

Acetilación de almidón nativo de maíz con anhídrido acético utilizando yodo como catalizador

Ramírez-Arreola, D.E.¹, Robledo-Ortiz, J.R.¹, Arellano-Martínez, M.R.¹, González-Núñez, R.^{1*} and Rodrigue, D.²

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara

Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, MEXICO

² Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec City, Qc, G1K 7P4, CANADA

e-mail autor principal¹: rubenglz@cencar.udg.mx

1. Resumen

Se realizó el estudio sobre un método para preparar acetato de almidón utilizando anhídrido acético como fuente de grupos éster y yodo como catalizador. El proceso se llevó a cabo a temperaturas por debajo de 100 °C. Se realizó el seguimiento de la reacción a través del tiempo y se varió la cantidad inicial de anhídrido acético utilizado. Los resultados demuestran que es posible obtener altos grados de sustitución con este método, y que la cantidad inicial de anhídrido acético tiene una severa influencia sobre la eficiencia de reacción. Utilizando una relación en peso entre anhídrido acético y almidón nativo (AA/AN) de 1 se obtuvo un grado de sustitución de 2.9 después de 60 minutos de reacción a 80 °C. Mientras que para el caso de la relación AA/AN igual a 2 se obtuvieron grados de sustitución menores.

2. Introducción

La investigación y el desarrollo de polímeros biodegradables, se ha llevado a cabo para tratar de disminuir los problemas de contaminación ambiental ocasionados por los plásticos de origen sintético. Sin embargo, muchos de los candidatos para ser polímeros biodegradables tienen serias limitaciones en sus propiedades o costos. En general, los altos costos son una de las más serias limitaciones para la aplicación de polímeros biodegradables [1].

No obstante, el almidón es un material potencialmente utilizable como polímero biodegradable, debido a su abundancia natural y bajo costo. Sin embargo, la naturaleza hidrofílica de los gránulos de almidón limita mucho sus posibles aplicaciones. Además de tener algunos otros inconvenientes, incluidos propiedades mecánicas pobres y problemas

durante el procesamiento [2]. Sus propiedades físicas y químicas han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de procesarlo y convertirlo en termoplástico [3-9].

En el presente trabajo se realiza un estudio en donde se investigan las principales condiciones de reacción para la acetilación de almidón con anhídrido acético y utilizando yodo como catalizador, como lo son el tiempo, la temperatura y la cantidad de catalizador, obteniéndose altos grados de sustitución en poco tiempo y a temperaturas por debajo de 100 °C.

3. Condiciones experimentales

3.1 Síntesis de acetato de almidón

Previo a la acetilación, las muestras de almidón nativo (Almidones Mexicanos S.A. de C.V., Guadalajara, Jal. Mex.) se secaron en una estufa de vacío durante 24 horas, reduciendo el contenido de humedad por debajo del 2 %. La reacción de acetilación fue llevada a cabo mediante el mezclado de las cantidades fijadas de almidón de maíz (S) anhídrido acético (AA) y yodo (I) ambos de Golden Bell Reactivos (México). La composición del sistema de reacción fue variada para estudiar el efecto de las cantidades de AA y I en el grado de sustitución (SD) (Tabla 1).

Tabla 1. Composición de los sistemas de reacción.

S (g)	AA/S (-)	I/S (-)	I/AA (-)	pH (-)	Temperatura de reacción (°C)
50*	1	3.3/50	3.3/50	1.27	25, 60, 70, 80
50	2	6.6/50	3.3/50	0.49	25, 60, 70, 80
50	2	3.3/50	1.67/50	1.41	70, 80

* Equivalente a 308 mmol de unidades de anhidoglucosa.

3.2 Determinación del grado de sustitución (SD)

El grado de sustitución fue obtenido de acuerdo con el método de Xu y col. (2004) [10]. El SD es calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$SD = \frac{162 \times N_{HCl} \times (V_{HCl_0} - V_{HCl})}{1000 \times W - 42 \times N_{HCl} \times (V_{HCl_0} - V_{HCl})} \quad (1)$$

En donde N_{HCl} es la normalidad de la solución de ácido clorhídrico utilizado en la titulación, V_{HCl_0} y V_{HCl} son los volúmenes de ácido clorhídrico utilizado en la titulación del almidón nativo utilizado como testigo y del acetato de almidón respectivamente y W es el peso de la muestra en gramos. Todas las muestras se realizan por triplicado y se reporta como SD el promedio de las 3.

4. Resultados y discusión.

4.1 Influencia del tiempo de reacción y la temperatura en el SD

En la figura 1(a) se muestra el grado de sustitución SD en función del tiempo de reacción para la relación anhídrido acético/almidón =1 (AA/S=1) utilizando 3.3 g de yodo por cada 50 g de almidón. Es bastante interesante ver que la acetilación se lleva a cabo aún a temperaturas relativamente bajas y que el grado de sustitución aumenta cuando se incrementa la temperatura de reacción. En otros trabajos [10,11] se sugieren temperaturas por encima de los 100 °C para que se lleve a cabo la acetilación. Con estas condiciones de procesamiento se puede obtener acetato de almidón con SD=2.94 a 80 °C después de 1 hora de reacción. En la figura 1(b) se muestra el grado de sustitución SD en función del tiempo de reacción para la relación AA/S=2 utilizando 6.6 g de yodo por cada 50 g de almidón, para mantener constante la relación anhídrido acético/yodo. Sorpresivamente el grado de sustitución resulta ser menor para todas las temperaturas, comparado con las condiciones de reacción de la figura 1(a).

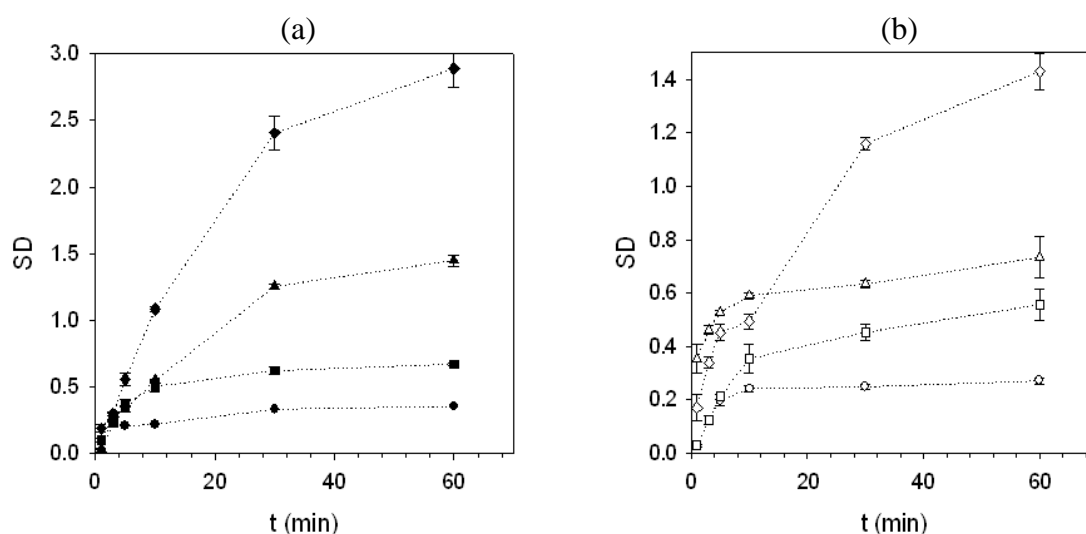


Figura 1. Grado de sustitución en función del tiempo de reacción para la relación AA/S=1 usando 3.3 g de yodo por cada 50 g de almidón (a), y para la relación AA/S=2 usando 6.6 g de yodo por cada 50 g de almidón (b) para las temperaturas de 25 (●), 60 (■), 70 (▲) y 80 °C (◆).

3.2 Influencia de la cantidad de yodo en el SD

Las figura 2 refleja el comportamiento de las reacciones de esterificación entre el almidón nativo y el anhídrido acético a 70 °C (a) y 80 °C (b). En ella se puede observar una severa influencia de la cantidad de yodo adicionado como catalizador. En las relaciones AA/S=1 se puede observar que el SD se mantiene por encima de la relación AA/S=2 cuando se utilizan 6.6 g de yodo por cada 50 g de almidón. Sin embargo cuando la relación entre el almidón nativo y el yodo se mantuvo constante aumentando solamente la cantidad de anhídrido acético, el SD aumentó considerablemente a tiempos cortos volviendo mucho más rápida y violenta la reacción de esterificación. Bajo este nuevo esquema se obtuvo el máximo grado de sustitución en tan solo 30 minutos tanto a 70 como a 80 °C.

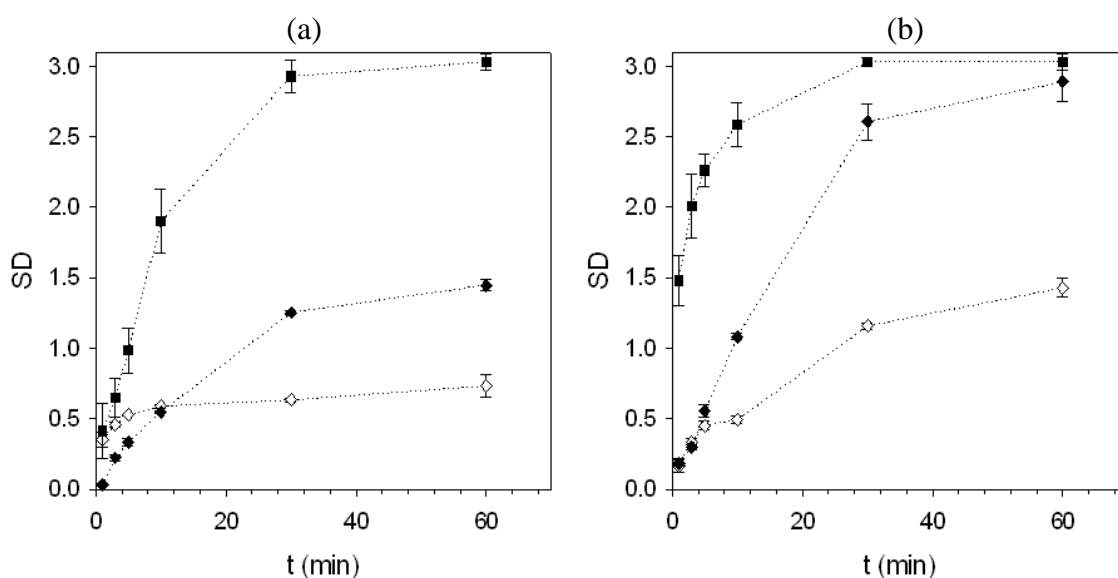


Figura 6. Efecto de la adición de yodo durante la reacción de acetilación para las temperaturas de 70 °C (a) y 80 °C (b) para los casos AA/S=1 y 3.3 g de yodo por cada 50 g de almidón (◆); AA/S=2 usando 6.6 g de yodo por cada 50 g de almidón (◇) y AA/S=2 usando 3.3 g de yodo por cada 50 g de almidón (■).

5. Conclusiones

Fue sintetizado acetato de almidón a partir de almidón nativo de maíz por un método no convencional. Durante la acetilación se utilizó yodo como catalizador y la reacción fue realizada a temperaturas por debajo de 100 °C. El grado de sustitución aumenta con el tiempo de reacción y con la temperatura hasta alcanzar un grado de sustitución de 3 en 30 minutos, para los casos de las relaciones AA/S=2 con 3.3 g de yodo por cada 50 g de almidón, tanto a 70 como a 80 °C. La eficiencia de reacción se ve afectada de manera importante por la cantidad de anhídrido acético añadido durante la reacción.

Aunque el yodo se puede utilizar como catalizador para la reacción de esterificación entre el almidón nativo de maíz y anhídrido acético, la cantidad utilizada es determinante para obtener un SD óptimo, ya que si se utiliza una mayor cantidad, es posible que el SD disminuya debido a la formación del complejo almidón-yodo.

6. Referencias

- (1) Chang-Hyeon, K.; Kuk Young, C.; Jung-Ki, P. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, 41(3), 542
- (2) Xu, Y.; Vesselin, M.; Milford, A. *Cereal Chem.* **2005**, 82(3), 336.
- (3) Van Der Burgt, M.C.; Van Der Woude, M.E.; Janssen, L.P.B.M. *Jour. Vin. & Addit. Tech.* **1996**, 2(2), 170.
- (4) De Graff, R.A.; Karman, A.P.; Janssen, L.P.B.M. *Starch/Stärke* **2003**, 55, 80.
- (5) Mani, R.; Bhattacharya, M. *Europ. Polym. Jour.* **2001**, 37, 515.
- (6) Nabar, Y.; Narayan, R.; Schindler, M. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46(4), 438.
- (7) Willett, J.L.; Shogren, R.L.; *Polymer* **2002**, 43, 5935.
- (8) Willett, J.L.; Finkenstadt, V.L.; *Polym. Eng. Sci.* **2003**, 43(10), 1666.
- (9) Perry, P.A.; Donald, A.M. *Biomacromolecules* **2000**, 1, 424.
- (10) Xu, Y.; Vesselin, M.; Milford, A. *Cereal Chem.* **2004**, 81(6), 735.
- (11) Biswas, A.; Shogren R.L.; Willett, J.L. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1843.