

DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN Y CINÉTICA EN LA ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA

DETERMINATION OF REACTION CONDITIONS AND KINETICS IN CASSAVA STARCH ACETYLLATION

Omar Pérez Navarro^{1}, Néstor Ley Chong¹, Erenio González Suárez¹,
Yuraimy Ferráz Negrín¹ y Lissett de la C. Toledo Martínez¹*

¹ Departamento Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Enero 15, 2018; Revisado: Enero 25, 2018; Aceptado: Febrero 20, 2018

RESUMEN

El objetivo del trabajo es explorar experimentalmente las condiciones de reacción para la acetilación de almidón de yuca en medio básico acuoso con anhídrido acético como agente esterificante, partiendo de almidón nativo y pregelatinizado de yuca y la expresión cinética completa cuando el material de partida es almidón pregelatinizado con fines de diseño y evaluación del reactor. Se determinó que para alcanzar un comportamiento funcional adecuado en el producto final, las mejores condiciones se alcanzan partiendo de almidón pregelatinizado en suspensión acuosa a concentración del 10 % p/v, a una relación molar anhídrido/unidad de anhidro glucosa igual o superior a 0,86 y a 40 °C, sin gelatinización a la concentración referida. Las variables que mayor influencia ejercen en la acetilación son el tipo de almidón, la relación molar en la alimentación y la temperatura en ese orden. Las interacciones entre las variables consideradas tienen efecto significativo y positivo. La cinética es de primer orden respecto al almidón pregelatinizado activo y al anhídrido y de segundo orden global. Las constantes cinéticas a las temperaturas de trabajo resultaron en $K_{1, 25^{\circ}\text{C}} = 0,0061$ L/mol min y $K_{1, 40^{\circ}\text{C}} = 0,0213$ L/mol min. La energía de activación y el factor de frecuencia para esta reacción resultaron en: $E_1 = 10113,5$ J/mol y $K_{01} = 0,17$ L/mol min. El tamaño del reactor de acetilación se minimiza cuando se incrementan la concentración inicial de anhídrido y la temperatura.

Palabras clave: Acetilación; almidón; cinética; pregelatinización; yuca.

Copyright © 2018. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Omar Pérez, Email: opnavarro@uclv.cu

ABSTRACT

The aim of the work is to experimentally determine the best reaction conditions for acetylation of cassava starch in aqueous basic medium with acetic anhydride as esterifying agent, starting from native and pregelatinized cassava starch and the full kinetic expression when the starting material is pregelatinized starch for the reactor design and evaluation. It was determined that, in order to achieve an adequate functional behavior in the final product, the best conditions are achieved starting from pregelatinized starch in aqueous suspension at concentration of 10 % w/v, with a molar anhydrous/glucose anhydrous unit ratio of 0,5 or higher at 40°C, without gelatinization at the above mentioned concentration. The variables that have the greatest influence are the type of starch, the molar ratio in feeding and the temperature in that order. The interactions between the variables considered have significant and positive effects. The kinetic is of the first order with respect to the active pre-gelatinized starch and to the anhydride and of the second global order. The kinetic constants at fixed temperatures resulted in $K_{1,25^{\circ}\text{C}} = 0.0061 \text{ L/mol min}$ and $K_{1,40^{\circ}\text{C}} = 0.0213 \text{ L/mol min}$. The activation energy and frequency factor for this reaction resulted in: $E_1 = 10113.5 \text{ J/mol}$ and $K_{01} = 0.17 \text{ L/mol min}$. The acetylation reactor size is minimized when the initial concentration of anhydride and temperature are increased.

Keywords: Acetylation; starch; kinetics; pregelatinization; cassava.

1. INTRODUCCIÓN

La yuca (*Manihot Sculenta* Crantz) presenta múltiples ventajas para los países tropicales, principalmente en el cultivo, que se efectúa en suelos agrícolas marginales, siendo una planta perenne y leñosa, alta productora de carbohidratos, tolerante a plagas, enfermedades y sequía. Este tubérculo es una fuente atractiva de energía básica para el consumo humano y animal, es rica en vitaminas y minerales, aunque de bajo contenido proteico, con bajos costos asociados. A partir de sus raíces es posible obtener varios productos de aplicabilidad industrial, el principal es el almidón que tiene una estructura polimérica formada por cadenas de amilosa y amilopectina con unidades monoméricas de α -D-glucopiranosil. El monómero se denomina unidad de anhidroglucosa (UAG) y tiene conformación tridimensional helicoidal. La estructura monomérica puede expresarse como un resto de anillo glucosídico (R^{\cdot}) enlazado al grupo hidroxilo más reactivo (ROH). La relación amilosa/amilopectina, el peso molecular y el tamaño de los gránulos determinan las propiedades físico - químicas y las aplicaciones potenciales (Montoya y Ramírez, 2007).

Los almidones obtenidos desde la raíz por procedimientos físicos se denominan nativos y tienen diversas aplicaciones en el área industrial. Son usados con éxito en la industria alimentaria, textil y de adhesivos pero presentan limitaciones funcionales que obstaculizan su uso en aplicaciones más específicas, principalmente en suspensión acuosa y que están dadas en la insolubilidad a temperatura ambiente, la retrogradación y la inestabilidad a cambios térmicos y de pH (Ganorkar y Kulkarni, 2013) y (Bakheit et al., 2017).

La modificación del almidón por vía física o química permite mejorar la consistencia de sus pastas, el poder aglutinante y la estabilidad a cambios en el pH y la temperatura de sus suspensiones acuosas. Además genera gelificación, dispersión y consistencia en los productos donde interviene, incluyendo los congelados (Spychaj et al., 2013) (Lefnaoui y Moulai, 2015). Las modificaciones permiten realzar o inhibir propiedades y no afectan ventajas asociadas con el material nativo tales como la biodegradabilidad, digestibilidad e inocuidad (Peñaranda y col., 2008).

Entre las transformaciones físicas está la gelatinización, que, según Quintero y Ramírez, (2013), es un proceso irreversible de transición de fase y ruptura de los enlaces de hidrógeno en el interior del gránulo formando una red polimérica amorfa donde la plastificación ocurre en un medio continuo o solvente y en este se presenta la hinchazón granular debido al incremento de la temperatura y la aplicación de esfuerzos cortantes. Este tratamiento puede desarrollarse por varios métodos, han sido reportados a través del calentamiento en cilindros a fuego o vapor (Anderson, 1982), por extrusión (Sandoval y col., 2007) y a través de calentamiento óhmico (Martínez y col., 2005). Un método que considera la formación de un material precoloidal por ruptura parcial de la estructura polimérica a través de un tratamiento hidrotérmico en la zona previa a la gelatinización ha sido recientemente desarrollado por (Pérez y col., 2017) donde el material resultante ofrece buenos resultados como estabilizante de helados.

Cuando la gelatinización se efectúa en un tratamiento hidrotérmico se requiere aplicar retrogradación, filtración y secado, obteniéndose nuevamente un sólido pulverizado de propiedades mejoradas. Su uso es muy útil cuando se necesita que el producto pueda ser reconstituido en agua fría además de funcionar de manera efectiva en la estabilización de suspensiones acuosas en las que se requiere un comportamiento reológico estable, sobre todo para productos refrigerados, mejorando la absorción de agua y el hinchamiento (Pérez y col., 2017).

Otra forma efectiva de incrementar la aplicabilidad y el valor agregado de los almidones es la modificación química. Una vía atrayente es la esterificación catalizada en medio básico. Varios autores reportan la acetilación de almidones de diversas fuentes usando anhídrido acético (AA) como agente esterificante, sin embargo, aunque es amplia la información referida a la evaluación estructural y funcional de los productos obtenidos aplicando técnicas novedosas y actualizadas, es limitada la referencia a la cinética y a las mejores condiciones de operación de este proceso.

(Guerra y col., 2008) reportan un estudio cinético de la acetilación de almidón nativo de yuca directamente disuelto en AA a elevadas temperaturas con resultados positivos pero la aplicación industrial de dicho método requiere la recuperación y reciclaje del AA sin reaccionar.

(Graaf et al., 1995) reportan un estudio cinético de la acetilación de almidón gelatinizado de papa en medio básico acuoso empleando vinilacetato como agente esterificante también con buenos resultados y la ventaja de reducir el consumo de agentes químicos y las complejidades tecnológicas asociadas a la recuperación del agente.

Cuando el medio es básico acuoso, además de la acetilación ocurren reacciones no deseadas donde el medio de reacción hidroliza en paralelo al agente esterificante y a los productos polisustituídos (Chiu y Solarex, 2009). Se ha demostrado, a través de las

constantes cinéticas que en condiciones básicas moderadas la velocidad de la acetilación es superior a la de los procesos no deseados (Graaf et al., 1995). El promedio de sustituciones por UAG, también conocido como grados de sustitución (GS), alcanzado durante la modificación química es superior en los almidones pregelatinizados que en los nativos, lo cual se debe al efecto positivo del fraccionamiento molecular en la facilidad de la sustitución nucleofílica (Lefnaoui y Moulai, 2015). Para el caso de la acetilación en medio básico acuoso de almidón de yuca, más aún cuando el mismo proviene de variedades que se cosechan solo con fines industriales, no está claramente expuesto el efecto de las variables de proceso relación AA/UAG y temperatura cuando la fuente de partida es material nativo o pregelatinizado.

Recientemente se determinó el mecanismo para la acetilación de almidón nativo de yuca en medio básico acuoso, obteniéndose la expresión cinética completa y un estudio de distribución de producto a través de la selectividad que demostró que a pH básico moderado inferior a 10 los procesos de hidrólisis se desarrollan en muy poca extensión (Toledo, 2017).

Los almidones acetilados han sido evaluados funcionalmente obteniéndose que para GS por encima de 0,11 es adecuado el comportamiento de las características térmicas vinculadas a la gelatinización y la sinéresis (Mirmoghtadaie et al., 2009). Por otra parte, Carrascal (2013) obtuvo para un almidón de tubérculos (*Arracacia xanthorrhiza*), con GS promedio de 0,3, niveles adecuados de poder de hinchamiento, solubilidad, absorción de agua, viscosidad, claridad de las pastas y estabilidad a la congelación-descongelación, encontrando además que valores de GS por encima de 0,6 no mejoran sustancialmente dichas propiedades en estos materiales.

En este campo se identifica entonces un vacío teórico relativo al comportamiento comparativo de almidones de yuca nativos y pregelatinizados durante la acetilación en medio básico acuoso con investigación de la influencia de las variables de operación y la cinética del proceso principal para material de partida pregelatinizado a pH básicos moderados inferiores a 10.

Atendiendo a ello el objetivo del trabajo es explorar experimentalmente las condiciones de reacción para la acetilación de almidón de yuca en medio básico acuoso con anhídrido acético como agente esterificante, partiendo de almidón de yuca nativo y pregelatinizado y la expresión cinética completa cuando el material de partida es almidón pregelatinizado con fines de diseño y evaluación del reactor.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El almidón nativo se obtuvo de raíces de yuca de la variedad INIVIT Y-93-4 producida y donada por el Instituto Nacional de Investigaciones en Viandas Tropicales de Cuba por el procedimiento reportado por (Pérez y col., 2014). Esta variedad, cosechada con fines industriales, es rica en materia seca (87,8 %) y almidón (79,1 %) según caracterización previa (Ochoa y col., 2014).

El rallado de las raíces se efectuó sobre cilindro rotatorio a 850 rpm con superficie de lámina cortante de acero inoxidable y orificios filosos de diámetro 1 mm. El secado se efectuó en estufa BINDER FD 115 con circulación de aire. Para el triturado se utilizó molino IKA WERKE MF-10 BASIC a 3200 rpm y el tamizado se efectuó en tamiz vibratorio con orificios de diámetro 0,08 mm.

La obtención de almidón pregelatinizado se efectuó en tratamiento hidrotérmico, considerando la relación concentración – temperatura de gelatinización para esta variedad reportada por (Pérez y col., 2017), garantizando concentración similar a la obtenida luego de la separación de la fibra en los esquemas tecnológicos existentes y evitando el bajo aprovechamiento de las capacidades en la propuesta tecnológica resultante. Para ello, a partir de 200 g (b.s) de almidón nativo se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Preparación de suspensión al 10% p/v en agua desionizada.
2. Calentamiento de la suspensión hasta 63 °C en termostato Ningbo Scientz Biotechnology con agitación mecánica a 555 rpm.
3. Mantenimiento de la temperatura y la agitación durante 15 minutos luego de alcanzada la temperatura deseada.
4. Enfriamiento y congelación a -5 °C del material pastoso obtenido.
5. Descongelación y decantación del agua libre, repitiendo los pasos 4 y 5 hasta separación total del agua en la pasta por retrogradación.
6. Filtrado a vacío de la torta de almidón.
7. Secado en estufa del sólido resultante durante 24 horas a 60 °C.
8. Molienda y tamizado hasta diámetro de partícula menor de 0,08 mm.

Para la síntesis y exploración de las condiciones de reacción en la acetilación básica acuosa de almidón se desarrolló el diseño experimental 2³ que se muestra en la tabla 1 con los factores y niveles mostrados en la tabla 2. La selección de los niveles de experimentación se efectuó por los criterios siguientes:

- La relación molar de la alimentación se fijó considerando un defecto de anhídrido respecto a la estequiometría con un nivel bajo de 0,86 mol de AA/ mol de UAG y un exceso considerable del mismo como un nivel alto de 1,71 mol AA/mol UAG.
- La variable cualitativa se consideró en dos niveles, almidón nativo y pregelatinizado con la intención de determinar la influencia del material de partida en la acetilación.
- Se experimentó para un valor inferior de temperatura a 25 °C, en condiciones cercanas a las ambientales y un nivel superior 40 °C evitando alcanzar la barrera de la gelatinización que, para la concentración y variedad de yuca consideradas, no debe superar los 50 °C, (Pérez y col., 2017).

La acetilación se efectuó en condiciones discontinuas e isotérmicas, en un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad efectiva, enchaquetado, con circulación de agua desde termostato Ningbo Scientz Biotechnology y reflujo de los componentes volátiles con agitación mecánica de doble hélice a 5 rps. Como reactivos en la síntesis y la titulación se utilizó AA puro Panreac, NaOH Uni-chem y HCl Uni-chem.

Para la síntesis se prepararon 2 litros de solución al 10 % p/v (b. s.) de almidón nativo o pregelatinizado en agua desionizada manteniendo la agitación y las condiciones isotérmicas a la temperatura de cada experiencia, se ajustó el pH a 8,0 con solución de NaOH al 3% p/v. Manteniendo el pH entre 8,0 y 8,5 con NaOH al 3% p/v y luego de adicionar lentamente el volumen requerido de AA se dejó reaccionar el sistema por una hora. Transcurrido el tiempo de reacción se ajustó el pH a 4,5 con HCl 0,5 N. Posteriormente se lavó dos veces con agua destilada, se filtró a vacío y se secó en

estufa a 60 °C por 24 horas seguido de molienda y tamizado hasta diámetro de partícula menor de 0,08 mm.

Para la determinación del porcentaje de grupos acetilos (% GA) y el GS se utilizó el método reportado por (Guerra y col., 2008).

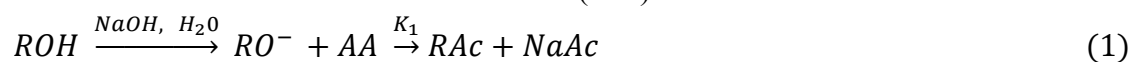
Tabla 1. Matriz experimental para el diseño factorial 2³

<i>Experimentos</i>	<i>X₁</i>	<i>X₂</i>	<i>X₃</i>	<i>Experimentos</i>	<i>X₁</i>	<i>X₂</i>	<i>X₃</i>
1	-1	-1	-1	5	+1	-1	-1
2	-1	-1	+1	6	+1	-1	+1
3	-1	+1	-1	7	+1	+1	-1
4	-1	+1	+1	8	+1	+1	+1

Tabla 2. Factores y niveles de las variables en el diseño experimental

<i>Factores</i>		<i>Niveles</i>	
<i>Simbología</i>	<i>Significado</i>	<i>Inferior (-)</i>	<i>Superior (+)</i>
X ₁	Relación Molar (RM) mol AA/mol UAG	0,86	1,71
X ₂	Tipo de almidón	Nativo	Pregelatinizado
X ₃	Temperatura	25 °C	40 °C

La cinética de la acetilación se siguió modificando el método de (Xu et al., 2004) para material pregelatinizado a la mayor concentración de agente esterificante y a ambas temperaturas estudiadas anteriormente. El procedimiento y el equipamiento empleados para el estudio cinético fueron similares a los utilizados en la síntesis pero se extendió el tiempo de reacción hasta 90 minutos extrayendo muestras de 10 ml cada 15 minutos. Atendiendo a los resultados del estudio cinético para material de partida nativo presentado por (Toledo, 2017) en condiciones similares a este trabajo, analíticamente se consideró solo la reacción deseada de formación de Acetato de Almidón (RAc) a partir de las UAG activas en medio básico acuoso (RO⁻) como:



Considerando la expresión cinética aplicada a la ecuación (1) como:

$$-r_{RO^-} = K_1 (C_{RO^-})^\alpha (C_{AA})^\beta \quad (2)$$

Donde α y β corresponden al orden de reacción con respecto a RO⁻ y AA respectivamente, el orden global de reacción es $n = \alpha + \beta$ y K_1 es la constante cinética para cada temperatura de experimentación. Para este proceso se encontró que $\alpha = \beta = 1$ tanto en medio no acuoso (Guerra y col., 2008), como en medio acuoso (Graaf et al., 1995), por lo que se aplicó el método integral de análisis considerando la ecuación (2) como:

$$-r_{RO^-} = -\frac{dC_{RO^-}}{dt} = K_1 (C_{RO^-}) (C_{AA}) \quad (3)$$

Integrando la expresión (3) y transformando resulta:

$$\ln \left(\frac{C_{AA}}{C_{RO^-}} \right) = (C_{AA}^0 - C_{RO^-}^0) K_1 t \quad (4)$$

Considerando que M es la relación molar de concentraciones en la alimentación como

$M = \left(\frac{C_{AA}^0}{C_{RO^-}^0}\right)$, evaluando la expresión integrada (4) entre los límites $\left(\frac{C_{AA}^0}{C_{RO^-}^0}\right)$ y $\left(\frac{C_{AA}}{C_{RO^-}}\right)$ y graficando $\ln\left(\frac{C_{AA}}{C_{RO^-}}\right)$ vs t resulta una línea recta de pendiente $(C_{AA}^0 - C_{RO^-}^0) K_1$ e intercepto $\ln M$, si los datos se ajustan al orden de reacción considerado (Levenspiel, 1999).

Los efectos térmicos se determinaron por aplicación del principio de Arrhenius entre las temperaturas de experimentación (Smith, 1991), (Levenspiel, 1999) resultando en:

$$\ln K_1 = -\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln K_{o1} \quad (5)$$

Donde K_{o1} es el factor de frecuencia, R la constante universal de los gases y E_1 la energía de activación.

Toledo (2017) demuestra que a GS bajos se cumple la relación $GS = X_1$, donde X_1 es la fracción molar de Monoacetil Glucosa. La definición de dicho comportamiento se efectuó analizando la probabilidad de una sola sustitución por UAG cuando el GS es bajo y sobre la base de resultados experimentales anteriores que evidencian que a GS inferiores a 0,6 es muy escasa la polisustitución. En dichas condiciones, la cantidad de Monoacetil Glucosa formada, en términos de concentración, puede expresarse como:

$$C_{RAC} = GS C_{RO^-}^0 \quad (6)$$

Aplicando la ecuación (6) en los balances de materiales de este proceso y transformando adecuadamente la ecuación de diseño del reactor de mezcla perfecta se obtiene la expresión que relaciona el tiempo espacial en este equipo (τ) con el GS y las concentraciones iniciales de las especies involucradas como:

$$\tau T = \frac{GS C_{RO^-}^0}{K_1 (C_{RO^-}^0 - GS C_{RO^-}^0)(C_{AA}^0 - GS C_{RO^-}^0)} \quad (7)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados de la exploración de las condiciones de reacción

En la tabla 3 aparecen los valores del porcentaje de GA y del GS según el diseño experimental desarrollado. Cada experiencia se replicó y en la tabla aparecen los valores promedio de cada parámetro.

Tabla 3. Valores promedio por experiencia para % GA y GS

<i>Experiencia</i>	<i>% GA promedio</i>	<i>GS promedio</i>	<i>Experiencia</i>	<i>% GA promedio</i>	<i>GS promedio</i>
1	1,35	0,05	5	4,06	0,75
2	1,59	0,06	6	5,57	0,22
3	14,89	0,66	7	19,03	0,88
4	16,60	0,75	8	22,95	1,11

Los resultados fueron procesados con el Software *Statgraphics Centurion XV*. El parámetro respuesta analizado fue el GS para el cual se obtuvo el modelo de regresión siguiente para las variables codificadas:

$$GS = 0,487 + 0,099X_1 + 0,356X_2 + 0,052X_3 + 0,029X_1X_2 + 0,0297X_1X_3 + 0,0541X_2X_3 \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que X_2 es una variable cualitativa sus valores en el modelo son +1 cuando el almidón es pregelatinizado o -1 cuando es nativo y la relación entre las variables codificadas del modelo y los parámetros de trabajo es la siguiente:

$$RM \left(\frac{mol AA}{mol UAG} \right) = 0,425[X_1]_{codificada} + 1,285 \quad (9)$$

$$Temperatura (^{\circ}C) = 7,5[X_3]_{codificada} + 32,5 \quad (10)$$

En la figura 1 aparece el Gráfico de Pareto para las variables consideradas y sus interacciones.

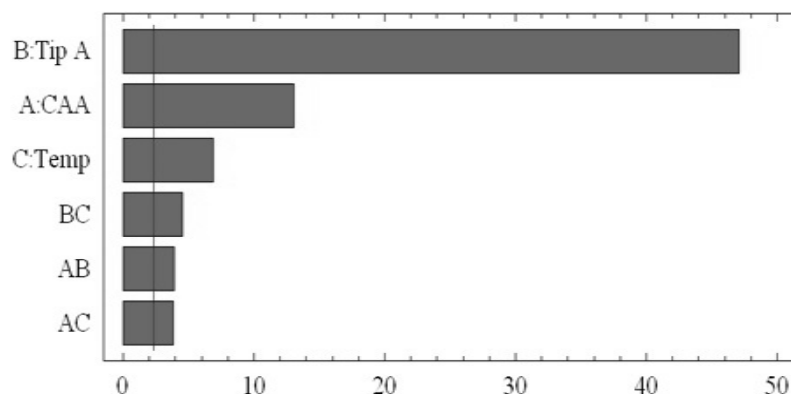


Figura 1. Gráfico de Pareto para GS

El modelo de regresión obtenido y el gráfico de Pareto presentado en la Figura 1 muestran que la variable que más influencia ejerce en el GS es el tipo de almidón de partida y el efecto del incremento del GS es superior en el pregelatinizado que en el nativo lo cual se debe a que durante la gelatinización se produce un fraccionamiento parcial de las cadenas de amilosa y amilopeptina generando una reducción del tamaño de las mismas que facilita la activación del monómero y acelera la inserción de los grupos acetilo. Este efecto favorece el avance de la reacción e incrementa el GS. El resto de las variables ejercen efectos significativos y positivos sobre el GS en ese mismo orden, incluyendo las interacciones entre las mismas.

Estos resultados concuerdan con las predicciones teóricas de este proceso, pues tanto la RM AA/UAG garantiza el exceso de grupos acetilo en el medio de reacción respecto a los requeridos para lograr el GS deseado, como un incremento de la temperatura favorece la velocidad de reacción de acuerdo con el Principio de Arrhenius. Atendiendo a ello es de esperar que los resultados más favorables del GS se alcancen para el almidón pregelatinizado, en el momento en que el resto de las variables toman su nivel superior. Este comportamiento se alcanza en el experimento 8, con el máximo valor de GS logrado que identifica un promedio de 1,11 sustituciones en cada UAG, de un máximo posible de tres.

3.2. Resultados del estudio cinético

El estudio cinético se desarrolló para una RM de 1,71 mol AA/mol UAG que para disolución al 10 % p/v se corresponde con una $C_{RO}^0 = 0,62$ mol/L y una $C_{AA}^0 = 1,06$ mol/L. Atendiendo a los resultados anteriores se partió de material pregelatinizado. Los resultados de la determinación del % GA, los GS y la C_{RAc} aparecen reflejados en la tabla 4. Con dichos valores y aplicando balances de materiales se obtuvo el perfil de concentración para los reactantes y el producto principal a ambas temperaturas que se muestra en la figura 2.

Tabla 4. Resultados del estudio cinético a 25 y 40 °C

25°C				40°C		
t (min)	% GA	GS	C_{RAc} (mol/L)	%GA	GS	C_{RAc} (mol/L)
15	2,71	0,10	0,06	4,14	0,16	0,10
30	3,90	0,15	0,09	9,71	0,40	0,25
45	5,26	0,21	0,13	12,10	0,52	0,32
60	7,09	0,29	0,18	13,70	0,60	0,37
75	7,33	0,30	0,18	15,85	0,71	0,44
90	9,32	0,39	0,24	16,80	0,76	0,47
105	10,75	0,45	0,28	17,68	0,80	0,50
120	12,10	0,52	0,32	18,47	0,85	0,52

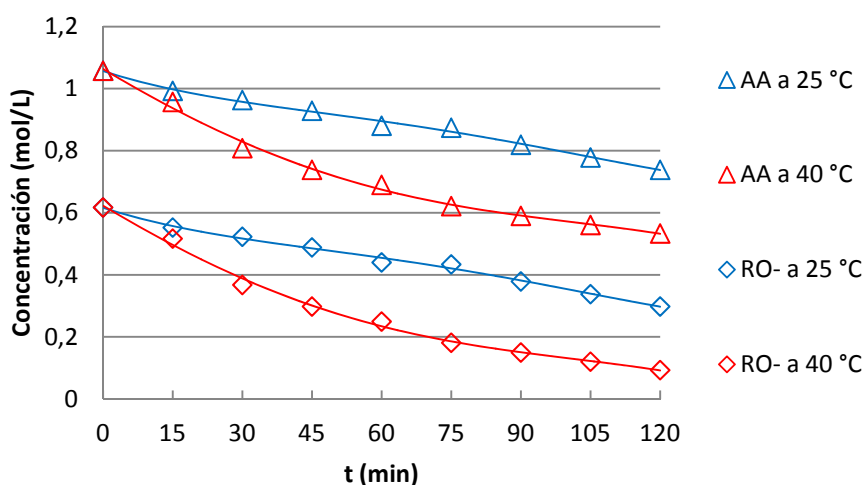


Figura 2. Perfil de concentraciones para C_{RO}^0 y C_{AA} a 25 y 40 °C en la acetilación de almidón pregelatinizado de yuca

Con ello se aplicó el método integral a ambas temperaturas con resultados mostrados en la figura 3. La función de la concentración obtenida en la ecuación (4), se ajusta a una línea recta con adecuados coeficientes de regresión. Esto demuestra que la reacción es de orden uno respecto al almidón pregelatinizado activo (RO^0) y al agente esterificante (AA) siendo dos el orden global. Por ello, los órdenes de reacción considerados en la definición de la expresión integrada son adecuados y no es necesario complementar el análisis con el método diferencial. Con las pendientes de las rectas obtenidas en la aplicación del método integral de análisis se determinaron las constantes cinéticas a

ambas temperaturas, resultando las mismas en: $K_{1, 25^{\circ}\text{C}} = 0,0061 \text{ L/mol min}$ y $K_{1, 40^{\circ}\text{C}} = 0,0213 \text{ L/mol min}$.

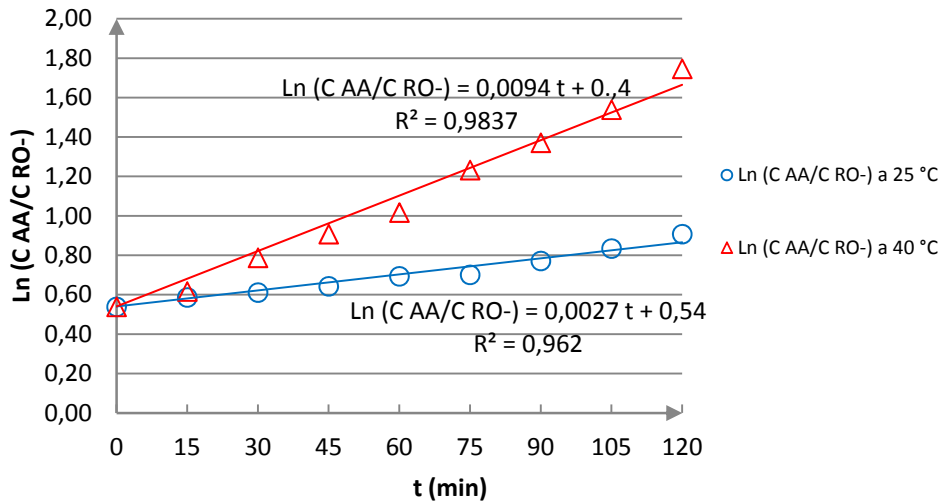


Figura 3. Método integral de análisis para acetilación de almidón pregelatinizado de yuca a 25 y 40 °C

Los resultados de la aplicación del principio de Arrhenius entre las temperaturas consideradas se muestran en la figura 4.

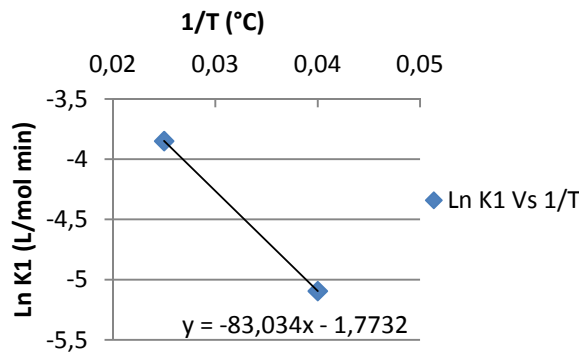


Figura 4. Aplicación del principio de Arrhenius entre 25 y 40 °C

Aplicando la ecuación (5) se determinó la energía de activación y el factor de frecuencia para esta reacción, resultando los mismos en:

$$E_1 = 10113,5 \text{ J/mol} \quad K_{01} = 0,17 \text{ L/mol min}$$

Con ello se obtuvo la expresión cinética completa de este proceso como:

$$-r_{RO-} = -\frac{dC_{RO-}}{dt} = K_1 (C_{RO-}) (C_{AA}) = 0,17 e^{-\left(\frac{10113,5}{121,8T}\right)} (C_{RO-}) (C_{AA})$$

Sustituyendo en la ecuación (7), para un reactor de mezcla perfecta donde se efectúa la acetilación de almidón pregelatinizado de yuca en medio básico acuoso la relación del tiempo espacial con el GS, la temperatura y las concentraciones iniciales de los reactantes resulta en:

$$\tau = \frac{GS C_{RO-}^0}{0,17 e^{-\left(\frac{10113,5}{121,8T}\right)} (C_{RO-}^0 - GS C_{RO-}^0)(C_{AA}^0 - GS C_{RO-}^0)}$$

El comportamiento de τ a diferentes relaciones de concentración de alimentación y a las temperaturas consideradas en el estudio cinético se muestra en la Figura 5.

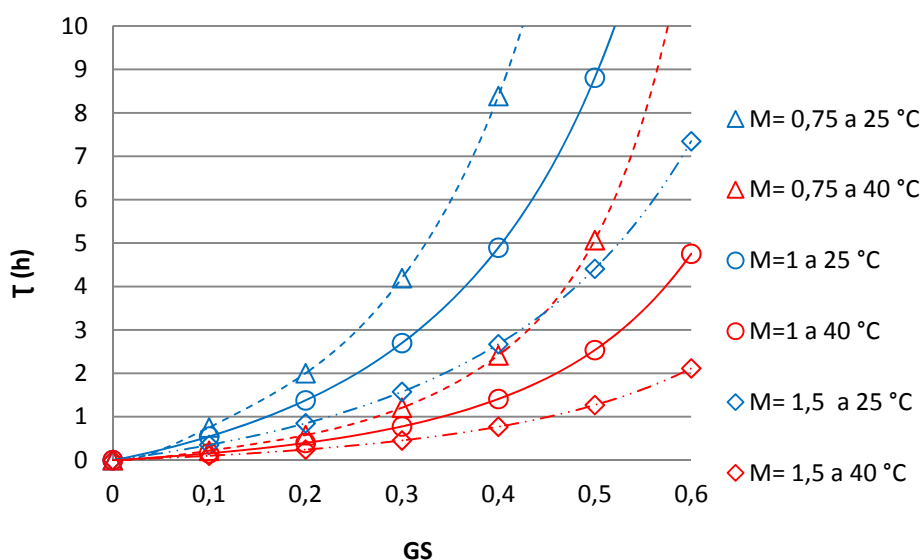


Figura 5. Tiempo espacial del RMP con $C_{0\text{ RO}} = 0,62$ mol/L en función del GS a diferentes valores de M

El comportamiento mostrado en la figura 5 indica que el tamaño del reactor para efectuar la acetilación de almidón pregelatinizado de yuca en medio básico acuoso es menor cuando se incrementan M y la temperatura. Las condiciones restrictivas de ambos parámetros responden a criterios económicos y medio ambientales por lo que la expresión que relaciona a τ con GS y la temperatura es un punto de partida en la determinación de las condiciones óptimas de este proceso.

Los resultados alcanzados permiten establecer un procedimiento metodológico para el desarrollo de procesos de este tipo. En el mismo, partiendo de la revisión de la información existente es posible explorar por investigación del proceso las mejores condiciones de reacción y posteriormente estudiar la cinética, obteniendo además los efectos térmicos sobre ella y efectuar el diseño y optimización del tamaño del reactor a partir del conocimiento de las expresiones cinéticas y parámetros de operación obtenidos.

4. CONCLUSIONES

1. La acetilación de almidón de yuca con AA en medio básico acuoso se conduce satisfactoriamente partiendo de material pregelatinizado en suspensión acuosa a concentración del 10 % p/v, a una relación molar AA/UAG igual o superior a 0,86 mol AA/Mol UAG a 40°C.
2. Las variables que mayor influencia ejercen sobre el proceso son el tipo de almidón, la relación molar AA/UAG en la alimentación y la temperatura en ese orden, siendo también significativo y positivo el efecto de las interacciones entre las variables consideradas.
3. La cinética del proceso es de primer orden respecto al almidón pregelatinizado activo y el AA y de segundo orden global. Las constantes cinéticas a 25 y 40 °C son $K_{1, 25^{\circ}\text{C}} = 0,0061$ L/mol min y $K_{1, 40^{\circ}\text{C}} = 0,0213$ L/mol min. El factor de frecuencia y la energía de activación para el proceso se corresponden con: $K_{01} = 0,17$ l/mol min y $E_1 = 10113,5$ J/mol.

4. El tamaño del reactor de acetilación es menor cuando se incrementan la concentración inicial de anhídrido y la temperatura pero ambos parámetros están restringidos por criterios económicos y medioambientales por lo que los resultados del trabajo son un punto de partida para la optimización de la etapa de acetilación.

REFERENCIAS

- Anderson, R.A., Water Absorption and Solubility and Amilograph Characteristics of Roll-Cooked Small Grain Products., *Cereal Chem.*, Vol. 59, No. 4, 1982, pp. 265-269.
- Bakheit, A.A., Abdallah, D.B., Hamedelniei, E.I., Osman, Z.A., Algaobahi, K.M., Characterization and Evaluation of Carboxymethyl Starch of Cajanus Cajan Seeds as Tablet Binder., *Oriental Journal of Physical Sciences*, Vol. 2, No. 1, 2017, pp. 42-49.
- Carrascal, J.J., Acetilación del almidón de Arracacia xanthorrhiza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico., Tesis presentada en opción al grado Científico de Máster en Ciencias Farmacéuticas [on line], Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013. <http://www.bdigital.unal.edu.co/11936/1/juanjosecarrascalsanchez.2013.pdf> (acceso Octubre 16, 2017)
- Chiu, C.W., Solarex, D., Modification of starches. In *Starch: Chem. Technol.* 3th edition, Bemiller, J., Whistler., Eds, 2009, pp. 629-655.
- Ganorkar, P.M., Kulkarni, A.S., Studies on preparation and functional properties of carboxymethyl starch., *International Food Research Journal*, Vol. 20, No. 5, 2013, pp. 2205-2210.
- Graaf, R.A., Broekroelofs, G.A., Janssen, L.P., Beenackers, A.A., The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch., *Carbohydr. Polym.*, Vol. 28, 1995, pp. 137-144.
- Guerra, D., Bello, L.A., González, R.A., Solorza, J., Arambula, G., Efecto del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de plátano., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 7, No. 3, 2008, pp. 283- 291.
- Lefnaoui, S., Moulai, N., Synthesis and evaluation of the structural and physicochemical properties of carboximethyl pregelatinized starch as a pharmaceutical excipient., *Saudi Pharm. J.*, Vol. 23, 2015, pp. 698-711.
- Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering.*, Wiley Press, New York, USA., 1999, pp. 26-33.
- Martínez, F., López, M., Zazueta, J.J., Morales, E., Preparación y Propiedades de Almidones Pregelatinizados de Yuca (*Manihot esculenta*. Crantz) y Jícama (*Pachyrhizus erosus*) usando calentamiento óhmico., *Agrociencia*, Vol. 39, 2005, pp. 275-283.
- Mirmoghtadaie, L., Kadivar, M., Shahedi, M., Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties., *Food Chem.*, Vol. 116, 2009, pp. 709–713.
- Montoya, S., y Ramírez, J.S., Industrialización de la yuca. Obtención de Almidón Nativo y sus aplicaciones., Universidad del Valle, 2007 [On line] <http://www.ilustrados.com/documentos/inadustrializacion-yuca-270308.pdf>

(acceso diciembre 23, 2017).

- Ochoa, M., Sardinas, L., Maza, N., Lima, M., Álvarez, M., Falco, A.S., Pérez, W., Hernández, G., Fraga, R., Evaluación de harina y almidón de yuca obtenidos de diferentes clones., *Cienc. Tecnol. Aliment.*, Vol. 24, No. 2, 2014, pp. 63-68.
- Peñaranda, O.I., Perilla, J.E., Algecira, N.A., Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos., *Revista Ingeniería e Investigación.*, Vol. 28, No. 3, 2008, pp. 47-52.
- Pérez, O., De Armas, A.C., Martínez, Y., Pérez, A., Estrategia Innovativa en el estudio de alternativas de industrialización de la yuca como oportunidad de negocios., *Centro Azúcar*, Vol. 41, No. 4, 2014, pp. 59-66.
- Pérez, O., Ley, N., González, E., Valdés, C., Modificación hidrotérmica de almidón de yuca para su empleo como estabilizador de helados., *Afinidad*, Vol. 580, No. LXXIV, 2017, pp. 171-177.
- Quintero, F., y Ramírez, J.A., Estudio del mecanismo de gelatinización del almidón de yuca. Proyecto de grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, 2013.
https://www.researchgate.net/profile/Jeferson_Ramirez/publication/235934297_Estudio_del_Mecanismo_de_Gelatinizacion_del_Amidon_de_Yuca/links/09e4151474769c88f2000000/Estudio-del-Mecanismo-de-Gelatinizacion-del-Almidon-de-Yuca.pdf. (Acceso Noviembre 12, 2017)
- Sandoval, A.P., Farhat, I., Fernández, A., Comportamiento reológico de harinas y almidones de yuca (*Manihot Sculenta Crantz*) durante un proceso de extrusión., *VITAE, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia*, Vol. 14, No. 1, 2007, pp. 6-15.
- Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, Mc. Graw Hill Book Company, 6^a ed., 1991, pp. 69-77.
- Spychaj, T., Wilpiszewska, K., Zdanowicz, M., Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application., *Starch/Stärke*, Vol. 65, 2013, pp. 22-33.
- Toledo, L.C., Determinación de la influencia de la cinética en la propuesta tecnológica para la acetilación de almidón de yuca., Tesis presenta en opción al Título de Ingeniero Químico, Facultad de Química y Farmacia, Departamento de Ingeniería Química., Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, 2017.
- Xu, Y., Miladinov, V., Hanna, M., Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution., *Cereal Chem.*, Vol. 81, No. 6, 2004, pp. 735-740.