

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades

SINTESIS Y PROPIEDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
CARBOXIMETILALMIDON

AUGUSTO RODOLFO QUIÑONES CELADA

Guatemala

1986

SINTESIS Y PROPIEDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
CARBOXIMETILALMIDON

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades

SINTESIS Y PROPIEDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
CARBOXIMETILALMIDON

AUGUSTO RODOLFO QUIÑONES CELADA

Trabajo de investigación presentado para optar el
grado académico de

Licenciado en Química

Guatemala

1986

Vo. Bo.:

(f) Nicholas M. Irving
Dr. Nicholas Irving
Asesor

Tribunal:

(f) Juan de Dios Calle
Dr. Juan de Dios Calle

(f) Nicholas M. Irving
Dr. Nicholas Irving

(f) William Paiz
Ing. Lillian Paiz

Fecha de aprobación: 12 de agosto de 1986

Agradezco° a la gerencia y personal del Departamento Industrial de Química Hoechst de Guatemala por su colaboración y entusiasmo en el desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis de la sal sódica del carboximetilalmidón (CMS) en solución acuosa a partir de almidón modificado (por hidrólisis ácida) con grado de polimerización bajo, hidróxido de sodio y sal sódica del ácido monocloroacético. Se estudió el comportamiento de la reacción en función de la temperatura, tipo de almidón, atmósfera del sistema y concentración de reactivos. Se utilizó el método de Mohr de detección de cloruro para seguir la cinética de la reacción. La siguiente parte del trabajo consistió en el análisis de los productos obtenidos para posteriormente hacer el estudio del comportamiento reológico de las soluciones de los mismos.

En general, los productos obtenidos forman soluciones de muy baja viscosidad y están fuertemente coloreados debido a la reacción de degradación que sufre el almidón al estar en medio alcalino, efecto que puede variar por el tipo de almidón utilizado.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	3
A. El almidón. Generalidades	3
B. Gelatinización del almidón	5
C. Modificaciones físicas y químicas	7
1. Modificaciones físicas	7
2. Modificaciones químicas Reacciones no degradativas	12
D. La síntesis de la sal sódica de carboximetilalmidón (NaCMS)	16
1. Trabajos anteriores	16
2. Generalidades de la reacción	17
3. Parámetros que definen las propiedades del CMS	18
E. Fundamentos de reología	19
1. Definiciones: viscosidad, modelos de fluidos, poli- electrolitos	20
III. DISEÑO EXPERIMENTAL	25
A. Reactivos químicos y equipo utilizado	25
1. Reactivos	25
2. Equipo	25
B. Procedimiento	26
1. Estudio de la reacción	26

	Página
2. Análisis de los productos	29
3. Propiedades de soluciones acuosas	31
IV. RESULTADOS	33
A. La reacción	33
1. La atmósfera del sistema	33
2. Efecto de temperatura	34
3. El tipo de almidón	35
4. El efecto de la concentración de reactivos	36
5. El método de Mohr respecto del pH	37
B. Análisis de los productos	38
1. El porcentaje de recuperación y humedad de los productos	38
2. El grado de sustitución	39
3. Análisis de impurezas	39
C. Análisis de propiedades	41
1. Soluciones	41
2. Medidas de viscosidad y solubilidad	41
V. DISCUSION DE RESULTADOS	51
VI. CONCLUSIONES	61
VII. RECOMENDACIONES	65
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	67
ANEXO	

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla		Página
1.	Contenido aproximado de almidón en varias plantas	5
2.	Niveles críticos de gelatinización por álcalis	6
3.	Respuesta del método de Mohr con respecto al pH	37
4.	Porcentaje de recuperación y humedad de CMS sintetizados	38
5.	Grado de sustitución de los productos obtenidos	39
6.	Contenido de impurezas en los productos	40
7.	Comparación de DS obtenido vrs DS por reacción	40
8.	Soluciones para análisis de propiedades	41
9.	Calibración del viscosímetro Brookfield	42
10.	Tiempos de solubilización vrs DS	49
Figura		
1.	Amilosa	4
2.	Amilopectina	4
3.	Diagrama de reacciones en hidrólisis ácida	8
4.	Reacciones en degradación alcalina anaeróbica del almidón	10
5.	Reacciones en degradación alcalina aeróbica del almidón	11
6.	Modelos de fluidos	22

7.	Sistema de síntesis	26
8.	Cinética de reacción a varias temperaturas	34
9.	Cinética de reacción de dos tipos de almidón	35
10.	Viscosidad de dos soluciones de CMS vrs velocidad de corte	43
11.	Viscosidad vrs concentración de CMS	44
12.	Viscosidad vrs DS	45
13.	Viscosidad vrs pH	46
14.	Viscosidad vrs concentración de NaCl	47
15.	Viscosidad vrs temperatura	48

I. INTRODUCCION

La situación económica de Guatemala es tal que se hace necesario un mejor aprovechamiento de todos los recursos que en ella existen. Uno de los errores que se ha cometido hasta ahora es que sólo se ha pensado en exportar materias primas y no se ha tomado en cuenta, al menos en forma significativa, la posibilidad de desarrollar productos con cierto grado de tecnología y, por lo tanto, de valor agregado con materias primas locales y consiguiendo en el extranjero los productos que aquí no se pueden producir y que sirven como complemento a la materia prima esencial. De esta forma se pueden aprovechar mejor todos los recursos naturales y humanos con que cuenta el país y, en el mejor de los casos, exportar productos con tecnología desarrollada en él. Es claro que no se pueden planear grandes proyectos, pues no existe el capital necesario para echarlos a andar. La clave está en aprovechar el equipo industrial con que ya se cuenta y, si es inevitable, se puede hacer una inversión, pero que no debe sobrepasar límites bien definidos.

Considerando lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo es el de ofrecer a la industria un método de síntesis de la sal sódica del carboximetilalmidón a partir de materia prima local que represente un porcentaje mayoritario de los reactivos y que el mismo se pueda llevar

a cabo con equipo con que actualmente cuenta la industria.

El carboximetilalmidón (CMS) es un derivado del almidón que ya se produce en otros países de alta tecnología y que es de mucha utilidad en varios campos industriales. El CMS es un producto multifuncional que puede venir a reemplazar a productos importados u ofrecer alternativas viables en diversos campos.

Para poder llegar al objetivo final, fue necesario delimitar la investigación a aquellos aspectos que dieron la información necesaria. Así es como se decidió estudiar el comportamiento de la reacción (en un sistema estacionario similar a los que se encuentran en la industria local) hasta un punto en que se pudieran hacer predecibles los productos que resultarían de una síntesis bajo determinadas condiciones. Además, también se planteó la necesidad de ofrecer a la industria un método para el control de calidad de los productos y es por ello que se realizó el estudio de las propiedades que además dará una idea de los diferentes tipos de productos que se puedan ofrecer a determinado sector del mercado total.

II. ANTECEDENTES

A. EL ALMIDON. GENERALIDADES

El almidón es un polímero de la glucosa y después de la celulosa es el polisacárido más abundante en la tierra. Se encuentra en el reino vegetal y es la fuente principal de carbohidratos para la humanidad por lo que su importancia es considerable. En la actualidad, el almidón también está siendo utilizado en la industria ya que presenta características físicas y químicas de utilidad.

1. Estructura y Componentes del Almidón

En realidad el término almidón representa a sustancias que tienen diferentes estructuras y pesos moleculares y, si se define como un polímero de la glucosa, esto es sólo una idealización, ya que por ser un producto natural existen en su composición otros componentes. Sin embargo, la primera aproximación es buena ya que aparte de la humedad absorbida (10-20%), el resto se puede considerar como dos tipos diferentes de polisacáridos llamados amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero lineal de la glucosa en el cual las moléculas del monómero están unidas por el tipo de enlace glicosídico denominado $\alpha(1,4')$, lo cual quiere decir que la unión de dos moléculas de glucosa se lleva a cabo por medio de una condensación entre los grupos hidroxilo de los carbonos 1 de la primera molécula y 4 de la segunda. La

letra α indica la configuración del enlace.

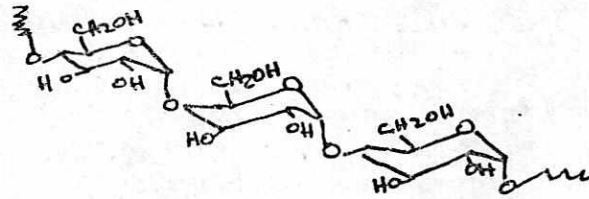


Figura 1. Amilosa¹

La amilopectina es un polímero ramificado de la glucosa compuesto por una cadena similar a la de la amilosa, pero presentando ramificaciones. Estas consisten en cadenas poliméricas de glucosa del mismo tipo que la amilosa, pero están unidas a la cadena lineal por medio de un enlace glicosídico tipo $\alpha(1,6)$

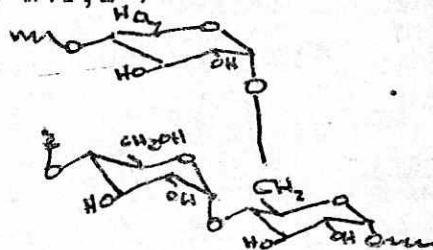


Figura 2. Amilopectina¹

Dadas las diferentes estructuras, ambas fracciones del almidón difieren en algunas propiedades. Una de ellas es la solubilidad en algunos compuestos orgánicos polares. Si se disuelve almidón en agua, una pequeña parte permanecerá insoluble formando geles debido a que la amilopectina tiene segmentos reticulados. Si a la parte soluble se añade butanol, precipitará una fracción del almidón original y el resto permanecerá en solución. La parte que precipita corresponde a la amilosa y la otra a la amilopectina

solubilizada.²

El almidón, tal como lo sintetizan las plantas, es almacenado como gránulos microscópicos y anisotrópicos que varían de forma y tamaño y su fuente se puede determinar por estas variables. El tamaño del gránulo varía desde 0.002 hasta 0.15 mm y puede ser ovalado, esférico o irregular.^{2,3}

Si bien todas las plantas verdes sintetizan almidón, éste es obtenido comercialmente de los granos de cereales con alto contenido del mismo, por ejemplo: maíz, trigo, arroz; de tubérculos como la papa y de raíces como camote y otros. La siguiente tabla indica el contenido de almidón en algunas plantas:

Tabla 1

Contenido aproximado de almidón en varias plantas^{2,3}

Planta	% Almidón	% Amilosa
Papas	16	22
Camote	19	18
Maiz	70	23
Arroz	60	14
Trigo	66	19

B. GELATINIZACION DEL ALMIDON

El grano de almidón consta de cadenas lineales y ramificadas unidas por puentes de hidrógeno o por puentes de agua formando miscelas orientadas radialmente o áreas

cristalinas con varios grados de orden. Además, puede existir un arreglo tridimensional por la participación de una misma cadena en varias miscelas. Estos arreglos son los que determinan el comportamiento del almidón en el agua.

El sistema miscelar posee una capacidad limitada de absorber agua fría y de hincharse reversiblemente. Al tenerse una suspensión acuosa de almidón caliente, el calor da la energía necesaria para disminuir el orden de la estructura miscelar, con lo cual la entrada de agua es posible y se lleva a cabo una hidratación e hinchamiento irreversible denominado gelatinización. No sólo el calor hace posible este cambio, pues bajo determinados ambientes químicos también se puede lograr la gelatinización. En general, este fenómeno se atribuye a la afinidad de las moléculas de almidón por el solvente. A la gelatinización que ocurre por un ambiente químico determinado se le llama gelatinización química. A continuación se presenta una tabla con agentes gelatinizantes del almidón:

Tabla 2

Niveles críticos de gelatinización por álcalis (meq/g)⁴

Alcali	Almidón de maiz	Almidón de papa
NaOH	0.40	0.32
KOH	0.70	0.33
LiOH	0.30	0.20
BaOH	0.75	0.70

C. MODIFICACIONES FISICAS Y QUIMICAS

El almidón puede sufrir varios tipos de modificaciones. Dada la naturaleza de las mismas éstas se han dividido en dos grandes grupos: modificaciones físicas y modificaciones químicas.

1. Modificaciones Físicas

Las modificaciones físicas son aquéllas que no alteran la estructura química de las unidades monoméricas (glucosa), sino que producen cambios en el tamaño de las cadenas. En general, en este tipo de modificación sólo se incluyen las denominadas hidrólisis ácida y la degradación alcalina del almidón.

a. Hidrólisis ácida

Esta hidrólisis se lleva a cabo cuando a una suspensión de almidón se le agrega algún tipo de ácido. La modificación consiste en "cortar" las cadenas poliméricas del almidón reduciendo su grado de polimerización promedio.

Cowie and Greenwood²⁹ observaron que en el gránulo de almidón la amilopectina se degradaba considerablemente más rápido que la amilosa, aunque el enlace $\alpha(1,6')$ es más resistente a la hidrólisis. Ellos piensan que esto se debe a que la amilopectina está más accesible al ataque que la amilosa.

Se ha determinado que no todos los enlaces glicosídicos son igualmente susceptibles a la hidrólisis ácida y también que la ruptura no es al azar, ya que se encontró que con

respecto al tiempo aparece primero la d-glucosa, luego la maltosa y luego la maltotriosa.⁶ Todos los resultados experimentales han llevado a postular que los enlaces terminales son más lábiles que los enlaces internos. Sin embargo, esto no explica todo lo que se observa en la hidrólisis ácida del almidón. Kerr⁷ diagramó todas las reacciones que ocurren durante el proceso:

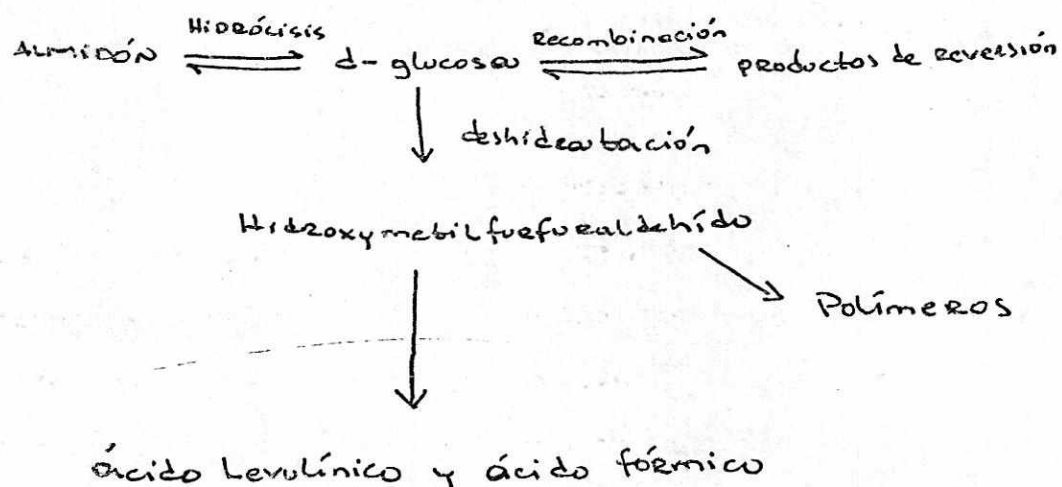


Figura 3. Diagrama de reacciones en hidrólisis ácida⁷

En resumen, la hidrólisis ácida del almidón dará como producto principal un denominado almidón modificado, el cual posee un grado de polimerización promedio (DP) menor que el del almidón natural, glucosa, polisacáridos y productos de descomposición.

Al comparar propiedades fisicoquímicas de almidones tratados con ácido con las de almidón original, se

encuentran las siguientes diferencias⁴:

- menor afinidad al yodo
- menor viscosidad intrínseca
- mayor presión osmótica
- menor hinchamiento del gránulo durante gelatinización
- aumento de solubilidad en agua caliente
- mayor temperatura de gelatinización
- mayor absorción crítica de NaOH

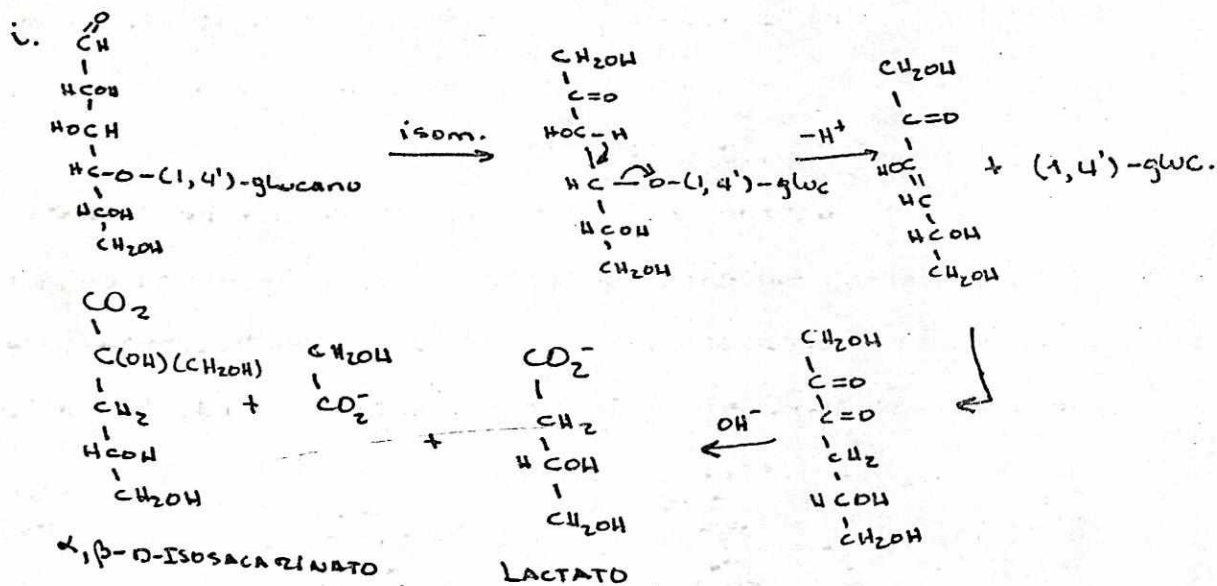
b. Degradación alcalina

Cuando a una suspensión de almidón se le agrega álcali, se obtiene una solución que empieza a cambiar de color pasando de cristalino a incoloro a amarillo pálido y, si se deja más tiempo, es posible que se llegue a un alto grado de coloración. La acción del álcali sobre los polisacáridos se lleva a cabo en los grupos reductores al final de cada cadena y sobre los grupos hidroxilo. Al final de la cadena, la degradación se lleva a cabo por la eliminación de un anión glicosiloxilo y luego continúa con el resto de la cadena liberando moléculas de sacarinato a las cuales están unidas las ramificaciones.⁴

El estudio de la degradación del almidón en medio alcalino se puede dividir en dos partes: la degradación de la amilosa y la degradación de la amilopectina. Además de esta división, se puede hacer otra, la cual toma en cuenta la presencia o ausencia del oxígeno.

i) Degradación anaeróbica

Bajo condiciones aeróbicas se considera a la amilosa como la fracción lábil, ya que varía su fuerza reductora y existe formación de ácidos. El mecanismo de descomposición es conocido e involucra una eliminación beta respecto al grupo aldehído y un rearrreglo tipo bencílico-ácido.



ii) LA REACCIÓN DE INHIBICIÓN

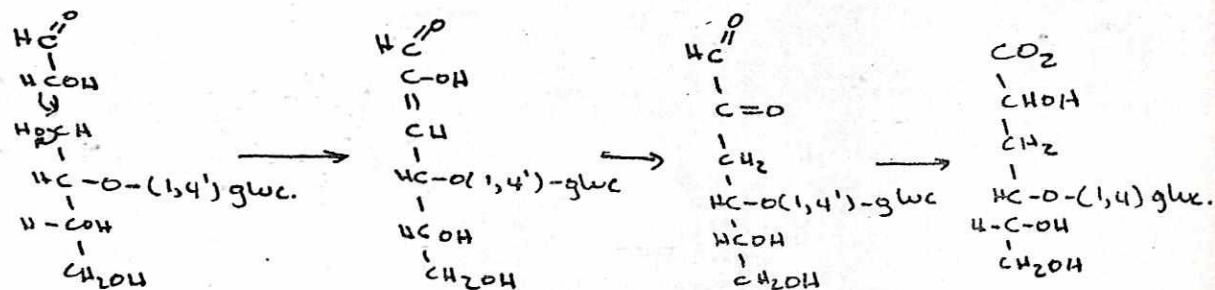


Figura 4. Reacciones en degradación alcalina anaeróbica del almidón

La amilopectina se puede considerar como estable, ya que la cantidad de ácidos producidos es pequeña. Sin embargo, esta terminología puede dar lugar a confusión, ya que si bien es cierto lo primero, esto se debe a que la modificación de la amilopectina da lugar a cadenas con aproximadamente la mitad del peso molecular, es decir que el número de modificaciones es pequeño, pero el efecto sobre las propiedades físicas es realmente muy marcado.

ii) Degradación aeróbica⁴

La degradación del almidón en soluciones alcalinas, tanto amilosa como amilopectina, es rápida a menos de que el oxígeno sea completamente excluido. Probablemente en este caso, la degradación involucra primero una oxidación y luego una eliminación beta.

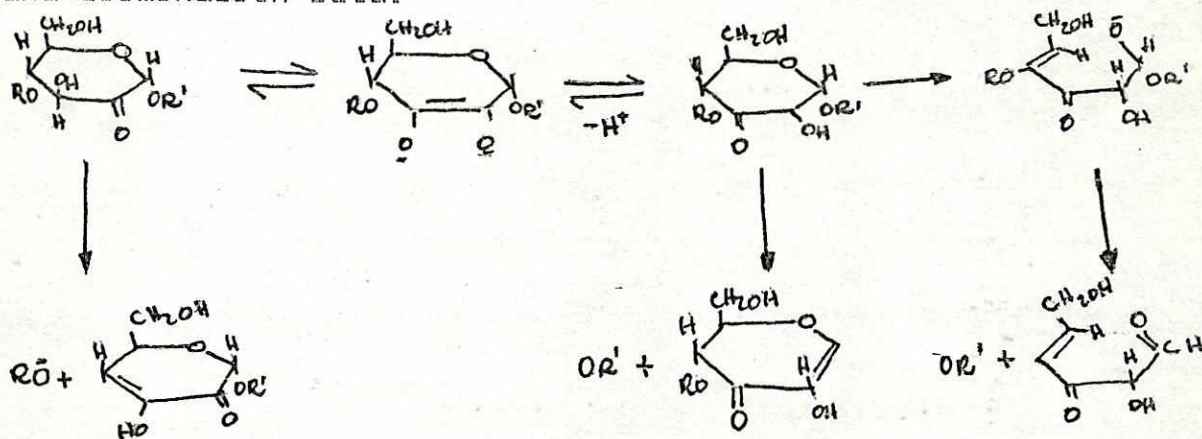


Figura 5. Reacciones en degradación alcalina aeróbica del almidón

La oxidación se puede llevar a cabo en cualquiera de los grupos hidroxilo; sin embargo, el problema radica en que el producto de la eliminación contiene un grupo reductor al final de la cadena, por lo cual se puede seguir la degradación por el proceso normal.

Holló et al.^{9,7} estudiaron el comportamiento del almidón en soluciones alcalinas y llegaron a determinar propiedades termodinámicas de la reacción de degradación, tanto en medio aeróbico como anaeróbico representado por una atmósfera de nitrógeno. Ellos determinaron que el cambio en entalpía es de 58,800 cal/mol y 26,480 cal/mol para el caso aeróbico y anaeróbico respectivamente. Además, encontraron que la reacción es unimolecular en cada caso y que se lleva a cabo al final de las cadenas.

Es importante notar que la degradación alcalina, a diferencia de la hidrólisis ácida, afecta poco el peso molecular del almidón. Esto se entiende tomando en cuenta el lugar donde se llevan a cabo las modificaciones en cada una de las reacciones.

2. Modificaciones Químicas⁴

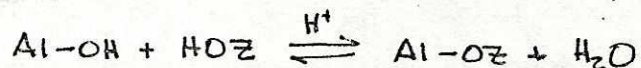
A diferencia de las modificaciones físicas, en las modificaciones químicas sí existen cambios en la estructura química de los componentes de las cadenas poliméricas. Esto quiere decir que se lleva a cabo una reacción de sustitución en alguno de los puntos reactivos de las moléculas. Las reacciones que puede llevar a cabo el almidón se pueden

dividir en tres grandes grupos: esterificaciones, eterificaciones y oxidaciones. Existen otras que no son catalogadas dentro de los tres grupos anteriores.

a. Esterificación

Este tipo de reacciones se puede dividir en cuatro subgrupos:

i) Esterificación directa con ácidos: ésta es una reacción catalizada por ácido y controlada por el equilibrio



Generalmente esta reacción es poco recomendable por la degradación que puede existir.

ii) Esterificación a partir de anhídridos de ácidos carboxílicos: uno de los ejemplos de una reacción nucleofílica de sustitución en un carbono insaturado lo constituye la que se lleva a cabo cuando un alcohol reacciona con un anhídrido de un ácido carboxílico. Esta reacción es catalizada por bases, ya sean hidróxidos o piridina.

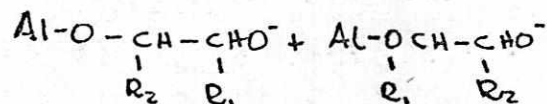
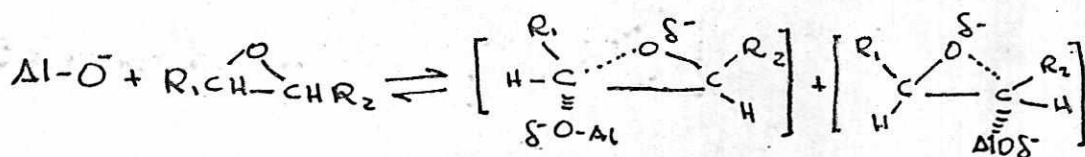
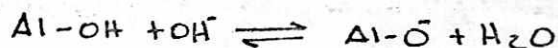
iii) Esterificación a partir de anhídridos de ácidos inorgánicos: se puede preparar nitrato de almidón a partir de almidón en mezclas de ácido sulfúrico y ácido nítrico, sulfato de almidón por reacción con ácido sulfúrico (pero ocurre mucha degradación) y con complejos de trióxido de azufre, fosfato de almidón a bajos grados de sustitución con pentóxidos de fósforo con grado de hidratación entre el anhídrido y el ácido ortofosfórico completamente hidratado.

iv) Esterificación con cloruros de ácido: cuando los anhídridos correspondientes a un ácido son poco reactivos, el uso del haluro de ácido es una opción para la esterificación del almidón. Esto se da por ejemplo para preparar benzoatos, ésteres alifáticos de cadena larga y sulfonatos de almidón.

b. Eterificación

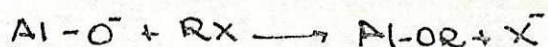
Existen tres métodos para la eterificación del almidón: apertura de anillo de epóxidos, desplazamiento nucleofílico de halogenuros de alquilo o grupos sulfato y la adición tipo Michael del almidón a compuestos insaturados. Las tres reacciones presentan en común el hecho de que se llevan a cabo en medio alcalino.

i) Apertura de anillo de epóxidos:

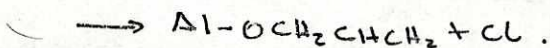
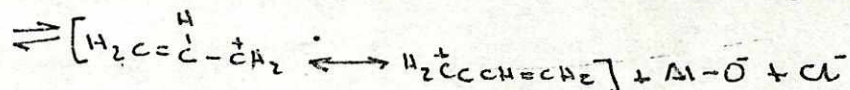
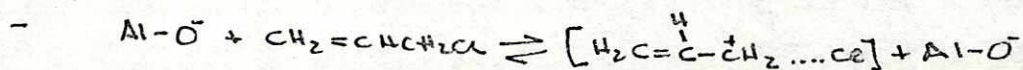


Si $\text{R}_1 = \text{R}_2$ entonces se obtiene sólo un producto. Esta es la reacción por la que se prepara el hidróxi-etil almidón.

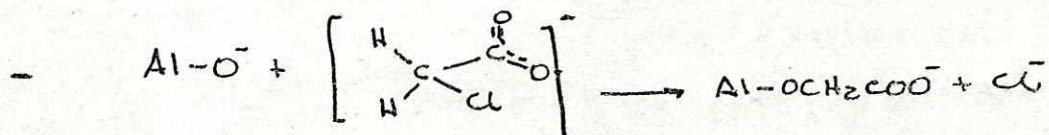
ii) Reacciones de desplazamiento nucleofílico: la reacción involucra el desplazamiento nucleofílico de un halógeno alifático por medio de un ión alcóxido. Es un caso especial de la llamada síntesis de Williamson. Dependiendo el caso se pueden dar reacciones S_N1 o S_N2 y aún casos combinados. La reacción general es:



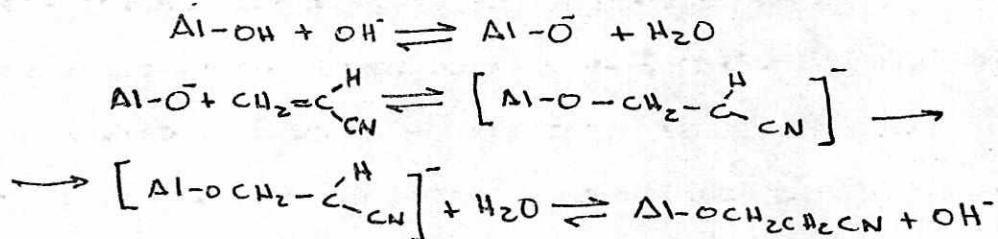
Los casos más representativos son:



que es S_N1 , pues el paso de formación de la estructura de resonancia es la que determina la velocidad de la reacción.



iii) Reacciones de adición tipo Michael: la adición de Michael se define como la adición 1,4 de un carbanión a un sistema α,β insaturado. Si el hidrógeno activo cuya eliminación dará lugar al carbanión está unido a un átomo diferente al carbono, se dice que la reacción es tipo Michael. Los ésteres del almidón con acrilonitrilo, acrilamida y acrilatos se sintetizan de esta forma:



c. Oxidación

En general, cuando el almidón se ve sometido a una oxidación la primera reacción consiste en la eliminación de hidrógenos de grupos hidroxilo para formar carbonilos. Uno de los problemas que presentan los almidones oxidados es que generalmente son lábiles a degradaciones, tanto que se toma como un hecho que cuando existe una oxidación, se obtendrá también algún grado de degradación. Algunos agentes oxidantes del almidón son: periodato, ácido crómico, permanganato en medio alcalino, dióxido de nitrógeno y soluciones acuosas de cloro.

d. Otras reacciones del almidón

Las más importantes son: formación de carbamatos de almidón, reacciones con compuestos multifuncionales y copolimerización de injertos. Estas reacciones no son de interés en el presente trabajo. Se pueden encontrar descritas en forma detallada en la referencia 4.

D. SINTESIS DE LA SAL SODICA DEL CARBOXIMETILALMIDON

1. Trabajos Anteriores

La síntesis de la sal sódica del carboximetilalmidón (CMS a menos que se indique lo contrario) ha sido de interés

desde hace mucho tiempo. La primera publicación apareció en el año de 1924¹⁰ y en ella se investigó la síntesis del CMS a partir de una reacción en medio alcalino con ácido monocloroacético. Desde entonces se han llevado a cabo muchos estudios relacionados con el CMS, en lo que respecta a su síntesis en diferentes fases y también a las propiedades del compuesto.¹⁰⁻²¹

Debido a que el CMS es un producto de interés industrial, cada una de las investigaciones hace énfasis en diferentes aspectos, ya sea del proceso de síntesis o de las propiedades. Sloan *et al.*²² realizaron estudios de la síntesis del CMS en etanol, por lo cual el producto nunca estuvo en solución. Bella *et al.*²³ también estudiaron la síntesis en metanol. Bayerlein y Haberer^{24,25} patentaron la producción de CMS para la impresión de textiles y también como "constructor" en detergentes. En este caso utilizaron peróxido de hidrógeno para degradar parcialmente el almidón y así poder trabajar a mayores concentraciones. Lograron una solución al 55% con una viscosidad de 7,230 cp a 75-77 grados centígrados. Se han hecho estudios sobre la utilidad de diferentes tipos de CMS en campos que abarcan la industria textil, papelera, farmacéutica y de detergentes. En 1979, Taylor²⁶ hizo un estudio con geles de CMS.

2. Generalidades de la Reacción

Como se podrá revisar en la sección de reacciones no

degradativas del almidón, la síntesis del CMS sigue el mecanismo de una sustitución nucleofílica de segundo orden S_n2 en la cual el ion $Al-O^-$ es el agente nucleofílico y el átomo de cloro en la molécula de monocloroacetato de sodio es el grupo saliente (como cloruro).

Los productos con baja sustitución son sintetizados por medio de la reacción del almidón en suspensión alcalina. Sin embargo, si se aumenta mucho la concentración de álcali (medio necesario para productos con mayor sustitución) se puede llegar al límite crítico en el cual puede ocurrir la gelatinización. En procesos comerciales lo que se hace es reticular el polímero y luego añadir el álcali seguido por ácido cloroacético o cloroacetato de sodio y después secar en tambor la masa hasta lograr un contenido de humedad de un 12%. La reacción en solventes como etanol y metanol aumenta su eficiencia.

Como se mencionó antes, cuando se tiene almidón en medio alcalino la degradación del mismo es inevitable y es por ello que el CMS puede dar alguna coloración tenue en sus soluciones.

3. Parámetros que Definen las Propiedades del CMS

Al igual que el almidón, el nombre CMS es uno que es utilizado para nombrar a varios compuestos que si bien tienen en común varias características, difieren en otras. Es por ello que daré una definición de lo que en este trabajo se toma por CMS.

DEFINICION DE CMS: es CMS todo polímero con una estructura similar a la del almidón, pero que en una o varias posiciones de los grupos hidroxilo ha habido sustitución de un hidrógeno por un grupo carboximetilato ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$). Bajo esta definición podemos ahora enumerar las variables que pueden tener los diferentes tipos de CMS:

a. Grado de polimerización (DP)

Este es el número promedio de unidades monoméricas que tienen las cadenas de CMS. Se puede determinar haciendo el cociente del número de moléculas de glucosa entre el número total de cadenas. Esta variable tiene una relación muy importante con la viscosidad: a mayor DP mayor viscosidad.

b. Grado de sustitución (DS)

Este es el número promedio de moléculas de carboximetilato por molécula de glucosa. Así un producto con DS igual a 0.5 quiere decir que tiene un grupo sustituyente por cada dos moléculas de glucosa. Se encuentra determinando la cantidad de grupos sustituyentes en cierto número de moléculas de glucosa. Este parámetro es muy importante ya que está muy relacionado con la solubilidad.

E. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA²⁷

La reología estudia la deformación y flujo de la materia. Los fenómenos que estudia la reología involucran varios mecanismos; sin embargo, en este trabajo sólo se tratará el flujo viscoso.

La forma en que se interpretan los datos reológicos es en forma gráfica, pues frecuentemente las propiedades estudiadas no son invariantes bajo diferentes efectos y la información que da un solo punto no es toda la necesaria.

1. Definiciones

a. Viscosidad: ésta se puede definir como una medida de la resistencia a fluir que tiene una sustancia. Además, se puede interpretar como una medida de la fricción interna contraria a la transferencia de momento de una capa de fluido a otra adyacente.

b. Modelos de fluidos

FUERZAS DE CORTE (S): ésta es la fuerza que se aplica sobre una capa de fluido que inducirá un movimiento en ella. Luego el movimiento de ésta afectará las capas vecinas y la viscosidad será una fuerza de fricción que se opone al movimiento. Las dimensionales de S son fuerza/área, generalmente dinas/cm².

VELOCIDAD DE CORTE ($\dot{\gamma}$): asumiendo un fluido laminar, si se aplica una fuerza de corte a una capa de fluido, existe transferencia de momento de ésta a la capa que está debajo de ella, entonces la velocidad de corte se define como la variación de la velocidad de las capas con respecto a la distancia que las separa. Las dimensionales de $\dot{\gamma}$ son seg⁻¹ ó rpm.

Quando un fluido presenta una relación lineal entre la

fuerza de corte aplicada y la velocidad de corte se dice que se trata de un flujo newtoniano de otra forma se dice que el sistema es no-newtoniano. El comportamiento no-newtoniano generalmente se debe a que la estructura del sistema es dependiente de la fuerza de corte. Así, el denominado plástico de Bingham está caracterizado porque para que exista flujo debe superarse una fuerza de corte mínima distinta de cero y luego el sistema se comportará como newtoniano. Un sistema pseudoplástico es aquel que fluye más fácil conforme se le aplica una fuerza de corte debido a rompimientos estructurales irreversibles. Un sistema tixotrópico es aquel en que la viscosidad es disminuida por la agitación y no regresa a su valor original hasta que se de un tiempo suficiente. La tixotropía está caracterizada por:

- un cambio estructural debido a agitación
- el sistema recupera su estructura después de un tiempo de haber parado la distorsión.
- la curva velocidad de corte vs fuerza de corte tiene una figura cerrada si se toman medidas de la fuerza de corte subiendo la velocidad y luego bajando la misma inmediatamente.

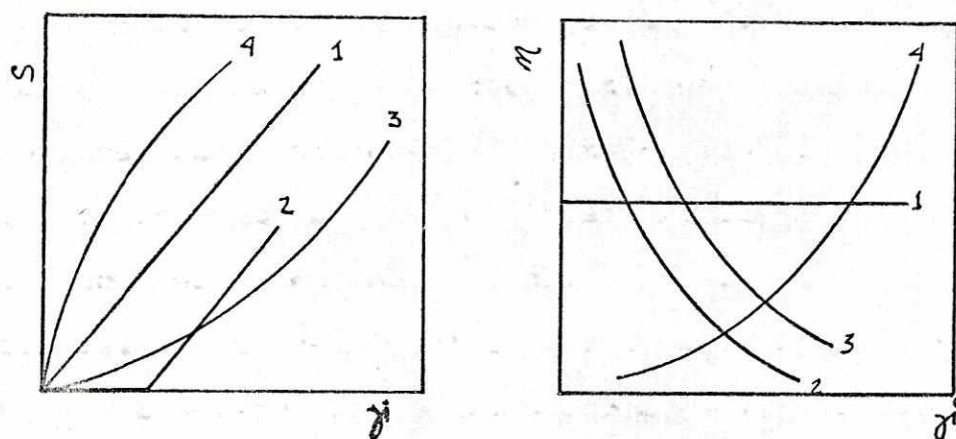


Figura 6. Modelos de fluidos

1. newtoniano, 2. plástico Bingham, 3. pseudoplástico,
4. tixotrópico

Existen otros modelos de fluidos, pero estos son los más importantes.

c. Polielectrolitos^{27,28}

Estos son por definición polímeros con grupos ionizables a lo largo de la cadena. Normalmente sus propiedades en solución son diferentes a los que no tienen en su estructura grupos ionizables. En solución con solventes no ionizables, su comportamiento es equivalente al de un polímero con grupos no ionizables ya que la diferencia en comportamiento se debe precisamente a la formación de cargas. En solución acuosa el comportamiento difiere, ya que debido a que los grupos ionizables se ionizan, la repulsión de cargas promueve la expansión de la cadena. Este cambio estructural, del que dependerá el comportamiento reológico, es dependiente tanto de la concentración del polímero como de la cantidad de sales en solución, ya que ambas influyen el grado de ionización. Otro efecto es el de un

decremento en la intensidad de la luz esparcida debido al ordenamiento de las cadenas en solución. Por último, las cargas iónicas forman alrededor de ellas regiones con alta densidad de carga afectando los coeficientes de actividad de iones pequeños. La viscosidad de soluciones de polielectrolitos puede sufrir cambios tales como que al disminuir la concentración del polímero la viscosidad aumente debido a que el efecto de concentración de polímero es menor al de la alteración del equilibrio de los grupos ionizables debido al mismo cambio de concentración.

III. DISEÑO EXPERIMENTAL

A. REACTIVOS QUIMICOS Y EQUIPO UTILIZADO

1. Reactivos

Almidón industrial, PROMASA, 12% humedad, dos tipos:

PENETROSE 5370 y PENETROSE 5321.

Acido Monocloroacético, Merck, 99% pureza

Hidróxido de sodio, Sigma, 99% pureza

Hidróxido de sodio, Merck, 99% pureza

Etanol al 95%, ILG

Dicromato de potasio, 99% pureza

Nitrato de plata, 99.8% pureza

Acido clorhídrico, Merck, 37% en agua

Nitrógeno gas, Fabrigas

Acido Nítrico, Fisher, 70% en agua

Nitrato de uranilo hexahidratado, Merck, 99.5%

2. Equipo

Baño térmico Haake, Modelo 3D-V

Estufa agitador Corning, modelo PC-35

Orion Research Ionalyzer, modelo 407A

Orion Combination pH electrode, 91-05

Agitador mecánico "CAFRAMO" TYPE RZR1

Recipiente de resinas

Viscosímetro Brookfield. Fann, modelo 35A

Viscosímetros Ostwald, #200

Horno de convección

B. PROCEDIMIENTO

La parte experimental se dividió en tres partes, la primera fue el estudio de la cinética de la reacción y varios parámetros que afectarían el producto final; la segunda consistió en la precipitación del producto sintetizado y el análisis del mismo; la tercera involucró la evaluación de las propiedades de los productos precipitados.

1. Estudio de la Reacción

El sistema utilizado para la síntesis fue el siguiente:

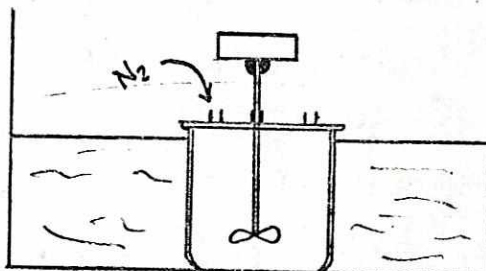


Figura 7. Sistema de síntesis

El procedimiento consistió en desoxygenar toda el agua a utilizar burbujeándole nitrógeno por 0.5 horas, mientras tanto se pesó el almidón (AlOH). Al terminar la desoxygenación, se midió la cantidad de agua deseada (aproximadamente para formar una suspensión al 25%) y se introdujo el recipiente en el baño térmico manteniendo un flujo constante de nitrógeno de tal forma que siempre exista un pequeño exceso de presión en el sistema. Al llegar a la temperatura deseada se añadió una solución de NaOH .

(aproximadamente al 50%) conteniendo la cantidad deseada del mismo. Se esperó 5 minutos y si se formó solución completa se añadió la cantidad adecuada de monocloroacetato de sodio en solución, la cual se preparó titulando una solución del ácido monocloroacético con otra de NaOH hasta el punto de equivalencia indicado por fenolftaleína. Esta titulación se hizo en frío sin dejar que la temperatura subiera de 15 grados centígrados, pues de lo contrario podría haber formación de ácido glicólico.²⁹

Antes de agregar la solución de monocloroacetato de sodio, ésta debe ser desoxigenada también y llevada a la misma temperatura que la solución de almidón en álcali. Este sistema debe estar siempre bajo atmósfera inerte.

Para seguir la cinética de la reacción se utilizó el método de Mohr³⁰ para la detección de cloruro ya que éste es uno de los productos de la reacción. El método consiste en obtener una muestra de la mezcla de reacción de aproximadamente 1 gr (hay que conocer exactamente el peso), diluirla con 100 mL de agua desionizada, agregarle 1 mL de dicromato de potasio al 5% y titular con nitrato de plata 0.1 N. El punto final es indicado por la aparición de un precipitado de color ladrillo. Para saber el porcentaje de reacción lo que se hace es calcular la cantidad de cloruro que debe haber al final de la reacción y dividirla entre la

masa total del sistema. Este dato dió la concentración del ion cloruro al 100% de reacción. La concentración del cloruro a un tiempo t se encontró dividiendo la cantidad de cloruro detectada dentro de la masa de solución utilizada. El porcentaje de reacción se calculó dividiendo la concentración de cloruro al tiempo t dentro de la concentración de cloruro a 100% de reacción y multiplicando por 100. Se hizo un blanco con 100 mL del agua utilizada. Se realizó un estudio del método en función del pH. A una muestra de solución se le reguló el pH con HCl ó NaOH en solución y se detectó la concentración de cloruro en función del pH de la solución analizada.

Se estudió la cinética de la reacción a 50, 55, 60 y 65 grados centígrados con PENETROSE 5370 y luego a 60 grados con PENETROSE 5321 con concentraciones de reactivos y agitación constantes. Se realizaron otras síntesis para compuestos con diferentes DS.

Además del estudio de la cinética se realizaron las siguientes pruebas:

- se hicieron suspensiones de almidón a varias concentraciones y se añadieron diferentes cantidades de NaOH para observar si se obtenía una sola fase o si quedaban partículas sólidas en suspensión.
- se hizo síntesis de ácido glicólico a partir de ácido cloroacético e hidróxido de sodio (21.2 gr de NaOH disueltos en 100 mL de agua con 25 gr de ácido monocloroacético

disueltos en 200 mL de agua).

2. Análisis de Productos Sintetizados

Luego del estudio de la reacción se procedió a sintetizar productos con diferentes DS para hacer el análisis de las propiedades de los mismos. Se hicieron dos síntesis obteniéndose dos tipos distintos de cada una sacando parte de la solución a determinado tiempo.

a. Obtención del sólido

Una vez que se tuvo la solución de CMS, éste fue precipitado en un exceso de etanol al 95% a altas revoluciones provocadas en una licuadora, cuidando de mantener siempre una concentración alta de etanol, pues de lo contrario empieza a ser soluble y forma grumos y no un polvo. Una vez precipitó el CMS se lavó con una porción de etanol al 95% en la licuadora y se filtró en un Buchner adecuado, eliminando tanto solvente como se pudo con el vacío. Luego se secó en un horno a 80 grados centígrados y cuando estaba secándose se evitó que se aglomerara. El secado duró de 5-6 horas.

Una vez se tuvo el CMS en forma de polvo éste fue molido en un molino de tamiz 20 y se dejó al aire libre durante 24 horas para que absorbiera humedad.

b. Determinación de contaminantes del producto

Los análisis realizados a los productos fueron los siguientes: determinación de humedad, de álcali, de cloruro y el grado de sustitución.

La humedad se determinó tomando un peso del producto en un crisol tarado y poniéndolo a 110 grados por 2.5 horas y pesando el producto seco. El álcali se midió tomando el pH de la solución del producto de un peso dado con papel pH con rango 1-14 y divisiones de un grado de pH. La determinación de cloruro se hizo por el método de Mohr antes mencionado, regulando el pH a 7.

c. El grado de sustitución

El grado de sustitución de los productos se determinó por el denominado método del lavado ácido³¹ con algunas modificaciones. Este consistió en convertir la sal sódica del CMS a la forma ácida agitando durante 3-4 horas 10 g de NaCMS con 200 mL de una solución de ácido nítrico en metanol absoluto filtrando luego en un crisol de fondo poroso y el residuo se agitó en alcohol etílico al 95%. El solvente se removió lentamente por succión y se siguió lavando hasta que el filtrado diluido 1:1 con agua indicó neutralidad con rojo de metilo como indicador. Se eliminó el solvente con vacío y se secó el producto en un horno a 100 grados durante 2 horas. Luego se tomó una muestra de aproximadamente 2 g y se colocó en un erlenmeyer de 500 mL, se añadieron 15 mL de etanol al 95% y luego se añadieron 100 mL de agua y una alícuota de 20 ó 40 mL de hidróxido de sodio 0.5N estandarizado. La mezcla se agitó hasta que se disolvió y se tituló por retroceso con HCl 0.4N estandarizado hasta el cambio de la fenolftaleína. Se trató de determinar el DS

por otro método que involucra la precipitación por el ion uranilo³², pero no fue posible.

3. Propiedades de las Soluciones Acuosas

El método seguido para preparar las soluciones fue el siguiente: se pesó la cantidad de sólido deseada, se le agregó la cantidad de agua necesaria y se agitó durante una hora. Las soluciones estuvieron en reposo dos días y luego se les reguló el pH con HCl y NaOH en soluciones hasta un valor de 9. Las medidas de viscosidad se tomaron después de dos minutos de agitación en el viscosímetro.

Las propiedades analizadas fueron las siguientes:

- VISCOSIDAD VS VELOCIDAD DE CORTE: se obtuvo la lectura de viscosidad en un viscosímetro Brookfield a diferentes velocidades de rotación de dos soluciones dadas y temperatura constante.
- VISCOSIDAD VS CONCENTRACION DE CMS: a una velocidad de corte y temperatura constante se midió la viscosidad de tres soluciones de diferentes concentraciones de un mismo producto.
- VISCOSIDAD VS DS: a velocidad de corte, temperatura y concentración de soluciones constante se midió la viscosidad de cuatro soluciones con diferentes DS.
- VISCOSIDAD VS pH: a una solución se le cambió el pH hasta 12 y luego se midió la viscosidad. Luego agregando HCl (aprox. 20%) se le cambió el pH y después de dejar reposar por un momento la solución se tomó la viscosidad. Así hasta

cubrir el rango de pH de interés. El volumen de cada alícuota de ácido era igual o menor a 1 mL.

- VISCOSIDAD VS CONCENTRACION DE NaCl: a una solución de CMS se le midió la viscosidad y luego se le agregaron cantidades de NaCl midiendo la viscosidad cada vez que se agregó sal.

- VISCOSIDAD VS TEMPERATURA: a una solución dada se le midió la viscosidad a diferentes temperaturas. Las temperaturas fueron variando de menor a mayor.

Las medidas de viscosidad eran tomadas después de dos minutos de agitación en el viscosímetro.

- VELOCIDAD DE SOLUBILIDAD VS DS: se homogenizaron los productos tomando fracciones que pasaban por tamiz 20 y no pasaban por tamiz 30. Luego se tomó el tiempo en que se tardó en disolver una muestra de 1.00 g en 100 mL de agua con agitación constante.

IV. RESULTADOS

A. LA REACCION

1. La Atmósfera del Sistema

Aunque no se analizó el efecto del tipo de atmósfera en forma cuantitativa, varias pruebas en las que no se eliminó el oxígeno demostraron que la descomposición del almidón en medio alcalino, que se nota en la formación de color en la solución principiando con un color amarillo pálido y luego pasando hasta café oscuro, se ve incrementada con la presencia de oxígeno. Si bien la exclusión del mismo no elimina la presencia del color café al final de la reacción, sí se logra inhibir parcialmente el efecto. Es importante el hecho de que al menos en el sistema utilizado, la reacción de descomposición si bien va decreciendo a lo largo de la reacción no es inhibida completamente.

2. El Efecto de la Temperatura

Se analizó la cinética de la reacción a 50, 55, 60 y 65 grados centígrados (a menos que se indique lo contrario, las temperaturas serán dadas en grados centígrados). Todos los otros parámetros (concentraciones de reactivos, agitación, tipo de almidón) fueron mantenidos constantes en las cuatro reacciones. La cantidad de monocloroacetato de sodio no estaba en relación 1:1 con el NaOH para acelerar la reacción.

A continuación se presenta la figura que representa los perfiles de la reacción en el tiempo:

[NaOH] = (0.385 ± 0.005) mmol/g sln
[Na-AcCl] = (0.774 ± 0.001) mmol/g sln
[Almidón] = $(15.88 \pm 0.01)\%$

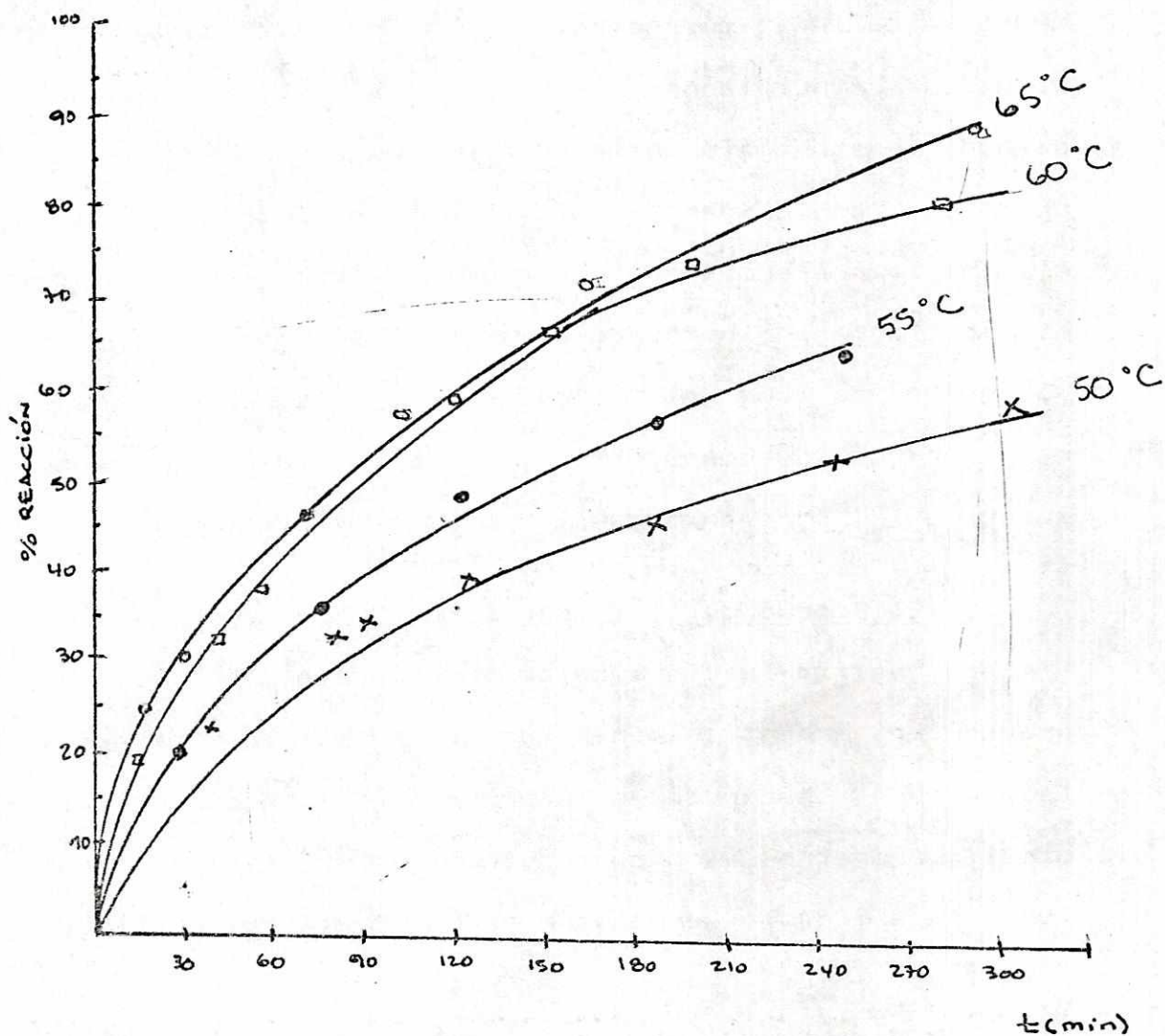


Figura 8. Cinética de la reacción a varias temperaturas

3. El Tipo de Almidón

Se estudió cómo puede afectar a la cinética de la reacción el tipo de almidón utilizado. Se hicieron pruebas con almidones físicamente modificados PENETROSE 5321 y PENETROSE 5370, estos son tipos de almidón industrial que se encuentran en el mercado local y que presentan como características que son almidones de maíz con DP de 525 y 190 respectivamente y un grado de humedad de aproximadamente 12%. A continuación se presenta una figura que compara la cinética de la reacción con estos tipos de almidón y todos los demás parámetros constantes:

[NaOH] = (0.389 ± 0.005) mmol/gr sln

[Na-AcCl] = (0.774 ± 0.001) mmol/gr sln

[Almidón] = $(15.88 \pm 0.01)\%$

Temperatura = (60.0 ± 0.1) grados

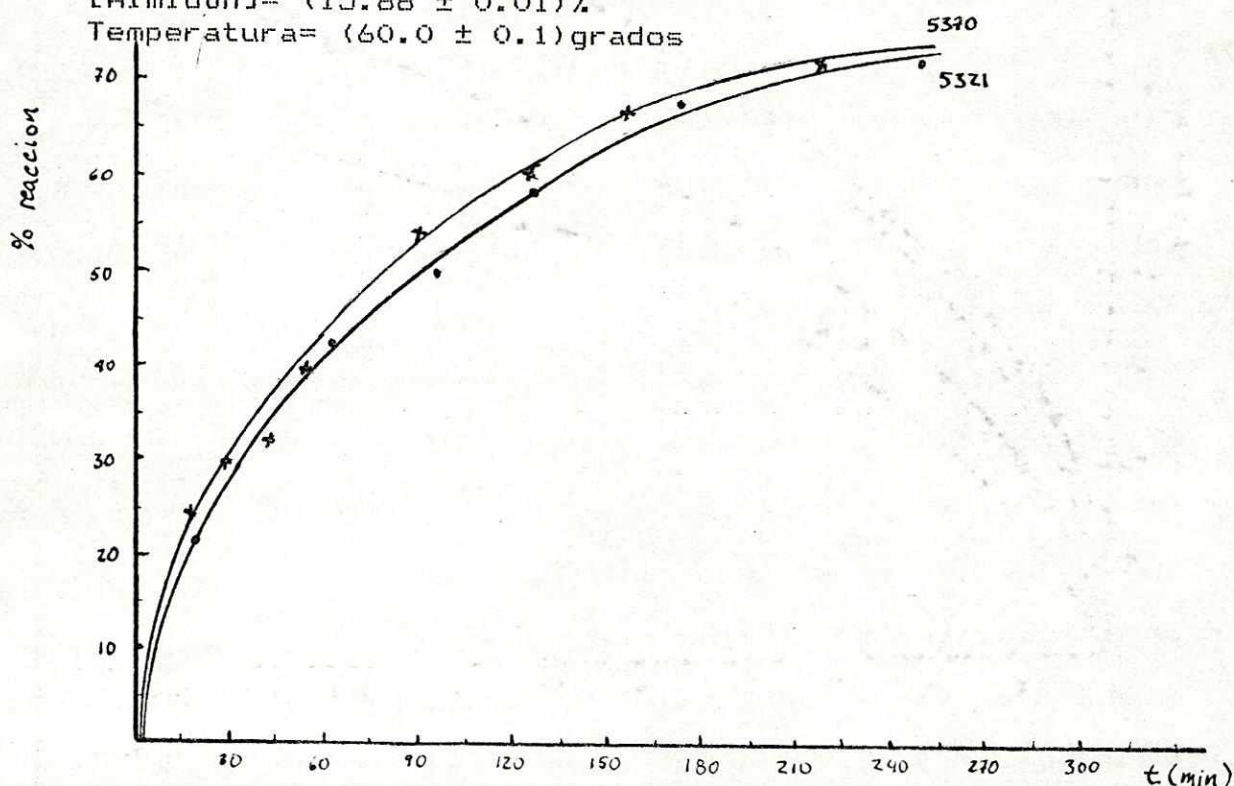


Figura 9. Cinética de la reacción de dos tipos de almidón

El color de la solución del almidón 5321 fue amarillo pálido y el del 5370, café oscuro. Además, la viscosidad de la primera solución es mucho mayor, efecto que se notó siempre. No se hicieron medidas cuantitativas, pero se observó que a T ambiente la solución 5321 casi no fluía en un frasco plástico, mientras que la del 5370 lo hacía fácilmente. Al hacer el análisis de Mohr, se encontró un poco de dificultad en disolver la muestra 5321 al inicio de la reacción. Esto se solucionó disolviendo la muestra en 50 mL de agua a 50 grados y luego enfriando con los otros 50 mL.

4. El Efecto de la Concentración de Reactivos

Debido al tipo de reactivos, se puede concluir que la cinética en función de las concentraciones es de segundo orden total y de primer orden con respecto a la concentración del hidróxido y del cloroacetato, ya que se trata de una reacción S_n2 . Sin embargo, la concentración de NaOH también define la cinética de descomposición del almidón. Se comprobó que a mayor concentración de NaOH el color de la solución aumenta. Por otro lado se determinó que se hace necesaria una cantidad mínima de NaOH para que a determinada concentración se forme una sola fase. A una suspensión al 27% de almidón (5370, base seca) se le agregó NaOH para realizar una reacción que al 100% diera un DS igual a 0.2, a una temperatura de 55 grados no se obtuvo una sola fase. El mismo experimento, pero a 70 grados, dio como

resultado una solución casi completa, pero aún con sólido en suspensión, el cual no desaparece durante la reacción. Para una solución al 20% el resultado fue el mismo que el anterior. No se determinó la cantidad mínima, pero en suspensión hasta el 23% con NaOH para formar CMS con DS igual a 0.5 si se obtuvo solución completa.

Otro resultado observado es que aunque se haya disuelto todo el almidón al agregar la solución de hidróxido, si la concentración de éste está muy cerca del límite de solubilización, al agregar el monocloroacetato una parte puede precipitar aún después de que la reacción haya procedido hasta un 25-30%.

5. El Método de Mohr Respecto al pH

La siguiente tabla indica la respuesta del método de Mohr con respecto al pH:

Tabla 3

Respuesta del método de Mohr con respecto al pH

<u>pH</u>	<u>% de reacción ($\pm 2\%$)</u>
6	76
7	76
8	78
9	73
10	72
11	65
12	no detectable

B. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Se obtuvo cuatro productos diferentes de dos síntesis, estos fueron elegidos considerando el porcentaje de reactivos consumidos y el rango de DS de interés. Los productos precipitados fueron nombrados S1, S2 para la primera síntesis y S3, S4 para la segunda. El grado de sustitución calculado en base al consumo de reactivos fue de 0.31 para S1, 0.39 para S2, 0.22 para S3 y 0.32 para S4.

1. Porcentaje de Recuperación y Humedad de los Productos

No se siguió un procedimiento riguroso para recuperar todo el producto sintetizado, es decir que existieron pérdidas del mismo en el proceso de precipitación y secado. A continuación se presentan en forma tabulada los datos de cada producto:

Tabla 4

Porcentaje de recuperación y humedad de CMS sintetizados

CMS	Base seca Peso esperado	Base húmeda Peso obtenido	%H ₂ O	%Recup
S1	259	250	16.5	81
S2	239	230	17.5	80
S3	244	235	16.0	81
S4	254	235	17.0	77

2. El Grado de Sustitución

Los grados de sustitución de los productos fueron:

Tabla 5

Grado de sustitución de los productos obtenidos

CMS	DS (± 0.01)
S1	0.22
S2	0.24
S3	0.16
S4	0.20

La fórmula para la obtención del DS aparece en el anexo.

Se trató de usar el método de la precipitación con nitrato de uranilo³², pero no fue posible, pues en lugar de obtener un precipitado cristalino fácil de lavar, se obtuvieron fibras que no era posible limpiar.

3. Análisis de Impurezas

Las impurezas que se pueden encontrar en los productos son: NaCl, NaOH, monocloroacetato de sodio y glicolato de sodio. Si bien por el método de precipitación una parte de las impurezas fue eliminada, otra quedó en los productos. Se analizó el contenido de NaOH y NaCl, no se hizo para los otros dos porque no había una forma sencilla de hacerlo. Se asumió que el contenido de estas sales es pequeño y que no afecta, al menos en el grado de precisión de interés, las

propiedades del CMS respecto de un producto puro.

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos:

Tabla 6

Contenido de impurezas en los productos

CMS	%NaOH (± 0.5)	%NaCl (± 0.5)
S1	1	2
S2	1	2
S3	1	1
S4	1	2

A continuación se tabulan los grados de sustitución de los productos obtenidos y los que según la cantidad de reactivos consumidos deberían de tener los productos:

Tabla 7

Comparación DS obtenido vrs DS por reacción

CMS	DS _{obt}	DS _{reac}	%DS _{obt} /DS _{reac}
S1	0.22	0.31	71
S2	0.24	0.39	61
S3	0.16	0.22	73
S4	0.20	0.32	63

C. ANALISIS DE PROPIEDADES

1. Soluciones

Se hicieron las siguientes soluciones:

Tabla 8

Soluciones para análisis de propiedades

CMS	Peso ($\pm 0.05g$)	Agua ($\pm 0.5g$)	%W/W	Denominación
S1	46.60	363.5	9.5	S1-10
S1	115.00	300.0	23.1	S1-23
S2	22.82	376.5	4.7	S2-5
S2	47.00	363.0	9.4	S2-10
S2	94.00	306.0	19.4	S2-20
S3	46.40	363.6	9.5	S3-10
S4	46.80	353.0	9.7	S4-10
S4	88.80	353.0	16.7	S4-17

2. Medidas de Viscosidad

a. Calibración del viscosímetro Brookfield

La viscosidad de las soluciones fue medida en un viscosímetro Brookfield el cual fue calibrado con medidas realizadas a soluciones de carboximetilcelulosa (CMC) en un viscosímetro tipo Ostwald #200 (este viscosímetro está recomendado para viscosidades entre 20 y 100 centistokes). Luego se midió la densidad de las soluciones y se convirtió la viscosidad de centistokes a centipoises. La tabla siguiente presenta los resultados de la calibración:

Tabla 9

Calibración del viscosímetro Brookfield

Solución	Densidad (± 0.001)	η_{Ost} (cp) (± 0.5)	η_{Bro} (cp) (± 0.5) 300 rpm	η_{Ost}/η_{Bro}
CMC-0.8	$1 < d < 1.003$	8.1	9.5	0.84
CMC-1	1.003	23.0	25.5	0.90
CMC-2	1.013	95.0	84.5	1.12

b. Perfiles de viscosidad

A continuación se presentan las figuras de viscosidad contra los parámetros de interés. En todos los casos la viscosidad leída en el viscosímetro Brookfield será multiplicada por el factor de conversión determinado por la solución CMC-1 en el viscosímetro Ostwald.

Temperatura=23 grados

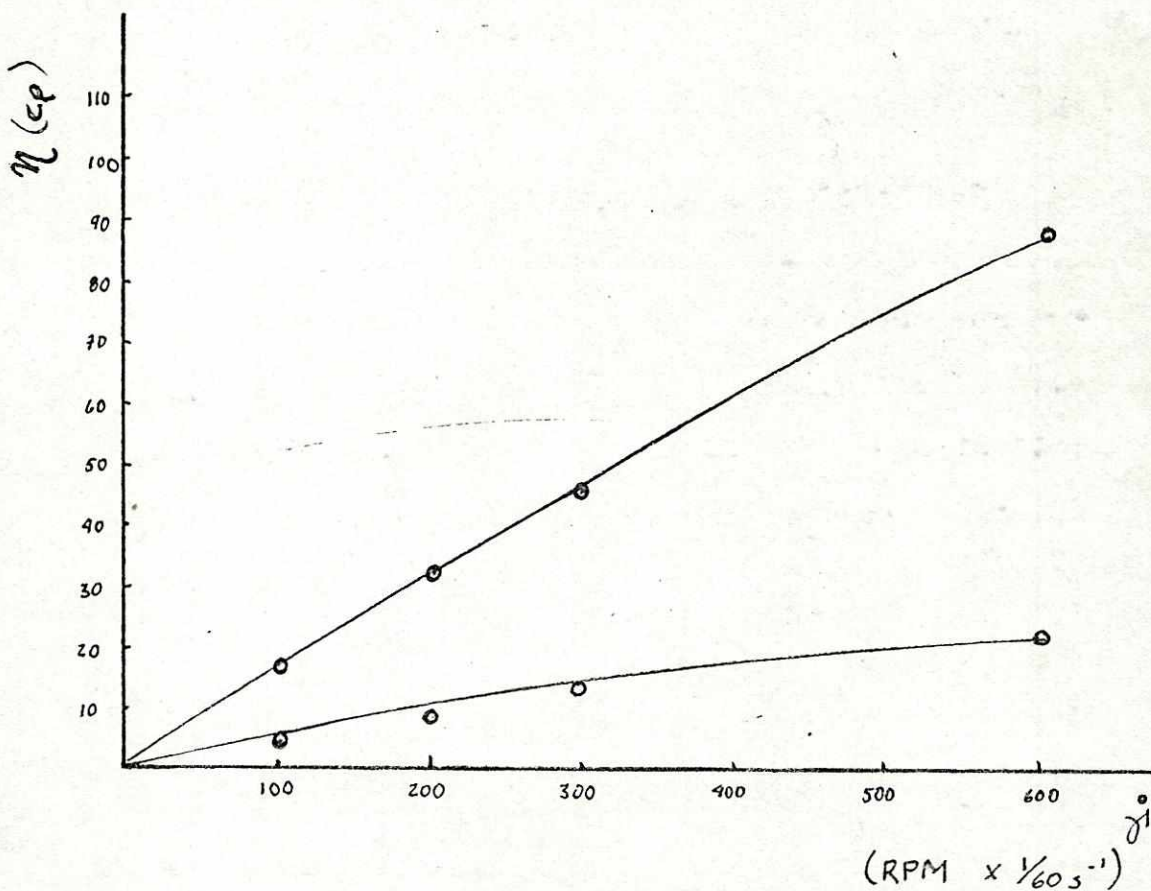


Figura 10. Viscosidad de dos soluciones de CMS vrs velocidad de corte

Las velocidades de corte fueron variadas de menor a mayor y viceversa, pero no se encontró diferencia.

Temperatura=23 grados
Velocidad de corte=300 rpm

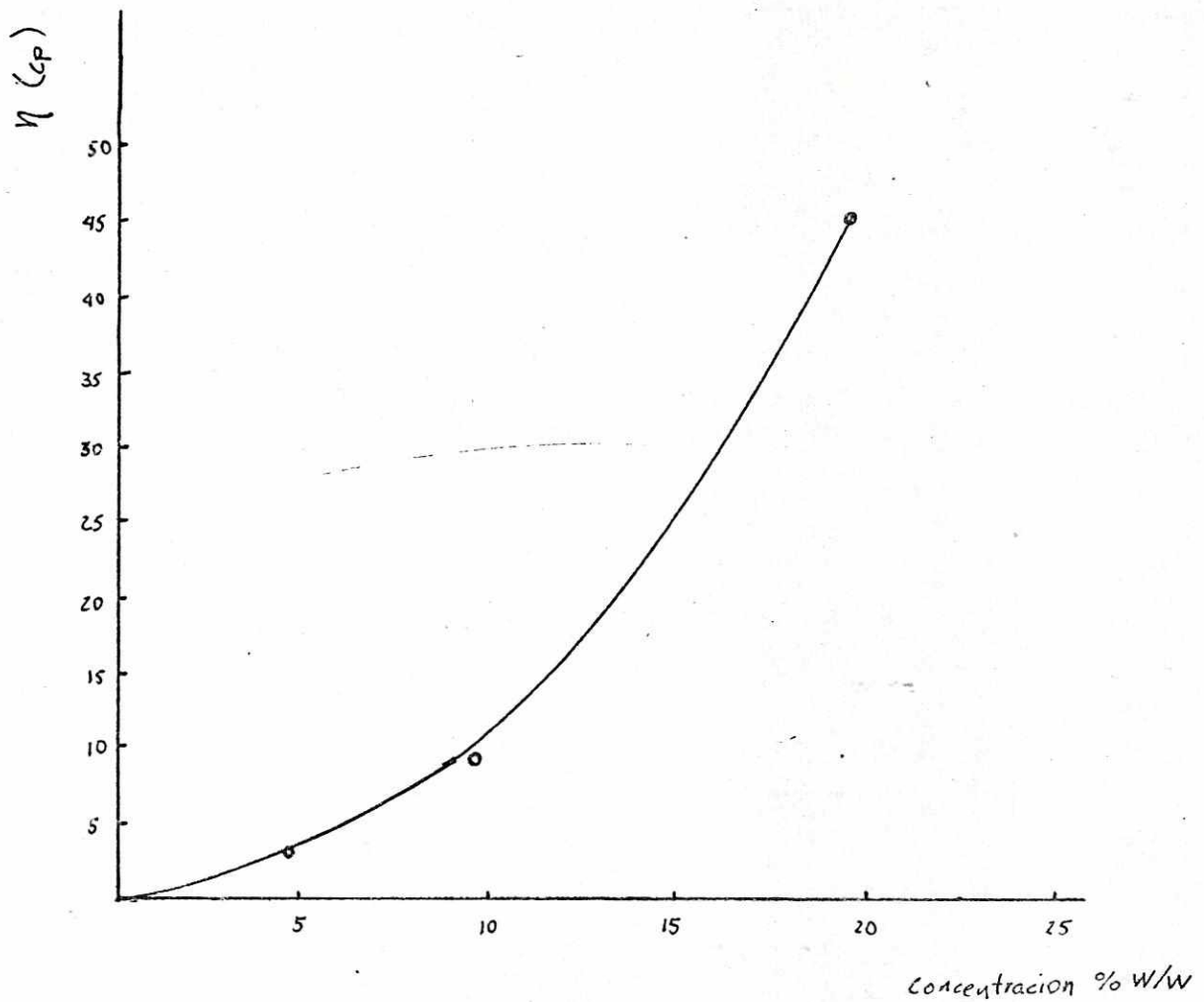


Figura 11. Viscosidad vrs concentración de CMS

Temperatura=23 grados
Velocidad de corte=300 rpm
Soluciones=S1-10, S2-10, S3-10, S4-10

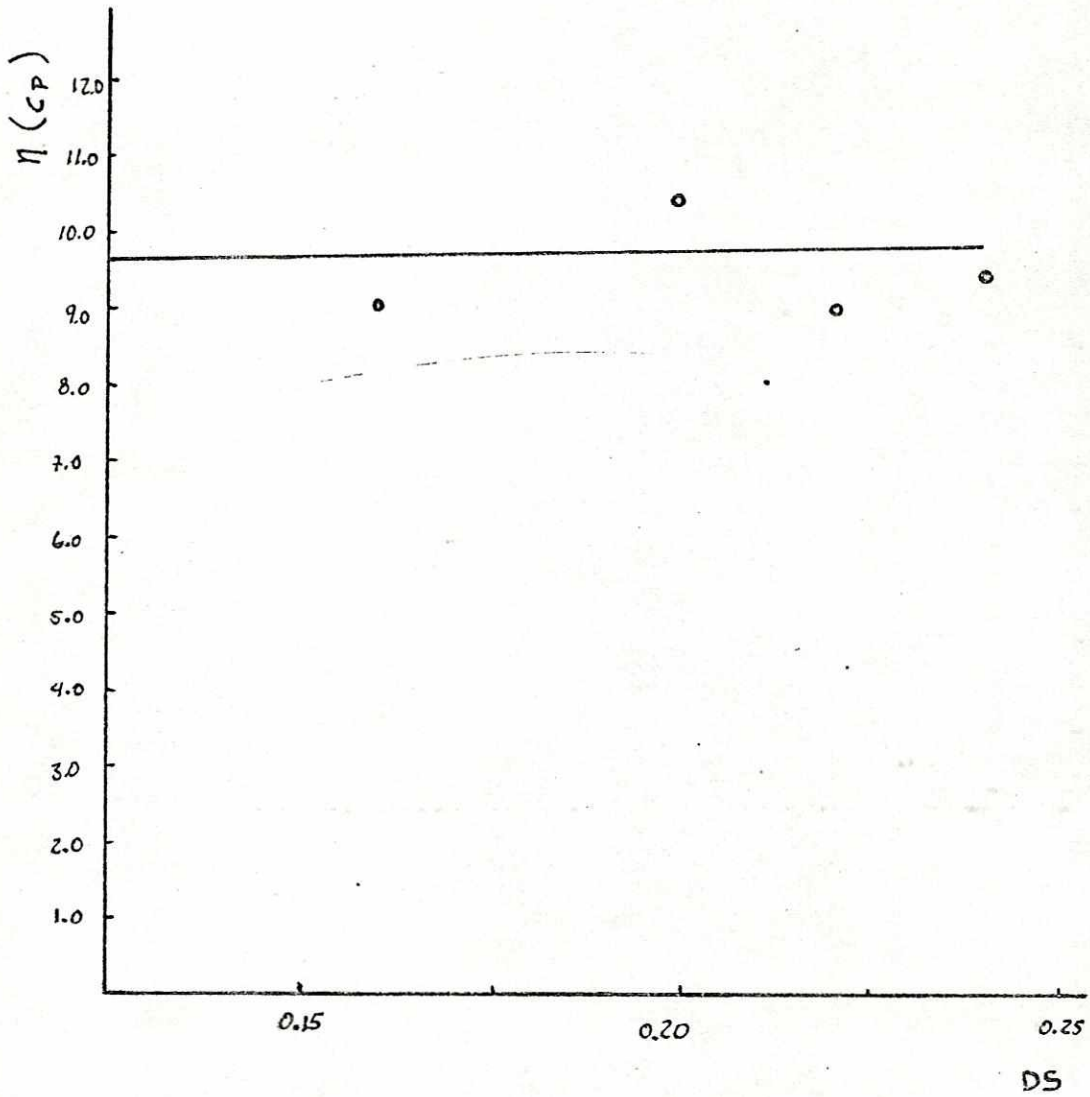


Figura 12. Viscosidad vrs DS

Temperatura= 23 grados
Velocidad de corte= 300 rpm
Solución= S2-20

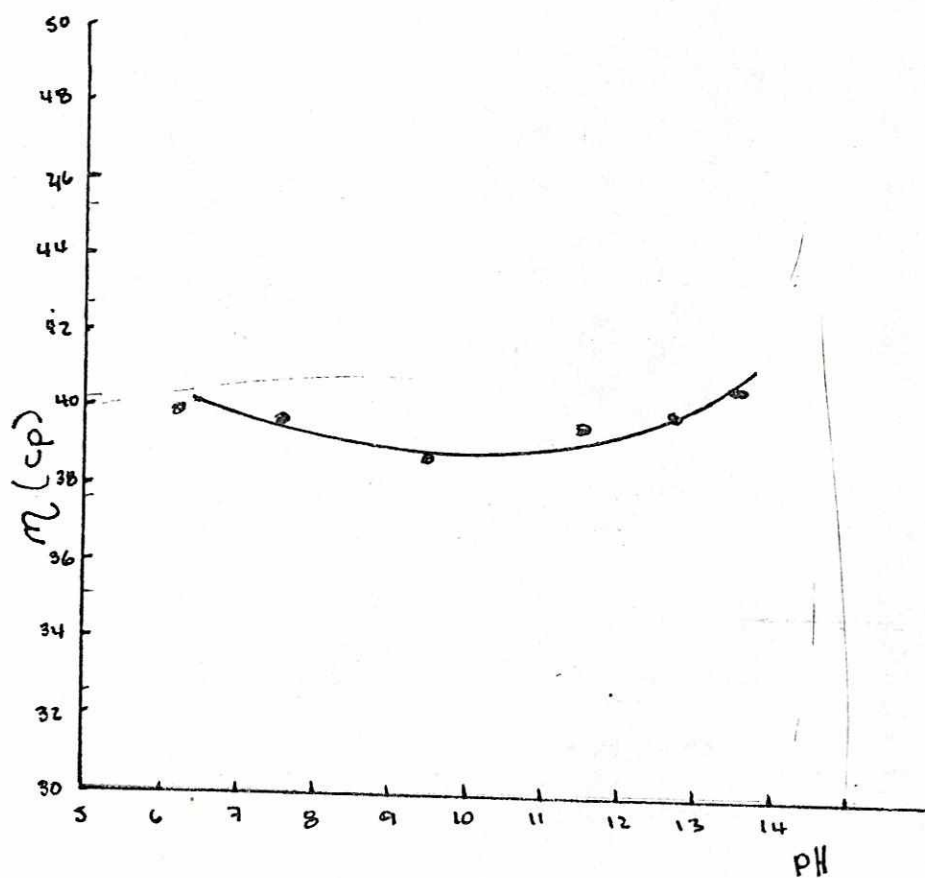


Figura 13. Viscosidad vrs pH

La viscosidad de S2-20 disminuyó un poco pues al ser regulado el pH se añadió solución de NaOH.

Temperatura= 23 grados
Velocidad de corte= 300 rpm
Solución= S4-20

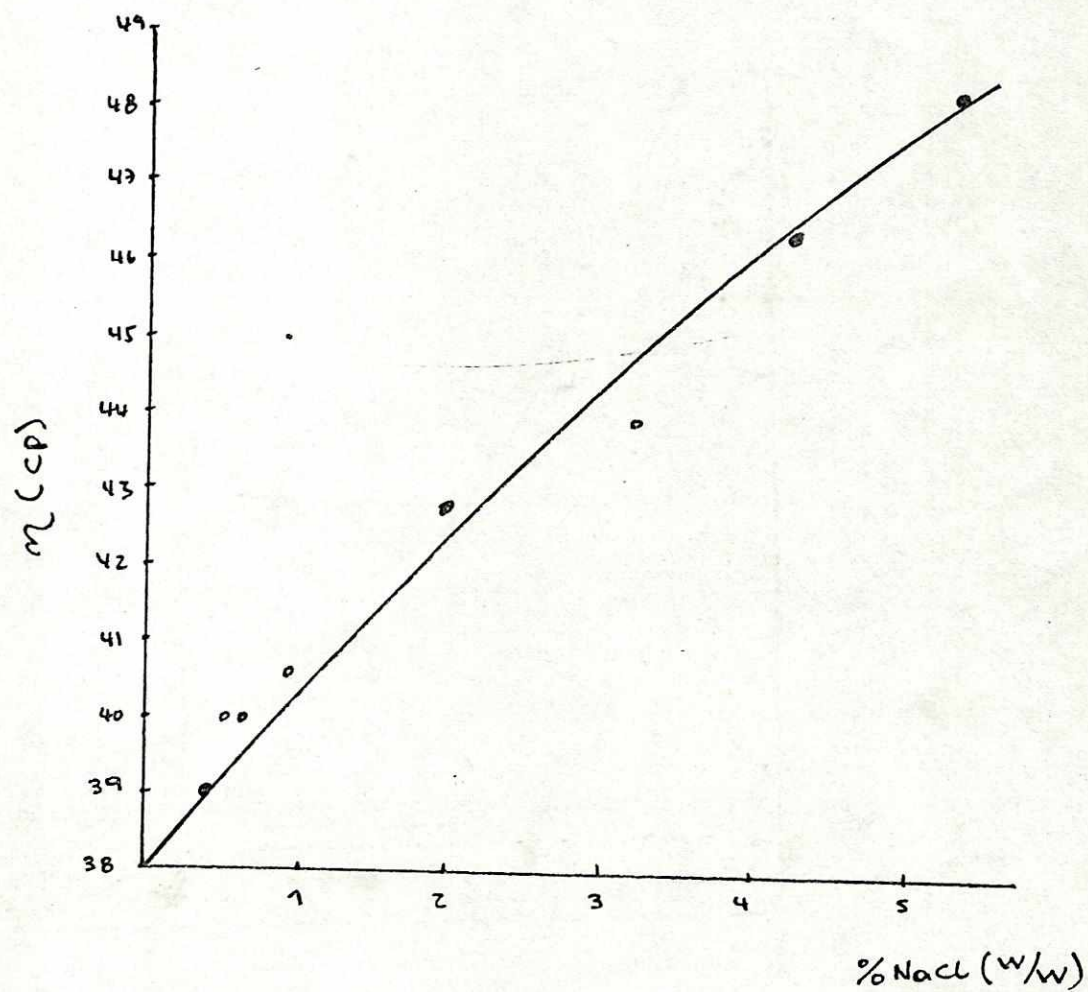


Figura 14. Viscosidad vrs concentración de NaCl

Velocidad de corte= 300 rpm
Solución= S1-23

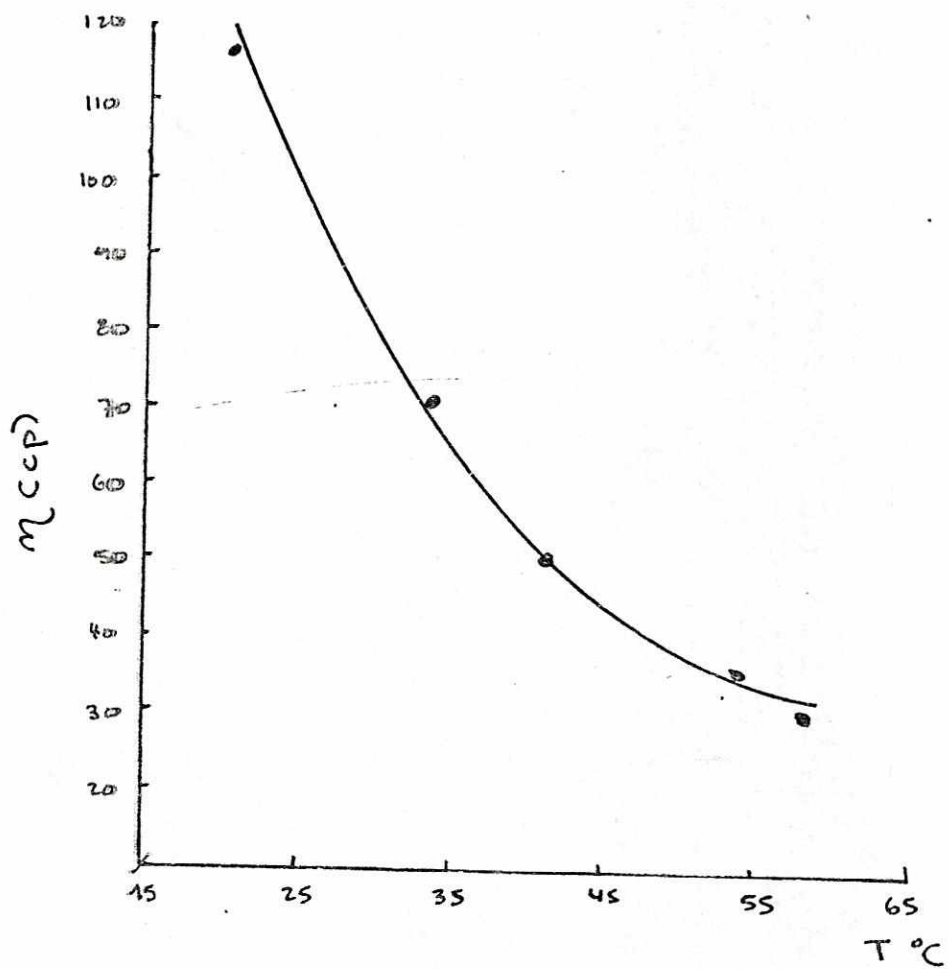


Figura 15. Viscosidad vrs temperatura

Para viscosidades altas y tiempos de lectura cortos se observó que la viscosidad disminuía con respecto al tiempo.

c. Solubilidad vrs DS

A continuación se presentan los resultados del tiempo de solubilización de los cuatro productos obtenidos:

Tabla 10

Tiempo de solubilización vrs DS

<u>CMS</u>	<u>t (seg)</u>	<u>DS</u>
S3	175	0.16
S4	150	0.20
S1	150	0.22
S2	140	0.24

V. DISCUSION DE RESULTADOS

A. LA REACCION

1. La Atmósfera del Sistema

El hecho de que no se pueda eliminar por completo la degradación del almidón, implica que el producto obtenido, además de los productos de reacción, tendrá otros contaminantes provenientes de ésta. Como se mencionó en los resultados, la presencia del oxígeno modifica la degradación aumentándola, por lo que en el sistema utilizado, se hace necesaria la exclusión del mismo debido a que la coloración obtenida al final de la reacción llega a límites críticos si no se hace tal exclusión. Por lo tanto, en el sistema utilizado se hace necesaria la exclusión del oxígeno.

2. El Efecto de la Temperatura

En la gráfica 6 se puede observar claramente que a 50 y 55 grados la velocidad de reacción es más pequeña que a 60 y 65 grados. La temperatura también afecta la velocidad de descomposición del almidón en la misma forma, pero debido a que el tiempo de reacción es más largo, el grado de degradación, indicado por la intensidad del color varía muy poco comparado con la síntesis a 60 grados, por lo que comparando el tiempo de reacción contra el color de la solución se hace recomendable la síntesis a 60 grados centígrados. A 65 grados centígrados el color comienza a

aumentar con respecto a la síntesis a 60 grados centígrados. Sin embargo, es probable que a concentraciones menores de NaOH (sin llegar a límites críticos) la síntesis a 65 grados ofrezca una alternativa a ser considerada.

3. El Tipo de Almidón

La gráfica 7 muestra que al menos en el grado de interés, las diferencias en las velocidades de reacción en función del tipo de almidón no son significativas. Sin embargo, el calor de la solución, parámetro del grado de degradación, sí varió en forma considerable. Esto es justificable en el hecho de que la degradación del almidón se lleva a cabo principalmente al final de las cadenas, por lo que productos con un DP pequeño serán más afectados que los de DP mayor. La relación no es lineal, como se observó (en forma cualitativa), pues el número de cadenas en la reacción va aumentando debido a ruptura de enlaces no terminales.

Otro factor a considerar es el que concierne a las diferencias de viscosidad. La viscosidad de las soluciones del almidón PENETROSE 5370 no son problema a las concentraciones a las que se trabajó. La del tipo 5321, a temperaturas del orden de 60 a 70 grados, tampoco son problema, aunque son marcadamente más altas que las del 5321. Sin embargo, a temperaturas más bajas, las soluciones son tan viscosas que su manejo resulta impráctico.

4. El Efecto de la Concentración de Reactivos

Debido a que la velocidad de reacción de carboximetilación del almidón depende de la concentración del hidróxido de sodio y de monocloroacetato, y la de degradación del almidón sólo al primero de los reactivos, se puede disminuir el efecto degradativo y en consecuencia el color de la solución aumentando la concentración de monocloroacetato con respecto a una concentración fija de NaOH. Con esta modificación se puede acelerar tanto como los parámetros económicos y concentración de sales lo permitan.

Otra forma de bajar la coloración es utilizar menos NaOH (obteniendo un producto con menor DS), pero en este caso el factor limitante es la cantidad mínima de NaOH para lograr una sola fase. Esto quiere decir que a determinada concentración de reactivos, el DS mínimo no puede ser elegido arbitrariamente.

El problema de obtener varias fases es que se obtienen productos muy heterogéneos con fracciones insolubles como lo demuestran los resultados.

5. El Método de Mohr Respecto al pH

En la literatura se menciona como rango adecuado del método a pH's entre 7 y 10. Sin embargo, el estudio realizado indica que a pH's cercanos a 10 se empieza a detectar menos cloruro. Por ello fue prudente llevar el pH de las soluciones al rango entre 7 y 8.

B. ANALISIS DEL PRODUCTO

1. Porcentaje de Recuperación y Humedad

Los resultados obtenidos en lo que respecta a la recuperación del CMS como sólido son poco representativos y en última instancia sólo indican un límite inferior. En la literatura se encuentran porcentajes de recuperación de alrededor de 90%. Considero que haciendo la recuperación de forma más cuantitativa se puede llegar a ese orden de rendimiento.

La humedad de los productos osciló entre 17.5 y 16%. Si comparamos los extremos se puede observar que el producto con un mayor grado de sustitución (S2) absorbió un 1.5% de humedad más que el de menor DS (S1). El efecto es pequeño, pero en casos en los que el DS varíe más es posible que se vea aumentado.

2. El Grado de Sustitución

La comparación entre el DS determinado en el método de lavado ácido y el que se esperaba por el análisis de Mohr da los datos necesarios para poder concluir acerca de la reacción de competencia. Esta reacción, la formación de glicolato de sodio, es del mismo tipo que la reacción de formación del CMS. Los resultados indican que en tiempos de aproximadamente cuatro horas (tiempo de reacción al que se obtuvieron S1 y S3), el porcentaje de utilización de los reactivos en la carboximetilación es del 70% aproximadamente, y que a tiempos de aproximadamente siete

horas es de más o menos 62%. Esto quiere decir que la reacción de competencia es importante en el sistema utilizado y que, por lo tanto, es necesario tratar de inhibirla. No se investigó la reacción de competencia a varias temperaturas. Un estudio de este tipo puede ayudar a decidir a qué temperatura hacer la síntesis de CMS minimizando la velocidad de la reacción de competencia (viendo cuál de ellas es más afectada por la temperatura).

Este resultado también indica que el método utilizado para la determinación de la cinética es limitado, ya que no puede diferenciar entre la reacción de interés y la de competencia.

3. Contenido de Impurezas

La concentración de NaOH obtenido indica que este se encuentra en forma apreciable en el sólido. Es factible que la carbonatación del NaOH con CO_2 inyectado a la solución antes de la precipitación pueda ser una solución para eliminar el exceso de NaOH, ya que así se obtiene un producto al que es inerte aún con el almidón sin reaccionar. La concentración de NaCl y otras sales aparentemente no tiene un efecto de importancia en lo que se refiere a la estabilidad del producto.

C. ANALISIS DE PROPIEDADES

1. Calibración de Viscosímetro Brookfield

La constante de calibración entre el viscosímetro

Brookfield y el Ostwald fue variable respecto de la solución. Se escogió el valor intermedio, pero sin otro criterio que el de que dos soluciones dieron la constante menor que uno (Tabla 9) y sólo una mayor. Probablemente debido a la tixotropía de las soluciones de CMC, se tomó la lectura después de algún tiempo considerable de agitación.

2. Perfiles de Viscosidad

a. Viscosidad vrs velocidad de corte

Las soluciones demostraron un comportamiento no-newtoniano, pues las gráficas de viscosidad vrs velocidad de corte, tiene la forma correspondiente a lo de un flujo tixotrópico. Al aumentar el número de revoluciones del viscosímetro, aumentó la lectura de viscosidad, pero no de una manera lineal. Un aumento de dos en la velocidad aumentó la viscosidad en un factor menor. Este efecto es más notorio conforme aumenta la viscosidad de las soluciones (52-20).

b. Viscosidad vrs [CMS-Na]

Aún a concentraciones cercanas al 20%, la viscosidad de las soluciones es pequeña. Esto indica que se pueden hacer soluciones más concentradas sin riesgo a que las viscosidades sean muy altas. Este es un efecto que se debe a que el producto inicial PENETROSE 5370 tiene un DP bajo y además éste disminuyó en el transcurso de la reacción debido a la degradación alcalina del almidón.

c. Viscosidad vrs DS

Las soluciones comparadas no tenían exactamente las mismas concentraciones aunque para la precisión deseada se pueden considerar como iguales, ya que más que un resultado cuantitativo interesa uno cualitativo. De los resultados obtenidos se puede concluir que, en el rango cubierto en el presente estudio, la viscosidad no depende en forma considerable respecto al DS. Las pequeñas diferencias se pueden deber también a otros factores como: pequeñas variaciones en DP, tratamiento de la solución.

d. Viscosidad vrs pH

Las variaciones encontradas desde el pH= 11.65 hasta 8.4 son probablemente debidas a diluciones por la adición de ácido. Es decir, el efecto del pH sobre la viscosidad es nulo en el rango de 8 a 12. A pH's menores a 8 es probable que parte de los grupos carboxilato han empezado a pasar a la forma ácida (no disociada) y este cambio en la estructura puede ser el responsable del aumento en la viscosidad. Considerando que el CMS es un polielectrolito, se esperaría que la viscosidad disminuyera con el pH si éste es suficiente como para que exista una forma no disociada. Sin embargo, en este caso la formación del ácido no disociado permite la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, lo cual puede traer como consecuencia un aumento en la viscosidad debido a la presencia de varias cadenas unidas por estos puentes que se comportan como

moléculas de más alto peso molecular.

e. Viscosidad vrs [NaCl]

En el rango investigado siempre aumentó la viscosidad al aumentar la concentración de sal. Esto es contrario a lo esperado ya que el CMS es un polielectrolito. Sin embargo, es factible que el NaCl cause este efecto, considerando que el CMS esté completamente dissociado y que no se altera su estructura porque no existe un equilibrio que dependa de la $[Na^+]$. El hecho de que aumente la viscosidad con un aumento en la $[NaCl]$ puede interpretarse como el resultado de una mayor "concentración" del CMS debido a que la cantidad de agua disponible por molécula de polímero es menor por la presencia de la sal disuelta.

f. Viscosidad vrs Temperatura

En estas mediciones se pudo observar que el CMS es un fluido tixotrópico, ya que a tiempos cortos de agitación la viscosidad no era estable, iba de mayor a menor hasta alcanzar el equilibrio. En esta prueba se observó mejor que en otras este efecto, debido a que las viscosidades eran más altas.

La gráfica 13 muestra que la Temperatura reduce considerablemente la viscosidad de las soluciones, especialmente cuando ésta es alta.

g. Solubilidad vrs DS

El rango de DS analizado fue pequeño por lo que las solubilidades obtenidas por el método utilizado variaron

poco, aunque sí se puede concluir que a mayor DS aumenta la velocidad de solubilidad. Si bien en el caso analizado el tiempo de solubilización fue casi igual en todos los casos, al disolver cantidades de CMS más grandes el efecto, aún con poco diferencia de DS, puede llegar a ser importante.

VI. CONCLUSIONES

1. Con el sistema utilizado fue posible realizar la síntesis de CMS en solución acuosa, pero con limitaciones de pureza de reacción, ya que la reacción de competencia (formación de glicolato de sodio) se lleva a cabo de manera significativa.

2. El sistema utilizado es útil para la síntesis de CMS en solución. Sin embargo, la obtención de la sal sólida a partir de las soluciones sintetizadas se hizo de una forma que al menos en principio parece poco probable de ser llevada a cabo en la industria, pues involucra el uso de grandes cantidades de etanol debido a la gran solubilidad de los productos. Sin embargo, si llega a desarrollarse un método eficiente para la recuperación del mismo por ejemplo por destilación o secado por agentes secantes que son luego utilizables, entonces puede pensarse en la obtención del sólido.

3. La exclusión del oxígeno del sistema es necesaria para obtener productos aceptables.

4. Los productos que se pueden obtener tienen un grado de sustitución acotado inferior y superiormente (al menos en el caso del almidón 5370). Inferiormente por la homogeneidad del producto y superiormente por el grado de degradación que se puede alcanzar.

5. La temperatura más adecuada para síntesis de un producto con un DS entre 0.2 y 0.3 fue de 60 grados.

6. Si se desea un producto con menor grado de degradación se puede utilizar un producto con un DP más alto. Sin embargo, aquí se compromete la viscosidad.

7. Si se quiere hacer más rápido la reacción, se puede agregar un exceso de NaAcCl. Esto si se quiere mejorar la calidad del producto, pero el gasto de reactivos será mayor.

8. El método de Mohr para determinar el % de reacción presenta la limitación de que no diferencia entre la síntesis de interés y la reacción de competencia. Sin embargo, dado lo sencillo del mismo, se puede complementar haciendo un estudio de la cinética de la reacción de competencia y así se podrá saber qué porcentaje del cloruro corresponde a cada reacción. Además, si se trata de una síntesis de rutina, se puede saber qué producto se obtendrá sabiendo qué cantidad de reactivos se utiliza en cada síntesis.

9. El método del lavado ácido para determinar el DS es muy largo como para tomarlo como base de un control de calidad de rutina. Considero más factible para nivel industrial utilizar parámetros físicos que sean los que definen la utilidad del producto. Por ejemplo: solubilidad, viscosidad.

10. Los derivados sintetizados del almidón 5370 en general son productos de muy baja viscosidad, aún a

concentraciones altas y temperaturas bajas.

11. Los productos obtenidos son rápidamente solubilizados en agua, tanto fría como caliente.

VII. RECOMENDACIONES

- En primer lugar deben hacerse pruebas a nivel industrial y así poder ver si los resultados obtenidos a nivel de laboratorio son reproducibles o determinar si existe una correlación entre ambos sistemas.

- En el caso que interese la obtención del sólido más que el de soluciones acuosas, es necesario un estudio de la síntesis usando como medio etanol, porque de esta forma la cantidad del etanol gastado es mucho menor.

- El análisis de propiedades realizado es muy específico ya que sólo se realizó a un tipo de almidón y con productos muy parecidos. Es necesario hacer este estudio en una forma más amplia ya que así se podrá tener un mejor conocimiento de las propiedades generales del CMS, con lo cual para cada utilidad se podrá recomendar un producto que posea las cualidades óptimas.

- En lo que respecta a la síntesis, se debe realizar un estudio que determine los límites de las concentraciones y tipos de productos que se pueden obtener de una manera más precisa.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Streitwieser, A. y C. Heathcock. Introduction to
1981 Organic Chemistry. New York, MacMillan
Publishing Company Inc.
2. Radley, J. Starch and its derivatives.
1954 3era ed. New York, John Wiley.
3. Pigman, W. Chemistry of Carbohydrates.
1948 New York, Academic Press
4. Pascholl, E. F. y R. L. Whistler. Starch Chemistry
1965 and Technology. 1,2. New York, Academic
Press.
5. Cowie, J., Greenwood, J., J. Chem. Soc. 2658
1957
6. Ulmann, M., Makromol. Chem., 10:221
1953
7. Kerr, R. Chemistry and Industry of Starch,
1950 Academic Press Inc., USA.
8. Holló, J., et. al. Chemical Abstracts. 54: 5137.
1960
9. Ibid. Chemical Abstracts. 54: 20259.
1960
10. Chowdhuey, J. K. Biochemistry Z. 148: 76.
1924
11. Moe, O.A., USP 2510089.
1950
12. Sarui, K and Akinaya, Y., Jap. Pat. 697.
1953
13. Sichel-Werke AG, Ger. Pat. 920780.
1954
14. Pelizzari, A. Z., Spanish Pat. 233326.
1957
15. Hayashi, K., Jap. Pat. 92
1959

15. Hayashi, K., Jap. Pat. 92
1959
16. Sakaguchi, Y. y Ishigu, I. Sen-i Gakkaishi, 14:
1958 814
17. Felui, J.P., Spanish Pat. 250609
1959
18. Ajinomoto KK, Jap. Pat. 3699
1961
19. Hayashi, K., Jap. Pat. 5298
1961
20. Toth, J., Budapesti Moszaki Egyetem Megogazdasagi
1952-4 Kem. Techn. Tanzzekeanek enek Evkonyve,
21. Manning, J. Chem. Phys., 51: 924
1969
22. Sloan, J. et al., J. Chem. Eng. Data, 7:156
1962
23. Bella, J., Kodet, J., et al., Chem Abst., 72: 56969
1970
24. Bayerlein, F., Habereeder, P., German Off. 2132813
25. Ibid. German Offen. 2244554
26. Taylor, N., Jou. App. Pol. Sci., 24: 2031
1979
27. Billmeyer, F., Texbook of Polymer Science.
1971 2nd. Ed., USA, Wiley-Interscience
28. Ander, P., Kardan, M., Macromolec., 11:2431
1984
29. Whistler, R. L. et al. Methods in Carbohydrate
1963 Chemistry. USA, Academic Press.
30. Skoog, D. y D. West. Fundamentals of Analytical
1981 Chemistry. 4th Ed., USA, Saunders
Publishing Company.
31. Eyler, R., Klug, E., Diephius, F., Anal. Chem.
1947 19:24
32. Francis., Anal. Chem. 25: 941
1953

33. Rodley, J. A. Starch Production and Technology.
1976 England, Applied Science Publishers.
34. Brautlecht, C. A. Starch. Its Sources, Production
and Uses. 1963 New York, Reinhold Publishing
Corporation.
35. James, R. W. "Industrial Starches". Chemical
Technology Review. (23). 1964 USA, Noyes Data
Corporation.
36. Glicksman, M. Gum Technology in the Food Industry.
1969 New York, Academic Press.

ANEXO 1

Fórmula para determinar DS en el método de lavado ácido

Definiciones:

V = volumen gastado de HCl

V₁ = volumen utilizado de NaOH

PM = peso molecular del CMS

C = concentración del HCl = (0.430 ± 0.005) M

C₁ = concentración de NaOH = (0.464 ± 0.002) M

P = peso de muestra analizada

A = # moles COO⁻ = V₁*C₁ - V*C

DS = # moles COO⁻/# moles glucosa = A*PM/P

PM = 162*(1-DS) + DS*221 = 162 + 59DS

por lo tanto, sustituyendo PM en DS:

DS = A(162 + 59DS)/P

DS*P - 59(A)(DS) = 162A

DS = 162A/(P - 59A)