

Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos

A review of using organic acids to chemically modify starch

Oscar Iván Peñaranda Contreras¹, Jairo Ernesto Perilla Perilla² y Néstor Ariel Algecira Enciso⁵

RESUMEN

La obtención de un material biodegradable a partir de la reacción del almidón con ácidos orgánicos tiene gran interés debido a que conllevaría a la generación de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas que podrán utilizarse ampliamente en las industrias de la química fina, cosmética y alimentos. Así mismo, el almidón modificado, al poseer carácter biodegradable, ayudaría a la disminución de contaminantes de residuos sólidos. Este artículo presenta una revisión de algunos estudios sobre las modificaciones de los almidones con ácidos orgánicos y las aplicaciones en los sectores de la industria química.

Palabras clave: almidón, biopolímeros, ácidos orgánicos, modificación química, esterificación.

ABSTRACT

Obtaining a biodegradable material from the reaction of starch with organic acids has great interest because it would lead to producing new materials having chemical and physical properties which can be widely used in the fine chemicals, cosmetics and food industries. Modified starch thus has biodegradable properties which would help to reduce the amount of polluting solid waste. This paper gives a summary of some studies regarding modifying starch with organic acids and its applications in the field of chemical industry.

Keywords: starch, biopolymer, organic acid, chemical modification, esterification.

Recibido: mayo 14 de 2008

Aceptado: octubre 27 de 2008

Introducción

En una variedad de tejidos de origen botánico, incluyendo los frutos, semillas, hojas y tubérculos, se encuentra el almidón. Este posee la característica de ser la reserva de carbohidratos de las plantas, es insoluble en agua fría y generalmente está depositado como diminutos gránulos de tamaño entre 1 a 100 micrómetros y con la posibilidad de tener mayores diámetros (Wurzburg, 1986).

Las diferentes características del almidón, no sólo la morfología y el tamaño del gránulo, sino también la calidad y la composición que posee, están muy relacionadas con la procedencia de la fuente vegetal de la cual se obtiene (Reis y Cunha, 2005) y a su vez puede variar las características entre la misma especie.

El almidón está constituido esencialmente por una mezcla de polisacáridos conformada por amilosa y la amilopectina, y una fracción minoritaria (de 1% a 2%) de conformación no glucosídica (French, 1984). La mayoría de los almidones en su estructura glucosídica está conformada por 20% de amilosa, y el restante 80% de amilopectina.

La amilosa es esencialmente un polímero, en el cual las unidades de anhidro glucosas están presentes y unidas en mayor parte por enlaces glucosídicos $\alpha(1-4)$ (Figura 1) y un leve grado de ramificación en enlaces $\alpha(1-6)$. La molécula tiene un peso molecular promedio de 10^5 a 10^6 g/mol (Tester *et al.*, 2004) y por la presencia

de grupos hidroxilos ofrece propiedades hidrofílicas al polímero (Wurzburg, 1986).

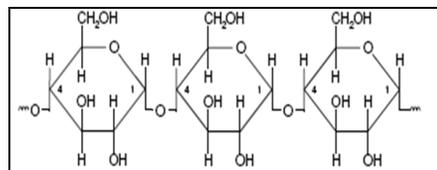


Figura 1. Segmento de la estructura de la amilosa

La otra fracción del almidón es la amilopectina, que son moléculas más grandes que la amilosa y contienen enlaces glucosídicos $\alpha(1-4)$ y $\alpha(1-6)$ (Figura 2) y ramificaciones que dan a su forma molecular semejanza a un árbol (Reis y Cunha, 2005). La macromolécula posee un peso molecular comprendido de 10^7 a 10^8 g/mol (Tester *et al.*, 2004).

La funcionalidad y propiedades del almidón, como la resistencia mecánica y la flexibilidad, relacionadas con el carácter de la región cristalina, dependen de la relación entre la amilosa y la amilopectina, del grado de ramificación y de la distribución del peso molecular (Reis y Cunha, 2005).

Varios estudios se han enfocado en la utilización del almidón no modificado, por ser un producto biodegradable, con características no tóxicas, de naturaleza abundante y de bajo costo. El almidón nativo es usado actualmente en la industria como recubrimientos,

¹ Ingeniero químico. Estudiante M.Sc., en Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, oipenarandac@unal.edu.co

² Ingeniero químico. M.Sc., Ingeniería Química. Ph.D., en Ingeniería de Polímeros. Profesor, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. jeperillap@unal.edu.co

³ Ingeniero químico. M.Sc., Ingeniería Química. Profesor Asistente, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. nalgecira@unal.edu.co

textiles, alfombras, aglutinantes, absorbentes, entre otros (Whistler y BeMiller, 1993; Whistler *et al.*, 1984).

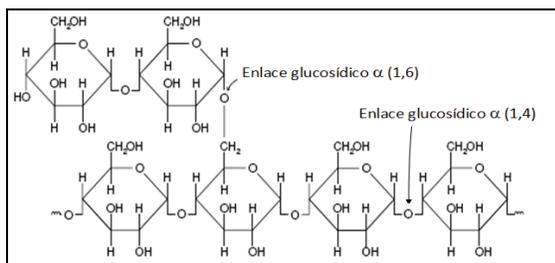


Figura 2. Segmento de la estructura de la amilopectina

Sin embargo, el uso del almidón sin modificar es limitado debido a su fragilidad en el área de empaques, el deterioro de las propiedades mecánicas a condiciones ambientales por la exposición con la humedad, la reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad, así como su incompatibilidad con algunos solventes y polímeros (Fang *et al.*, 2002; Gong *et al.*, 2006; Jyothi *et al.*, 2005; Santayanon y Wootthikanokkhan, 2003)

Debido a las limitaciones de los almidones en cuanto a propiedades mecánicas y químicas, y a su alta degradación, se realizan modificaciones, que pueden realizarse por tres métodos: reacciones de cambios de tipo físicos, químicos y microbianos o por una combinación entre estas.

El presente documento se centrará en la revisión de las investigaciones sobre la modificación química del almidón con ácidos orgánicos con el objetivo de identificar el empleo de algunos catalizadores, las técnicas de la modificación y las aplicaciones de los almidones modificados.

Modificación química del almidón

La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón. Reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación y la hidrólisis de los grupos hidroxilos, son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón (Figura 3).

El grado de sustitución está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (DS) es 3 debido a que se presentan tres grupos hidroxilo disponibles por unidad de anhidroglucosa (Miladinov y Hanna, 2000).

En general la esterificación de los polisacáridos con ácidos orgánicos y derivados del ácido es una de las transformaciones más versátiles de estos biopolímeros (Heinze *et al.*, 2006).

La introducción de un grupo éster en el polisacárido constituye un desarrollo importante debido a que permitirá modificar la naturaleza hidrofílica y obtener cambios significativos en las propiedades mecánicas y térmicas.

Los ésteres de almidón generalmente se preparan por la reacción del almidón con donadores de acilo anhídridos o la reacción con acilos clorados y en presencia de solventes orgánicos (Kapuśniak, 2004).

La modificación del almidón de yuca que realizó Santayanon (2003) es la acilación, en donde el anhídrido propiónico se emplea como un agente de esterificación. La reacción se llevó a cabo en

presencia de piridina como catalizador y concluyó que el contenido propionílico en el éster no es linealmente dependiente con las variables de reacción.

La reacción propuesta por Kapuśniak (2004) consiste en sintetizar ésteres de gran peso molecular (C8-C18) de almidón de patata sin utilizar solventes orgánicos. La síntesis es la gelatinización del almidón por ácido fórmico, seguido por tratamiento con grupos de acilo clorados.

Fang y colaboradores (2002) realizaron la modificación del almidón de la papa usando la mezcla de ácidos grasos clorados derivados de los aceites recuperados y usando grupos de acilo clorados de dos componentes ácidos.

Así mismo, los usos potenciales de los ésteres de almidón están relacionados con el grado de esterificación o sustitución del compuesto. Los ésteres con mediano a alto grado de sustitución, entre 0,5-2,5, pueden tener propiedades como la hidrofobicidad y aplicaciones como adhesivos, filtros de cigarrillos, tabletas, plásticos biodegradables y adsorbentes de metales iónicos (Shogren, 2003).

También, una de las técnicas usadas en la modificación química del almidón es el entrecruzamiento, en el cual se usan como materias primas reactivos bi o polifuncionales que pueden reaccionar con uno o más grupos hidroxílicos. Entre los productos químicos aprobados y usados para reticular el almidón se encuentran: el oxicloruro de fósforo, el trimetafosfato de sodio y las mezclas de anhídrido adípico y anhídrido acético (Thomas y Atwell, 1999).

Procedimientos

En la modificación del almidón se han estudiado varios procedimientos: usando un reactor con métodos convencionales de calentamiento y presión; activando el almidón y modificando con ácido orgánico; otros, mediante la reacción reactiva con una extrusora mohosillo o doblehusillo; y algunos, usando como método de calentamiento el microondas (Aburto *et al.*, 1999; Aburto J., A. I.; Borredon E., 1999; Atanu *et al.*, 2006; Caldwell y Wurzburg, 1957; Centro Internacional de Agricultura Tropical, 2007; Chakraborty *et al.*, 2005; Demiate *et al.*, 2000; Duprat *et al.*, 1980; Fang *et al.*, 2002; Fox y Cameron, 1997; French, 1984; Gómez y Montoya, 2004; Gong *et al.*, 2006; Gottret *et al.*, 2002; Jyothi, 2005; Miladinov y Hanna, 2000; Ruiz, 2006; Tara, 2005).

Uno de los procedimientos para la modificación de almidón son reacciones a altas temperaturas y presiones con métodos de intensas mezclas. Runkel y sus colaboradores (1999) prepararon ésteres de acetatos de almidón con grados de sustitución entre 1,2 a 2,6, calentando el almidón con anhídrido acético a 180 °C a una presión de 5 bares por 30 minutos.

El método seleccionado por Shogren (2003) fue el calentamiento de mezclas del almidón con ácido acético glacial y anhídrido acético a bajos volúmenes de reacción de 50 microlitros. Para el caso del acetato de almidón con grados de sustitución entre 0.5 a 2.5, las reacciones se realizaron entre 160 °C a 180 °C desde 2 a 10 minutos de reacción.

Lozano y Perilla (2006) activaron los grupos hidroxilos del almidón con tetrahidrofurano durante 30 minutos en un sistema de agitación continua, posteriormente es agregado el ácido láctico para obtener el correspondiente éster del almidón.

Vaca-García y sus colaboradores (2000) usaron el proceso de extrusión reactiva de 180 °C a 230 °C para preparar ésteres de almi-

dón, en una extrusora de doble tornillo, donde se realizó la reacción de metil ésteres de ácidos grasos en un proceso de transesterificación, catalizada con hidróxido de sodio.

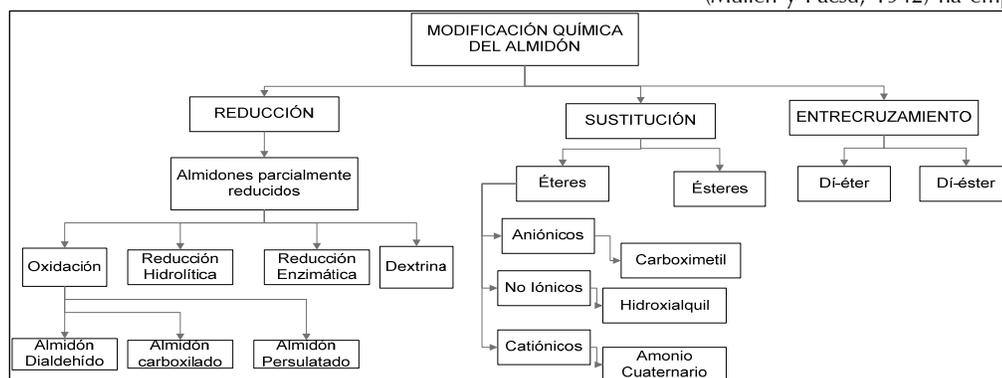


Figura 3. Modificación química del almidón

Bastoli y colaboradores (2001) realizaron un estudio en la obtención de composiciones biodegradables a partir de un éster de polisacárido, éster de celulosa y almidón. En la preparación de dicha composición hicieron una mezcla de los componentes en una extrusora de doble tornillo y la salida del producto en forma de pellets. Como resultado encuentran una biodegradación, por pérdidas de peso, mayores al 60 % en 90 días.

Otro tipo de procedimiento es cambiar la forma de calentamiento. Las reacciones se pueden llevar a cabo por microondas. Generalmente con este calentamiento la reacción es acelerada bajo algunas condiciones, principalmente debido a la velocidad a la cual una mezcla puede ser calentada y a las altas temperaturas que fácilmente son obtenibles en la reacción (Atanu *et al.*, 2006; Grazyna, 2000).

En un estudio, Atanu (2006) encontró que para un tiempo de calentamiento, el método por microondas, comparado con el calentamiento convencional, da mayores DS y ligeramente mayores producciones. Por ejemplo, en la reacción del maleato de almidón da un éster con DS de 0,13 y 80% de producción empleando un calentamiento convencional comparado con un 90% de producción y un DS de 0,25, utilizando la reacción con microondas.

A pesar de que el agua no es medio recomendado para reacciones de esterificación, varios ésteres de polisacáridos son obtenidos a partir de este solvente.

Tomasik y colaboradores (1995) obtienen complejos de almidón con ácidos dióicos empleando como medio de reacción el agua. Jancy y Raja (1999) usaron el procedimiento de Tomasik (1995) y observaron que la modificación del almidón con el ácido succínico se lleva a cabo en la región amorfa, y las propiedades físico-químicas no son afectadas en comparación con los ácidos oxálico y málico.

Así mismo, este procedimiento de medio de reacción acuoso se utiliza en la obtención del acetato de almidón (Heinze *et al.*, 2006).

Catalizadores

En las modificaciones de polisacáridos con catalizadores ácidos, en el proceso de esterificación con ácidos carboxílicos anhidros podrían presentarse degradaciones del producto (Heinze *et al.*, 2006). Una alternativa para disminuir la degradación en el producto es la utilización de catalizadores básicos.

Piridina

La reacción típica en la modificación del almidón, desde 1922 (Mullen y Pacsu, 1942) ha empleado un catalizador de tipo base no nucleofílica como la piridina.

Este solvente, que actúa como catalizador, prefiere los catalizadores ácidos, ya que presenta menor degradación del almidón y el éster (Santayanon y Wootthikanokkhan, 2003). En la Figura 4 se presenta un mecanismo de la modificación del almidón con ácido succínico.

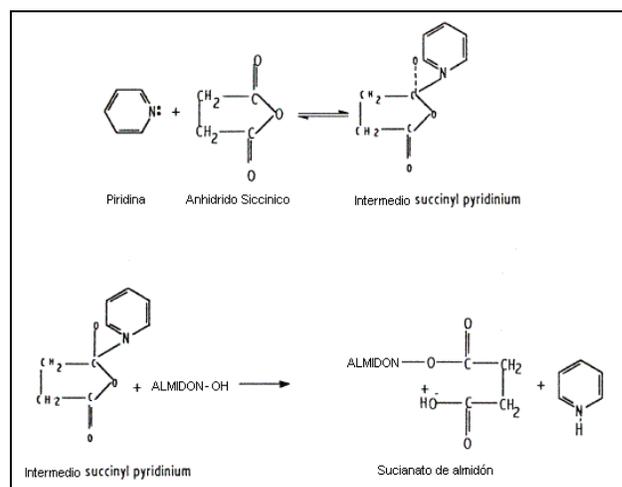


Figura 4. Mecanismo de reacción con piridina

Sn(Oct)₂

Para la formación de hidroxialquil-ésteres de almidón, las reacciones emplean como catalizador ácido de Lewis de tipo metálico: el 2 etil-hexanoato de estaño, Sn(Oct)₂.

Narayan y colaboradores (1996) señalan que para la modificación del almidón y la reacción polimerización del monómero (ε-caprolactona) puede llevarse a cabo mediante catalizadores ácidos de tipo Lewis: Ti, Zn y de preferencia hacia el Sn(Oct)₂. Esta reacción es una polimerización de anillo abierto de la ε-caprolactona. La iniciación del anillo abierto procede del grupo hidroxilo de la fase del almidón, llevando a la inserción de las cadenas de la policaprolactona en el almidón.

DMAP

La adición de DMAP (4-N,N-Dimetilaminopiridina) podría incrementar hasta 104 veces la velocidad de reacciones de esterificación de los polisacáridos (Heinze *et al.*, 2006).

Hidróxido de sodio

Song y colaboradores (2006) desarrollaron la reacción del octanoil succinato de almidón de arroz con hidróxido de sodio como catalizador. Ellos plantean un mecanismo de reacción, el hidróxido de sodio, el cual es usado en la sustitución nucleofílica de los grupos hidroxilos del almidón (a). Pero el problema aquí, está en que con-

lleva a reacciones indeseables, disminuyéndose la selectividad de la reacción.

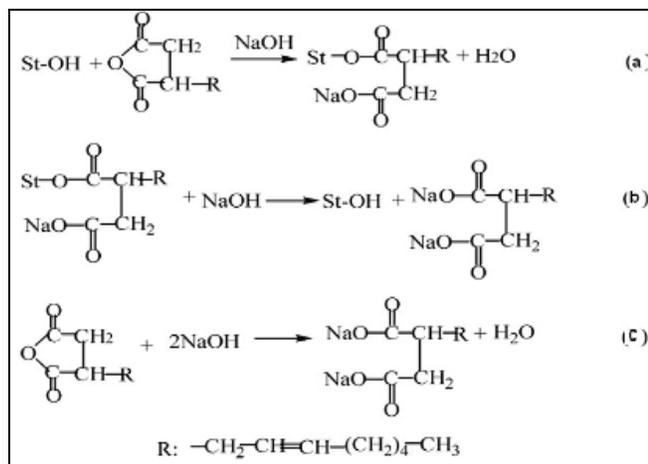


Figura 5. Mecanismo de reacción con NaOH

En general el uso del hidróxido de sodio como catalizador se utiliza para la modificación de la estructura del almidón (Figura 5a), con el fin de favorecer la disposición de los grupos hidroxilos para ser modificados con los cloruros de ácidos orgánicos (Heinze *et al.*, 2006).

Fang y colaboradores (2004) encontraron que bajo condiciones óptimas en un sistema acuoso alcalino (NaOH de 2.5M), una porción del almidón puede modificarse homogéneamente con ácidos orgánicos clorados, a niveles intermedios de sustitución ($\text{DS} < 0.3$) y pueden ser aplicables a todo tipo de almidones con altos contenidos de amilosa o amilopectina.

Shogruen (1996) preparó un método de ésteres de almidón con grados de sustitución de 1.5 a 2.5. Sin embargo, grandes cantidades de acetato de sodio como subproducto fueron producidos, causando así que la eficiencia en la reacción fuese baja (45%-65%) debido a la hidrólisis del anhídrido acético por el agua y el hidróxido de sodio.

Biocatalizadores

El empleo de los biocatalizadores es una alternativa que se puede estudiar en la modificación de los almidones por esterificación con ácidos orgánicos. El empleo de los biocatalizadores en estas reacciones de polisacáridos demandan un mayor control de la reacción (como el medio de la reacción, el pH, la actividad de agua presente, temperatura, entre otras) y sus tiempos de reacción son extensos.

Chakraborty y colaboradores (2005), en la reacción del almidón con vinil esteroato, e-caprolactna y anidrido maleico, emplean como catalizadores la lipasa de la *Candida antarctica* (Cal-B), en su forma inmovilizada (Novozym 435) y en su forma libre (SP-525). En estas reacciones de acilación del almidón a altos tiempos (48 h) y bajas temperaturas (40 °C) de reacción, los grados de sustitución fueron de 0.4 a 0.8.

Así mismo se han estudiado reacciones de esterificación con enzimas bajo condiciones de calentamiento por microondas. Rajan y Abraham (2006) estudiaron la modificación enzimática del almidón de yuca con cadenas largas de ácidos grasos para obtener un producto de características termoplásticas. Como biocatalizador emplearon una lipasa producida por *Burkholderia cepacia* (lipasa

PS); donadores de acilo, los ácidos láurico y palmítico dando unos grados de sustitución del almidón de 62,08% (DS de 1,45) y 42.06% (DS de 0,98).

Caracterización de las modificaciones

En las investigaciones de las modificaciones del almidón las caracterizaciones son realizadas por titulaciones potenciométricas, análisis por infrarrojo, resonancia magnética, análisis térmicos, así como la capacidad de biodegradación del almidón modificado.

En el caso de dicarboxilatos de polisacáridos y ésteres de hidroxicarboxiácidos, la titulación potenciométrica es usada (Heinze *et al.*, 2006).

Mediante un análisis de espectroscopia infrarroja por el método de Fourier (FTIR), Fang y colaboradores (2004) confirman la formación de ésteres de almidón con grupos de cloruros de acilo que contienen de 6 a 10 carbonos en la cadena.

Los productos obtenidos por Ruiz (2006) se analizaron mediante infrarrojo, éstos presentan adsorciones en la amilosa y la amilopectina, concluyendo que la interacción del almidón con la glicerina no es de tipo químico sino físico, por atracciones moleculares de diferentes tipos.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta analítica útil usada para identificar el grado de sustitución y la posición específica del grupo del sustituto respecto a la molécula de glucosa dentro del polímero del almidón.

La biodegradabilidad se define como la capacidad de un material en descomponerse en metano, dióxido de carbono, agua y componentes orgánicos, en donde el mecanismo es la acción enzimática de microorganismos y puede medirse mediante ensayos estandarizados en un tiempo específico (ASTM, D5488-94d).

Las propiedades mecánicas, y en particular la fuerza tensil y la elongación al rompimiento dependen del tamaño de la longitud de la cadena y el grado de sustitución. Así mismo, se ha encontrado que estos nuevos materiales son biodegradables y la velocidad de la biodegradación descende con un incremento del grado de esterificación (Kapuśniak, 2004). Algunos polímeros poseen las características de ser degradables por unos pocas semanas o meses (Flieger *et al.*, 2003; Martínez, 2005).

Aplicaciones

En la modificación química del almidón con ácidos orgánicos se obtienen productos con diferentes grados de sustitución, y dependiendo de este grado las aplicaciones del almidón modificado pueden variar.

Así, cuando se tienen bajos grados de sustitución los almidones modificados se utilizan como espesantes para mejorar la estabilidad y claridad de las pastas a bajas temperaturas para proteger las fibras con respecto a la abrasión y el desgaste del hilado y así mejorar la impresión, porosidad y resistencia a la abrasión en la industria del papel, mientras que en altos grados de sustitución los almidones modificados se pueden emplear en recubrimientos, producción de películas y adhesivos (Myllymäki y Aksela, 2005).

En cuanto a la reacción con clases de ácidos orgánicos, se ha mostrado que la incorporación de cadenas de ácidos grasos en el almidón mejoran las características termoplásticas y la estabilidad térmica de los ésteres de almidón (Aburto *et al.*, 1999; Aburto y Borredon, 1999; Sagar y Merrill, 1995).

Así mismo, un caso de las varias aplicaciones de los almidones modificados con ácidos dicarboxílicos es la reacción con anhídrido maleico, en donde actúa como adhesivo hermético y en la formulación de papeles adhesivos y es aplicado como agente suavizante del pan e inhibidor de la gelatinización del almidón (Atanu *et al.*, 2006).

Cuando es realizada la modificación del almidón con donadores de acilo de mayor cadena como el ácido succínico, ofrece numerosas propiedades, como son: la formación de películas para la aplicación en varios sectores de la industria: agentes de espesamiento en la industria de sopas, pasabocas, conservantes y en productos de alimentos congelados, como desintegrantes de las tabletas (Trubiano, 1986).

Así mismo, el entrecruzamiento del almidón desempeña un papel importante. Es usado en combinación con otros métodos de modificación del almidón como son: la oxidación, la sustitución con ácidos y reducción (Wurzburg, 1986). Las aplicaciones en la industria están dirigidas como absorbentes en la purificación de alfa amilasas (Weber *et al.*, 1976), como agente antibloqueo en el solado de las películas (Saito, 1973), en reacciones para ingresar grupos aniónicos o catiónicos como material de intercambio iónico (Kuniak y Marchessault, 1975; Kuniak, 1975).

Con formulaciones apropiadas entre ésteres de almidón con plastificantes y otros aditivos se llega a formar composiciones de resinas que pueden ser utilizadas en el moldeo por inyección de productos y para la directa laminación en papel Kraft (Narayan, 1997).

Conclusiones

El estudio de las modificaciones químicas del almidón con ácidos orgánicos empieza desde inicios del siglo pasado, empleando como catalizador la piridina.

Se han desarrollado procedimientos que se están aplicando en la modificación química del almidón que van desde el uso de microreactores hasta extrusoras de doble husillo.

También se está teniendo en cuenta la elección del catalizador, la temperatura y el solvente, que afectan la estabilidad del almidón y la reacción de modificación.

Así mismo, se han realizado avances en técnicas de caracterización que ayudan a entender la estructura y las propiedades de los almidones modificados.

Estos estudios de modificación química del almidón se han ido incrementando y dirigido a la búsqueda de nuevos productos aplicables en cada uno de los sectores de la industria química, debido a su propiedad biodegradable así como a la diversidad de propiedades que se pueden presentar según su modificación.

Bibliografía

Aburto J., Alric, I., Thiebaud, S., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch., *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 74, 1999, pp. 1440-1451.

Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent., *Starch*, Vol. 51, No. 4, 1999, pp. 132-135.

ASTM., D5488-94d Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Material and Packages. s/f.

Atanu, B., Shogren, R. L., Kim, S., Willett, J. L., Rapid preparation of starch maleate half-esters., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 64, 2006, pp. 484-487.

Bastioli, C., Lombi, R., Nicolini, M., Tosin, M., Degli Innocenti, F. Italy, Patente No. 2 195 611 T3, 2001.

Caldwell, C. G., Wurzburg, O. B., US Patent, 2.813.093, 1957.

Centro Internacional de Agricultura tropical, C. Improving Rural Livelihoods: CIAT's Medium-Term Plan 2008-2010, 2007.

Chakraborty, S., Bishwabhusan, S., Iwao, T., Lisa, M. M., Gross, R. A., Enzyme-Catalyzed Regioselective Modification of Starch Nanoparticles., *Macromolecules*, Vol. 38, 2005, pp. 61-68.

Demiate, I. M., Dupuy, N., Huvenne, J. P., Cereda, M. P., Wosiacki, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 42, No. 2, 2000, pp. 149-158.

Duprat, F., Gallant, D., Guilbot, A., Mercier, C., Robin, J. P., L'amidon. En Gauthier B.M. Villars (Ed.), *Les polymères végétaux*. Paris: Gauthier-Villars, 1980, pp 176-231.

Fang Fowler, P. A., Sayers, C., Williams, P. A., The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 55, No. 3, 2004, pp. 283-289.

Fang, J. M., Fowler, P. A., Tomkinson, J., Hill, C. A. S., An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 50, No., 2002, pp. 429-434.

Flieger, M., Kantorová, M., Prell, A., Rezanka, T., Votruba, J. Biodegradable Plastics from Renewable Sources., *Folia Microbiologica*, Vol. 48, No. 1, 2003, pp. 27-44.

Fox, B. A., Cameron, A. G. En *Ciencia de los alimentos, nutrición y salud*. (México, D. F: Editorial Limusa, 1997, pp 122-128.

French, D., Organization of Starch Granules. En Whistler R.L. (Ed.), *Starch: Chemistry and Technology.*, (2nd ed.: Academic press, 1984.

Gómez, A. V., Montoya, O. R., Factibilidad técnica de obtención de un éster de almidón de yuca como agente de barrera a la humedad., tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, para la obtención del título de Ingeniero Químico, 2004.

Gong, Q., Wang, L.-Q., Tu, K. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 64, No. 4, 2006, pp. 501-509.

Gottret, M., Zully, E., Salomón, P. S., El Sector Yuquero en Colombia: Desarrollo y Competitividad 1., En Bernardo Ospina (Ed.), *La yuca en el tercer milenio*, 2002.

Heinze, T., Liebert, T., Koschella, A. Esterification of Polysaccharides., Vol. XVI, 2006, pp. 232.

John, J.K., Raja, K. C. M., Properties of cassava starch-dicarboxylic acid complexes., *Carbohydrate Polymers* Vol. 39, No. 2, 1999, pp. 181-186.

Jyothi, A. N., Kallikat, N. R., Subramoney, N. M., Sreekumar, J., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Succinate Derivatives of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Starch., *Stärke/Starch*, Vol. 57, No. 11, 2005, pp. 556-563.

- Kapuśniak, J., Thermal reactions of starch with long chain unsaturated Fatty acids - The way for the synthesis of products with new functional properties., *Stärke/Starch* Vol. Lectures of the 55, Starch Convention 2004, No., 2004,
- Kuniak, L., Czechoslovakian Patente No. 160.814, 1975.
- Kuniak, L., Marchessault, R., Canadian Patente No. 960.652, 1975.
- Lewandowicz, G., Fornal, J., Walkowska, A., Mczyska, M., Urbaniak, G., Szyma, G., Starch esters obtained by microwave radiation — structure and functionality., *Industrial Crops and Products*, Vol. 11, 2000, pp. 249-257.
- Lozano, A., Perilla, J. Estudio de la modificación de almidón de yuca (manihot esculenta) por reacción con el ácido láctico., Artículo presentado en XIV congreso Colombiano de Química, 2006.
- Martínez, D., Implicaciones digestivas y metabólicas del consumo de almidón resistente en el cerdo., tesis presentada a la Universidad Autónoma de Barcelona, para el título de Doctor, 2005.
- Miladinov, V. D., Hanna, M. A., Starch esterification by reactive extrusion., *Industrial Crops and products*, Vol. 11, 2000, pp. 51-57.
- Mullen, J. W., Pacsu, E., Starch Studies. Preparation and Properties of Starch Triesters., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 34, No. 10, 1942, pp. 1209-1217.
- Myllymäki, V., Aksela, R., W/O 2005/023873 A1, 2005.
- Narayan, D., Krishnan US Patent 5578691, 1996.
- Narayan, R., Commercializing Technology: From Laboratory to the Marketplace- A case study of Starch-based Biodegradable Plastics Technology., En Sessa (Ed.), *Paradigm for successful utilization of renewable resources*, Illinois, 1997.
- Perez, S., Imbert, A. An overview of existing starch modifications. . from <http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/starch/index.html>. Consultada el 3 de Marzo, 2008.
- Rajan, A., Abraham, T. E., Enzymatic modification of cassava starch by bacterial lipase., *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Vol. 29, 2006, pp. 65-71.
- Reis, R. L., Cunha, A. M., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2005.
- Ruiz, G., Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca., *Ingeniería y Ciencia*, Vol. 2, No. 4, 2006, pp. 5-28.
- Runkel, D., Stoye, H., Rappelt, I., Kakuschke, R., Method for preparation of starch esters., *German Offen*, DE 19805367, 1999.
- Sagar, A. D., Merrill, M., Properties of fatty-acid esters of starch., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 58, No. 9, 1995, pp. 1647-1656.
- Saito, S., Japan Patente No. 73/95,471, 1973.
- Santayanan, R., Wootthikanokkhan, J., Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 51, 2003, pp. 17-24.
- Shogren, R. L., Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 29, No. 1, 1996, pp. 57-62.
- Shogren, R. L., Rapid Preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction., *Carbohydrate Polymers*, Vol. 52, No. 3, 2003, pp. 319-326.
- Song, X., He, G., Ruan, H., Chen, Q., Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch., *Starch - Stärke*, Vol. 58, No. 2, 2006, pp. 109-117.
- Tara, A., Modification chimique de L'Amidon par extrusion reactive., tesis presentada a la Université de reims Champagne-Ardenne, para optar al grado de Doctor of Philosophy (PhD), 2005.
- Tester, R. F., Karkalas, J., Qi, X., Starch structure and digestibility enzyme-substrate relationship., *World's Poultry Science Journal*, Vol. 60, 2004, pp. 186-195.
- Thomas, D. J., Atwell, W. A., *En Starches Minnesota*: Egan Press, 1999, pp 1-47.
- Tomasik, P., Wang, Y. L., Jane, J.-L., Complexes of Starch with Dioic Acids., *Starch - Stärke*, Vol. 47, No. 3, 1995, pp. 91-95.
- Trubiano, P., Succinate and substituted succinate derivatives of starch., En Wurzburg (Ed.), *Modified starches: Properties and uses*, Boca Raton, Florida: CRC press, Inc, 1986.
- Vaca-Garcia, C., Borredon, M. E., Gaset, A., WO 0050493., 2000.
- Weber, M., Foglietti, M. J., Percheron, F., Purification of alpha amylases by affinity chromatography on crosslinked starch., *Biochimie*, Vol. 58, No. 11, 1976, pp. 1299-1302.
- Whistler, B., *Industrial polysaccharides and their uses.*, Tercera Edición, San Diego, CA, 1993.
- Whistler, B., Paschall, Starch: Chemistry and technology., En Press, Segunda Edición, Orlando, FL, 1984, pp. 589.
- Wurzburg, O. B., *Modified starches: properties and uses.*, Boca Raton, Florida, 1986, 277 p.