

**OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO A PARTIR DE UNA
REACCIÓN DE ACILACIÓN CON ANHÍDRIDO PROPIÓNICO**

**CARLOS SAMUEL GONZÁLEZ TAPIA
LEONIDAS JAHIR RUIZ ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO A PARTIR DE UNA
REACCIÓN DE ACILACIÓN CON ANHÍDRIDO PROPIÓNICO**

**CARLOS SAMUEL GONZÁLEZ TAPIA
LEONIDAS JAHIR RUIZ ORTIZ**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Directores

**PROF. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
PROF. JORGE ENRIQUE PULIDO**

Codirector

ING. MANUEL VALERO VALDIVIESO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Álvaro Ramírez y Jorge Pulido y al ingeniero Manuel Valero por su confianza en nosotros y por el tiempo dedicado a este trabajo.

A Eduardo, Wilson y Guillermo por su valiosa colaboración.

A Yudy Yazmín, Erwin Edilson, Daniel Ricardo y Yurgin Alejandro que siempre estuvieron pendientes de nosotros.

Al Grupo de Polímeros UIS, el Centro de Estudios de Ingeniería Química, el Real Melo, el Club Atlético La Sub-Veinte, Los Toros UIS Rugby Club, Los Ositos Cariñositos de Ingeniería Química, el Combo de Alvarito y la barra Los Busca Huecos.

*Con mucho cariño para mi madre Blanca Ortiz
y mi padre Moisés Ruiz,
por la paciencia que tuvieron para conmigo.*

Leonidas Jahir Ruiz Ortiz

Para mis padres Gloria y José Fañor,

mi tía Mercedes,

Lorena, José,

Greace, Edgardo y Adolfo,

por el constante apoyo a pesar de las dificultades.

Carlos Samuel

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 ALMIDÓN	3
1.1.1 Amilosa.	3
1.1.2 Amilopectina.	4
1.2 PREACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN	5
1.3 CARÁCTER HIDROFÍLICO DEL ALMIDÓN Y CARACTER HIDROFÓBICO DEL POLIURETANO.	6
1.4 REACCIÓN DE ACILACIÓN	6
CAPÍTULO II	8
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	8
2.1.1 Reactivos	8
2.1.2 Equipos.	10
2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	11
CAPÍTULO III	16
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	16
3.1 ESPECTRO INFRARROJO	16
3.2 PORCENTAJE DE PROPIONIL Y PORCENTAJE DE HUMEDAD	19
CAPÍTULO IV	22

CONCLUSIONES	22
RECOMENDACIONES	23
BIBLIOGRAFÍA	24
ANEXOS	26

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de trabajo para las pruebas	14
Tabla 2. Tabla de resultados	19
Tabla 3. Efectos del diseño de experimentos generada para el porcentaje de propionil	21

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de la amilosa.	4
Figura 2. Estructura de la amilopectina.	5
Figura 3. Estructura del grupo acilo.	6
Figura 4. Reacción de acilación.	7
Figura 5. Estructura de la piridina	8
Figura 6. Estructura del anhídrido propiónico	9
Figura 7. Montaje para la preactivación de la reacción	12
Figura 8. Montaje para la reacción de acilación	13
Figura 9. Espectro infrarrojo del almidón de yuca	16
Figura 10. Espectro infrarrojo del almidón de yuca modificado	17
Figura 11. Superposición de los espectros infrarrojos de los resultados	18
Figura 13. Efectos del diseño de experimentos generada para el porcentaje de humedad	21

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. MODELO ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	27
ANEXO B. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA PORCENTAJE DE HUMEDAD	28
ANEXO C. MODELO ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO DEL PORCENTAJE DE PROPIONIL	29
ANEXO D. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA PORCENTAJE DE PROPIONIL	30

RESUMEN

TÍTULO: *OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO A PARTIR DE UNA REACCIÓN DE ACILACIÓN CON ANHÍDRIDO PROPIÓNICO**

Autores: CARLOS SAMUEL GONZÁLEZ TAPIA
LEONIDAS JAHIR RUIZ ORTIZ**

Palabras claves: reacción de acilación, almidón de yuca, anhídrido propiónico.

DESCRIPCIÓN:

Se realizó la modificación química del almidón de yuca por medio de una reacción de acilación, usando anhídrido propiónico como reactivo principal y en presencia de piridina como catalizador, con el fin de sustituir los grupos OH del almidón de yuca por grupos propionil presentes en el anhídrido propiónico. Se buscaron las condiciones más favorables de reacción para la modificación química del almidón de yuca utilizando un diseño factorial 2^3 . Las variables del diseño de experimento fueron la temperatura de preactivación de la reacción, el tiempo de preactivación de la reacción y la temperatura de la reacción de acilación. Se mantuvieron constantes el volumen de piridina y la cantidad de almidón de yuca sin modificar. Las variables de respuesta fueron el porcentaje de humedad y el porcentaje de propionil. Ellas reflejaron en mayor o menor grado la sustitución de grupos OH presentes en el almidón sin modificar por grupos propionil. Se obtuvo que a mayor sustitución, menor porcentaje de humedad y mayor porcentaje de propionil. El cambio de la estructura química del almidón fue cualitativamente analizado mediante el uso de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Se observó que las muestras con mayor porcentaje de propionil y menor porcentaje de humedad presentaron un mayor cambio en la estructura química del almidón de yuca. La muestra más favorable para el diseño de experimentos se incorporará en aceite de higuera y esta mezcla se utilizará en síntesis de poliuretanos, donde sus propiedades mecánicas serán evaluadas.

* Trabajo de grado

** FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Director: Ph D. Álvaro Ramírez García, Ph D. Jorge Pulido

Codirector: Ing. Manuel Valero Valdivieso

ABSTRACT

TITLE: *OBTAINING OF MODIFIED CASSAVA STARCH WITH ACYLATION REACTION BY USING PROPIONIC ANHYDRIDE**

Authors: CARLOS SAMUEL GONZÁLEZ TAPIA
LEONIDAS JAHIR RUIZ ORTIZ**

Keywords: Acylation reaction, cassava starch, propionic anhydride.

CONTAINED:

Chemical modification of cassava starch was conducted through an acylation reaction by using pyridine and propionic anhydride as main reagent and the presence of pyridine as catalyst, with the aim of the substitution the OH groups of cassava starch for propionyl groups of propionic anhydride. The most favorable conditions were found for the modification of cassava starch, with a factorial experiment design, 2^3 . The reaction's variables were: preactivation temperature of acylation reaction, preactivation time acylation reaction and acylation temperature of reaction. The pyridine volume was not variable and starch cassava weight too. The result variables were: moisture percent and propionyl percent, they indicated the substitution degree of OH groups in the starch not modified for propionyl groups in the propionic anhydride. The results indicated that more substitutions less moisture percent and more propionyl percent. Changes in chemical structure were qualitatively analyzed by using a Fourier transform infrared spectrophotometer, the samples with more propionyl percent and the samples with less moisture percent indicated more change of structure chemical of each of starch propionate samples. The most favorable sample for experimental design is going to incorporate to the castor oil. This mixture is going to use in polyurethane synthesis, where its mechanical properties is going to examine.

* Undergraduate Thesis Work

** FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Director: Ph D. Álvaro Ramírez García, Ph D. Jorge Pulido

Codirector: Ing. Manuel Valero Valdivieso

INTRODUCCIÓN

El almidón es un polímero natural que ha sido considerado para el uso de materiales termoplásticos, por ser biodegradable, renovable, disponible y de bajo costo. Hoy en día, con el petróleo a un precio alto, el almidón es un candidato potencial para usarlo en mezclas para la síntesis de polímeros.

En trabajos anteriores el almidón se usó como agente entrecruzante en mezclas con poliuretano. Seung-Kyu [8] y Desai y sus colaboradores [9] utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. En ambos casos, el principal problema que se encontró entre el poliuretano y el almidón fue el carácter hidrofóbico del almidón en contraste con el carácter hidrofílico del poliuretano, lo cual generó separación entre las fases presentes.

En este trabajo se modificó el almidón de yuca por medio de una reacción de acilación, usando como reactivo anhídrido propiónico y piridina como catalizador. Este proceso se llevó a cabo usando un diseño de experimentos factorial 2^3 . El objetivo de la modificación fue sustituir los hidrógenos presentes en los grupos hidroxilo de la molécula de la amilosa (figura 1) por uno de los grupos propionil del anhídrido propiónico en la reacción de acilación. El porcentaje de sustitución del grupo propionil en la molécula de amilosa se refleja por el aumento del carácter hidrofóbico del almidón. Al aumentar el carácter hidrófobo del almidón aumenta la compatibilidad entre el almidón modificado y el poliuretano.

El almidón de yuca se sometió a una preactivación de la reacción, usando piridina con dos valores diferentes en el tiempo de preactivación y dos valores diferentes de temperatura de preactivación. Posteriormente se llevó a cabo una reacción de acilación usando anhídrido propiónico utilizando dos temperaturas de reacción.

A las muestras obtenidas se les realizó un análisis infrarrojo y se les determinó el porcentaje de humedad y el porcentaje en peso del propionil a cada una de las muestras.

En el primer capítulo se hizo una breve descripción de los reactivos, de la preactivación de la reacción y de la reacción de acilación. En el segundo capítulo se describió el procedimiento experimental y el equipo usado *para* realizar el experimento. En el tercer capítulo se mostraron los resultados y su respectivo análisis. Finalmente se presentaron las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

CAPÍTULO I

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 ALMIDÓN

El almidón es un polvo de color blanco inodoro, con densidad aproximada 1.6 g/cm^3 , insoluble en agua fría, alcohol y éter. Los gránulos de almidón son redondos u ovalados con sección aplanada, cuyo tamaño oscila entre 5 y 15 μm de diámetro. Su fórmula empírica es $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Está constituido principalmente por dos polímeros estructuralmente diferentes, amilosa y amilopectina. El almidón de yuca es la segunda fuente de almidón en el mundo después del maíz, pero por delante de la papa y el trigo [4].

1.1.1 Amilosa. La amilosa es un polímero lineal soluble en agua y es uno de los principales componentes del almidón, su porcentaje está alrededor del 15 al 20% dependiendo del almidón. Consta de moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos $\alpha-D-(1 \rightarrow 4)$, que varían alrededor de 1.000 unidades de glucosa por molécula de amilosa y tiene forma de espiral. Los polímeros de amilosa debido a su linealidad tienden a agruparse muy estrechamente en forma paralela mediante la formación de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los polímeros adyacentes reduciendo así su afinidad por el agua [3].



Figura 1. Estructura de la amilosa.

1.1.2 Amilopectina. La amilopectina es un polímero ramificado formado por cadenas lineales constituidas por entre 15 y 35 moléculas de glucosa unidas por enlaces $\alpha-D-(1 \rightarrow 4)$. Estas cadenas están unidas entre ellas por enlaces $\alpha-D-(1 \rightarrow 6)$ que forman los puntos de ramificación. La amilopectina tiene de 5 a 6 % de enlaces $\alpha-D-(1 \rightarrow 6)$ y está constituida de alrededor de 100.000 moléculas de glucosa [3].

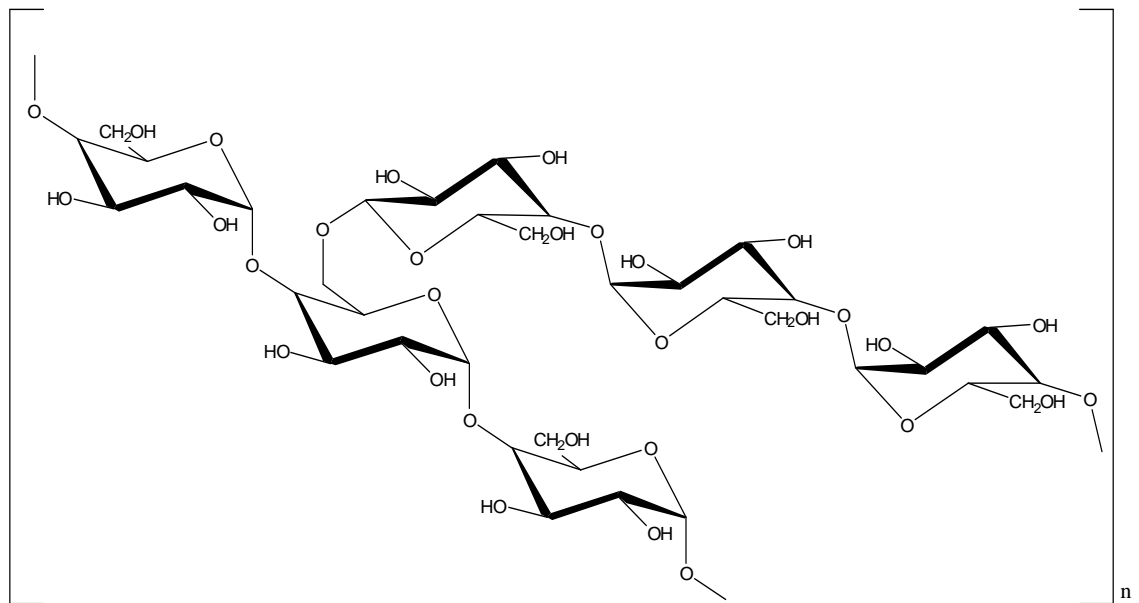


Figura 2. Estructura de la amilopectina.

1.2 PREATIVACIÓN DE LA REACCIÓN

El almidón es un material altamente cristalino y en su forma nativa exhibe baja reactividad, por lo que necesita un pretratamiento de reacción o preactivación de la reacción. El objetivo de la preactivación es abrir las zonas cristalinas de la amilasa y de ese modo mejorar el acceso de los agentes de esterificación para asegurar una sustitución uniforme. La preactivación debe hacerse con agentes que no degraden el almidón como la piridina, esta actúa como catalizador para que el anhídrido propiónico pueda reaccionar [1].

1.3 CARÁCTER HIDROFÍLICO DEL ALMIDÓN Y CARACTER HIDROFÓBICO DEL POLIURETANO.

Los compuestos que presentan afinidad con el agua son llamados hidrofílicos, o repulsión por ella son denominados hidrofóbicos. La molécula de agua provee enlaces polares tipo puentes de hidrógeno entre el átomo de oxígeno y los hidrógenos unidos a él. Debido a los grupos OH el almidón es hidrofílico, por lo que al ser incorporado en la matriz de poliuretano de carácter hidrófobo, se crea una repulsión entre las fases [2].

1.4 REACCIÓN DE ACILACIÓN

La naturaleza hidrofílica de los polisacáridos, incluido el almidón, los distingue de la mayoría de los polímeros sintéticos los cuales son generalmente hidrofóbicos. En este trabajo el almidón se modificó por una reacción de esterificación llamada acilación [3].

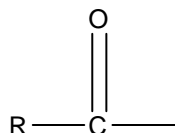


Figura 3. Estructura del grupo acilo.

En esta reacción intervienen los anhídridos de un ácido que poseen dos grupos funcionales llamados acilo, que reaccionan con el compuesto que contiene el nucleófilo, que en este caso lo contiene la amilosa. El grupo acilo del anhídrido se transfiere al nucleófilo, el otro grupo acilo retiene su enlace simple al oxígeno y se convierte en un ácido carboxílico [3].

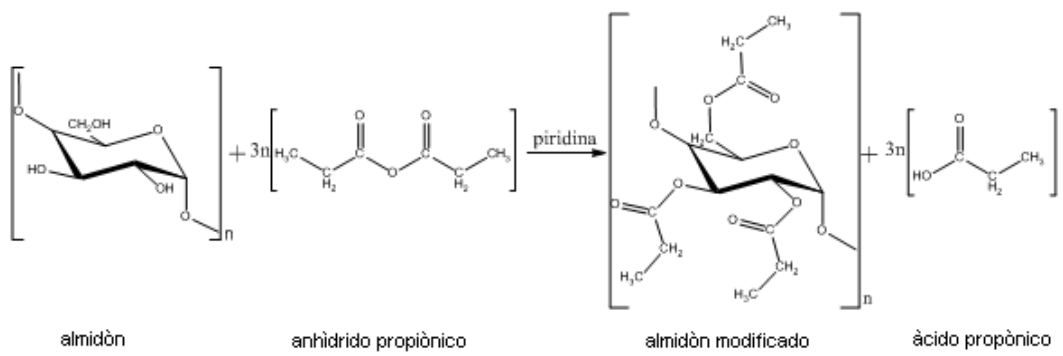


Figura 4. Reacci3n de acilaci3n.

CAPÍTULO II

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

2.1.1 Reactivos

2.1.1.1 Almidón de yuca. El almidón utilizado fue almidón de yuca, marca Maicena distribuido por Disa en Cali.

2.1.1.2 Piridina. La piridina usada es marca Merck, distribuida por Produquímica de Colombia S.A. Santa Fé de Bogotá.

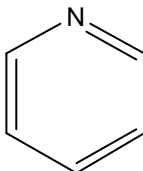


Figura 5. Estructura de la piridina

La piridina (fórmula molecular C_5H_5N , masa molecular: 79,10) es un líquido incoloro de olor desagradable. Pertenece a la familia de los compuestos aromáticos heterocíclicos y está estructuralmente relacionada al benceno, siendo la única diferencia entre ellos el reemplazo de un grupo CH del anillo bencénico por un átomo de nitrógeno. Tiene un punto de fusión de 231 K y un punto de ebullición de 338 K, miscible en alcohol y en agua.

La piridina se presenta en la naturaleza en un sinnúmero de compuestos relacionados a la vida, entre ellos el ADN, la nicotina, la vitamina B3 ó niacina, y la vitamina B6 ó

piridoxina, y las bases pirimidínicas timina, citosina y uracilo, entre otros. Sin embargo, la piridina pura es una sustancia nociva si se la inhala, ingiere o si se absorbe por la piel. Reduce la fertilidad masculina y es considerada un carcinógeno. Los síntomas de exposición más comunes son: dolor de cabeza, tos, dificultad respiratoria, laringitis, náuseas y vómitos. Industrialmente se la obtiene del petróleo y en menor medida, del alquitrán de hulla, o bien por medio de síntesis a partir del acetaldehído y el amoníaco. También puede ser preparada por destilación del aceite obtenido de la destilación destructiva de huesos [10].

2.1.1.3 Anhídrido propiónico. El anhídrido propiónico, también llamado anhídrido propanóico, es un ácido anhídrido ampliamente usado como reactivo en síntesis orgánica. El anhídrido propiónico tiene un olor fuerte y es corrosivo. Causa quemaduras cuando tiene contacto con la piel y los vapores pueden generar quemaduras en ojos y pulmones [10].

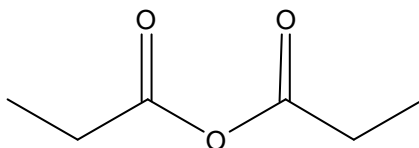


Figura 6. Estructura del anhídrido propiónico

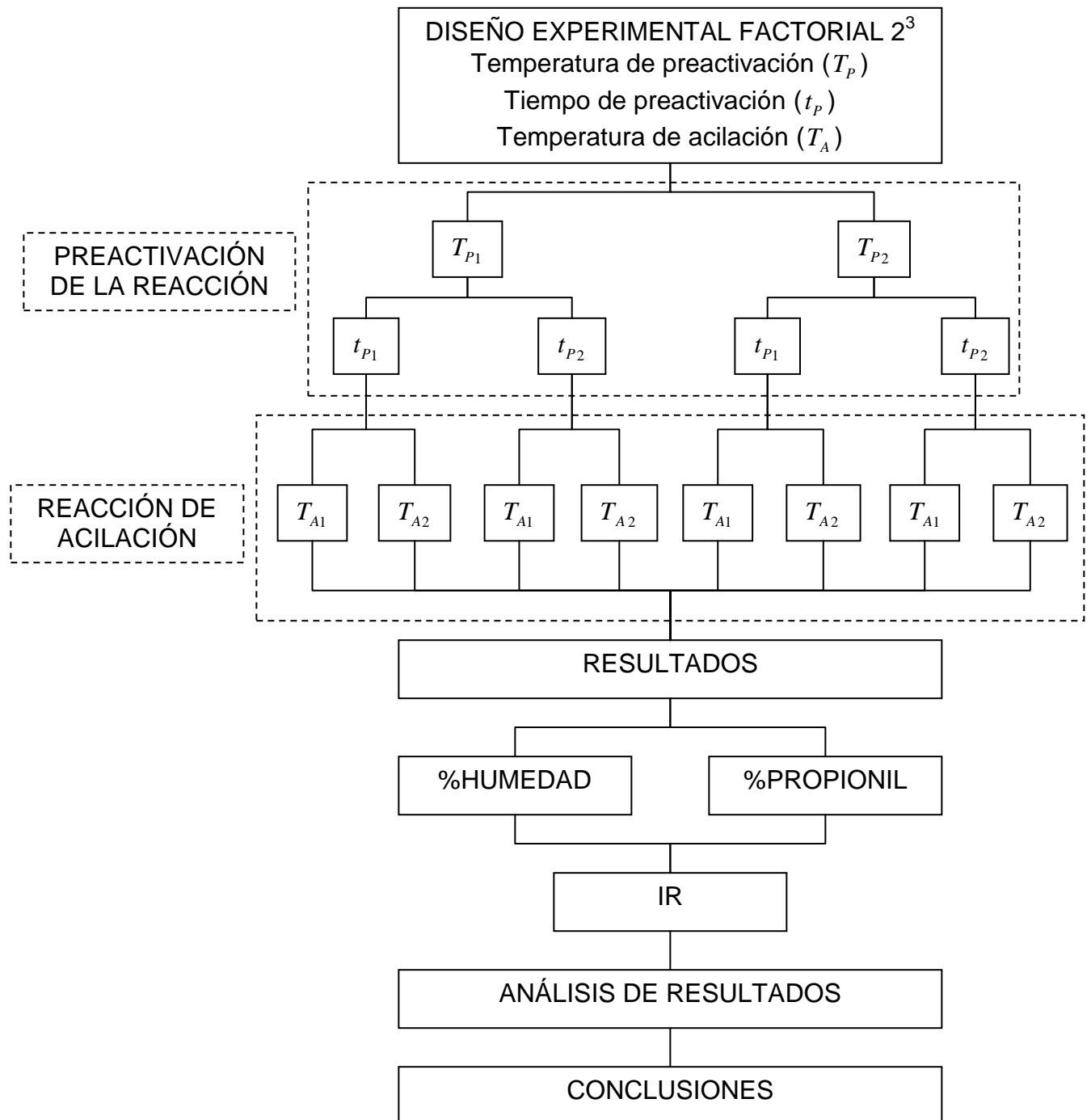
2.1.1.4 Otros reactivos.

- Nitrógeno inerte, Cryogas. Bucaramanga.
- Isopropanol, marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda. Bucaramanga.
- Metanol, marca Laboratorios León. Distribuido por Laboratorios León Ltda. Bucaramanga.
- Hidróxido de sodio, marca Carlo Erba. Distribuido por Prolar Ltda. Bucaramanga.
- Ácido clorhídrico, marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar Ltda. Bucaramanga.
- Fenolftaleína.

2.1.2 Equipos.

- Plancha de calentamiento y agitación con termocupla, marca IKA, modelo RH-KT/C.
- Balanza digital, marca OHAUS, modelo Adventurer-Pro.
- Estufa de secado, marca Memmert.
- Espectrofotómetro Bruker optik GMBH.

2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Para llevar a cabo la modificación del almidón de yuca, siguiendo el diseño de experimento factorial 2^3 [5], se alternaron tres parámetros en dos valores diferentes cada uno, con una combinación de experimentación que da como resultado ocho pruebas diferentes. Para la preactivación de la reacción se alternaron la temperatura de preactivación (T_p) y tiempo de preactivación (t_p) y para la reacción de acilación se alternó la temperatura de acilación (T_A). Se mantuvo constante la cantidad de almidón, el volumen de piridina y el volumen de anhídrido propiónico.

Para la temperatura de preactivación se utilizaron los valores $T_{p1} = 85^\circ C$ y $T_{p2} = 95^\circ C$, para el tiempo de preactivación se establecieron los valores $t_{p1} = 2h$ y $t_{p2} = 4h$, y la temperatura de acilación tomó los valores $T_{A1} = 65^\circ C$ y $T_{A2} = 75^\circ C$.



Figura 7. Montaje para la preactivación de la reacción

En la figura 7 se muestra el montaje que se utilizó para la preactivación de la reacción. En el balón del montaje se agregaron 1.25g de almidón de yuca y 10ml de piridina con agitación constante y un ambiente inerte generado por la introducción de nitrógeno al balón en el montaje. Se calentó la mezcla a una temperatura de preactivación T_{P1} durante un tiempo de preactivación t_{P1} .

Al finalizar el tiempo de preactivación se agregaron al balón 4.1ml de anhídrido propiónico y se cambió la temperatura de preactivación T_{P1} a la temperatura de acilación T_{A1} . Se continuó agitando y se retiró el nitrógeno del montaje. La reacción se mantuvo a estas condiciones durante 22h. El montaje se puede observar en la figura 8.



Figura 8. Montaje para la reacción de acilación

Después de las 22h el balón se desmontó y se le agregaron 50ml de isopropanol para disolver la muestra, luego se filtró y se lavó con metanol. La muestra contenida en el papel de filtro se pesó y se secó en una estufa a 343K durante 24h. Luego del secado la muestra se pesó. Se utilizó el mismo procedimiento de síntesis para cada uno de los siete experimentos restantes [9].

En la tabla 1 se muestran las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas planteadas en el diseño experimental.

Prueba	Piridina [ml]	Anhídrido propiónico [ml]	T_p [°C]	t_p [h]	T_A [°C]
R_1	10	4,1	85	2	65
R_2	10	4,1	85	4	65
R_3	10	4,1	95	2	65
R_4	10	4,1	95	4	65
R_5	10	4,1	85	2	75
R_6	10	4,1	85	4	75
R_7	10	4,1	95	2	75
R_8	10	4,1	95	4	75

Tabla 1. Condiciones de trabajo para las pruebas

El porcentaje de humedad de la muestra, se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{humedad} = \frac{W_H - W_S}{W_H} \times 100$$

Donde:

W_H : Peso de la muestra antes del secado,

W_S : Peso de la muestra después del secado.

El porcentaje de humedad es una manera de comprobar que tanto almidón fue modificado. A menor porcentaje de humedad menor capacidad del propionato del almidón de absorber agua.

Con el fin de obtener el porcentaje de propionil de la muestra de almidón modificado: se tomo una muestra de 0.5g y se disolvió en 10ml de metanol. Se preparó una solución 1M de NaOH y una solución 1M de HCl. A la muestra disuelta se le agregaron 10ml de solución de NaOH para saponificar el éster. La base en exceso se determinó por titulación con la solución de HCl y fenolftaleína como indicador.

El porcentaje de propionil se obtuvo de la siguiente manera:

$$\% \text{ propionil} = \frac{[\text{molesNaOH} - \text{molesHCl}] \times 57(\text{g/mol})}{W_s} \times 100$$

El porcentaje de propionil indica que tantos grupos hidroxilos fueron sustituidos.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ESPECTRO INFRARROJO

En la figura 9 se observa el espectro infrarrojo del almidón de yuca sin modificar. Se observa la banda de absorción correspondiente a los grupos hidroxilo a una absorbancia de 3284cm^{-1} a 3504cm^{-1} .

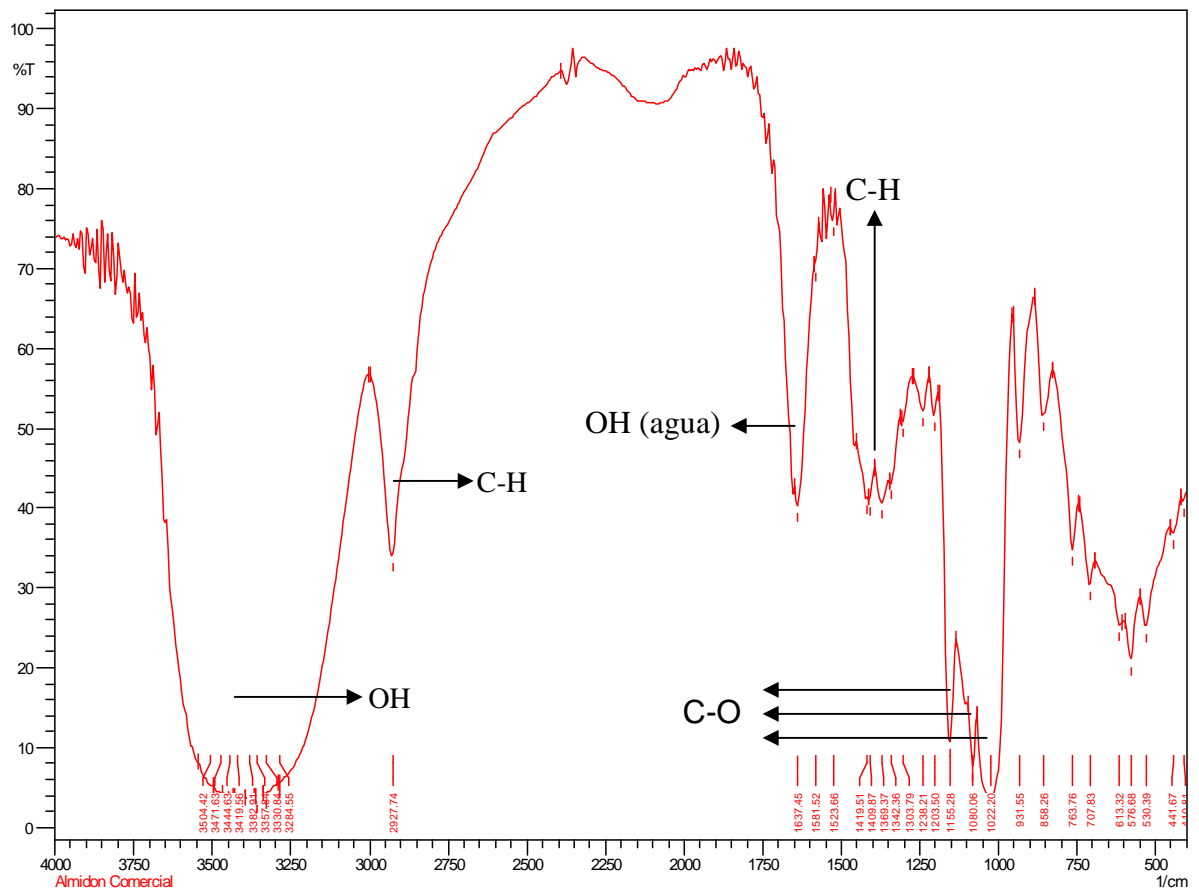


Figura 9. Espectro infrarrojo del almidón de yuca

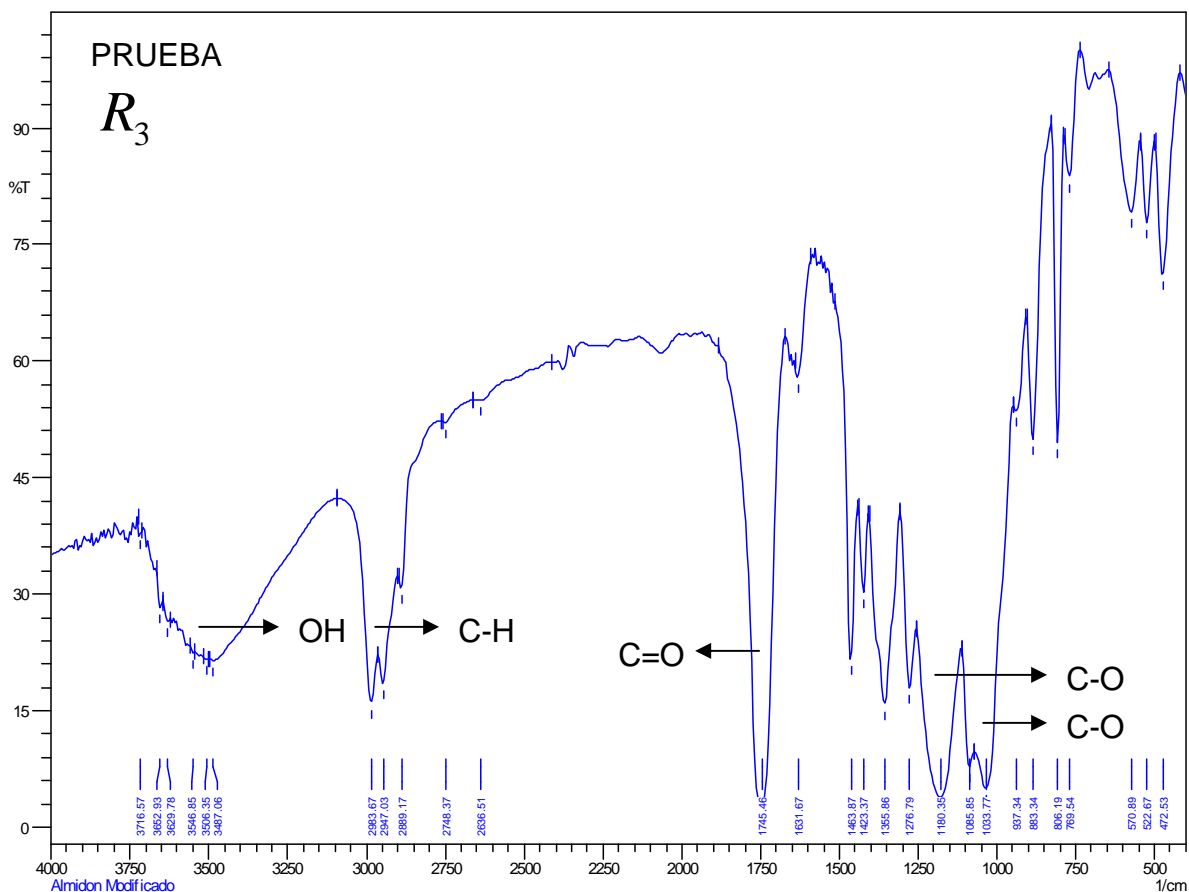


Figura 10. Espectro infrarrojo del almidón de yuca modificado

La absorbancia a 2927cm^{-1} corresponde a las vibraciones de extensión C-H. A 1637cm^{-1} se encuentra la banda de flexión OH correspondiente al agua lo que podría indicar el carácter higroscópico del almidón. A 1419cm^{-1} y 1342cm^{-1} están las vibraciones de flexión C-H [12]. A 1022cm^{-1} , 1080cm^{-1} y 1150cm^{-1} se observa una banda de tres picos que es característica de los polisacáridos y es atribuida a deformaciones de tensión C-O-C y flexión C-OH y CH_2OH [11].

En la figura 10 se muestra el espectro infrarrojo del almidón de yuca modificado de la prueba R_3 . Se observa que la banda característica de enlaces hidroxilos disminuye notablemente. Se observan tres bandas que indican la presencia de ésteres, una banda de alargamiento C=O ubicada en 1745cm^{-1} y dos bandas de alargamiento de C-O, ubicadas en 1033cm^{-1} y en 1180cm^{-1} , con los picos del

polisacárido, es una forma de ver que no hay sustitución completa. La banda de flexión OH perteneciente al agua desaparece casi por completo, la cuál nos indica se mejora el carácter hidrofóbico del almidón.

En la figura 11 se observan los espectros infrarrojos de las pruebas restantes. Se observa que en todos los casos se mantuvieron las bandas de absorción correspondiente a los grupos OH, C-O y C=O, lo que indica que en estos experimentos se presentó la modificación del almidón de yuca.

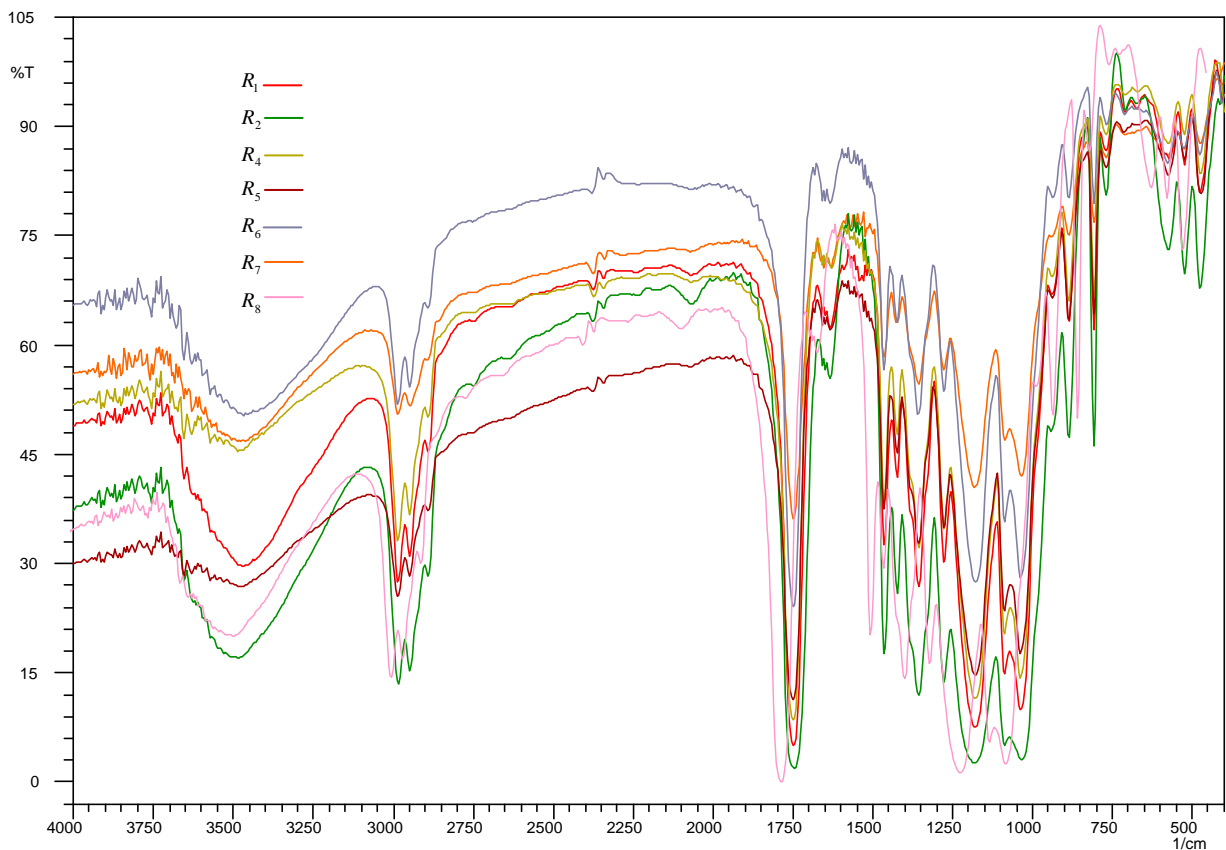


Figura 11. Superposición de los espectros infrarrojos de los resultados

3.2 PORCENTAJE DE PROPIONIL Y PORCENTAJE DE HUMEDAD

En la tabla 2 se muestra el porcentaje de propionil y el porcentaje de humedad para cada experimento. Se observa que el menor porcentaje de humedad y mayor porcentaje de propionil lo registró el experimento R_3 . Una disminución del porcentaje de humedad refleja un mayor grado de sustitución de los grupos hidroxilo por grupos propionil.

Prueba	% humedad	% propionil
R_1	41	34,2
R_2	48	29,5
R_3	38	37,6
R_4	41	31,5
R_5	52	26,2
R_6	56	22,1
R_7	46	29,6
R_8	49	27,5

Tabla 2. Tabla de resultados

Según los resultados obtenidos las condiciones de reacción más favorables para la modificación del almidón con anhídrido propiónico son las registradas en el experimento R_3 , reportadas en la Tabla 1.

En general se encontró que las condiciones que favorecen la reacción son:

- Una disminución en el tiempo de preactivación.
- Un aumento en la temperatura de preactivación.
- Una disminución de la temperatura de activación.

En la figura 12 se muestra la relación entre el porcentaje de propionil y el porcentaje de humedad. Se observa que el porcentaje de humedad decrece a medida que aumenta el porcentaje de propionil.

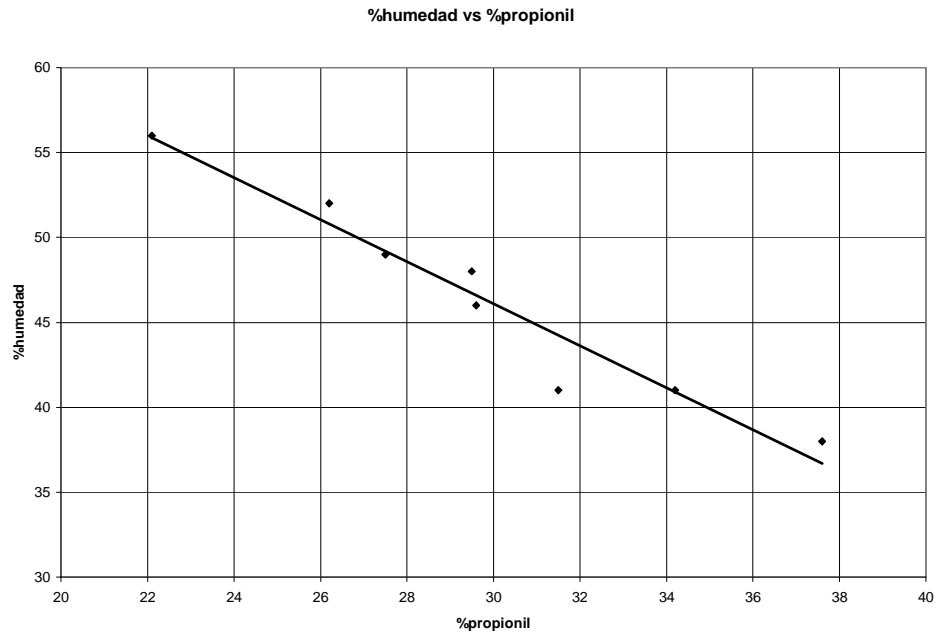


Figura 12. Porcentaje de humedad como una función del porcentaje de propionil

Se realizó el análisis del diseño de experimentos con el programa DESIGN-EXPERT versión 6.0.6, incluido en el libro Diseño y Análisis de Experimentos de Douglas Montgomery.

Se encontró que los efectos significativos en el diseño de experimento para el porcentaje de humedad como la variable de respuesta fueron la temperatura de preactivación, el tiempo de preactivación y la temperatura de acilación, siendo la temperatura de acilación la variable más importante. El porcentaje de contribución de las interacciones entre las variables del diseño es poco significativo.

En la figura 13 se observa la tabla de los efectos que genera el programa, en donde la letra A representa la temperatura de preactivación, la letra B representa el tiempo de preactivación y la letra C la temperatura de activación.

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
A	-5.75	66.13	25.25
B	4.25	36.13	13.79
C	8.75	153.12	58.47
AB	-1.25	3.13	1.19
AC	-0.75	1.12	0.43
BC	-0.75	1.12	0.43
ABC	0.75	1.13	0.43
Lenth's ME	4.23		
Lenth's SME	10.13		

Figura 13. Efectos del diseño de experimentos generada para el porcentaje de humedad

Se encontró que los efectos más significativos en el diseño de experimentos para el porcentaje de propionil como la variable de respuesta fueron la temperatura de preactivación, el tiempo de preactivación y la temperatura de acilación, siendo la temperatura de acilación la variable más importante. El porcentaje de contribución de las interacciones entre las variables del diseño es poco significativo, como se observa en la figura 14.

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
A	3.55	25.20	15.68
B	-4.25	36.13	22.47
C	-6.85	93.85	58.38
AB	0.15	0.045	0.028
AC	0.85	1.45	0.90
BC	1.15	2.65	1.65
ABC	0.85	1.44	0.90
Lenth's ME	5.65		
Lenth's SME	13.51		

Tabla 3. Efectos del diseño de experimentos generada para el porcentaje de propionil

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

- En todas las pruebas se logró la modificación química del almidón de yuca a partir de anhídrido propiónico y piridina como catalizador.
- Con base a los resultados obtenidos se puede asegurar un mejoramiento en el carácter hidrófobo del almidón en todas las pruebas.
- Las condiciones más favorables para la modificación del almidón de yuca con anhídrido propiónico son: la temperatura de preactivación de 95°C, el tiempo de preactivación de 2 horas y la temperatura de acilación de 65°C. En estas condiciones se alcanzó un porcentaje del 38% de sustitución de los grupos hidroxilo por los grupos propionil.
- Con el cambio de los grupos OH por grupos propionil en la reacción de acilación, se espera una mayor adhesión del almidón como agente entrecruzante en la matriz de poliuretano; es decir mayor compatibilidad entre el poliuretano y el almidón.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda disminuir la presencia de fracción de agua y piridina ya que pueden inducir a la hidrólisis del éster en el almidón de yuca modificado disminuyendo el porcentaje de propionil y el grado de acilación.
- Se recomienda obtener relaciones estructura-propiedades de materiales obtenidos a partir del almidón de yuca modificado.

BIBLIOGRAFÍA

1. BECK, FITTON, and KRICHEDORF. Chemical modification of polysaccharide. Handbook of polymer synthesis. Parte B. New York: Marcel Dekker, 1992.
2. BROWN, Theodore. Química de la ciencia central. McGraw-Hill, 2002.
3. CAREY, F. Química orgánica. Madrid: McGraw-Hill, 1999.
4. GÓMEZ, Marco. Química orgánica. Bogotá: Universidad nacional de Colombia, facultad de ciencias, 1998.
5. MONTGOMERY, Douglas. Design and analysis of experiments. New York: John Wiley and sons, 2001.
6. MORRISON, y BOYD. Química orgánica. México: Addison Wesley Longman, 1998.
7. SANTAYANON, R. and WOOTHKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. Carbohydrate polymer. 51,17 (2003).
8. SEUNG, H. The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: Influence of starch content and reaction conditions. Macromolecules Matter. Vol. 288. 2003. pp. 569-577.

9. DESAI, THAKORE, SARAWADE and DEVI. Structure-Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. Polymer Engineering & Science. Vol. 40. 2004. pp. 1200-1210.

10. www.wikipedia.org

11. CONLEY, R. T. Espectroscopía infrarroja. Editorial Alambra, primera edición española.

ANEXOS

ANEXO A. MODELO ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD

Tratamiento estadístico generado por el programa Design Expert.

Response: %humedad
ANOVA for Selected Factorial Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	significant
Model	259,625	5	51,925	46,1555556	0.0213	significant
A	66,125	1	66,125	58,7777778	0.0166	
B	36,125	1	36,125	32,1111111	0.0298	
C	153,125	1	153,125	136,1111111	0.0073	
AB	3,125	1	3,125	2,7777778	0.2375	
AC	1,125	1	1,125	1	0.4226	
Residual	2,25	2	1,125			
Cor Total	261,875	7				

The Model F-value of 46.16 implies the model is significant. There is only a 2.13% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	1,060660172	R-Squared	0,991408115
Mean	46,375	Adj R-Squared	0,969928401
C.V.	2,287137837	Pred R-Squared	0,862529833
PRESS	36	Adeq Precision	20,41241452

The "Pred R-Squared" of 0.8625 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9699.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 20.412 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VF
	Estimate	DF		Low	High	
Intercept	46,375	1	0,375	44,76150523	47,98849477	
A-Temperatura de Prea	-2,875	1	0,375	-4,488494774	-1,261505226	1
B-Tiempo de Preactivac	2,125	1	0,375	0,511505226	3,738494774	1
C-Temperatura de Activ	4,375	1	0,375	2,761505226	5,988494774	1
AB	-0,625	1	0,375	-2,238494774	0,988494774	1
AC	-0,375	1	0,375	-1,988494774	1,238494774	1

Final Equation in Terms of Coded Factors:

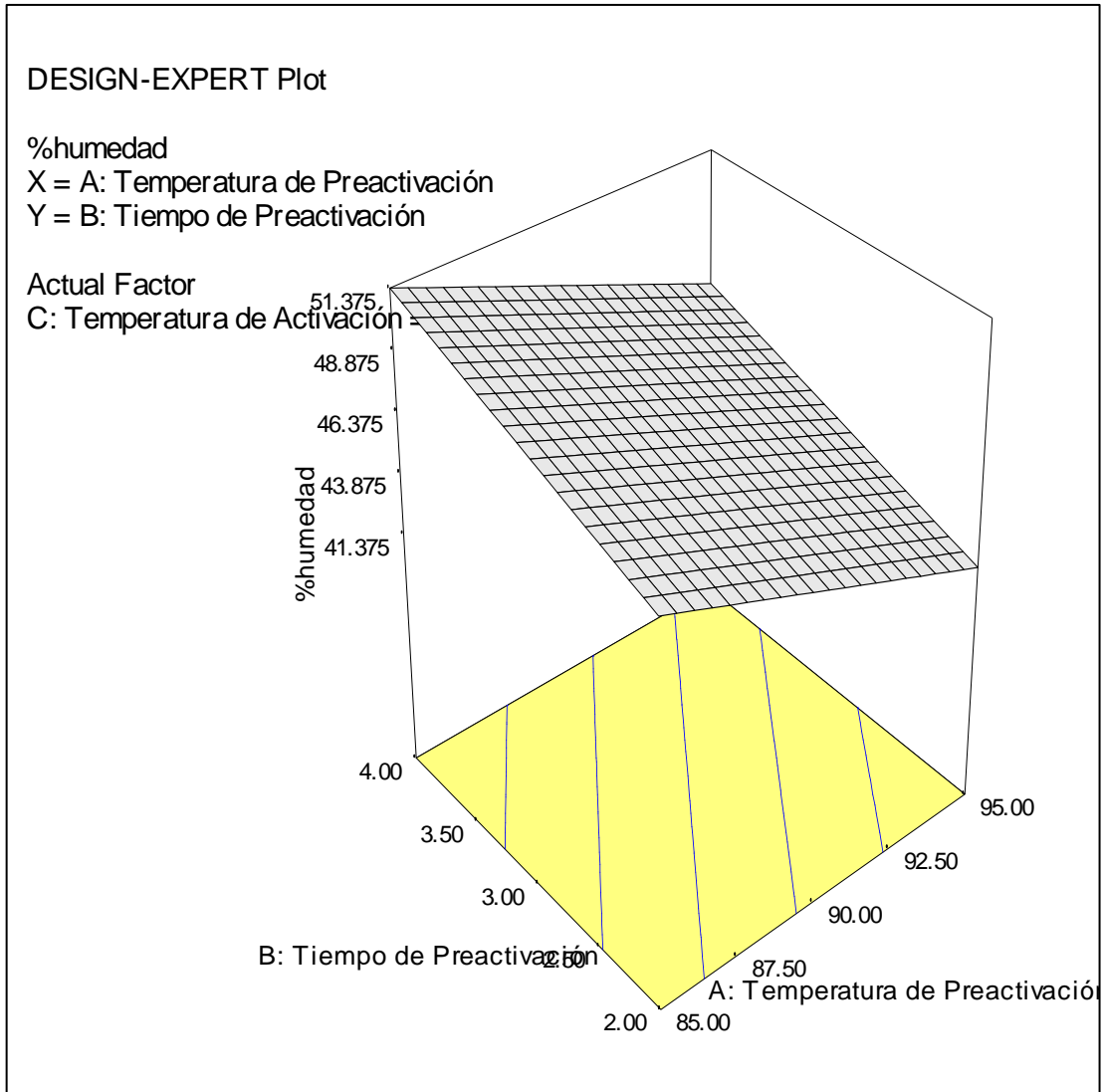
$$\begin{aligned} \%humedad &= \\ &46,375 \\ &-2,875 * A \\ &2,125 * B \\ &4,375 * C \\ &-0,625 * A * B \\ &-0,375 * A * C \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \%humedad &= \\ &-97,75 \\ &0,85 * Temperatura de Preactivación \\ &13,375 * Tiempo de Preactivación \\ &2,225 * Temperatura de Activación \\ &-0,125 * Temperatura de Preactivación * Tiempo de Preactivación \\ &-0,015 * Temperatura de Preactivación * Temperatura de Activación \end{aligned}$$

ANEXO B. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA PORCENTAJE DE HUMEDAD

Superficie generada por el programa Design Expert.



ANEXO C. MODELO ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO DEL PORCENTAJE DE PROPIONIL

Tratamiento estadístico generado por el programa Design Expert.

Response: %propionil
ANOVA for Selected Factorial Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	significant
Model	155,175	3	51,725	37,07885305	0.0022	significant
A	25,205	1	25,205	18,06810036	0.0132	
B	36,125	1	36,125	25,89605735	0.0070	
C	93,845	1	93,845	67,27240143	0.0012	
Residual	5,58	4	1,395			
Cor Total	160,755	7				

The Model F-value of 37.08 implies the model is significant. There is only a 0.22% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	1,181101181	R-Squared	0,965288794
Mean	29,775	Adj R-Squared	0,939255389
C.V.	3,966754596	Pred R-Squared	0,861155174
PRESS	22,32	Adeq Precision	17,54145116

The "Pred R-Squared" of 0.8612 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9393.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 17.541 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VF
Intercept	29,775	1	0,417582327	28,61560562	30,93439438	
A-Temperatura de Prea	1,775	1	0,417582327	0,615605622	2,934394378	1
B-Tiempo de Preactivac	-2,125	1	0,417582327	-3,284394378	-0,965605622	1
C-Temperatura de Activ	-3,425	1	0,417582327	-4,584394378	-2,265605622	1

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{\%propionil} &= \\ &29,775 \\ &+ 1,775 * A \\ &- 2,125 * B \\ &- 3,425 * C \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{\%propionil} &= \\ &52,15 \\ &+ 0,355 * \text{Temperatura de Preactivación} \\ &- 2,125 * \text{Tiempo de Preactivación} \\ &- 0,685 * \text{Temperatura de Activación} \end{aligned}$$

ANEXO D. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA PORCENTAJE DE PROPIONIL

Superficie generada por el programa Design Expert.

