y sería mayor que la temperatura macroscópica. Así, se ha detectado un efecto de sobrecalentamiento en líquidos polares bajo microondas, los cuales pueden sobrecalentarse entre 13 a 26 °C por encima de su punto de ebullición ^[23].

Aunque el efecto microondas no ha sido totalmente probado, es evidente la utilidad de esta técnica para mejorar numerosos procesos o para modificar la quimio-regio- o estereoselectividad. Estos cambios parecen estar basados en muchos casos en la velocidad de calefacción bajo microondas, no accesible por calefacción clásica.

3.5.3. Aplicaciones de la tecnología microondas

Tal como ya se mencionó, la característica más conocida de la radiación de microondas es la rapidez de calefacción, que en muchos casos no se consigue con la calefacción clásica. El efecto de aceleración, y por lo tanto, los tiempos de reacción cortos hacen que sean aplicables para reducir el tiempo de reacción de muchos procesos (ver tabla 3.5), lo que es especialmente importante en compuestos sensibles a la temperatura ^[22].

Tabla 3.6: Comparación de velocidad de calentamiento de algunos solventes según el sistema de calentamiento^[22]

Disolvente	Temperatura después de 1 min (°C)		Temperatura de ebullición (°C)
	Baño de aceite	Microondas	
Agua	39	81	100
Metanol	58	65	65
Etanol	66	78	78
Acido acético	55	110	119
Acetato de etilo	65	73	77
Diclorometano	43	41	43
Cloroformo	58	49	61
Tetraclorometano	38	28	77
Acetona	53	56	56
Dimetilformamida	43	131	153

Esta técnica tiene su aplicación en la química combinatoria por la posibilidad de preparar una serie muy amplia de sustancias en un tiempo de reacción muy corto. Un efecto interesante y aún poco explorado es el hecho de que la radiación microondas es selectiva, ya que sólo es absorbida por los compuestos polares, por lo que en una mezcla podría absorberse y por ello activarse selectivamente uno de los componentes ^[22]. Adicionalmente, el uso de radiación microondas en reacciones químicas puede considerarse una técnica benigna con el medio ambiente.

Muchos sólidos térmicamente aislantes absorben eficientemente la radiación porque pueden diseñarse reacciones en presencia de soportes reciclables como arcillas, zeolitas, alúmina, etc., evitando el empleo de ácidos minerales altamente contaminantes. Es una técnica adecuada para ser empleada en reacciones en ausencia de disolvente; esto además de ser ecológicamente favorable hace que la radiación se absorba directamente por los reactivos lo que aumenta su eficacia; en disolución la radiación es absorbida por el disolvente que, a su vez, transmite la energía a los reactivos. Sin embargo, generalmente se evita el empleo y posterior eliminación del disolvente. Algunos ejemplos relacionados al uso de radiación microondas en la modificación de almidones se presentarán en la sección de antecedentes.

3.5 Antecedentes en la modificación de almidones con anhídridos alquenilsuccínicos.

El uso de un derivado adecuado da lugar a un almidón que puede tener una mejor reactividad, estabilidad, solubilidad, acomplejamiento, resistencia enzimática y/u otras propiedades. Existe una serie de trabajos realizados en el desarrollo de derivados de almidón para diversas industrias como la farmacéutica, la plástica, la alimenticia, etc., además de otras investigaciones cuyo objeto es la optimización de las condiciones de reacción dentro de los procedimientos de obtención de estos derivados. Como el presente trabajo involucra la esterificación de almidones, se exponen a continuación los antecedentes referentes a este tipo de modificación con anhídridos alquenilsuccínicos.

Una de las primeras referencias que se tiene de almidones modificados por esterificación, es del investigador C. Caldwell ^[26], quien en 1953 patentó la primera metodología de producción de derivados octenilsuccínicos de almidón cuyo uso estaba dirigido como agente emulsificante. El método desarrollado consistía en realizar la reacción en condiciones alcalinas (pH = 8) agregando anhídrido octenilsuccínico (OSA) a una suspensión de agua-almidón; en este caso no se realizó ningún tratamiento previo a los reactivos y las relaciones de almidón y

anhídrido eran de 10 a 1 respectivamente. De este trabajo no se tiene referencia acerca del grado de sustitución de los productos obtenidos.

En 1973, L. Kovats^[27] patentó un proceso de síntesis de ésteres de almidón y dextrinas a partir de almidón cocido o dextrinas (se desconoce el origen de dichos materiales) usando como agentes esterificantes los anhídridos maleico y succínico, realizando mezclas de reacción sin un tratamiento previo del almidón o dextrina. El anhídrido correspondiente se agregó en una proporción de 3% con respecto al almidón en base seca. El proceso tenía una duración de una a tres horas y se realizaba sin la presencia de un solvente y bajo una temperatura que podía variar entre 100 y 155 °C. En este caso los grados de sustitución obtenidos estuvieron entre 0,02 y 0,04 de acuerdo al calentamiento y a la variación en la relación de los reactivos de partida.

En 1975, M. Tessler^[28] patentó un procedimiento de síntesis de ésteres de almidón usando como reactivo esterificante fosfato succínico. El procedimiento se realizaba en suspensión en un medio acuoso a un pH de 11. La investigación se realizó tomando en cuenta diversos tipos de almidón. La relación inicial de almidón y de reactivo esterificante fue de 10 a 6, y en este caso el reactivo esterificante (anhídrido succínico) fue tratado previamente con fosfato de sodio en medio acuoso para formar el fosfato succínico. En cuanto a los grados de sustitución se reportaron valores de hasta un 1,14 % de sustitución en la cadena de almidón.

En 1999, Jeon y Viswanathan^[29] desarrollaron un estudio centrado en la optimización de algunas condiciones de reacción en el proceso de esterificación de almidones usando el anhídrido dodecilsuccínico (DDSA). Estos investigadores estudiaron variables como pH, temperatura, tiempos de reacción y las relaciones en peso de almidón y anhídrido. Ellos encontraron valores de grado de sustitución entre 0,025 y 0,04 para concentraciones de almidón de maíz entre 25 y 65 % p/p relativo al agua, una concentración máxima de 10% p/p de DDSA relativo al almidón, un pH de 8,5 a 9, una temperatura entre 22 y 27 °C y tiempos de reacción de 48 horas o más.

En el año 2005 Jyothi y colaboradores^[7,30] desarrollaron dos trabajos de investigación en la optimización de la síntesis de derivados succínicos de almidón de bajo grado de sustitución usando el almidón derivado de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz). Ambas investigaciones trataron sobre el estudio de variables como el pH, tiempo de reacción y concentraciones de los reactivos de partida. Sin embargo, la primera investigación se realizó usando un medio de calentamiento convencional (estufa eléctrica), mientras que en el segundo trabajo se usó un horno microondas casero como medio de calentamiento. Para el caso de estos trabajos, se utilizó como reactivo esterificante el anhídrido succínico, niveles de pH entre 8 y 10,5 y relaciones de almidón de 3 % a 5 % respecto a la base seca del almidón. Para el primero de los trabajos obtuvieron grados de sustitución entre 0,001 y 0,022 y en el caso del trabajo con radiación microondas se llegaron a obtener grados de sustitución de hasta 0,051 para la reacción optimizada.

En 2006, Guo-Qing He y colaboradores^[31] realizaron estudios sobre la reacción de esterificación con OSA en siete variedades de almidón de arroz las cuales poseen diversas proporciones de amilosa. Esta investigación se realizó con el objeto de evaluar la influencia del porcentaje de amilosa sobre la obtención del derivado esterificado del almidón. De los diferentes experimentos, ellos obtuvieron como resultado un incremento significativo del grado de sustitución cuando se incrementaba el contenido de amilosa en el almidón. Una muestra de esto se puede apreciar en la figura 3.5.

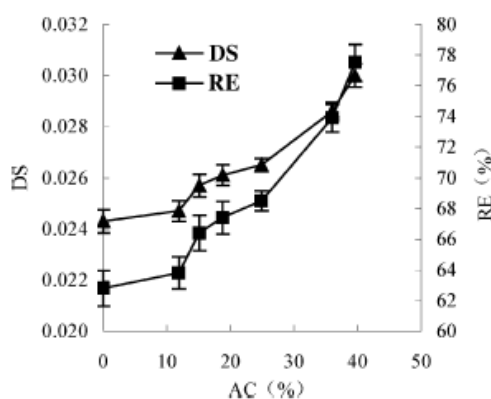


Figura 3.5: Efecto del contenido de amilosa sobre el grado de sustitución en almidones de arroz

También en el año 2006, Bhosale y Singhal^[32] realizaron un estudio de optimización en las condiciones de reacción para la esterificación de almidones de maíz céreo y de amaranto usando OSA como agente esterificante. Estos autores evaluaron parámetros como la relación OSA / almidón, pH, temperatura y tiempo de reacción. No se evaluó ningún tratamiento previo de los reactivos de partida. Ellos utilizaron para el caso de almidones de amaranto tiempos de reacción de 6 h y una concentración de 3 % p/p de OSA respecto al peso del almidón seco así como una temperatura de 30 °C y un pH de 8.0 en un medio acuoso y una concentración de almidón en dicho medio de 25 %. Para el caso del almidón de maíz céreo se encontraron parámetros similares con la única diferencia de que los tiempos de reacción fueron de 24 h. El máximo grado de sustitución reportado fue de 0,02.

En el 2006 Yanjie Bai^[34] estudió la modificación de almidón de maíz céreo, de almidón microporoso y de maltodextrina usando como agente esterificante el OSA. Este autor encontró que las condiciones ideales de trabajo eran una concentración de 40% de almidón suspendido en agua, un pH entre 7,5 y 8,5, un tiempo de reacción de 2 h y, en cuanto a la variación en la concentración de OSA, encontró que a un 3 % se obtenía un grado de sustitución de 0,019 y al incrementar la concentración a 50% con respecto a la base de almidón encontró un aumento significativo del grado de sustitución a 0,073, pero una disminución importante de la eficiencia de la reacción.

En el 2007 Hui Chi y colaboradores^[33] estudiaron la esterificación de almidón de maíz usando como agente esterificante el anhídrido dodecenilsuccínico, empleando una reacción catalizada por hidróxido de sodio (NaOH) en pre-emulsión con el almidón en suspensión en agua. Los parámetros básicos usados fueron una suspensión acuosa al 30% de almidón, una concentración de 10% de DDSA con respecto al almidón seco, un pH de 8,5-9,0 y una temperatura de reacción de 40°C. En esta investigación los grados de sustitución máximos fueron de 0,0256.

Otros antecedentes relacionados con la modificación bajo radiación microondas se pueden ver en algunos trabajos de investigación como el presentado

en el 2005 por Zhongdong y colaboradores^[35] en el cual estudiaron el proceso de modificación química del almidón empleando un horno de microondas convencional a través de la modificación y obtención del carboximetilalmidón partiendo del almidón de maíz y del ácido monocloroacético en una suspensión en etanol. En esta investigación no se reportaron grados de sustitución.

También en el año 2005, Siemion y colaboradores^[36] estudiaron la reacción en estado sólido del almidón de papa con clorhidrato de semicarbazida en una relación 1:1, bajo calentamiento convencional y bajo calentamiento con microondas. El objeto en esta investigación era evaluar la reacción y los efectos del tipo de calentamiento sobre los reactivos de partida, a través del estudio de las propiedades físicas de los productos obtenidos. No se reportaron grados de sustitución para esta investigación.

En el estudio más reciente, Rivero I. (2009)^[6] evaluó las condiciones de reacción para la esterificación de almidón de yuca con OSA usando calentamiento en un microondas convencional, con el objeto de emplear el producto como compatibilizante en mezclas de almidón con polietileno. Las condiciones óptimas encontradas consistían en un tratamiento previo del almidón con hidróxido de sodio a un pH entre 8.0 y 9.0. Posterior a esto se realizaba la reacción de modificación en estado sólido realizando una mezcla del almidón activado con OSA teniendo éste una concentración del 20% en peso. Se empleó un tiempo de reacción de 7 min y una potencia de 360 watts. Los grados de sustitución más altos reportados fueron de 0,045.

CAPITULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Equipo microondas

El procedimiento de la presente investigación recopila algunos parámetros empleados en trabajos previos sobre la esterificación con OSA, con el uso de calentamiento convencional y con el uso de radiación microondas^[6,8], llevando a cabo diversas variaciones en las condiciones iniciales de los reactivos con el fin de optimizar y obtener el procedimiento más adecuado para la obtención de un producto con un grado de sustitución relativamente alto en cortos tiempos de reacción.

Una de las condiciones a ser tomadas en cuenta es la agitación del medio de reacción durante el calentamiento en el horno microondas. En anteriores trabajos^[6,7] en los que la radiación microondas se ha tomado como fuente de energía, no se considero el factor agitación en vista de no existir la posibilidad de un equipo adaptado para este parámetro. En el caso de la actual investigación se toma en cuenta este parámetro realizando una modificación física a la estructura del horno microondas tal como se muestra en la figura 4.1.



Figura 4.1: Configuración del sistema de agitación en el equipo microondas

Dicha modificación consistió en la apertura de un orificio de 8 mm de diámetro en la parte superior del horno. El horno se escogió tomando en cuenta de que no

tuviera ningún mecanismo en la parte superior de la cabina. A través del orificio se introdujo una varilla de vidrio de 7 mm de diámetro la cual se encuentra recubierta, al igual que las zonas aledañas a los orificios, de una pintura a base de resina resistente a altas temperaturas (≈ 350 °C); esto con el objeto de minimizar cualquier escape de radiación microondas al ambiente o cualquier interacción de la misma con los componentes metálicos del equipo de agitación. El extremo superior de la varilla se acopló a un motor de agitación variable y en el extremo inferior de la varilla de vidrio se colocó un aspa de agitación de teflón. Una fotografía de la configuración del sistema de agitación se muestra en la Figura 4.1. El microondas empleado es un equipo PANASONIC, modelo NN-S446BA con una potencia total de 700 W. La potencia empleada para la síntesis fue de un 40% de la potencia total (280 W)

4.2 Materiales

Para las reacciones de modificación se empleó el anhídrido 2-octenil-1-succínico como el agente esterificante y como almidón de partida se usó almidón de yuca suministrado por Petróleos de Venezuela, PDVSA (San Tome) el cual posee un 27% de amilosa^[6]. Para todas las reacciones se utilizó una cantidad fija de 5 g de almidón.

Como catalizador de transferencia de fase se seleccionó el ácido esteárico, el cual se adicionó en diversas concentraciones a la mezcla de reacción. En la bibliografía ^[37] se recomienda el uso de concentraciones de catalizador de transferencia de fase entre un 2 y un 10% en peso con respecto a la masa de almidón seco cuando se emplea calentamiento convencional.

En la figura 4.2 se presentan las estructuras químicas de los principales reactivos empleados y en las Tablas 4.1 y 4.2 las especificaciones técnicas de todos los compuestos utilizados.

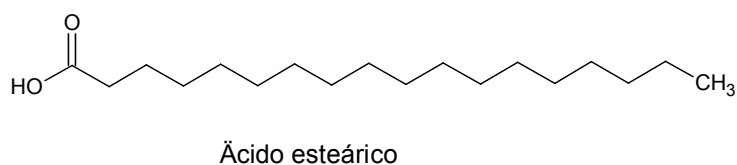
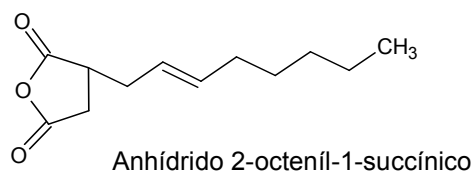


Figura 4.2: Estructura química de los reactivos empleados

Tabla 4.1: Características fisicoquímicas de los reactivos empleados^[43]

Reactivo	T _f (°C)	T _d (°C)	Solubilidad
Anhidrido 2-octenil-1-succínico (OSA) , Marca: ALDRICH Pureza: 98%	9	180	-----
Acido esteárico Marca: HIMEDIA Pureza: 98%	69-72	376	Etanol Benceno Cloroformo Acetato de etilo

Tabla 4.2: Características fisicoquímicas de los solventes empleados^[43]

Solvente	T _e (°C)	T _d (°C)	d ^{*[48]} (cal/cm ³)	ρ(g/ml)	ε' (1 MHz, 20°C)
Agua	100	-----	23.5	1	78,5
Dimetilsulfoxido Marca: Fisher Chemical Pureza: 99,9%	189,0	300-302	12.93	1,0955	48,9
Etanol Marca: R.D.H. Pureza: 99,8%	78.3	363	12.92	0,7893	24,0
Cloroformo Marca: Fisher Pureza 99,0 %	61.2	-----	9.93	1,4788	4,9

*Parámetro de solubilidad de Hildebrand

Adicionalmente se emplearon las siguientes soluciones:

*** Soluciones titulantes**

- Solución de ácido clorhídrico 0,1 N en etanol
- Solución de hidróxido de sodio 0,5 N en agua
- Solución de ácido clorhídrico 0.5 N en agua

***Solución para activación del almidón**

- Solución de hidróxido de sodio 0.2 N en agua

4.3 Equipos utilizados

* Espectrofotómetro Nicolet Magna IR 760 E.S.P. manejado con el software OMNIC versión 6.2

* Espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear JEOL Superconducting Magnet de 270 MHz

* Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI modelo: S-2400 Voltaje de aceleración: 10 kV

* Balanza analítica marca Mettler TOLEDO, modelo: AB104 con una precisión de $\pm 0,001$

* Balanza de precisión digital Marca OHAUS modelo Adventurer ARC120 de precisión $\pm 0,01$ g

* Medidor de pH marca Thermo Orion, modelo: 420 A

* Bomba de vacío marca Hanning Elektro-Werke

* Microondas PANASONIC, modelo: NN-S446BA, potencia: 700 W

* Liofilizador LAB CONCO, modelo: Freezone 25

- * Analizador de humedad ANDMS-70 con una sensibilidad de $\pm 0.001\%$
- * Molinillo marca IKA, modelo A10
- * Recubridor de muestras marca Hitachi E-102 Ion Sputtering con un cátodo de Pt-Pd
- * Unidad de destilación ultra rápida, Rapid Destilation Unit de Labconco

4.4 *Síntesis de los derivados alquilsuccínicos de almidón*

Se diseñaron tres procedimientos experimentales en los cuales se variaron tanto como parámetros de partida como cantidades de reactivos a emplear.

4.4.1 *Procedimiento experimental A*

- * Activación de los reactivos de partida

Se agregaron 5 g de almidón de yuca a 40 ml de agua destilada en un beaker de 100 ml. La suspensión se colocó en agitación y se calentó entre 40 °C y 50 °C, luego se ajustó el pH a 8,5 agregándole 0,2 ml de solución de NaOH 0,2 N. Después de 10 min de calentamiento se dejó reposar hasta temperatura ambiente (Procedimiento A1)

También se llevaron a cabo reacciones en las cuales a la mezcla almidón/agua, se le agregó la cantidad de catalizador correspondiente (ver tabla 4.3) al experimento y se dejó agitar ajustando nuevamente el pH a 8,5 agregando porciones de solución de NaOH 0,2 N (en total se agregaron aproximadamente 1,3 ml). Después de 10 min se dejó reposar hasta temperatura ambiente (Procedimiento A2).

* Síntesis del aducto anhídrido-almidón

Una vez fría la mezcla, se agregó la cantidad correspondiente de OSA (tabla 4.3) y luego se procedió a introducirla en el horno microondas y a ajustar el sistema de agitación tal como se muestra en la Figura 4.3. Se realizaron tres ciclos de calentamiento de dos minutos y un ciclo de un minuto, utilizando un 30 % de potencia del horno microondas (700 W) y realizando períodos de descanso de 30 s entre ciclos con agitación constante.

* Purificación del producto

Una vez culminados los ciclos de reacción se agregó a la mezcla que adquirió una consistencia gelatinosa, 100 ml de etanol y se agitó por 30 min calentándola a 40 – 50 °C. Transcurrido el tiempo se procedió a aumentar la temperatura hasta que la solución ebullera por dos minutos. Se separó la masa de sólido compactado de la solución caliente con una espátula y se dejó secar entre 12 y 24 horas en una estufa al vacío a 40 °C. Luego de secar el producto se sometió a una molienda en un molinillo hasta obtener un polvillo. Posteriormente se procedió a suspenderlo en 100 ml de una solución 80/20 de etanol/agua, se calentó a 40 – 50 °C y se agitó por 30 min. Transcurrido el tiempo se procedió a aumentar la temperatura hasta que la solución ebullera por dos minutos. Se separó la masa de sólido compactado de la solución caliente con una espátula y se dejó secar entre 12 y 24 horas en una estufa al vacío a 40 °C para su posterior caracterización.

Tabla 4.3: Variables de estudio para el procedimiento experimental A

% p/p OSA		20		40	
Masa de almidón (g) ± 0,01		5,00		5,00	
Volumen de agua (ml) ± 1		40		40	
%p/p catalizador	Procedimiento A.1	Exp A.1.1	0	Exp A.1.2	0
	Procedimiento A.2	Exp A.2.1	2	Exp A.2.2	2
		Exp A.2.3	10	Exp A.2.4	10

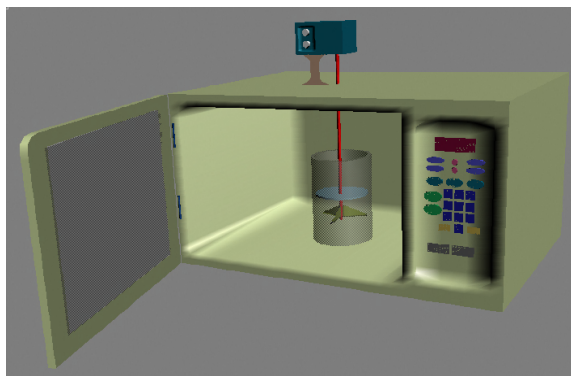


Figura 4.3: Montaje experimental para la reacción de esterificación

4.4.2 Procedimiento experimental B

a) Activación del almidón de partida

Se mezclaron 50 g de almidón de yuca en 250 ml de agua destilada en un beaker de 500 ml. Se colocó en agitación y se calentó la mezcla entre 40 °C y 50 °C. Se ajustó el pH a 8,5 agregándole 2 ml de solución de NaOH 0,2 N. Después de 10 min de calentamiento se dejó reposar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se agregó 300 ml de etanol a la mezcla y se dejó agitar por 10 minutos, para finalmente proceder a filtrar el sólido por succión y a lavarlo con pequeñas porciones de etanol.

Una vez filtrado se procedió a suspender el sólido en 200 ml de etanol y a calentarlo a 40 – 50 °C con agitación por 30 minutos. Se enfrió y se filtró por succión lavando el producto con pequeñas porciones de etanol. Posteriormente se dejó secar el producto por 24 horas en una estufa a 40 °C.

* Síntesis del aducto anhídrido-almidón

En un beaker de 100 ml se procedió a mezclar 40 ml de agua destilada, 5 g de almidón y las cantidades correspondientes de anhídrido y de catalizador (tabla 4.4), colocando dicha mezcla bajo agitación por 10 minutos para su homogenización. Luego se procedió a introducir la mezcla de reacción en el horno microondas y a

ajustar el sistema de agitación tal como se muestra en la figura 4.3. Se realizaron tres ciclos de calentamiento de dos minutos y un ciclo de un minuto, utilizando un 30% de potencia del horno microondas (700 W) y realizando periodos de descanso de 30 s entre ciclos manteniendo la agitación.

* Purificación del producto

Se utilizó el mismo descrito en el procedimiento experimental A

Tabla 4.4: Variables de estudio para el procedimiento experimental B

% p/p OSA		20	
Masa de almidón (g) ± 0,01		5,00	
Volumen de agua (ml) ± 1		40	
% p/p catalizador	Procedimiento B.1	Exp B.1.1	0
	Procedimiento B.2	Exp B.2.1	2
		Exp B.2.3	10

4.1.3 Procedimiento experimental C

* Activación del almidón y del catalizador de partida

Para la activación del almidón se mezclaron 50 g de almidón de yuca en 250 ml de agua destilada en un beaker de 500 ml. Se colocó en agitación y se calentó la mezcla entre 40 °C y 50 °C; se ajustó el pH a 8,5 agregándole 2 ml de solución de NaOH 0,2 N. Después de 10 min de calentamiento se aumentó progresivamente la temperatura hasta 70 °C por 5 minutos para completar la gelatinización del almidón activado. Posteriormente se congeló la mezcla y se introdujo en un liofilizador por 48 horas.

Una vez liofilizado el producto se suspendió en 200 ml de una solución 80/20 de etanol/agua y se calentó a 40 – 50 °C con agitación por 30 minutos para lavar cualquier residuo de hidróxido de sodio presente en el almidón activado. Se enfrió y

se filtró por succión lavando el producto con pequeñas porciones de solución 80/20 de etanol/agua. Posteriormente se dejó secar el producto por 24 horas en una estufa a 40 °C.

Para la activación del ácido esteárico se mezclaron 10 g de éste en 100 ml de agua destilada en un beaker de 250 ml, colocando la mezcla en agitación. Se ajustó el pH a 10 agregándole solución de NaOH 0,2 N, prosiguiendo con la agitación hasta observar la disolución completa del ácido esteárico. Después se congeló la mezcla y se introdujo en un liofilizador por 48 horas.

Una vez liofilizado el producto se suspendió en 100 ml de una solución 80/20 de etanol/agua y se agitó por 15 minutos para lavar cualquier residuo de hidróxido de sodio presente. Se enfrió y se filtró por succión lavando el producto con pequeñas porciones de solución 80/20 de etanol/agua. Posteriormente se dejó secar el producto por 24 horas en una estufa a 40 °C.

* Síntesis del aducto anhídrido-almidón

En un beaker de 100 ml se procedió a mezclar 40 ml de agua destilada, 5 g de almidón y las cantidades correspondientes de anhídrido y de catalizador (tabla 4.05), colocando dicha mezcla bajo agitación por 20 minutos para su homogenización. Luego se procedió a introducir la mezcla de reacción en el horno microondas y a ajustar el sistema de agitación tal como se muestra en la Figura 6. Se realizaron tres ciclos de calentamiento de dos minutos y un ciclo de un minuto, utilizando un 30 % de potencia del horno microondas y realizando períodos de descanso de 30 s entre ciclos manteniendo la agitación.

c) Purificación del producto

Se utilizó el mismo descrito en el procedimiento experimental A

Tabla 4.5: Variables de estudio para el procedimiento experimental C

% p/p OSA		20	
Masa de almidón (g) ± 0,01		5,00	
Volumen de agua (ml) ± 1		40	
% p/p catalizador	Procedimiento C.1	Exp C.1.1	0
	Procedimiento C.2	Exp C.2.1	2
		Exp C.2.3	10

4.5 Caracterización de los derivados alquilsuccínicos de almidón

4.5.1 Espectroscopía de absorción infrarroja FTIR

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.^[38]

Para el análisis se prepararon pastillas de aproximadamente 0,6 cm de diámetro mezclando de forma homogénea en un mortero de ágata 0,150 g de bromuro de potasio (KBr) seco con 0,003 g del producto a analizar, moldeando posteriormente la mezcla en una prensa manual. Se realizó el barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹. La normalización de los espectros se realizó con respecto a la señal 1156 cm⁻¹, correspondiente a la zona identificación característica del almidón nativo.

4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) está basada en la medición de absorción de radiación de radiofrecuencia por un núcleo en un campo magnético fuerte. La absorción de la radiación hace que el spin nuclear se alinee o gire en dirección de mayor energía. Luego de absorber energía los núcleos reemitirán radiación RF y volverán al estado de energía más bajo. Por medio de esta técnica se elucidaron las estructuras de los derivados alquilsuccínicos de almidón con mejor el mejor grado de sustitución ^[38].

Para caracterizar los derivados de almidón se utilizaron las técnicas de ¹³C-RMN y ¹H-RMN. Los espectros se tomaron disolviendo 20 mg de la muestra en 0,7 ml DMSO deuterado a 40 °C y luego se procedió a su análisis. La temperatura durante el análisis varió dependiendo la solubilidad del producto en el solvente y se emplearon temperaturas desde 40 °C hasta 70°C. Como referencia se empleo el trimetilsilosano y los tiempos de análisis fueron de 30 minutos a una hora .

4.5.3 Determinación del grado de sustitución (DS)

a) Titulación ácido-base

En esta técnica se realizó una titulación ácido-base en donde fueron expuestos los grupos carboxílicos presentes en el almidón modificado a una reacción con NaOH con el objeto de convertirlos en sal. Una vez transcurrida la reacción se tituló el hidróxido de sodio excedente y de esta manera se calculó la cantidad de grupos carboxílicos dentro de la estructura^[6].

Se pesó 1 g de la muestra a analizar y se dispersó en 5 ml de etanol y se coloca bajo agitación por 30 minutos. Luego se agregó 5 ml de una solución de ácido clorhídrico en etanol 0,1 N y se deja agitar por 30 minutos más. Se filtró el producto por succión y se lavó con pequeñas porciones de una solución 90/10 de etanol/agua hasta que la prueba de cloruros, en la cual una gota de muestra del solvente es sometida a reacción con unas gotas de nitrato de plata, diera negativo.

Se redispersó el producto en 50 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) y se calentó por 10 minutos a 70 °C con agitación constante. Luego se agregó 10 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N, agitando constantemente hasta la homogenización de la mezcla. Posteriormente se agregaron dos gotas de fenolftaleína al 1% y se procedió a titular con una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N. De igual manera, se realizó un blanco con almidón no modificado. Cada titulación fue realizada por duplicado

Para el cálculo del grado de sustitución se utiliza la siguiente formula:

$$DS = \frac{162x(Vb - Vm)x0.1xMx\frac{100}{W}}{21000 - [209x(Vb - Vm)x0.1xMx\frac{100}{W}]} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde 162 es el peso de la unidad de glucosa del almidón (g/mol), 209 el peso molecular (g/mol) del grupo octenil succinato y 21000 es 100 x peso molecular del grupo octenil succinato. W es el peso de la muestra seca, V_b es el volumen de titulante del blanco, V_m es el volumen de titulante de la muestra y M es la concentración molar de la solución titulante. En base a esta fórmula, el grado de sustitución (DS) se define como la cantidad de éster en moles por mol de unidades de glucosa.

b) Cuantificación por RMN-¹H

El procedimiento de trabajo consistió en la identificación de ciertas señales características del almidón puro y de la sustitución éster en los espectros de RMN y FT-IR de cinco de los productos obtenidos en la investigación. La cuantificación por RMN-¹H consistió en la identificación de las integrales de dos señales características del producto. La primera es propia de la estructura natural del almidón y corresponde a la señal de los protones H₁ ubicados en los enlaces (1, 4) y (1,6) (ver figuras 2.1 y 2.2) de la unidad de anhidro glucosa y que se ubica en la zona entre 4,9 y 5,2 ppm. La segunda señal corresponde a un triplete propio del grupo metilo de la cadena

carbonada del grupo sustituyente en el almidón y que se encuentra ubicada en la zona entre 0,8 y 0,9 ppm. Una vez identificada cada una de estas integrales se procedió a aplicar la siguiente relación para obtener el grado de sustitución:

$$DS = \left(\frac{I_{Metilo}}{3 \times I_{Referencia}} \right) \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde I_{metilo} e $I_{referencia}$ corresponden a las integrales de la señal del metilo y los protones (1,4) - (1,6) respectivamente y el término 3 se asigna para que las relaciones sean de protón a protón en vista de que la señal del metilo corresponde a tres protones.

c) Construcción de la curva de calibración RMN-FTIR

La curva de calibración se construyó partiendo de dos términos; el primero corresponde a los DS obtenidos por la técnica de RMN-¹H. El segundo se obtuvo a partir de los espectros IR de los productos analizados por RMN. Este último término se obtuvo a partir de los porcentajes de transmitancia de dos señales características del producto en los espectros FT-IR. La primera señal de referencia corresponde al esqueleto del almidón y no sufre variación después del tratamiento químico; dicha zona va desde 900 cm⁻¹ hasta 1500 cm⁻¹ y en el caso del presente trabajo se usó la banda ubicada a 930 cm⁻¹ correspondiente a la zona de identificación característica del almidón nativo la cual no varía con la modificación. La otra señal característica empleada corresponde a la del grupo éster y se encuentra aproximadamente entre 1715-1730 cm⁻¹[6].

Una vez determinados los porcentajes de transmitancia se procedió a calcular la relación $A_{ester} / A_{referencia}$. Dicha relación conlleva a un número adimensional y la misma se graficó en función del DS del producto obtenido por RMN-¹H para posteriormente obtener la ecuación de la recta correspondiente.

4.5.4 Adsorción de humedad.

Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad de humedad que puede adsorber una muestra de un peso determinado del almidón modificado. El procedimiento se basó en la determinación del peso de la muestra dentro de un programa de calentamiento específico.

Las muestras a analizar fueron sometidas a un ambiente de aproximadamente 84 % de humedad empleando una solución sobresaturada de cloruro de sodio, por 12 días dentro de un recipiente cerrado. El análisis se realizó empleando una termobalanza. La cantidad de producto analizado fue de aproximadamente 1 g. Se evaluó el peso de la muestra durante un tiempo de 7 min, en donde se midió la pérdida de peso por unidad de tiempo a una temperatura fija de 120 °C. Los resultados se expresaron en una gráfica de %humedad vs tiempo de análisis.

4.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. La interacción de los electrones del haz (primarios) con la muestra origina la generación de muchas señales que pueden ser usadas para modular la intensidad y producir una imagen. De todas las señales generadas, la utilizada en la técnica de barrido es la de los electrones secundarios. Dichos electrones son recogidos por un detector Everhart-Thornley el cual consta de un centellador, formado generalmente por un cristal de fluoruro de calcio, que recibe dichos electrones produciendo en el mismo una emisión de fotones la cual es conducida hacia un fotomultiplicador donde la señal es amplificada, convertida en electrones y conducida al sistema de visualización. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los tres

parámetros más importantes y que definen una buena imagen son: el diámetro del haz de electrones, el ángulo de incidencia y la corriente del haz. ^[39]

Por medio de esta técnica se estudió la superficie de los productos obtenidos con el mejor grado de sustitución con el objeto de observar si existe alguna diferencia física en la morfología de dichos derivados con respecto al almidón puro.

Para la observación mediante MEB, la muestra se colocó sobre la superficie de un teipe doble cara montado sobre un cilindro de aluminio. Posteriormente la muestra se recubrió con una fina película de platino-paladio, para aumentar su conductividad eléctrica y luego se procedió al análisis en el microscopio.

4.5.6 Solubilidad

Se pesaron 100 mg del producto a evaluar y se mezclaron con 5 ml del solvente. Se evaluó la solubilidad a temperatura ambiente con agitación por 10 minutos. En caso de una solubilidad parcial o de no observarse ninguna solubilidad se procedió a evaluar la misma a una temperatura superior dependiendo del solvente de trabajo. Esto se llevó a cabo en los siguientes solventes: agua destilada, dimetilsulfóxido (DMSO) 99,9%, etanol 98% y cloroformo.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, los almidones por sus propiedades físicas y químicas, encuentran uso en muchos campos. Uno de los campos de empleo de estos materiales, explorado en la presente investigación es el de los plásticos biodegradables, en el cual los almidones han empezado a jugar un papel más protagónico en el aumento de materiales plásticos biodegradables. A pesar de las diversas propiedades que poseen los almidones, se hace necesaria su modificación química con el objeto de conferirles propiedades hidrofóbicas para facilitar su uso dentro del área antes mencionada. Es por esto que el objeto fundamental de la presente investigación se centra en la optimización de condiciones experimentales para la obtención de un almidón hidrofóbico, empleando para ello una reacción de esterificación, siendo el reactivo esterificante el anhídrido 2-octenil-1-succínico (OSA). La reacción, así como la vía por la cual opera, se describe a continuación en la figura 5.1.

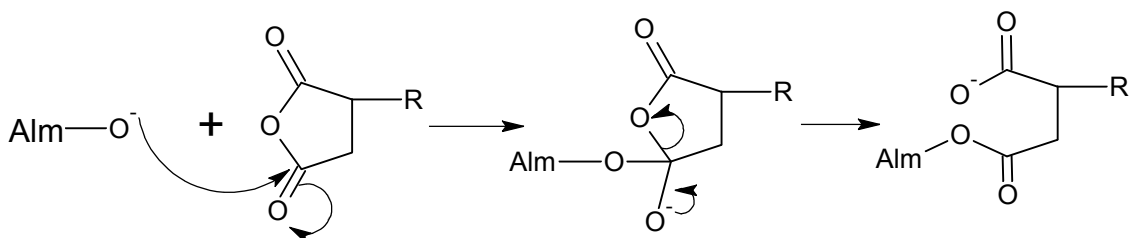


Figura 5.1: Mecanismo nucleofílico de adición para la esterificación de derivados de ácido carboxílico.

La reacción opera por el mecanismo de adición nucleofílica en el cual el nucleófilo atacante es el almidón activado. En este caso se utiliza el anhídrido OSA en vista de la larga cadena de carbonos que posee con lo cual se busca conferir un carácter hidrofóbico al producto final. Además de esta reacción, debido a la variación en las condiciones de trabajo pueden tener lugar dos reacciones colaterales. La primera implica la hidrólisis del OSA produciendo el ácido 2-octenil-1-succínico; esta reacción tiende a producirse cuando en el medio acuoso se tiene un grado alcalino o ácido considerable y, en vista de que el reactivo OSA es muy grande, tiende por

efecto estérico a reaccionar lentamente con el almidón con respecto a la hidrólisis. Una segunda reacción colateral implica la esterificación del OSA por otro reactivo; en el caso de los experimentos realizados, el medio de purificación era etanol, el cual en presencia de un medio ácido o alcalino apreciable, puede convertirse en un buen agente esterificante y reaccionar con el OSA que pueda quedar remanente de la reacción principal. No obstante, esta segunda sería una post-reacción que no debería afectar al producto inicial deseado, sino que generaría una impureza cuya facilidad de extracción depende la solubilidad. Las reacciones previamente mencionadas se muestran a continuación en la figura 5.2, las cuales se considerarán nuevamente en el análisis de las reacciones llevadas a cabo.

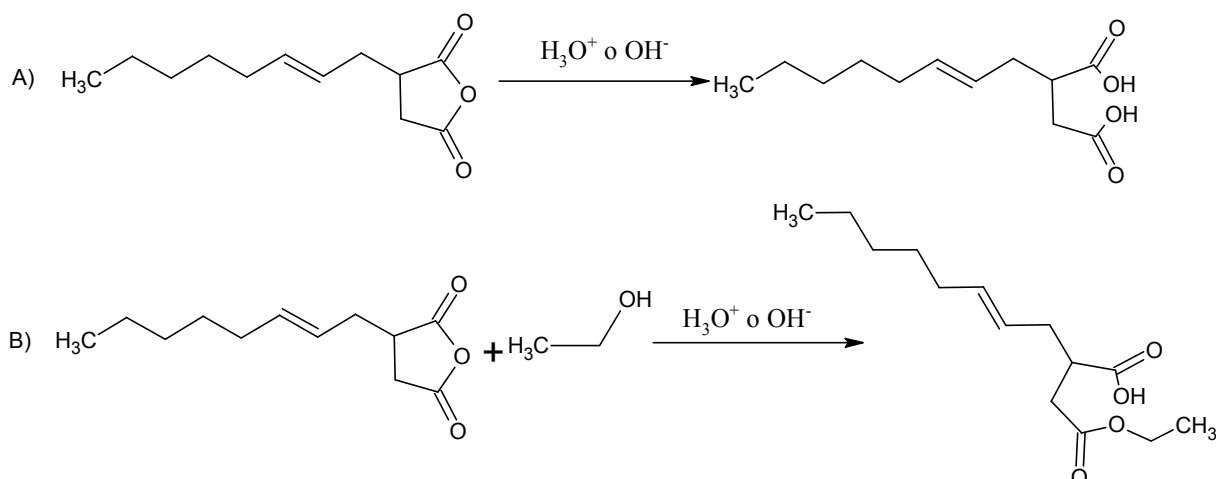


Figura 5.2: Reacciones colaterales. A) Hidrólisis del OSA, B) Esterificación del OSA con etanol

La investigación partió de dos grandes grupos; el primero consistió en la evaluación del efecto que produce sobre el grado de sustitución (DS) la variación de la concentración de los reactantes al inicio del proceso, mientras que el segundo consistió en la evaluación del efecto que produce sobre el grado de sustitución (DS) la condición fisicoquímica de los reactivos de partida. Ambos planteamientos se tomaron en cuenta en cada uno de los experimentos realizados. Para evaluar ambos grupos se realizaron tres procedimientos de trabajo. Los procedimientos B y C

partieron del conocimiento adquirido en el A tras la caracterización de los productos obtenidos.

Algunas de las condiciones experimentales empleadas se tomaron de diversos trabajos de investigación realizados previamente sobre este tema. El empleo del ácido esteárico como catalizador de transferencia de fase (surfactante) se toma a partir de lo descrito por Kesselmans (2000)^[37], ya que el mismo posee características que lo favorecen para este uso como por ejemplo su baja toxicidad y la facilidad para poder extraerlo del producto una vez terminada la síntesis; la estructura de éste ácido le permite acoplarse por interacciones de Van der Waals a la molécula de OSA y facilitar su interacción con el almidón activado. El pH de reacción de 8,5-9,0 empleado en la investigación se tomó de investigaciones previas^[6,8,7,29,30,34,35] en las que se ha establecido como condición ideal para este tipo de reacción a fin de evitar la hidrólisis del OSA; en cuanto a los ciclos de tiempo de calentamiento empleados se tomaron de lo descrito por Rivero (2009)^[6], el cual estableció este tiempo para condiciones de calentamiento en microondas casero ya que se observó que el almidón tiende a degradarse a tiempos mayores de calentamiento que los establecidos en los ciclos de este estudio.

En cuanto al medio de reacción, las investigaciones previas empleaban en su mayoría un medio acuoso a temperatura ambiente para realizar la reacción^[8,29,31,32,33,37] bajo calentamiento convencional; también se ha reportado la reacción tanto en sólido para calentamiento con microondas según lo descrito por Rivero (2007)^[6] como en medio acuoso con dicho sistema de calentamiento^[7,29,30,35]. En el caso de la presente investigación se eligió un medio acuoso con el objeto de observar la influencia de la gelatinización sobre el grado de sustitución de los productos obtenidos ya que durante este proceso el grano de almidón pierde su estructura ordenada y las diversas cadenas de amilosa y amilopectina^[10] que lo conforman se disocian lo cual favorecería más el contacto del OSA con los grupos hidroxílicos, sin embargo, una desventaja de esta vía es el aumento importante de la viscosidad del medio de la reacción que trae como consecuencia mayor dificultad al momento de la agitación del medio de reacción.

5.1 Caracterización estructural cualitativa por espectroscopia infrarroja (FTIR)

El objeto fundamental de la reacción química empleada en esta investigación es enlazar químicamente la molécula de OSA a las unidades de anhidro glucosa del almidón de yuca. En vista de esto, para la elucidación de la estructura del producto final se deben considerar las señales características del almidón nativo, así como también identificar aquellas señales que sean atribuibles al éster formado y a los otros enlaces de la molécula del éster. Es por ello que en primer lugar se identificó las señales características del almidón de yuca nativo en el espectro que se muestra en la figura 5.3. Dichas señales se describen a continuación en la tabla 5.1.

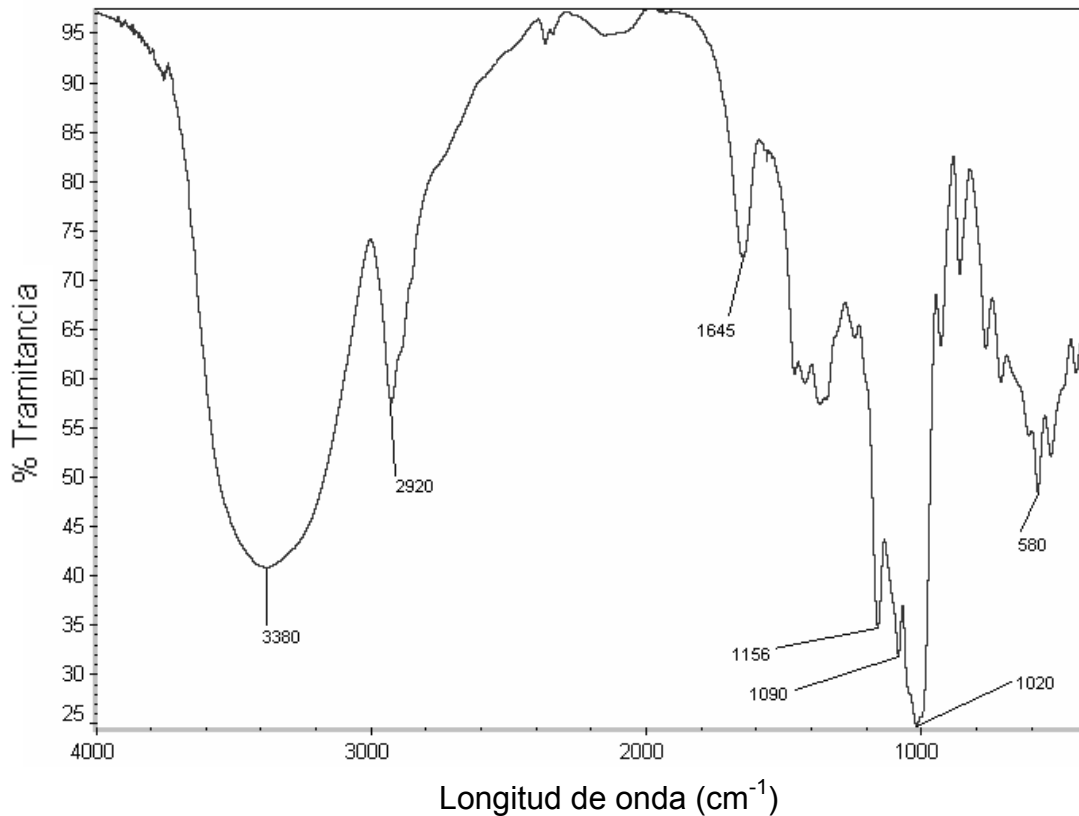
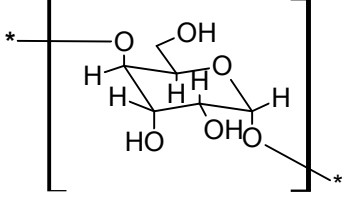


Figura 5.3: Espectro infrarrojo del almidón de yuca nativo

Tabla 5.1: Elucidación estructural del almidón de yuca nativo

Estructura de la unidad de anhidro glucosa				
Nº	Grupo	$\lambda_{\text{teo}} (\text{cm}^{-1})^{[20]}$	$\lambda_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	Descripción
1	-O – H	3100-3500	3380	Vibración de tensión fuerte de los enlaces O-H
2	C – H	2800-3000	2920	Vibración de tensión fuerte correspondiente a los enlaces C-H
3	O – H	1000-1100	1090	Banda fuerte correspondiente a la vibración de flexión del enlace O-H
4	C-O	1100-1200	1156	Banda fuerte correspondiente a la flexión de los enlaces C-O de los grupos hidroxilo
5	Agua	-----	1645	Banda atribuida a moléculas de agua enlazadas a la estructura del almidón ^[6]
6	C-O-C	1000-1050	1020	Vibración de tensión fuerte correspondiente a los tres enlaces –C-O-C- presentes en la molécula de anhidro glucosa
7	C-O-C	500-650	580	Vibración de flexión fuerte correspondiente a los tres enlaces –C-O-C- presentes en la molécula de anhidro glucosa

Algunas de las bandas mencionadas anteriormente sufren modificación debido a la introducción de OSA en la estructura; sin embargo, existe una zona del espectro en la cual el almidón no se ve afectado por la reacción de esterificación y

es la comprendida entre 900 y 1100 cm^{-1} , según lo descrito por Rivero (2009)^[6], ya que la estructura introducida no posee ninguna señal en la zona en esta zona.

En otro orden de ideas, el producto de la esterificación (Alm_{OSA}) cuyo espectro FTIR se presenta en la figura 5.4, posee un total de cinco señales adicionales que engloban su elucidación o en su defecto la identificación de alguno de los productos colaterales comentados anteriormente si se observa alguna variación en la posición de estas señales. En el caso del área referente a la tensión del enlace del carbonilo libre dentro del producto se tienen dos señales adicionales en vista de que el mismo puede presentarse bajo dos formas: anión carboxilato o ácido carboxílico, dependiendo del pH del medio de reacción o de purificación. El producto en estado de anión carboxilato fue obtenido por Rivero (2009)^[6] en su investigación, en vista de que el medio de reacción utilizado por éste fue sólido. En el caso de estudio se posee un medio de reacción acuoso en el cual se pueden dar variaciones de pH fácilmente, por lo que se pueden presentar cualquiera de éstos estados o una combinación de los mismos dentro del producto.

Cabe destacar que a diferencia de un compuesto puro en el que la intensidad de la señal depende directamente de la vibración del enlace, en el caso de los productos Alm_{OSA} se consideró también la influencia del grado de sustitución que posee el producto. A continuación se presenta el análisis del producto Alm_{OSA} C.1.1, cuyo espectro infrarrojo se puede observar en la figura 5.4 en el cual se identificaron las principales señales características descritas en la tabla 5.2. Más adelante se analizarán los productos modificados en función de las variables estudiadas.

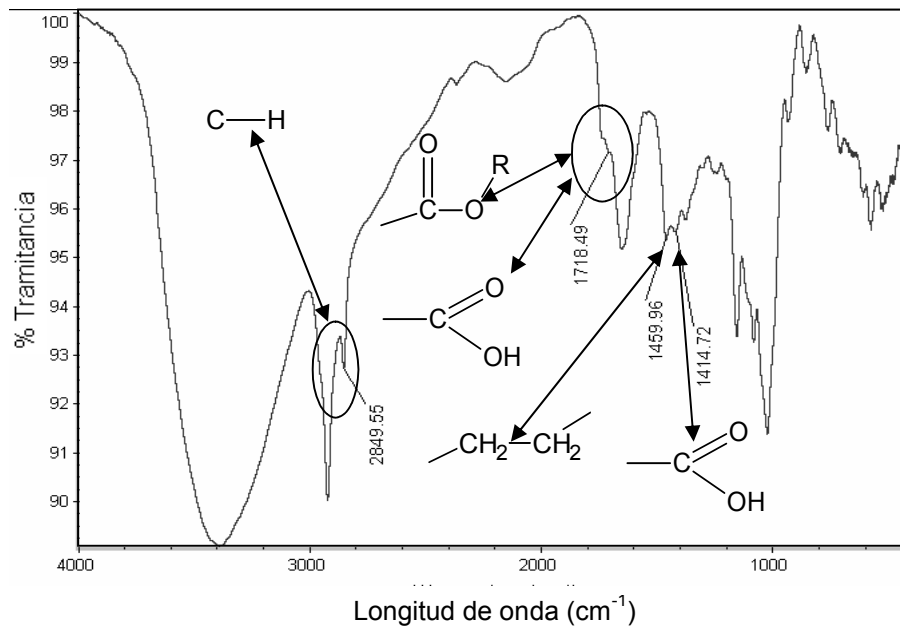


Figura 5.4: Espectro infrarrojo del producto Alm_{OSA} C.1.1

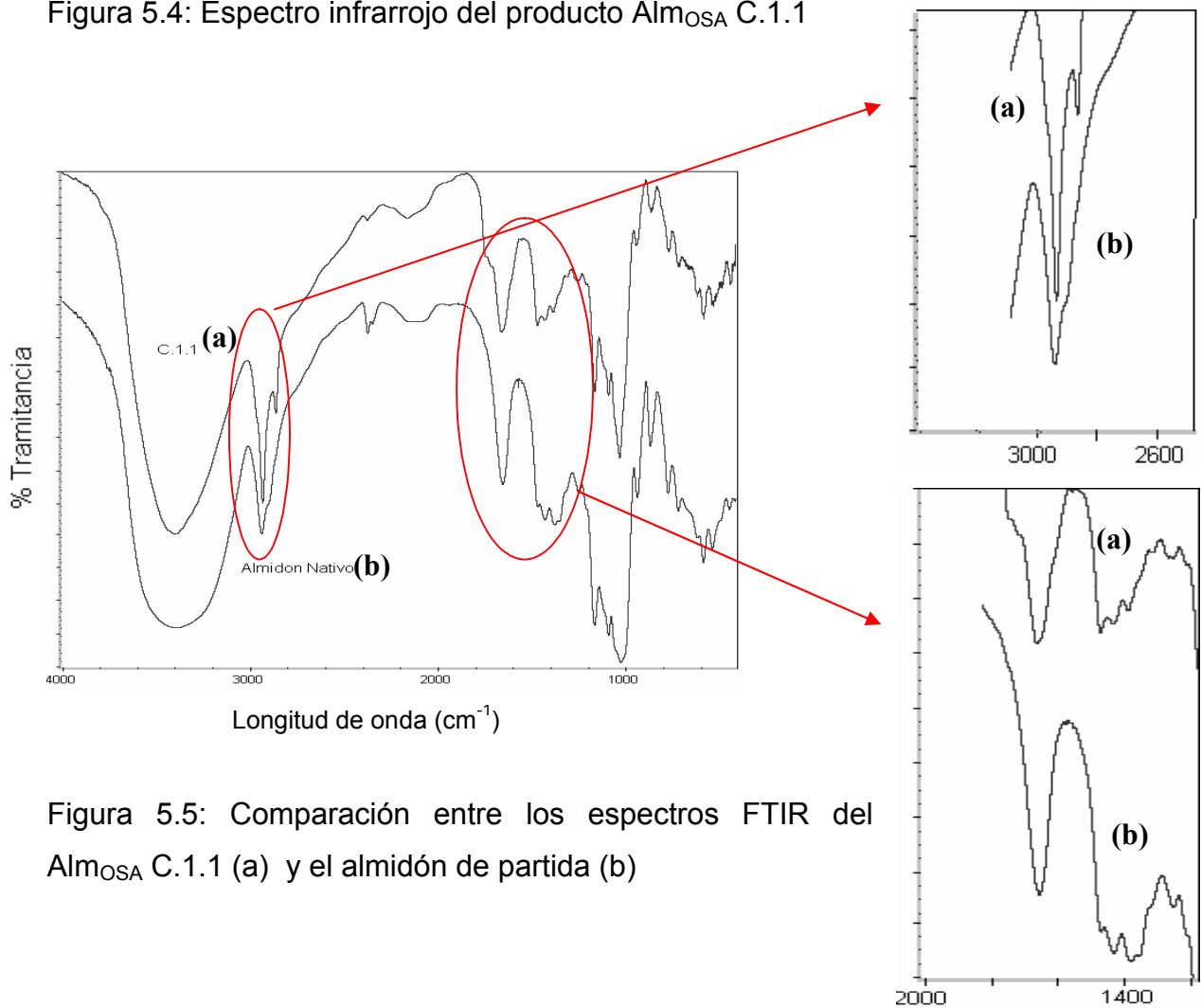
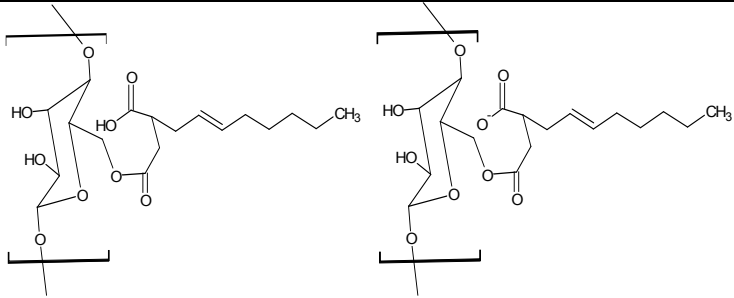
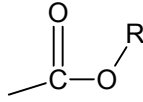
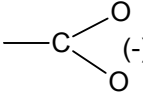
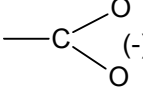
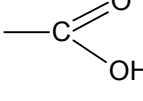
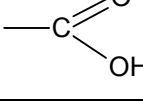
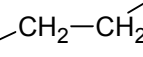


Figura 5.5: Comparación entre los espectros FTIR del Alm_{OSA} C.1.1 (a) y el almidón de partida (b)

Como se puede observar en la figura 5.4, efectivamente aparecen las bandas características de la sustitución, las cuales se han resaltado en la figura 5.5. En las zonas comprendidas entre $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ y $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran las señales características de la sustitución estudiada las cuales son descritas en la tabla 5.2. En este caso, la muestra que se está analizando se encuentra en su forma ácida por lo cual la banda del éster y una de las bandas características del ácido carboxílico se solapan y no es posible distinguirlas claramente.

Tabla 5.2: Elucidación estructural del Alm_{OSA}

Estructura de la unidad de anhidro glucosa sustituida				
Nº	Grupo	$\lambda_{\text{teo}} (\text{cm}^{-1})^{[20]}$	$\lambda_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Descripción
1	C - H	2800-3000	2840-2850	Vibración de tensión correspondiente a los enlaces C-H de la cadena alquílica
2		1710-1750	1716-1722	Vibración de tensión fuerte correspondiente a los ésteres.
3		1550-1650	1565-1575	Vibración de tensión fuerte del carbonilo ionizado
4		1400-1500	1437-1446	Vibración de tensión fuerte del carbonilo ionizado
5		1650-1750	1710-1715	Vibración de tensión fuerte del carbonilo en el grupo ácido carboxílico
6		1350-1450	1421	Vibración de tensión media del carbonilo en el grupo ácido carboxílico
7		1425-1480	1453	Vibración de flexión de los enlaces C-H de la cadena alquílica

Al analizar cada uno de los espectros IR de los productos obtenidos se identificaron las bandas antes mencionadas las cuales presentaban una intensidad que dependía fundamentalmente del grado de sustitución. El primer grupo proviene del Procedimiento A y del cual se obtuvieron seis productos. Cabe destacar que en el mismo se evaluaron las diferencias con respecto a la variación de las cantidades de surfactante así como la variación en las cantidades de OSA, sin tomar en cuenta el estado fisicoquímico inicial de los reactivos; es decir, partiendo de los compuestos originales sin tomar en cuenta algún tratamiento previo para alguno. La figura 5.6 agrupa los espectros IR de estos seis productos. En la misma se puede observar la presencia del grupo éster en la unidad de anhidro glucosa del almidón al notar el ensanchamiento en la zona de $1710-1725\text{ cm}^{-1}$. En ninguno de los productos se observa la banda correspondiente al anión carboxilato lo cual indica que a partir de este procedimiento los productos obtenidos se encuentran en su forma ácida.

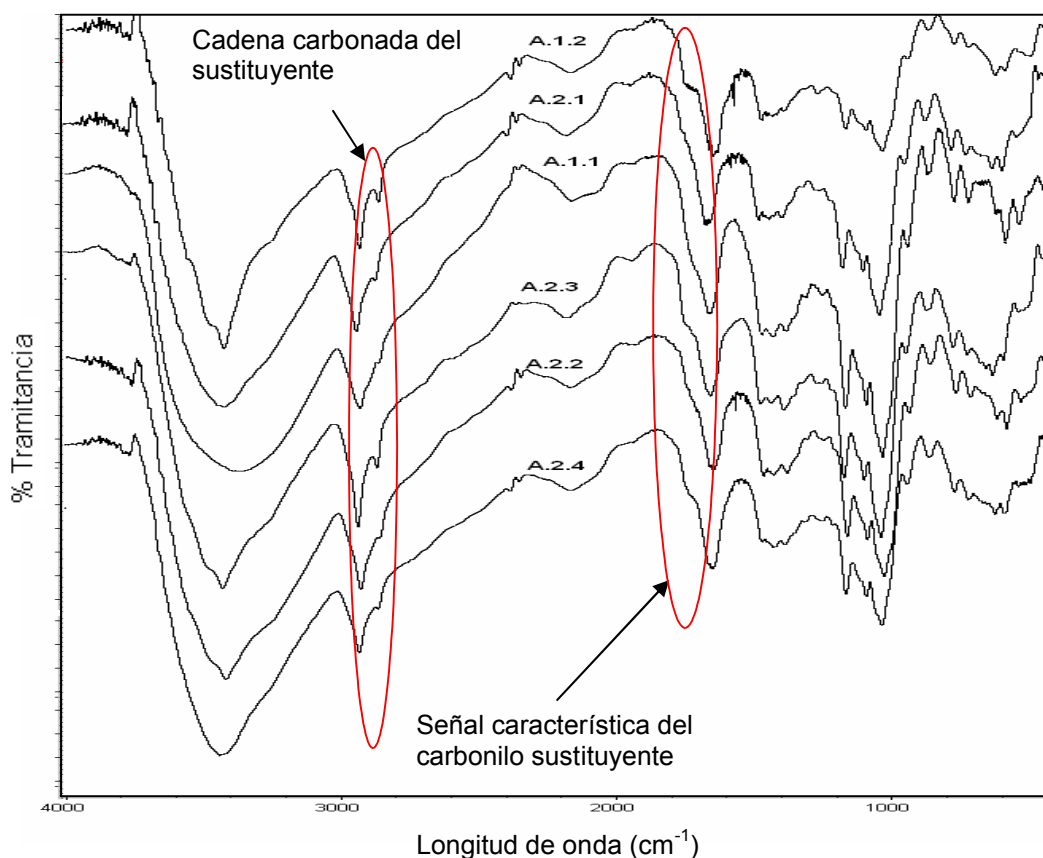


Figura 5.6: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir del procedimiento A

En la ejecución del procedimiento A y caracterización de los productos obtenidos se pudo constatar la presencia de un producto colateral correspondiente a la hidrólisis del OSA descrita anteriormente. Así, en la figura 5.7 se puede observar en el espectro del primer lavado para el producto A.2.3 una banda definida en 1705 cm^{-1} aproximadamente. Dicha banda corresponde a la vibración de tensión de los dos grupos de ácido carboxílico que constituyen el producto de la hidrólisis del OSA, el ácido 2-octenil-1-succínico. Esto fue posible notarlo, ya que al realizar un segundo lavado con etanol, dicha banda se redujo tal como se nota en el espectro del mismo producto. Hay que destacar que lavados sucesivos no generaron variaciones adicionales.

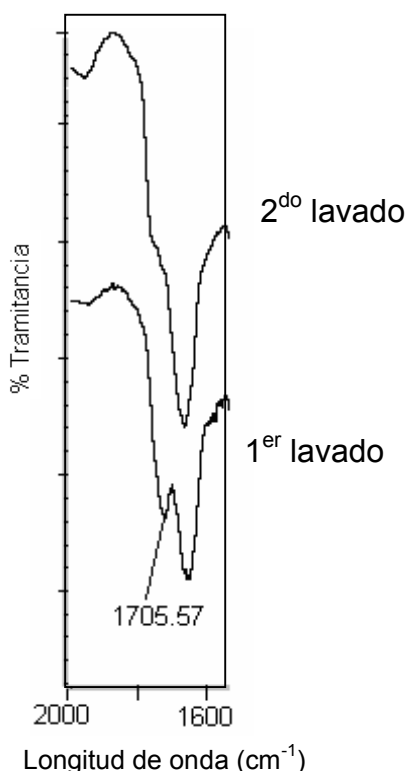


Figura 5.7: Ampliación de los espectros del producto A.2.3 antes y después de la purificación con etanol

La razón por la cual ocurrió esta reacción colateral se debe a que el medio de reacción posee un pH alcalino, el cual en este caso es necesario para la realización de la reacción ya que se requiere que el almidón esté activado, sin embargo, la cantidad de hidróxido de sodio presente en el medio compite con el almidón por la

reacción con el OSA. En vista de que el OSA es un compuesto voluminoso se dificulta su reacción con el almidón mientras que el oxidrilo es más pequeño y puede llegar con más facilidad e hidrolizar al OSA. Debido a esta observación, se planteó entonces la necesidad de un control más específico del estado fisicoquímico del almidón y del surfactante para poder minimizar o evitar la hidrólisis del OSA, que fue lo que se llevó a cabo en las reacciones de los procedimientos B y C mediante el control del estado fisicoquímico del almidón de partida y del surfactante.

Con respecto a los productos del procedimiento A se realizó una prueba para verificar que realmente el producto obtenido se encuentra en su forma ácida y no en su forma de sal del producto Alm_{OSA} y que las señales no se distinguen claramente por encontrarse solapadas. Para ello se tomaron unos miligramos de producto A.2.3 y se suspendieron en una pequeña cantidad de etanol el cual contenía unas gotas de hidróxido de sodio 0.2M, con lo cual se tenía un medio alcalino. Se mantuvo bajo agitación por algunos minutos y posteriormente se filtró, lavó y secó en estufa para posteriormente someterlo a un análisis infrarrojo y realizar la verificación. La figura 5.8 (a) muestra el espectro de esta prueba, en el cual se puede distinguir sin duda las bandas del anión carboxilato a 1568 y en menor grado la de 1440 cm^{-1} .

En la figura 5.8 (b) representa una magnificación de esta zona del espectro en donde se puede observar la diferencia en el compuesto una vez que es sometido a un tratamiento alcalino con respecto al producto original. Cabe acotar que en un tiempo más prolongado y con un pH más alto podría ocurrir también la conversión del éster a la sal ácido dicarboxílico con lo cual el almidón volvería a su estado inicial. Esta reacción colateral podría ser utilizada también como un procedimiento de evaluación del grado de sustitución al intentar medir cuantitativamente por alguna vía los productos de dicha conversión. Finalmente, hay que mencionar que las diferencias existentes entre los productos obtenidos a partir de este procedimiento se discutirán de manera cuantitativa más adelante.

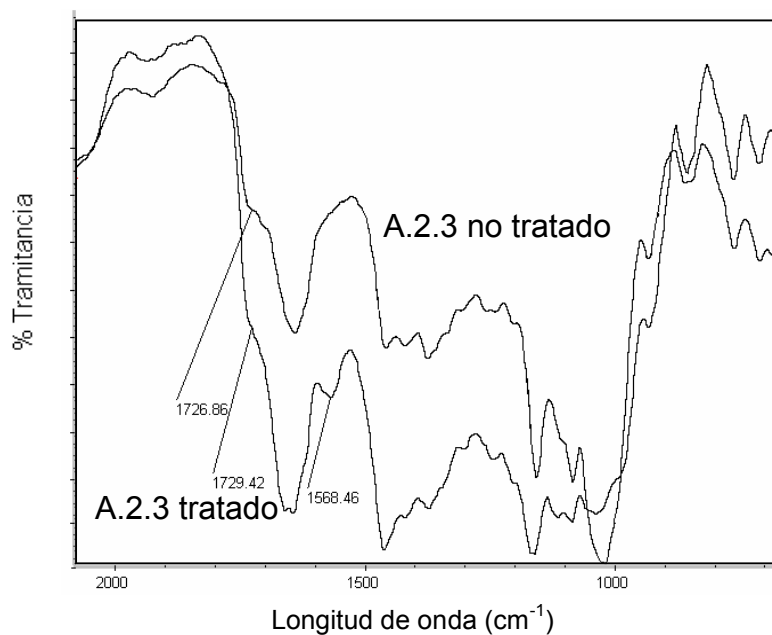


Figura 5.8 Ampliación de la zona de comparación del producto A.2.3 antes y después de ser sometido a un tratamiento alcalino

Para el caso del Procedimiento B se obtuvieron 3 productos en los cuales se evaluó la condición fisicoquímica del almidón de partida. Como el hidróxido de sodio afectaba la reacción ya que competía con el almidón por la reacción con OSA, en este caso se realizó la activación del almidón y su purificación previamente a la síntesis, de esta manera se garantizaba que la hidrólisis del OSA vía oxidrilo no ocurriera durante la síntesis del derivado Alm_{OSA}. El otro aspecto a evaluar en este procedimiento fue la variación de la cantidad de surfactante en el medio de reacción.

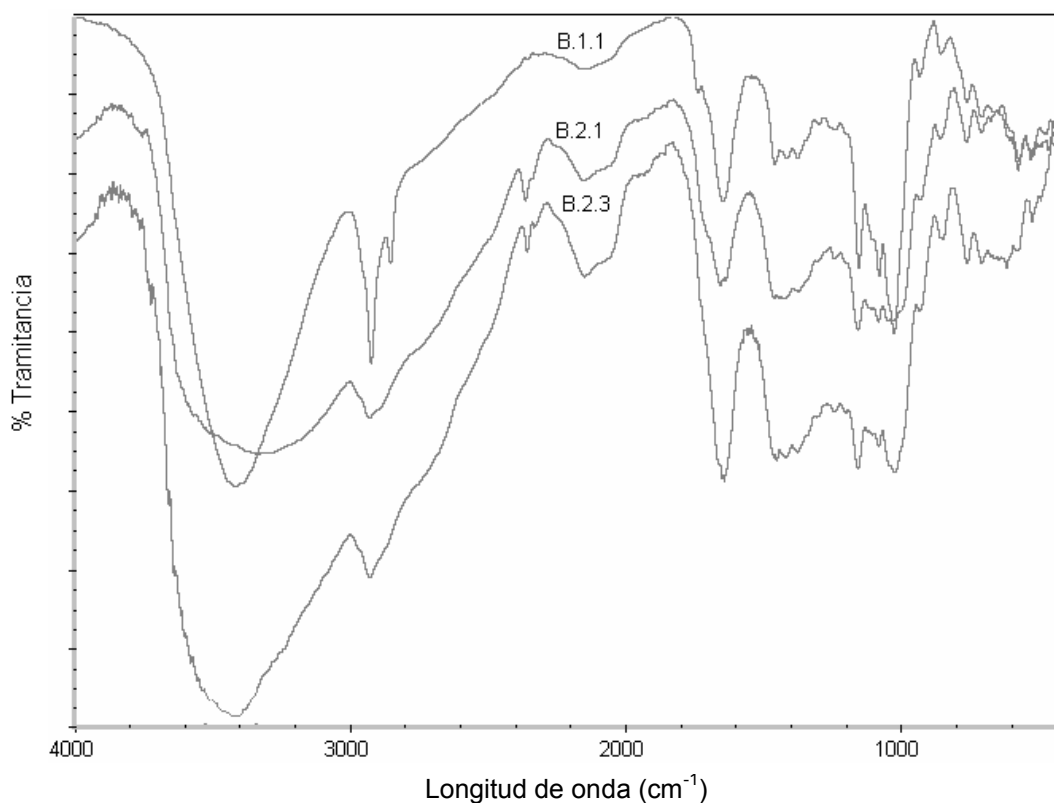


Figura 5.9: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos a partir del procedimiento B

En la figura 5.9 se puede observar la comparación de los espectros de FTIR para estos tres productos. De los tres procedimientos de trabajo, el Procedimiento B fue el que arrojó los productos con el menor grado de sustitución tal como se puede observar de manera cualitativa en la intensidad de las bandas éster en cada espectro, siendo de menor intensidad la del producto B.2.3, lo cual en este caso indica que un aumento en la cantidad de surfactante desfavorece la reacción para estas condiciones de trabajo. La razón de esto puede ser que el ácido esteárico, al encontrarse en su forma ácida, no actúa como surfactante por su baja solubilidad en el medio de reacción tendiendo el mismo a apantallar al OSA cuando el almidón se aproxima para la reacción. Esto se observa al analizar los espectros de los productos B.2.1 y B.2.3 que corresponden a productos tratados con surfactante; a medida que aumenta la cantidad de ácido esteárico en el medio disminuye la intensidad de las bandas atribuidas a la sustitución del grupo éster, mientras que el producto B.1.1, en el cual no se utilizó surfactante para su síntesis, presenta

claramente la modificación química. Por lo anterior, se realizaron modificaciones a este procedimiento, las cuales se discutirán más adelante para el procedimiento C.

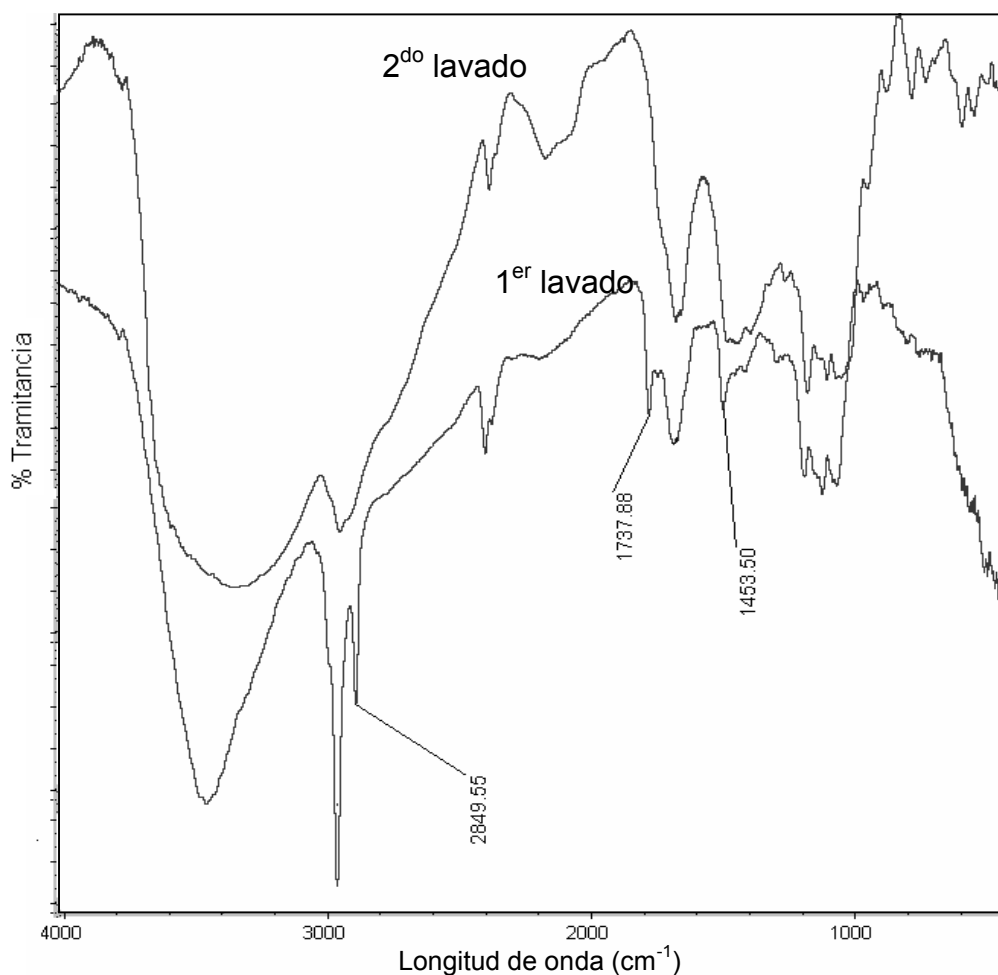


Figura 5.10: Comparación entre los espectros FTIR del producto B.2.1 antes y después de la segunda purificación con etanol

En el análisis de los productos obtenidos a partir del procedimiento B, antes del segundo lavado con etanol, también se observó la presencia de un producto colateral atribuido a la reacción entre el etanol usado para el primer lavado y el OSA remanente de la síntesis. En este caso, el etanol reaccionó fácilmente debido a la presencia del ácido esteárico el cual por ser soluble en etanol aportó los protones necesarios para activarlo. En la figura 5.10 se puede observar el espectro FTIR de la muestra B.2.1 después del primer lavado con etanol, en el cual se observa claramente el producto esterificado del etanol con OSA por la señal definida a

1737 cm^{-1} así como la de 2849 cm^{-1} característica de la cadena carbonada del OSA y la de 1453 cm^{-1} característica del grupo ácido carboxílico, a diferencia del espectro del segundo lavado en el cual dichas señales desaparecieron.

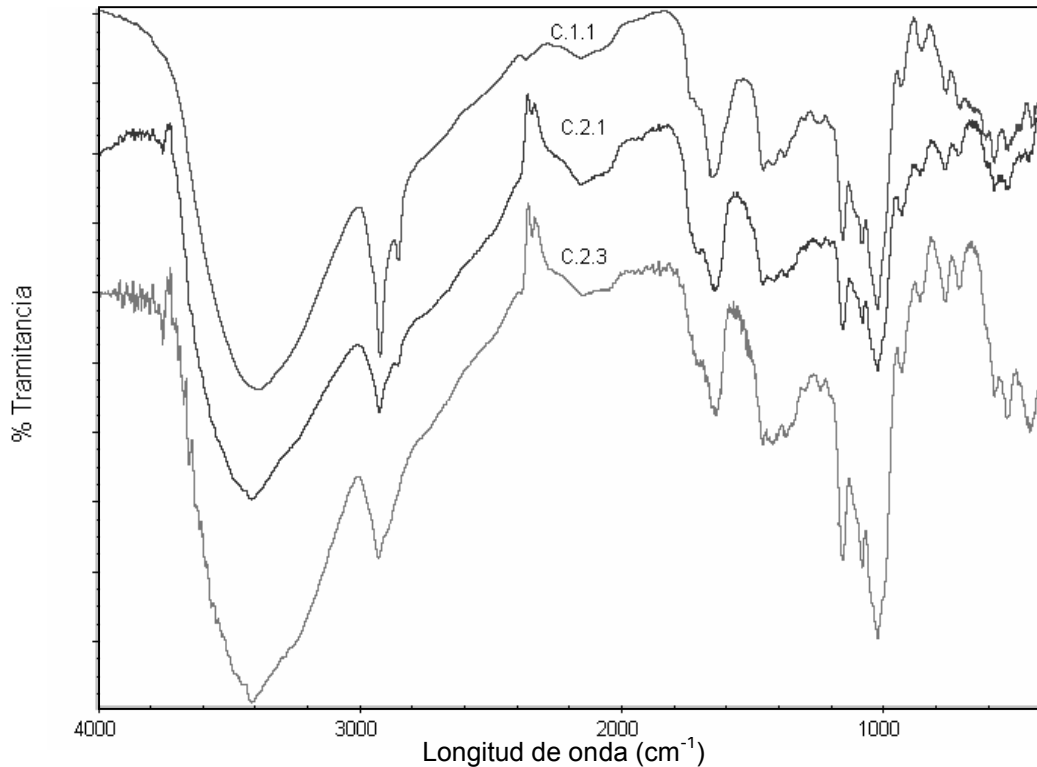


Figura 5.11: Comparación entre los espectros FTIR de los productos obtenidos en el procedimiento C

En el caso del Procedimiento C también se llevaron a cabo tres experimentos en los cuales se buscó evaluar tanto la condición fisicoquímica del almidón como la del surfactante empleado además de las variaciones de éste en el medio de reacción. En este caso, tanto el almidón como el ácido esteárico fueron activados con hidróxido de sodio y purificados para luego ser liofilizados y garantizar un mayor grado de pureza de estos reactivos.

En la figura 5.11 se observa una comparación entre los espectros FTIR de los tres experimentos realizados. En este ciclo de trabajo se obtuvieron los productos con los mayores grados de sustitución, como se verá más adelante

cuantitativamente, lo cual se puede apreciar en las bandas características del grupo éster así como en las de tensión C-H de la cadena carbonada entre otros. Para este caso se observó una mejora en la homogenización de la mezcla de reacción en vista de que la sal del ácido esteárico favoreció en gran medida esta condición.

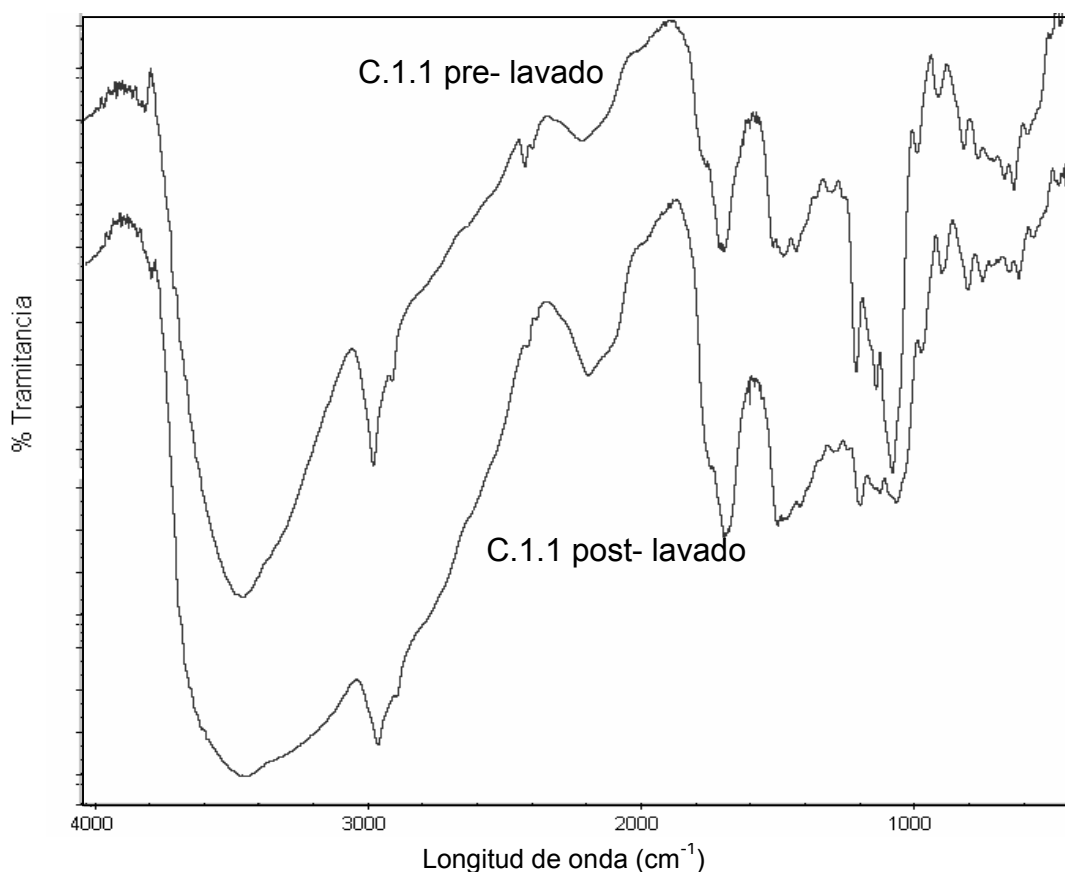


Figura 5.12: Comparación de los espectros IR del producto C.1.1 antes y después del lavado con cloroformo

En este ciclo de trabajo se escogió el producto del experimento C.1.1 con el fin de realizar una prueba especial en la cual se buscaba confirmar si posterior al proceso de purificación del producto quedaba algún rastro de algún producto colateral, de OSA o del surfactante que pudiera producir algún falso positivo en los análisis de dichos productos. Esta prueba se realizó tomando algunos miligramos de la muestra de trabajo y realizando una extracción con cloroformo en vista de que este solvente disuelve bastante bien los compuestos mencionados. Posterior a la extracción se realizó un análisis infrarrojo a la muestra resultante con el objeto de

comparar con un análisis previo de la misma sin el tratamiento con cloroformo. La figura 5.12 muestra la comparación entre los espectros IR antes y después del tratamiento con cloroformo.

De la comparación cualitativa entre ambos espectros FTIR se puede observar que no existen diferencias apreciables con respecto a las señales características de la sustitución estudiada.

Otra prueba especial realizada para mejorar la caracterización de los productos consistió en someter a un grupo de ellos a un calentamiento en vacío a 100 °C por 24 horas con el objeto de reducir la banda de agua que posee el almidón y de esta manera visualizar mejor las bandas de los grupos éster y ácido carboxílico que se encuentran solapadas. La figura 5.13 muestra una comparación entre los espectros de los productos B.2.3, A.2.3, C.1.1, C.2.3, A.2.4 y C.2.1; en el mismo se puede observar que hay una definición importante de la banda de los grupos carbonilo presentes en la sustitución. La desventaja de este método de tratamiento es que se corre el riesgo de degradación del producto debido a las condiciones extremas del ensayo, razón por la cual esto solo se realizó en las muestras a analizar por FTIR. La ubicación de la señal para el carbonilo en todos los compuestos fue aproximadamente en la zona de 1706-1716 cm^{-1} . A pesar de la disminución de la banda del agua característica en esta zona, debido al calentamiento al que fueron sometidas las muestras, no se observa en la zona de 1500-1600 cm^{-1} la banda característica del anión carboxilato, lo cual refuerza que la forma química ácida es la predominante en los productos obtenidos por la metodología empleada.

Al realizar la deconvolución en la zona de 1550-1760 cm^{-1} de los espectros de estos productos (figuras A.4 a la A.9 en el apéndice) antes de tratarlos térmicamente, podemos observar que en la zona de 1706-1716 cm^{-1} aparece la señal característica del carbonilo para estos productos, lo cual coincide con los resultados obtenidos para el procedimiento de secado expuesto anteriormente

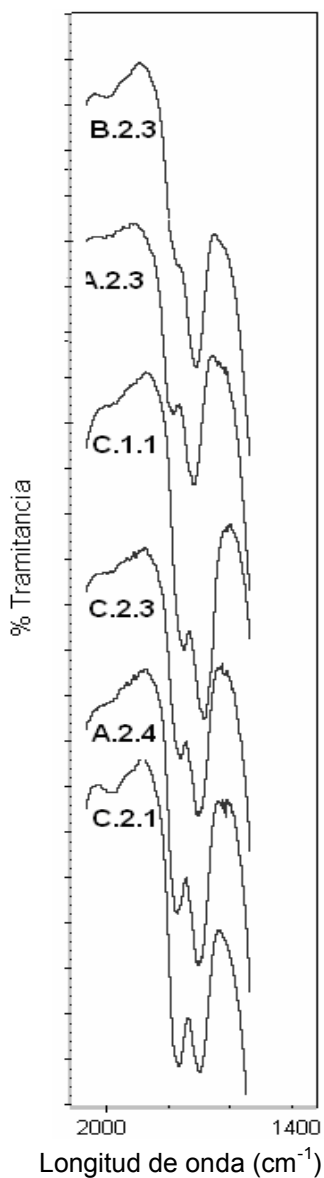


Figura 5.13: Comparación entre los espectros FTIR de productos secados al vacío

5.2 Caracterización estructural cualitativa por Resonancia Magnética Nuclear

Otra de las técnicas utilizadas para la elucidación estructural de los productos obtenidos de la investigación es la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Dicha técnica se utilizó con un doble propósito; en primer lugar, caracterizar la estructura química de los productos y en segundo lugar, usarla como base para la cuantificación del grado de sustitución de algunos productos con el objeto de construir una curva de calibración que incluya también información

extraída de los espectros FT-IR de estas muestras. En el apartado cuantitativo se explicará en detalle ésta aplicación (sección 5.3).

Para el análisis por RMN se utilizó como solvente el dimetilsulfóxido (DMSO) en vista de la apreciable solubilidad que tienen los productos en dicho solvente. Al igual que en la espectroscopia infrarroja, en el RMN la aparición e intensidad de las bandas de la sustitución de los espectros está altamente ligada con el grado de sustitución de los compuestos analizados y en el caso del RMN esto se relaciona con el grado de movilidad que el producto pueda tener en el solvente (DMSO) al momento del análisis siendo el más eficiente aquél con mayor grado de sustitución, que en el caso de la presente investigación fue el producto C.2.1 como se mostrara posteriormente.

La caracterización se realizó usando dos técnicas: RMN- ^1H y RMN- ^{13}C En la primera se estudió el desplazamiento químico de los protones que componen la sustitución, mientras que en el RMN- ^{13}C se estudió los desplazamientos químicos de los carbonos. En la figura 5.15 se presenta el espectro RMN- ^1H para la muestra C.2.1. Dicha muestra posee el mayor grado de sustitución de todos los experimentos realizados y fue la que mostró los espectros RMN mejor definidos, por lo que se emplea como ejemplo para la discusión.

Al igual que en la elucidación llevada a cabo por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), en RMN se deben considerar las señales características del almidón puro, así como también identificar aquellas señales que sean atribuibles al grupo introducido en la unidad de anhidro glucosa del almidón. Es por ello que se identificaron los desplazamientos químicos atribuidos al almidón de yuca nativo en el espectro que se muestra en la figura 5.14. Dichas señales se describen en la tabla 5.3. Cabe destacar que los espectros de RMH de ^1H y de ^{13}C del almidón de partida así como la asignación de los desplazamientos, fue tomado del trabajo realizado por Contó^[44] en 2008.

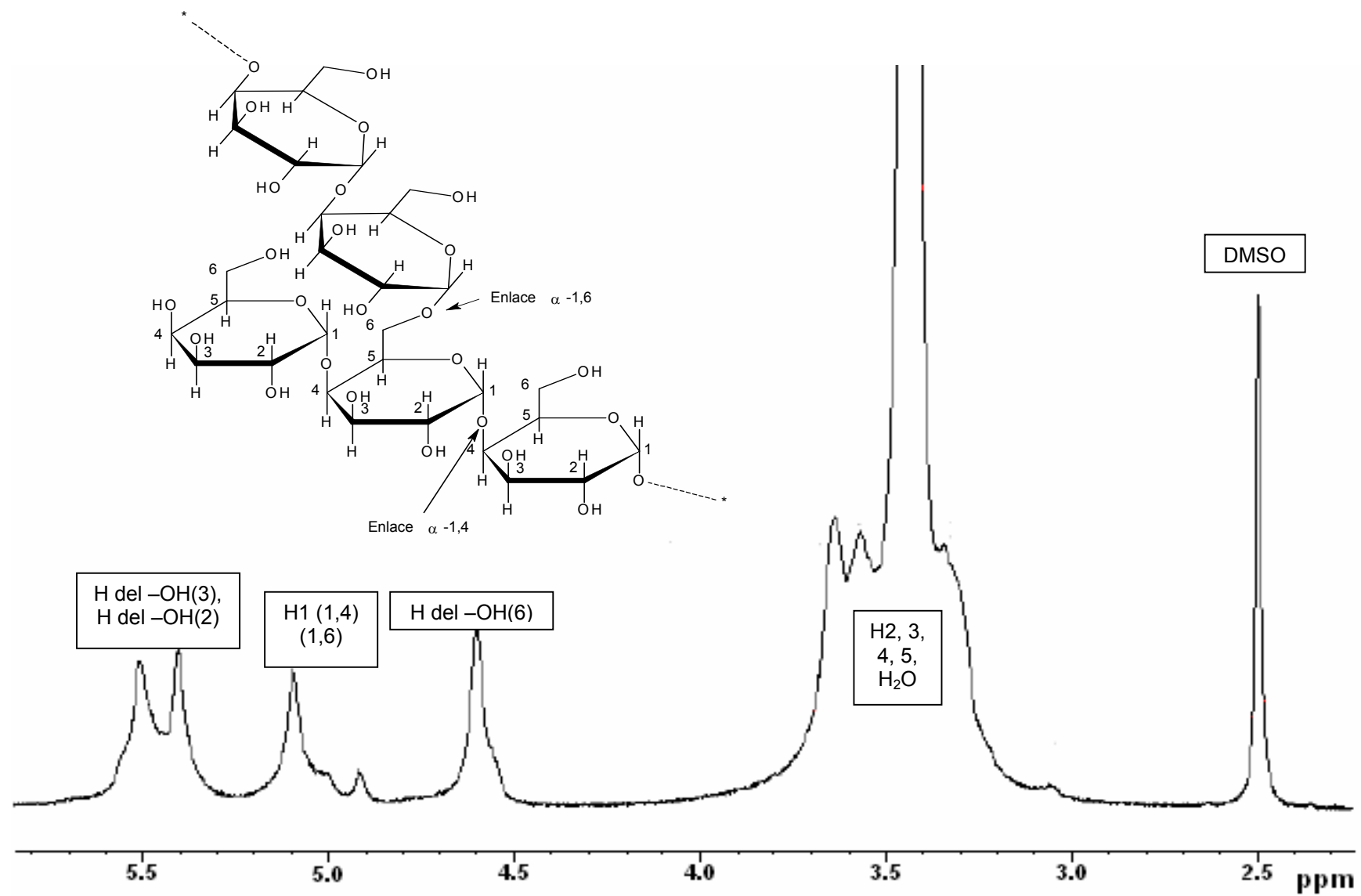
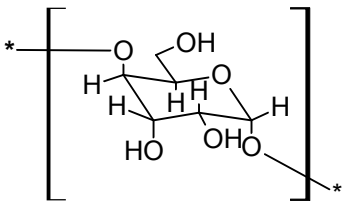


Figura 5.14: Espectro RMN- ^1H para el almidón de yuca nativo (tomado de Contó (2008))^[44]

Del análisis previo podemos observar que un grupo de señales de la unidad de anhidro glucosa se encuentran solapadas por la presencia de agua en el grano de almidón lo cual no permite establecer una diferenciación entre los protones cuyos desplazamientos entran en esta zona del espectro. En cuanto al resto de las señales, tenemos una definición de los desplazamientos químicos característicos del almidón los cuales no varían con la modificación química, sin embargo, como se menciono anteriormente su definición dentro del espectro se ve afectada por el grado de sustitución del producto.

En cuanto a los desplazamientos característicos de la modificación química en la unidad anhidro glucosa tenemos que en la misma se identificaron casi todos sus señales exceptuando los desplazamientos de los protones de la insaturación ubicada en la cadena del OSA debido a que esta señal se ubica alrededor de 5,4 ppm y por ser pequeña se solapo con la señal de los grupos OH de los carbonos 2 y 3 de la unidad de glucosa. La otra señal que tampoco pudo ser identificada fue la del protón ubicado en el carbono 9 debido a que dicha señal se encuentra solapada por la gran banda del agua ubicada entre 2,8 y 4,0 ppm. El protón del grupo ácido presente en la molécula tampoco se identificó en vista de que no se observo ninguna banda en la región de 9,5 a 13,0 ppm que es la zona característica para los desplazamientos de este tipo de protones^[45]. Esto se puede atribuir a la poca movilidad que posee dicho grupo en el solvente lo que trae como consecuencia que el mismo produzca una señal muy baja e imperceptible para el equipo de análisis.

Tabla 5.3: Elucidación estructural del almidón de yuca nativo por RMN

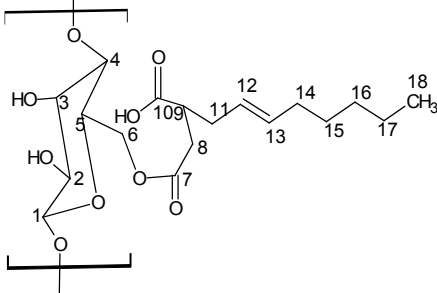
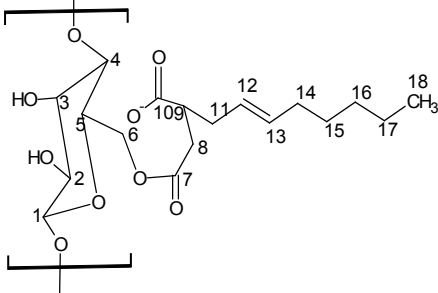
Estructura de la unidad de anhidro glucosa			
Nº	Protón	$\delta_{\text{teo}}(\text{ppm})^{[44]}$	Descripción
1	-O – H (2) y -O – H (3)	5,40	Protones de los grupos hidroxilo correspondientes a los carbonos dos y tres del anillo de anhidro glucosa
3	-O – H (6)	4,59	Protón del grupo hidroxilo correspondiente al carbono seis del anillo de anhidro glucosa no ramificado de la cadena de amilosa
4	H1(1-4), (1-6)	5,09	Desplazamiento correspondiente a los protones ubicados en los carbonos 1 y 6 de la unidad de anhidro glucosa en lo cuales se da la unión de dichas unidades para la formación de las cadenas de amilosa y amilopectina
5	Agua	3,20 – 3,80	Señal de los protones del agua contenida tanto en el grano del almidón como en el DMSO empleado para el análisis
6	H2, H3, H4, H5	3,30 – 3,65	Señales correspondientes a los protones enlazados a los carbonos 2, 3, 4 y 5 de la unidad de anhidro glucosa

A continuación se presenta en la tabla 5.4 la descripción de los desplazamientos químicos atribuidos a la modificación química en la unidad de anhidro glucosa. La figura 5.15 muestra el espectro para el Alm_{OSA} C.2.1 usado para la elucidación. Los valores teórico utilizados corresponden a una proyección teórica realizada con un software de predicción de espectros RMN llamado “Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line (nmrdb)”^[46], así como también de las asignaciones dadas en la bibliografía para protones de grupo orgánicos específicos^[45].

Una de las grandes dudas referentes a esta síntesis es el carbono en el cual la molécula de OSA es atacada por el almidón. Teóricamente se ve más beneficiado el ataque por el carbono menos impedido estéricamente (C7); sin embargo, no se tiene una prueba contundente del carbono atacado. En cuanto a los análisis de RMN, la diferencia entre un ataque u otro es muy pequeña para poder ser determinada a partir de bandas tan anchas como las que se presentan para este tipo de análisis. De hecho, si el ataque ocurriera en el carbono 7 la señal de los protones del carbono 8 aparecería en 2,8 ppm, mientras que si ocurre en el carbono 10 aparecería en 2,9 ppm^[46] (ver espectros teóricos de las figuras A.1 y A.2).

En nuestro caso los protones del carbono 8 presentan una señal en 2,76 ppm, lo que apoyaría que la ruptura sigue el camino menos impedido; sin embargo, debido a que no se puede visualizar el desplazamiento de los protones del carbono 9 es difícil realizar una aseveración definitiva.

Tabla 5.4: Elucidación estructural del Alm_{OSA} C.3.1 por RMN-¹H

Estructura de la unidad de anhidro glucosa sustituida					
		Forma ácida		Anión carboxilato	
Nº	Protón	$\delta_{teo}(ppm)^{[45]}$	$\delta_{exp}(ppm)$	Descripción	
1	H8	2,80	2,76	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono ocho	
2	H11	2,35	2,25	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono once ubicado en la cadena alquímica	
3	H14	1,99	2,09	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono catorce ubicado en la cadena alquímica	
4	H15	1,42	1,24	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono quince ubicado en la cadena alquímica	
5	H16	1,32	1,15	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono dieciséis ubicado en la cadena alquímica	
6	H17	1,25	1,07	Señal correspondiente a un doblete ubicado en el carbono diecisiete ubicado en la cadena alquímica	
7	H18	0,90	0,86	Señal del carbono dieciocho correspondiente a un triplete característico del grupo metilo	

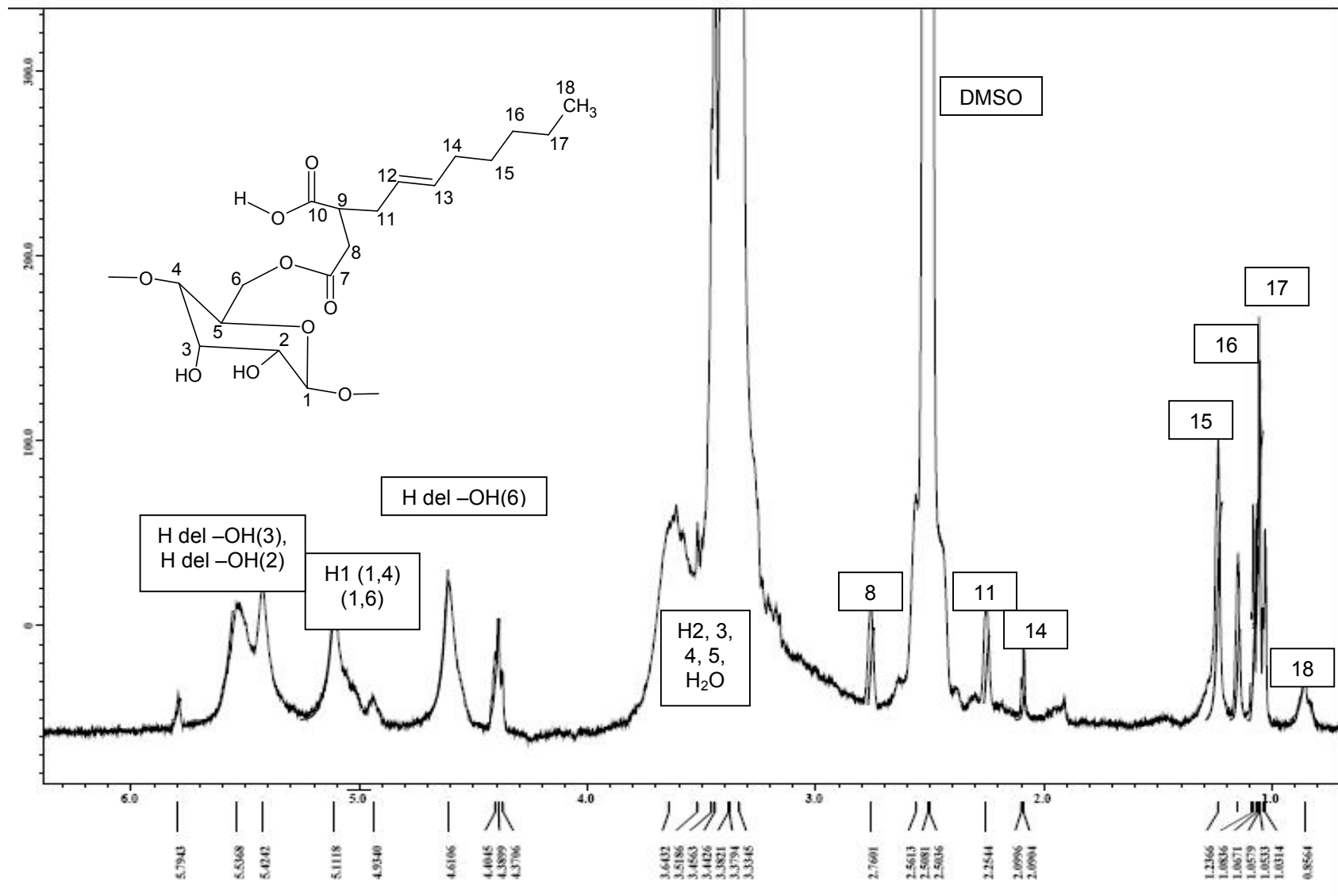


Figura 5.15: Espectro RMN-¹H para el producto C.2.1

En cuanto a la variabilidad en las señales de los espectros, se tiene que las bandas de los grupos OH del anillo de anhidro glucosa así como las del agua y los protones de los carbonos del anillo de glucosa varían según lo que se espera de acuerdo al grado de sustitución; sin embargo, las señales atribuidas a la sustitución en el almidón varían en intensidad y especificidad en vista de que el grado de movilidad de la molécula en el solvente empleado es directamente proporcional al grado de sustitución del compuesto analizado. En la figura 5.16 se muestra esta diferencia de movilidad, donde el producto C.2.1 con mayor grado de sustitución es el compuesto con más bandas definidas mientras que el B.2.3 que posee el menor grado de sustitución (según los resultados de titulación de grupos funcionales), es el que posee menos bandas de la sustitución y con una intensidad muy reducida.

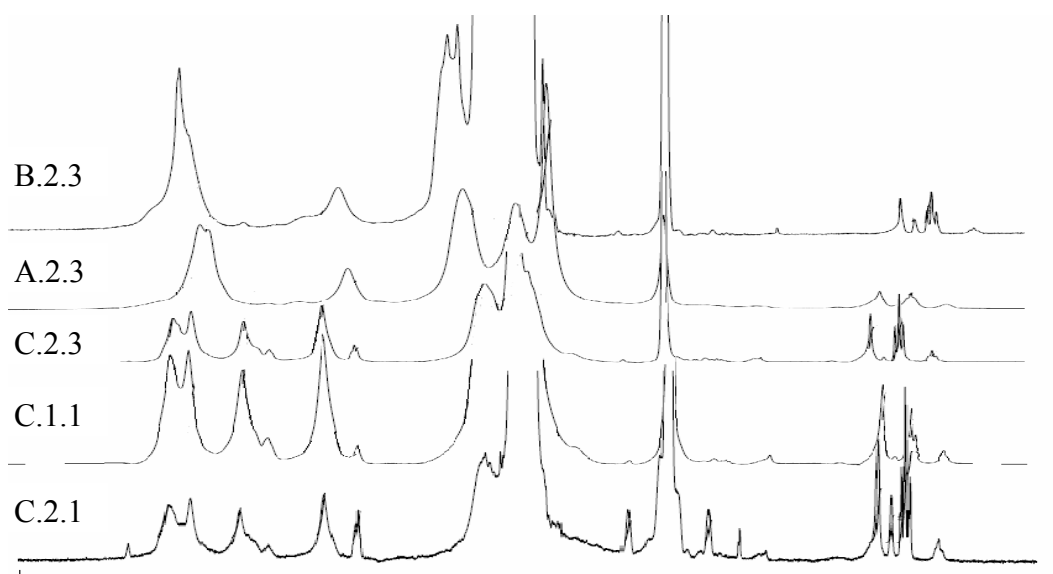


Figura 5.16: Comparación entre los espectros RMN – ^1H de cinco compuestos analizados

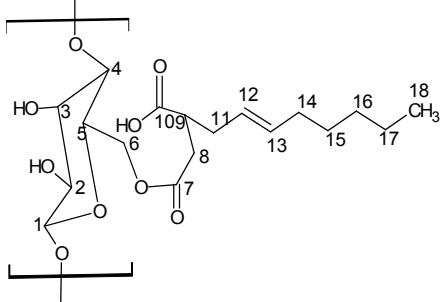
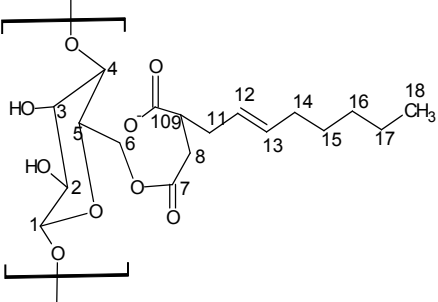
Con respecto al análisis de RMN de ^{13}C en la figura 5.17 se muestra el espectro para el producto C.2.1. En este caso, al igual que en el espectro de RMN- ^1H , las señales atribuidas a los carbonilos así como las señales de los carbonos involucrados en la insaturación no se pudieron identificar en el espectro.

En cuanto a la intensidad de señales en ésta técnica también se mantiene una marcada diferencia con respecto al grado de sustitución; sin embargo, a diferencia del RMN de protones, en este caso no se puede establecer una comparación acertada debido al ruido presente en los espectros, el cual en algunos casos solapa significativamente las señales de la sustitución.

Las señales atribuidas a las cadenas de almidón poseen una intensidad grande con respecto a las de la sustitución, es por ello que en el espectro de la figura 5.17 se aprecian diferenciadas la mayoría de las señales, con excepción de algunas de ellas atribuidas a la sustitución, las cuales se encuentran solapadas. Además, en el caso de las señales de los carbonos 8 y 11, la cercanía con la señal del DMSO causa una cantidad importante de ruido que impide una buena definición de las mismas. En el espectro RMN-¹³C no es posible diferenciar dónde ocurrió el ataque del almidón al OSA debido al solapamiento de las señales y a factores como movilidad del producto en el solvente que impiden una buena definición de todas las señales presentes en el espectro.

La tabla 5.5 muestra todas las señales características del almidón y la mayoría de las señales características de la sustitución con las excepciones ya comentadas anteriormente.

Tabla 5.5: Elucidación estructural del Alm_{OSA} C.3.1 por RMN-¹³C

Estructura de la unidad de anhidro glucosa (UAG) sustituida			
		Forma ácida	Anión carboxilato
Nº	Carbono	$\delta_{teo}(\text{ppm})^{[44, 45]}$	$\delta_{exp}(\text{ppm})$
Desplazamientos químicos característicos del almidón no modificado			
1	C1	100,27 -100,85	100,87
2	C2, 3	71,64 – 71,98	72,49 -72,64
3	C4	78,77	79,51
4	C5	73,30	73,99
5	C6	60,54 – 60,89	61,23
Desplazamientos químicos característicos de la modificación química de la cadena de almidón			
6	C8, C11	32,1	31,76
7	C9	54,0	56,86
8	C14, C15, C16	29,5	29,81
9	C17	22,8	22,70
14	C18	14,1	14,7

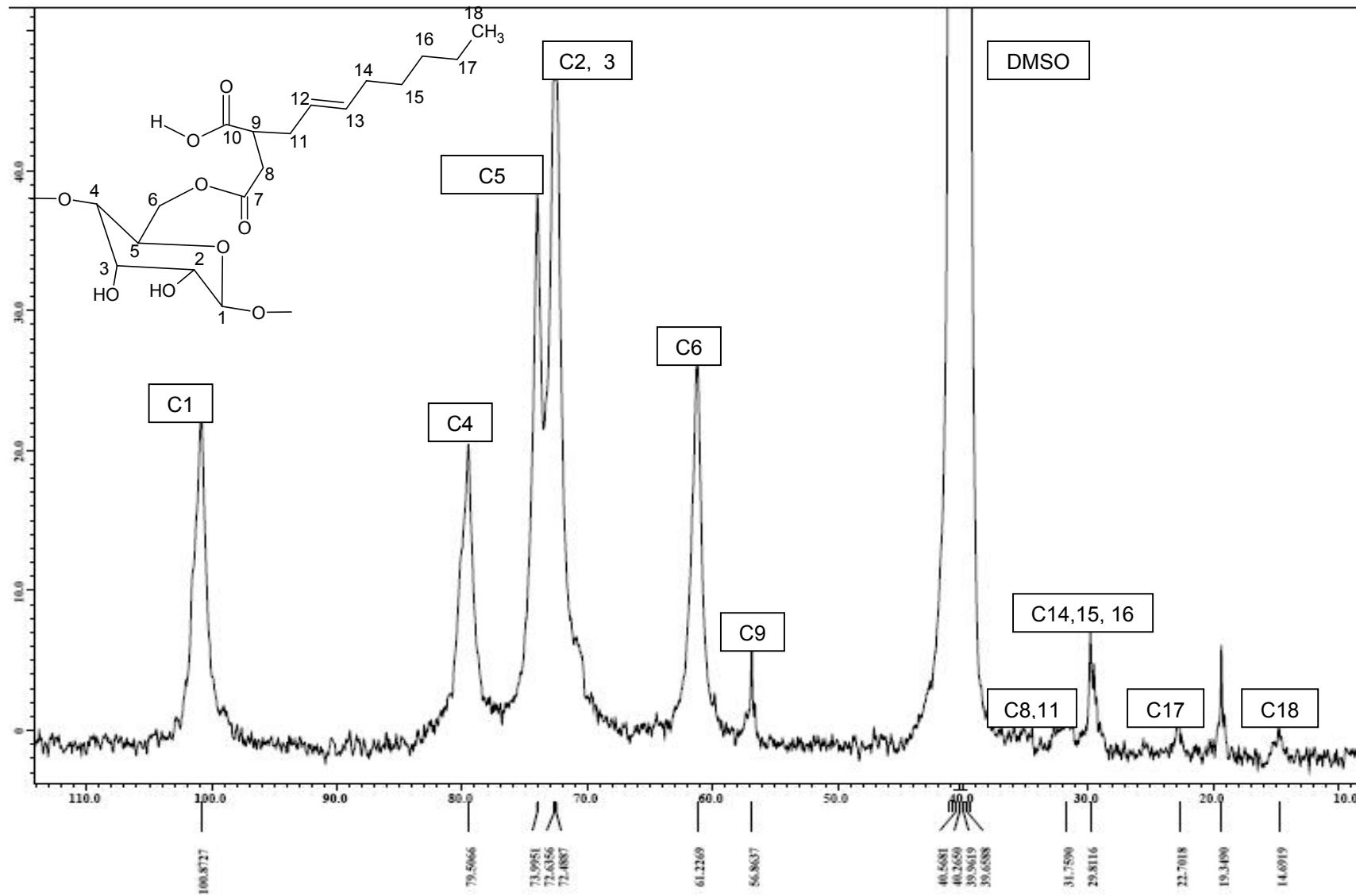


Figura 5.17: Espectro RMN- ^{13}C para el producto C.2.1

5.3 Caracterización cuantitativa por Titulación Ácido – Base

Una de las metodologías empleada para la determinación del grado de sustitución de los productos finales fue la titulación ácido-base. Dicho procedimiento consistió en determinar la cantidad de grupos OH sustituidos por unidad de anhidro glucosa de las cadenas del almidón y comparar con un blanco de almidón no modificado. Debido a la insolubilidad de los productos en una amplia gama de solventes disponibles es que en la bibliografía se pueden encontrar una serie de procedimientos de titulación distintos, los cuales se plantean de acuerdo a las características del producto obtenido. Así, por ejemplo, el trabajo de investigación de Rivero^[6], plantea un procedimiento de trabajo en el que suspende el almidón en DMSO y utiliza soluciones acuosas de los titulantes, realizando el procedimiento a temperatura ambiente y sometiendo al producto a un tratamiento previo con HCl 0.5 M por 24 Horas. De manera similar, Buwalda^[8] realizó dicho procedimiento; sin embargo, el solvente de trabajo fue una mezcla de metanol-agua. Yanjie^[34], por el contrario, realizó el procedimiento suspendiendo el almidón en agua y someténdolo a un tratamiento con HCl 0.1M por 30 minutos para posteriormente realizar la titulación correspondiente. He^[31] llevó a cabo un procedimiento similar al descrito anteriormente con la diferencia de que el tratamiento inicial lo realizó usando una solución de HCl 2,5M en alcohol isopropílico. Esta gran variedad de procedimientos de titulación es producto de la dificultad que existe para lograr una solubilidad adecuada del almidón en los diversos solvente que existen. Debido a esto, la incertidumbre en torno al valor real del grado de sustitución de estos productos es grande. En el caso de la presente investigación, el solvente empleado fue el DMSO por la mayor solubilidad que exhibieron los productos en el mismo; sin embargo, el error en la determinación tiende a ser grande en vista de que el comportamiento del almidón de partida con este solvente es muy distinto ya que posee muy poca o ninguna solubilidad. Las determinaciones se realizaron por duplicado y los resultados se pueden observar en la tabla 5.6.

Tabla 5.6: Resultados de la titulación ácido-base para los productos sintetizados

Experimento	DS_{prom}
Procedimiento A	
A.1.1	0,022 ± 0,003
A.1.2	0,014 ± 0,003
A.2.1	0,017 ± 0,004
A.2.3	0,025 ± 0,002
A.2.2	0,021 ± 0,003
A.2.4	0,023 ± 0,001
Procedimiento B	
B.1.1	0,022 ± 0,004
B.2.1	0,011 ± 0,001
B.2.3	0,004 ± 0
Procedimiento C	
C.1.1	0,024 ± 0
C.2.1	0,046 ± 0,004
C.2.3	0,030 ± 0,003

Dos de las variaciones estudiadas a nivel experimental fueron la influencia de las cantidades de OSA y de catalizador presentes en el medio de reacción. En la figura 5.18 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos empleando 20% y 40% de OSA con respecto a la base húmeda de almidón. Cuando se emplea 20 % de OSA la influencia de una cantidad baja de catalizador influye de manera negativa en ese procedimiento de trabajo para el grado de sustitución con respecto al mismo procedimiento pero sin catalizador; sin embargo, con una cantidad más alta del mismo se puede observar una mejoría del DS. En el caso de 40% de concentración de OSA, el gráfico muestra una tendencia positiva del DS al aumentar el contenido de catalizador en el medio; sin embargo, al comparar este aumento positivo con respecto al obtenido con una cantidad menor de OSA, se encuentra que un contenido bajo de OSA contribuye a un procedimiento mas eficiente desde el punto de vista del gasto de reactivo versus el DS obtenido. Es por esta razón que en los procedimientos B y C se establece como cantidad fija de OSA un 20%.

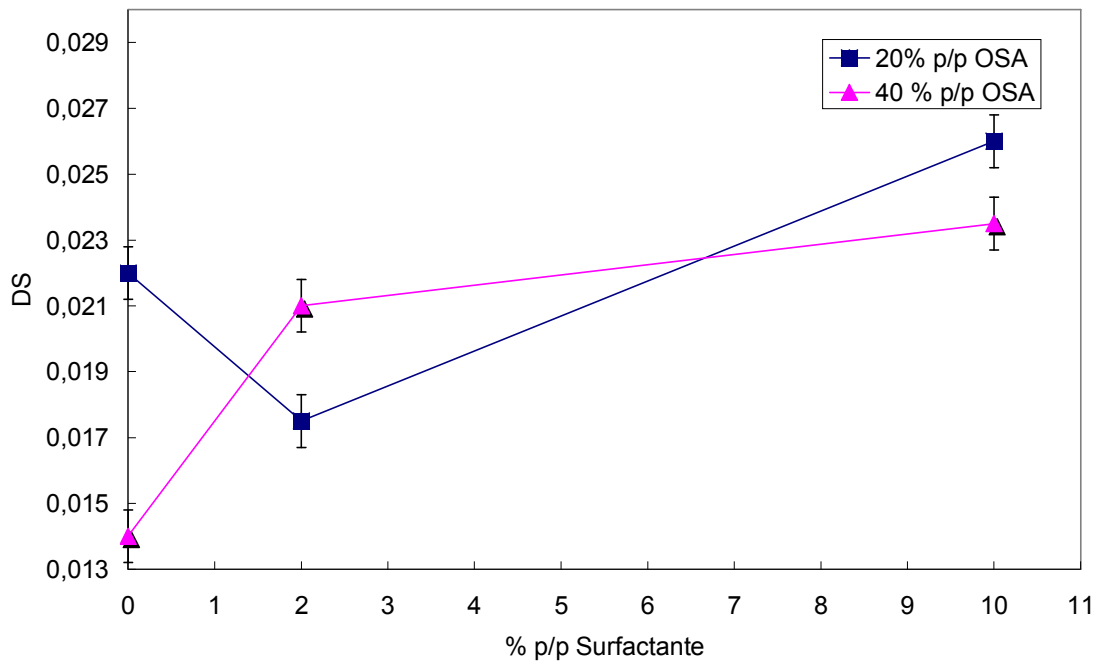


Figura 5.18: Variación del grado de sustitución con el contenido de surfactante y de OSA para el procedimiento A

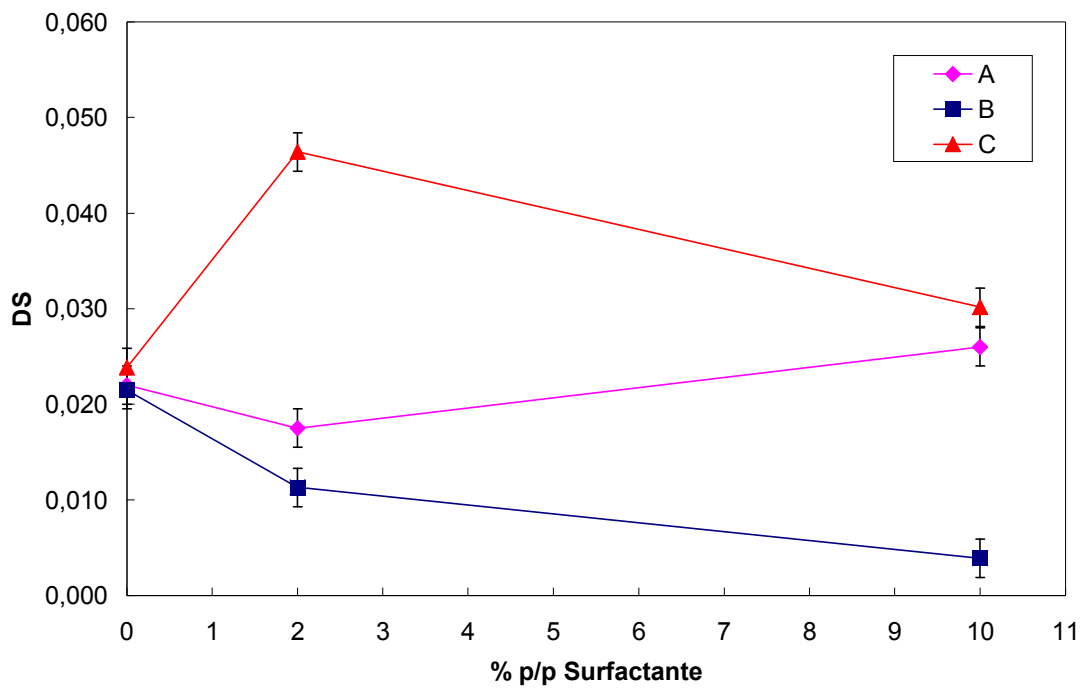


Figura 5.19: Efecto del tipo de procedimiento empleado sobre la variación del grado de sustitución con el contenido de surfactante

La figura 5.19 presenta los resultados obtenidos a partir de los distintos productos de los procedimientos A, B y C para una cantidad fija de 20% p/p de OSA respecto a la base húmeda de almidón. En este caso se aprecia la variación de los DS a medida que cambia el procedimiento de trabajo con una cantidad constante de reactivos. Mediante esta figura es posible evaluar la eficiencia del procedimiento de trabajo así como del surfactante y su impacto sobre el DS. Claramente se observa que el procedimiento C conllevó a la obtención de productos con valores superiores de DS ante cualquier relación de reactivos con respecto a los procedimientos A y B. Este aspecto indica que la variación en la condición fisicoquímica de los reactivos de partida influye de manera determinante al evitar condiciones de carácter físico y de carácter químico que se presentaron en los procedimientos A y B, como la hidrólisis del OSA en el procedimiento A o la influencia interferente del ácido esteárico en el procedimiento B. Cabe destacar que la influencia fundamental del ácido esteárico en el medio de reacción radica en su capacidad de reducir la tensión superficial de manera significativa para crear una emulsión adecuada para la reacción de esterificación. Otra observación importante es que para los procedimientos B y C el DS disminuye en la medida en que aumenta la cantidad de surfactante, lo cual indica que para valores altos de surfactante no se da la emulsificación adecuada de la mezcla de reacción lo que impide que se de el acercamiento de los reactivos para que se efectúe la reacción, es decir, a concentraciones grandes de surfactante el efecto de reducción de la tensión superficial disminuye considerablemente trayendo como consecuencia que la mezcla de los reactivos no se de cómo en el caso del procedimiento B o se de parcialmente como en caso del procedimiento C.2.3.

5.4 Caracterización cuantitativa por RMN y espectroscopia infrarroja

Una técnica alternativa a la titulación ácido-base como metodología de evaluación del DS es el RMN-¹H. Existen diversos trabajos en la literatura en los que se ha tomado esta técnica como una alternativa para la cuantificación, sin embargo, al igual que en la titulación, los resultados dependen en gran medida de la solubilidad que posea el producto en el solvente escogido, así como también el

procedimiento metodológico empleado para la determinación. Uno de los trabajos en los que se empleó esta metodología de análisis es descrito por Yanjei^[34], en el cual se aplicó dicho procedimiento empleando como solvente agua deuterada a una temperatura de 25°C; las señales tomadas en cuenta por el investigador para la cuantificación fueron la del metilo a 0,87 ppm y las señales de los protones anoméricos ubicados en la zona de 4,0 a 5,5 ppm. López^[42], llevó a cabo un estudio en diversos tipos de almidones modificados que incluían al Alm_{OSA}; en este caso, el procedimiento usado consistió en la destrucción de las cadenas de almidón para obtener las unidades de anhidro glucosa y a partir de ellas realizar el espectro en agua deuterada y a temperatura ambiente. Para el caso de la presente investigación se empleó un procedimiento no destructivo en el cual se aprovechó el comportamiento de solubilidad de los productos obtenidos en DMSO para realizar el estudio; la señal escogida como referencia, y que corresponde al protón del carbono 1 involucrado en las uniones α -1,4 y α -1,6 de la cadena de almidón, se tomó en cuenta ya que la misma no sufre cambios significativos durante el proceso de modificación química además de ser una señal definida y que no posee influencia del agua presente en el almidón y que afecta a otras señales..

De los resultados obtenidos (tabla A.2 de los anexos) se observa, en algunos casos, grandes diferencias con respecto al análisis llevado a cabo mediante titulación. En general se obtienen valores mayores a partir de los espectros de RMN – ¹H.

Desde el punto de vista de la confiabilidad de los resultados, resulta más conveniente tomar como los más cercanos a la realidad los obtenidos por RMN – ¹H por varias razones. En primer lugar, los mismos se obtienen a partir de un procedimiento de trabajo sencillo y con poca manipulación de la muestra a diferencia del llevado a cabo en la titulación donde la misma debe ser sometida a múltiples reacciones y lavados para poder obtener el resultado final. Otro aspecto importante a resaltar es que en el caso del estudio mediante RMN, el producto se mantiene disuelto en el solvente mientras que en el caso de la titulación, al realizar la misma,

se observan importantes cambios en la solubilidad del producto debido a la presencia de agua en el medio y de la reacción ácido-base llevada a cabo.

Una vez establecido que el RMN-¹H es el procedimiento más adecuado para la determinación del DS de los productos Alm_{OSA}, se planteó la posibilidad de la construcción de una curva de calibración a partir de las técnicas FTIR y RMN para obtener una relación lineal a partir de la cual pueda obtenerse el DS solo con la realización de un espectro de FTIR. Para la construcción de la curva de calibración se tomaron en cuenta los resultados obtenidos de DS por RMN-¹H para cinco productos y los valores de transmitancia obtenidos por FTIR y poder aplicar la ley de Beer – Lambert. Para el cálculo se escogió como señal de referencia la de 930 cm⁻¹ correspondiente a la zona dactilar de la cadena de almidón en los espectros FTIR.

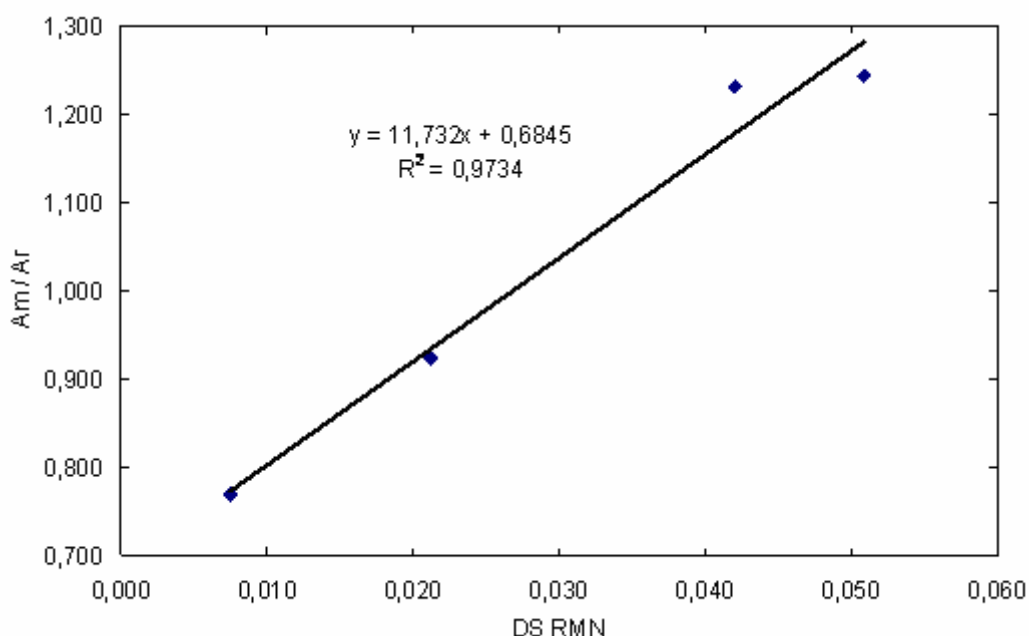


Figura 5.20: Curva de calibración obtenida al emplear la vibración de 930 cm⁻¹ como referencia

La figura 5.20 corresponde a la curva de calibración realizada para la señal de referencia de 930 cm⁻¹. Como se puede apreciar, se obtiene un buen ajuste lineal ($R^2 = 0.97$), tomando en cuenta todos los puntos exceptuando el DS mas bajo

puesto que produce una desviación mayor en la linealidad de la curva. Esto se debe a la dificultad de formar un buen espectro RMN debido a la menor solubilidad del producto en el solvente usado para el análisis (DMSO). De todas maneras se recomienda realizar el cálculo para un mayor número de muestras.

A continuación la ecuación derivada de la curva de calibración:

$$\frac{A_m}{A_r} = 11,732 \times DS + 0,6845 \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde el A_m / A_r corresponde a la relación de las absorbancias de la señal de la sustitución con respecto a la señal de referencia a 930 cm^{-1} .

Una vez obtenida esta ecuación, se establece la posibilidad de determinar el grado de sustitución de un producto de un Alm_{OSA} utilizando como dato experimental las relaciones de absorbancias obtenidas a partir del espectro infrarrojo.

5.5 Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de los granos de almidón es una característica importante dentro de la potencial aplicación que se le puede dar a los derivados esterificados de almidón como agente compatibilizante en mezclas de almidón y polímeros derivados del petróleo. La razón de esta importancia radica fundamentalmente en la capacidad que pueda poseer el grano del compatibilizante para sufrir su transformación e interactuar con eficiencia dentro de las mezclas en las que participe. Una desventaja significativa de los granos del almidón es su gran estabilidad debido a su arreglo espacial.

En diversos trabajos de investigación previos^[6,34,40,41] se ha usado la MEB como una herramienta para el estudio tanto de diversos productos de reacción como de las aplicaciones de éstos. En el caso del presente trabajo, esta técnica se utilizó para estudiar los posibles cambios superficiales que se pudieran dar producto de la modificación fisicoquímica realizada al almidón de estudio.

Para cada uno de los procedimientos de trabajo se utilizó el almidón en tres condiciones iniciales distintas. En la figura 5.21 se pueden observar las características morfológicas de los almidones de partida de cada procedimiento experimental. En el Procedimiento A se partió del almidón puro (figura 5.21-A) sin ningún tratamiento previo para realizar la síntesis. En el caso del Procedimiento B se partió de un almidón (figura 5.21-B) tratado químicamente con un medio alcalino a 40 °C y posteriormente purificado; y en el caso del Procedimiento C el almidón (figura 5.21-C) se trató químicamente en un medio alcalino y posteriormente se gelatinizó para luego ser purificado por liofilización.

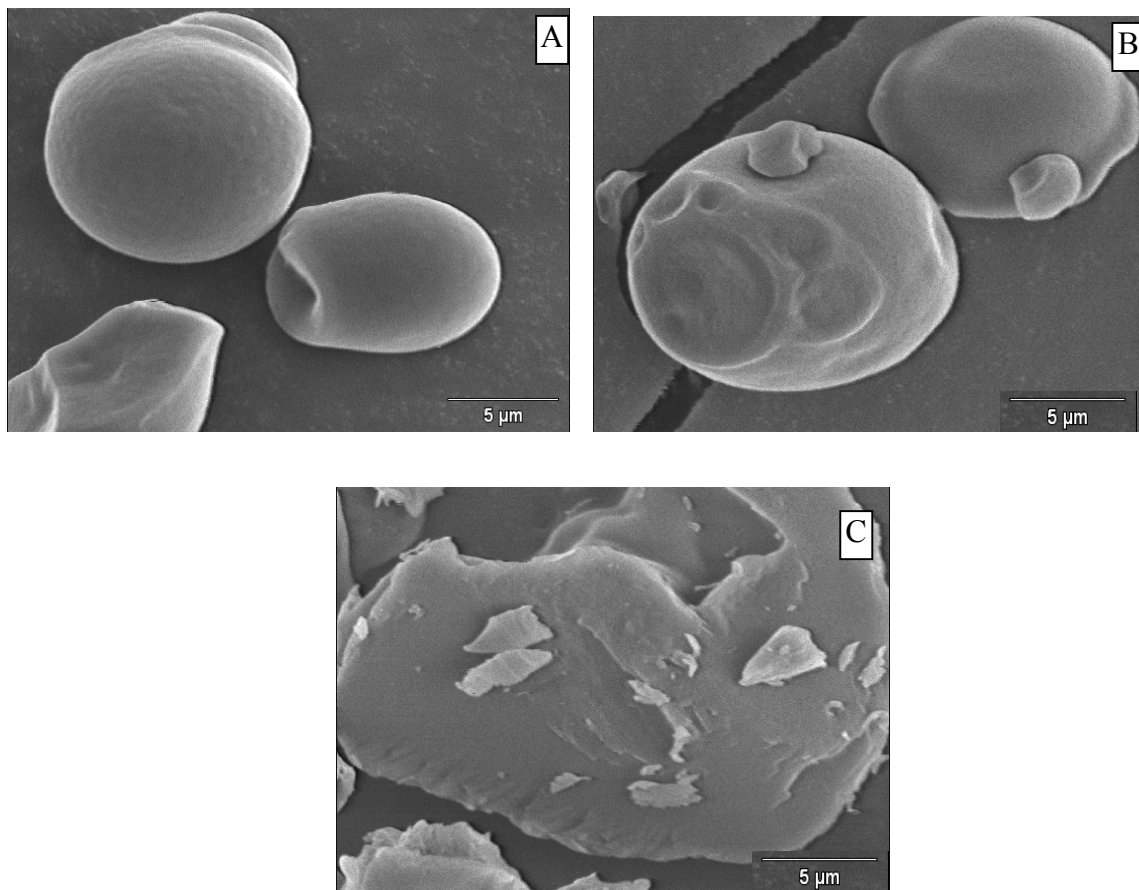


Figura 5.21: Muestras iniciales de: Almidón nativo (A), almidón activado (B), almidón liofilizado (C)

El almidón de yuca nativo posee un tipo de grano que en su mayoría es de forma oval y achatado en alguno de sus extremos; también se presentan, pero en

menor proporción, granos más redondeados; en cuanto a la superficie se tiene que la misma no es lisa sino que consta de pequeñas ondulaciones, siendo esta muy parecida a la piel de una naranja, tal y como se observa en la figura 5.21-A. En cuanto a la morfología del almidón activado (figura 5.21-B) se tiene que la misma prácticamente no varía con respecto a la del almidón puro salvo que la superficie de los granos es un poco mas lisa que en el caso del almidón puro lo cual se puede atribuir a la temperatura usada de 40 °C y al hecho de que el tratamiento alcalino se realizó en un medio acuoso. En el caso del almidón liofilizado (figura 5.21-c) se observa que la morfología cambia radicalmente a partículas de forma irregular y de superficie lisa debido a que el proceso de gelatinización, como se explicó en el capítulo III en la sección 3.3 de almidones modificados, conlleva a la destrucción de la estructura cristalina y granular del almidón^[9,10]. Dicho proceso es irreversible por lo que el grano de almidón nunca vuelve a su estado original.

En cuanto a los productos obtenidos, se realizaron análisis a tres productos distintos: B.2.3, A.2.3 y C.2.1. Al igual que en el almidón liofilizado visto anteriormente, en todos los productos analizados la tendencia a la aparición de partículas irregulares y de diversos tamaños es constante debido a que el proceso de síntesis del derivado se realiza en un medio acuoso y las temperaturas alcanzadas en el microondas durante la misma son cercanas al punto de ebullición del agua y se sabe que el almidón de yuca nativo comienza su proceso de gelatinización por encima de los 50 °C, por lo que se afecta su morfología por las condiciones de trabajo usadas. Sumado a esta variable, también se tiene que posteriormente a la realización de la purificación del producto, el mismo se somete a un proceso de molienda con el objeto de poderlo manipular con mayor facilidad para su caracterización.

El primero de los productos a analizar se puede visualizar en la figura 5.22. El mismo corresponde al B.2.3 el cual posee el menor grado de sustitución (DS = 0,004). La superficie del producto B.2.3 tiene una textura irregular distribuida por capas como se puede observar en la figura 5.22-B; sin embargo, no se aprecia ninguna otra irregularidad que pueda ser atribuida a la sustitución.

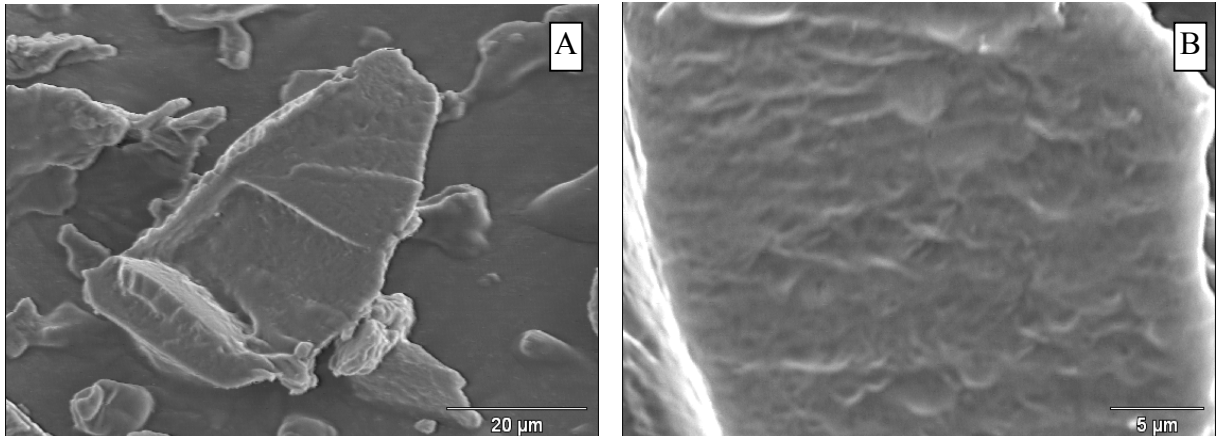


Figura 5.22: Muestra B.2.3 a diferentes magnificaciones.

El producto A.2.3 mostrado en la figura 5.23 presenta diferencias considerables con respecto al material de partida (ver figura 5.21-B), indicando que el proceso de modificación conlleva a la destrucción del grano de almidón; no obstante, se requeriría de la realización de un análisis de difracción de rayos X para saber si la destrucción ha sido parcial o total. El grado de sustitución obtenido por titulación para este producto es de 0,026.

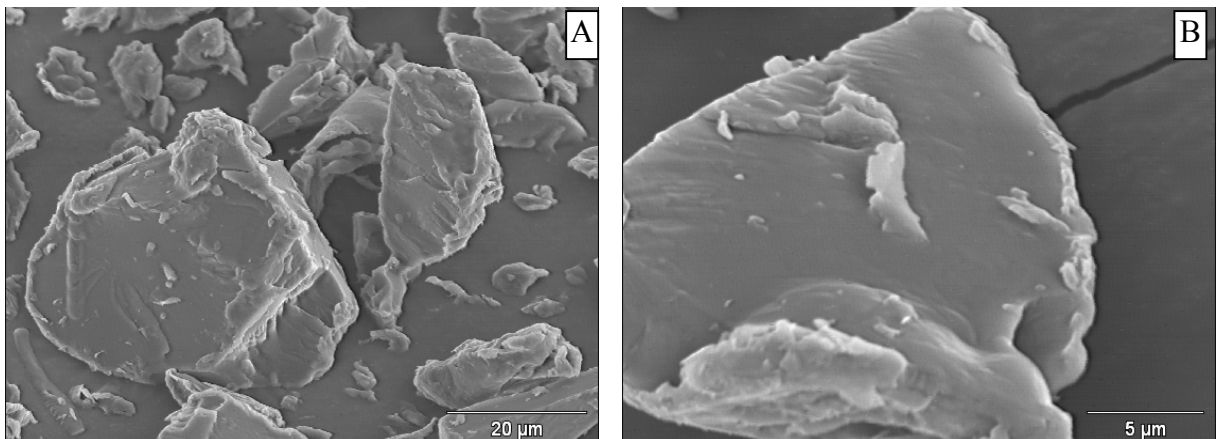


Figura 5.23: Muestra A.2.3 a diferentes magnificaciones.

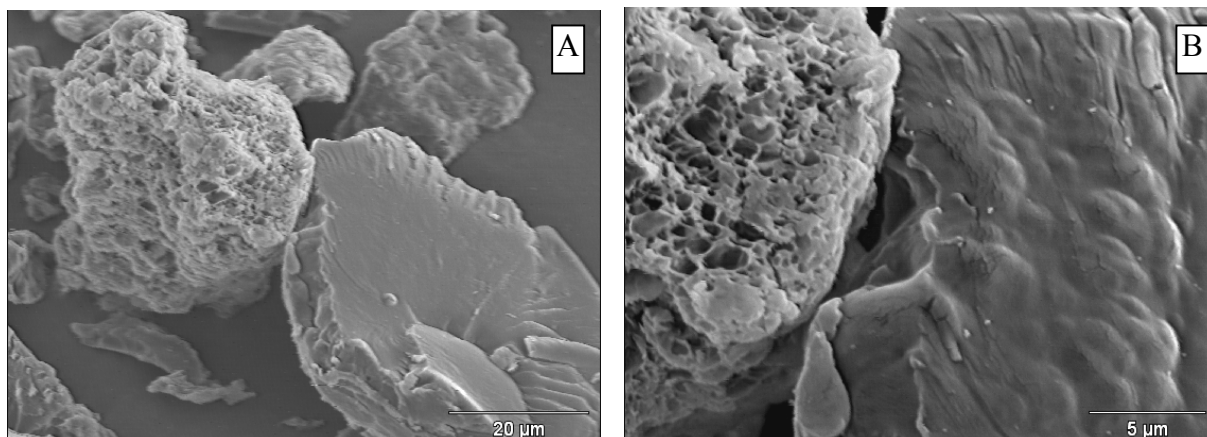


Figura 5.24: Muestra C.2.1 a diferentes magnificaciones

El producto C.2.1 es el de mayor grado de sustitución obtenido en la investigación (DS = 0,047) y su morfología puede observarse en la figura 5.24. Para este caso se observan diferencias importantes a nivel superficial con respecto a los productos anteriores, la más resaltante corresponde a que una cantidad importante del producto presentó una porosidad en su superficie. Existen diversos factores que pudieran causar este cambio particular en la morfología del producto C.2.1, como por ejemplo, degradación en la superficie por un proceso hidrólisis o por temperatura. La degradación por hidrólisis solo podría darse en la etapa de activación del almidón de partida en la cual se emplea un reactivo alcalino; sin embargo, para que se de la hidrólisis alcalina es necesario alcanzar un pH superior a 9 de acuerdo a lo descrito por Rivero^[6], mientras que el pH usado en la presente investigación alcanza un máximo de 8,5, por lo cual es poco probable la aparición de poros tal y como se observa en los almidones de partida de la figura 5.21; igualmente la degradación superficial del producto por la temperatura aplicada en el proceso también se puede descartar debido a que todos los productos obtenidos fueron sometidos a las mismas condiciones de calentamiento y tampoco se observaron porosidades en otros productos obtenidos como se puede ver en las figuras 5.22 y 5.23. Otra posibilidad sería la de atribuir la porosidad al proceso de liofilización a la que fue sometido el almidón de partida; sin embargo, no se observó

ninguna porosidad en la superficie de las partículas de este almidón activado tal como se ve en la figura 5.21-C.

En vista de las variables analizadas anteriormente pudiera atribuirse la porosidad a los dos procesos que se llevaron a cabo en el procedimiento C: activación y liofilización del almidón de partida y activación del surfactante. Estas variables produjeron un aumento significativo del grado de sustitución generando el aumento de grupos hidrofóbicos en la estructura lo cual podría causar que el agua al quedar ocluida en el producto, luego del proceso de secado haya causado la apariencia porosa.

5.6 Solubilidad

La evaluación de solubilidad se realizó a los productos A.2.4, B.2.3 y C.2.1 con respecto al almidón puro. La tabla 5.7 resume los resultados obtenidos en esta prueba. De dichos resultados podemos decir que no existen diferencias apreciables en los comportamientos entre los productos analizados, que puedan ser atribuidos al grado de sustitución que poseen, la única diferencia apreciable entre las solubilidades se observa en el dimetilsulfóxido (DMSO) en el cual el producto B.2.3 presenta una solubilidad menor a temperatura ambiente que los otros dos productos mejorando la misma al aumentar a 50 °C. Esta diferencia es atribuible al bajo grado de sustitución que posee este compuesto.

Tabla 5.7: Pruebas de solubilidad

Solventes		Observaciones			
		Almidón nativo	C.2.1 (DS _{RMN} = 0,051)	B.2.3 (DS _{RMN} = 0,0009)	A.2.3 (DS _{RMN} = 0.007)
DMSO	T = 24 °C	Dispersión	Soluble	Poco soluble	Soluble
	T = 50 °C	Dispersión	Muy soluble	Muy Soluble	Muy soluble
Agua	T = 24 °C	Dispersión	Pasta viscosa	Pasta viscosa	Pasta viscosa
	T = 50 °C	Gelatinización	Pasta viscosa	Pasta viscosa	Pasta viscosa
Etanol	T = 24 °C	Dispersión	Dispersión	Dispersión	Dispersión
	T = 50 °C	Dispersión	Sólido gomoso	Sólido gomoso	Sólido gomoso
Cloroformo	T = 24 °C	Dispersión	Dispersión	Dispersión	Dispersión
	T = 40 °C	Dispersión	Dispersión	Dispersión	Dispersión

Ahora bien, si se comparan los productos modificados con el almidón nativo, se observan diferencias importantes. En el caso del agua, a temperatura ambiente, el almidón puro se dispersa, mientras que en el caso de los productos los mismos se compactan formando una masa extremadamente viscosa la cual tiende a endurecerse al asentarse, este comportamiento no cambia con el aumento de temperatura. Para el etanol, el comportamiento a temperatura ambiente no varía con respecto al almidón puro; sin embargo, al calentar el sólido dispersado se concentra en una sola masa de consistencia gomosa la cual una vez formada sólo puede destruirse mecánicamente. Este comportamiento fue utilizado dentro de los procedimientos experimentales del presente trabajo de investigación para aislar efectivamente y con buenos rendimientos el producto obtenido para todos los experimentos realizados. Para el caso del DMSO la diferencia sustancial se observa en la solubilidad de los productos con respecto a lo insoluble del almidón en dicho solvente. En este caso esta propiedad permite poder realizar análisis de titulación ácido-base y de RMN con una efectividad mayor usando este solvente. Por último se tiene el cloroformo en el cual no se observaron diferencias de ningún tipo entre los compuestos analizados.

Un parámetro que puede describir el comportamiento de los productos en algunos de los solventes empleados para la prueba es el "*Parámetro de solubilidad de Hildebrand*". Dicho termino es aplicado a los polímeros con el objeto de determinar su solubilidad en determinados solvente o mezclas de estos; el mismo se basa en la fuerza total de Van Der Waals que se refleja en un valor de solubilidad y se representa por un valor numérico que indica el comportamiento de la capacidad de solubilización de una sustancia específica. En la tabla 4.2 del capítulo 4 se encuentran expresados los valores del parámetro de Hildebrand. Para el caso del DMSO y del etanol tenemos que los mismos poseen valores casi iguales lo cual denota que ciertamente los productos evaluados tienen cierta interacción con el etanol pero a diferencia del DMSO, también hay involucradas otras fuerzas dentro de la solubilidad como los puentes de hidrogeno que en el caso del parámetro de Hildebrand no se toman en cuenta para la evaluación de la solubilidad. Cabe

destacar que esta metodología de evaluación de la solubilidad establece que mientras más cercanos sean los valores numéricos del parámetro del soluto y del solvente más afinidad existirá entre estos.^[48]

5.7 Adsorción de humedad

Esta prueba se realizó con el objeto de evaluar la hidrofobicidad de los productos obtenidos en términos de absorción de agua por acción de la humedad ambiental, por parte de los productos de reacción. Se evaluó este parámetro en cuatro productos y se comparó con el valor obtenido para el almidón nativo el cual fue extraído del trabajo realizado por Perdomo^[47]. En la tabla 5.8 se muestran los valores obtenidos de humedad en base seca y en base húmeda para cuatro productos así como también los valores de humedad para el almidón nativo tomados de la literatura. La figura 5.25 nos muestra la curva de desorción de humedad para la muestra C.2.3.

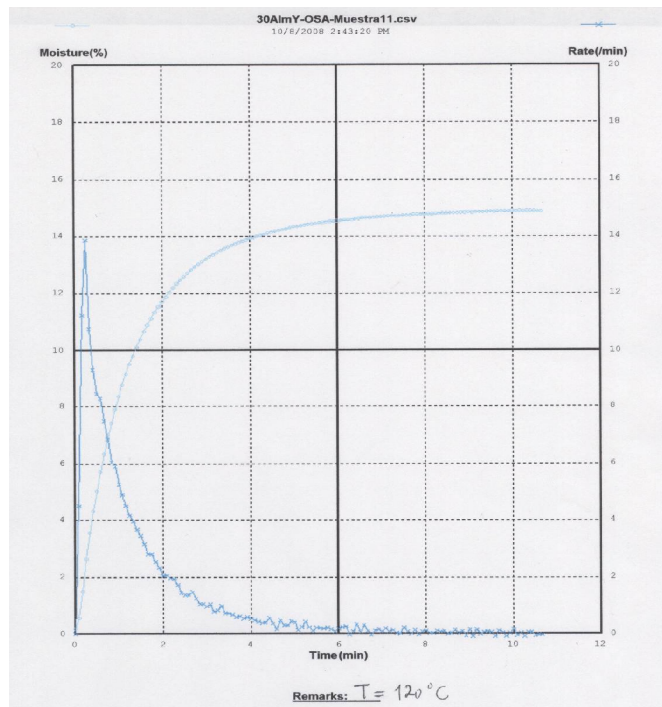


Figura 5.25: Curva de desorción de humedad de la muestra C.2.3 un temperatura de 120 °C

Tabla 5.8: Resultados de Adsorción de humedad para diversos productos

Muestra	% H_{base húmeda}	% H_{base seca}	DS_{RMN}	$\Delta H_{base húmeda}$ (%)
Almidón nativo	18,60	22,00	0	-----
B.2.3	15.16	17,61	0.0009	18,50
C.2.1	14,89	17.39	0.051	20,0
A.2.3	14,88	17,96	0.007	20,0

Comparando los resultados obtenidos se observa que existe una diferencia importante en la adsorción de humedad al comparar los resultados para el almidón nativo con respecto a los exhibidos por los productos, lo que es un indicativo de que el proceso de esterificación conlleva a una hidrofobización apreciable en la molécula de almidón. En cuanto a la comparación entre los resultados de los diversos productos, se pudo observar que no existen diferencias apreciables en la hidrofobicidad con respecto al intervalo de grados de concentración de los productos; sin embargo, cuando se comparan con el almidón no modificado se observa que, por ejemplo, para el producto C.2.1 que posee un 5.1 % de sustitución, hay una reducción del 20% en la adsorción de humedad, que era el objetivo de la modificación química planteada.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

- Se logro optimizar el proceso de esterificación de almidones de yuca con el anhídrido 2-octenil-1-succínico (OSA).
- El uso de cantidades grandes de OSA es contraproducente para el rendimiento de la reacción, siendo el proceso más eficiente con el uso de cantidades bajas de este reactivo.
- El uso de surfactantes como el ácido esteárico contribuye significativamente al proceso de modificación ya que funcionan de puente para el acercamiento de las especies químicas involucradas en el medio de reacción.
- El uso de surfactantes en grandes cantidades demostró ser contraproducente para la modificación química al generar un apantallamiento entre los reactivos y evitar su acercamiento.
- La condición fisicoquímica más adecuada para que el acido esteárico, empleado como surfactante, actué adecuadamente es en forma de sal de ácido ya que bajo esta forma posee la partes hidrofóbica e hidrofílica necesarias para su movilidad e interacción en el medio de reacción.
- La condición fisicoquímica del almidón de partida es un requisito fundamental en la obtención de grados de sustitución (DS) altos. Ha resultado ser más efectivo un almidón de partida activado, gelatinizado y purificado previamente al proceso de esterificación para garantizar que no exista ningún agente interferente en el proceso que pudiera generar reacciones colaterales.
- La reacción colateral más importante en las condiciones de trabajo utilizadas es la hidrólisis del OSA por parte del hidróxido de sodio utilizado en el proceso, por lo que la purificación de todos los reactivos activados (almidón nativo y acido esteárico) es vital para obtener un proceso de esterificación mas eficiente.
- El proceso empleado en esta investigación genera productos de reacción que poseen un carácter hidrofóbico apreciable con respecto al almidón de partida; sin

embargo, esta característica no parece variar en relación con la variación del grado de sustitución de acuerdo a los estudios de adsorción de humedad.

- El procedimiento más eficiente en términos de generación de grados de sustitución altos fue el procedimiento C.2.3 ($DS_{\text{RMN}} = 0.051$; $DS_{\text{Titulación}} = 0,047$), en el cual valores bajos de concentración de OSA (20 % p/p) y de surfactante (2 % p/p) así como el tratamiento previo de activación, gelatinización y liofilización del almidón nativo y la activación del ácido esteárico contribuyeron a la obtención del producto con el mayor grado de sustitución de la investigación realizada.
- El procedimiento de trabajo vía húmeda facilita la obtención de un producto que puede ser aislado y purificado.
- En cuanto a la metodología de cuantificación del grado de sustitución (DS) de productos Alm_{OSA}, el procedimiento más eficiente en términos de manejo de muestra y sencillez en la determinación es el de RMN-¹H.
- Los análisis por Microscopia Electrónica de Barrido mostraron cambios morfológicos totales en los productos obtenidos con respecto al almidón de partida.

6.2 Recomendaciones

- ❖ Tomar en cuenta otras opciones para la determinación del grado de sustitución de los productos como puede ser la cuantificación vía FT-IR de la del producto al tratarlo químicamente con NaOH para romper con el enlace ester y cuantificar por medio de una relación de absorbancias y posterior construcción de una curva de calibración respecto a las señales características de esta descomposición.
- ❖ Realizar un estudio morfológico por MEB más exhaustivo de productos derivados del procedimiento C con el objeto de establecer de manera mas amplia las razones de aparición de porosidad en una cantidad considerable de partículas de los productos derivados de esta procedimiento.
- ❖ Ampliar el estudio para el procedimiento C empleando diversas cantidades de surfactante entre 2 y 10 % para observar el comportamiento real del mismo en este intervalo.

- ❖ Ampliar la curva de calibración de FT-IR / RMN-¹H con mas productos para obtener un mejor ajuste de la ecuación.
- ❖ Realizar un estudio detallado por medio de la difracción de rayos X para observar el grado de cristalinidad que de los productos y como cambia este en la medida en que el almidón es calentado en medio acuoso sucesivas veces.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PRODECA c.a. “Estudio de Mercado de la Yuca y sus Derivados en Venezuela”. Caracas (2005)
- [2] A. Tuija. “Método para el Apresto del Papel”. Patente ES N° 2251069 (1998)
- [3] J. Jay-Lin. “Degradable Plastics from Octenylsuccinate Starch”. U.S. Patent. N° 5059642 (1991)
- [4] R. Billmers. “Cosmetic Compositions Containing Hydrophobic Starch Derivates”. U.S. Patent N° 5776476 (1998)
- [5] I. Pieter. “Composición Adhesiva”. Patente ES N° 2241302 (1999)
- [6] I. Rivero, V. Balsamo, A. Müller. Microwave-assisted Modification of Starch for Compatibilizing LLDPE/starch Blends. *Carbohydr. Polym.*, 75: 343-350 (2009)
- [7] A. Jyothi, K. Rajasekharan, S. Moorthy, J. Sreekumar. “Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Succinate Derivatives of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch”. *Starch/Stärke*. 57: 556-563 (2005)
- [8] P. Buwalda. “Hydrophobic Starch Derivates”. U.S. Patent N° 7157573 B2 (2007)
- [9] J. Cheftel. “Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos”. Editorial Acribia. Zaragoza (1976)
- [10] H. Charley. “Tecnología de Alimentos. Procesos Químicos y Físicos en la Preparación de Alimentos”. Noriega Editores. México (2004)
- [11] J. Boatella, R. Codony. “Química y Bioquímica de los Alimentos II”. Edicions Universitat. Barcelona (2004)
- [12] S. Norris. “Industrias de Proceso Químico”. Editorial Dossat. Madrid (1954)

- [13] R. Perry, D. Green. "Manual del Ingeniero Químico". 7ª edición. Vol. 4, McGraw Hill. España (2001)
- [14] Ministerio de Ciencia y Tecnología. "Manual del Productor de Yuca". Venezuela (2006)
- [15] Adebowale KO, Olu-Owolabi BI, Olawumi EK, Lawal OS. Functional Properties of Native, Physically and Chemically Modified Breadfruit (*Artocarpus artilis*) Starch. *Ind Crops Prod*;21: 343-351 (2005)
- [16] Sangseethong K, Lertpanit S, Sriroth, K. Hypochlorite Oxidation of Cassava Starch. *Starch/Starke*; 58(2): 53-54 (2005)
- [17] Badui DS. Química de los Alimentos. 3ra Edición, México. Editorial. Alhambra Mexicana. pp. 429 (1999)
- [18] R. Morrison, R. Boyd. "Química Orgánica". 5ª edición. Pearson Education. USA (1998)
- [19] R. Bruckner. "Advanced Organic Chemistry. Reaction Mechanisms". 4ª edición. Elsevier. USA (2002)
- [20] L.G. Wade. "Química Orgánica". 2ª edición. Pearson Educación. México (1993).
- [21] S. Matson. "Phase Transfer Catalysis". U.S. Patent N° 4754089 (1988)
- [22] B. Hayes. "Microwave Synthesis. Chemistry at the Speed of Light". CEM Publishing. USA (2002)
- [23] J. Gallawa. "The Complete Microwave Oven Handbook: Operation, Maintenance, Troubleshooting and Repair". Prentice Hall. USA (1989)
- [24] G. Garrido. "Procedimientos Básicos para el Laboratorio de Apoyo y Diagnóstico". Universidad Nacional Autónoma de México. México (2003)

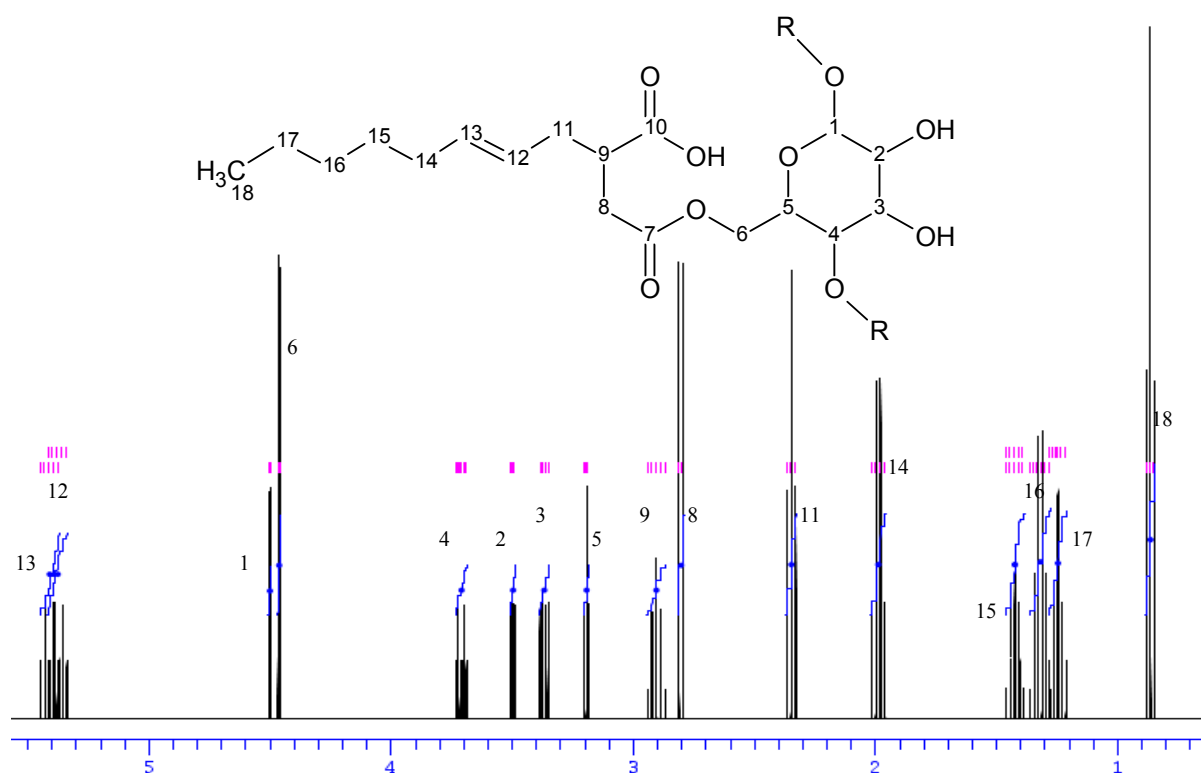
- [25] R. Alonzo. "El Horno Microondas". Escuela Técnica de Secundaria Durango. México (2008)
- [26] C. Caldwell, O. Mackewicz. "Polysaccharide Derivatives of Substituted Dicarboxylic Acids". U.S. Patent N° 2661349 (1953)
- [27] L. Kovats. U.S. Patent: 3732207, (1973)
- [28] M. Tessler. U.S. Patent: 3928321, (1975)
- [29] Y. Jeon, A. Viswanathan, R. Gross. "Studies of Starch Esterification: Reactions with Alkenylsuccinates in Aqueous Slurry Systems". *Starch / starke*. 51: 90-91 (1999)
- [30] A. Jyothi, K. Rajasekharan, S. Moorthy, J. Sreekumar. "Synthesis and Characterization of Succinate Derivatives of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *Starch/Stärke*. 57: 319-324 (2005)
- [31] G. He, X. Song, H. Ruan, F. Chen. "Octenyl Succinic Anhydride Modified Early *Indica* Rice Starches Differing in Amylose Content". *J. Agric. Food Chem.* 54: 2775-2779 (2006)
- [32] R. Bhosale, R Singhal. "Process Optimization for the Synthesis of Octenyl Succinyl Derivative of Waxy Corn and Amaranth Starches". *Carbohydr. Polym.* 66: 521-527 (2006)
- [33] H. Chi, K. Xu, D. Xue, C. Song, W. Zang, P. Wang. "Synthesis of Dodecenyl Succinic Anhydride (DDSA) Corn Starch". *Food Res. Inter.* 40: 232-238 (2007).
- [34] Yanjie Bai. Preparation and Structure of Octenyl Succinic Anhydride Modified Waxy Maize Starch, Microporous Starch and Maltodextrin. B.S., China Agricultural University (2006)

- [35] L. Zhongdong, L. Peng, J. Kennedy. "The Technology of Molecular Manipulation and Modification Assited by Microwaves as Applied to Starch Granules". *Carbohydr. Polym.* 61: 374-378 (2005)
- [36] P. Siemion, J. Kapusniak, J. Koziol. "Solid-state Termal Reactions of Starch with Semicarbazide Hydrochloride. Cationic Starches of a New Generation". *Carbohydr. Polym.* 62: 182-186 (2005)
- [37] R. Kesselmans. "Derivados de Almidón Hidrófobos" Patente ES N° 2208268 (2000)
- [38] D. Skoog. "Análisis Instrumental". 4ª edición. McGraw Hill. Madrid (1993)
- [39] J Goldstein; D. Newbrury; P. Echlin; D. Joy; Ch. Fiori; E. Lifshin. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum Press. New York & London (1992)
- [40] L. Sivoli. "Cambios en la Estructura Granular durante el Proceso de Modificación Química (fosfatado - acetilado) del Almidón de Yuca Analizados por Microscopía Óptica y Electrónica". *Acta Microscópica.* 14: 5-9 (2007)
- [41] Z. González, E. Pérez. "Evaluación Fisicoquímica y Funcional de Almidones de Yuca (*Manihot esculenta* Crantz) pregelatinizados y Calentados con Microondas". *Acta científica venezolana.* 54: 127-137 (2003)
- [42] López, E.E.⁽ⁱ⁾; Santos, L.N.⁽ⁱ⁾; Feltrinelli, M. Almidones Nativos vs. Almidones Modificados: Cómo Diferenciarlos y Clasificarlos por Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ¹H). INTI-Química (2004)
- [43] Lide, D. Handbook of Chemistry and Physics. 84ª Edición. CRC Press. USA (2004)

- [44] Contó, K. Modificación Química de Almidones Mediante el Uso de Sales Cuaternarias de Amonio. Proyecto de maestría. Universidad Simón Bolívar. Venezuela (2008)
- [45] Hesse, M. Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie. 6^{ta} edición. Editorial Thieme. Alemania (2005)
- [46] Banfi, Damiano; Patiny, Luc www.nmrdb.org: Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line, *Chimia*, 62, 280-281 (2008)
- [47] J. Perdomo, A. Cova, Sandoval, L. García, E. Laredo, A.J. Müller. "Glass Transition Temperatures and Water Sorption Isotherms of Cassava Starch". *Carbohydr. Polym.*, doi:10.1016/j.carbpol.2008.10.023 (2008)
- [48] P. Garbelotto. Solventes Industriales. Selección, Formulación y Aplicación. 1^{era} edición. Editorial Blucher. Brasil (2007)

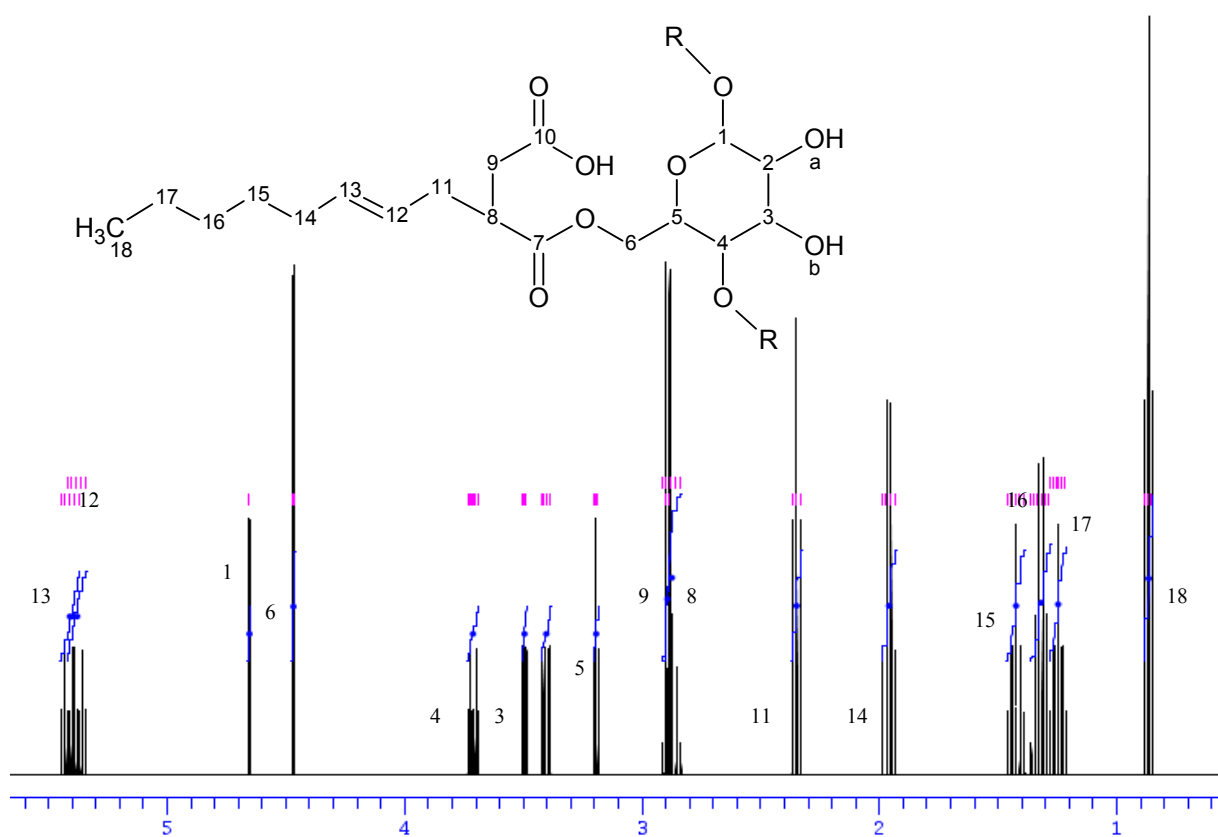
APÉNDICE

Figura A.1: Estimación teórica de un RMN ^1H para un producto Alm_{OSA} proveniente de un ataque al carbono menos sustituido del anillo de la OSA



Número del carbono	Desplazamiento químico teórico
18	0,86
16	1,25
17	1,32
15	1,42
14	1,99
11	2,35
8	2,80
9	2,90
5	3,19
3	3,37
2	3,50
4	3,71
6	4,46
1	4,50
12	5,38
13	5,41

Figura A.2: Estimación teórica de un RMN ^1H para un producto Alm_{OSA} proveniente de un ataque al carbono más sustituido del anillo de la OSA



Número del carbono	Desplazamiento químico teórico
18	0,87
16	1,25
17	1,32
15	1,42
14	1,96
11	2,35
8	2,87
9	2,89
5	3,19
3	3,40
2	3,50
4	3,71
6	4,47
1	4,65
12	5,38
13	5,41

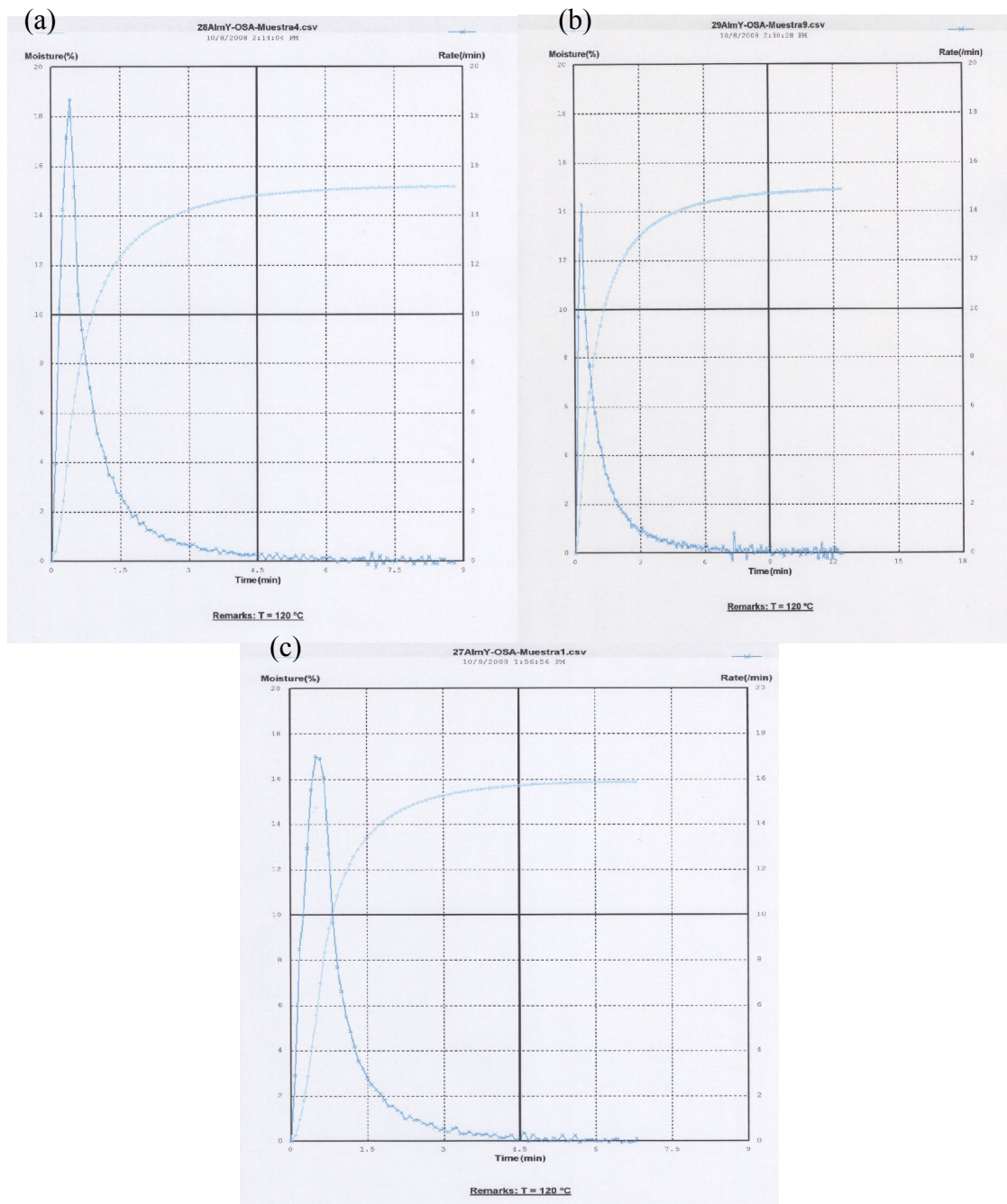


Figura A.3: Curvas de desorción de humedad a 120 °C de las muestras (a) A.2.3, (b) B.2.3 y (c) A.1.1

Tabla A.1: Grados de sustitución (DS) de los productos obtenidos por titulación

Experimento	DS ₁	DS ₂	DS _{prom}
Procedimiento A			
A.1.1	0,020	0,024	0,022 ± 0,003
A.1.2	0,016	0,012	0,014 ± 0,003
A.2.1	0,015	0,020	0,017 ± 0,004
A.2.3	0,024	0,027	0,025 ± 0,002
A.2.2	0,023	0,019	0,021 ± 0,003
A.2.4	0,023	0,024	0,023 ± 0,001
Procedimiento B			
B.1.1	0,024	0,019	0,022 ± 0,004
B.2.1	0,011	0,012	0,011 ± 0,001
B.2.3	0,004	0,004	0,004 ± 0
Procedimiento C			
C.1.1	0,024	0,024	0,024 ± 0
C.2.1	0,049	0,044	0,046 ± 0,004
C.2.3	0,032	0,028	0,030 ± 0,003

Tabla A.2: Comparación de los grados de sustitución (DS) obtenidos por RMN-¹H y titulación

Espectroscopía RMN - ¹ H				
Muestra	Integral Referencia (X ppm)	Integral metil (X ppm)	DS _{RMN}	DS _{titulación}
B.2.3	8,53	0,023	0,001	0,004
A.2.3	3,805	0,085	0,007	0,022
C.2.3	2,432	0,155	0,021	0,030
C.1.1	2,053	0,259	0,042	0,024
C.2.1	4,693	0,716	0,051	0,046

Tabla A.3: Relación de absorbancias para los productos evaluados por espectroscopia infrarroja

Espectroscopia FT-IR					
Muestra	Señal Referencia almidón		Señal Ester		A_m / A_r
	λ_2 (cm ⁻¹)	A_r	λ (cm ⁻¹)	A_m	
B.2.3	930,64	0,068	1719,86	0,057	0,838
A.2.3	931,95	0,028	1722,04	0,021	0,769
C.2.3	927,79	0,030	1724,05	0,028	0,923
C.1.1	931,95	0,010	1720,12	0,012	1,230
C.2.1	931,95	0,017	1722,09	0,021	1,243

* A_r : Absorbancia de la señal de referencia del almidón

** A_m : Absorbancia de la señal del ester

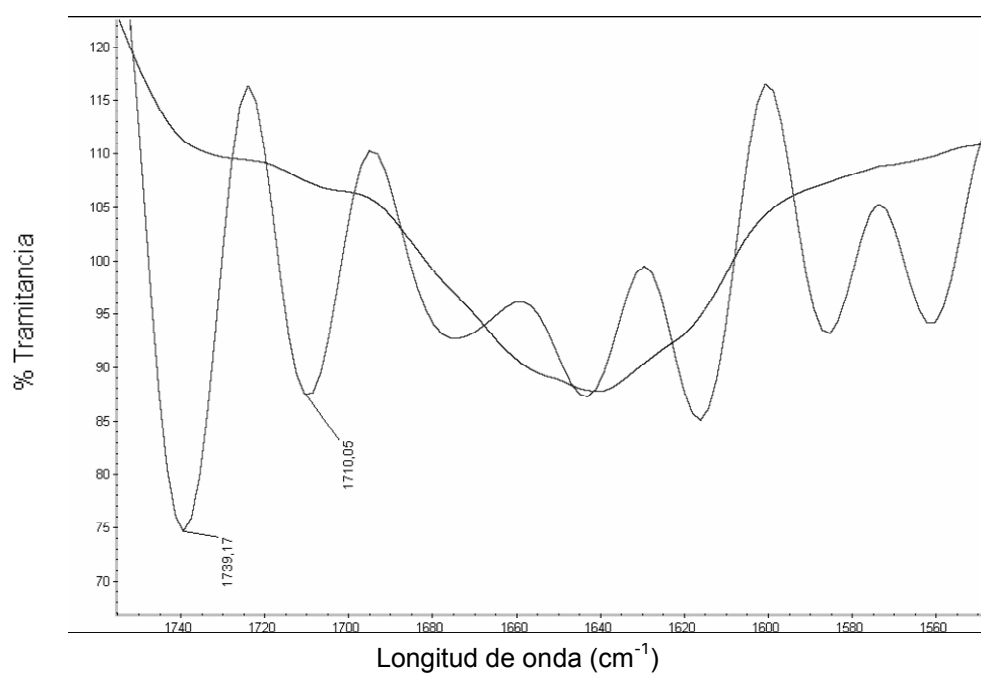


Figura A.4: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto A.2.3

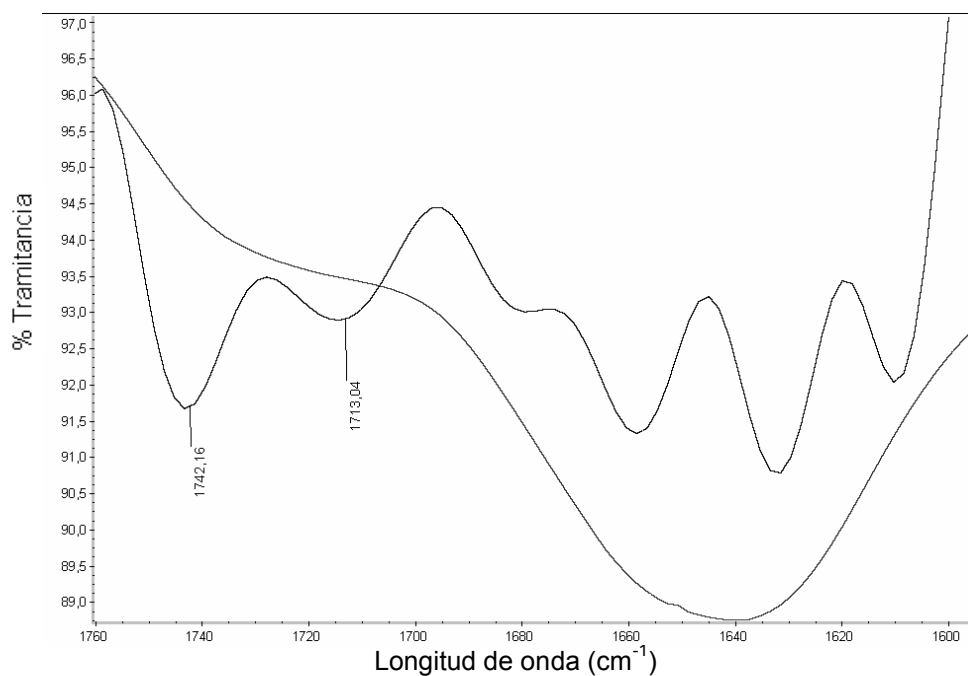


Figura A.5: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto A.2.4

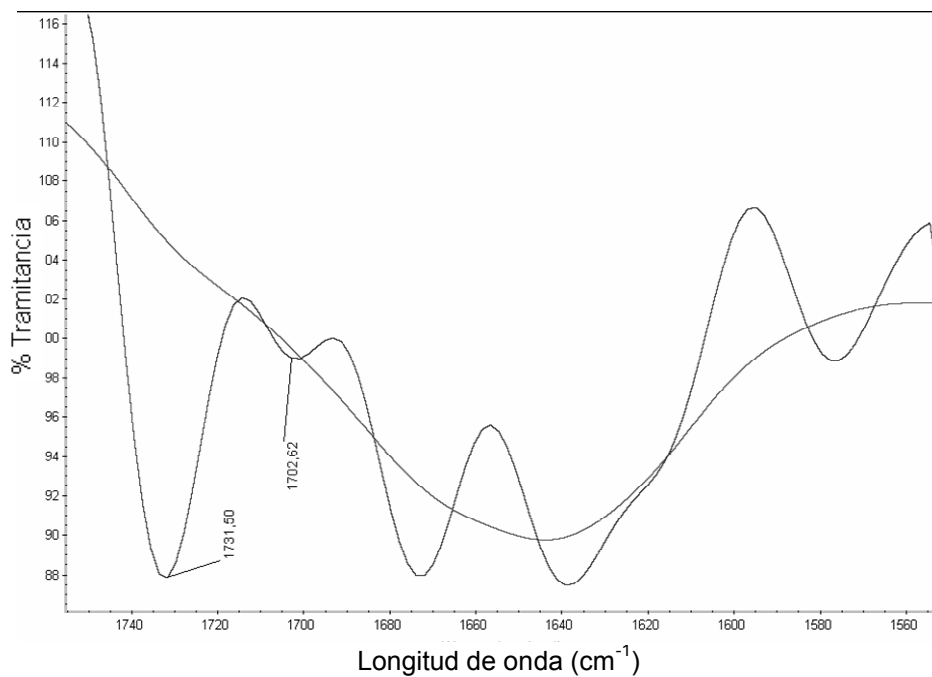


Figura A.6: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto B.2.3

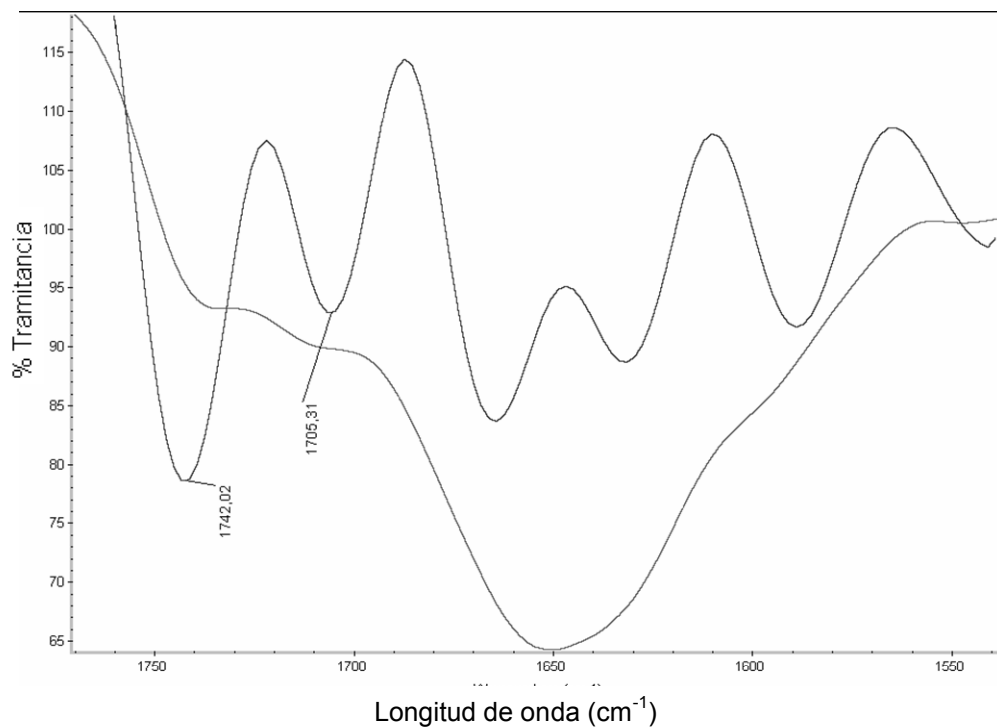


Figura A.7: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto C.1.1

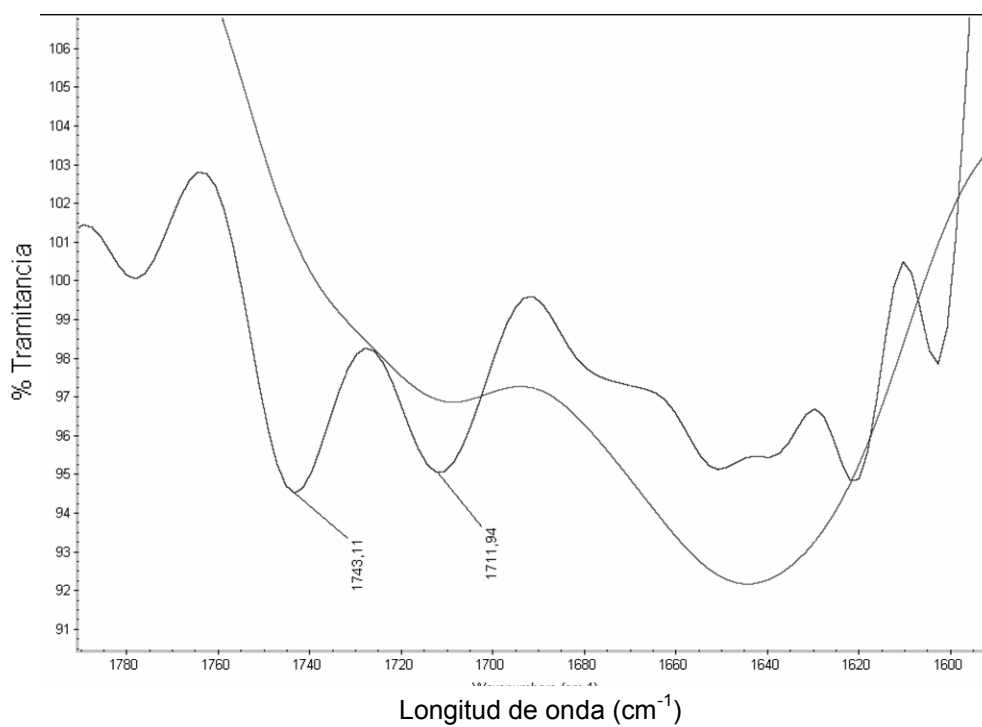


Figura A.8: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto C.2.1

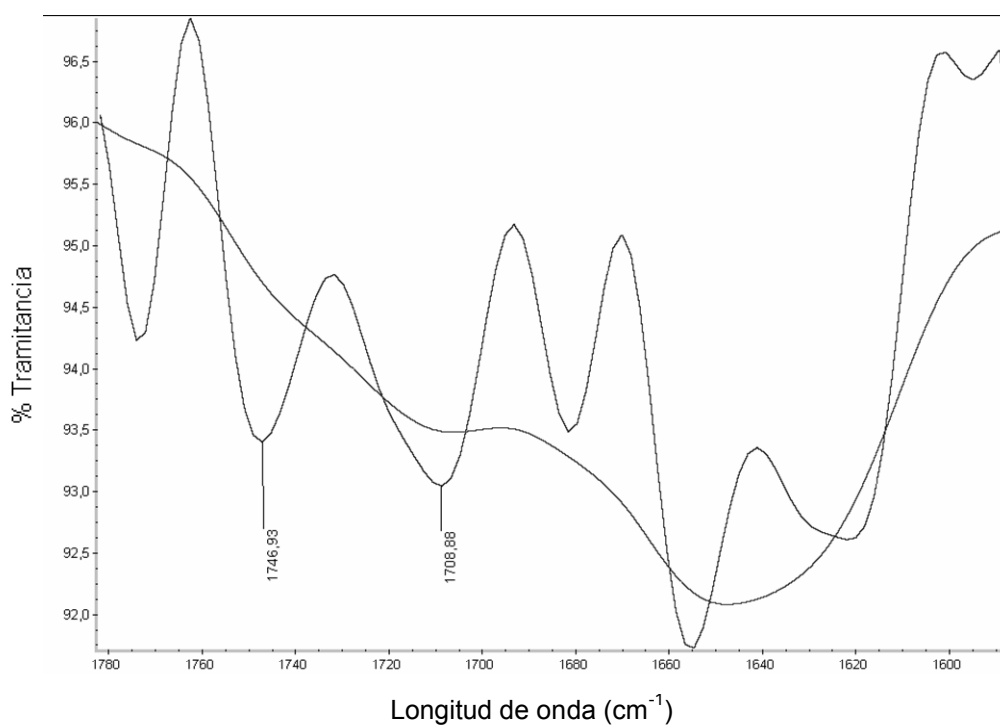


Figura A.9: Deconvolución de la región 1550-1760 cm⁻¹ del espectro infrarrojo del producto C.2.3