

*Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.*

*Facultad de Química-Farmacia.*

*Departamento de Ingeniería Química.*



## *Trabajo de Diploma*

**Determinación de la influencia de la cinética en la propuesta  
tecnológica para la acetilación de almidón de yuca**

**Autora: Lissett de la Caridad Toledo Martínez**

**Tutores: Msc. Omar Pérez Navarro**

**Dsc. Néstor Ley**

**Curso académico: 2016-2017**

## **Pensamiento**

**“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, es lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad.”**

**Víctor Hugo.**

## Dedicatoria

Dedicado a mis ángeles guardianes que desde el cielo observan.

## **Agradecimientos**

Se le agradece el éxito de este trabajo a:

- ✓ Mi madre por su apoyo incondicional y sus regaños justificados.
- ✓ Mis tíos por estar siempre ahí para mí a pesar de la distancia.
- ✓ Mi tutor Omar por su tarea gigante de atenderme y luchar contra las dificultades en el camino.
- ✓ Mis vecinos que son ya parte de mi familia.
- ✓ Los técnicos de laboratorio que me soportaron durante el tiempo de experimentación.
- ✓ Lissett, Yedier, Ana Mayra y Mario Sergio, personas bien especiales para mí en estos días de crisis.
- ✓ Y por último, no menos especial, a mis abuelos, que son mis ángeles desde el cielo.

## **RESUMEN**

En el trabajo se desarrolló un estudio cinético del mecanismo de acetilación del almidón nativo de raíces de yuca a través de dos experimentos a las temperaturas de 25°C y 40°C para obtener las expresiones de velocidad de los componentes involucrados usando el método integral gráfico. Se determinaron los grados de sustitución experimentales y se calcularon las concentraciones del producto deseado haciendo las consideraciones pertinentes y mediante balances de masa se obtuvieron las otras concentraciones de las sustancias que participan en la reacción. Se demostraron las condiciones iniciales supuestas para la determinación de las concentraciones con el grado de sustitución mediante un proceso de validación. Los resultados de un estudio de la selectividad del producto deseado lograron decidir el mejor modelo de contacto para la etapa de reacción química del proceso. Se hizo una propuesta tecnológica donde se estudiaron las capacidades de los equipos involucrados. Se diseñaron los equipos de la etapa con reacción según el modelo de contacto propuesto. Se analizaron los indicadores económicos para determinar la rentabilidad de la planta propuesta.

## **Abstract**

In the work a kinetic study of the mechanism of native starch acetylation of cassava roots was developed through two experiments at temperatures of 25 °C and 40 ° C to obtain the velocity expressions of the components involved using the integral graphical method. The experimental degrees of substitution were determined and the concentrations of the desired product were calculated by taking the relevant considerations and by means of mass balances the other concentrations of the substances involved in the reaction were obtained. The assumed initial conditions were determined for the determination of the concentrations with the degree of substitution by means of a validation process. The results of a study of the selectivity of the desired product were able to decide the best contact model for the chemical reaction stage of the process. A technological proposal was made where the capacities of the teams involved were studied. The equipment of the reaction stage was designed according to the proposed contact model. Economic indicators were analyzed to determine the profitability of the proposed plant.

## Índice

Introducción.....	1
<b>Capítulo 1: Fundamentos teóricos .....</b>	<b>5</b>
1.1 Materia prima: Raíces de yuca .....	5
1.2 Almidón de yuca .....	6
1.2.1 Composición química del almidón .....	6
1.2.2 Propiedades funcionales del almidón .....	7
1.2.3 Características físico-químicos del almidón de yuca.....	8
1.2.4 Comparación con otros almidones .....	9
1.2.5 Aplicaciones del almidón nativo .....	10
1.3 Modificaciones del almidón .....	10
1.4 Modificación química del almidón .....	12
1.4.1 Acetilación del almidón .....	14
1.5 Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR).....	16
1.6 Técnicas generales para determinar el GS.....	18
1.7 Obtención de almidones acetilados .....	18
1.7.1 Mecanismos de las reacciones de acetilación .....	19
1.7.2 Cinética de la acetilación de almidón.....	22
1.7.3 Propiedades del almidón acetilado .....	29
1.8 Aplicaciones del almidón acetilado.....	29
1.9. Requerimientos tecnológicos para la producción de almidón acetilado ....	30
1.9.1 Etapas iniciales de beneficio de las raíces .....	31
1.9.2 Esquema tecnológico y equipos para producir almidón de yuca por vía húmeda .....	31
1.10 Generalidades sobre el secado por atomización .....	35
1.10.1 Secuencia del secado por atomización .....	35
1.10.2 Componentes del secadero por aspersion .....	36
1.10.3 Variables que intervienen en el secado por aspersion.....	37
1.11 Conclusiones parciales .....	38
<b>Capítulo 2: Desarrollo experimental y análisis de resultados .....</b>	<b>39</b>
2.1 Materiales y método de trabajo.....	39
2.1.1 Materiales y reactivos empleados en los experimentos cinéticos. ....	39
2.1.2 Equipamiento para la obtención del almidón nativo.....	40
2.1.3 Equipamiento para los experimentos cinéticos.....	40
2.2 Métodos de trabajo.....	41
2.2.1 Obtención de almidón nativo de yuca .....	41

2.2.2 Obtención de almidón acetilado.....	43
2.2.3 Acetilación del almidón .....	44
2.2.4 Determinación del GS .....	44
2.3 Determinación de la concentración de almidón acetilado .....	45
2.4 Resultados del experimento 1 .....	47
2.4.1 Determinación de los GS.....	47
2.4.2 Cálculo de la concentración de iones OH <sup>-</sup> .....	47
2.4.3 Resultados del Balance de materiales .....	48
2.4.4 Procesamiento de los resultados experimentales para la obtención de la expresión cinética.....	48
2.4.5 Resultados de la espectroscopia de infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR) .....	50
2.5 Resultados del experimento 2.....	50
2.5.1 Determinación de los GS.....	50
2.5.2 Cálculo de la concentración de iones OH <sup>-</sup> .....	51
2.5.3 Resultados del Balance de materiales .....	51
2.5.4 Procesamiento de los resultados experimentales para la obtención de la expresión cinética.....	52
2.5.5 Tabulación de los resultados del procesamiento de los datos .....	53
2.6 Determinación de la expresión cinética completa.....	58
2.6.1 Aplicación de la expresión de Arrhenius.....	58
2.6.2 Planteamiento de las expresiones de velocidad.....	59
2.6.3 Análisis de los resultados de la determinación de la expresión cinética completa .....	59
2.7 Determinación de la selectividad del producto deseado.....	60
2.8 Análisis de los resultados de la determinación de la selectividad .....	60
2.8.1 Propuesta del modelo de contacto para el reactor .....	61
2.9 Conclusiones parciales.....	62
Capítulo 3: Propuesta tecnológica para una planta de acetilación de almidón nativo de yuca. Análisis técnico-económico.....	64
3.1 Propuesta tecnológica para la producción de almidón acetilado partiendo de almidón nativo por vía mecanizada .....	64
3.1.1 Descripción de las etapas en el proceso .....	64
3.1.2 Diagrama en bloques del proceso .....	65
3.1.3 Balances de masa .....	66
3.1.4 Selección y cálculo preliminar de capacidades del equipamiento .....	67
3.2 Análisis técnico-económico .....	68
3.2.1 Cálculo del costo total de inversión.....	68

3.2.2 Cálculo del costo total de producción.....	70
3.2.3 Rentabilidad de la planta.....	72
3.2.4 Análisis de sensibilidad.....	73
3.2.5 Análisis de resultados de la sensibilidad .....	73
3.3 Conclusiones parciales.....	75
3.4 Leyenda del capítulo.....	75
Conclusiones.....	77
Recomendaciones .....	78
Bibliografía.....	79
Anexos .....	84

## Introducción

La industria química y alimentaria actual tiene como misión lograr la sostenibilidad de su desarrollo mediante el incremento de la calidad como un modo de gestión unido al incremento de la eficiencia, la productividad y la reducción de costos e impactos ambientales. Esta situación se refuerza en el entorno de retos como el cambio climático y la baja disponibilidad de agua y otros recursos naturales, dentro de ellos los combustibles fósiles. Por estas razones se hace imprescindible, principalmente para países en desarrollo con alta dependencia del sector agrícola, el engranaje adecuado multisectorial para ordenar la integración material y energética de los procesos orientada hacia un uso eficaz de materias primas y residuos. De vital importancia es también la elaboración de productos que a su vez son aditivos o materias primas del mismo sector o de otros de la rama química y alimentaria. En este grupo se encuentran cereales, tubérculos y residuos de cosecha que pueden y deben transformarse adecuadamente en aditivos alimentarios, químicos, del sector farmacéutico e incluso energético.

En Cuba se importa gran cantidad de aditivos y materias primas de origen agropecuario que pudieran elaborarse total o parcialmente en el país, empleando principalmente los productos, subproductos y residuos de la propia industria. Con este fin y a partir de las potencialidades del almidón de yuca, en este trabajo, se estudia la obtención de almidones modificados mediante la acetilación empleando anhídrido acético como agente modificante en medio básico, con el objetivo de transformar la estructura química del producto de partida y mejorar sus propiedades, principalmente en suspensión acuosa, de manera que se puedan multiplicar sus usos.

La yuca es un cultivo potencialmente estratégico por su contenido de almidón con alto valor alimenticio, su tolerancia a la sequía y a los suelos degradados y su gran flexibilidad en la plantación y la cosecha, adaptándose a diferentes condiciones de crecimiento (Torres, et al., 2015). El almidón, incluido el de yuca, es un producto con innumerables usos industriales, es la fuente principal de los carbohidratos en la dieta humana debido a que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye la reserva alimenticia de los vegetales (Carrascal, 2013).

En estado nativo es ampliamente utilizado en el sector industrial como excipiente en tabletas, agente de relleno, floculante y adhesivo; pero presenta limitaciones que reducen su potencial de uso, debido a su baja resistencia al esfuerzo de corte durante el mezclado, baja estabilidad térmica, alta tendencia a la retrogradación y sinéresis, perjudicando su aplicación industrial. Con el fin de eliminar o reducir estos inconvenientes se recurre a modificar sus propiedades (Rutenberg & Solarek, 1964).

La modificación química es altamente utilizada en la industria textil y papelera, como recubrimiento, absorbente y encapsulante, destacando dentro de ella la acetilación por proveer al almidón características deseadas de estabilidad y textura (Wurzburg, 1964). Los productos modificados por vía física tienen rupturas parciales de su estructura y se utilizan más en el sector alimentario y farmacéutico.

En Cuba no se produce actualmente almidón de yuca a nivel industrial. Recientemente la Empresa para la Protección de la Flora y la Fauna ha desarrollado y tiene en fase de aprobación, un programa para el cultivo e industrialización de la yuca en la región de Copa, perteneciente al Municipio de Santo Domingo, Provincia Villa Clara. En las condiciones de dicho proyecto se producirá harina y almidón de yuca para su uso como aglutinante de briquetas de carbón vegetal (de Marabú), para alimento animal y con destino a aplicaciones industriales. Con independencia de la materialización de dicho proyecto, las condiciones del clima y los suelos de Cuba, principalmente de la región central y la necesidad de disminuir las importaciones de alimentos y aditivos para la industria alimentaria, farmacéutica, de papel, textil y de carbón vegetal determinan que el desarrollo de este tipo de productos por la industria agropecuaria es una necesidad estratégica imperiosa. Dicha estrategia requiere aprovechar el incremento de la aplicabilidad y valor agregado de estos productos a través de modificaciones, como la acetilación, concebidas desde el propio proceso de tratamiento de la yuca como materia prima.

A partir de la solicitud del Comandante de la Revolución Guillermo García Frías, presidente del Grupo Empresarial de Flora y Fauna, en 2012 para la creación de un grupo de trabajo en la Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas con el objetivo de desarrollar dicho programa, incluyendo el estudio de factibilidad del proyecto, se ha venido trabajando en este tema en la Facultad de Química y Farmacia y específicamente en el Departamento de Ingeniería Química. En la primera etapa se desarrolló una propuesta tecnológica con su estudio de factibilidad técnico económico para una planta de producción de harina de yuca y casabe. Como parte del proceso de mejoramiento se introdujo la variante de elaborar productos de mejor valor agregado como el almidón (Navarro, et al., 2014). Más adelante se perfeccionó el análisis considerando la modificación física y química del almidón como vía para mejorar las propiedades y la aplicabilidad del mismo, principalmente orientadas hacia el sector alimentario.

En ese sentido se trabajó primeramente la modificación física durante un tratamiento hidrotérmico en la zona previa a la gelatinización, evaluando las mejores condiciones de modificación a través de un estudio reológico y evaluando a su vez el comportamiento del producto obtenido como estabilizante en la elaboración de helados (Navarro, et al.,

2012). En un momento posterior se estudiaron las mejores condiciones de modificación de almidón nativo de yuca por vía química a través de reacciones de carboximetilación (Nuñez, 2016) y de acetilación (Negrín, 2016). En ambos casos se efectuaron propuestas tecnológicas para el desarrollo de procesos asociados al programa de industrialización propuesto por Flora y Fauna y desarrollado en la UCLV con la colaboración del Instituto de investigaciones en Viandas Tropicales (INIVIT) y la Empresa nacional de proyectos agropecuarios (ENPA).

En el caso de la carboximetilación se obtuvo de la literatura científica suficiente información, además se determinaron experimentalmente las mejores condiciones para dicho proceso. Resultados cinéticos en la secuencia de reacción de Williamson son reportados por Tijssen, et al., 2001. El alcance de los mismos es limitado en tanto no da la expresión cinética completa, no obstante refiere las constantes de segundo orden a 40 °C, temperatura similar a la recomendada por el estudio experimental previo y adecuada para el diseño del reactor. El agente modificante utilizado para este proceso de eterificación fue el ácido monocloroacético o su sal correspondiente y en las condiciones de reacción propuestas no se desarrolla de manera apreciable procesos asociados diferentes al de Williamson.

Para la acetilación la situación es diferente, la información reportada, dentro de ella de los aspectos cinéticos es limitada. En la etapa previa a este trabajo se efectuó un estudio cinético y se desarrolló una propuesta tecnológica para la acetilación de almidón nativo (Negrín, 2016). Dicho estudio cinético consideró la etapa química como un proceso simple de reacción catalizada en medio básico de las unidades monoméricas de almidón con anhídrido acético sin tener en cuenta que en dichas condiciones el medio de reacción ataca al agente modificante produciéndose una reacción en paralelo no deseada con formación de acetato de sodio y que el producto deseado obtenido se hidroliza en serie haciendo reversible la sustitución por esterificación. Ello determina modificaciones importantes en la concepción de la etapa con reacción química que deben tenerse en cuenta en el diseño del proceso para minimizar la incertidumbre. La repercusión de los aspectos referidos alcanza no solo el cálculo del tamaño del reactor sino también el análisis de la distribución del producto y por lo tanto el modelo de contacto propuesto.

Atendiendo a ello la identificación de la problemática a resolver y los objetivos para alcanzarlo es la siguiente:

**Problema científico:**

El comportamiento cinético de la acetilación de almidón en presencia de anhídrido acético y medio básico incluye un mecanismo complejo de procesos en serie- paralelo que no ha sido tenido en cuenta en el diseño del sistema de reacción desarrollado hasta el momento en el programa de industrialización de la yuca en Cuba.

**Hipótesis:**

Si en la determinación de la cinética se tienen en cuenta los procesos químicos que se llevan a cabo en serie-paralelo durante la acetilación de almidón yuca en presencia de anhídrido acético y medio básico es posible reducir la incertidumbre y lograr efectividad en el diseño de la instalación propuesta.

**Objetivo general:**

Determinar la influencia de la cinética en la propuesta tecnológica para la acetilación de almidón de yuca en presencia de anhídrido acético y medio básico.

**Objetivos específicos:**

1. Definir el probable mecanismo de ocurrencia de la acetilación de almidón de yuca en presencia de anhídrido acético y medio básico a través de las posibles reacciones que reporta la literatura.
2. Definir un método analítico y plan experimental adecuado para el desarrollo del estudio cinético.
3. Efectuar estudio experimental a dos temperaturas y procesamiento del mismo obteniendo la expresión cinética completa y verificando la validez del mecanismo propuesto.
4. Evidenciar cualitativamente a través de técnica de espectroscopia de infrarrojos la ocurrencia de la reacción de acetilación en los experimentos realizados.
5. Definir las mejores condiciones de operación y modelo de contacto a través del criterio de selectividad para la etapa con reacción química en la propuesta tecnológica resultante.
6. Efectuar propuesta tecnológica de planta para la elaboración de almidón acetilado de yuca partiendo de almidón nativo en el esquema de producción mecanizado de almidón con inserción de la etapa química.

## Capítulo 1: Fundamentos teóricos

### 1.1 Materia prima: Raíces de yuca

La yuca o *Manihot esculenta* mostrada en el Anexo 1 es un tubérculo que pertenece a la familia de las *Euforbiáceas* y es el cuarto alimento más importante después del arroz, el trigo y el maíz; es considerado un componente básico en la dieta de muchos países. Entre sus principales características se destacan: su participación en la producción de almidón, su tolerancia a la sequía y a los suelos degradados y su gran flexibilidad en la plantación y la cosecha adaptándose a diferentes condiciones de crecimiento (Torres, et al., 2015).

El uso de la yuca depende de la concentración de glucósidos cianogénicos. Las variedades llamadas "dulces" tienen bajos niveles de estos glucósidos y pueden ser consumidas de manera segura luego de los procesos normales de cocción. Otras variedades llamadas "amargas" tienen niveles tan elevados de dichas sustancias que necesitan mayor procesamiento para su consumo. Estas variedades son generalmente utilizadas para procesos industriales (Torres, et al., 2015).

Tanto sus raíces como hojas son adecuadas para el consumo humano; las primeras son fuentes de hidratos de carbono y las segundas de proteínas, minerales y vitaminas. Al ser un alimento fácil de digerir, su consumo está recomendado en aquellas personas que sufren de trastornos y afecciones digestivas, como por ejemplo: casos de gastritis, acidez estomacal, úlcera o colitis y a personas celíacas porque no es fuente de gluten (Pérez, 2017).

#### Valor nutricional

Tabla 1.1: Valor nutricional de la yuca en 100g de porción comestible

Componente	Rango	U.M	Componente	Rango	U.M
Agua	65.2	%	Hierro	1.40	mg
Grasa	0.40	%	Tiamina	0.05	mg
Fibra	1.00	%	Riboflavina	0.04	mg
Calcio	40.0	mg	Proteína	1.00	%
Cenizas	0.60	%	Ácido ascórbico	19.0	mg
Fósforo	34.0	mg	Valor energético	132	Kcal
Carbohidratos	32.8	%	Porción no comestible	32.0	%

Fuente: (Mgudi, et al., 2002)

Es un cultivo tropical, por consiguiente parte de la investigación que se hace ocurre en países en vías al desarrollo que ocupan la zona intertropical del planeta pero su enorme

potencial productivo le confiere importancia mundial. El amplio mercado, al cual, la industria de la yuca se enfrenta en la actualidad, genera nuevas expectativas para la explotación de la misma como materia prima de muchos productos que son de amplia utilidad por la sociedad. Uno de los productos obtenidos a partir de la yuca es el almidón que ya sea nativo o modificado tienen aplicaciones diversas en las industrias globales (Henao, 2007).

## **1.2 Almidón de yuca**

El almidón es uno de los principales componentes de la yuca, se encuentra almacenado en gránulos y se extrae utilizando un proceso de disolución en agua y filtrado con mantas.

En su condición natural necesita de la aplicación de calor para que se hidrate ya que no es soluble en agua; este factor estructural limita su uso como aditivo alimenticio y en otras aplicaciones industriales. Su grado de hidratación depende del pH, la temperatura y el tiempo. Cuando se hidrata y se dispersa en agua caliente se forma un compuesto de color claro que tiene un sabor suave; cuando se enfría puede formar un gel débil. Si se calienta por tiempo prolongado en condiciones ácidas pierde sus habilidades espesantes (Murrillo, 2015).

### **1.2.1 Composición química del almidón**

Su composición química es básicamente de amilosa y amilopectina cuyas estructuras se muestran en las Figuras 1.1 a y b respectivamente. La amilosa es una cadena lineal larga compuesta de miles de moléculas de glucosa unidas por una unión glucosídica  $\alpha$ -1.4. La amilopectina está compuesta por cadenas ramificadas de unidades de glucosa unidas por uniones  $\alpha$ -1.4, con ramificaciones  $\alpha$ -1.6 cada 15-30 unidades. La amilosa y la amilopectina son carbohidratos de estructura diferente que confieren propiedades funcionales al almidón. Además se encuentran en distintas proporciones dependiendo de la fuente de dónde se obtenga el almidón y de otras variables.

En general los gránulos de almidón contienen del 75 – 82 % de amilopectina y entre 18 – 25 % de amilosa.

La **amilosa** está compuesta por D-glucopiranosas unidas mediante enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1.4 haciendo largas cadenas lineales, tiene un grado de polimerización de 324 – 4920 unidades y peso molecular de aproximadamente  $10^5$  –  $10^6$  Da (Tester, et al., 2004). La conformación de la amilosa es helicoidal tridimensional, en cada vuelta de la hélice hay 6 unidades de anhidro glucosa (UAG). En el interior de la molécula es lipofílico y en el exterior es hidrofílico permitiendo la formación de complejos con otros compuestos (Curá, et al., 1995).

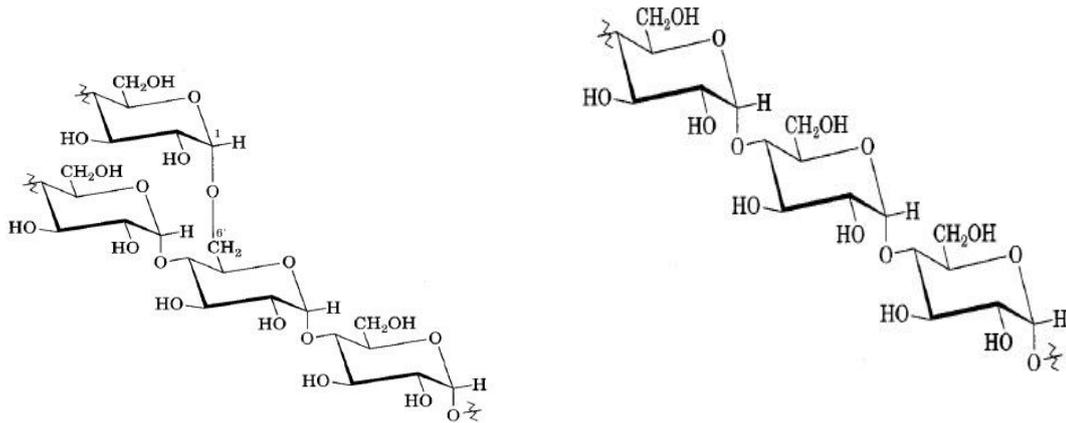


Figura 1.1: Estructura de la amilosa (a) y la amilopectina (b).

Fuente: (Carrascal, 2013)

La **amilopectina** es el componente de mayor proporción en el almidón, tiene un peso molecular de  $10^7 - 10^9$  Da, su estructura molecular es similar a un árbol, está formada por D – glucopiranosas unidas en  $\alpha - 1.4$  y las ramificaciones en  $\alpha - 1.6$  (Buleón, et al., 1998). La organización básica puede explicarse en tres tipos de cadenas: cadenas cortas con grado de polimerización (GP) o cantidad de unidades repetitivas, de 14 – 18, enlazadas a través de un extremo reductor; cadenas largas con GP de 45 – 55, se enlaza con una o varias cadenas en grupos hidroxilos primarios; y un extremo reductor. Las cadenas cortas y largas forman racimos asociados, responsables de las regiones cristalinas y las áreas amorfas contienen enlaces  $\alpha - 1.6$  presentándose en intervalos de 0.6 – 0.7 nm (Myres, et al., 2000) (Robín, et al., 1974).

### 1.2.2 Propiedades funcionales del almidón

Las propiedades funcionales de los almidones dependen directamente de la relación amilosa/amilopectina. En los distintos cultivos amiláceos esta relación es constante, si bien cambia de una variedad a otra dentro de la especie y también entre plantas de la misma variedad. Para apreciar el potencial del uso industrial y alimenticio del almidón de yuca es fundamental comprender las propiedades funcionales del almidón. Estas propiedades están influenciadas por factores genéticos (diferencias varietales) y por factores como la edad de la planta, la época de cosecha, la fertilidad del suelo y la precipitación (Delpuech & Favier, 1980).

Las características funcionales de los almidones son: solubilidad, capacidad de retención de agua, poder de hinchamiento, tendencia a retrogradar, propiedades de la pasta (viscosidad, consistencia, estabilidad del gel, claridad y resistencia al corte, formación de película), digestibilidad enzimática y capacidad de emulsificación. Durante un tratamiento hidrotérmico, el almidón sufre una serie de modificaciones que influyen

en su estructura, pasando por tres fases importantes: gelatinización, gelificación y retrogradación, los cuales causan hinchamiento, hidratación, fusión y ruptura de los gránulos de almidón (López, 1994).

Estructuralmente y con independencia de la relación amilosa/amilopectina, el almidón es básicamente una cadena polimérica formada por secuencias de monómero, compuesto por unidades de  $\alpha$ -D- glucopiranososa, también conocidas como unidades de anhidro glucosa entrelazadas entre sí. De manera que globalmente existe una estructura molecular interior que puede modificarse a través de la reactividad de los enlaces C-O en las posiciones 2, 3 y 6 que son muy reactivas (Hernández & López, 2007) (Spasojevic, et al., 1997). Esta estructura se puede convenientemente denotar como un resto R- (de la UAG) enlazado a un grupo OH<sup>-</sup>, o sea ROH. En condiciones de activación en medio básica, donde es posible el fraccionamiento del grupo hidroxilo, se tiene una formación activada que se puede denotar como RO<sup>-</sup> a la cual se le pueden asociar otras estructuras modificadas.

### 1.2.3 Características físico-químicos del almidón de yuca

Según Cadavid, 2005 en el sector industrial no existe una norma única de requisitos de calidad para el almidón de yuca ya que cada empresa define los suyos propios dependiendo de la aplicación final del almidón y para ello ofrece como guía orientadora a los procesadores los requisitos mostrados en la Tabla 1.2; sin embargo la Food and Drug Administration (FDA) establece rangos de valores para los componentes de los almidones que se evidencian en la Tabla 1.3.

Tabla 1.2: Requisitos físico-químicos del almidón de yuca

<b>Análisis</b>	<b>Rango</b>	<b>U.M</b>
<b>Almidón</b>	92 - 98	%
<b>pH</b>	4.5 – 5.5	
<b>Color</b>	blanco	
<b>Pulpa</b>	0.5	mL
<b>Humedad</b>	10 - 13	%
<b>Cenizas</b>	< 0.12	%
<b>Nitrógeno total</b>	< 0.064	%
<b>Temperatura gelatinización</b>	58.5 – 70.0	°C
<b>Viscosidad máxima</b>	400 - 900	UB

Fuente: (Cadavid, 2005)

Tabla 1.3: Requisitos físico-químicos del almidón según la FDA

Análisis	Rango	U.M
<b>Humedad máx. a 100-105°C</b>	15.0	%
<b>Cenizas</b>	0.15	%
<b>Celulosa</b>	0.30	%
<b>Acidez</b>	5.00	%
<b>Grasas</b>	0.15	%
<b>Nitrógeno total</b>	0.15	%
<b>Arsénico</b>	3	mg/kg
<b>Plomo</b>	5	mg/kg

Fuente: (Andrés, 2015)

#### 1.2.4 Comparación con otros almidones

El almidón de yuca presenta características que lo hacen uno de los productos de esta naturaleza de mayor aplicación, comparado con otros almidones como el de papa, arroz y maíz. Algunas características que permiten comparar estos almidones son: (Ceballos, 2004).

- Los almidones de cereales requieren procesos industriales más tecnificados que los almidones de raíces y tubérculos, los cuales pueden realizarse con tecnologías más sencillas y fáciles de obtener en el medio rural.
- Los gránulos del almidón de papa y yuca contienen un pequeño porcentaje de sustancias grasas comparadas con los almidones de cereales como el maíz y el arroz.

Esta composición favorece al almidón de yuca, ya que estos lípidos forman complejos con la amilosa, la cual tiende a reprimir el hinchamiento y la solubilización de los gránulos de almidón, y por esta razón se necesitan temperaturas altas (>125 °C) para romper la estructura amilosa - lípido y solubilizar la fracción de amilosa. La presencia de sustancias grasas puede crear problemas por la tendencia a ranciarse en el almacenamiento.

- El contenido promedio de amilosa es del orden del 17% en el almidón de yuca al igual que en el del arroz; en el de papa es de 24% y en el de maíz de 26% y en el maíz ceroso es menor de 1%.

Cuanto más bajo es el porcentaje de amilasa, el almidón es más estable y resistente a la retrogradación. El almidón de yuca tiene una tendencia baja a la retrogradación y produce un gel muy claro y estable.

- El almidón de yuca gelatiniza como el almidón de arroz y el maíz ceroso a temperaturas relativamente bajas (60 - 67 °C); el pico máximo es alcanzado rápidamente, lo que implica que es un almidón fácil de cocinar y requiere menor consumo de energía durante su cocción.
- El almidón de yuca ofrece mayores oportunidades de comercialización, ya que en algunos casos la modificación química a realizar es más sencilla y menos costosa cuando se efectúa a partir de este almidón que partiendo de otros como el de maíz o de papa.

### **1.2.5 Aplicaciones del almidón nativo**

El almidón de yuca también conocido como tapioca y es utilizado en la industria alimentaria como ligante de agua, coadyuvante de emulsificantes, fuentes de carbohidratos, espesante y agente texturizante. Es un polvo fino de color blanco, con aproximadamente un 13 % de humedad como máximo y un pH cercano a 6. Con una humedad superior se favorece la formación de hongos y levaduras así como la generación de reacciones fermentativas que aumentarán la acidez (disminuir el pH) (Cadavid, 2005).

### **1.3 Modificaciones del almidón**

Los almidones nativos, incluyendo el almidón de yuca, presentan ciertas limitaciones para uso industrial por lo que son modificados para tener un amplio rango de aplicaciones industriales. Los productos resultantes o almidones modificados son, consecuentemente, productos de mayor valor agregado.

Se ha denominado almidón modificado al que ha sufrido una alteración física, química o biológica con la finalidad de mejorar sus propiedades funcionales (Singh, et al., 2007). El término “derivado de almidón” se refiere a aquellas modificaciones que cambian la estructura química de alguna de las unidades  $\alpha$ -D-glucopiranosil en la molécula del almidón nativo (Rutenberg & Solarek, 1964).

La modificación física involucra procesos físicos que modifican estructuralmente la estructura polimérica del almidón nativo. Las vías principales son el suministro de calor seco o combinado con humedad, radiaciones, etc. Los tratamientos químicos implican la introducción de grupos funcionales en la molécula de almidón utilizando reacciones de derivatización (eterificación, esterificación, entrecruzamiento) o de descomposición química (ácida o hidrólisis enzimática y oxidación) (López, et al., 2010). Es posible incrementar la efectividad de las modificaciones químicas combinando con métodos físicos (Negrín, 2016) (Lefnaoui & Moulai-Mostefa, 2015).

La gelatinización es un proceso irreversible que sufren los almidones al ser calentados en una suspensión con agua provocando la ruptura de los enlaces de hidrógeno en el interior del gránulo, mejorando la absorción de agua y el hinchamiento. Este proceso ocurre después de alcanzada la temperatura de gelatinización, que es característica de cada almidón y depende de la concentración de la suspensión. Al calentar cercano al punto de gelatinización, los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero pueden embeber agua de manera reversible, es decir pueden hincharse ligeramente y volver luego al tamaño original al secarse, por tanto se obtiene un producto que se dispersa bien en agua fría y desarrolla una viscosidad considerable. Este producto puede considerarse un almidón “post-cristalino” o “pre-coloidal” en tanto esa es la tendencia de su estructura molecular durante el calentamiento en la zona previa a la gelatinización (Navarro, et al., 2017).

Los almidones pre-gelatinizados son productos que han sido sometidos a un proceso de gelatinización y luego de extraer el agua separada por retrogradación se aíslan nuevamente como un sólido pulverizado. Esta modificación aumenta la capacidad de absorción de agua, lo que permite ampliar las aplicaciones de este producto, dentro de ellas como estabilizante alimentario industrial. Abundan los estudios del comportamiento en suspensión de almidones pre-gelatinizados (Bustos, 2005). Recientemente se ha reportado la evaluación del comportamiento como agente estabilizante de almidón nativo de yuca sometido a un calentamiento en suspensión en la zona fronteriza entre la cristalización y el coloide. Consiste en una sencilla y efectiva vía de modificación con potencialidades para generar cambios estructurales asociados al mejoramiento de las propiedades reológicas, similares a las de los productos pre-gelatinizados, con una mayor facilidad de separación del producto modificado por sedimentación y filtración sin necesidad de recurrir a la retrogradación (Navarro, et al., 2017).



Figura 1.2: Modificaciones más comunes al almidón  
Fuente: (Brumovsky, 2014)

#### 1.4 Modificación química del almidón

Los gránulos de almidón son tratados química, física y bioquímicamente para causar la ruptura de algunas o todas las moléculas. La modificación del almidón permite realzar o inhibir propiedades como consistencia, poder aglutinante, estabilidad a cambios en el pH y temperatura y mejorar su gelificación, dispersión o fluidez. Las principales modificaciones son la degradación, la pregelatinización y la derivatización, los cuales se resumen a continuación, junto con los almidones modificados y sus aplicaciones (Vian, 1994).

La modificación química del almidón implica la esterificación, eterificación u oxidación de los grupos hidroxilos disponibles en las unidades  $\alpha$ -D-glucopiranosil que conforman los polímeros.

Son procesos de **degradación** aquellos que involucran despolimerización parcial o arreglos de moléculas. Estos incluyen procesos hidrolíticos, oxidativos y térmicos, los cuales producen tres clases de almidones modificados: de conversión ácida, oxidados y dextrinas. El principal propósito de la conversión es reducir la viscosidad de los productos para que con altas concentraciones la solución tenga buenas propiedades de flujo (Sánchez, 2007).

Las posibilidades de la **hidrólisis** del almidón van desde la hidrólisis parcial hasta la total con presencia o no de catalizadores (Sánchez, 2007).

- *Hidrólisis parcial.* Se obtienen almidones de baja solubilidad en agua fría y alta solubilidad en agua caliente, dando geles de baja viscosidad utilizados en la industria alimenticia como espesantes, o para dotar a los alimentos de una película protectora.
- *Hidrólisis parcial con ácidos.* Se efectúa preferentemente sobre la amilopectina y permite obtener productos que se disuelven y gelifican mejor dando una menor viscosidad. Se emplean como estabilizantes y en la preparación de jaleas.
- *Hidrólisis total, ácida o enzimática.* Se produce glucosa o dextrosa. Cuando la reacción se completa, la suspensión se neutraliza, filtra y concentra para cristalizar la dextrosa. Los jarabes de glucosa obtenidos son muy empleados en la industria de bebidas.

Las dextrinas son productos de la **dextrinización** o degradación parcial del almidón obtenidas por calentamiento, con o sin catalizadores, en un mecanismo de conversión que involucra procesos de ruptura hidrolítica, reorganización de moléculas y repolimerización. El calor rompe parte de las uniones 1-4 del almidón e incrementa las uniones 1-6, con lo que se disminuye la longitud de las cadenas moleculares, al tiempo

que se incrementa la ramificación. Esto determina una buena solubilidad en agua fría, menor tendencia a la retrogradación y mayor resistencia a las enzimas. Dada la forma corriente de obtención se denominan también pirodextrinas. La manufactura de dextrinas puede ser realizada por los métodos seco y húmedo (Sánchez, 2007).

Por reacción del almidón con hipoclorito en medio alcalino, se producen simultáneamente reacciones de **oxidación** e hidrólisis que rompen los enlaces glucosídicos del almidón. Se utilizan en la preparación de salsas y mayonesas y tienen una pequeña participación en el mercado del encolado. No retrogradan ni gelifican. Este tipo de almidones se utilizan como repelentes de agua para los productos comestibles que exhiben higroscopicidad, para la preparación de gelatinas y para productos enlatados. Los almidones oxidados junto con el isoxalato de sodio producen un producto químico adecuado para el tratamiento del cuero y, junto con bórax, son usados en lodos de perforación (Sánchez, 2007).

Las modificaciones químicas no degradativas como la **derivativización** involucran la introducción de pequeñas cantidades de grupos sustituyentes dentro del almidón por enlaces éster y éter; esto genera el debilitamiento de los gránulos de almidón, estabiliza las dispersiones y previene el alineamiento y retrogradación de las moléculas. La cantidad de grupos sustituyentes se determina generalmente por análisis y se registra como número de grupos por unidad de glucosa anhidra o como GS (Sánchez, 2007).

Los almidones entrecruzados se obtienen mediante **entrecruzamiento**: reacción con moléculas bifuncionales como la epíclorhidrina, el oxícloruro de fósforo o anhídridos mixtos de ácidos orgánicos. Por esta ruta pueden obtenerse productos con cadenas entrecruzadas, más estables y de gran resistencia, con escasa tendencia al hinchamiento. Son de especial interés para alimentos congelados, sobre todo si el tratamiento se combina con esterificación. Además son usados en la industria de alimentos, particularmente en panificación para dar estructura y disminuir la actividad de agua de la masa con lo cual aumenta la vida útil del producto final y se produce un mayor rendimiento en el batido (Sánchez, 2007).

Los almidones naturales se modifican químicamente para producir cambios físicos que contribuyen estabilidad, apariencia, comodidad y funcionamiento en la preparación de alimentos. Taggart, 2004 y Peñaranda, 2008 resumen las modificaciones químicas mediante esquemas en las Figuras 1.2 y 1.3 respectivamente.

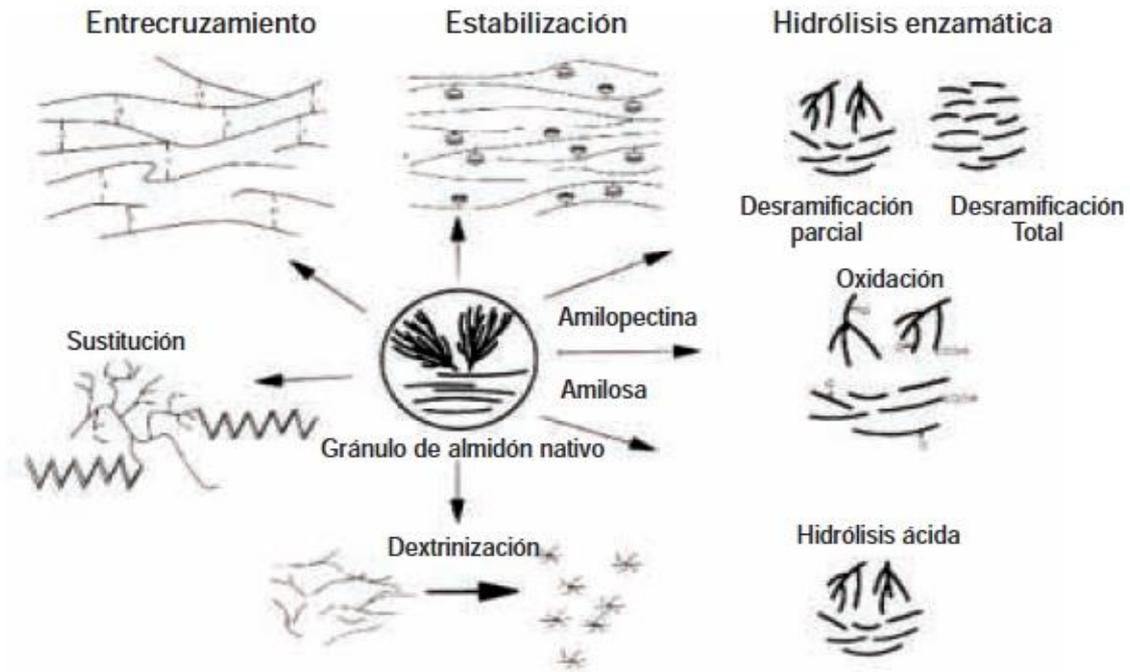


Figura 1.3: Modificaciones químicas y bioquímicas del almidón

Fuente: (Taggart, 2004)



Figura 1.4: Modificaciones químicas más comunes del almidón

Fuente: (Peñaranda, et al., 2008)

#### 1.4.1 Acetilación del almidón

En la reacción de **sustitución** o estabilización un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo es reemplazado desde su ROH de origen que puede ser aniónico (cargado negativamente), catiónico (cargado positivamente) o sin carga, hidrofóbico (apolar) o hidrofílico (polar). La estabilización es una modificación que consiste en introducir grupos bloqueadores monofuncionales sustituyentes en la molécula del almidón, tales como acetatos, succinatos, fosfatos e hidroxipropil; los cuales actúan como bloqueadores con la intención de minimizar o prevenir la retrogradación. La sustitución

en general disminuye la temperatura de gelatinización y previene la reasociación de la amilosa después del enfriamiento (Thomas & Atwell, 1999).

La **esterificación** es una modificación química mediante la cual se sintetiza un éster. En general la esterificación de los polisacáridos con ácidos orgánicos y derivados del ácido es una de las transformaciones más versátiles de estos polímeros (Heinze, et al., 2006). La introducción de un grupo éster en el polisacárido constituye un desarrollo importante debido a que permitirá modificar la naturaleza hidrofílica y obtener cambios significativos en las propiedades mecánicas y térmicas.

La **acetilación** es uno de los métodos más comunes para estabilizar el almidón, en ella el grupo éster, es el **grupo acetilo** y el producto obtenido se denomina acetato **de almidón o almidón acetilado**. Se logra por medio de la esterificación catalizada del almidón nativo con anhídrido acético, vinil acetato y ácido acético (Jarowenko, 1986), aunque este último en menor medida, atendiendo a la baja velocidad de reacción alcanzada. Durante esta reacción se sustituyen sus grupos hidroxilos por grupos acetilos ( $-\text{COCH}_3$ ) que le brindan mayor estabilidad; variando sus propiedades físico-químicas y funcionales en proporción con el nivel de sustitución alcanzado. El número de grupos acetilos incorporados en la molécula depende de la fuente del almidón, concentración del reactivo, tiempo de reacción, proporción de amilosa/amilopectina y pH.

El avance de la reacción de acetilación se mide a través del grado de sustitución (GS), que es el número promedio de sustituciones por UAG (Stojanovic, et al., 2005). Según se ha visto anteriormente, son posibles tres sustituciones como máximo por UAG, en las posiciones de los carbonos, 2, 3 y 6, por lo que el GS varía entre 0 y 3. Es importante tener en cuenta que la cuantificación de este valor debe hacerse de manera analítica y que se reportan varios métodos en la literatura. Stojanovic, 2005 reporta la determinación del GS para carboximetilalmidón, producto de la esterificación de almidón nativo, por titulación directa, por titulación por retroceso y por precipitación por sales de cobre, métodos aplicables a la determinación en productos esterificados como el acetato de almidón.

En las investigaciones efectuadas en el campo de la modificación química de almidón las caracterizaciones generalmente son realizadas por titulaciones potenciométricas, análisis por infrarrojo con transformada de Fourier, resonancia magnética, análisis térmicos y con frecuencia por HPLC. La resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta analítica útil usada para identificar el grado de sustitución y la posición

específica del grupo sustituto respecto a la molécula de glucosa dentro del polímero del almidón (Peñaranda, 2008).

### 1.5 Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se fundamenta en la irradiación de un haz de luz monocromática a materiales orgánicos, éstos (en función de la naturaleza de los enlaces y cargas electrostáticas existentes entre sus átomos y moléculas), absorben una determinada cantidad de energía a partir de lo cual se logra un espectro característico de cada material, reflejando su composición química por medio de diferentes vibraciones de las moléculas (D. R. Vásquez, 2004). En la Figura 1.5 se muestran los tipos de vibraciones moleculares.

La espectrometría del infrarrojo es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (A. D. Skoog & Holler, 1998). En el almidón nativo se observan señales típicas que se reportan en la Tabla 1.4.

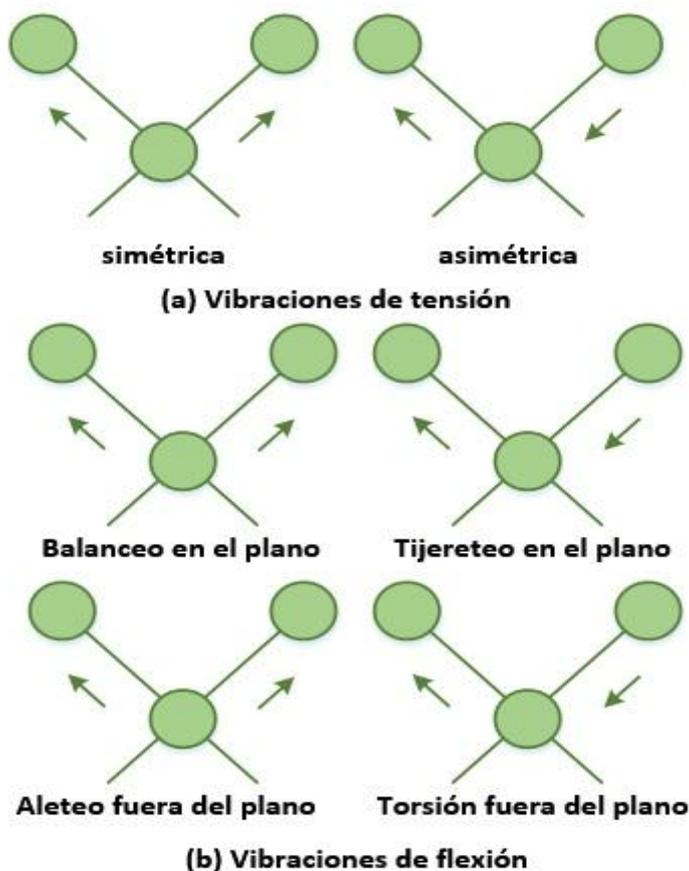


Figura 1.5: Tipos de vibraciones moleculares

Fuente: (A. D. Skoog & Holler, 1998)

Tabla 1.4: Señales de FTIR características de almidones nativos

Tipo de enlace	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramientos O-H	3900-3300
Estiramientos C-H	2920
Agua ligada (O-H)	1640
CH <sub>2</sub>	1462
Flexiones y ligamientos C-H	1445-1325
Ligamientos O-H	1243
Estiramientos C-O	1250-900

Fuente: (Mano, et al., 2003)

Las señales de absorbanza a 1159, 1082 y 1014cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen a los estiramientos de los enlaces C-O; las bandas de absorción que aparecen a 992, 929, 861, 765, 575cm<sup>-1</sup>, son debido a las vibraciones de los estiramientos del anillo UAG. Adicionalmente se presenta la señal característica de los grupos OH, vibraciones de los enlaces H-O no sustituidos que aparecen a los 3200cm<sup>-1</sup> (Chi, et al., 2008).

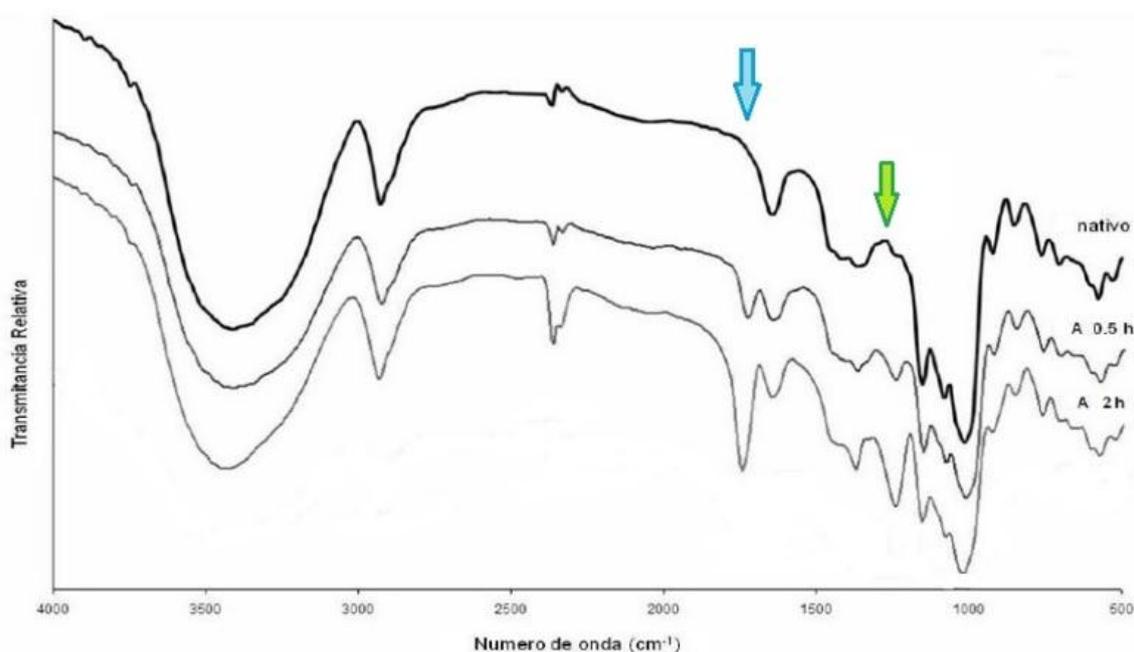


Figura 1.6: Espectro de almidones: nativo y acetilados por 0.5h y 2h.

Fuente: (Chi, et al., 2008)

Las señales de los almidones acetilados que se detectan entre 900 y 1250cm<sup>-1</sup> corresponden a los estiramientos C-O, estas señales se ven incrementadas en los almidones con mayor tiempo de acetilación; dentro de esta región se puede observar

una señal a  $1226\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento C-O reportada para los grupos acetilos (Colthup, et al., 1990) mostrando que se llevó a cabo la modificación (flecha verde de la Figura 1.6). Cuando se produce la reacción de acetilación se aprecia que la señal de los estiramientos O-H ( $300\text{-}3900\text{cm}^{-1}$ ) fue disminuyendo.

Se observa en menor proporción la disminución en la señal correspondiente a la flexión ( $1650\text{cm}^{-1}$ ) del O-H (flecha azul de la Figura 1.6), se evidencia la sustitución de los grupos OH por los grupos  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ; este efecto también se puede observar en la región de  $1420\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las flexiones C-H de los grupos metilos del modo de torsión y sombrilla (A. D. Skoog & Holler, 1998). Se reafirma con el aumento gradual de la señal correspondiente al estiramiento C-H ( $2950\text{cm}^{-1}$ ), señal que corresponde a los metilos de los grupos acetilos.

Se aprecia el incremento en la señal a  $1740\text{ cm}^{-1}$  al aumentar el tiempo de reacción en el almidón; esto se ha reportado como una característica de los módulos vibraciones de almidones acetilados (Aziz, et al., 2004).

### **1.6 Técnicas generales para determinar el GS**

En cualquier caso es necesario tener presente que el GS es un parámetro de caracterización del almidón modificado que por sí mismo no explica la compleja estructura molecular resultante. Técnicas recientes permiten determinar la estructura química resultante en el almidón acetilado pero no siempre están a la disposición del investigador por lo que la determinación del GS por métodos tradicionales como la titulación, es una vía efectiva para determinar el avance de este proceso. Es necesario tener en cuenta que conocer el GS no es conocer la distribución interna de las sustituciones en mono, di y tri acetil-glucosa por lo que tampoco conocer el GS es cuantificar la concentración del compuesto sintetizado, es decir el GS permite conocer cuántas sustituciones promedio por UAG se han logrado y por consiguiente permite cuantificar la cantidad de acetilos introducidos en la molécula de almidón modificado, pero no da la nueva estructura ni la concentración de acetato de almidón obtenido. El procedimiento experimental para determinar los GS así como su determinación se desarrollan en el capítulo 2.

### **1.7 Obtención de almidones acetilados**

Los almidones acetilados se obtienen de diferentes agentes modificantes, ya mencionados; generalmente a pH básico 7.5 - 9.0 y se realiza en presencia de catalizadores como hidróxido de sodio, piridina, ácido sulfúrico, entre otros. Se deja reaccionar a temperatura constante; la reacción se detiene disminuyendo el pH o con la adición de agua o alcohol, posteriormente se hacen lavados para eliminar los residuos

y se deja secar (Rutenberg & Solarek, 1964) (Wurzburg, 1964). Mediante esta metodología se pueden obtener almidones acetilados de bajo y alto GS. Cuando se requieren almidones con alto GS se recomienda gelatinizar los almidones y/o aumentar la concentración de los reactivos (Mark & Mehlretter, 1972). El presente trabajo se desarrolla con el propósito de obtener almidón acetilado con bajos grados de sustitución principalmente para aplicaciones alimentarias y farmacéuticas.

### 1.7.1 Mecanismos de las reacciones de acetilación

Durante la acetilación de almidón nativo de yuca, con anhídrido acético como agente modificante e hidróxido de sodio que actúa como catalizador y garantiza las condiciones alcalinas en el medio, ocurren una serie de reacciones en paralelo, que combinan el proceso deseado de sustitución con transformaciones no deseadas donde el medio alcalino ataca a la vez al agente modificante y al producto deseado. Dichos procesos ocurren a través de las reacciones siguientes:

Reacción 1:

La acetilación de los grupos hidroxilos durante la formación de acetato de almidón (RAc). En medio básico las UAG se activan liberando un hidrógeno del grupo hidroxilo, permitiendo el ataque sustitutivo de los grupos acetilos provenientes del anhídrido acético (AA). Este proceso puede efectuarse en la posición de los carbonos reactivos 2, 3 y 6 y genera la posible formación de mono, di o tri-acetil glucosas. Los derivados más sustituidos se alcanzan en condiciones de reacción drásticas y en ese caso la formación de los compuestos mono y di sustituido se efectúa en serie con el proceso global pues los mismos van dando paso a un compuesto diferente durante la reacción, comportándose sus curvas concentración vs tiempo con valores máximos en un instante dado. Cuando la intención es obtener acetato de almidón de bajo GS, con destino a la industria alimentaria y farmacéutica principalmente se trabaja en condiciones de reacción no drásticas y la obtención de derivados diferentes de la mono-acetil glucosa no es apreciable. Como producto secundario los restos de anhídrido no sustituidos se hidrolizan a acetato de sodio (NaAc). Este paso puede escribirse como:



Para esta etapa Graaf, et al, 1995 determinó que la expresión cinética, cuando el agente modificante es vinilacetato (ViAc), determinadas a partir del GS es:  $-r_{RO^-} = K_1 C_{ViAc} C_{RO^-}$  en  $s \cdot mol \cdot m^{-3}$  donde  $K_1 = 1,14 \cdot 10^{14} m^3 mol^{-1} s^{-1} e^{\left(\frac{-93200 J mol^{-1}}{RT}\right)}$  para  $R = 121.8 mol^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$

Negrín, 2016 estudió la cinética de la acetilación de almidón pre gelatinizado de yuca a 25 °C considerando solamente la ocurrencia de la reacción 1 y obtuvo un comportamiento de segundo orden con una constante de velocidad de 0,047 m<sup>3</sup>/Kmol min. Similar tratamiento analítico da Valle, 2007, pero el medio de reacción empleado no es acuoso sino que disuelve el almidón directamente en el anhídrido acético a una relación 0,1 mol de UAG/ 1,08 mol de AA y encuentra un comportamiento de pseudoprimer orden respecto a la concentración de almidón con constantes a 120 °C de 0,67 h<sup>-1</sup> partiendo de plátano y 0,23 h<sup>-1</sup> partiendo de maíz.

Reacción 2:

Hidrólisis del acetato de almidón: El medio alcalino favorece que el proceso de formación del éster de almidón sea reversible obteniéndose como productos finales ácido acético (HAc) y almidón nativo en estado de activación (RO<sup>-</sup>). Este paso puede escribirse como:



Para esta etapa Graaf, et al, 1995 determinó que la expresión cinética, cuando el agente modificante es vinilacetato (ViAc), determinadas a partir del GS es:  $r_{RAC} = -K_2 C_{RAC} C_{OH^-}$  en s.mol.m<sup>-3</sup> donde  $K_2 = 9,28 \cdot 10^1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\left(\frac{-46650 \text{ Jmol}^{-1}}{RT}\right)}$  para R= 121.8 mol<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>

Como puede apreciarse el orden de magnitud del factor de frecuencia K<sub>2</sub><sup>o</sup> (10<sup>1</sup>) puede despreciarse frente a K<sub>1</sub><sup>o</sup> (10<sup>14</sup>) atendiendo a que la velocidad de hidrólisis es prácticamente despreciable ante la de acetilación a cualquier temperatura, lo cual es independiente del agente modificante empleado.

En la Figura 1.7 se muestra la reacción acetilación del almidón con anhídrido acético en medio alcalino. Puede apreciarse que partiendo de la UAG se obtienen los procesos sustitutivos hacia mono, di y tri acetil glucosa, reversibles hasta obtener nuevamente el material de partida.

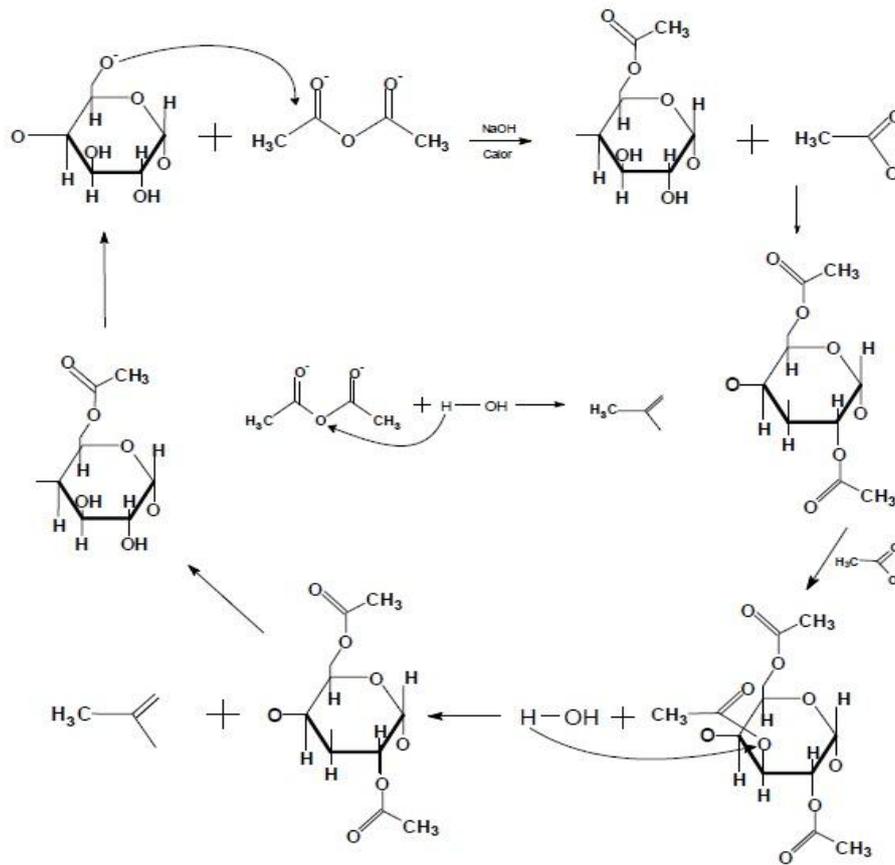
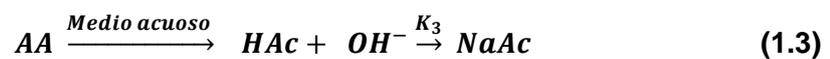


Figura 1.7: Secuencia de reacciones de acetilación – hidrólisis del almidón nativo en presencia de anhídrido acético y medio básico.

Fuente: (Valle, 2007)

### Reacción 3:

Hidrólisis del anhídrido acético: En condiciones de alcalinidad y en suspensión acuosa el anhídrido acético tiene tendencia a desdoblarse en ácido acético e hidrolizar a acetato de sodio por lo que en estas condiciones de reacción el agente modificante es atacado por el medio de reacción. Este paso puede escribirse como:



Para esta etapa Graaf, et al, 1995 determinó que la expresión cinética, cuando el agente modificante es vinilacetato (ViAc), determinadas a partir del GS es:  $r_{AA} = -K_3 C_{AA} C_{OH^-}$

s.mol.m<sup>-3</sup> donde  $K_3 = 1,84 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\left(\frac{-31975 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right)}$  para  $R = 121.8 \text{ mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

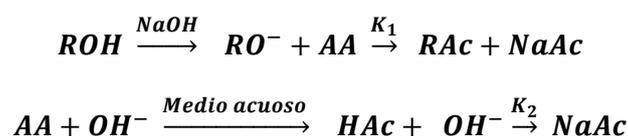
En este caso, el orden de magnitud del factor de frecuencia  $K_3^0$  ( $10^3$ ) es inferior a  $K_1^0$  ( $10^{14}$ ) pero no puede despreciarse frente a este, atendiendo a que la velocidad de

hidrólisis del anhídrido acético es influyente en la disponibilidad del mismo para la reacción principal a cualquier temperatura.

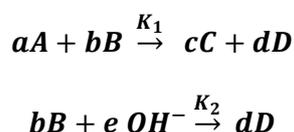
### 1.7.2 Cinética de la acetilación de almidón.

El objetivo de la cinética química es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con variables experimentales. La velocidad de una reacción puede ser descrita a partir de la concentración de las especies involucradas en la reacción y una constante  $k$ , sin embargo esta puede depender de numerosos factores (el solvente utilizado, el uso de catalizadores, fenómenos de transporte, material del reactor, etc.), haciendo muy complejo el proceso de determinación de velocidades de reacción (Levespiel, 1999).

Como se ha visto en el epígrafe 1.7.1 los procesos de pérdida de los grupos acetilos ya sustituidos (Reacción 2) son muy lentos respecto a los procesos deseados por lo que un adecuado esquema global de reacción con vistas a la evaluación cinética es:



Si denotamos  $RO^-$  como A, AA como B, RAc como C y NaAc como D puede escribirse la secuencia anterior como:



Donde  $a, b, c, d, e = 1$  son los coeficientes estequiométricos de la especie correspondiente e iguales a la unidad en el caso de estudio. Si la reacción se efectúa a presión atmosférica, en fase líquida, sin variación de volumen y en esas condiciones se presenta una reacción en paralelo para B y D, es posible plantear la velocidad de reacción para los componentes involucrados, en función del número de moles o la concentración como:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = r_C = \frac{dC_C}{dt} = K_1 C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$-r_B = \frac{-dC_B}{dt} = r_D = \frac{dC_D}{dt} = K_1 C_A^\alpha C_B^\beta + K_2 C_B^\beta C_{OH^-}^\gamma$$

$$-r_{OH^-} = K_2 C_B^\beta C_{OH^-}^\gamma$$

Donde los coeficientes  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  corresponden al orden de reacción respecto a los componentes A, B y  $OH^-$  respectivamente. Ha sido reportado por investigaciones

cinéticas previas que en la acetilación de almidón  $\alpha=\beta=\gamma=1$  (Graaf & Broekroelofs, 1995).

Por balances de materiales es posible establecer la relación entre la concentración de los componentes, cuando  $C_A^0$ ,  $C_B^0$ ,  $C_C^0$ ,  $C_D^0$  y  $C_{OH^-}^0$  son las concentraciones iniciales de las especies presentes y son conocidas  $C_C$  y  $C_{OH^-}$  a través de la experimentación, como:

$$C_A = C_A^0 - C_C$$

$$C_D = C_C + C_{OH^-}$$

$$C_B = C_B^0 - C_C - C_{OH^-}$$

Desarrollando las expresiones de velocidad a partir de las concentraciones en la reacción compleja:

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = K_1 C_A (C_B^0 - C_C - C_{OH^-})$$

$$\frac{-dC_B}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = K_1 C_A (C_B^0 - C_C - C_{OH^-}) + K_2 C_{OH^-} (C_B^0 - C_C - C_{OH^-})$$

$$\frac{dC_{OH^-}}{dt} = K_2 C_{OH^-} (C_B^0 - C_C - C_{OH^-})$$

La solución analítica, tanto por el método diferencial como por el integral es compleja y no es desarrollada por clásicos como: Smith, 1991 y Levespiel, 1999, puesto que no es posible separar variables en ninguno de los dos procedimientos al existir interrelaciones entre  $C_B$  y  $C_D$  en ambas reacciones.

Considerando un análisis parcial de las ecuaciones cinéticas anteriores y teniendo en cuenta que modelos matemáticos desarrollados a partir de las teorías cinéticas, por si solos no logran describir la cinética química, se hace necesario combinar los mismos con la experimentación. Se pueden obtener partes de las expresiones de velocidad mediante una planificación acertada del programa experimental. Tal es el caso del método del componente en exceso, que permite, haciendo constante la concentración de dicho material, obtener una expresión de un orden más sencillo. En el caso de estudio, trabajando a una concentración alta de AA (B), de manera que  $M=C_B^0/C_A^0 \geq 10$  pueden plantearse expresiones cinéticas más sencillas que pueden resolverse a través de los métodos analíticos conocidos.

Siguiendo este principio, las expresiones cinéticas simplificadas para el componente de partida A y el producto deseado R, que están presentes solo en la primera reacción y

considerando que a  $M \geq 10$ , el cambio de  $C_B$  resulta despreciable frente al cambio de  $C_A$  por lo que se considera su valor constante durante la reacción e igual a  $C_B^0$  resulta:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = r_C = \frac{dC_C}{dt} = K'_1 C_A \quad (1.4)$$

Donde  $K'_1 = K_1 C_B^0$

De modo análogo, para los grupos hidroxilo, que actúan como reactante solo en la segunda reacción y bajo similar consideración resulta:

$$r_{OH^-} = K'_2 C_{OH^-} \quad (1.5)$$

Donde  $K'_2 = K_2 C_B^0$

De la misma manera, para los componentes B y D presentes en ambas reacciones se simplifican las expresiones cinéticas resultando:

$$-r_B = \frac{-dC_B}{dt} = r_D = \frac{dC_D}{dt} = K'_1 C_A + K'_2 C_{OH^-} \quad (1.6)$$

Las ecuaciones (1.4), (1.5) y (1.6) constituyen expresiones en las que se considera un comportamiento de pseudo-primer orden con respecto al componente de partida almidón nativo en la secuencia de reacciones paralelas estudiadas. Lo cual es un procedimiento de análisis que facilita obtener los valores de los coeficientes cinéticos buscados y simplifica el procedimiento analítico y experimental.

### 1.7.2.1 Procedimiento analítico para la determinación de coeficientes cinéticos

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos, el integral y el diferencial. En el método integral se selecciona una expresión cinética, se integra la misma y se grafica una función de la concentración que sugiere la expresión integrada contra el tiempo. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una línea recta es satisfactoria la expresión cinética seleccionada previamente. En el método diferencial se ajustan los datos experimentales a la expresión cinética, determinando previamente la razón de cambio de la concentración en el tiempo por procedimientos adecuados para ello. El primer método es más sencillo en cuanto a su aplicación pero su alcance es limitado cuando los órdenes de reacción no se deducen con facilidad o cuando las reacciones son complejas y no mono moleculares (Levespiel, 1999) (Smith, 1991).

De acuerdo con la aplicación del método integral, considerando la expresión cinética 1.4, separando variables resulta

$$\frac{-dC_A}{C_A} = K'_1 dt \quad (1.7)$$

Planteando la integración:  $\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A} = K'_1 \int_0^t dt \quad (1.8)$

$$\text{Integrando: } -\ln \frac{C_A}{C_A^0} = K'_1 t \quad (1.9)$$

Representando gráficamente  $-\ln \frac{C_A}{C_A^0}$  Vs  $t$  es posible obtener una línea recta que pasa por el origen de coordenadas cuya pendiente es  $K'_1$ . De modo análogo para la expresión cinética (1.5)

$$\frac{-dC_{OH^-}}{C_{OH^-}} = K'_2 dt \quad (1.10)$$

$$\text{Planteando la integración: } \int_{C_{OH^-}^0}^{C_{OH^-}} \frac{-dC_{OH^-}}{C_{OH^-}} = K'_2 \int_0^t dt \quad (1.11)$$

$$\text{Integrando: } -\ln \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} = K'_2 t \quad (1.12)$$

Representando gráficamente  $-\ln \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0}$  Vs  $t$  es posible obtener una línea recta que pasa por el origen de coordenadas cuya pendiente es  $K'_2$ .

### 1.7.2.2 Efectos de temperatura

Para reacciones elementales, o para pasos elementales de un sistema de reacción complejo, la expresión global de velocidad es el producto de un factor dependiente de la temperatura y otro dependiente de la concentración como:

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) f_2(\text{concentración})$$

Para la inmensa mayoría de las reacciones el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius (Glasstone, 1953).

$$K = K_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1.13)$$

Donde  $K_0$  se denomina factor de frecuencia y  $E$  es la energía de activación de la reacción. De (1.13) es posible transformar, aplicando logaritmos y arreglando, en:

$$\ln K = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln K_0 \quad (1.14)$$

De (1.14) pueden obtenerse los valores de  $K_0$  y  $E$  para una reacción cualquiera conocidos los valores de la constante cinética  $K$ , por cualquiera de los métodos analítico - experimentales discutidos, a dos temperaturas diferentes graficando  $\ln K$  frente a  $1/T$  de donde se obtienen una línea recta de pendiente  $-E/R$  e intercepto  $\ln K_0$ .

### 1.7.2.3 Distribución de producto

Para las reacciones múltiples el problema del diseño del sistema de reacción no solamente incluye la selección de los modelos de flujo y el cálculo del tamaño del reactor sino que hay que tener en cuenta también una adecuada distribución del producto. En

la acetilación del almidón se produce una secuencia de reacciones en serie-paralelo, pero según se demuestra en el epígrafe 2.3 la aparición de di y tri acetil glucosa en serie es muy lenta respecto a la formación de mono acetil glucosa, sin embargo la velocidad de hidrólisis en paralelo del AA por la acción del álcali, aunque más lenta que la formación de acetato de almidón, no puede despreciarse frente a ella por lo que la secuencia de reacciones en serie-paralelo inicialmente considerada se restringe al proceso en paralelo descrito en 1.7.2. Atendiendo a ello, la distribución del producto en esta secuencia es un aspecto determinante en el modelo de contacto a seguir para la selección y diseño del reactor o sistema de reactores a emplear.

Para las reacciones múltiples es conveniente trabajar con concentraciones puesto que las conversiones estarían definidas para una reacción en específico. Por otra parte se elimina la variable tiempo dividiendo una expresión cinética entre otra y se relacionan las velocidades de cambio de la concentración de ciertos componentes respecto a otros (Levespiel, 1999) (Smith, 1991). Las condiciones idóneas, o sea, menor tamaño del reactor y mejor distribución de producto, pueden estar en contraposición de tal forma que en el diseño se requiere de un compromiso económico entre un criterio y otro.

La selectividad se define como la relación entre la velocidad de formación del producto deseado y el no deseado y se denota en este caso como  $S\left(\frac{C}{D}\right)$ . Luego:

$$S\left(\frac{C}{D}\right) = \frac{r_C}{r_D} = \frac{K_1 C_A^\alpha C_B^\beta}{K_1 C_A^\alpha C_B^\beta + K_2 C_B^\beta C_{OH^-}^\gamma} \quad (1.15)$$

La expresión 1.15 da una medida de la rapidez de formación del producto deseado o de interés y el no deseado o colateral, por lo que mantener su valor lo más alto posible garantiza las mejores condiciones de distribución del producto. En ella influye el orden con respecto a los componentes A, B y OH<sup>-</sup>; los valores propios de las concentraciones de dichas especies y la temperatura a través de las magnitudes K<sub>1</sub> y K<sub>2</sub>. Mantener una alta sensibilidad implica operar el reactor o sistema de reactores en las condiciones adecuadas de concentración y temperatura. Un análisis primario de la expresión 1.15 no permite definir los valores recomendados para dichas variables por lo que una vez desarrollado el estudio cinético y obtenidos los órdenes de reacción y los valores de las constantes cinéticas es recomendable simular el comportamiento de la selectividad ante cambios en la temperatura y las concentraciones de A, B y OH<sup>-</sup> respectivamente. Dichas tendencias permiten predecir el modelo de contacto más adecuado para el caso de estudio garantizando una adecuada distribución de producto para un tamaño dado del reactor.

Mantener determinados comportamientos de la concentración dentro del sistema de reactores implica tener en cuenta las características de operación de los mismos. Un reactor de mezcla perfecta o reactor continuo con agitación (RCCA), por ejemplo, trabaja a concentración final, por lo que la concentración del reactante en su interior se mantiene lo más baja posible. En un reactor de flujo pistón (RFP), por el contrario, la concentración cae lentamente con la posición dentro del equipo. Cuando se tiene más de un reactivo, en ocasiones es necesario lograr combinaciones entre la concentración de uno y otro que determinan el modelo adecuado de contacto. Para ello, denotando por  $C_A$  y  $C_B$  las concentraciones de los mismos, son posibles esquemas diversos en los que se logra alcanzar determinado efecto:

Mantener  $C_A$  y  $C_B$  ambas altas:

- ✓ Operar con un RFP.
- ✓ Añadiendo todo el A y el B al mismo tiempo en un RCCA o una batería de RCCA.

Mantener  $C_A$  y  $C_B$  ambas bajas:

- ✓ Añadiendo A y B lentamente en un RCCA o en cada unidad de una batería de RCCA.

Mantener  $C_A$  alta y  $C_B$  baja:

- ✓ Añadiendo todo el A sobre la primera unidad de una batería de RCCA y B gradualmente en cada unidad de la batería.
- ✓ Operar en un RFP al cual se alimenta A en la entrada y B gradualmente en determinadas posiciones longitudinales en la dirección del flujo.

El efecto de la temperatura en la distribución del producto de una reacción múltiple debe analizarse a través de la energía de activación de los diferentes procesos o reacciones presentes, teniendo en cuenta que una temperatura elevada favorece la reacción de mayor energía de activación. Otro aspecto de interés es la relación entre el tamaño del reactor y la temperatura para obtener la máxima producción, dado que una adecuada velocidad de producción depende tanto de una adecuada distribución como de altas conversiones. Cuando las energías de activación de las diferentes etapas determinan obtener una adecuada distribución y conversión a altas temperaturas, se debe trabajar a la temperatura máxima permisible. Si la distribución adecuada se alcanza con una temperatura baja (reacción deseada con menor temperatura de activación que la no deseada) ello implica una menor velocidad y un mayor tamaño del reactor por lo que un análisis económico es necesario. Factores como el costo de inversión de la unidad tecnológica, influenciada por el diseño, los materiales de construcción, la seguridad, etc.

y el costo de las materias primas deben ser elementos de comparación para la definición de la mejor progresión de temperatura.

#### 1.7.2.4 Diseño de batería de tres RMP en serie para la producción de almidón acetilado

El tiempo espacial de cada unidad  $i$  definido entre las concentraciones de la etapa  $i$  y la  $i-1$  para la velocidad de desaparición de A que a la concentración de salida de la etapa  $C_i$  a través de la ecuación de diseño de la batería se define como:

$$\tau_i = \frac{(C_i - C_{i-1})}{-r_{A_i}} \quad (1.16)$$

Aplicando inverso resulta en  $-\frac{1}{\tau_i} = \frac{-r_{A_i}}{(C_i - C_{i-1})}$ . Dicha expresión permite obtener una recta de pendiente  $-\frac{1}{\tau_i}$  cuando se grafica  $-r_{A_i}$  vs  $C_i$ . Ello constituye el fundamento del método gráfico de diseño de una batería de RMP para una reacción simple (Levespiel, 1999) (Smith, 1991). En el caso de la acetilación de almidón de yuca el componente de interés A solo participa en la reacción deseada por lo que el método grafico es adecuado siempre que se tengan en cuenta los aspectos de distribución del producto correspondientes. El método hace uso de la Figura 4.14 del Smith, 1991 mostrada a continuación como la Figura 1.8 del trabajo.

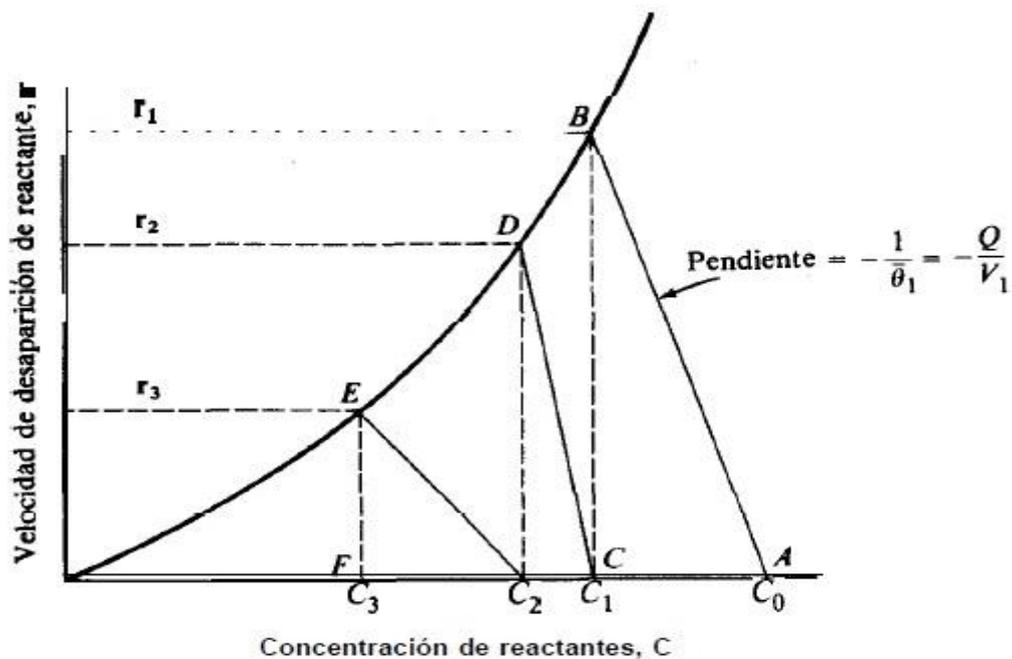


Figura 1.8: Figura 4.14 del Smith, 1991.

### **1.7.3 Propiedades del almidón acetilado**

El mejoramiento de las propiedades funcionales de los almidones acetilados en suspensiones acuosas, típicas de la industria alimentaria y farmacéutica, es notorio. Los grupos acetilos, además de intervenir en los procesos de reacondicionamiento molecular, también interfieren en la asociación de las moléculas constituyentes con el agua, con lo cual se retarda o minimiza la retrogradación de las pastas obtenidas y se incrementa la viscosidad y la resistencia a los cambios en el pH (Prieto-Méndez & Trejo-Cárdenas, 2010).

Las propiedades del almidón modificado son influenciadas por los grupos introducidos así como por el GS. El grado de sustitución está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por UAG en el almidón. El máximo GS es tres debido a que se presentan tres hidroxilos disponibles por UAG (Carrascal, 2013) susceptibles a ser sustituidos en los C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>. Los grupos –OH libres tienen diferente reactividad; el –OH en el C<sub>6</sub> es el más reactivo en la solución y es acetilado más rápidamente que los C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> pero en forma granular el C<sub>2</sub> es el más reactivo (Mark & Mehlretter, 1972). Al analizar los almidones ya acetilados por resonancia magnética nuclear se ha demostrado que la posición más acetilada es la del C<sub>3</sub> (Heins, et al., 1998).

Los almidones acetilados tienen características distintas a los nativos: presentan aproximadamente 6 °C menos de temperatura de gelatinización y el pico de viscosidad máxima es mayor con respecto al nativo, lo cual indica que los almidones acetilados se dispersan más fácilmente que los nativos.

### **1.8 Aplicaciones del almidón acetilado**

Los almidones acetilados presentan pastas más claras y estables al almacenamiento a bajas temperaturas que otros productos nativos o modificados. También brindan mayor estabilidad a cambios de pH, viscosidad estable y menor tendencia a la retrogradación. Las regulaciones sanitarias, de manera general, permiten el empleo de almidones de bajo nivel de acetilación en las industrias alimentaria y farmacéutica, mientras que en la industria química se utilizan productos altamente sustituidos en la perforación petrolera y en los sectores textil, papelería y de adhesivos (Prieto-Méndez & Trejo-Cárdenas, 2010).

Los almidones acetilados con bajo GS son comúnmente utilizados en la industria de los alimentos ya que proporcionan consistencia, textura y estabilidad; los almidones con alto GS son utilizados como sustitutos de acetato de celulosa termoplástico (Xu, et al., 2004). En investigaciones recientes los acetatos de almidón con bajo GS han sido utilizados como materiales de empaque biodegradables en alimentos y aplicaciones

farmacéuticas (Chen, et al., 2007). Este tipo de almidón es útil principalmente en los productos para refrigerar y congelar, como espesantes, en la fabricación de telas y papel y se combina con resinas para dar dureza a los materiales. Los almidones acetilados con GS entre 0.2-0.3 tienen aplicación clínica referida a la salud del intestino grueso ya que su fermentación en este intestino genera ácidos grasos de cadena corta con notable aplicación médica como componentes preventivos del cáncer de colón (Valencia, 2015).

### **1.9. Requerimientos tecnológicos para la producción de almidón acetilado**

La etapa de síntesis química es la principal en este proceso, aunque por las exigencias del secado en cuanto a requerimientos operacionales y energéticos dicha etapa necesita también un interés primordial tanto en el diseño de la instalación como en el control del proceso. La mayoría de las instalaciones industriales existentes para la modificación de almidón parten del producto nativo en forma de polvo seco y se efectúa una disolución del mismo en agua previo a los tratamientos físicos o químicos, luego de los mismos se obtiene nuevamente un polvo seco (Tijssen, et al., 2001). En algunas etapas del proceso tecnológico tradicional para la elaboración de almidón se tienen soluciones de almidón en agua en condiciones de concentración similares a las que se preparan para la modificación a partir de polvo seco. La inserción de una etapa de síntesis química, como la acetilación, dentro del esquema tradicional a partir de la yuca es una opción interesante que reduce costos de inversión y operación y confiere un carácter multipropósito a una planta de este tipo.

En Cuba no se produce actualmente almidón de yuca a nivel industrial. Recientemente la Empresa para la Protección de la Flora y la Fauna ha desarrollado y tiene en fase de aprobación, un programa para el cultivo e industrialización de la yuca en la región de Copa, perteneciente al Municipio de Santo Domingo, Provincia Villa Clara, cuyo plano de micro localización se muestra en el Anexo 2. En las condiciones de dicho proyecto se producirá harina y almidón de yuca para su uso como aglutinante de briquetas de carbón vegetal (de Marabú), para alimento animal y con destino a aplicaciones industriales. Con independencia de la materialización de dicho proyecto, las condiciones del clima y los suelos de Cuba, principalmente de la región central y la necesidad de disminuir las importaciones de alimentos y aditivos para la industria alimentaria, farmacéutica, de papel, textil y de carbón vegetal determinan que el desarrollo de este tipo de productos por la industria agropecuaria es una necesidad estratégica imperiosa. Dicha estrategia requiere aprovechar el incremento de la aplicabilidad y valor agregado de estos productos a través de modificaciones, como la acetilación, concebidas desde el propio proceso de tratamiento de la yuca como materia prima.

### **1.9.1 Etapas iniciales de beneficio de las raíces**

El tratamiento previo o preparación de las raíces puede ejecutarse en húmedo o en seco.

En húmedo se efectúa una preselección y posteriormente una limpieza con agua a presión combinada con descascarado a fricción. Es este un método eficiente que permite el tratamiento para consumo humano y es por lo tanto aplicable a los surtidos para este fin. Como desventaja consume abundante agua y genera un residual a tratar posteriormente (Alarcón, 1998).

La limpieza en seco se efectúa en un tambor con barrotos que gira a velocidad moderada o bien una batería de tambores que elimina la tierra, el barro y la cascarilla. Este sistema no emplea agua ni genera residual pero no garantiza los requerimientos de higiene para los productos de consumo humano y su eficiencia baja en época de lluvias. Es aplicable al proceso de la harina y almidón por vía seca cuando los mismos se destinaran a la alimentación animal o usos industriales (Silva, 2001).

Los equipos fundamentales para la etapa son, transportadores de bandas, dispositivos de selección, lavador-descascarador cilíndrico y cilindro con barrotos.

### **1.9.2 Esquema tecnológico y equipos para producir almidón de yuca por vía húmeda**

En la elaboración de almidón nativo por vía húmeda existen dos procesos principales, el tradicional, usado en rallanderías de pequeño y mediano tamaño y el proceso mecanizado que se aplica fundamentalmente en plantas modernas, generalmente de gran capacidad que tienen altos costos de inversión pero eficientes, con productos de alta calidad.

#### **1.9.2.1. Proceso tradicional**

El proceso, mostrado en la Figura 1.9, requiere un lavado profundo en húmedo, seguido de rallado y filtración (colado) en equipos mecanizados sencillos, conformados a base de cilindros de madera y planchas perforadas acoplados a ejes generadores de movimiento a velocidad baja y media. Emplean agua para favorecer la eficiencia del colado y se obtiene afrecho como subproducto para la alimentación animal que en este proceso arrastra también a la cascarilla cuando en su concepción no concibe el descascarado.

La lechada obtenida se somete a concentración por sedimentación en canales que trabajan a flujo laminar, con un tiempo aproximado de retención de tres horas y se separan tres capas definidas: el almidón, la mancha y el residual sobrenadante.

La mancha es un subproducto que contiene algo de almidón y en ella se concentran las proteínas por lo que se usa directamente para la alimentación porcina.

El almidón resultante de los canales se somete a secado solar y previamente puede ser fermentado para obtener almidón agrio de excelentes cualidades en la panificación.

Este proceso permite obtener 226 Kg de almidón por cada 1000 Kg de raíces tratadas inicialmente, valor que puede fluctuar ligeramente en dependencia de la calidad y composición de la materia prima.

Como subproductos se obtienen los ya referidos afrecho y mancha y como residual a tratar las aguas resultantes del colado y del sedimentador ambas presentan niveles importantes de cianuros y su tratamiento requiere definirse adecuadamente. El agua de lavado contiene barro y otras suciedades pero bajo nivel de cianuros por lo que lleva un tratamiento y uso diferente y también por definir.

Los equipos principales para este proceso, además de los ya mencionados lavadores, rayadores y coladores, son los sistemas de siete canales de sedimentación de 25 a 30 metros de largo cada uno y 60 cm de ancho por 40 cm de alto, hechos sobre concreto recubiertos de losas sanitarias de baldosín que permiten el flujo laminar de la lechada. Igualmente se incluyen los tanques fermentadores hechos de madera y ladrillo y los diferentes sistemas de secado solar.

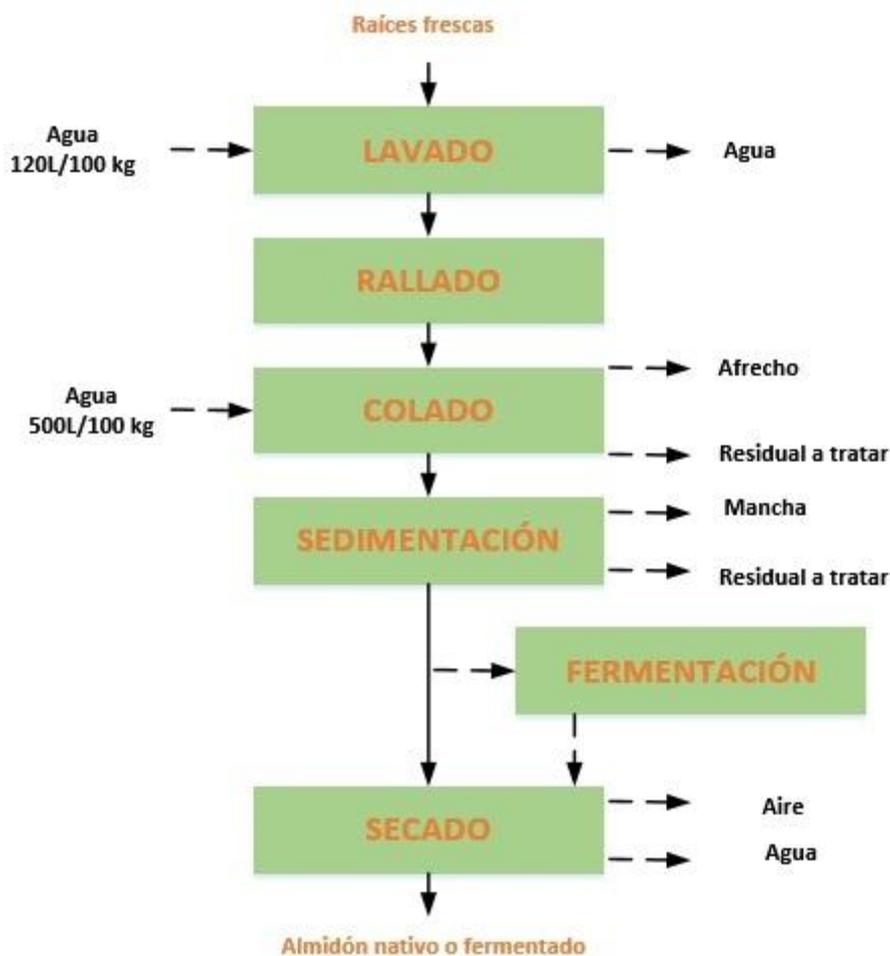


Figura 1.9: Proceso tecnológico de obtención de almidón por el sistema tradicional.

### 1.9.2.2. Proceso mecanizado

El proceso, mostrado en la Figura 1.10, no difiere demasiado del proceso anterior en la concepción de las etapas y la disposición de los residuos pero si en el equipamiento usado. Se realiza una pre-limpieza previa por selección en los transportadores de bandas, seguida de lavado y descascarado que emplean los métodos ya descritos anteriormente. El rayado y desintegración se efectúa en equipos eficientes que logran reducir sustancialmente el tamaño de partícula. Para la separación de la fibra se emplean centrifugas de cestos y para la concentración de la lechada centrifugas de platos. Ambas son equipos compactos de alta eficiencia y homogeneidad en las características del material entregado pero de alto costo de inversión.

La deshidratación de la torta proveniente de la refinación se efectúa en filtros al vacío y el secado final es de corto tiempo de exposición, en equipos del tipo flash dryer, para minimizar el deterioro físico del almidón. El almidón seco y aclimatado se almacena primeramente en tolvas y después en sacos adecuados.

La disposición y características de los subproductos y residuos es similar al proceso anterior salvando la diferencia de que el afrecho puede contener la cascarilla o esta

puede extraerse independiente y que el residual a tratar proviene de las dos etapas de centrifugación y de los filtros al vacío.

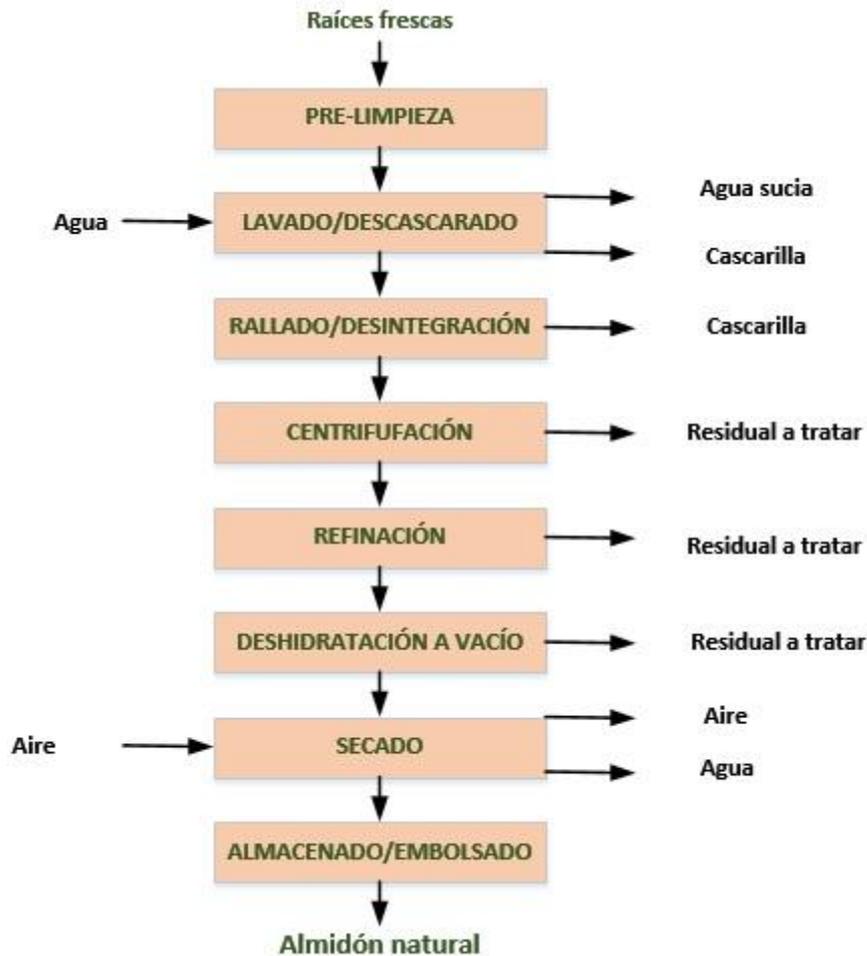
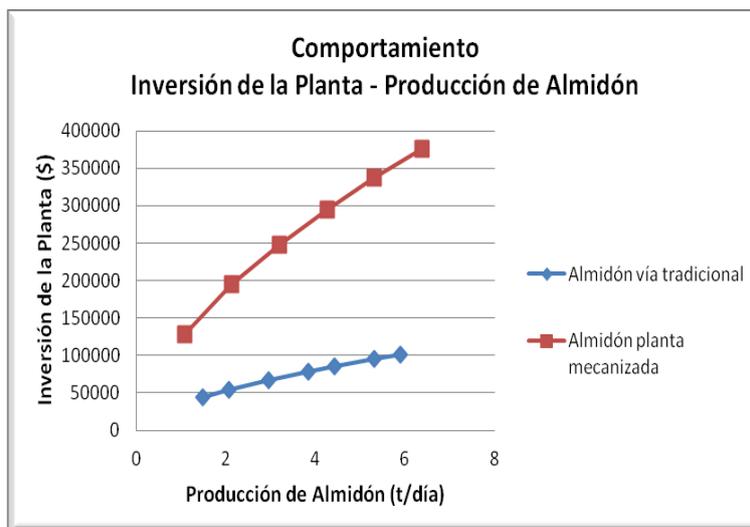


Figura 1.10: Proceso tecnológico de obtención de almidón por el sistema mecanizado.

Tanto en el esquema vía tradicional como en el mecanizado es posible insertar la etapa química antes de la deshidratación. En el caso del esquema tradicional el mejor momento es entre el colado y la sedimentación aunque dependiendo de la concentración de sólidos puede escalonarse la sedimentación para efectuar la modificación a una concentración de sólidos intermedia entre la correspondiente al colado y al lodo. En el caso del esquema mecanizado el mejor momento es luego de la centrifugación de cestos previo a la refinación de platos.

Los procesos del almidón tienen costos de inversión bastante diferentes que en función de la capacidad de la planta se muestran en la Gráfica 1.1. Se aprecia que en el proceso mecanizado la inversión requerida es sensiblemente mayor pero los requerimientos de las normativas de calidad para los productos modificados a obtener y sus aplicaciones futuras, determinan que el proceso mecanizado es el adecuado para producir almidón

acetilado a partir de yuca con destino a aplicaciones alimentarias y farmacéuticas principalmente.



Gráfica 1.1: Comportamiento Inversión – Producción de almidón nativo de yuca

Fuente: (Navarro, et al., 2017)

### 1.10 Generalidades sobre el secado por atomización

El secado es la operación unitaria en la cual el contenido de humedad del material es eliminado hasta alcanzar la humedad de equilibrio mediante evaporación como resultado de la aplicación de calor bajo condiciones controladas (Alamilla, 2001).

La reducción de la actividad acuosa se logra a través de la aplicación de calor al producto. En esta operación se involucra transferencia de calor y masa produciendo transformaciones físicas y químicas. Estos cambios pueden ser de tipo físico como: encogimiento, inflado, cristalización; o bien pueden ocurrir reacciones químicas o bioquímicas deseables o indeseables con cambios de color, textura, olor y otras propiedades del producto sólido.

#### 1.10.1 Secuencia del secado por atomización

Cualquiera sea el sistema y el proceso la aspersion experimenta tres fases distintas:

- Primera fase.

El gas atomizante se expande adiabáticamente de la boquilla a la cámara de secado (atmósfera), el gas sufre el efecto Joule-Thomson y su temperatura cae.

- Segunda fase.

El líquido forma gotas, durante la aspersion el área superficial específica se incrementa mil veces. Teóricamente se requiere poca energía para formar las gotas. Sin embargo,

la ineficiencia mecánica, la presión y la inercia además de la pérdida por viscosidad causan un elevado consumo de energía.

- Tercera fase.

Las gotas viajan estando formadas para convertirse en materia seca, durante esta fase el solvente se evapora y el diámetro de la gota decrece.

La primera fase ocurre instantáneamente, la segunda dura cerca de 0.1 s o menos, la tercera puede sostener un tiempo relativamente grande dependiendo de las condiciones de la aspersión, el líquido disperso y la saturación relativa del aire ambiente (Long, 1978).

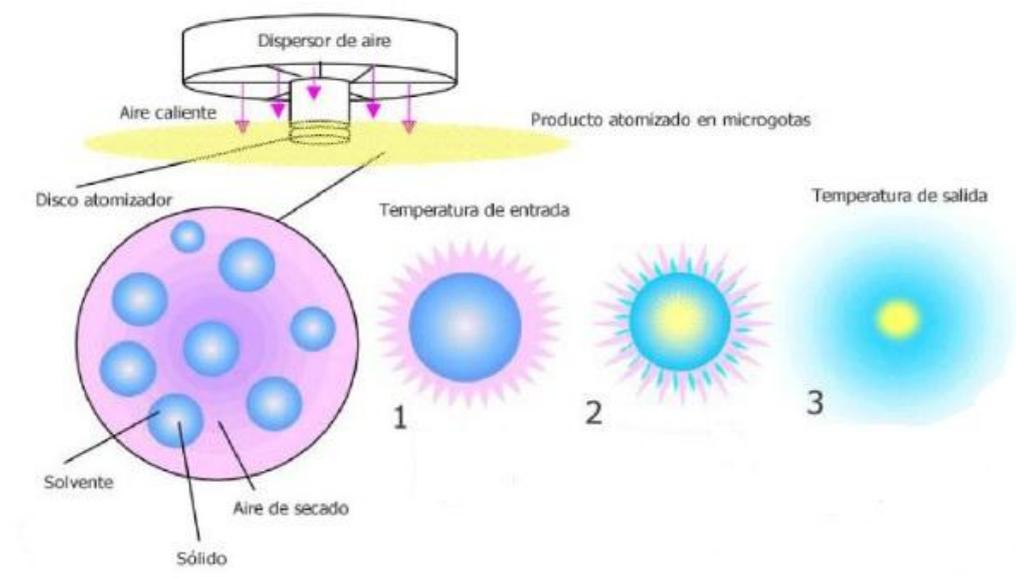


Figura 1.10 Mecanismo de secado

Fuente: (Alamilla, 2001)

### 1.10.2 Componentes del secadero por aspersión

En la Figura 1.11 se muestran los componentes de un secadero por dispersión.

Dónde:

1. Cámara de secado: Es dónde se produce el contacto entre la gota y el aire caliente, debe tener el tamaño requerido para que el tiempo de residencia de las gotas sea el requerido para el secado.
2. Sistema de calentamiento: El mismo consta de un ventilador para impulsar el aire y un quemador o un conjunto de resistencias eléctricas que se encargan de elevar la temperatura del aire a la requerida.

3. Tanque de alimentación: En el cuál se almacena la pasta líquida de los productos a secar.
4. Bomba de alimentación: Debe ser capaz de bombear el líquido hasta el atomizador con el caudal requerido en el proceso.
5. Atomizador: Se encarga pulverizar el producto generando gotas para mejorar el proceso de evaporación.
6. Separador ciclónico: Debe separar el producto seco del aire que se expulsa a la atmósfera.
7. Ventilador de descarga de aire y filtro: En la etapa final el aire pasar por un filtro para eliminar todas las partículas del sólido seco y evacuar el aire.

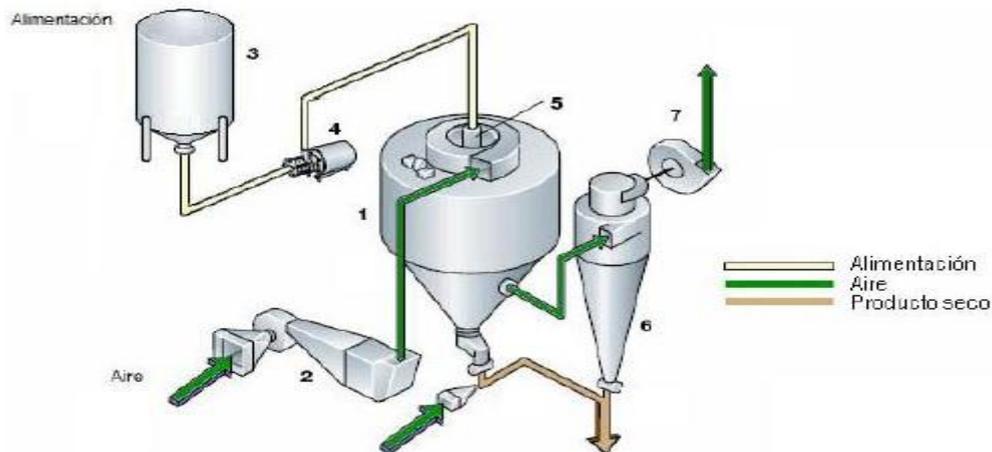


Figura 1.11 Componentes de secadero por aspersión

Fuente: (Vagn, 2004)

### 1.10. 3 Variables que intervienen en el secado por aspersión

Las variables de diseño se deben establecer por medio de pruebas experimentales antes de efectuar el diseño final de una cámara. En general, el tamaño de la cámara, la selección del atomizador y los medios auxiliares de separación se determinan de acuerdo con las características físicas del producto que se busquen. Un secador de rocío instalado es más o menos inflexible para satisfacer los requisitos variables de operación al mismo tiempo que mantiene una velocidad de producción constante.

Entre las variables más sobresalientes que se deben precisar antes de diseñar un secador están las siguientes (Masters, 1991):

1. La forma y tamaño de las partículas que se buscan en ese producto.
2. Las propiedades físicas de la alimentación: humedad, viscosidad, densidad.
3. Las temperaturas máximas del gas de entrada y el producto.

### **1.11 Conclusiones parciales**

1. La acetilación de almidón nativo en presencia de anhídrido acético y medio básico es un proceso de esterificación conocido que ofrece ventajas estructurales interesantes para el uso del producto resultante como agente estabilizante en suspensión acuosa pero la información reportada al respecto es incompleta, sobre todo en lo relativo a la cinética química.
2. La formación de acetato de almidón se efectúa a través de un mecanismo de reacción en serie paralelo donde la formación e hidrólisis, reversible y en serie, de derivados di y tri - acetilados de la glucosa no se desarrolla en extensión apreciable bajo condiciones de reacción no drásticas por la lentitud de dichos procesos respecto a la formación de mono acetil glucosa por lo que en el proceso global la reacción de esterificación se considera en paralelo con el ataque vía hidrólisis del agente modificante por el medio básico.
3. La complejidad de solución analítica de las expresiones cinéticas resultantes puede resolverse con un adecuado plan experimental, fraccionando las mismas a través del empleo de un exceso de anhídrido acético e investigando el efecto de la temperatura.
4. El grado de sustitución proporciona una medida del avance de la modificación por esterificación y su valor guarda relación con las propiedades del almidón acetilado a la vez que permite establecer los valores de concentración molar de dicho compuesto.
5. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier permite evidenciar desde el punto de vista cualitativo la transformación estructural en el almidón acetilado, a través de las lecturas características de absorbancia por el grupo acetilo.
6. Las etapas tecnológicas de mayores requerimientos materiales, energéticos e inversionistas para la producción de acetato de almidón de yuca son la acetilación y el secado y de los procesos existentes para elaborar almidón el que más se adapta a las exigencias de calidad para el sector alimentario y farmacéutico es el método mecanizado con inserción de la etapa química entre la centrifugación y la refinación.

## Capítulo 2: Desarrollo experimental y análisis de resultados

Los datos empíricos para la evaluación de expresiones y mecanismos cinéticos pueden obtenerse en dos tipos de reactor, el discontinuo y el de flujo. Con un reactor discontinuo operando a volumen constante y en condiciones isotérmicas es posible seguir sin dificultad el comportamiento de la concentración de un determinado componente con el tiempo. En algunos casos es posible seguir el comportamiento de alguna propiedad física proporcional a la concentración. El reactor discontinuo es el dispositivo preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos (Levespiel, 1999) (Smith, 1991).

La acetilación de almidón nativo de yuca en suspensión acuosa a las mejores concentraciones de partida (10 %) (Navarro, et al., 2012) y sin gelatinización puede considerarse un sistema homogéneo de volumen constante por lo que el seguimiento cinético en un reactor discontinuo es posible y requiere una instalación más sencilla respecto a un reactor a flujo. El carácter complejo y no elemental de la reacción en estudio implica el seguimiento en el tiempo de la concentración de más de un componente. De acuerdo a las expresiones cinéticas desarrolladas en el epígrafe 1.7.2 se necesita conocer el comportamiento de la concentración de al menos dos especies en el tiempo. Como los componentes A y C están presentes solo en la primera reacción y  $\text{OH}^-$  solo en la segunda, por balances de materiales, conocida una concentración se puede determinar la otra. En este caso es recomendable medir experimentalmente la concentración de la especie C a través del GS y de  $\text{OH}^-$  por métodos potenciométricas. Con tal fin, manteniendo el pH en el rango deseado es posible medir el consumo de álcali añadiendo directamente sobre el medio de reacción una solución de NaOH a concentración adecuada. En tal caso la operación del reactor se comporta como **semicontinua o semibatch** y el incremento de volumen no debe exceder el 1 % para considerarlo constante.

Otro aspecto importante en este proceso está vinculado con la distribución del producto y la selección del modelo de flujo y contacto en el reactor o sistema de reactores seleccionado así como las condiciones de operación que garanticen el logro de los resultados deseados. A estos aspectos está dedicado el contenido del presente capítulo.

### 2.1 Materiales y método de trabajo

#### 2.1.1 Materiales y reactivos empleados en los experimentos cinéticos.

- Raíces de yuca.
- Anhídrido acético puro Panreac Química S.A.

- Agua destilada.
- Hidróxido de sodio 3%, 0.1N y 0.45N UNI-CHEM.
- Ácido clorhídrico 0.2N y 0.5N UNI-CHEM.
- Fenolftaleína.
- Ácido oxálico UNI-CHEM.

### **2.1.2 Equipamiento para la obtención del almidón nativo.**

El rallado de la yuca se efectúa en una máquina construida al efecto, formada por un cilindro rotatorio a 850 rpm con superficie de lámina cortante de acero inoxidable y orificios filosos de diámetro 1 mm. La etapa de secado se logra en una estufa BINDER FD 115 con circulación de aire. Para el triturado se usa un molinillo IKA WERKE MF – 10 BASIC a 3200 rpm con tamiz de 0.5 mm y el tamizado se lleva a cabo con un tamiz vibratorio con malla de diámetro 0.08 mm como el más fino. En la parte experimental de la acetilación de almidón nativo se usa una plancha de calentamiento magnético Heidolph MR Hei – Tec y la balanza digital analítica modelo Boeco Germany, máx. 210 g.

### **2.1.3 Equipamiento para los experimentos cinéticos**

- Balanza analítica Boeco Germany, máx. 210 g.
- pH metro HANNA Instruments pH 212 Microprocessor pH Meter.
- Reactor de vidrio semicontinuo de 4L de capacidad.
- Estufa eléctrica BINDER FD 115.
- Tamiz vibratorio.
- Buretas
- Pipetas.
- Condensador de reflujo de vidrio.
- Medidor de humedad Kern & Sohn GmbH, D-72336 Balingen; Germany.
- Bomba al vacío y kitasato.
- Plancha agitación magnética Heidolph MR Hei – Tec.
- Agitadores: mecánico y magnético.
- Termostato Ningbo Scientz Biotechnology Co. LTD.

- Espectrómetro infrarrojo.
- Molino IKA Werke, MF 10 basic.

## 2.2 Métodos de trabajo

### 2.2.1 Obtención de almidón nativo de yuca

El material de partida para la obtención de almidón fueron 30 kg de raíces de yuca INIVIT Y-93-4, de características idóneas para la producción de almidón, adquirida en el Instituto de Investigación de Viandas Tropicales (INIVIT) del municipio de Santo Domingo de la provincia Villa Clara que no presentaron defectos físicos o magulladuras, enteras y frescas. Las características físicas se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Composición fisicoquímica de yuca INIVIT Y-93-4.

Componente	Rango	U.M
Humedad	12.2	%
Almidón	79.1	%
Fibra total	4.09	%
Ceniza	1.38	%

Fuente: (Ochoa, et al., 2014)

### Proceso de obtención de almidón nativo de yuca (Navarro, et al., 2012)

- Lavado y pelado de las raíces:

Se elimina la tierra e impurezas adheridas a las raíces. La cascarilla se desprende por fricción durante el proceso de lavado. Las pérdidas en el lavado son de 2-3% del peso de las raíces frescas. Se debe evitar la eliminación de la cáscara pues contiene almidón.

- Rallado:

Se liberan los gránulos de almidón contenidos en las células de la raíz y se produce la masa fina de yuca al friccionar las raíces sobre una lámina de acero inoxidable con orificios cortantes.

La eficiencia de esta operación determina en gran parte el rendimiento en el proceso de extracción de almidón ya que si no es eficiente no se logra separar totalmente los gránulos de almidón de las fibras y se pierde mucho almidón en el afrecho desechado. Si el rallado es demasiado fino los gránulos muy pequeños de almidón sufren daño físico

y más tarde deterioro enzimático; la sedimentación sería más lenta ya que pierde densidad y se forma mayor cantidad de mancha (CIAT, 1995).

- Colado:

Se filtra la masa, se lava con agua y se separa la suspensión de almidón de la fibra (afrecho). Como medio filtrante se usa una tela fija a un marco de madera que se instala sobre un recipiente donde se sedimentará la lechada de yuca filtrada.

- Sedimentación:

La lechada de yuca cuyo contenido es almidón, fibra fina y material proteico en suspensión se deja reposar 24 horas hasta su sedimentación. Cuando los gránulos del almidón se han depositado se retira el agua sobrenadante y la torta de almidón es desmenuzada para facilitar su secado.

- Secado:

Se deshidrata el almidón húmedo mediante exposición al calor. Se realiza en una estufa colocando el almidón sobre bandejas en capas finas para lograr rapidez y se remueve continuamente para favorecer el contacto entre las fases.

- Molinado y Tamizado:

Corresponden a las etapas finales del proceso de obtención de almidón nativo de yuca donde se muele para disminuir el diámetro de partículas y posteriormente se hace una selección por tamaño usando tamices con mayas de hasta 0.08 mm.

### **2.2.1.1 Subproductos del almidón nativo**

- Afrecho:

Es el subproducto de la operación de colado. Una vez secado al sol se usa como complemento de concentrados para animales o se ofrece directamente en la alimentación animal.

- Mancha:

Al terminar la sedimentación en los canales se obtienen tres capas: la inferior y más densa es el almidón; la intermedia que es un almidón mezclado con material proteico, espesor variable y menos denso que el almidón, la mancha y la superior que es agua residual. La mancha contiene almidón de baja densidad y menor calidad y su nivel de proteína es alto, empleándose en la alimentación porcina y elaboración de adhesivos.

- Agua residual:

En el proceso se generan dos tipos de aguas residuales: las que provienen del lavado y pelado de la yuca que se caracterizan por contener gran cantidad de sólidos

suspendidos y las provenientes de los canales o tanques de sedimentación. Mientras el afrecho y la mancha tienen valor agregado en la alimentación animal estas aguas deben ser tratadas adecuadamente antes de ser vertidas.

### **2.2.2 Obtención de almidón acetilado**

- Disolución del almidón nativo:

Se agrega agua destilada al almidón nativo que se encuentra en estado sólido para lograr con ayuda de un agitador una suspensión uniforme al 10% peso de almidón en agua, lista para ser sometida a la reacción química.

- Reacción de acetilación:

Se ajusta el pH entre 8-8,5 con hidróxido de sodio al 1%. Manteniendo agitación a 5 rps se añade el agente modificante, anhídrido acético, a una relación mol de anhídrido / mol UAG = 10 (M=10). La reacción ocurre a pH constante por adición continua de hidróxido de sodio al 1% durante el tiempo de reacción. Se extraen muestras de 100 mL cada 20 min por el fondo del reactor y la reacción se lleva a cabo durante dos horas.

- Disolución y ajuste de pH:

En esta etapa se detiene la reacción ajustando el pH a 4,5 añadiendo ácido clorhídrico 0.5N.

- Lavado y filtrado:

Este lavado se realiza con el objetivo de eliminar los restos de agentes modificantes y reguladores de pH para facilitar el posterior secado. La operación de lavado se realiza 3 veces con agua destilada evitando el arrastre de almidón suspendido. La filtración se realiza a vacío.

- Secado:

Se realiza en una estufa BINDER FD 115 con circulación de aire a 60 °C durante 24 horas.

## 2.2.3 Diagrama en bloques del proceso a escala de laboratorio para estudio cinético

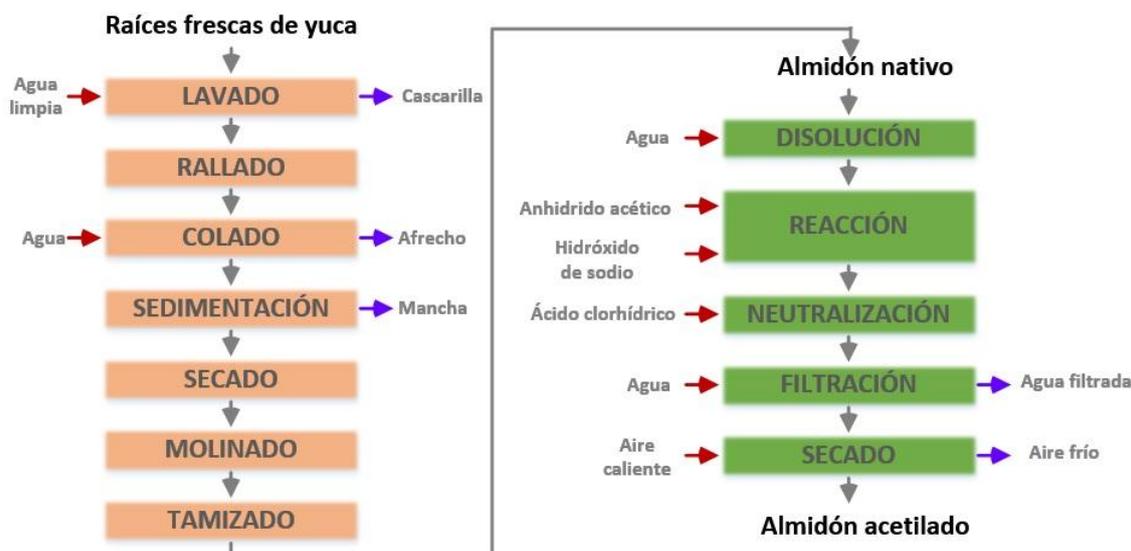


Figura 2.1: Diagrama en bloques del proceso de obtención de almidón acetilado.

### 2.2.3 Acetilación del almidón

#### 2.2.3.1 Procedimiento experimental

Seleccionado el almidón nativo de menor granulometría ( $<0.08$  mm) se determina su humedad para calcular la cantidad necesaria en base húmeda (bh) a usar del mismo sabiendo que se requieren 400 g en base seca (bs).

El reactor a trabajar cuenta con una capacidad de 4 L. La masa de almidón a usar es de 409.8 g en base húmeda para una humedad de 2.451%. Durante la disolución y la reacción química se mantiene agitación continua y temperatura constante. Con el objetivo de obtener la expresión cinética completa se desarrollan dos experimentos cinéticos, uno a 25 °C y otro a 40 °C que en lo adelante se denotarán experimento 1 y 2 respectivamente. De cada experimento se lleva a cabo una réplica.

### 2.2.4 Determinación del GS

#### 2.2.4.1 Metodología para determinar el GS

Se pesa 0.5 g de almidón acetilado en base seca en un matraz erlenmeyer de 250 mL y se añaden 50 mL de agua destilada y unas gotas del indicador fenolftaleína. Se titula con NaOH 0.1 N hasta que aparece un color rosado fuerte. Se agregan 25 mL de NaOH 0.45N y durante 30 min se mantiene la agitación magnética apreciando la disminución de la intensidad del color rosado sin desaparecer y la disolución se vuelve más pastosa.

Por último se titula con HCl 0.2N hasta la desaparición por completo del color rosado quedando blanco.

Con ello se determina el porcentaje de grupos acetilos (Valle, 2007)

$$\% GA = \frac{(vgb - vgm) * N * 0,043 * 100}{mM} \quad (2.1)$$

**vgb:** volumen de HCl gastado de la muestra blanco.

**vgm:** volumen de HCL gastado de cada muestra.

**N:** normalidad del HCl.

**0.043:** mili-equivalentes del grupo acetilo

**mM:** masa de muestra

A partir de los grupos acetilos se determina el GS (Valle, 2007) como:

$$GS = \frac{PM_{UAG} * \%GA}{PM_{GA} - PM_{GA-1} * \%GA} \quad (2.2)$$

**PM<sub>UAG</sub>:** peso molecular de una unidad de anhidro glucosa.

**PM<sub>GA</sub>:** peso molecular de un grupo acetilo multiplicado por 100.

**PM<sub>GA-1</sub>:** peso molecular de un grupo acetilo disminuido en 1.

### 2.3 Determinación de la concentración de almidón acetilado

El porcentaje de grupos acetilos, así como el grado de sustitución, son parámetros de especial importancia en la determinación de la concentración de almidón acetilado, ya que, según se describe en el epígrafe 1.4.1 proporcionan una medida del grado de modificación que se ha logrado con el proceso de acetilación y permiten establecer si se ha cumplido con la normativa legal de la FDA (Food and Drug Administration), que regula el uso de los almidones acetilados en alimentos (Sánchez, 2007).

Reportes científicos muestran que la probabilidad de ocurrencia de sustituciones múltiples en las UAG es baja cuando las condiciones de reacción no son drásticas. Según lo reportado por Tijssen, et al., 2001 que se muestra en la figura 2.2, se aprecia a través de una HPLC, que la posibilidad de ocurrencia de las sustituciones en la reacción de carboximetilación hasta un GS = 0.6 favorece principalmente la formación de glucosa mono-carboximetilada. Es de esperar un comportamiento similar en la acetilación puesto que, como se ha visto la estructura molecular de cada unidad monomérica determina el avance de las sustituciones con independencia del agente empleado.

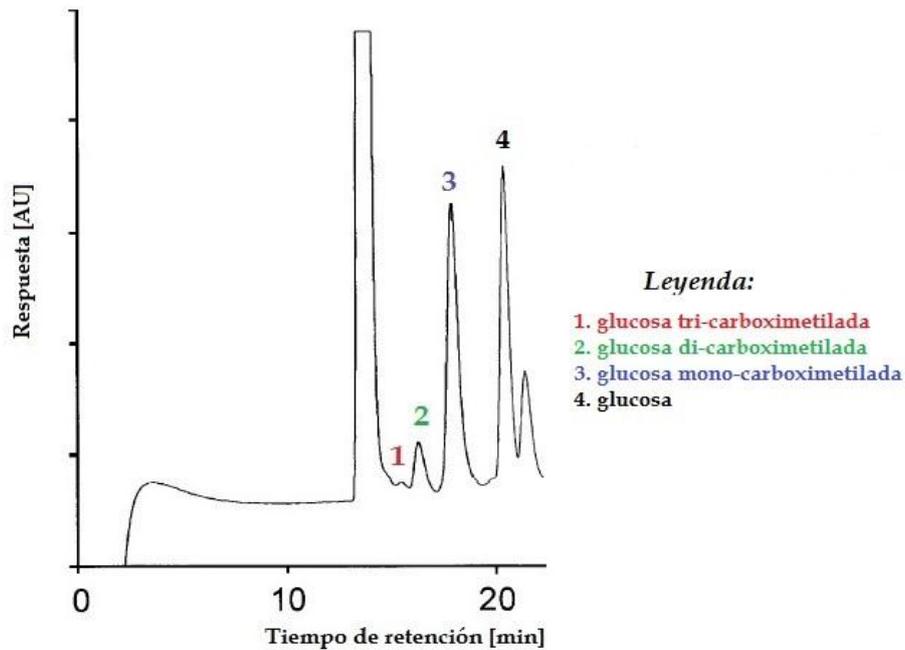


Figura 2.2: HPLC de almidón carboximetilado con GS=0.6

Fuente: (Tijssen, et al., 2001)

Atendiendo a esto cuando se trabaja con bajo GS la probabilidad de formación de glucosa tri y di acetilada es baja respecto a la mono-acetilada.

Graaf & Broekroelofs, 1995 y Tijssen, et al., 2001 definen el GS, determinado a partir de HPLC, como:

$$GS = \sum_{i=0}^{i=3} i X_i \quad (2.3)$$

Donde:

- $i$  es 0 para la glucosa; 1 para la glucosa mono- acetilada; 2 para la glucosa di-acetilada y 3 para la glucosa tri-acetilada.
- $X_i$  es la fracción mol de almidón acetilado por mol de almidón nativo alimentado al reactor expresada en mol  $i$ /mol (A).

Partiendo de lo anterior y teniendo en cuenta que en esta investigación no se tiene la posibilidad de aplicar la técnica de HPLC puede considerarse para el GS determinado por titulación que:

$$GS \approx X_1 \quad (2.4)$$

Donde además:

$$C_i = \frac{X_i n_T}{V_T} \quad \circ \quad C_i = \frac{GS n_T}{V_T} \quad (2.5)$$

- $C_i$  son las concentraciones de almidón acetilado en los distintos instantes de tiempo mientras ocurre la reacción expresadas en mol/L.
- $n_T$  son los moles totales de almidón nativo alimentado al reactor expresadas en mol.
- $V_T$  es el volumen total del reactor expresado en L.

## 2.4 Resultados del experimento 1

### 2.4.1 Determinación de los GS

El primer experimento se realizó a presión atmosférica manteniendo una temperatura de 25°C donde se extraen seis muestras distribuidas cada 20 minutos durante las dos horas de duración de la etapa de reacción del proceso. Se determina una muestra en blanco de almidón nativo o de partida donde el volumen gastado de HCl es de 130 mL cuyos valores de %GA y GS son nulos puesto que aún no ha comenzado la acetilación. En la Tabla 2.2 se muestran los resultados.

Tabla 2.2: Resultados de la determinación de GS del experimento 1

Muestra	vgm (HCl) (mL)	% GA	GS <sub>exp 1</sub>	GS <sub>réplica exp 1</sub>	GS <sub>promedio</sub>
1	129.0	1.720	0.065	0.066	0.0655
2	127.8	3.784	0.148	0.150	0.1490
3	126.7	5.676	0.226	0.231	0.2285
4	125.8	7.224	0.292	0.301	0.2965
5	125.5	7.740	0.315	0.322	0.3185
6	124.9	8.772	0.361	0.370	0.3655

### 2.4.2 Cálculo de la concentración de iones OH<sup>-</sup>

El NaOH se añade al reactor antes de comenzar la reacción para basificar el medio a pH comprendido en el rango de 7.5 – 9.0, condición necesaria para garantizar la modificación. A medida que se desarrolla la reacción se consumen iones OH<sup>-</sup> en la hidrólisis del anhídrido acético por lo que se añade continuamente una cantidad medida de disolución de NaOH al 1 %. Este consumo constituye la cantidad que reacciona por lo tanto es posible determinar a través de ella la variación de la concentración de iones OH<sup>-</sup> durante el transcurso de la reacción empleando el balance de materiales con reacción química descrito en el epígrafe 1.7.2. En la Tabla 2.3 se muestran los

consumos de NaOH y los cálculos de las respectivas concentraciones con el avance de la reacción.

Tabla 2.3 Cálculo de la C (OH<sup>-</sup>) del experimento 1

Volumen alimentado (NaOH) mL	C (OH <sup>-</sup> ) (mol/L)
1.9	5.942E-07
2.8	8.757E-07
3.1	9.695E-07
4.9	1.532E-06
5.5	1.720E-06
6.0	1.875E-06

### 2.4.3 Resultados del Balance de materiales

Para determinar las concentraciones de los componentes involucrados en la reacción y los productos se procede efectuar un balance de masa que se plantean a continuación. Los resultados tabulados se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Concentración de especies presentes en el experimento 1

tiempo min	C (OH <sup>-</sup> ) experimentales		C <sub>A</sub> C <sub>B</sub> C <sub>D</sub> por balance de materiales		
	C <sub>C</sub>		mol/L		
0	3.162E-06	0	0,617	6,172	0
20	2.568E-06	0,040	0,576	6,132	0,040
40	2.286E-06	0,091	0,525	6,081	0,091
60	2.192E-06	0,139	0,477	6,033	0,139
80	1.629E-06	0,180	0,436	5,992	0,180
100	1.442E-06	0,194	0,422	5,978	0,194
120	1.285E-06	0,223	0,394	5,941	0,223

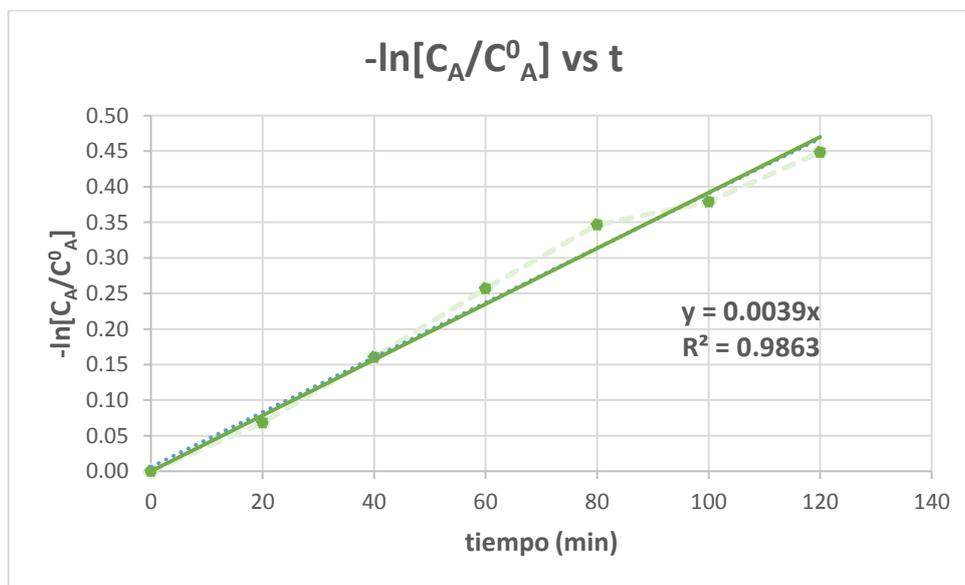
### 2.4.4 Procesamiento de los resultados experimentales para la obtención de la expresión cinética

Los resultados expresados en el epígrafe 2.4.3 se procesan para obtener la expresión cinética.

#### 2.4.4.1 Reacción 1

Aplicando el método integral gráfico, en exceso de agente modificante, descrito en 1.7.2, para determinar la constante  $k_{1,1}$  se grafica  $-\ln [C_A/C_A^0]$  vs tiempo donde  $k_{1,1}$  es la

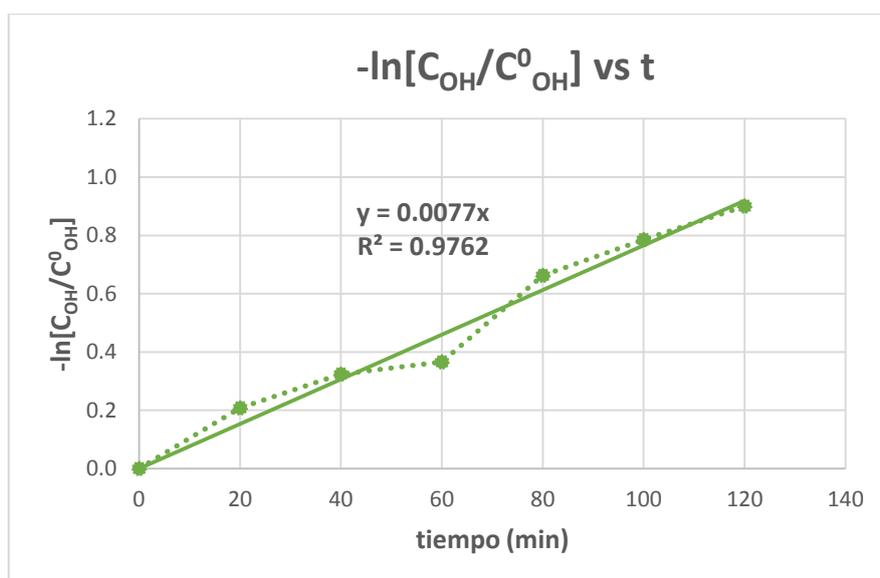
pendiente del ajuste lineal de los resultados. El procesamiento de los datos se muestra en la Gráfica 1.



Gráfica 1: Aplicación de método integral – gráfico para la reacción 1 del experimento 1

#### 2.4.4.2 Reacción 2

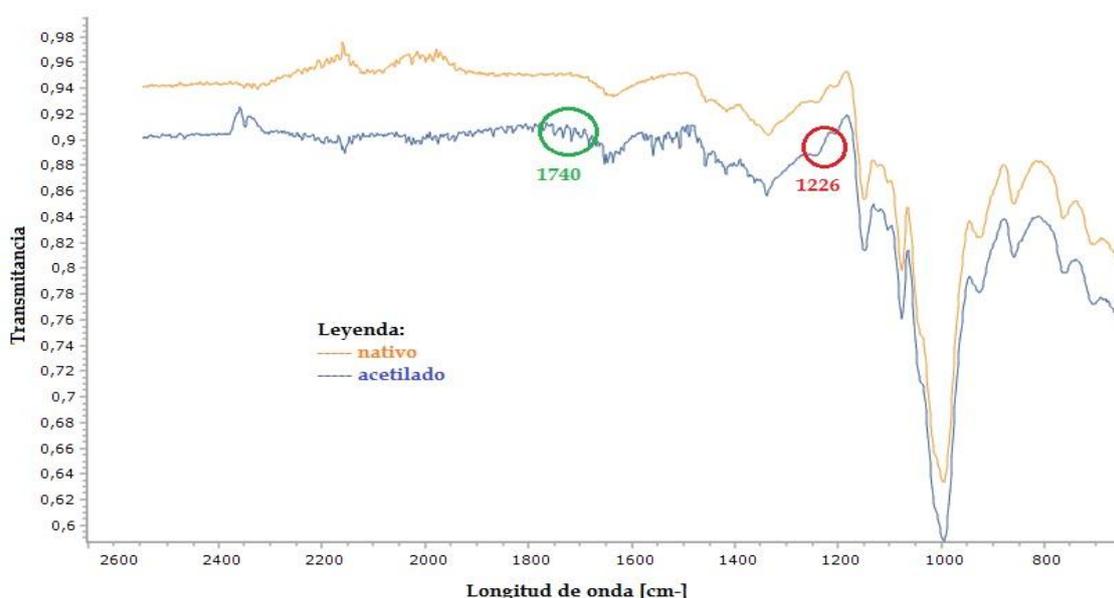
Aplicando el método integral gráfico, en exceso de agente modificante, descrito en el epígrafe 1.7.2, para determinar la constante  $k'_2$  se grafica  $-\ln [C_{OH}/C^0_{OH}]$  vs tiempo donde  $k'_2$  es la pendiente del ajuste lineal de los resultados. El procesamiento de los datos se muestra en la Gráfica 2.



Gráfica 2: Aplicación de método integral – gráfico para la reacción 2 del experimento 1

## 2.4.5 Resultados de la espectroscopia de infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR)

En la Gráfica 3 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de infrarrojo para el almidón nativo utilizado como material de partida en este trabajo y el almidón acetilado resultante del experimento 1. En ella, teniendo en cuenta los aspectos discutidos en el epígrafe 1.5, se evidencian desde el punto de vista cualitativo las modificaciones desarrolladas al producto de partida a través de la señal a  $1226\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento C-O reportada para los grupos acetilos. En la señal correspondiente a la flexión ( $1650\text{cm}^{-1}$ ) del O-H, se evidencia la sustitución de los grupos OH por los grupos  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ . Se aprecia el incremento en la señal a  $1740\text{cm}^{-1}$  al aumentar el tiempo de reacción en el almidón; característica de los módulos de vibraciones de almidones acetilados.



Gráfica 6: Resultados del estudio infrarrojo del almidón nativo y acetilado

## 2.5 Resultados del experimento 2

### 2.5.1 Determinación de los GS

El primer experimento se realizó a presión atmosférica manteniendo una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  donde se extraen seis muestras distribuidas cada 20 minutos durante las dos horas de duración de la etapa de reacción del proceso. Se determina una muestra en blanco donde el volumen gastado de HCl es de 130 mL cuyos valores de %GA y GS son nulos puesto que aún no ha comenzado la acetilación. En la Tabla 2.5 se muestran los resultados.

Tabla 2.5 Resultados de la determinación de GS del experimento 2

Muestra	v (HCl) (mL)	% GA	GS <sub>exp 2</sub>	GS <sub>réplica exp 2</sub>	GS <sub>promedio</sub>
1	128.6	2.408	0.092	0.140	0.137
2	126.5	6.020	0.241	0.245	0.242
3	125.0	8.600	0.353	0.361	0.357
4	123.5	11.18	0.472	0.483	0.477
5	122.6	12.72	0.547	0.559	0.553
6	122.0	13.76	0.598	0.599	0.598

### 2.5.2 Cálculo de la concentración de iones OH<sup>-</sup>

El NaOH se añade al reactor antes de comenzar la reacción para basificar el medio a pH = 8, condición necesaria para garantizar la modificación. A medida que comienza la reacción con la adición lenta de ácido acético, el pH se acidifica y para mantener las condiciones adecuadas se controla el volumen de NaOH. Con los datos recogidos de los volúmenes de NaOH usados se determina la concentración de iones OH<sup>-</sup> para posteriormente calcular las concentraciones restantes mediante los balances de materiales. En la Tabla 2.5 se muestran los consumos de NaOH y los cálculos de las respectivas concentraciones con el avance de la reacción.

Tabla 2.6 Cálculo de la C (OH<sup>-</sup>) del experimento 2

Volumen alimentado (NaOH) mL	C (OH) (mol/L)
6.3	1.970E-06
7.2	2.251E-06
8.2	2.564E-06
8.9	2.786E-06
9.7	3.033E-06
10.0	3.127E-06

### 2.5.3 Resultados del Balance de materiales

Para determinar las concentraciones de los reactantes involucrados en la reacción y los productos se procede a efectuar un balance de masa. Los resultados tabulados se muestran en la Tabla 2.7.

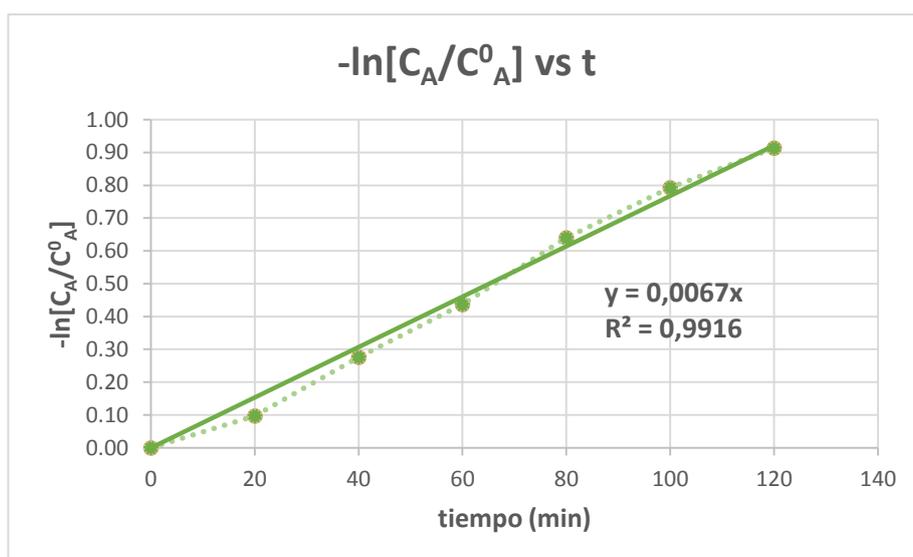
Tabla 2.7 Concentración de especies presentes en el experimento 2

tiempo	C(OH <sup>-</sup> ) experimentales	C <sub>C</sub>	C <sub>A</sub> por balance de materiales	C <sub>B</sub>	C <sub>D</sub>
min			mol/L		
0	3.162E-06	0	0,617	6,172	0
20	1.191E-06	0,057	0,559	6,115	0,057
40	9.104E-07	0,148	0,468	6,024	0,148
60	5.977E-07	0,218	0,398	5,954	0,218
80	3.787E-07	0,291	0,325	5,881	0,291
100	1.285E-07	0,338	0,279	5,834	0,338
120	3.476E-07	0,369	0,247	5,803	0,369

## 2.5.4 Procesamiento de los resultados experimentales para la obtención de la expresión cinética

### 2.5.4.1 Reacción 1

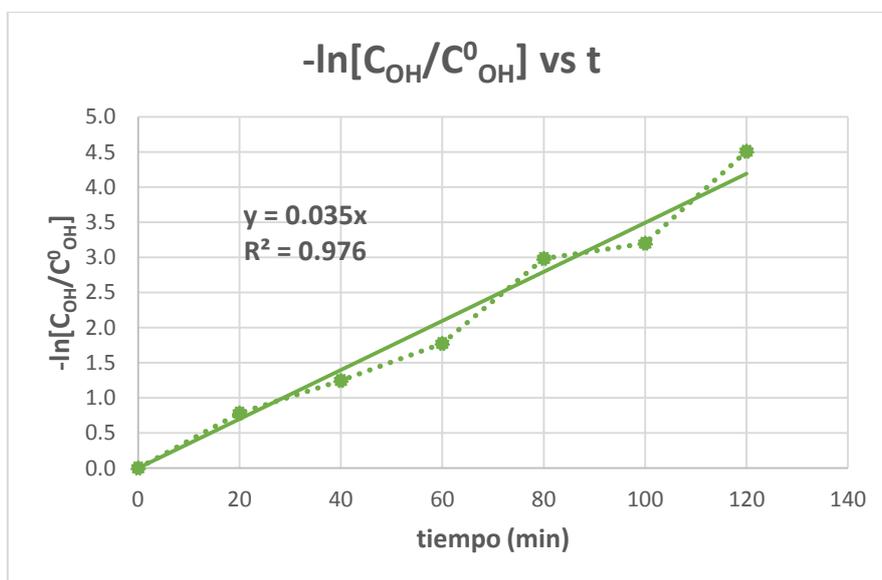
Aplicando el método integral gráfico, en exceso de agente modificante, descrito en 1.7.2, para determinar la constante  $k_{2,1}$  en la reacción 1, que responde a la acetilación del almidón nativo de yuca activado, se grafica  $-\ln [C_A/C_A^0]$  vs tiempo donde  $k_{2,1}$  es la pendiente del ajuste lineal de los resultados. El procesamiento de los datos se muestra en la Gráfica 4.



Gráfica 4: Aplicación de método integral – gráfico para la reacción 1 del experimento 2

### 2.5.4.2 Reacción 2

Aplicando el método integral gráfico, en exceso de agente modificante, descrito en 1.7.2, para determinar la constante  $k'_{2,2}$  se grafica  $-\ln [C_{OH}/C^0_{OH}]$  vs tiempo donde  $k'_2$  es la pendiente del ajuste lineal de los resultados. El procesamiento de los datos se muestra en la Gráfica 5.



Gráfica 5: Aplicación de método integral – gráfico para la reacción 2 del experimento 2

### 2.5.5 Tabulación de los resultados del procesamiento de los datos

Las constantes cinéticas resultadas de los experimentos se muestran en la Tabla 2.8

Tabla 2.8: Resultados de las constantes cinéticas

$K'$	unidades	K	unidades
$K'_{1,1} = 0.0039$	$\text{min}^{-1}$	$K_{1,1} = 6.31\text{E-}04$	L/mol min
$K'_{2,1} = 0.0067$	$\text{min}^{-1}$	$K_{2,1} = 1.08\text{E-}03$	L/mol min
$K'_{1,2} = 0.0077$	$\text{min}^{-1}$	$K_{1,2} = 1.24\text{E-}03$	L/mol min
$K'_{2,2} = 0.0350$	$\text{min}^{-1}$	$K_{2,2} = 5.67\text{E-}03$	L/mol min

### 2.6 Análisis de los resultados del estudio cinético (experimentos 1 y 2)

Los resultados alcanzados experimentalmente y su tratamiento demuestran que la definición del método de los componentes en exceso como procedimiento experimental a seguir es adecuada en este caso pues permitió identificar expresiones cuya solución analítica por el método integral resulta sencilla y responde a los requerimientos de este

estudio. Dicho método considerando como concentración constante la del Anhídrido Acético podría provocar olores fuertes durante la experimentación por sus altas concentraciones pero el reactor experimental utilizado fue dotado de un condensador de reflujo que resolvió dicha problemática además de evitar la pérdida de reactivo por volatilidad.

Los valores de las constantes de pseudoprimer orden obtenidas para la reacción 1,  $K'_{1,1} = 0,23 \text{ h}^{-1}$  a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $K'_{1,2} = 0,42 \text{ h}^{-1}$  a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  son comparables en magnitud con las presentadas por Guerra de la valle, 2008, a  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,67 \text{ h}^{-1}$  para plátano y  $0,23 \text{ h}^{-1}$  para maíz). La concentración inicial de anhídrido empleada en ambas investigaciones es similar pero hay que tener en cuenta la fuente de partida de los almidones, las diferentes temperaturas de experimentación y la composición del medio, en cuyos valores si hay diferencias importantes.

Las constantes de segundo orden obtenidas para la reacción 1,  $K_{1,1} = 6.31\text{E-}04 \text{ L/mol min}$  a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $K_{1,2} = 1.24\text{E-}03 \text{ L/mol min}$  a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  son inferiores en magnitud a las presentadas por Negrín, 2016 a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , para almidón pregelatinizado de yuca como material de partida lo cual se debe al efecto positivo del fraccionamiento originado con la pre gelatinización en la facilidad de inserción de los grupos acetilo. Este comportamiento concuerda con el reportado por Lefnaoui, 2015 para carboximetil almidón de yuca pregelatinizado respecto al nativo.

Determinante en los resultados alcanzados es la evidencia cualitativa que representa el análisis de infrarrojo con transformada de Fourier comparativo entre el material de partida, nativo sin modificar y el almidón acetilado obtenido al cabo de las 2 horas durante el experimento 1 mostrado en la Gráfica 3 Se demuestra en ellos que el material de partida está libre de las señales presentes en el almidón modificado y dadas en las lecturas de transmitancia a  $1226\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento C-O de los grupos acetilos y  $1650\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del O-H del mismo grupo.

En cualquier caso los resultados aquí mostrados permiten establecer concordancia con los reportes citados en cuanto al orden de reacción y magnitud de las constantes obtenidas para la reacción principal y deseada. Ello demuestra que los resultados de la propuesta tecnológica desarrollada por Negrín, 2016 que forma parte del programa conjunto de Flora y Fauna y la UCLV para la industrialización de la yuca, consideran una cinética de partida adecuada en cuanto a la magnitud de las constantes y la veracidad de la expresión para la reacción principal.

Respecto a los resultados de la reacción 2 la comparación con la literatura es muy compleja pues son muy escasos los trabajos que tratan la cinética de estos procesos en

más de un paso. Reportes científicos que consideren el mecanismo completo de la acetilación con sus procesos asociados, en medio acuoso y que determinen la cinética del mecanismo en su conjunto con mediciones o cálculo de la concentración de las sustancias involucradas en todas las reacciones no fueron encontrados.

Graaf, et al, 1995 describe adecuadamente los posibles procesos para almidón de papa gelatinizado y efectúa un estudio cinético, en exceso de vinil acetato que es el agente modificante empleado en dicho reporte, en un reactor semibatch teniendo en cuenta las tres reacciones descritas en el epígrafe 1.7.1, pero analíticamente procesa las reacciones por separado y para la reacción 1 no determina la concentración de acetato de almidón sino que trabaja con el GS. Dicho resultado tiene utilidad en la definición del mecanismo pero la expresión cinética resultante para la reacción 1 da la razón de cambio del GS en el tiempo, no de la concentración o cantidad de sustancia de la especie modificada, por lo tanto no es la clásica usada en el análisis y diseño de los reactores y su magnitud no es comparable con los resultados de este trabajo. No obstante, es una referencia útil que permitió discriminar la hidrólisis del acetato de almidón como proceso reversible y en serie dentro del mecanismo y el orden de reacción propuesto en dicho reporte para todos los pasos permitió establecer las posibles expresiones cinéticas a integrar en el presente trabajo.

Atendiendo a esto, los valores de las constantes de segundo orden obtenidas para la reacción 2,  $K'_{2,1} = 0.0077$ ,  $K_{2,1} = 1.24E-03$  L/mol min a 25 °C y  $K_{2,2} = 5.67E-03$  L/mol min a 40 °C son una referencia muy importante en la descripción de este proceso y constituyen, junto a la concepción del mecanismo de la acetilación un aporte importante del presente trabajo y la base para el análisis de la distribución del producto y por lo tanto un paso definitorio en la selección del modelo de contacto y el diseño del sistema de reactores en la propuesta tecnológica resultante.

Los resultados alcanzados en el estudio cinético demuestran un comportamiento lineal con altos coeficientes de regresión de la función de la concentración seleccionada en ambas reacciones contra el tiempo. Por esta razón no fue necesario complementar el análisis con el método diferencial lo cual era de esperar según el orden y expresiones cinéticas propuestas en la literatura y tomadas de base para definir los modelos a integrar en el trabajo. Ello evidencia que el mecanismo de reacción en paralelo propuesto es adecuado para describir el transcurso del proceso en estudio, donde la reacción deseada de ataque por el agente modificante a las UAG activadas en medio básico transcurre en paralelo al ataque no deseado del medio básico al agente modificante.

Otro aspecto que no puede pasarse por alto es que, dada la imposibilidad de aplicar técnicas adecuadas para la determinación directa de los cambios en la concentración del almidón modificado, se consideró que a bajos GS la relación dada en la ecuación 2.4 es válida. Para definir que dicha expresión se cumple en el rango de GS logrados en el trabajo, en el epígrafe 2.3 se analizaron los resultados prácticos de reportes de estudios similares en la carboximetilación donde no es apreciable la formación de compuestos poli sustituidos en las referidas condiciones. Dicha consideración requiere por lo tanto la confirmación de su validez en las condiciones del trabajo.

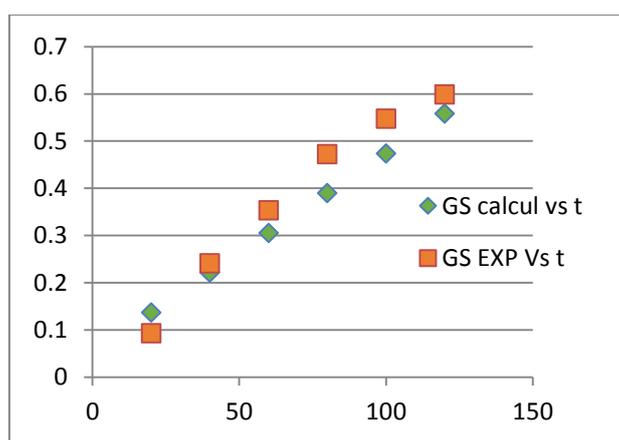
Para ello, la inspección de los resultados de la determinación de los GS de ambos experimentos mostrada en las tablas 2.2 y 2.5 respectivamente, permite observar que el valor de GS= 0,6 no es superado en ningún caso. A 25 °C el máximo GS logrado es 0,37 y corresponde a la muestra 6 con un tiempo de reacción de 120 minutos. Para 40 °C el máximo GS logrado es 0,599 e igualmente corresponde a la muestra 6 con un tiempo de reacción de 120 minutos. Dicho valor, aunque no supera el límite propuesto si es muy cercano a él por lo que para dicho experimento es necesario revisar la tendencia del comportamiento de los GS. Por ello es necesario establecer un procedimiento de verificación de la referida consideración, que permita calcular el GS que se alcanzaría en las condiciones de la cinética propuesta y compararlo con los valores reales logrados en el experimento 2.

La expresión cinética resultante para la reacción 1 a 40 °C es  $-r_A = 0,0067 \text{min}^{-1} C_A C_B$ , fue obtenida para los valores de  $C_A$  que aparecen reflejados en la Tabla 2.7 y que fueron determinados con el GS experimental promedio que aparece reflejado en la tabla 2.5 que responde a experimentos en exceso de B a una  $M=10$ . Por otra parte, con dichos valores de  $C_A$  Vs tiempo de reacción es posible, aplicando el método diferencial obtener los valores de  $-dC_A/dt$ . Ello se puede efectuar determinando las pendientes de las rectas tangentes a dicha curva a distintos valores de tiempo pero es un procedimiento muy trabajoso por lo que se realiza un análisis de regresión de dichos datos en un polinomio de segundo grado que en este caso resultaría en  $C_A = 1E-05 t^2 - 0,0045t + 0,6288$  con un coeficiente de regresión  $R^2=0,9948$ . Diferenciando y transformando se obtiene  $-dC_A/dt = -2E-05 t + 0,0045$  que permite obtener una  $-r_A$  calculada a partir de la expresión cinética, para los mismos tiempos de reacción. Adicionalmente con dichos valores se obtiene una  $C_A$  calculada utilizando la expresión cinética anteriormente planteada. Utilizando la expresión 2.5 y despejando GS es posible obtener valores calculados de GS correspondientes a los valores de  $C_A$  anteriormente calculados, resultando dichos valores y el error entre el GS calculado y el experimental promedio se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Resultados del proceso de validación

Tiempo reacción (min)	$-r_A$ calc (mol/Lmin)	$C_A$ calc (mol/L)	GS Calc	% error
0	0.0045	0.584	0.053	-
20	0.0041	0.532	0.137	0
40	0.0037	0.480	0.221	8,7
60	0.0033	0.428	0.305	14,56
80	0.0029	0.376	0.389	18,44
100	0.0025	0.324	0.474	14,28
120	0.0021	0.272	0.558	2,4

Un complemento del procedimiento es graficar GS calculado y experimental durante el tiempo de reacción. La Gráfica 7 muestra los resultados.



Gráfica 7: Resultados de comparar GS calculados y experimentales

En el procedimiento de verificación se identifica correspondencia entre los resultados de GS alcanzados experimentalmente y los calculados a través de la cinética resultante para la primera hora y cercano a las dos horas de reacción. La diferencia entre los valores graficados y el % de error correspondiente a los tiempos intermedios, en 60, 80 y 100 minutos tiene que ser considerada. Su ocurrencia puede deberse a la posible formación de derivados di y tri- acetilados al cabo de 1 hora de reacción, efecto lógico si se tiene en cuenta que la poli sustitución ocurre sobre el compuesto mono acetilado. El experimento 2 corresponde a condiciones de reacción más exigentes que el 1 en tanto estas disoluciones a las concentraciones de trabajo se gelatinizan por encima de los 50 °C pero el medio alcalino favorece una reducción importante de dicho valor. La convergencia de los valores hacia los 120 minutos puede deberse a la ocurrencia de los procesos de hidrólisis de dichos derivados descrita por Graaf, et al, 1995, que tienden a

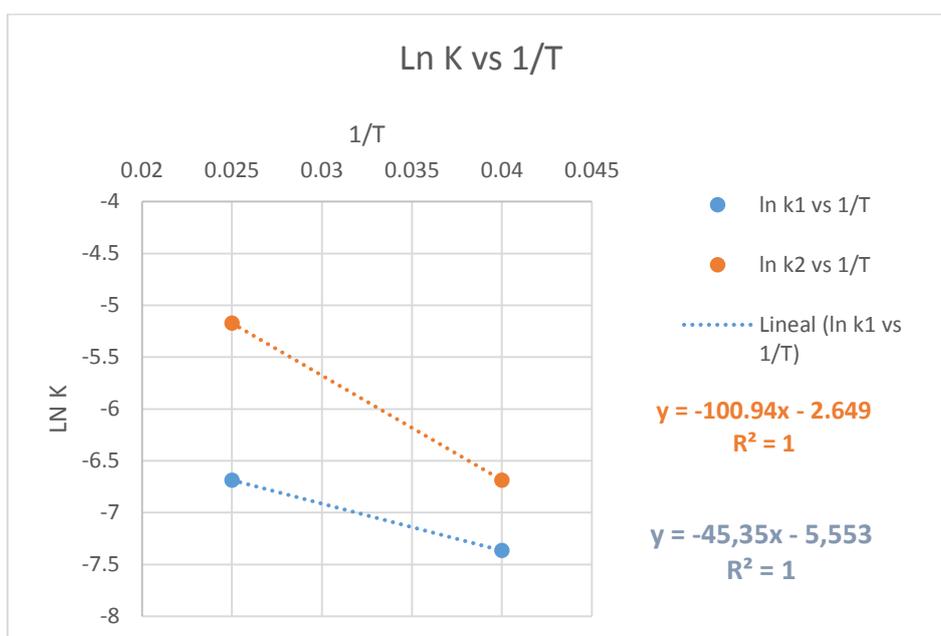
hacer reversibles las sustituciones originando una disminución del valor experimental respecto a la tendencia de los puntos anteriores.

De cualquier modo este procedimiento de verificación no invalida los resultados del estudio efectuado considerando la fracción molar de mono-acetato de sodio como el GS determinado por titulación sino que lo refuerza y contribuye a trazar pautas futuras de investigación.

## 2.6 Determinación de la expresión cinética completa

### 2.6.1 Aplicación de la expresión de Arrhenius

Siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 1.7.2.2 se aplica la ecuación de Arrhenius a los resultados obtenidos en los experimentos 1 y 2 como se muestra en la Gráfica 5. En la Tabla 2.9 se evidencian los resultados de la energía de activación (E) y el factor de frecuencia ( $K_0$ ) de las constantes cinéticas.



Gráfica 5: Procesamiento de las constantes cinéticas del mecanismo de acetilación a diferentes temperaturas.

Tabla 2.9: Determinación de  $K_0$  y E para la acetilación de almidón nativo de yuca

$K_0$ (L/mol min)	E (J/mol)
<b>3.887E-03</b>	<b>5523.63</b>
<b>7.136E-02</b>	<b>12294.49</b>

Con los resultados mostrados en la Tabla 2.9, las expresiones cinéticas para el mecanismo de acetilación del almidón resultan:

$$K_1 = 3.887E - 03 e^{-5523.63/121.8 T}$$

$$K_2 = 7.136E - 02 e^{-12294.49/121.8 T}$$

### 2.6.2 Planteamiento de las expresiones de velocidad

De acuerdo con los resultados anteriores las expresiones cinéticas completas para el mecanismo de la acetilación de almidón nativo de yuca en presencia de anhídrido acético en medio básico a presión atmosférica es:

$$-r_A = r_C = \left( 3.887E - 3 e^{-5523.63/121.8 T} \right) C_A C_B$$

$$-r_{OH} = \left( 7.136E - 2 e^{-12294.49/121.8 T} \right) C_{OH} C_B$$

$$r_D = C_B \left[ \left( 3.887E - 3 e^{-5523.63} \right) C_A + \left( 7.13E - 2 e^{-12294.4/121.8 T} \right) C_{OH} \right]$$

Denotando en las concentraciones originalmente definidas en el epígrafe 1.7.2, las expresiones de velocidad del mecanismo de acetilación a presión atmosférica son:

$$-r_{RO^-} = r_{RAC} = \left( 3.887E - 3 e^{-5523.63/121.8 T} \right) C_{RO^-} C_{AA}$$

$$-r_{OH} = \left( 7.136E - 2 e^{-12294.49/121.8 T} \right) C_{OH} C_{AA}$$

$$r_{NaAc} = C_{AA} \left[ \left( 3.887E - 03 e^{-5523.6/121.8 T} \right) C_{RO^-} + \left( 7.13E - 2 e^{-12294.4/121.8 T} \right) C_{OH} \right]$$

### 2.6.3 Análisis de los resultados de la determinación de la expresión cinética completa

Los resultados de la obtención de las expresiones cinéticas completas expresados en los valores de factor de frecuencia y energía de activación para ambas reacciones mostrados en la tabla 2.9 permiten establecer que la reacción 2 tiene mayor factor de frecuencia y energía de activación que la reacción 1. En el caso de la energía de activación el valor para la hidrólisis del anhídrido acético es algo más del doble del valor para acetilación, lo cual es un efecto muy importante a tener en cuenta en el establecimiento de los parámetros de operación del reactor puesto que en este caso incrementos de temperatura favorecen más el proceso no deseado. No obstante un elemento relevante en la determinación de la velocidad con dichas expresiones es la magnitud de las concentraciones de trabajo de las especies involucradas.

## 2.7 Determinación de la selectividad del producto deseado

La ecuación 1.15 con las expresiones cinéticas obtenidas se transforma en:

$$S\left(\frac{C}{D}\right) = \frac{rC}{rD} = \frac{3.88E - 3e^{-\frac{5523.6}{121.8}T} C_A C_B}{C_B \left[ \left( 3.88E - 3e^{-\frac{5523.6}{121.8}T} C_A \right) + \left( 7.13E - 2e^{-\frac{12294.4}{121.8T} C_{OH}} \right) \right]}$$

Para determinar las variaciones de la selectividad respecto a las variables de influencia, dadas en las concentraciones de los componentes, almidón activo y agente modificante y la temperatura se simula su comportamiento en Excel. Para ello se varía un parámetro manteniendo constantes los otros dos. Las selectividades (S) se ofrecen en fracción en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Resultados del estudio de selectividad del proceso

T (°C)	S	C <sub>B</sub> (mol/L)	S	C <sub>A</sub> (mol/L)	S	C <sub>OH</sub> (mol/L)	pH	S
20,0	0,999965	0,005	0,99986	0,005	0,99717	1,00E-05	9,0	0,99954
30,0	0,999911	0,01	0,99986	0,01	0,99858	1,00E-04	10,0	0,99545
40,0	0,999858	0,02	0,99986	0,02	0,99929	3,16E-04	10,5	0,98575
50,0	0,999813	0,03	0,99986	0,03	0,99953	1,00E-03	11,0	0,95627
60,0	0,999775	0,04	0,99986	0,04	0,99965	<b>3,16E-03</b>	<b>11,5</b>	<b>0,87373</b>
70,0	0,999743	0,05	0,99986	0,05	0,99972	<b>1,00E-02</b>	<b>12,0</b>	<b>0,68618</b>
C <sub>A</sub> mol/L	<b>0,1</b>	C <sub>A</sub> mol/L	<b>0,1</b>	C <sub>B</sub> mol/L	<b>0,1</b>	C <sub>A</sub> mol/L	<b>0,1</b>	
C <sub>B</sub> mol/L	<b>0,1</b>	C <sub>OH</sub> mol/L	<b>3,10E-06</b>	C <sub>OH</sub> mol/L	<b>3,10E-06</b>	C <sub>B</sub> mol/L	<b>0,1</b>	
C <sub>OH</sub> mol/L	<b>3,10E-06</b>	T °C	<b>40,0</b>	T °C	<b>40,0</b>	T °C	<b>40,0</b>	

## 2.8 Análisis de los resultados de la determinación de la selectividad

Como puede apreciarse en la Tabla 3.10, las variaciones de temperatura y concentración de almidón activo o anhídrido acético ocasionan cambios muy ligeros en la selectividad del proceso que se mantiene muy cercana al 100 % en todos los casos. Es de destacar que la velocidad de reacción como se describió en los epígrafes 1.7.2.3 y 2.6.2 se incrementa más para la reacción 2 que para la 1 al elevarse la temperatura sin embargo ello, en medio ligeramente básico no afecta sustancialmente la selectividad de la acetilación.

Sin embargo, un análisis de la Tabla 3.10 arroja que incrementos de la concentración de iones hidronio si afectan radicalmente la selectividad del producto deseado. Para valores de pH básicos moderados, entre 8 y 10.5, como los que se trabajaron en el estudio experimental la selectividad fraccional se mantiene en el entorno de la unidad, sin embargo en condiciones fuertemente básicas cae abruptamente debido al incremento de la velocidad de hidrólisis del agente modificante. Así para pH=12 la selectividad se reduce hasta alrededor del 69 % y a pH=12.5 cae hasta alrededor del 41

% . Por ello se recomienda que el pH de trabajo no exceda el valor 11.5 puesto que a partir de dicho valor la selectividad cae por debajo del 87 %. De la misma manera un incremento de la temperatura en condiciones de fuerte alcalinidad afecta considerablemente la distribución del producto, tal y como se aprecia en la Tabla 3.10 donde a pH 11.5 la temperatura de trabajo no puede superar los 40 °C pues provocaría una caída de la selectividad por debajo del 87 %.

Atendiendo a esto, los resultados del estudio cinético desarrollado permiten establecer que la acetilación de almidón de yuca con anhídrido acético y catálisis básica no se ve prácticamente afectada en términos de distribución de producto cuando el pH del medio es inferior a 10,5 pero incrementos de la alcalinidad por encima de pH 11.5 provocan una caída drástica de la velocidad de la reacción deseada respecto a la no deseada. En este mismo sentido la velocidad de la reacción deseada respecto a la no deseada se ve afectada por incrementos de temperatura solo cuando el medio tiene un pH superior a 11.5.

Respecto a la concentración de agente modificante, por razones ambientales y económicas es necesario trabajar en los mínimos valores posibles. Ferraz, 2016 obtuvo experimentalmente resultados de GS entre 0,2 y 0,5 trabajando con almidón nativo, a 25 °C y con una relación entre 0,88 y 1,45 mol de AA / mol de UAG. Por otra parte, varios reportes de investigaciones en este campo recomiendan adicionar el agente modificante lentamente a medida que transcurre la reacción con la intención de favorecer la acetilación evitando el avance apreciable de los procesos asociados.

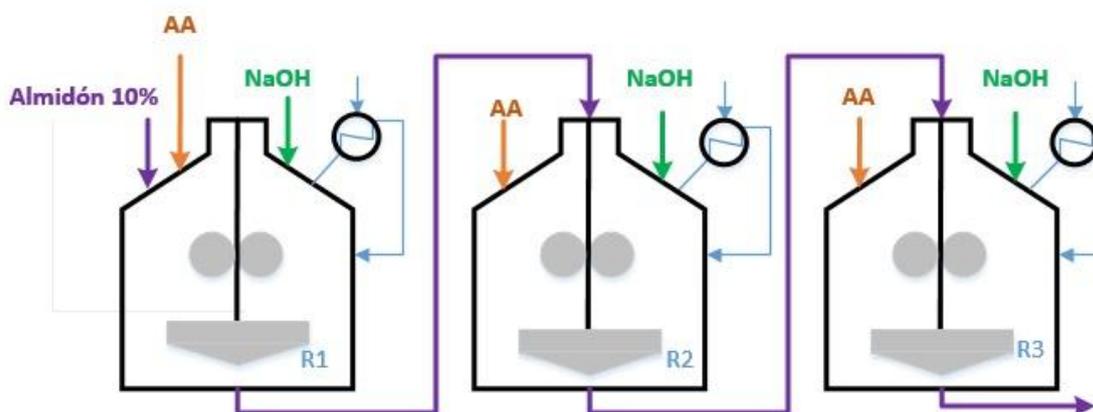
### **2.8.1 Propuesta del modelo de contacto para el reactor**

Atendiendo a la viscosidad alcanzada por las mezclas de almidón en agua, fundamentalmente en la zona hidrotérmica cercana a la gelatinización y en medios alcalinos la mejor forma de manejo de las mismas es en equipos agitados tipo reactor de mezcla perfecta o discontinuo. De acuerdo a los requerimientos productivos y a los resultados alcanzados mediante el estudio cinético y de distribución del producto es recomendable la operación a flujo por lo que se propone un sistema de tres reactores de mezcla perfecta conectados en serie. A la primera unidad se alimenta la corriente de almidón nativo al 10 % disuelto en agua y en cada unidad de la batería se alimenta una corriente de anhídrido acético de manera tal que se distribuya la concentración en cada unidad resultando finalmente una alimentación inicial total de agente similar a la de UAG ( $M=1$ ). El pH inicial se ajusta a un rango entre 8 y 8,5 y en cada unidad se efectúa un ajuste a dicho rango. La temperatura de trabajo en todas las unidades se mantiene en 40 °C de acuerdo a los mejores resultados alcanzados en el estudio cinético toda vez

que como se demostró en el epígrafe 2.7 en medio ligeramente alcalino no hay afectación de la selectividad por incremento de la temperatura aun cuando el carácter térmico del mecanismo determina que la reacción no deseada se ve más beneficiada por incrementos la temperatura que la deseada.

Atendiendo a la volatilidad del agente modificante las unidades serán cerradas pero trabajaran a presión atmosférica empleando un condensador tubular con reflujo al reactor. Los condensadores serán refrigerados por una corriente de agua o aire a temperatura ambiente.

Un esquema de la unidad propuesta se muestra en el esquema 3.1 mostrado a continuación.



Esquema 3.1: Representación de la batería de reactores propuesta como modelo de contacto.

## 2.9 Conclusiones parciales

1. El desarrollo de los procedimientos experimentales con fines cinéticos permitió obtener la información requerida para el procesamiento de los métodos analíticos previamente desarrollados.
2. La obtención de comportamientos lineales de la función de concentración contra el tiempo durante la aplicación del método integral permitió demostrar que la acetilación de almidón ocurre como un mecanismo en el que se combina el ataque del agente modificante al almidón en medio básico con el ataque en paralelo del medio básico al agente modificante.
3. Se encontró que para el paso de acetilación hay correspondencia entre las expresiones, constantes cinéticas y órdenes de reacción hallados con los reportados en trabajos anteriores.
4. La propuesta de modelo cinético y constates de segundo orden halladas para la hidrólisis del anhídrido acético como etapa en paralelo a la acetilación de almidón

en medio básico constituyen un aporte del trabajo que contribuye decisivamente a la concepción de la tecnología de producción de almidón acetilado.

5. El procedimiento de verificación desarrollado demostró que en las condiciones del trabajo es adecuado considerar una aproximación entre el GS y la fracción molar de almidón acetilado.
6. La distribución del producto deseado no se ve afectada sensiblemente por ninguna de las variables consideradas cuando se trabaja en condiciones alcalinas moderadas pero un aumento del pH deteriora seriamente la selectividad alcanzada.
7. Atendiendo a los resultados cinéticos y de distribución de producto se propone un modelo de contacto formado por tres reactores de mezcla perfecta en serie con entrada de la suspensión a modificar a la primera unidad y fraccionamiento en la alimentación de agentes modificantes y alcalinizantes en cada unidad.

### **Capítulo 3: Propuesta tecnológica para una planta de acetilación de almidón nativo de yuca. Análisis técnico-económico.**

En este capítulo se desarrolla una propuesta tecnológica para una planta de producción de almidón acetilado partiendo de almidón nativo. Existe como antecedente una propuesta con su correspondiente diseño tecnológico para una planta de almidón nativo a partir de yuca (Navarro, et al., 2014). Dicha propuesta fue desarrollada insertando la etapa con reacción química dentro del esquema para obtener almidón acetilado (Negrín, 2016). Atendiendo a ello y por las razones definidas en el capítulo 1 es importante delimitar las principales modificaciones tecnológicas que implica el conocimiento exacto de la cinética del proceso alcanzado en el presente trabajo en un esquema que parte de almidón nativo y se desarrolla por la vía mecanizada. Estas cuestiones son desarrolladas en el presente capítulo.

#### **3.1 Propuesta tecnológica para la producción de almidón acetilado partiendo de almidón nativo por vía mecanizada**

##### **3.1.1 Descripción de las etapas en el proceso**

- Disolución

En esta primera etapa del proceso se añade almidón nativo de yuca pulverizado a un tanque que contiene agua limpia para lograr una disolución capaz de ser usada en la siguiente operación. El tiempo de retención de la mezcla en el tanque es de 0.5 h. La concentración de la disolución es del 10% peso.

- Reacción

Esta segunda etapa del proceso es la más importante pues se produce la reacción catalizada en medio básico de acetilación con anhídrido acético como agente esterificante. El sistema de reacción está compuesto por tres reactores de mezcla perfecta conectados en serie. A la primera unidad se alimenta la corriente de almidón nativo al 10 % peso en agua y en cada unidad de la batería se alimenta una corriente de anhídrido acético de manera tal que se distribuya la concentración en cada unidad resultando finalmente una alimentación inicial total de agente similar a 1 mol de AA/mol UAG. El pH inicial se ajusta a un rango entre 8.0-8,5 y en cada unidad se efectúa un ajuste a dicho rango. La temperatura de trabajo en todas las unidades se mantiene en 40 °C. Las unidades de reacción son cerradas aunque trabajan a presión atmosférica y están dotadas de condensadores tubulares refrigerados por aire o agua para evitar la pérdida de reactivos volátiles.

- Ajuste pH

Esta etapa está muy vinculada con la anterior ya que se añade ácido clorhídrico, en la línea de salida del reactor a través de un sistema de control automático, para finalizar la reacción disminuyendo el pH de la disolución a 4.5.

- Filtrado

En esta etapa se usa un filtro a vacío para garantizar el arrastre de anhídrido acético y ácido clorhídrico eliminando la mayor parte de la humedad y facilitando el posterior secado.

- Secado

Esta etapa se usa con la finalidad de lograr la estabilidad químico-física y microbiana del almidón pues al garantizar una humedad máxima del 12% no se desarrollan reacciones ni proliferan los microbios ya que pueden influenciar en las propiedades del almidón. El equipo usado en esta operación es un secadero spray en el que el secado se produce por contacto del sólido atomizado con aire caliente en la cámara de secado.

- Empacado

Esta es la última etapa del proceso donde el producto final se embolsa en sacos multicapas de 15 kg con bolsa interior de polietileno. El sellado del polietileno se realiza a través de calor por resistencia eléctrica y el de caso por costura.

### 3.1.2 Diagrama en bloques del proceso



### 3.1.3 Balances de masa

Los balances de masa se desarrollaron para una disponibilidad de almidón nativo correspondiente a 5t de yuca/día, con vistas a la comparación de los resultados determinando la influencia de la cinética en la propuesta de Negrín, 2016. Dicha disponibilidad es de 1.4 t/d de almidón nativo de yuca con base a 20 horas de trabajo diarias durante 300 días al año en tres turnos diarios. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados. La simbología que a partir de este epígrafe se muestra se muestra al final del capítulo como su leyenda.

Tabla 3.1: Condiciones de trabajo y resultados de los balances necesarios

Etapa	Condiciones	Resultados
<b>Disolución</b>	$X_A=0.1$	$W=700$ kg/h
	$W_A=70$ kg/h	$F=35.43$ kmol/h
	$W_{H_2O}=630$ kg/h	$Q=674.87$ L/h
<b>Reacción química</b>	$M=1$	$m_{RAC}=55.24$ kg/h
	$W_{AA}=44.11$ Kg/h	$m_A=28.0$ kg/h
	$W_{OH}=12.91$ Kg/h	$W_{NaAc}=13.24$ kg/h
	$C^0_A=0.525$ Kmol/h	$C_A=0.256$ mol/L
		$x_A=0.6$
<b>Ajuste pH</b>	$Q_{HCl}=0.5$ L/h	$W=744.41$ kg/h
	$pH=4.5$	$C_{H^+}=3.1E-5$ mol/L
	$C_{H^+}=3.1E-09$ mol/L	$Q_{HCl}=4.6E-02$ L/h
	$C_{HCl}=0.5$ mol/L	
<b>Filtración</b>	$H_i=84.6\%$	$W_A=26.6$ kg/h
	$H_f=20\%$	$m_{H_2O}=126$ kg
	$m_{RAC}=55.24$ kg	$m=207.84$ kg
	$m_{H_2O}=630$ kg	
<b>Secado</b>	$H_f=12\%$	$W=207.84$ kg/h
	$x_c=1.18$ kg agua/kg ss	$W_{H_2O\text{eliminada}}=0.10$ kg/h
	$T_a=150^\circ\text{C}$	
<b>Empacado</b>	$W_{RAC}=55.24$ kg/h	$W=90.02$ kg/h
	$Q=40.47$ L/h	$m_{\text{saco final}}=15$ kg
	$\%p=0.032$	$N_{\text{sacos}}=6$ por hora

### 3.1.4 Selección y cálculo preliminar de capacidades del equipamiento

Para el diseño de la planta se utilizan métodos propuestos por diferentes autores en dependencia del equipo en cuestión.

En la etapa de disolución para el tanque de mezclado de agua limpia y almidón nativo de yuca se usa la metodología de trabajo propuesta por Rosabal & M. Valle, 1989. En la Tabla 3.2 se muestran las condiciones y resultados del dimensionamiento del tanque para disolución.

Tabla 3.2: Análisis de capacidades para el tanque de disolución

Equipo	Condiciones	Resultados
Tanque para disolución	$Q_A=1.4t/d$	
	$m_f=700 \text{ kg}$	$V=700 \text{ L}$
	$N=2$	

Para el diseño preliminar de la etapa de reacción química se usa el método gráfico de diseño para una batería de reactores continuos con agitación propuesto por Levespiel, 1999 y Smith, 1991, cuyo fundamento aparece en el epígrafe 1.7.2.4 y para el agitador se hace uso de la propuesta de Rosabal & M. Valle, 1989. En la Tabla 3.3 se muestran las condiciones y resultados del diseño de dichos equipos.

Tabla 3.3: Dimensionamiento del reactor químico y su agitador

Equipo	Condiciones	Resultados
Reactor químico		$X_a=0.6$
	$Q=674.87 \text{ L/h}$	$V_t=2700 \text{ L}$
	$T=40^\circ\text{C}$	$N=3$
	$K=75.06 \text{ L/kmol}\cdot\text{h}$	$C_{A1}=0.44 \text{ mol/L}$
	$C^0_A=52.5 \text{ mol/L}$	$C_{A2}=0.325 \text{ mol/L}$
	$T_{a0}=1 \text{ h}$	$C_{A3}=0.247 \text{ mol/L}$
		$Q=728.2 \text{ L/h}$
Ajuste pH	$Q_{\text{HCl}}=0.05 \text{ L/h}$	$C_{\text{H}^+}=3.16\text{E}-05 \text{ mol/L}$
	$C_{\text{H}^+}=3.16\text{E}-09 \text{ mol/L}$	$C_{\text{HCl añadido}}=0.023 \text{ mol/L}$
	$C_{\text{HCl}}=0.5 \text{ mol/L}$	
Agitador	$\alpha=90^\circ$ $n_{\text{lab}}=250 \text{ rpm}$	$n_{\text{ind}}=0.74 \text{ rpm}$ $\eta=17.9 \text{ W}$
	$e=2$ $d_{\text{lab}}=0.03 \text{ m}$	$d_{\text{ind}}=0.74 \text{ m}$ $Re_m=3.7\text{E}+05$
	$V_{\text{lab}}=2 \text{ L}$	$V_{\text{ind}}=5000 \text{ L}$

El análisis de las capacidades del filtro a vacío se reflejan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Análisis de capacidades del filtro a vacío

Equipo	Condiciones	Resultados
<b>Filtro a vacío</b>	Hf=0.2	W <sub>H<sub>2</sub>O filtrada</sub> =504 kg/h W=207.84 kg/h
	W <sub>RAc</sub> =55.24kg/h	
	Q <sub>H<sub>2</sub>O</sub> =630kg/h	

Para el análisis de capacidades en el secadero spray a usar en la etapa se usa la programación desarrollada por Cairo, et al., 2005 para el cálculo de un secadero spray de un sólido en suspensión. En la Tabla 3.5 se muestran las condiciones y resultados de aplicar la programación.

Tabla 3.5: Dimensionamiento del secadero spray

Equipo	Condiciones	Resultados
<b>Secadero spray</b>	W=207.84kg/h	ts=3.72 seg
	Hi=0.2 Hf=0.12	V <sub>atomizador</sub> =4500L
	T <sub>a1</sub> =150°C	d=1.0 m h=1.5 m
	T <sub>a2</sub> =42.5°C	V <sub>t</sub> =4800 L
	T <sub>bs</sub> =100°C	α <sub>cono</sub> =60°
	X <sub>c</sub> =1.18kg agua /kg ss	

### 3.2 Análisis técnico-económico

Se realiza la evaluación económica de la planta con la determinación del costo total de la inversión inicial. A partir de los indicadores económicos: Valor Actual Neto (VAN), Tasa Interna de Rendimiento (TIR) y Período de Recuperación Descontado (PRD) se analiza la factibilidad del proyecto de inversión. Para una disponibilidad de 1.4 t/d de almidón nativo en jornadas de 20 horas diarias para 300 días de trabajo anuales en tres turnos diarios se determinan los costos de inversión de la planta de producción de almidón acetilado.

#### 3.2.1 Cálculo del costo total de inversión

Para calcular el costo total de inversión (CTI) se necesitan los costos fijos de inversión (CFI) y la inversión de trabajo (IT). Los CFI dependen de los costos directos (CD) y de los costos indirectos (CI) de la producción.

$$CTI = CFI + IT$$

$$CFI = CD + CI$$

Sabiendo que el índice de trabajo es el 15% del costo total del equipamiento se calcula el mismo y sus resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Según Peters & Timmerhaus, 1991 los costos de los equipos se actualizan mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Costo actual} = \text{Costo original} * \frac{\text{Índice actual}}{\text{Índice original}}$$

Donde:

Índice actual = 580.1 – Índice actual

Índice original depende de la fuente que se tome el costo del equipo.

Tabla 3.6: Costo del equipamiento

Equipo	\$	Equipo	\$
Disolutor	7 000	Secadero spray	51 562.50
Reactor	404 208.54	Empacador	9 089.07
Filtro a vacío	10 364.32	<b>TOTAL CE</b>	<b>482 224.43</b>

Para el cálculo de los CD y CI se usa la programación en Excel. En las Tablas 3.7 y 3.8 se muestran los resultados de los mismos respectivamente.

Tabla 3.7: Costos Directos

Elemento	I	(\$)	Elemento	I	(\$)
<b>COSTOS DIRECTOS</b>					
Equipamiento tecnológico		482224.43			
Instalación	39	188067.53	Edificaciones	10	48222.44
Tuberías	13	62689.18	Mejoramiento terreno	55	265 223.44
Instrumentación	31	139845.09	Equipamiento auxiliar	6	28 933.47
Aislamiento	10	48222.44	Terreno	4	19 288.98
Equipos eléctricos	29	139845.09	Arrancada	0.5	2 411.12
<b>TOTAL COSTOS DIRECTOS</b>			<b>1 434 617.69</b>		

Tabla 3.8: Costos Indirectos

Elemento	I	(\$)	Elemento	I	(\$)
<b>COSTOS INDIRECTOS</b>					
Ingeniería	32	154 311.82	Contratista	18	86 800.40
Construcción	34	163 956.31	Contingencias	36	173 600.80
<b>TOTAL COSTOS INDIRECTOS</b>			<b>578 669.32</b>		

Teniendo todos los valores de costos necesarios se procede a calcular el costo total de la inversión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Cálculo del costo total de la inversión

Elemento	\$
CE	482224.43
CD	1434617.69
CI	578669.32
IT	72333.67
CFI	2013287.01
<b>CTI</b>	<b>2085620.68</b>

### 3.2.2 Cálculo del costo total de producción

Para efectuar el cálculo del costo total de producción (CTP) de una planta se necesitan conocer los costos de fabricación (CF) del producto y los gastos generales (GG). Los GG están estrechamente vinculados con los costos variables (CV) y los costos fijos (CFijos).

$$\mathbf{CTP = CF + GG}$$

$$\mathbf{CF = CV + CFijos}$$

En la Tabla 3.10 se muestran los costos de las materias primas requeridas para el proceso que intervienen en los costos de fabricación. En la Tabla 3.11 se muestran los costos directos de fabricación y los costos fijos. En la Tabla 3.12 los valores mostrados responden a los gastos generales de la planta. Todos estos valores se determinan para calcular el costo total de producción de la planta.

Tabla 3.10: Costos de las materias primas

Materia Prima	Consumo (kg/año)	Precio (\$/kg)	Costo (\$/año)
Anhídrido acético	264703,70	0,50	132351,85
Hidróxido de sodio	77475,00	0,45	34863,75
Ácido clorhídrico	277,14	0,40	110,86
Almidón nativo	420000,00	20,25	8505000,00
<b>TOTAL</b>			<b>8672326,459</b>

Tabla 3.11: Cálculo de los costos de fabricación y costos fijos

Elemento	(%)	(\$/año)	Elemento	(%)	(\$/año)
<b>COSTOS DIRECTOS DE FABRICACIÓN</b>					
Materia prima		8 672 326.46	Mtto y reparaciones	0.02	41 073.47
Mano de obra	0.2	205 367.33	Suministros	0.05	102 683.67
Supervisión	0.15	30 805.10	Laboratorio	0.1	205 367.33
Requerimientos	0.1	102 683.67	Patentes	0.02	20 536.73
Agua		37.50	<b>TOTAL CF</b>		<b>9 366 947.98</b>
<b>COSTOS FIJOS</b>					
Depreciación	0.1	205 367.33	Seguros	0.01	271 084.88
Impuestos	0.03	51 341.83	<b>TOTAL CFijos</b>		<b>531 507.77</b>

Tabla 3.12: Cálculo de costo de los gastos generales

Elemento	(%)	(\$/año)
Administrativos	0.15	40 769.06
Distribución y ventas	0.02	20 132.87
Investigación y desarrollo	0.05	50 332.18
Intereses	0.05	41 712.41
<b>TOTAL GG</b>		<b>152 946.52</b>

Teniendo los cálculos de costos necesarios se calcula el costo total de producción para la planta dando un valor de 10 051 402.27 \$/año.

### 3.2.3 Rentabilidad de la planta

Para evaluarla factibilidad del proyecto inversionista de la planta se determinan los indicadores dinámicos de rentabilidad: VAN, TIR y PRD. El cálculo de estos indicadores se programó en Excel tomando como tasa de interés el 12 %.

$$\text{Valor Actual Neto} = \sum_{k=1}^n \frac{\text{Flujo de caja}}{(1+i)^k} - \text{Inversión Total}$$

La expresión anterior se refiere al Valor Actual Neto de los flujos de caja estimados para la realización de un proyecto, las ventajas del mismo son:

- Considera el valor del dinero en el tiempo.
- Expresa de forma absoluta los rendimientos del proyecto.
- Tiene carácter aditivo.

La TIR ofrece la oportunidad de conocer el rendimiento en términos relativos (%) o la riqueza máxima prometida que puede ofrecer el proyecto de inversión. Es la tasa de descuento que iguala los flujos de efectivo esperados de un proyecto al desembolso inicial, hacen al VAN=0. Cuando la TIR>K (Costo de oportunidad del Capital), se acepta el proyecto, lo que quiere decir que el proyecto tiene altas posibilidades de ser rentable. Cuando la TIR<K se rechaza.

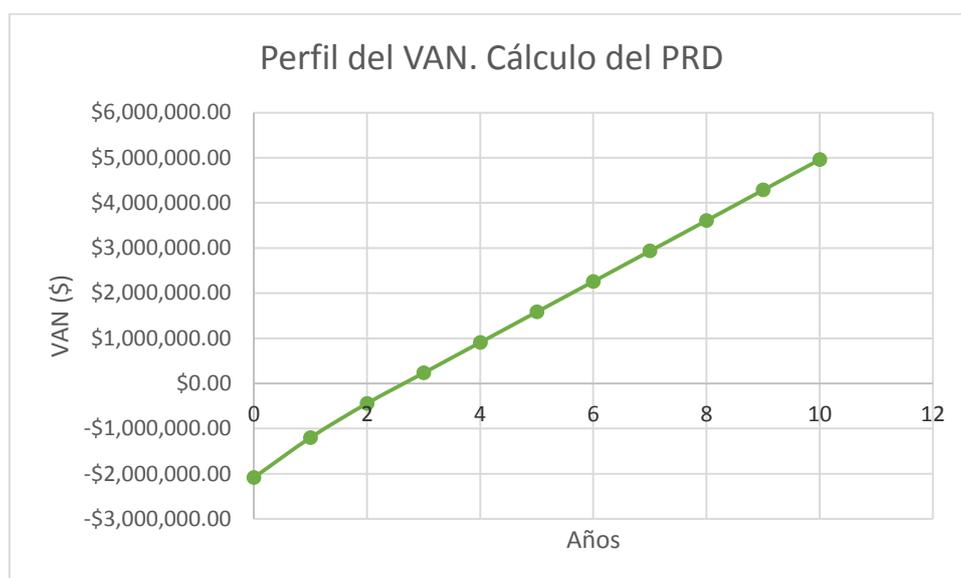
$$TIR = Inv_{inf} + Inv_{sup} - Inv_{inf} \left( \frac{VAN_{inf}}{VAN_{inf} + VAN_{sup}} \right)$$

El criterio del PRD expresa el momento exacto en que se recupera la inversión del proyecto, es efectivo pues considera el valor del dinero en el tiempo. En la Tabla 3.17 se muestran los indicadores.

Tabla 3.15: Indicadores económicos

Indicador	Valor	Unidad
VAN	4 067 845.00	\$
TIR	34	%
PRD	3,1	años

En la Gráfica 3.1 se muestra los indicadores VAN y PRD del proceso



Gráfica 3.1: Valor Actual Neto y Período de Recuperación al Descontado del proceso de obtención de almidón acetilado a partir de almidón nativo de yuca

### 3.2.4 Análisis de sensibilidad

Se realizó un análisis de sensibilidad que permito determinar el comportamiento del proyecto ante variaciones del indicador: precio de producto puesto que sus valores fluctúan mucho en la bibliografía relacionada. En la Tabla 3.X se muestran los resultados de la rentabilidad de la planta si se varía el precio del producto.

Tabla 3.X: Indicadores económicos ante variaciones del precio del producto

Variación	VAN (\$)	TIR (%)	PRD (años)
-25%	2 499 566.85	17	5.4
0	4 067 845.00	34	3.1
+25%	5 551 387.24	47	2.3
+50%	10 129 117.81	88	1.2

### 3.2.5 Análisis de resultados de la sensibilidad

En los resultados alcanzados en la propuesta tecnológica realizada, respecto a la de Ferraz 2016 tienen gran incidencia los aspectos vinculados con las modificaciones tecnológicas para la etapa de acetilación. El estudio cinético desarrollado y los procedimientos de determinación de las mejores condiciones de operación para el logro de una adecuada distribución de producto y selección del modelo adecuado de contacto fueron determinantes en este aspecto.

Es importante tener en cuenta que el cálculo del tamaño del sistema de reactores se efectúa por el método gráfico considerando un comportamiento de la reacción como simple lo cual es posible en este caso puesto que el componente deseado participa solo en la primera reacción y en el cálculo de la concentración del otro reactivo se tuvo en cuenta la reacción compleja además de que los criterios de distribución de producto fueron tenidos en cuenta en la selección de los parámetros de operación y modelo de contacto.

Respecto a la propuesta de Negrín, 2016, existe correspondencia en cuanto a los resultados generales, salvando desde luego la diferencia de que en aquel trabajo se parte de yuca y en el presente de almidón modificado. No obstante como los costos de la materia prima fundamental aquí considerados guardan correspondencia con los requerimientos de aquel proceso incluyendo un margen de comercialización es posible establecer una correspondencia entre los indicadores de rentabilidad logrados, no así en la magnitud de la inversión total.

Los costos de equipamiento en la etapa química en la presente propuesta se incrementan en 315 892.6 \$ respecto a los requerimientos del citado trabajo lo que representa un aumento de 4,5 veces en los requerimientos de inversión cuando se tienen en cuenta las modificadas realizadas en el presente trabajo. Ello se debe a que en el trabajo de referencia no se tuvieron en cuenta de manera acertada las características cinéticas del proceso y no se aplicó una metodología de diseño en correspondencia con ello.

En las condiciones de la propuesta el costo total de equipamiento resulta e \$ 482 224.43 para una inversión total requerida de \$ 2 085 620.68 con un costo total de producción anual de \$10 051 402.27 que en las condiciones de comercialización proyectadas genera un ingreso anual de \$1 092 000.00 para el logro de un VAN=\$4 067 845.00, TIR=34% y PRD=3.2 años. Valores adecuado en cuanto a efectividad de la propuesta si se tiene en cuenta que la TIR supera ampliamente el valor mínimo considerado como costo de oportunidad, el VAN es positivo y de magnitud muy favorable y la derogación monetaria se logra recuperar en un periodo bastante inferior a los 5 años. Obviamente los resultados de rentabilidad son inferiores a los de la propuesta de Negrín, 2016 pero garantizan mayor seguridad puesto que en su definición se tomó en cuenta el conocimiento del mecanismo cinético de ocurrencia de la etapa principal. Un aspecto no menos importante es la consideración del resto del proceso por la vía mecanizada con etapas más exigentes desde el punto de vista tecnológico, con más requerimientos de inversión pero con más potencialidades para entregar un producto más inocuo y de mayor calidad total con destino a fines alimentarios y farmacéuticos principalmente.

Al realizar un estudio de sensibilidad al precio del producto se observa que una disminución del mismo en un 25% provoca un PRD superior a la norma establecida de 5 años, por lo que no es factible la producción de la planta en esas condiciones mientras que a medida que aumentó el precio en un 50% o un 25% disminuye considerablemente el PRD pero se produce un aumento de la TIR que no es adecuada.

### **3.3 Conclusiones parciales**

- Analizando los balances de materiales y el estudio de la selectividad del producto deseado se demuestra que el mejor modelo de contacto para llevar a cabo el mecanismo de acetilación es una batería de tres reactores mezclas perfecta conectados en serie.
- Las condiciones de operación de la planta propuesta son adecuadas evidenciándose a través de la factibilidad económica ya que presenta indicadores dinámicos ajustados a los rangos establecidos.
- A través del estudio de sensibilidad de la planta usando como indicador el precio del producto final se comprueba que el valor establecido actualmente (2CUC/kg) para el almidón acetilado es el adecuado para su producción.

### **3.4 Leyenda del capítulo**

X: fracción másica

W: flujo másico

F: flujo molar

Q: flujo volumétrico

m: masa

x: conversión

Hi: humedad inicial

Hf: humedad final

\$p: porcentaje

N: número de unidades

C: concentración

$\eta$ : potencia

d: diámetro

h: altura

n: velocidad de rotación

e: número de paletas

Ta1: temperatura del aire a la entrada

Ta2: temperatura del aire a la salida

Tbs: temperatura de bulbo seco

ts: tiempo de secado

$\alpha$ : ángulo

## Conclusiones

- EL mecanismo de acetilación de almidón de yuca se define como la reacción de esterificación del anhídrido acético con la exigencia de un medio moderadamente alcalino donde se obtiene acetato de almidón y un producto no deseado que se obtiene además de la hidrólisis del agente modificante y el medio como reacción en serie-paralelo.
- Para desarrollar el estudio experimental se define como método analítico el método integral gráfico donde se determinaron las concentraciones de almidón acetilado usando los resultados experimentales del grado de sustitución, cumpliendo con las condiciones requeridas y mediante balances de materiales el resto de las concentraciones.
- Se realizan dos experimentos a diferentes temperaturas, reportándose a 40°C los mejores resultados para el procesamiento de los datos y se obtiene la verificación del mecanismo propuesto con la determinación de la expresión cinética completa.
- Con la técnica de espectroscopia de infrarrojos realizada al almidón acetilado resultante del experimento a temperatura de 25°C se evidencia cualitativamente la ocurrencia de la reacción ya que se aprecia el estiramiento C-O característico de los grupos acetilos en la señal a 1226 cm<sup>-1</sup>, la flexión a 1650 cm<sup>-1</sup> del O-H al sustituirse por grupos CH<sub>3</sub>-C=O y con el incremento de la señal a 1740 cm<sup>-1</sup> a medida que aumenta el tiempo de reacción.
- El estudio de la selectividad del producto deseado sobre el producto no deseado demuestra que el mejor modelo de contacto para este mecanismo es una batería de tres reactores mezcla perfecta conectados en serie donde a la primera unidad se alimenta la corriente de almidón nativo al 10 % disuelto en agua y en cada unidad de la batería se alimenta una corriente de anhídrido acético de manera tal que se distribuya la concentración en cada unidad resultando finalmente una alimentación inicial total de agente similar a la de UAG (M=1).
- La propuesta tecnológica desarrollada para la planta de elaboración de almidón acetilado de yuca a partir de almidón nativo por la vía mecanizada es rentable bajo las condiciones de operación trabajadas ya que presentan un VAN de \$ 4 067 845.00, una TIR del 33% y un PRD de 3.2 años para un costo total de producción de 10 051 402.27\$/año.

## **Recomendaciones**

- Perfeccionar el estudio cinético del mecanismo de acetilación para la obtención de almidón modificado de yuca a través de la determinación de las concentraciones de especies involucradas en el mismo usando las técnicas adecuadas como HPLC.
- Efectuar el diseño detallado del equipamiento en el proceso de obtención de almidón acetilado de yuca partiendo de la propuesta tecnológica realizada.
- Operar la etapa más importante del proceso: la reacción química teniendo en cuenta las condiciones de alcalinidad moderada.

## Bibliografía

- A. D. Skoog, J. L. & Holler, J. F., 1998. *Principios de análisis instrumental*. 5ta ed. s.l.:Mc Graw Hill.
- Alamilla, L., 2001. *Aspectos sobre el uso de secaderos por aspersion*, México: s.n.
- Alarcón, F., 1998. *Almidón agrío de yuca en Colombia: producción y recomendaciones*. Cali: Publicaciones CIAT.
- Andrés, B. N., 2015. *Tecnologías específicas de la producción de alimentos*. Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.
- Aziz, A. y otros, 2004. Hydroxypropylation and acetylation of sago starch. *Malaysian Journal of Chemistry*, 6(1), pp. 48-54.
- Brumovsky, L. A., 2014. *Química del almidón*, Misiones: s.n.
- Buleón, A., Colonna, P., Planchot, V. & Ball, S., 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 23, pp. 85-112.
- Bustos, M. -, 2005. Preparation and properties of pre-gelatinized cassava and jicama starches using ohmic heating. *Agrociencia*, Mayo - Junio, 39(3), pp. 275-283.
- Cadavid, L. F., 2005. Capítulo 11: Factores de calidad de la yuca y requerimientos del almidón de yuca. En: *Producción de yuca. Manual*. Cali: CLAYUCA, p. 36.
- Carrascal, J. J., 2013. *Acetilación del almidón de Arracacia xanthorrhiza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico*. Bogotá: s.n.
- Ceballos, H., 2004. Taxonomía y morfología de la yuca. En: *La yuca en el Tercer Milenio. Sistemas Modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización*. Cali: Ministerio de Agricultura y Desarrollo y FENAVI.
- Chen, L., Li, X., Li, L. & Guo, S., 2007. Acetylated starch-based biodegradable materials with potential biomedical applications as drug delivery systems. *Current Applied Physics*, Issue 7, pp. 90-93.
- Chi, H. y otros, 2008. Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, Issue 106, pp. 923-928.
- CIAT, 1995. [www.ciat.cgiar.org/yuca/mecanizacion.htm](http://www.ciat.cgiar.org/yuca/mecanizacion.htm). [En línea].
- Colthup, N., Daly, L. H. & Wiberley, S. E., 1990. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. s.l.:Academic Press.
- Curá, J. A., Jansson, P. E. & Krisman, C. R., 1995. Amylose is not strictly linear. *Starch/Stärke*, Issue 47, pp. 207-209.

- D. R. Vásquez, B. A. y. L. C. A., 2004. Aplicación de la espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) para la caracterización nutricional del pasto Guinea y del gran de maíz. *Revista Corpioca*, 5(1), pp. 49-55.
- Delpeuch, F. & Favier, J. C., 1980. Caractéristique des amidons de plantes alimentaires tropicales: action de l'alpha-amylase, gonflement et solubilité. *Ann. Technol. Agric.*, 29(1), pp. 53-67.
- Glasstone, S., 1953. *Tratado de Química Física*. 2da ed. Madrid: Aguilar, S.A de Ediciones.
- Graaf, R. A. & Broekroelofs, G. A., 1995. The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. En: s.l.:s.n., pp. 137-144.
- Heins, D., Kulicke, W., Kauper, P. & Thielking, H., 1998. Characterization of acetyl starch by means of MNR spectroscopy and SEC/MALLS in comparasion with hydroxyethyl starch. *Starch*, Volumen 50, pp. 431-437.
- Heinze, T., Liebert, T. & Koschella, A., 2006. *Esterification of Polysaccharides*. s.l.:s.n.
- Henao, S. M., 2007. *Industrialización de la yuca: Obtención de almidón nativo y sus aplicaciones*, s.l.: Universidad del Valle.
- Hernández, M. & López, G. Y., 2007. *Síntesis de carboximetil almidón*, Ciudad de La Habana: Centro de biomateriales. .
- Jarowenko, W., 1986. Acetylated starch and miscellaneous organic esters. En: *Modified Starches: Properties and uses*. oca Ratón(Florida): CRC Press, pp. 64-73.
- Lefnaoui, S. & Moulai-Mostefa, N., 2015. Synthesis and evaluation of the structural and physicochemical properties of carboxymethyl pregelatinized starch as a pharmaceutical excipient. *Saudi Pharmaceutical journal*, Volumen 23, pp. 698-711.
- Levespiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. New York: Willy Press.
- Long, G., 1978. Atomización teórica y práctica. *Ingeniería Química*, 85(6), pp. 73-77.
- López, J. M., 1994. *Estudio del tratamiento térmico extrusión sobre las propiedades funcionales y reológicas del almidón de yuca*, Armenia: s.n.
- López, O., Zaritzky, N. & García, M., 2010. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film formin capacity. *Journal of food engineering*, Volumen 100, pp. 160-168.

- Mano, F. J., Koniarova, D. & Reis, L. R., 2003. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14(2), pp. 127-135.
- Mark, A. M. & Mehlretter, C. L., 1972. Facile preparation of starch triacetates. *Starch/Stärke*, Issue 24, pp. 73-76.
- Masters, K., 1991. *Spray Drying Handbook*. 5ta ed. London: Logman Scientific and Technical.
- Mgudi, D., Kuo, Y. H. & Lambein, F., 2002. Food safty and amino acid balance in processed cassava "cossettes". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volumen 50, pp. 3042-3049.
- Murrillo, O. M., 2015. *Ficha técnica: industrialización de Yuca*, s.l.: Dirección de Mercadeo y Agroindustria. Área: Desarrollo de Producto.
- Myres, A. M., Morell, M. K., James, M. G. & Ball, S. G., 2000. recent progress towards understanding biosynthesis of the amylopectin crystal. *Plant Physiology*, Issue 122, pp. 989-997.
- Navarro, O. P., Armas, A. C. D. & Martínez, Y., 2014. Estrategia innovativa en el estudio de alternativas de industrialización de la yuca como oportunidad de negocios. *Centro Azúcar*, octubre-diciembre, 41(4), pp. 59-66.
- Navarro, O. P., Chong, N. L., Suárez, E. G. & Valmaseda, C. V., 2012. Modificación hidrotérmica de almidón de yuca y suempleo como estabilizador de helados.. *Tecnología de los alimentos*, pp. 6-7.
- Navarro, O. P., Chong, N. L., Suárez, E. G. & Valmaseda, C. V., 2017. Modificación hidrotérmica de almidón de yuca para su empleo como estabilizador de helados.
- Negrín, Y. F., 2016. *Propuesta tecnológica para la acetilación de almidón de yuca en medio acuoso*. Santa Clara: s.n.
- Nuñez, L. A., 2016. *Propuesta tecnológica para la carboximetilación de almidón nativo y pregelatinizado de yuca en medio isopropanol-agua*, s.l.: s.n.
- Ochoa, M. y otros, 2014. Evaluación de harina y almidón de yuca obtenidos de diferentes clones. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, Volumen 24, pp. 63-68.
- Peñaranda, O. I., Perilla, J. E. & Algecira, N. A., 2008. Revisión química del almidón con ácidos orgánicos. *Revista Ingeniería e Investigación*, diciembre, 28(3), pp. 47-52.
- Pérez, C., 2017. *Natursan*. [En línea].

- Prieto-Méndez, J. & Trejo-Cárdenas, C. L., 2010. Acetilación y caracterización del almidón de cebada. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 6(1), pp. 32-43.
- Robín, J. P., Mercier, C. & Guilbot, A., 1974. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*, Issue 51, pp. 389-406.
- Rutenberg, R. W. & Solarek, D., 1964. Stach derivatives: Production and uses. En: *R. L. Wistler; J. N. BeMiller; E. F. Paschall*. New York: Academic Press, pp. 311-366.
- Sánchez, J. A. y. T., 2007. Guía técnica para producción y análisis de yuca. *Boletín de servicios Agrícolas de la FAO*, Issue 163, pp. 41- 43.
- Silva, E., 2001. Obtención industrial de harina de yuca por sistemas continuos. *La yuca en el tercer milenio*.
- Singh, J., Kaur, L. & McCarthy, O. J., 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids*, Issue 21, pp. 1-22.
- Smith, J. M., 1991. *Ingeniería de la cinética química*. 6ta ed. México D. F.: S.A de C.V.
- Spasojevic, D. y otros, 1997. Optimization of carboxymethylcellulose. *Cellulose Chem. Technol.*, Volumen 31, pp. 297-308.
- Stojanovic, Z., Jeremic, K., Jovanovic, S. & Lechner, M. D., 2005. A comparison of same methods for the determination of the degree of substitution of carboximethyl starch. *Starch/Stärke*, Issue 57, pp. 79-83.
- Taggart, P., 2004. Starch as an ingredient: manufacture and applications. En: *Starch in food. Structure, function and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Tester, R. F., Karkalas, J. & Qi, X., 2004. Starch: composition, fine structure and architecture.. *Journal of Cereal Science*, Issue 39, pp. 151-165.
- Thomas, D. J. & Atwell, W. A., 1999. Starches.. *The American Association of Cereal Chemists*, pp. 1-29.
- Tijssen, C. J., Kolk, H. J., Sramhuis, E. J. & Beenackers, A., 2001. An experimental study on the carboxymethylation of granular potato. *Carbohydrate Polymers*, Volumen 45, pp. 219-226.
- Torres, P., Rodríguez, J. & Rojas, O., 2015. *Extracción de almidón de yuca. Manejo integral y control de la contaminación hídrica.*, Colombia: Valle University. Engineering Faculty.

- Vagn, W., 2004. *Tecnología de la leche en polvo. Evaporación y Secado por Atomización*. Dinamarca: s.n.
- Valencia, M. V. T., 2015. *Desarrollo de una metodología sostenible de síntesis de almidones acetilados*, Buenos Aires: s.n.
- Valle, I. D. G. D., 2007. *Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (Musa paradisiaca L)*. Yautepec(Morelos): s.n.
- Valle, I. G. D., 2007. *Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (Musa paradisiaca L)*. Yautepec(Morelos): s.n.
- Vian, A., 1994. *Introducción a la química industrial*. 2da ed. Barcelona: Reverté.
- Wurzburg, O. B., 1964. Acetylation. En: *Methods in carbohydrate chemistry*. USA: Academic Press, p. 240.
- Xu, Y., miladinov, V. & Hanna, M. A., 2004. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, Issue 81, pp. 735-740.

## Anexos

### Anexo 1: Yuca y raíces de yuca



## Anexo 2: Micro-localización de la planta



Anexo 3: Equipos experimentales



