

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE YUCA NATIVO MEDIANTE LA REACCIÓN DE CARBOXIMETILACIÓN EN MEDIO ACUOSO

SEBASTIÁN MOLLEGA¹, SIMÓN E. BARRIOS², JOSÉ L. FEIJOO¹, JESÚS M. CONTRERAS², ALEJANDRO J. MÜLLER¹,
FRANCISCO LÓPEZ-CARRASQUERO²

¹Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar,
Apartado 89000, Caracas 1080A, Venezuela.

²Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

Autores de correspondencia: A.J. Müller (amuller@usb.ve) y F. López-Carrasquero (flopezc@ula.ve)

Recibido: marzo de 2010

Recibido en forma final revisado: marzo de 2011

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio de la carboximetilación del almidón de yuca en medio acuoso empleando ácido monocloroacético (AMCA) como agente modificante. Todas las variables que afectan el proceso de modificación química se investigaron de manera sistemática. Las cinco variables de reacción seleccionadas fueron: tiempo de activación, temperatura de activación, tiempo de reacción, relación almidón/solvente (% p/v) y relación molar entre reactivos: agente activante, agente modificante y unidades anhidroglucosa (NaOH:AMCA:UAG). Estas variables se analizaron a fin de optimizar las condiciones de reacción, que dan lugar a los mayores grados de sustitución (GS) y a los más altos valores de viscosidad en soluciones acuosas. Esto representa una aproximación novedosa a la modificación química del almidón pues balancea el grado de sustitución obtenido con la minimización de la degradación química durante la reacción. Se pudo observar que si bien factores como el aumento de la temperatura y del tiempo favorecen un mayor GS, también reducen los valores de viscosidad. Las condiciones que conducen a productos con las mayores viscosidades son una concentración de 5% de almidón/H₂O, 50 °C como temperatura de activación, 2 horas de activación, 3 horas de reacción y una relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 (NaOH:AMCA:UAG). El valor máximo de viscosidad a bajas tasas de corte obtenido fue de 0,26 Pa·s cuando se midió en una solución salina al 3% p/p del almidón modificado y 0,1 M de NaCl.

Palabras clave: Almidón, Carboximetilación, Carboximetil almidón, Ácido monocloroacético, Propiedades reológicas.

CHEMICAL MODIFICATION OF CASSAVA STARCH BY CARBOXYMETHYLATION REACTION IN AQUEOUS MEDIA

ABSTRACT

In this work, a study was performed on the carboxymethylation of cassava starch in aqueous media by employing monochloroacetic acid as the modification reagent. All the variables that can affect the process of chemical modification were systematically studied. The five selected reaction variables were: activation time, activation temperature, starch/solvent ratio (w/v %) and the molar ratio between the following reactants: activating agent:modifying agent:anhydroglucose units (NaOH:MCAA:AGU). These variables were analyzed with the aim of optimizing the reaction conditions which could yield the highest degrees of substitution (DS) and the highest viscosity values in aqueous solution. This represents a novel approach to the chemical modification of starch since it balances the degree of substitution obtained with the minimization of chemical degradation during the reaction. It was observed that even though factors like temperature increases or longer reaction times favored higher DS values, they also lead to viscosity reductions. The conditions that yield the products with the highest viscosities are: a starch concentration of 5% in water, 50 °C as activation temperature, 2 hours of activation, 3 hours of reaction and a molar relationship between reactants equal to 2:1:1 (NaOH:MCAA:AGU). The maximum viscosity value at low shear rates obtained was 0.26 Pa.s when it was measured in a saline solution at 3% w/w of modified starch and 0.1 M of NaCl.

Keywords: Starch, Carboxymethylation, Carboxymethyl starch, Monochloroacetic acid, Rheological properties.

INTRODUCCIÓN

La yuca (*Manihot Esculenta*, sin. *M. Utilissima*), también conocida como mandioca o cassava, es un arbusto o planta oriunda de los países tropicales, representa uno de los cultivos de mayor importancia y abundancia de dichas zonas. Este cultivo es una fuente importante de almidón, el mismo contiene entre un 20 y un 30% de amilosa. Hasta ahora el empleo del almidón en el área industrial, se ha dirigido fundamentalmente a la industria textil y alimenticia. Esto se debe a sus propiedades naturales y características del mismo, tales como su estructura granular, poca solubilidad en agua fría, facilidad de dispersión coloidal durante procesos de calentamiento, propiedades adhesivas y además por su capacidad para comportarse como agente espesante, enlazante y texturizante (Jaspree *et al.* 2007). La modificación química del almidón y de otros polisacáridos, constituye una de las alternativas más importantes a la hora de producir polímeros biodegradables y en el caso particular de los almidones, dichas modificaciones por lo general involucran un cambio en su estructura granular, lo que conduce a productos con comportamientos de gelatinización, hinchamiento y solubilidad diferentes a los almidones de partida; aspectos que incrementan su potencial aplicabilidad en el área industrial. Dependiendo de la naturaleza del agente modificante empleado, se pueden sintetizar almidones con carácter hidrofóbico o hidrofílico según sea el caso (Jaspree *et al.* 2007; Heinze & Koschella, 2005).

La reacción de carboximetilación ha sido estudiada desde hace varias décadas como una metodología para la modificación del almidón, porque representa una alternativa sencilla a través de la cual pueden obtenerse derivados con propiedades prometedoras (Lazik *et al.* 2002; Zhang, 2001; Kittipongpatana *et al.* 2006; Zhouet *et al.* 2007; Jie *et al.* 2004; Volkert, 2004; Moorthy *et al.* 2006). Esta modificación es fundamentalmente una reacción de eterificación que tiene como principal objeto insertar grupos hidrofílicos a las unidades de anhidroglucosa (UAG), a fin de estabilizar el almidón en medio acuoso y prevenir el fenómeno de retrogradación que sufren los mismos en solución a bajas temperaturas (Heinze & Koschella, 2005; Jie *et al.* 2004, Volkert *et al.* 2004; Stojanovic *et al.* 2005).

La carboximetilación consta de dos pasos sucesivos de acuerdo a la reacción de eterificación de Williamson, que se encuentran descritos de forma esquemática en la figura 1.

Finalmente es importante destacar que el grado de sustitución (GS) y el rendimiento de la reacción que se obtienen tanto en las reacciones de carboximetilación como en otras

modificaciones, dependen en gran medida de la fuente de la cual es extraído el sustrato (Moorthy *et al.* 2006).

Durante los últimos cincuenta años, el almidón ha sido usado como materia prima para el desarrollo de aditivos poliméricos en el campo de la industria petrolera. En este sentido, existen estudios basados en la preparación y propiedades de almidones eterificados para su uso en el campo petrolero, en particular en la preparación de derivados altamente sustituidos (Zhang, 2001). Sin embargo, existe un gran vacío en lo referente a estudios reológicos que relacionen la estructura y modificación de los CMA con los comportamientos que puedan presentar sus soluciones al ser sometidas a procesos de corte (Lapasin *et al.* 1992).

Por tal motivo, en este trabajo se estudió la reacción de carboximetilación en medio acuoso del almidón de yuca nativo a fin de optimizar las condiciones de reacción que permitan obtener derivados con grados de sustitución relativamente altos y buenas propiedades reológicas. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía FT-IR y sus propiedades en solución fueron evaluadas empleando reología de corte simple. Estos productos podrían ser utilizados como posibles sustitutos de otros aditivos empleados actualmente en formulaciones de lodos de perforación para la extracción de crudo.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Almidón de yuca (donado por INVEYUCA, El Tigre, Edo. Anzoátegui, Venezuela): Su contenido de amilosa fue determinado espectrofotométricamente por yodometría (Ruales *et al.* 2000; Flores, 2006). La modificación del almidón se realizó en un balón de tres bocas, equipado con un agitador mecánico a través de un tapón monohoradado y un condensador de reflujo, se preparó una suspensión de almidón en agua a 25 °C, al porcentaje requerido. Posteriormente, manteniendo la agitación se agregó el NaOH en la proporción correspondiente. La temperatura de reacción se elevó hasta el valor preestablecido y se mantuvo allí durante el tiempo de activación (120 ó 240 min). Finalizado el tiempo de activación, se adicionó el agente modificante (AMCA). Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar la mezcla de reacción y se trasvasó hacia un vaso de precipitado, en el cual se procede a neutralizarla usando HCl diluido. El almidón modificado (CMA) se precipitó en acetona, se filtró y se secó al vacío a 40 °C. Finalmente, el CMA es pulverizado en un molinillo eléctrico a 8000 rpm.

Agua: Destilada y desionizada antes de ser usada.

Otros reactivos y solventes: Alcohol isopropílico (C₃H₈O),

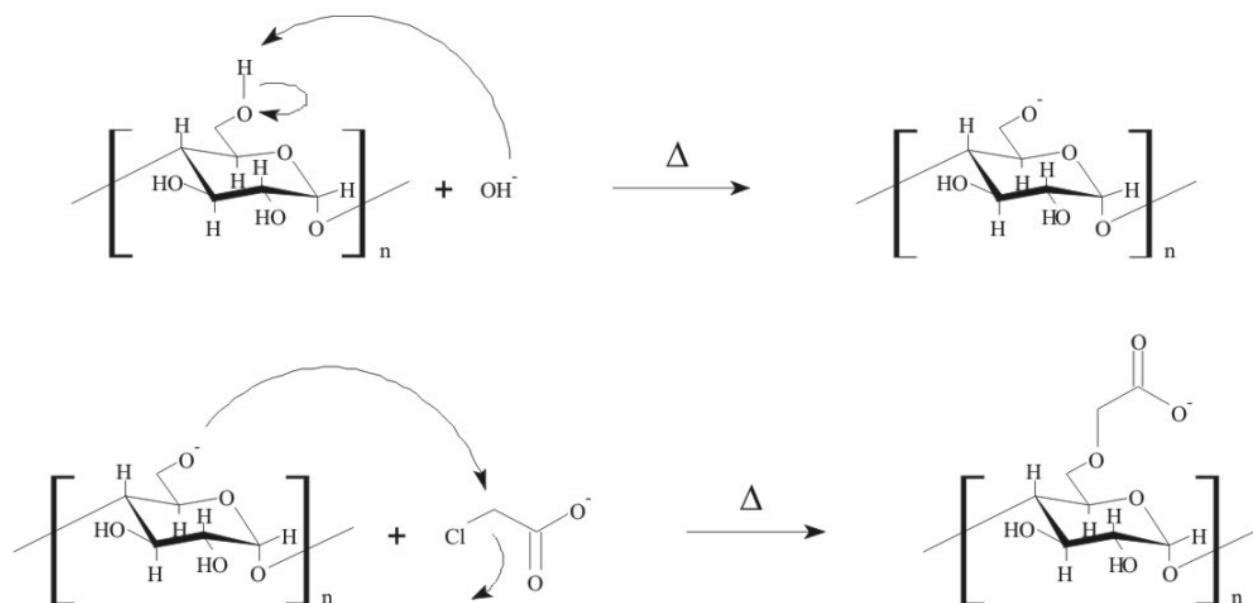


Figura 1. Reacción de carboximetilación.

98%, Productos Disquifar, C.A; Ácido monochloroacético (ClCH_2COOH), 98%, Clariant; Hidróxido de Sodio (NaOH), 98%, Eka Kemi; Ácido acético (CH_3COOH), 99,8%, Riedel-de Haën, fueron usados sin purificación previa.

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro Nicolet Magna 550 FT-IR, a partir de pastillas de KBr. Los valores de GS fueron estimados usando el método de titulación previamente descrito por Stojanovic (Stojanovic *et al.* 2005). Para realizar el estudio de las propiedades reológicas, todas las soluciones fueron sometidas a un tratamiento previo que consistió en calentar a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora antes de tomar las medidas con la finalidad de solubilizar y homogenizar completamente las muestras. Los análisis reométricos se realizaron en un reómetro ARES (902-30004), de Rheometrics Scientific, de velocidad de deformación controlada, a partir de soluciones acuosas al 3% p/p del almidón modificado. La geometría utilizada fue la de doubles cilindros concéntricos (doble Couette) con un controlador de temperatura a $25,00 \pm 0,05\text{ }^\circ\text{C}$, en un rango de $0,1$ a 1000 s^{-1} . Todas las soluciones que se analizaron

fueron preparadas bajo una concentración de NaCl de $0,1\text{ M}$. En vista de que dependiendo del GS la solubilidad del almidón era variable, se decidió realizar un tratamiento térmico para garantizar la homogeneidad de todas las soluciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de las condiciones de reacción sobre el proceso de carboximetilación en medio acuoso y especialmente sobre el GS y η , fue estudiado variando un parámetro a la vez, mientras que los demás se mantuvieron constantes. Los cinco parámetros de reacción seleccionados fueron el tiempo de activación, temperatura de activación, tiempo de reacción, relación almidón/solvente (% p/v) y relación molar entre reactivos ($\text{NaOH} : \text{AMCA} : \text{UAG}$). El diseño experimental mediante el cual se evaluaron cada una de estas variables, se muestra en la figura 2.

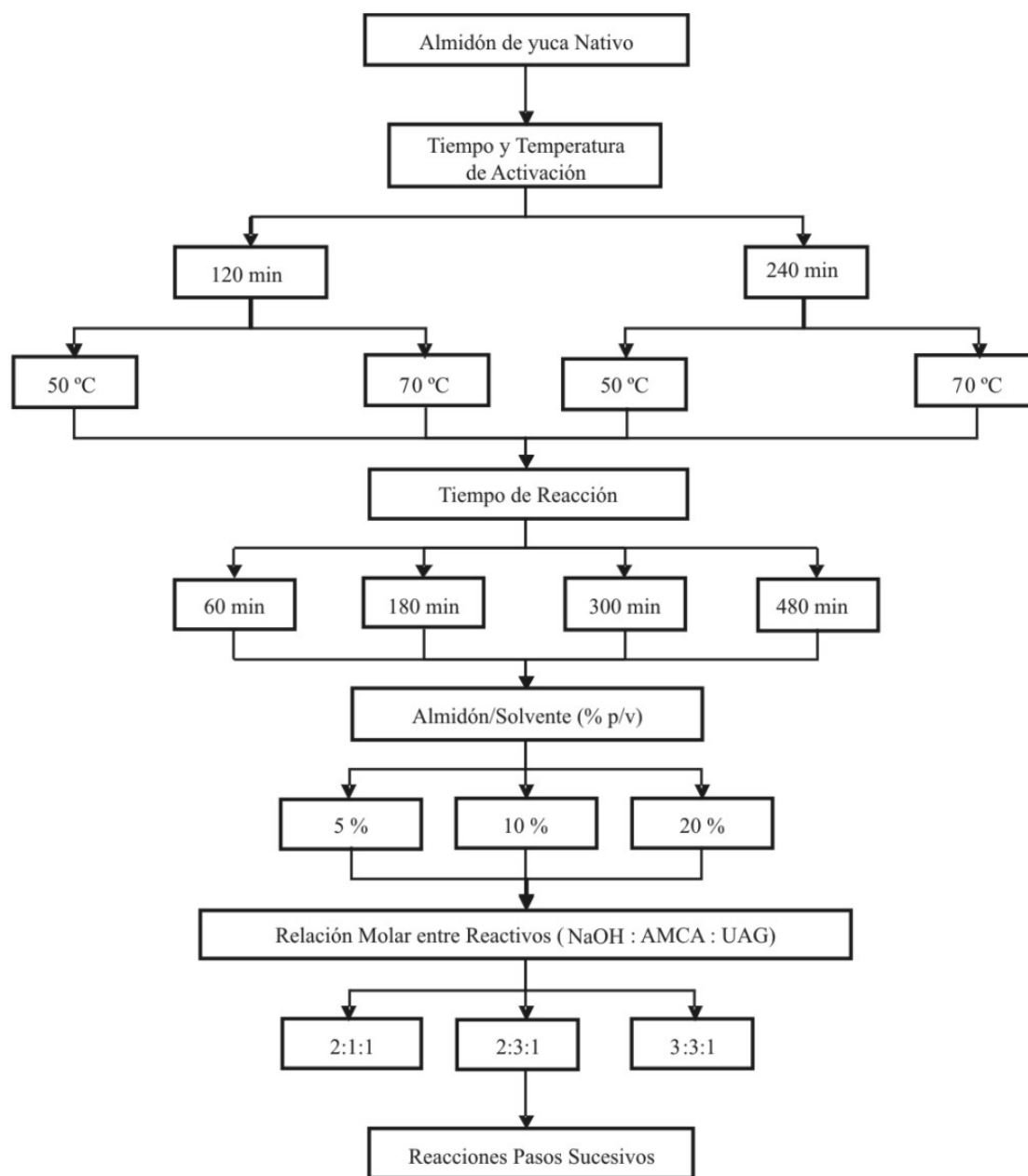


Figura 2. Esquema del estudio sistemático de las variables de reacción utilizadas para la optimización de las condiciones de reacción en medio acuoso.

OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN

Para optimizar estas variables se llevaron a cabo 4 experimentos en los que el tiempo de activación fue de 120 y 240 minutos y la temperatura de 50 y 70°C. En la Tabla 1 se muestran las condiciones y los valores de GS y η_0 (en este trabajo se utilizará el subíndice cero en la viscosidad para indicar que fue un valor determinado a muy bajas tasas de corte, o tendiente a un valor de cero) obtenidos con los tiempos y temperaturas de activación estudiados.

Los resultados presentados en la Tabla 1 indican para ambas temperaturas, que al incrementarse el tiempo de activación se produce un aumento en el GS. Este comportamiento estaría directamente relacionado con el hecho de que al someter el almidón a un tratamiento alcalino más prolongado existirá una mayor probabilidad de que se formen más grupos alcóxidos (RO^-).

Tabla 1. Condiciones de reacción, valores de grado de sustitución y η_0 obtenidos en la optimización de las variables tiempo y temperatura de activación (a).

| Muestra | T (°C) | NaOH (g) | NaOH (mol) | AMCA (g) | AMCA (mol) | UAG (g) | UAG (mol) | GS | $\eta_0^{(b)}$ (Pa·s) |
|---------------------|--------|----------|------------|----------|------------|---------|-----------|-------|-----------------------|
| 120m-T ₁ | 50 | 3,00 | 0,0750 | 3,50 | 0,0370 | 5,98 | 0,0369 | 0,071 | 0,26 |
| 240m-T ₁ | 50 | 2,93 | 0,0733 | 3,52 | 0,0373 | 6,00 | 0,0370 | 0,109 | 0,11 |
| 120m-T ₂ | 70 | 2,96 | 0,0740 | 3,51 | 0,0371 | 6,00 | 0,0370 | 0,071 | 0,04 |
| 240m-T ₂ | 70 | 2,94 | 0,0735 | 3,49 | 0,0369 | 5,99 | 0,0370 | 0,147 | 0,01 |

^(a) Tiempo de reacción igual a 3 horas, (NaOH: AMCA: UAG) 2:1:1 (mol:mol:mol), almidón/agua 5% (%p/v). ^(b) medido en una solución salina de NaCl 0,1M y a una concentración de almidón de 3% p/p

Por otro lado, la temperatura también favorece el incremento del GS. Esta tendencia también ha sido observada por otros autores (Volkert *et al.* 2004; Hebeish *et al.* 1990; Heinze *et al.* 1999; Bhattacharyya *et al.* 1995; Stojanovic *et al.* 2000), sin embargo, resulta difícil establecer una comparación precisa porque cada autor utiliza almidones extraídos de distintas fuentes (papa, maíz, entre otros). Es bien sabido que la proporción de amilosa:amilopectina varía dependiendo de la fuente de la cual es extraído el almidón y esta relación afecta significativamente el GS alcanzado (Jie *et al.* 2004). En la Tabla 1 también se puede observar, que el mayor GS alcanzado en estas condiciones es de 0,147, el cual se encuentra alejado del máximo valor teórico (GS=1) de acuerdo a la relación molar empleada 2:1:1 (NaOH: AMCA:AUG). Esto podría atribuirse a que en sistemas de reacción completamente acuosos y alcalinos (fase de activación) el almidón tiende a gelatinizar, incluso a temperatura ambiente, dificultándose la agitación del medio de reacción debido a las altas viscosidades alcanzadas (Hofreiter

et al. 1986). Por otra parte, estas condiciones de reacción también pueden dar lugar a reacciones secundarias indeseadas (neutralización entre el activante y agente modificante y formación de glicolato de sodio) (Volkert *et al.* 2004) las cuales hacen que las cantidades de agente modificante (AMCA) y activante (NaOH) disminuyan en el medio de reacción y de esta manera la extensión de la modificación se vería reducida dando como resultado menores grados de sustitución. Al utilizar la sal del ácido este problema no se presenta porque el ataque de los grupos alcóxido (R-O) hacia el agente modificante se lleva a cabo de manera directa (Barrios *et al.* 2007).

La modificación del almidón se confirmó al analizar los espectros de FTIR de los cuatro productos obtenidos y representados en la figura 3A donde se comparan con el almidón de partida.

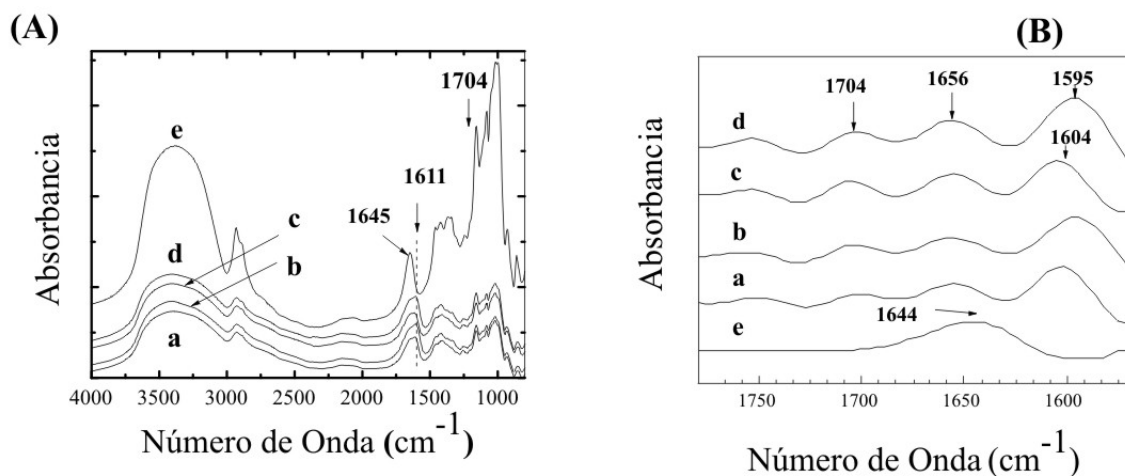


Figura 3. (A) Espectro de FTIR de los productos obtenidos en la optimización de las variables tiempo y temperatura de activación en medio acuoso. (B) Espectros de FTIR deconvolucionados en la zona de interés. a) 120T1, b) 240T1, c) 120T2, d) 240T2; e) almidón nativo

La principal diferencia entre el almidón nativo y los modificados, consiste en el ensanchamiento de la señal que aparece a 1645 cm^{-1} en el espectro del almidón, así como un desplazamiento del máximo a 1611 cm^{-1} , tal como puede ser apreciado en la Figura 3A. Esta señal a 1645 cm^{-1} guarda relación con el agua absorbida por el almidón mientras que el máximo que aparece a 1611 cm^{-1} se atribuye al carboxilato unido al almidón producto de la modificación (Barrios *et al.* 2007). Aunque la forma ancha y la aparición de un pequeño hombro en la parte superior de cada pico sugieren que posiblemente hay más de una señal.

Con la finalidad de clarificar lo expuesto anteriormente, en la Figura 3B se presentan los espectros deconvolucionados de los productos, junto con el del almidón nativo. Como puede verse, la señal que se mantiene tanto en el almidón de partida como en los productos, está asociada al agua absorbida. Pero la aparición de tres señales adicionales luego de la modificación hace evidente una variación en la composición química del almidón. Así la señal que aparece a 1595 cm^{-1} corresponde a la tensión del grupo carbonilo del carboxilato ($\text{R-CH}_2\text{-COO}^-$), la que aparece a 1656 cm^{-1} al agua absorbida y la de 1704 cm^{-1} al estiramiento C=O de grupo carboxilo en su forma ácida ($\text{R-CH}_2\text{-COOH}$) que obviamente tiene una menor intensidad que la del carboxilato.

Por otra parte, a fin de determinar las propiedades reológicas de estos productos en función de su GS, se realizaron las curvas de viscosidad en función de la tasa de corte, las cuales se muestran en la Figura 4. Los estudios se realizaron bajo una concentración salina de NaCl igual a $0,1\text{ M}$, con la finalidad de apantallar a través de los iones sodio las cargas del CMA presentes en solución.

Todas las curvas de viscosidad vs tasa de corte presentan

un comportamiento aproximadamente pseudoplástico, que en este caso se asocia con que la medición que se realiza en régimen semi-diluido (3% de concentración P/P) en el cual existe el desarrollo de enredos intermoleculares entre las cadenas macromoleculares que conforman el almidón (i.e., amilosa y amilopectina). El cizallamiento en corte produce un desenredo progresivo que se traduce en un adelgazamiento por corte o pseudoplasticidad en el fluido.

Tal como se aprecia en la Tabla 1 y en la Figura 4, las mejores propiedades reológicas (i.e., mayores viscosidades) son presentadas por el producto sometido a un menor tiempo y a una temperatura de activación más baja, mientras que las menores propiedades se asocian al producto sometido a un mayor tiempo y a una temperatura de activación más alta. Este hecho indica que las condiciones de reacción más intensas tienden a degradar el producto durante el proceso de modificación aunque éstas producen almidones con un grado mayor de modificación. En la literatura se ha reportado que la modificación de almidones realizada con relaciones molares activante/almidón mayores a 1,2 y una temperatura de 58°C , conduce a productos degradados (Stojanovic *et al.* 2000). En otros casos las condiciones alcalinas combinadas con altas temperaturas, también tienden a degradar significativamente el producto (Barrios *et al.* 2007).

Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo se resumen la Figura 4B donde se comparan los valores de viscosidad de los productos obtenidos bajo las diferentes condiciones empleadas.

Los resultados obtenidos permiten concluir que aunque los tiempos prolongados y temperaturas relativamente altas favorecen el grado de sustitución durante la modificación, ambos factores producen una disminución de las propiedades reológicas por efecto de la degradación, lo que está de acuerdo con lo descrito en trabajos anteriores (Stojanovic *et*

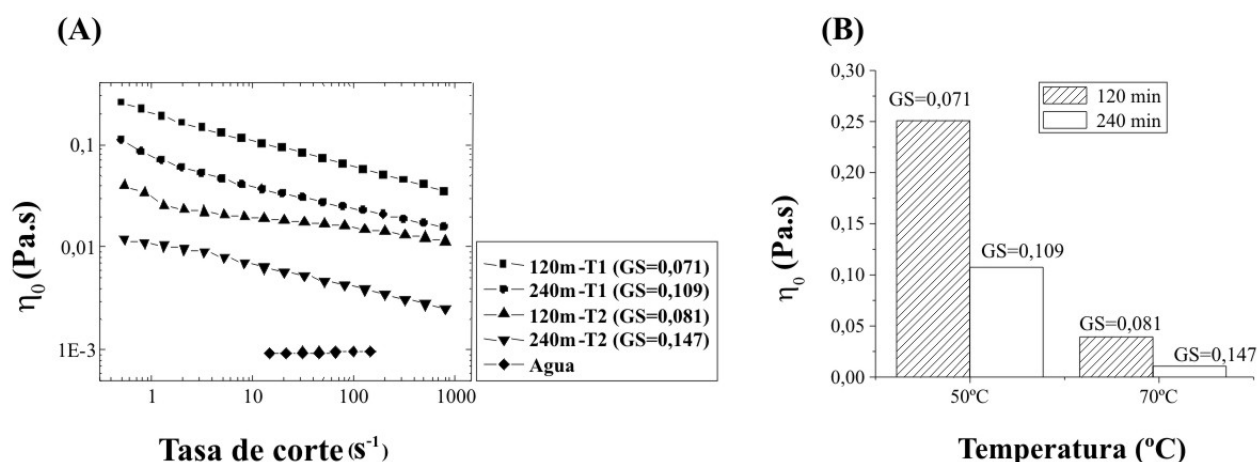


Figura 4. (A) Curvas reológicas en medio acuoso ($T=25^\circ\text{C}$, 3% p/p, $0,1\text{ M NaCl}$) de los productos obtenidos en la optimización de las variables tiempo y temperatura de activación. (B) Comparación de viscosidades a bajas tasas de corte para todos los productos

al. 2000). Además, estos resultados indican que la temperatura de 50°C junto con un tiempo de activación de 120 min son considerados, de acuerdo a los resultados reológicos (independientemente del GS alcanzado), como los parámetros óptimos que se deben mantener fijos para determinar el tiempo de reacción más adecuado.

OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Para optimizar el tiempo de reacción, se llevaron a cabo otros cuatro experimentos donde se variaron los tiempos de reacción dejando como parámetros fijos el tiempo de activación igual a 2 horas (120 min), la temperatura de activación y reacción igual a 50°C, la relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 y concentración almidón/agua 5% (p/v). En la Tabla 2 se muestran las condiciones y los valores de GS y η_0 obtenidos con los tiempos de reacción estudiados.

De acuerdo con los resultados, resulta evidente que al incrementar el tiempo de reacción se produce un aumento en el GS. Este efecto no se presenta de manera tan pronunciada al compararlo con la variable anterior. Sin embargo, el aumento en el GS conforme incrementa el tiempo de reacción ha sido un resultado reportado por muchos investigadores para diferentes solventes y tipos de almidón incluyendo el

de yuca (Bhattacharyya *et al.* 1995; Stojanovic *et al.* 2000; Tijssen *et al.* 2001).

Los espectros de FTIR obtenidos en esta serie resultan prácticamente idénticos a los mostrados en la Figura 3, hecho que confirma la modificación del material.

En la Figura 5 se presentan las curvas de viscosidad versus la tasa de corte para los cuatro productos obtenidos.

Como se puede observar en las curvas, la mayor viscosidad se obtiene para tiempos de reacción de 3 horas (180 min) para luego decaer drásticamente tal como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 5B. La disminución de la viscosidad en los productos sintetizados a tiempos de reacción mayores puede atribuirse de igual forma a la degradación del almidón dentro del medio de reacción.

Estos resultados junto con los obtenidos en el apartado anterior, indican que los niveles óptimos a mantener fijos para continuar con la optimización de las condiciones de reacción son una temperatura de 50°C, un tiempo de activación de 120 minutos y 180 minutos de tiempo de reacción.

Tabla 2. Condiciones de reacción, valores de grado de sustitución y η_0 obtenidos en la optimización del tiempo de reacción ^(a)

| Muestra | NaOH (g) | NaOH (mol) | AMCA (g) | AMCA (mol) | UAG (g) | UAG (mol) | GS | $\eta_0^{(b)}$ (Pa·s) |
|----------|----------|------------|----------|------------|---------|-----------|-------|-----------------------|
| 60m-Rxn | 4.45 | 0.1112 | 5.243 | 0.0555 | 9.00 | 0.0556 | 0,055 | 0.03 |
| 180m-Rxn | 4.45 | 0.1112 | 5.243 | 0.0555 | 9.00 | 0.0556 | 0,071 | 0,26 |
| 300m-Rxn | 4.45 | 0.1112 | 5.243 | 0.0555 | 9.00 | 0.0556 | 0,086 | 0,04 |
| 480m-Rxn | 4.45 | 0.1112 | 5.243 | 0.0555 | 9.00 | 0.0556 | 0,091 | 0,04 |

(a)Tiempo de activación igual a 2 horas (120 min), la temperatura de activación y reacción igual a 50°C, la relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 y concentración almidón/agua 5% (p/v)

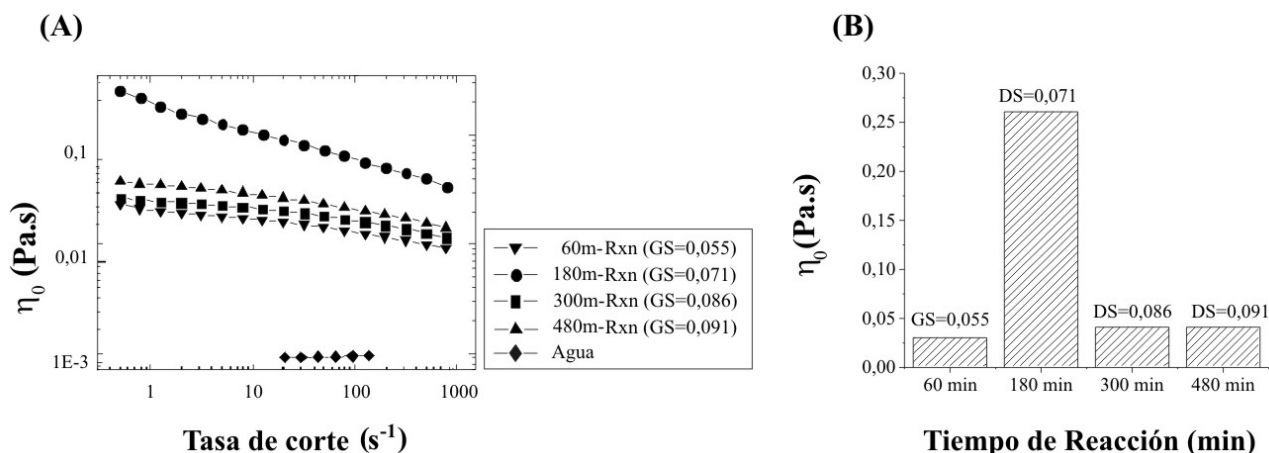


Figura 5. (A) Curvas reológicas en medio acuoso ($T=25^{\circ}\text{C}$, 3% p/p, 0,1 M NaCl) de los productos obtenidos en la optimización del tiempo de reacción (B) Comparación de viscosidades a bajas tasas de corte para todos los productos

OPTIMIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

En esta etapa se realizaron 3 experimentos en los cuales se varió la concentración del almidón entre 5-20% (p/v) y se mantuvieron como parámetros fijos el tiempo de activación de 2 horas (120 min), el tiempo de reacción de 3 horas (180 min), la temperatura de activación y reacción igual a 50°C y la relación molar entre reactivos igual a 2:1:1. Las condiciones y resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.

Esta variable de reacción resultó la más difícil de manipular desde el punto de vista experimental porque las altas viscosidades desarrolladas para las concentraciones de 10 y 20% dificultaron en gran medida la agitación del medio de reacción.

En la Tabla 3, se observa que el mayor GS lo presenta el sistema de reacción con una concentración de almidón en agua del 10%, seguido por un 20% y finalmente del 5%. En los tres casos los espectros son similares a los mostrados en la Figura 3.

En la Figura 6A se presentan las propiedades reológicas para los tres productos obtenidos, en la cual se observa que todos ellos presentan un comportamiento pseudoplástico en solución, mostrándose las mejores propiedades reológicas en el CMA sintetizado bajo una relación de Almidón/H₂O igual al 5%, por lo que esta variable se mantendrá fija en los siguientes experimentos.

Tabla 3. Condiciones de reacción y valores del grado de sustitución y η_0 obtenidos en la optimización de la concentración de almidón en la modificación ^(a)

| Muestra | NaOH (g) | NaOH (mol) | AMCA (g) | AMCA (mol) | UAG (g) | UAG (mol) | GS | $\eta_0^{(b)}$ (Pa·s) |
|-------------------------|----------|------------|----------|------------|---------|-----------|-------|-----------------------|
| 5-Alm/H ₂ O | 3,00 | 0,0750 | 3,50 | 0,0370 | 5,98 | 0,0369 | 0,071 | 0,26 |
| 10-Alm/H ₂ O | 2,96 | 0,0742 | 3,50 | 0,0370 | 6,00 | 0,0370 | 0,127 | 0,02 |
| 20-Alm/H ₂ O | 2,96 | 0,0742 | 3,50 | 0,0370 | 6,00 | 0,0370 | 0,090 | 0,07 |

^(a)Tiempo de activación de 2 horas (120 min), Tiempo de reacción de 3 horas (180 min), Temperatura de activación y reacción igual a 50°C y relación molar entre reactivos igual a 2:1:1

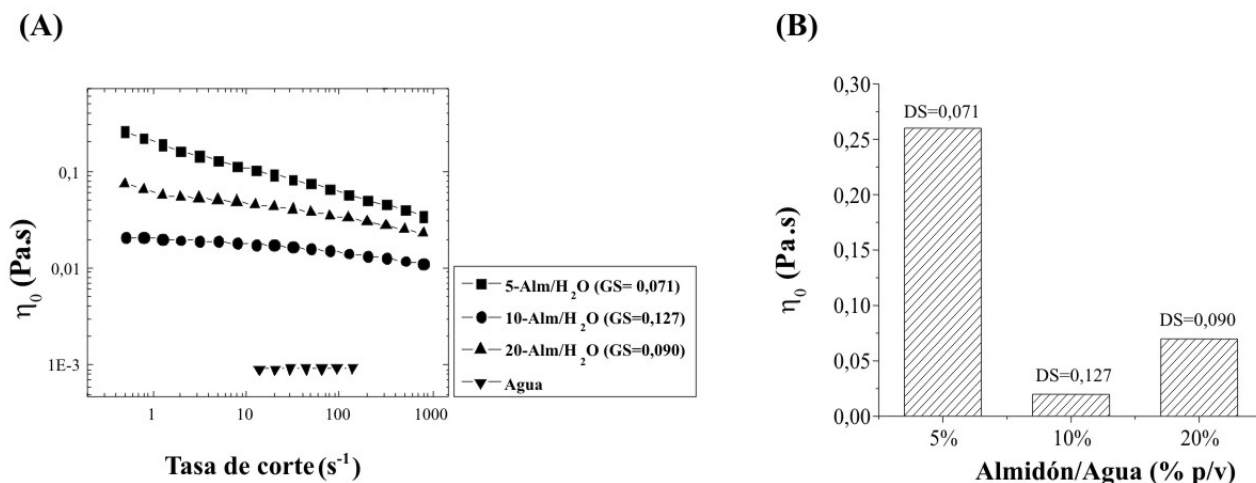


Figura 6. (A) Curvas reológicas en medio acuoso ($T=25^{\circ}C$, 3% p/p, 0.1 M NaCl) de los productos obtenidos en la optimización relación Almidón/H₂O (%p/v). (B) Comparación de viscosidades a bajas tasas de corte para todos los productos

OPTIMIZACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DE REACTIVOS (NaOH:AMCA:UAG)

Para esto se realizaron 3 experimentos donde se varió la relación molar entre los reactivos empleados NaOH: AMCA: AUG manteniendo constantes el tiempo de reacción, tiempo de activación, temperatura de activación y la concentración de almidón/agua. Las condiciones y resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 4.

Cuando se comparan los productos obtenidos con las relaciones NaOH: AMCA: AUG 2:1:1 y 2:3:1, se puede notar un aumento en el grado de sustitución del almidón al incrementar la cantidad de agente modificante en el medio de reacción para un valor constante de NaOH. Este resultado parece lógico si se considera que para una misma cantidad de grupos hidroxilos activados la adición de una mayor cantidad de agente modificante se reflejará en un incremen-

to en el grado de sustitución, lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura (Volkert *et al.* 2004; Heinze *et al.* 1999; Stojanovic *et al.* 2000; Tijssen *et al.* 2001). Ahora bien, cuando se incrementa la cantidad de NaOH manteniendo la de AMCA constante (relaciones 2:3:1 y 3:3:1) se observa una disminución en el grado de sustitución del producto. Este efecto parece ser debido a que a altos niveles de NaOH en el medio de reacción, la formación de glicolato de sodio mediante la reacción entre el agente activante y el modificante (Volker *et al.* 2004) se vuelve más significativa compitiendo con la reacción principal lo que disminuye el grado de sustitución.

Las curvas de viscosidad en función de la tasa de corte así como la comparación entre estos valores para los productos obtenidos con las diferentes relaciones molares, se representan en las Figuras 7 A y B, respectivamente.

Tabla 4. Condiciones de reacción, valores del grado de sustitución y η_0 obtenidos en la optimización de la relación molar en la modificación ^(a)

| Muestra | (NaOH: MCA: AUG) | NaOH (g) | NaOH (mol) | MCAA (g) | MCA (mol) | UAG (g) | UAG (mol) | GS | η_0 (Pa·s) |
|---------|------------------|----------|------------|----------|-----------|---------|-----------|-------|-----------------|
| R1 | 2:1:1 | 3,00 | 0,0750 | 3,50 | 0,0370 | 5,98 | 0,0369 | 0,071 | 0,26 |
| R2 | 2:3:1 | 2,94 | 0,0735 | 10,70 | 0,1110 | 6,00 | 0,0370 | 0,104 | 0,06 |
| R3 | 3:3:1 | 4,42 | 0,1105 | 10,52 | 0,1114 | 6,00 | 0,0370 | 0,095 | 0,02 |

^(a) Tiempo de reacción 3 horas, tiempo de activación 2 horas, temperatura de activación y de reacción 50°C y una concentración de almidón/agua igual a 5% p/v

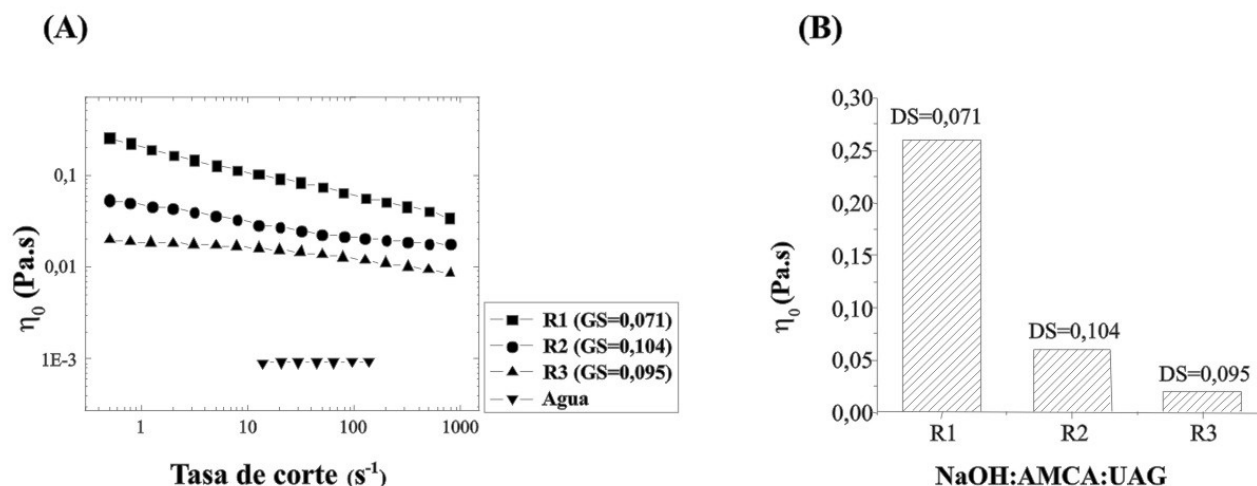


Figura 7. (A) Curvas reológicas en medio acuoso (T=25°C, 3% p/p, 0.1 M NaCl) de los productos obtenidos en la optimización relación molar entre reactivos (B) Comparación de viscosidades a bajas tasas de corte para todos los productos

Al igual que en los demás casos las curvas muestran un comportamiento pseudoplástico en solución, mostrándose las mejores propiedades reológicas en el CMA sintetizado bajo una relación entre reactivos igual a 2:1:1 (NaOH:AMCA:UAG). Resulta evidente que el aumento en la concentración de reactivos más allá de jugar un papel en el incremento del grado de sustitución, al mismo tiempo tiende a disminuir las propiedades reológicas del CMA. Stojanovic y colaboradores (Stojanovic *et al.* 2000) determinaron que con el incremento del contenido de AMCA en el medio de reacción ocurre degradación del CMA para relaciones NaOH/UAG mayores iguales a 2. Coincidiendo estos resultados con los observados en el comportamiento reológico de R3. Aunque R2 es el producto expuesto a la mayor concentración de reactivos lo que conduce a un mayor GS, sin embargo tiene una propiedad reológica inferior a las alcanzadas por R1, posiblemente por efecto de degradación.

Luego de haber analizado todos los productos se puede concluir que las condiciones que originan los derivados con mayores viscosidades, son una concentración de 5% de almidón/H₂O, 50°C como temperatura de activación, 2 horas de activación, 3 horas de reacción y una relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 (NaOH:AMCA:UAG). El valor máximo de viscosidad alcanzado de 0.26 Pa•s, mientras que el máximo GS registrado es de 0,147. Los grados de sustitución alcanzados así como también la extensión de la degradación de los productos dependen ampliamente de las condiciones de reacción implementadas.

FUNCIONALIZACIÓN DE LOS ALMIDONES UTILIZANDO LA METODOLOGÍA DE CARBOXIMETILACIÓN POR PASOS SUCESIVOS

La funcionalización del almidón a través de una metodología por pasos múltiples, ha resultado ser una técnica

Tabla 5. Condiciones de reacción y valores del grado de sustitución y η_0 obtenidos en la modificación por pasos sucesivos (o “multistep”)^(a)

| Muestra ^(b) | NaOH (g) | NaOH (mol) | AMCA (g) | AMCA (mol) | UAG (g) | UAG (mol) | GS | η_0 ^(b) (Pa•s) |
|------------------------|----------|------------|----------|------------|---------|-----------|-------|--------------------------------|
| CP-NT-1 | 4,44 | 0,1110 | 5,28 | 0,0559 | 8,99 | 0,0555 | 0,071 | 0,35 ^(e) |
| CP-NT-2 | 2,97 | 0,0743 | 3,50 | 0,0370 | 5,99 | 0,0370 | 0,127 | 0,06 |
| CP-NT-3 | 1,07 | 0,0268 | 1,29 | 0,0137 | 2,21 | 0,0136 | 0,090 | 0,02 |
| Control ^(c) | 4,46 | 0,1115 | --- | --- | 9,01 | 0,0556 | --- | 0,01 |

(a)Concentración de 5% de almidón/H₂O, temperatura de activación 50°C, tiempo de activación 2 horas, tiempo de reacción 3 horas y una relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 (NaOH:AMCA:UAG). (b)CP-NT-n, donde n es el número de pasos de modificación. (c)Almidón tratado bajo las mismas condiciones de reacción que para la preparación del CMA pero sin la adición de AMCA. (d) Estas muestras no fueron calentadas a 140°C antes de medir la reología. (e) Luego de ser calentada a 140°C el valor de viscosidad bajó a 0,23 Pa•s el cual es similar a los registrados en los experimentos anteriores

ampliamente utilizada para lograr incrementar el GS del producto bajo un mismo procedimiento y condición experimental (Flores, 2006; Heinze *et al.* 1999; Bhattacharyya *et al.* 1995). Por otro lado, aunque las condiciones óptimas de reacción determinadas en la sección anterior en medio acuoso dan lugar a los mejores resultados reológicos, se desconoce si bajo estas condiciones el producto posee ya cierto grado de degradación porque condiciones menos severas no fueron estudiadas y la determinación del peso molecular del producto tampoco fue analizado. Sin embargo, partiendo del principio de que los productos en un solo paso de reacción no presentan o están muy poco degradados en las condiciones ya descritas, se decidió modificar el almidón mediante la metodología de pasos sucesivos para ver si era posible incrementar el GS y a su vez mejorar las propiedades reológicas de los productos. En la Tabla 5 se muestran tanto las condiciones como los resultados obtenidos.

Allí se puede observar claramente que el GS se incrementa con el número de pasos de reacción, aspecto que concuerda con lo reportado en la literatura (Flores, 2006; Heinze *et al.* 1999; Bhattacharyya *et al.* 1995). Por otra parte, en el primer paso de reacción se alcanza un GS de 0.067, valor que coincide en buena medida con el encontrado de 0.071 en el experimento anterior lo que indica reproducibilidad de la reacción.

Las curvas de viscosidad versus tasa de corte de estos tres productos sometidos al mismo tratamiento térmico y a las mismas condiciones de reacción con NaOH y AMCA, se presentan en la Figura 8. Allí se aprecia claramente que a medida de que se incrementan los pasos de modificación, el valor de la viscosidad decae fuertemente lo que indica que en cada paso se produce degradación de la muestra.

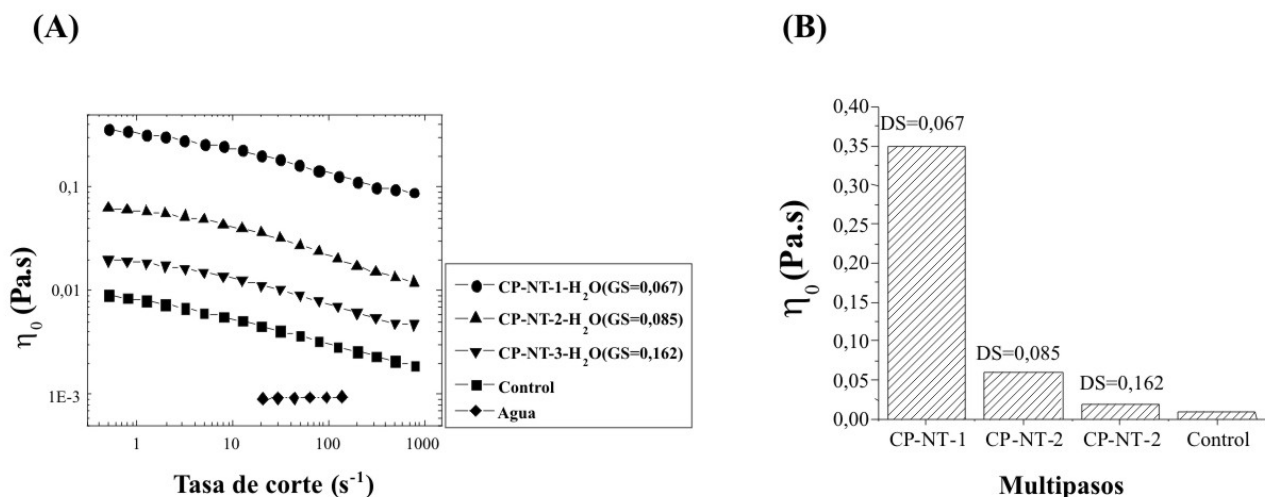


Figura 8. (A) Curvas reológicas en medio acuoso ($T=25^{\circ}\text{C}$, 3% p/p, 0.1 M NaCl) de los productos obtenidos por pasos sucesivos (B) Comparación de viscosidades a bajas tasas de corte para todos los productos

También se observa, que tanto el producto obtenido con el mayor GS en el procedimiento en etapas (GS=0,162, Tabla 5) como el de mayor GS obtenido en los experimentos de optimización de las condiciones de reacción en un solo paso (GS=0,147, Tabla 1), presentan propiedades reológicas similares. Esto sugiere que cuando se lleva a cabo el proceso de modificación en etapas, en cada paso se produce degradación de la muestra lo que representa una desventaja desde el punto de vista de las propiedades reológicas; sin embargo, desde el punto de vista del GS alcanzado, el empleo de esta metodología resulta favorable.

Finalmente, las viscosidades de los almidones modificados, son más altas a las expuestas por la muestra control sometida al mismo tratamiento alcalino pero sin la adición de MCA, solo gelatinizada Aspecto lque indica claramente que la funcionalización del almidón juega un papel importante en el incremento de las propiedades reológicas de los productos, lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura (Flores, 2006; Barrios *et al.* 2010; Drilling Fluids Engineering Manual, 1998).

CONCLUSIONES

Es posible lograr la carboximetilación del almidón de yuca en medio acuoso, bajo las condiciones establecidas en este trabajo. Las condiciones de reacción afectan tanto el grado de sustitución (GS) como la viscosidad. En este sentido, se pudo observar que el aumento de la proporción MCA/almidón incrementan tanto el grado de sustitución como la viscosidad, mientras que el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción traen consigo un aumento del grado de sustitución y una disminución de la viscosidad.

Los CMA que mostraron los mayores valores de viscosidad se obtuvieron con 2 horas de activación y 3 horas de

reacción a una temperatura de 50°C con una relación molar entre reactivos igual a 2:1:1 (NaOH:MCA:UAG) y una concentración de 5% de almidón/H $_2$ O. El valor de viscosidad obtenido en estas condiciones después del tratamiento térmico fue de 0.26 Pa.s.

La funcionalización del almidón utilizando la metodología de carboximetilación por pasos sucesivos produce un aumento significativo en el GS, alcanzando de esta manera los valores más altos en las condiciones estudiadas a pesar de que en cada paso la viscosidad del material disminuye de forma dramática debido muy probablemente a la degradación del mismo.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al FONACIT por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo, a través del proyecto n $^{\circ}$ G2005000776.

REFERENCIAS

- BARRIOS S., MOLLEGA S., FEJOO J. L., CONTRERAS J. M., MÜLLER A. J., LÓPEZ-CARRASQUERO F. (2010). *Chemical modification of native cassava starch by carboxymethylation using sodium monochloroacetate as modifier agent*. Starch/Stärke. Enviado a publicación.
- BHATTACHARYYA, D., SINGHAL, R., KULKARNI, P. (1995). *A comparative account of conditions for synthesis of sodium carboxymethyl starch from corn and amaranth starch*. Carbohydr. Polym., 27, 247-253.

DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998, M-I *Drilling Fluids*, 1998.

- FLORES R. (2006). *Desarrollo de almidones funcionalizados y evaluación de las propiedades reológicas para su aplicación en la industria petrolera*, Tesis de licenciatura en Química no publicada, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- HEBEISH A., KHALIL M. I., HASHEM A. (1990). *Carboxymethylation of Starch and Oxidized Starches*. *Starch/Stärke*. 42, 185-191.
- HEINZE T., KOSCHELLA A. (2005). *Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – A review*. *Macromol. Symp.* 223, 13-39.
- HEINZE T., PFEIFFER K., LIEBERT T., HEINZE U. (1999). *Effective Approaches for Estimating the Functionalization Pattern of Carboxymethyl Starch of Different Origin*. *Starch/Stärke*. 51, 11-16.
- HOFREITER B. T. (1986). *Micellaneous modifications in Modified Starches: Properties and Uses*. Florida: CRC Press. 179- 196.
- JASPREET S., LOVEDEEP K., MCCARTHY O.J. (2007). *Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review*. *Food Hydrocolloids*. 21, 1–22.
- JIE Y., WEN-REN C., MANURUNG R. M., KLAASSIEN J., GANZVELD K. J., HERO J., HEERES H. J. (2004). *Exploratory Studies on the Carboxymethylation of Cassava Starch in Water-miscible Organic Media*. *Starch/Stärke*. 56, 100–107.
- KITTIPONGPATANA O., SIRITHUNYALUG J., LAENGER R. (2006). *Preparation and physicochemical properties of sodium carboxymethyl mungbean starches*. *Carbohydr. Polym.* 63, 105–112.
- LAPASIN R., PRICI S., TRACANELLI P. (1992). *Carboxymethyl starch: A rheological study*. *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 1713-1722.
- LAZIK W., HEINZE T., PFEIFFER K., ALBRECHT G., MISCHNICK P. (2002). *Starch Derivatives of a High Degree of Functionalization*. VI. Multistep Carboxymethylation. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 743–752.
- MOORTHY S., ANDERSSON B L., ELIASSON A-C., SANTACRUZ B S., RUALES D J. (2006). *Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry*. *Starch/Stärke*. 58, 209–214.
- RUALES J., CARPIO C., SANTACRUZ S., SANTACRUZ P., BRAVO J. (2000). *Manual de métodos de caracterización de carbohidratos*, Quito: Gráficas GUIMAR. 26-27.
- STOJANOVIC Z., JEREMIC K., JOVANOVIC S. (2000). *Synthesis of Carboxymethyl Starch*. *Starch/Stärke*. 52, 413-419.
- STOJANOVIC Z., JEREMIC K., JOVANOVIC S., DIETER M. (2005). *A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch*. *Starch/Stärke*. 57, 79-83.
- TIJSEN C.J., KOLK H.J., STAMHUIS E.J., BEENACERS A.A.C.M. (2001). *An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media*. *Carbohydr. Polym.* 45, 219-226.
- VOLKER B., LOTH F., LAZIK W., ENGELHARDT J. (2004). *Highly Substituted Carboxymethyl Starch*. *Starch/Stärke*. 56, 307–314.
- ZHANG L-M. (2001). *A Review of Starches and Their Derivatives for Oilfield Applications in China*. *Starch/Stärke*. 53, 401–407.
- ZHOU X., YANG J., QU G. (2007). *Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry*. *J. Mater. Process. Tech.* 183, 407–411.