

ALMIDONES HIDRÓFOBOS

Jesús Miguel Contreras-Ramírez^{1*}, Simón E. Barrios¹, Francisco López-Carrasquero¹

¹Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101-A, Venezuela. E-mail: jecoraster@gmail.com, barriosramirezse@gmail.com, flopezcarrasquero@gmail.com

*Autor para la correspondencia: jecoraster@gmail.com

Recibido: 27-5-2022 / Aceptado: 20-8-2022 / Publicación: 31-8-2022

Editor Académico: Ernesto Alonso Rosero Delgado

RESUMEN

Polímeros de origen natural como el almidón han sido vistos por muchos autores como una alternativa atractiva y viable como sustitutos de algunos polímeros sintéticos, ya que ellos y sus derivados resultan ser poco nocivos para el medio ambiente y su uso podría reducir la contaminación producida por polímeros derivados del petróleo. Sin embargo, debido a su carácter hidrófilo sus propiedades se ven comprometidas con el grado de humedad del ambiente, lo cual constituye una limitación muy importante a la hora de desarrollar productos derivados del mismo. Es por esta razón que se han desarrollado diferentes métodos de modificación química con la finalidad de convertirlo en un material hidrófobo, lo que facilita no solo obtener productos resistentes a la humedad, sino también a la degradación hidrolítica. Esto, además, permite la obtención de materiales más fáciles de moldear y amigables con el medio ambiente y, por lo tanto, útiles para la fabricación de utensilios. En esta revisión se presentan muchos de los avances obtenidos en las diferentes vías de modificación química dirigidas hacia la síntesis de almidones hidrófobos, en especial la obtención de almidones eterificados y esterificados, haciendo énfasis especialmente en la influencia de los medios de síntesis y las condiciones de reacción.

Palabras clave: almidón, hidrofobización, unidad anhidroglucosa, grado de sustitución.

HIDROFOBIC STARCH

ABSTRACT

Polymers of natural origin such as starch have been seen by many authors as an attractive and viable alternative as substitutes for some synthetic polymers, since they and their derivatives are not very harmful to the environment and their use could reduce the pollution produced by polymers petroleum derivatives. However, due to its hydrophilic nature, its properties are compromised by the degree of humidity in the environment, which constitutes a very important limitation when developing products derived from it. It is for this reason that different chemical modification methods have been developed in order to convert it into a hydrophobic material, which makes it easier not only to obtain products resistant to humidity, but also to hydrolytic degradation. This, in addition, allows the obtaining of materials that are easier to mold and friendly to the environment and, therefore, useful for the manufacture of utensils. In this review, many of the advances obtained in the different routes of chemical modification directed towards the synthesis of hydrophobic starches are



presented, especially the obtaining of etherified and esterified starches, emphasizing especially the influence of the means of synthesis and the conditions of reaction.

Keywords: starch, hydrophobization, anhydroglucose unit, degree of substitution.

AMIDO HIDROFÓBICO

RESUMO

Polímeros naturais, como o amido, têm sido vistos por muitos autores como uma alternativa atraente e viável como substituto de alguns polímeros sintéticos, uma vez que eles e os seus derivados acabam por ser pouco prejudiciais para o ambiente e a sua utilização poderia reduzir a poluição produzida pelos polímeros derivados do petróleo. No entanto, devido à sua natureza hidrofílica, as suas propriedades estão comprometidas com o grau de humidade do ambiente, o que é uma limitação muito importante no desenvolvimento de produtos derivados dele. É por esta razão que foram desenvolvidos diferentes métodos de modificação química, a fim de transformá-lo num material hidrofóbico, o que facilita não só a obtenção de produtos resistentes à humidade, mas também a degradação hidrolítica. Isso, além disso, permite a obtenção de materiais mais fáceis de moldar e amigáveis ao meio ambiente e, portanto, úteis para a fabricação de utensílios. Esta revisão apresenta muitos dos avanços obtidos nas diferentes vias de modificação química direcionadas para a síntese de amidos hidrofóbicos, especialmente a obtenção de amidos etéricos e esterificados, com ênfase especial na influência da mídia de síntese e condições de reação.

Palavras chave: amido, hidrofobização, unidade de anidroglicose, grau de substituição.

Citaci3n sugerida: Contreras-Ramírez, J., Barrios, S., López-Carrasquero, F. (2022). Almidones hidrófobos. Revista Bases de la Ciencia, 6(2), 48-72. DOI: <https://doi.org/10.33936/revbasdelaciencia.v7i2.5189>



1. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación ambiental de nuestro planeta es un tema complejo, causado por el actual modo de vida de los seres humanos que de alguna manera está afectando el entorno natural y todas las formas de vida que comparten este mundo con nosotros. Cada día se vierten al medio ambiente cantidades inimaginables de desechos de diversa naturaleza, muchos de ellos son sustancias tóxicas que afectan o destruyen los ecosistemas, causando enfermedades y muerte en una gran variedad de flora y fauna, e incluso dañando la salud de muchas comunidades de seres humanos. Constantemente se lanzan a la atmósfera toneladas de gases, mucho de ellos tóxicos, que también contribuyen al efecto invernadero y por ende al calentamiento global del planeta, igualmente son vertidos a las aguas enormes cantidades de residuos industriales que las contaminan y envenenan con los consecuentes efectos para la vida de estos ecosistemas. Por último, cada día son descartados una cantidad de desechos sólidos al medio ambiente ya sea en vertederos, parajes naturales y aguas contribuyendo de una manera importante a la degradación del medio ambiente.

Estos desechos sólidos están conformados por materiales de diversa índole, de origen industrial o doméstico, donde se pueden encontrar objetos metálicos, desechos orgánicos, sustancias químicas y materiales elaborados con plásticos y otros polímeros sintéticos, entre muchos otros. Dada la complejidad de este problema, aquí solo se menciona el caso de los polímeros sintéticos y los plásticos. Para nadie es un secreto que muchos de los avances tecnológicos obtenidos hoy en día no hubieran sido posibles sin el desarrollo de los polímeros, que permiten la manufactura de una infinidad de utensilios de uso cotidiano y piezas muy sofisticadas para uso tecnológico. Ahora bien, muchos plásticos se emplean en la fabricación de artículos de “un solo uso” como lo son los envases, bolsas, platos, cubiertos o botellas, insumos que son desechados inmediatamente después de usarlos y que en algunos casos tienen un tiempo de vida útil de apenas unos pocos minutos, o incluso menos. El uso de estos objetos se ha generalizado en todo el mundo y solo este rubro genera toneladas de desechos cada día.

No todos los plásticos son iguales, pero ninguno de ellos se descompone fácilmente y los residuos pueden durar en contacto con el medio ambiente durante muchas décadas cuando se desechan, ocasionando daños en muchos ecosistemas.

El problema de la eliminación de los residuos plásticos no es algo sencillo y se han puesto en práctica muchas iniciativas al respecto, para paliar o reducir el impacto que producen estos materiales en nuestro planeta. El reciclaje o el reúso, es quizás la alternativa de la que más se hace mención y que se ha ensayado tanto a nivel artesanal como industrial (Kwakwa & García Mora, 2021). Por otra parte,

las leyes de algunos países prohíben o tienen previsto disminuir o eliminar el uso de ciertos artículos en sus territorios en el corto o mediano plazo.

Otras ideas innovadoras, relacionadas con el reciclaje, como lo es el empleo de plásticos de desecho para pavimentación de carreteras en vez de utilizar asfalto o elaborar materiales para construcción con estos desechos están siendo implementadas (Rodríguez, 2018).

Sin embargo, estas son todas medidas paliativas para resolver el problema que ya existe. Quizá lo más importante, para enfrentar los problemas ambientales y de contaminación no se circunscribe solo a la reducción de los contaminantes, sino también a un cambio en la consciencia de la humanidad con un enfoque respetuoso por el medio ambiente. En otras palabras, es necesario lidiar con la basura que hemos producido hasta ahora, pero necesitamos dejar de producirla o el problema seguirá creciendo.

Una estrategia distinta para la reducción de los desechos plásticos, es simplemente dejar de producirlos o sustituir los materiales tradicionales por otros que tengan propiedades similares y que no sean dañinos al medio ambiente, eso implica que al degradarse no produzcan sustancias contaminantes o tóxicas. Este es el caso de muchos biopolímeros, que degradan naturalmente en cuestión de tres a seis meses y los productos de degradación no son nocivos para el medio ambiente (Valero-Valdivieso et al., 2013; Zapata *et al.*, 2012, Contreras, Medina & Monsalve, 2022).

Hoy en día se está trabajando en la producción de envases que luego de su uso el material se degrada rápidamente tal como ocurre con recipientes fabricados a base de almidón (DiCYT, 2010).

El almidón es un producto natural que puede obtenerse con gran facilidad de varias fuentes vegetales como el maíz, el trigo, la papa, el arroz, muchos granos y la yuca. Tal como se aprecia en la Figura 1, este producto es un polímero de la glucosa y está constituido fundamentalmente por dos fracciones, la amilosa que tiene una estructura básicamente lineal y la amilopectina de estructura ramificada. Esta sustancia se puede modificar químicamente para convertirla en materiales menos hidrófilos, los cuales siguen siendo biodegradables, y que, eventualmente, podrían ser usados para fabricar utensilios que tradicionalmente han sido elaborados con plásticos convencionales (Contreras, 2020; Enríquez et al., 2012; Ledesma-Ugusiña *et al.*, 2021). Los biopolímeros hidrofóbicamente modificados, tales como los polisacáridos, hallan aplicación, entre otros, en las industrias textil y del papel, en productos para el cuidado personal, bioplásticos, revestimientos de base acuosa, adhesivos y tintas. Cuando se disuelven o dispersan en agua, estos compuestos poseen propiedades favorables de formación de espuma y de tensión superficial. Además, dichos compuestos proporcionan una mayor viscosificación de soluciones o dispersiones acuosas que contienen los compuestos (Wang *et al.*, 2020).

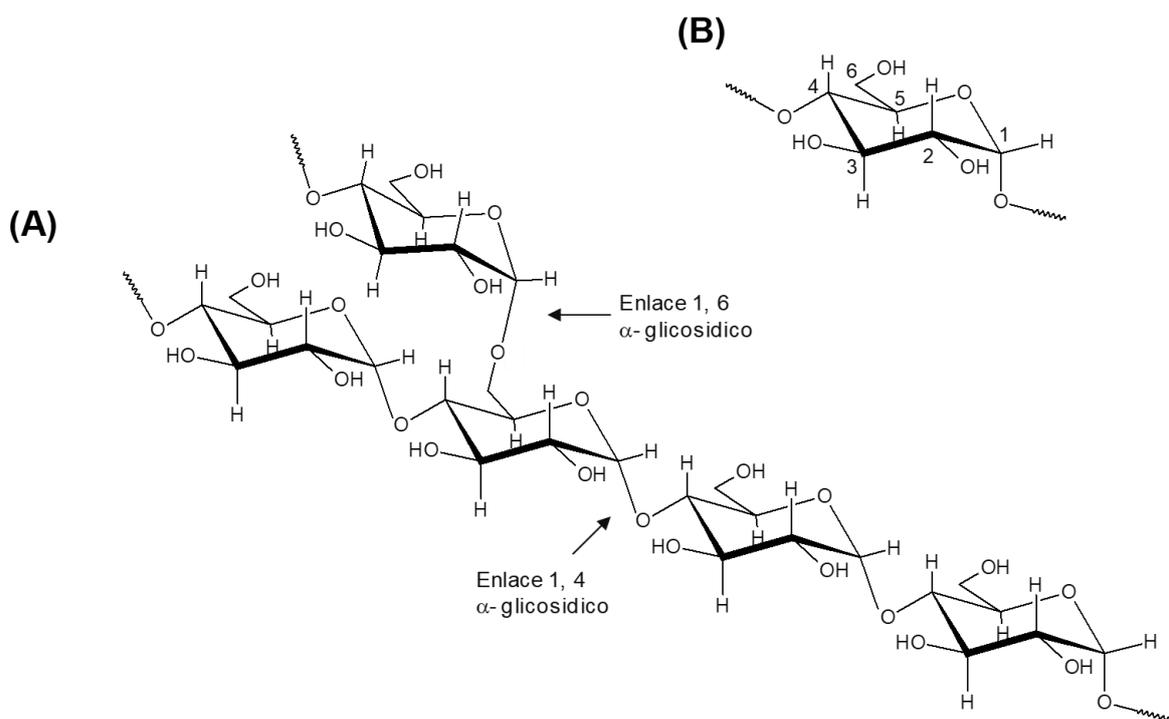


Figura 1. (A) Estructura del almidón indicando la conformación y el enlace glicosídico. (B) Unidad constitucional repetitiva con la numeración de los respectivos carbonos.

Fuente: Elaboración propia.

Por tanto, la modificación química de polisacáridos, como el almidón, constituye una de las alternativas más importantes y prometedoras a la hora de producir polímeros biodegradables para dar una respuesta a la creciente necesidad de encontrar un nuevo grupo de materiales amigables con el medio ambiente y que a su vez puedan ser capaces de sustituir o remplazar, de forma parcial o total, a los polímeros convencionales derivados del petróleo (DiCYT, 2010; Valero-Valdivieso *et al.*, 2013). El objetivo de esta revisión es la divulgación de diferentes métodos de modificación de almidones conducentes a materiales hidrófobos que se han desarrollado a través de los años y que podrían ser empleados para producir materiales capaces de sustituir a algunos de los polímeros convencionales y de esta manera disminuir los residuos provenientes de estos últimos.

2. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDONES (POLISACÁRIDOS)

La mayoría de las rutas sintéticas existentes que tienen como finalidad modificar las moléculas de polisacáridos se realizan con el objetivo alterar las propiedades físicas y químicas de los mismos para hacerlos útiles para un determinado fin o aplicación. Cabe destacar que las nuevas propiedades dependerán en gran medida de la naturaleza del grupo químico formado, así como de la extensión de dicha modificación o el grado de sustitución (GS) obtenido. Entendiéndose que el GS es el número de hidroxilos de la unidad de glucosa que pueden ser sustituidos y que el máximo es de 3, cuando se

sustituyen todos (Lochhead, 2017). Las propiedades que generalmente se desean alterar, en el caso específico de los almidones, están relacionadas de forma directa al comportamiento de gelatinización y retrogradación de los gránulos, al incremento del carácter hidrófilo o conferirle carácter hidrófobo o iónico mediante la incorporación de un determinado grupo (Abdul Hadi *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2005). Por otra parte, puede decirse que estas propiedades pueden alterarse de forma significativa solo con modificar una pequeña porción de los grupos hidroxilos; de hecho, un número considerable de los almidones utilizados industrialmente tienen GS menores a 0,2; aunque con GS elevados es posible transformar o cambiar completamente las propiedades fisicoquímicas del almidón o de cualquier otro polisacárido (Xie *et al.*, 2005).

2. PREPARACIÓN DE ALMIDONES HIDRÓFOBOS

La naturaleza hidrófila del almidón constituye una de las principales limitaciones que presenta este sustrato a la hora de desarrollar materiales derivados del mismo, debido a que el producto resultante presentará una alta sensibilidad al agua y además sus propiedades podrían verse comprometidas por el grado de humedad del ambiente en el cual se va a desempeñar. Es por esta razón que aumentar el carácter hidrófobo de estos materiales representa una de las principales alternativas a la hora de obtener productos resistentes a la humedad y por ende a la posible degradación vía hidrólisis de los mismos (Ashogbon, & Akintayo, 2014; Bergel *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2020).

La mayoría de las reacciones químicas que sufre el almidón ocurren sobre los grupos hidroxilos libres presentes en las unidades de glucosa que lo constituyen, así los grupos hidroxilo de las posiciones C-2, C-3 y C-6, normalmente están disponibles para reacciones de sustitución típicas de este grupo funcional, como por ejemplo la eterificación o esterificación. Ahora bien, el almidón también puede sufrir una ruptura hidrolítica de sus cadenas en los enlaces glicosídicos o reacciones oxidativas en los enlaces -OH o C-C creando grupos carbonilo (Abdul Hadi *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2005). Es importante resaltar en este punto que la mayoría de las reacciones que ocurren sobre los grupos hidroxilos de glucosa requieren la activación de estas las unidades en medios ácidos o básicos (Egharevha, 2020).

Hasta la fecha existen reportadas numerosas rutas de síntesis que describen reacciones que hacen más hidrófobo al almidón y que consisten en la inserción de cadenas alquílicas de longitud y estructura variable sobre los grupos hidroxilos presentes en las unidades de anhidroglucosa (UAG) del almidón, las cuales pueden estar unidas de forma covalente o iónica; empleando para ello como agentes modificantes ácidos grasos y sus derivados, o cualquier otro agente modificante que sea capaz de aumentar el carácter hidrófobo del almidón. La importancia de la hidrofobización de este

tipo de sustratos se basa en que a través de la inserción de cadenas alquílicas es posible hacer del almidón un material termoplástico, un termoplástico se define como aquel material que al ser calentados a una determinada temperatura es capaz de deformarse y que al enfriarse sus propiedades permanecen inalteradas. Esta propiedad permite que los almidones modificados puedan ser empleados como componentes de mezclas con otros polímeros o como compatibilizantes entre el almidón nativo y dichos materiales.

Existen reportes o referencias bibliográficas en las cuales se ha encontrado que las cadenas alquílicas insertadas sobre el almidón son capaces de actuar como un plastificante interno, lo que conlleva a una mejora de la procesabilidad del sustrato y sugiere además la posibilidad de poder obtener o sintetizar almidones termoplásticos biodegradables (Shanks & Kong, 2012).

Cabe destacar que las metodologías de mayor importancia o quizás las más estudiadas corresponden a la síntesis de policomplejos de almidón, reacciones de eterificación y esterificación. Estas metodologías son el centro de esta revisión y serán descritas y discutidas de forma detallada en los apartados siguientes.

Síntesis de poli-iones complejos de almidón y tensioactivos: es un hecho bien documentado que los polielectrolitos sintéticos convencionales reaccionan con tensioactivos (también llamados surfactantes) de bajo peso molecular para formar complejos iónicos. Estos complejos se forman espontáneamente, al poner en contacto ambos compuestos en soluciones acuosas, los cuales se mantienen unidos a través de la atracción electrostática entre las unidades de cadena de los polielectrolitos y los iones de carga opuesta del tensioactivo; y son estabilizados por interacciones hidrófobas de fragmentos apolares de tensioactivo con el agua (Gradzielski & Hoffmann, 2018). En general, los complejos de polielectrolito-tensioactivo son insolubles en agua, pero soluble en disolventes orgánicos de baja polaridad (Khan & Brettmann, 2018). Este tipo de complejos también han sido reportados para polímeros derivados del ácido glutámico, aspártico e itacónico (Baéz et al., 2007; Nita *et al.*, 2013; Verma & Hassan, 2013) y para la carboximetil celulosa (Roy *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016).

En el caso del almidón, la modificación conducente a la producción de especies poli-iónicas da lugar a almidones que son capaces de formar complejos con especies catiónicas o con surfactantes catiónicos con carácter hidrófobo. Con este fin, algunos derivados de almidón modificados a través de diferentes vías, como lo es el caso de los almidones carboximetilados u oxidados, se pueden convertir en polielectrolitos mediante reacciones de modificación (Chen *et al.*, 2015; Mollega *et al.*, 2011). Estos almidones modificados son capaces de formar complejos iónicos con surfactantes catiónicos como sales cuaternarias de amonio, para dar origen a un almidón hidrófobo, en el que, los

grupos insertados se encuentran unidos a las cadenas de polisacárido a través de interacciones electrostáticas (Balsamo *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2015; Contó *et al.*, 2008). En la literatura existen pocos reportes sobre complejos de almidones modificados con tensioactivos (Balsamo *et al.*, 2011; Merta *et al.*, 2001), pero si se conocen algunos policomplejos preparados a partir de celulosa, ya que estos últimos han sido ampliamente utilizados en la fabricación del papel, debido a sus propiedades hidrófobas (Guillot *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2017; Naves & Petri, 2005; Tiitu *et al.*, 2006).

Los trabajos de Merta se enfocaron en el estudio reológico y rayos X de almidones catiónicos con surfactantes aniónicos (Merta *et al.*, 2001). Mientras que, Balsamo *et al.* (2011) reportaron la síntesis de complejos de almidón aniónico con surfactantes catiónicos. Para ello emplearon almidón de yuca activado y carboximetil almidón con sales cuaternarias de amonio con cadenas alquílicas entre 12 y 18 átomos de carbono (**Figura 2**). En este trabajo, se realizó un estudio comparativo de la formación de estos complejos partiendo de sales cuaternarias de amonio de longitud variable y dos sustratos poliónicos complejos diferentes, representados por almidón nativo en forma básica (con los grupos hidroxilos en forma de alcóxidos) y almidón carboximetilado que corresponde a un almidón esterificado cuyos grupos carboximetilados poseen una carga puntual negativa.

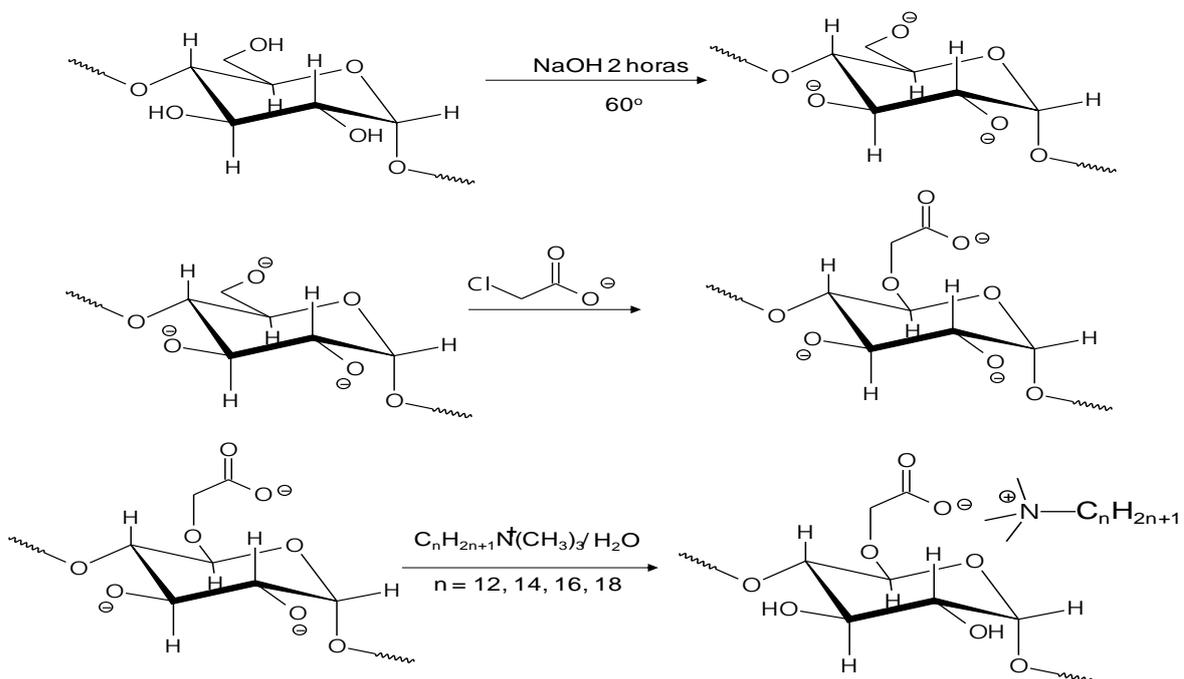


Figura 2. Policomplejos hidrófobos formados a partir de especies polielectrolíticas de almidón y sales cuaternarias de amonio.

Fuente: Balsamo *et al.*, 2011.

A través de este estudio se consiguió la formación de los complejos a partir de los almidones carboximetilados con un GS más elevado y que además las cadenas alquílicas insertadas en ambos

casos fueran capaces de cristalizar de forma similar a como lo hacen otros policomplejos y polímeros tipo peine convencionales de cadenas laterales con diferentes longitudes (Baéz *et al.*, 2007; López-Carrasquero *et al.*, 2009); dependiendo de la longitud de la cadena insertada.

Esta característica estructural fue corroborada a través de estudios térmicos mediante calorimetría diferencial de barrido y estudios de rayos X que permitieron identificar claramente las transiciones que presentan las cadenas alquílicas insertadas. Este mismo comportamiento fue registrado también por otros autores en complejos formados entre este mismo tipo de surfactantes catiónicos con cadenas alquílicas entre 12 y 18 átomos de carbono y polisacáridos derivados del ácido algínico y pectínico que son capaces de comportarse como especies poli-iónicas (Tolentino *et al.*, 2011). Cabe destacar que en ambos trabajos se encontró evidencia de que la cristalización ocurre para aquellos derivados cuyas cadenas alquílicas tienen longitudes de 18 átomos de carbono o más.

En el año 2010 fue reportado un estudio comparativo entre almidón nativo, un almidón esterificado con anhídrido octenoico succínico y una serie de polielectrolitos complejos derivados de almidón y sales cuaternarias de amonio similares a los descritos antes, en relación a la cantidad de humedad que estos materiales son capaces de adsorber en un ambiente controlado, encontrándose que el almidón esterificado es más hidrófobo que los policomplejos, por otra parte los parámetros de la cinética de adsorción de agua muestran que este proceso es más lento para los almidones modificados químicamente que para el almidón nativo empleado como material de partida (Cova *et al.*, 2010)

Reacciones de Eterificación: La eterificación es un método de modificación en el que los grupos hidroxilo son sustituidos por grupos carboximetilo, hidroxipropilo y/o hidroxietilo, lo que da lugar a la formación de un enlace éter (ROR). La introducción de sustituyentes hidroxialquil proporcionan almidones con una tendencia reducida a la retrogradación, una baja susceptibilidad a la degradación ácida y baja digestibilidad de la α -amilasa. Este tipo almidones se utilizan en productos alimenticios que deben tener una buena estabilidad de congelación-descongelación (Chen *et al.*, 2015). Debido a su viscosidad y capacidad de retención de agua, se aplican como espesantes en rellenos de pasteles (congelados), pudines, salsas y aderezos para ensaladas. Los almidones hidroxietilados de bajo GS se utilizan en la industria del papel como aglutinantes para revestimientos de papel (Bergthaller & Hollman, 2007; Xu *et al.*, 2020).

En los últimos años, la gran mayoría de los trabajos publicados relacionados con la eterificación de almidones, llevan a cabo la incorporación de grupos funcionales hidrófilos incluyen hidroxipropilo, hidroxietilo y grupos carboximetilo que generalmente están unidos al almidón a través de un enlace éter, con altos grados de sustitución, lo que hace que estos almidones eterificados se vuelven solubles en agua fría y encuentran aplicaciones en espesantes, películas y recubrimientos solubles,

absorbentes e hidrogeles (Xu *et al.*, 2020). Sin embargo, existen pocos reportes sobre la síntesis de almidones eterificados con carácter hidrófobo. En este sentido, la eterificación ayuda a introducir principalmente grupos alquilo lipófilos en las cadenas de almidón, reduciendo así la hidrofilia y el grado de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares (Neelam *et al.*, 2012). La eterificación del almidón generalmente se realiza mediante el uso de epóxidos reactivos. Los epóxidos se reducen primero a dioles a través de una apertura de anillo nucleofílico del epóxido (escindiendo el enlace C—O en condiciones acuosa, ácida o alcohólica) antes de la eventual condensación de uno del grupo —OH con el del almidón (Egharevha, 2020). Algunas reacciones de eterificación ocurren en condiciones alcalinas (Masina *et al.*, 2017).

Un ejemplo de este tipo de reacciones lo representa la eterificación de almidón empleando 1,2-epoxialcanos de longitudes variables como agentes modificantes (Bien *et al.*, 2001; Funke & Lindhauer, 2001) que se muestran de forma gráfica en la **Figura 3**.

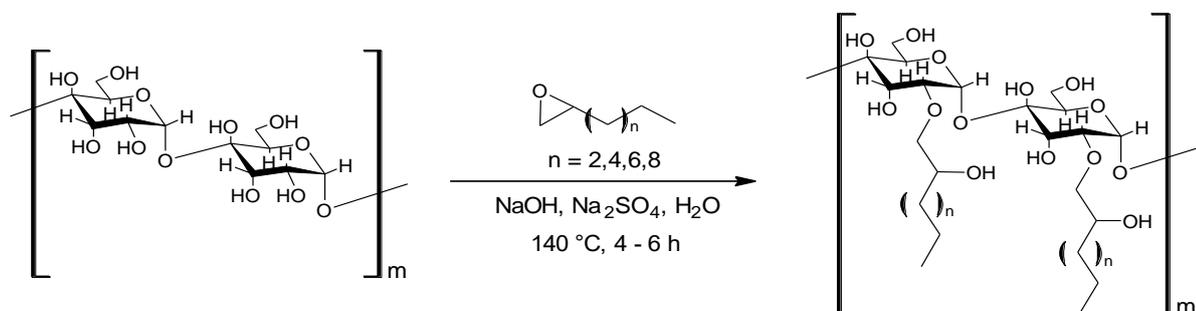


Figura 3. Hidroxialquilación de almidón.
Fuente: Bien *et al.*, 2001.

Uno de los aportes más relevantes de este trabajo radica que a través de esta técnica fue posible sintetizar derivados con GS ~ 0,2 sin alterar de forma significativa la estructura granular del sustrato, además se encontró mediante estudios de RMN que el grupo insertado se posiciona de forma selectiva sobre el C6 de la UAG.

Más tarde Huijbrechts *et al.* (Huijbrechts *et al.*, 2007; 2008) realizaron un estudio acerca de las propiedades fisicoquímicas de estos derivados encontrando que las morfologías de los gránulos de almidón pueden diferenciarse claramente en función de la proporción de amilosa y amilopectina que se encuentran en ellos. Por otra parte, los estudios de rayos X mostraron que el grado de cristalinidad disminuyó conforme aumenta el contenido de amilosa y el GS, una vez que se lleva a cabo la modificación. Aquellos almidones con altos contenidos de amilosa gelatinizaron a temperaturas superiores respecto a los almidones con bajo contenido, como consecuencia de que existen complejos formados entre la amilosa y los lípidos presentes en el almidón; respecto a la capacidad de

hinchamiento de estos materiales se reportó un incremento conforme aumenta el GS y el derivado que presentó un mayor hinchamiento, corresponde al almidón cuyo porcentaje de amilosa fue menor.

En 2009, se reportó el estudio de la eterificación de almidones obtenidos de diferentes fuentes usando un diseño estadístico experimental con la finalidad de optimizar las condiciones de reacción. Los resultados mostraron una clara dependencia del GS alcanzado respecto a variables tales como temperatura y tiempo de reacción y una menor influencia respecto de variables tales como relación molar UAG:base y UAG:agente modificante (Huijbrechts *et al.*, 2009).

En 2010, fue llevada a cabo la eterificación de almidón usando una ruta catalítica basada en la telomerización de butadieno con almidón nativo, usando un medio acuoso como solvente, de esta forma un almidón hidrofóbico fue obtenido. La presencia de surfactante con alto balance hidrofílico-lipofílico fue necesario para obtener una alta conversión. Esta reacción catalizada por paladio permitió la incorporación de cadenas de octadienilo como producto principal a través de la dimerización de dos moléculas de 1,3-dieno con grupos hidroxilo del almidón (Mesnager *et al.*, 2010). En 2012, Dadenkar *et al.* reportaron la síntesis y caracterización de propil almidón con un grado controlado de sustitución con la finalidad de modular la liberación del fármaco hidrofóbico docetaxel, el cual es un agente anticancerígeno efectivo contra varios tipos de cáncer (Dandekar *et al.*, 2012). En 2015, se reportó la modificación química del almidón de sago mediante la reacción de eterificación con cloruro de bencilo, la introducción de grupos bencilo en la cadena molecular del almidón repele la humedad y de esta forma se imparte carácter hidrófobo al almidón (Misman *et al.*, 2015). La eterificación fue realizada usando etanol y agua como solvente, obteniendo los GS más altos cuando se usó etanol como solvente. Con respecto al almidón nativo, los productos mostraron una mayor estabilidad térmica y un aumento en la temperatura de gelatinización.

Reacciones de Esterificación: La reacción de esterificación consiste en la condensación de un alcohol y un ácido carboxílico, usualmente bajo condiciones ácidas, para producir un éster y agua. Básicamente, la reacción es entre el grupo funcional carboxilo y el grupo funcional alcohol con la eliminación de una molécula de agua. En el caso del almidón, la reacción ocurre entre los grupos carboxilo (—COOH) de ácidos grasos, o —COCl de los cloruros de ácidos grasos y el grupo alcohol (—OH) de las unidades de glucosa (Ačkar *et al.*, 2015; Egharevha, 2020; Muljana *et al.*, 2010).

En los últimos años éste tipo de modificaciones han sido estudiadas con gran interés debido a que a través de la esterificación es posible obtener almidones hidrófobos cuyas propiedades hacen de estos un grupo de compuestos con propiedades prometedoras que pudiesen tener aplicaciones en diversas áreas dentro y fuera de la industria alimenticia entre las que destacan el empleo de estos como agentes espesantes, viscosificantes y estabilizante de mezclas y tal vez la más importante como sustitutos

parciales o totales de aquellos derivados del petróleo que se usan principalmente para el embalaje de objetos (Hong et al., 2016; Otache *et al.*, 2021).

Los almidones esterificados pueden ser obtenidos mediante la inserción de cadenas alquílicas o arílicas de diversas formas empleando diferentes metodologías; una de ellas consiste en la preparación de estos mediante la esterificación directa con cloruros de ácidos grasos o la formación in situ de estos a partir de los ácidos grasos correspondientes (Wang *et al.*, 2020). Grote & Heinze (2005) también reportaron este tipo de modificación con ácidos grasos de cadena larga, empleando diferentes vías, pero empleando como disolvente de reacción DMA/LiCl (Ver **figura 4**).

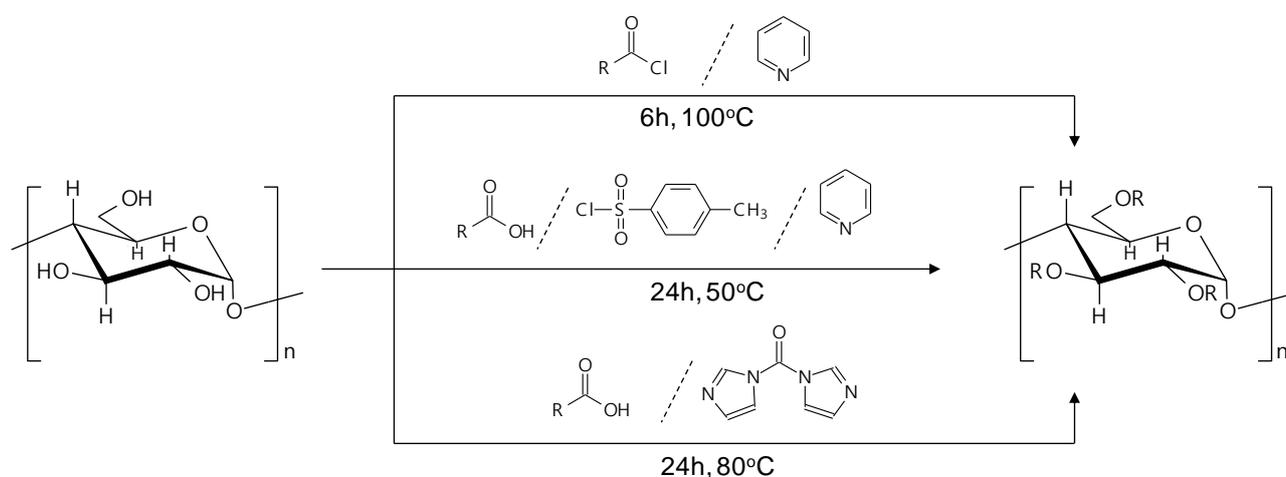


Figura 4. Síntesis de Almidones hidrófobos mediante esterificación con cloruros de acilo usando como solvente DMA/LiCl.

Fuente: Grote & Heinze, 2005.

En términos generales estas reacciones se llevan a cabo en diferentes medios de síntesis que van desde el empleo de solventes tales como dioxano, N,N-dimetilformamida, tolueno, piridina y n-hexano hasta mezclas de solventes como tetracloruro de carbono/etanol y dioxano/tolueno en presencia de catalizadores básicos como NaOH y piridina principalmente; el uso de este tipo de medios de reacción representa la principal limitación de estas metodologías, como consecuencia de que la mayoría de ellos son altamente tóxicos además de costosos (Wang *et al.*, 2019).

Un ejemplo de esto, es el trabajo reportado a finales de la década de los 90, en el que se llevó a cabo la esterificación de almidón en un medio homogéneo, empleando cloruros de acilo de 8, 12 y 18 átomos de carbono en presencia piridina como solvente/catalizador, los derivados obtenidos bajo este método presentaron GS que variaron entre 0,54; 1,8 y 2,7 dependiendo de la relación molar empleada para la reacción (Aburto *et al.*, 1999).

Más adelante en 2004, fue reportada la modificación en la cual se empleó un medio acuoso como solvente de síntesis, a fin de reducir la toxicidad del medio de reacción; empleando cloruros de acilo de diferentes longitudes como agentes modificantes (C2, C4, C6, C7, C8, C9, C10, C12, C16 y C18), desde el cloruro de acetilo hasta el cloruro de estearilo de acuerdo al esquema de reacción presentado en la **Figura 5** (Fang *et al.*, 2004).

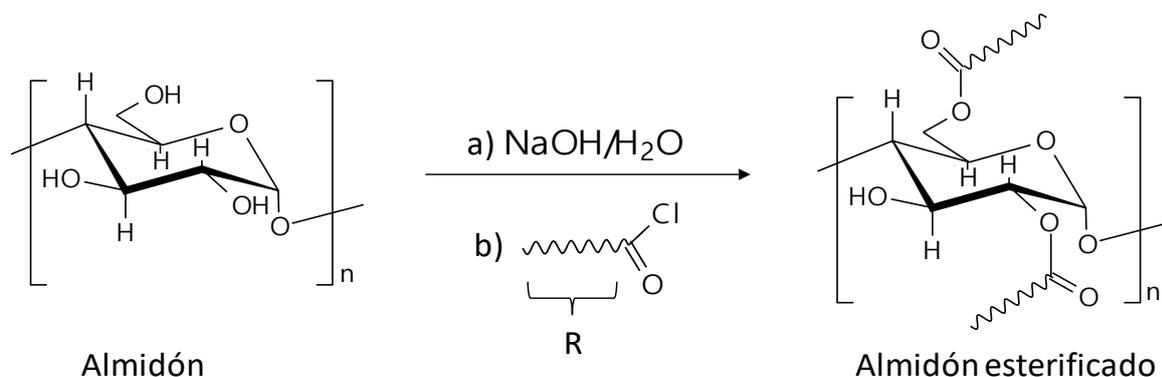


Figura 5. Almidones esterificados con cloruros de acilo en medio acuoso.

Fuente: Namazi *et al.*, 2011.

Usando este medio de reacción solo fue posible esterificar almidones, con cloruros de acilo cuyas cadenas tenían una longitud entre 6 y 10 átomos de carbono, mientras que con los agentes modificantes de mayor longitud de cadena no se observó la formación de almidones esterificados. Los derivados obtenidos presentaron GS entre 0,1 y 0,3; valores significativamente más bajos de lo reportado en los trabajos donde se emplean solventes y condiciones de reacción más rigurosos (Fang *et al.*, 2004).

Un método novedoso desarrollado por Neumann *et al.* (2002) les permitió obtener almidones esterificados con cadenas de 8, 12 y 16 átomos de carbono, similares a los descritos hasta ahora, pero con la diferencia de que en este caso en lugar de modificar el almidón directamente con un cloruro de acilo de cadena larga, este último es convertido en un alquil imidazol, que al hacerlo reaccionar con el almidón en el ambiente adecuado genera derivados funcionalizados con GS altos (1,55 – 2,0) y con riesgos de degradación mínimos (Neumann *et al.*, 2002). En la **Figura 6**, se muestra de manera esquemática la metodología empleada en este trabajo.

Es importante resaltar, que mediante esta metodología los productos colaterales en esta reacción pueden ser recuperados del medio y utilizados nuevamente en una síntesis posterior. Por otra parte, si se compara esta ruta de síntesis con la mayoría de las descritas anteriormente en esta revisión es posible advertir que en este caso no es necesario el uso de reactivos o sustancias peligrosas como

piridina y dimetilamina las que además representan un problema para ser removidas del medio de reacción.

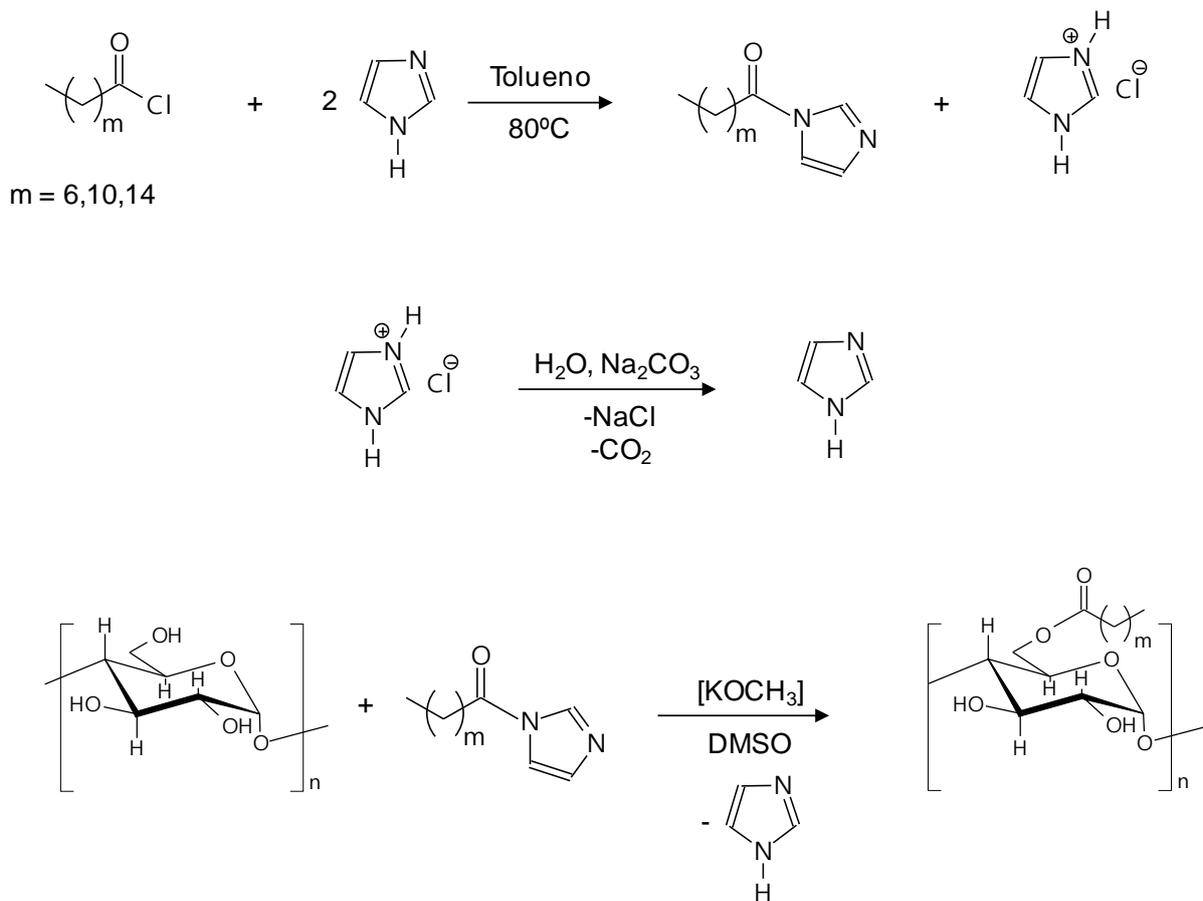
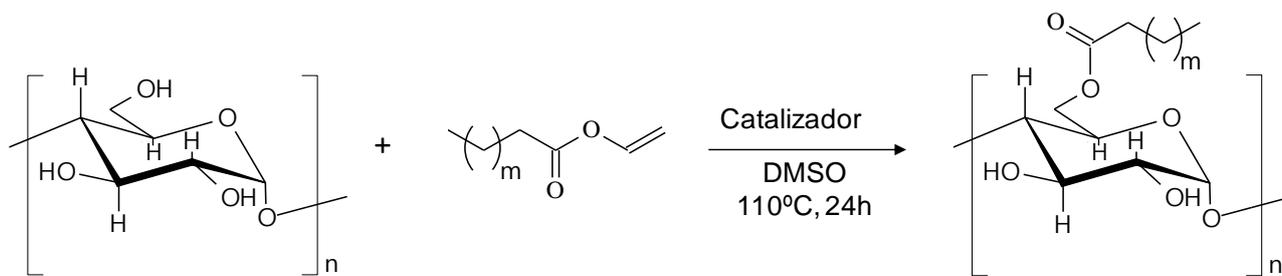


Figura 6. Esterificación de almidones empleando derivados de ácidos carboxílicos del tipo imidazolida o acil imidazoles.

Fuente: Neumann *et al.*, 2002.

Junistia et al. (2008), tal como se muestra en la **Figura 7**, describieron la síntesis de almidones esterificados a partir de ésteres vinílicos de longitudes variables (12 y 18 átomos de carbono), empleando DMSO como solvente y diferentes catalizadores tales como Na_2HPO_4 , K_2CO_3 y CH_3COONa , encontrando que a través de esta fue posible obtener derivados con GS variables (0,24~2,96), dependiendo del catalizador y la proporción de este que se emplee (Junistia *et al.*, 2008).



Catalizadores: Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , CH_3COONa

Figura 7. Reacción de esterificación entre el almidón y ésteres vinílicos de cadena larga.

Fuente: Junistia *et al.*, 2008.

En 2013 fue descrita la síntesis y caracterización de almidones hidrófobos obtenidos mediante la esterificación de almidón de yuca en presencia de acil imidazoles, cloruros de ácido y metil ésteres derivados de ácidos grasos con cadenas alquílicas entre 12 y 22 átomos de carbono usando DMSO como solvente de reacción. La metodología usada se describe en la **Figura 8**.

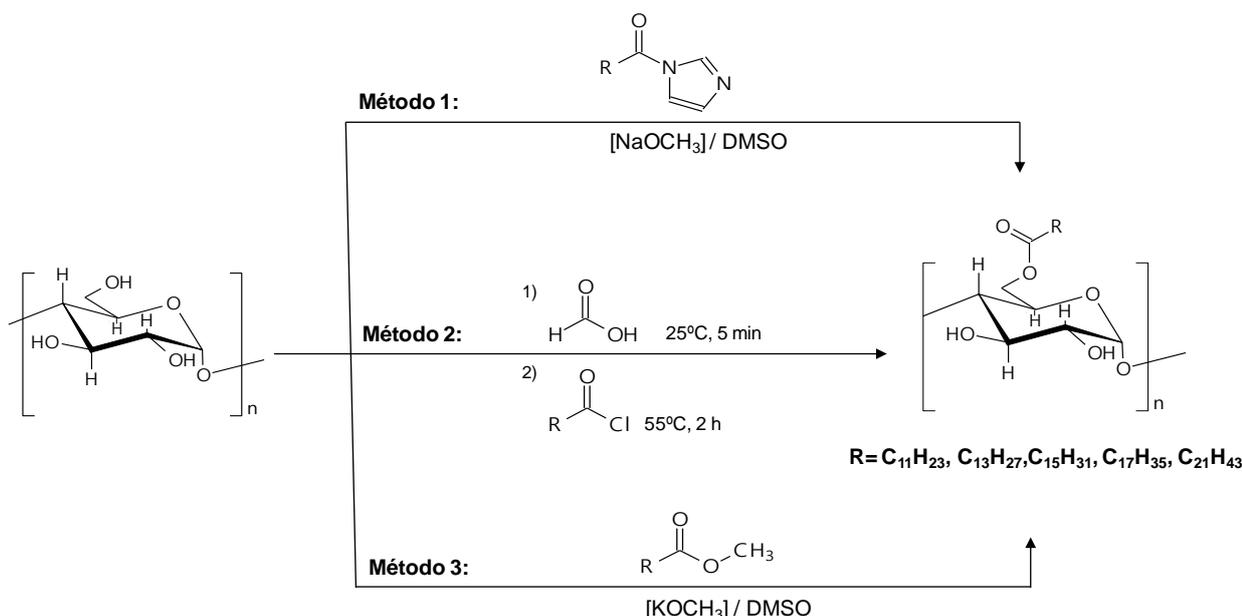


Figura 8. síntesis de almidones esterificados usando acil imidazoles, cloruros de ácido y metil ésteres. (La sustitución es presentada solo en el -OH en la posición 6, sin embargo, también puede ocurrir en los grupos hidroxilo de las posiciones 2 o 3)

Fuente: Barrios *et al.*, 2013.

Tanto el método de síntesis empleado como la longitud de la cadena lateral tienen un efecto importante sobre las propiedades de los n-ácil almidones. Los grados de sustitución variaron entre 0,06 y 1,2, siendo los más altos, los obtenidos cuando se emplearon los acil imidazoles. Mediante

termogravimetría, se determinó que los derivados obtenidos con acil imidazoles fueron estables hasta 300 °C, mientras que los obtenidos con cloruros de ácido y/o metil ésteres se descomponían a temperaturas más bajas, de hecho, los productos preparados con los cloruros de ácido, ya presentaba indicios de descomposición desde su preparación. Por su parte, los estudios combinados de difracción de rayos X y DSC demostraron que, a partir de cierto GS, los n-acil almidones con cadenas laterales de 18 y 22 átomos de carbono podían cristalizar en fases parafínicas separadas independientemente de las de las cadenas del almidón mientras que las cadenas de 12 y 14 no eran capaces de hacerlo, aún con grados de sustitución altos (Barrios *et al.*, 2013).

En 2017 se reportó la síntesis de almidones de maíz y de papa, casi totalmente esterificados, usando cloruros de ácidos grasos (C8, C12 y C16) usando como medio de reacción una mezcla de LiCl/N,N-dimetilacetamida (6,7% peso/volumen). La relación estructura propiedades de los derivados obtenidos como función de la longitud de la cadena carbonada y de la relación amilosa/amilopectina de los almidones fue analizada. El estudio estructural mostró una organización tipo capas, en la que las cadenas de almidón estaban separadas por las cadenas de los ácidos grasos. Además, las cadenas C16 cristalizaron en una estructura con simetría hexagonal, mientras que las cadenas laterales de los almidones modificados con C8 y C12 fueron totalmente amorfas (Vanmarcke *et al.*, 2017).

En 2018, Thitisomboon *et al.*, reportaron la esterificación de almidón de yuca en medio acuoso a 4 °C, usando cloruros de octanoilo y dodecanoilo (C8 y C12). Los productos obtenidos fueron usados como aditivos en la polilactida (PLA), el cual es un poliéster con alta susceptibilidad hacia la degradación hidrolítica. Los resultados obtenidos indicaron que el carácter hidrófobo de los almidones esterificados, permitían un mejor control de la degradación de la PLA lo que incrementaba el rango de sus posibles aplicaciones (Thitisomboon *et al.*, 2018).

En la literatura es posible encontrar reportes acerca de reacciones similares que se llevan a cabo en ausencia de solventes, como lo es el caso de la transesterificación entre el almidón y ésteres derivados de ácidos grasos como el laurato de metilo (éster metílico del ácido láurico) empleando laurato de potasio como catalizador, a altas temperaturas para remover el agua (Aburto *et al.*, 2005).

Cabe destacar que esta metodología describió una opción de modificación que no emplea sustancias o solventes con el grado de toxicidad que se utilizaron en muchas de las metodologías descritas previamente, y además fue posible obtener derivados con GS ~ 0,6; aun cuando el hecho de someter al almidón a altas temperaturas por tiempos prolongados puede conducir a productos parcialmente degradados. La **Figura 9** muestra de forma esquemática el proceso de reacción.

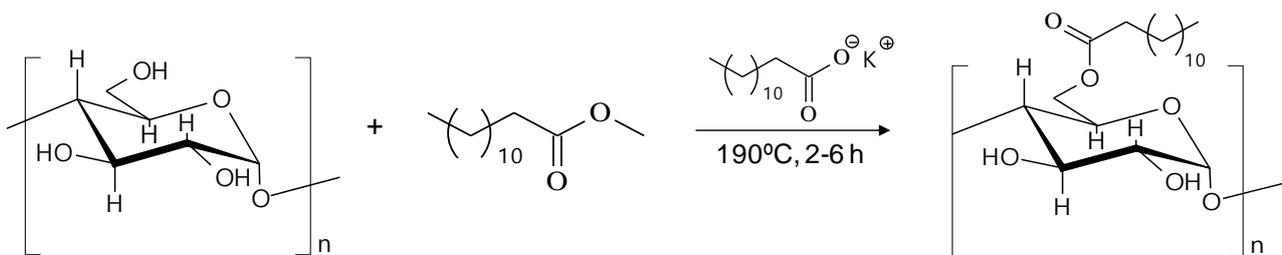
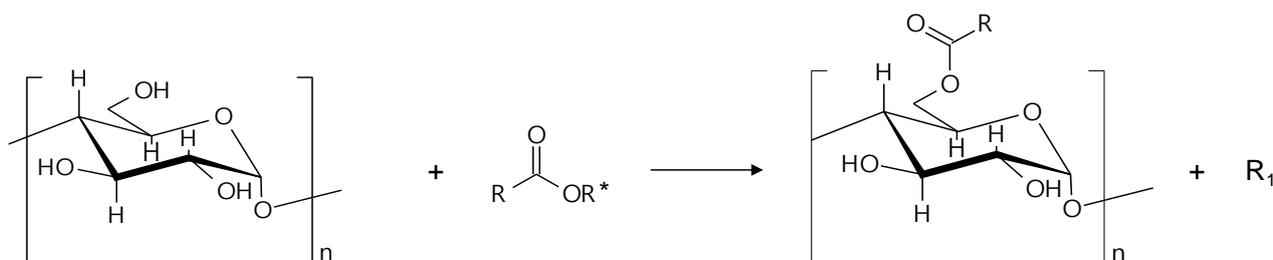


Figura 9. Reacción de transesterificación entre el almidón y ésteres metílicos de cadena larga.

Fuente: Aburto *et al.*, 2005.

Buscando alternativas, que conllevaran al uso de condiciones de reacción más suaves y al incremento en el grado de sustitución, se reportó el uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente (Muljana *et al.*, 2010). En la **Figura 10** se muestran de manera esquemática las reacciones realizadas por estos autores.



R= Cadena de ácido graso

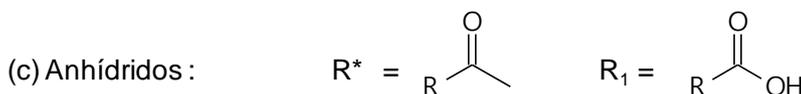
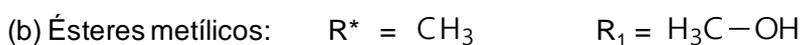
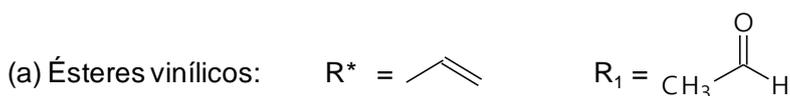


Figura 10. Esterificación de almidón en CO₂ supercrítico como solvente.

Fuente: Muljana *et al.*, 2010.

En este trabajo se emplearon como agentes modificantes anhídridos, ésteres metílicos y vinílicos; y se analizó el efecto de las condiciones de reacción, tales como la presión, temperatura, catalizador y

tipo de agente modificante sobre el GS. Los GS alcanzados estuvieron entre 0,01-0,31 los que fueron relativamente bajos en comparación a los obtenidos en trabajos en los que se usaron otros medios de reacción.

En 2015, se reportó el uso de CO₂ densificado como solvente verde en la síntesis de almidones de sagú esterificados en presencia de ésteres metílicos de varios ácidos grasos (metil miristato, metil laurato, metil oleato y metil palmitato). Se analizó la influencia de la temperatura (100 °C, 110 °C, 120 °C), presión (100 bar, 120 bar, 150 bar) y tipo de ésteres metílicos sobre la reactividad y las características de los productos. El valor más alto de grado de sustitución (0,45) se logró a una presión de 100 bar, temperatura de 120 °C, con palmitato de metilo como reactivo (Hermawan *et al.*, 2015).

Otro trabajo, que hizo uso del CO₂ supercrítico como solvente es el reportado por Xidu *et al.* en 2017, los cuales estudiaron el efecto de la adición de ciclohexano como aditivo en el CO₂ supercrítico sobre la preparación de almidones modificados con el octenil succinato observando que la adición del ciclohexano mejoraba la eficiencia de la esterificación haciéndola 3 veces más alta en comparación con la reacción sin la adición de ciclohexano (Xidu *et al.*, 2017).

Mas adelante, en 2018 Muljana *et al.*, describieron la síntesis de almidón modificado con unidades laurato, usando almidón de sagú y vinil laurato en CO₂ densificado como solvente verde, obteniendo un grado de sustitución máximo de 0,97. Observaron que la introducción de unidades laurato dentro del almidón tenía una fuerte influencia sobre el grado de cristalinidad, las temperaturas de fusión y la temperatura de degradación de los productos (Muljana *et al.*, 2018).

Por otra parte, Xie & Wang reportaron una metodología que emplea ésteres metílicos en solvente iónico para la síntesis de almidones esterificados con cadenas alquílicas de 12 y 18 átomos de carbono, consiguiendo que los máximos GS alcanzados son de 0,37 y 0,28 respectivamente para reacciones que se llevan a cabo 110°C y 120°C por un tiempo de 2 horas; empleando piridina como catalizador (Ptak *et al.*, 2020; Xie & Wang, 2011).

En la bibliografía se ha reportado la esterificación usando anhídridos orgánicos con cadenas alquílicas de longitudes variables (de 8 a 18 átomos de carbono) (Abdul Hadi *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2009). Las metodologías más comunes emplean anhídrido dodecil y octenil succínico como agentes modificantes (Shah *et al.*, 2018), de acuerdo a lo que se describe de forma esquemática en la **Figura 11**.

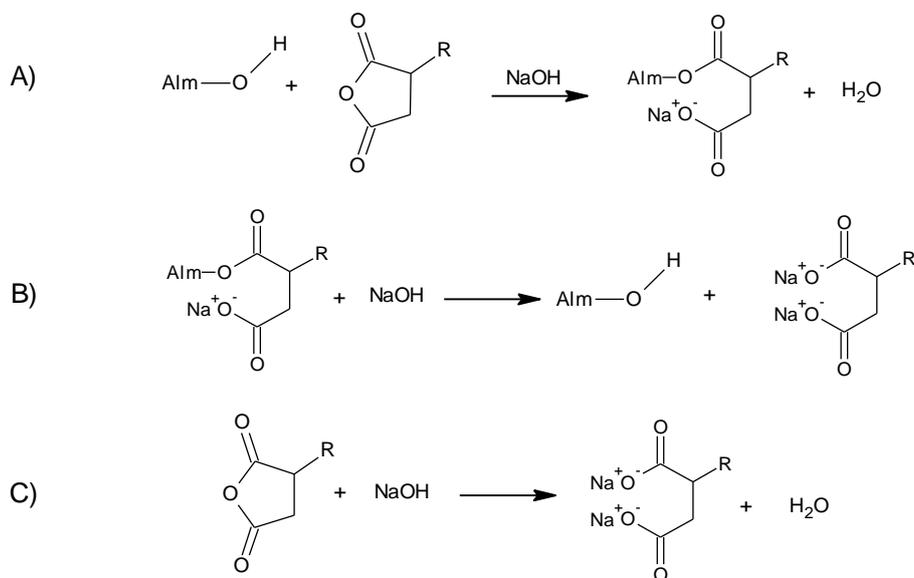


Figura 11. Esterificación de almidón con anhídridos alquilsucínicos.
Fuente: Chi *et al.*, 2007.

Diferentes trabajos de investigación analizaron la influencia de los parámetros de reacción tales como la concentración de almidón en el medio, la relación molar almidón: anhídrido, pH, temperatura y tiempo de reacción y se encontró que los almidones funcionalizados presentan GS que oscilaban entre 0,001-0,022 (Chi *et al.*, 2007; Jyothi *et al.*, 2005a; 2005b; Park *et al.*, 2004; Song *et al.*, 2006).

3. CONCLUSIONES

El almidón es un biopolímero copolímero de origen natural con propiedades fisicoquímicas particulares y que particularmente su afinidad con el agua lo hace poco útil para una buena cantidad de aplicaciones industriales. Sin embargo, este material puede ser modificado para hacerlo hidrófobo y existen una gran diversidad de métodos para lograr esto. Si bien es cierto que muchos de los trabajos desarrollados con la finalidad de incrementar su carácter hidrófobo, están orientados a la búsqueda de nuevas aplicaciones dentro de la industria alimenticia, hay otros que se orientan a buscar aplicaciones dentro de otras áreas de la industria, y en vista de la gran abundancia y disponibilidad de este material es posible que eventualmente pudiesen llegar a sustituir de forma total o parcial a muchos polímeros sintéticos empleados en un gran número de aplicaciones y constituyen un problema muy serio desde el punto de vista de la contaminación ambiental.

La variedad de almidones modificados se puede obtener no solo por la selección del tipo de almidón inicial, sino también por la cuidadosa selección de agentes modificantes, catalizadores, temperatura de reacción y tiempo. La complejidad de la modificación es, por lo tanto, alta y cambiando solo un

parámetro de reacción, es posible obtener un nuevo producto con propiedades significativamente diferentes. Esto amplía el espacio para más investigaciones sobre las reacciones de modificación del almidón.

4. DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERÉS DE LOS AUTORES

Los autores declaran no tener conflicto de intereses

5. REFERENCIAS

- Abdul Hadi, N., Wiege, B., Stabenau, S., Marefati, A., & Rayner, M. (2020). Comparison of Three Methods to Determine the Degree of Substitution of Quinoa and Rice Starch Acetates, Propionates, and Butyrates: Direct Stoichiometry, FTIR, and ¹H-NMR. *Foods*, 9(1), 83. <https://doi.org/10.3390/foods9010083>
- Aburto, J., Alric, I., & Borredon, E. (2005). Organic solvent-free transesterification of various starches with lauric acid methyl ester and triacyl glycerides. *Starch-Stärke*, 57(3-4), 145-152. <https://doi.org/10.1002/star.200400380>
- Aburto, J., Alric, I., Thiebaud, S., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., & Panayiotou, C. (1999). Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6), 1440-1451. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991107\)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V)
- Ačkar, Đ., Babić, J., Jozinović, A., Miličević, B., Jokić, S., Miličević, R., Rajič, M., & Šubarić, D. (2015). Starch modification by organic acids and their derivatives: A review. *Molecules*, 20(10), 19554-19570. <https://doi.org/10.3390/molecules201019554>
- Ashogbon, A. O., & Akintayo, E. T. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch-Stärke*, 66(1-2), 41-57. <https://doi.org/10.1002/star.201300106>
- Baéz, M., Jiménez, E., Laredo, E., García-Álvarez, M., Martínez de Ilarduya, A., & López-Carrasquero, F. (2007). Comblike Complexes of Poly(itaconic acid) and Poly(mono methyl itaconate) and Alkyltrimethylammonium Cationic Surfactants. *Polymer Bulletin*, 58(3), 529-539. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0688-y>
- Balsamo, V., López-Carrasquero, F., Laredo, E., Conto, K., Contreras, J., & Feijoo, J. L. (2011). Preparation and thermal stability of carboxymethyl starch/quaternary ammonium salts complexes. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1680-1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.025>
- Barrios, S. E., Giammanco, G., Contreras, J. M., Laredo, E., & López-Carrasquero, F. (2013). Characterization of esterified cassava starch with long alkyl side chains and different substitution degrees. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 384-390. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.079>
- Bergel, B. F., Dias Osorio, S. D., da Luz, L. M., & Santana, R. M. C. (2018). Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 200, 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.047>
- Bergthaller, W., & Hollmann, J. (2007). Starch en H. Kamberling (Ed.), *Comprehensive Glycoscience* (pp. 579-612). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044451967-2/00139-2>
- Bien, F., Wiege, B., & Warwel, S. (2001). Hydrophobic modification of starch by alkali-catalyzed addition of 1, 2-epoxyalkanes. *Starch-Stärke*, 53(11), 555-559. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200111\)53:11<555::AID-STAR555>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200111)53:11<555::AID-STAR555>3.0.CO;2-G)

- Chen, Q., Yu, H., Wang, L., ul Abidin, Z., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R., Zhang, H., & Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *Rsc Advances*, 5(83), 67459-67474. <https://doi.org/10.1039/C5RA10849G>
- Chi, H., Xu, K., Xue, D., Song, C., Zhang, W., & Wang, P. (2007). Synthesis of dodecenyl succinic anhydride (DDSA) corn starch. *Food Research International*, 40(2), 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.09.013>
- Contó, K., Balsamo, V., López-Carrasquero, F., & Feijoo, J. L. (2008). Modificación química de almidones carboximetilados con bromuro de hexaciltrimetilamonio. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(3), 197-200.
- Contreras, M. (7 de octubre de 2020). *Bolsas de almidón de maíz: la alternativa al plástico que hasta se puede compostar*. El Comercio. <https://elcomercio.pe/casa-y-mas/ideas-y-diseno/bolsas-de-almidon-de-maiz-la-alternativa-al-plastico-que-hasta-se-puede-compostar-ekolo-bolsas-de-plastico-medioambiente-noticia/>
- Contreras, J., Medina, D., Monsalve, M. (2022). Poliésteres como biomateriales. una revisión. *Revista Bases de la Ciencia*, 6(2), 48-71. https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.4725 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/4725>
- Cova, A., Sandoval, A. J., Balsamo, V., & Müller, A. J. (2010). The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 660-667. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.028>
- Dandekar, P., Jain, R., Stauner, T., Loretz, B., Koch, M., Wenz, G., & Lehr, C. M. (2012). A hydrophobic starch polymer for nanoparticle-mediated delivery of docetaxel. *Macromolecular Bioscience*, 12(2), 184-194. <https://doi.org/10.1002/mabi.201100244>
- DiCYT (29 de abril de 2010). *Plástico biodegradable hecho a base de almidón de maíz*. Agencia Iberoamericana para la Difusión de la Ciencia y la Tecnología. <https://www.dicyt.com/noticias/plastico-biodegradable-hecho-a-base-de-almidon-de-maiz>
- Egharevba, H. O. (2020). Chemical properties of starch and its application in the food industry en M. Emeje (Ed.), *Chemical Properties of Starch* (pp.1-26). IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.78119>
- Enríquez, M., Velasco, R., & Ortiz, V. (2012). Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1), 182 – 192.
- Fang, J. M., Fowler, P. A., Sayers, C., & Williams, P. A. (2004). The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*, 55(3), 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.10.003>
- Funke, U., & Lindhauer, M. G. (2001). Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers. *Starch-Stärke*, 53(11), 547-554. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200111\)53:11<547::AID-STAR547>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200111)53:11<547::AID-STAR547>3.0.CO;2-C)
- Gradzielski, M., & Hoffmann, I. (2018). Polyelectrolyte-surfactant complexes (PESCs) composed of oppositely charged components. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 35, 124-141. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.017>
- Grote, C., & Heinze, T. (2005). Starch derivatives of high degree of functionalization 11: Studies on alternative acylation of starch with long-chain fatty acids homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. *Cellulose*, 12(4), 435-444. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-2178-z>
- Guillot, S., Delsanti, M., Désert, S., & Langevin, D. (2003). Surfactant-induced collapse of polymer chains and monodisperse growth of aggregates near the precipitation boundary in carboxymethylcellulose– DTAB aqueous solutions. *Langmuir*, 19(2), 230-237. <https://doi.org/10.1021/la0206561>
- Han, W. J., Dong, Y. Z., & Choi, H. J. (2017). Applications of water-soluble polymers in turbulent drag reduction. *Processes*, 5(2), 24. <https://doi.org/10.3390/pr5020024>
- Hermawan, E., Rosyanti, L., Megasari, L., Sugih, A. K., & Muljana, H. (2015). Transesterification of sago starch using various fatty acid methyl esters in densified CO₂. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(3), 152-155. <https://dx.doi.org/10.7763/IJCEA.2015.V6.471>

- Hong, J., Zeng, X. A., Brennan, C. S., Brennan, M., & Han, Z. (2016). Recent advances in techniques for starch esters and the applications: A review. *Foods*, 5(3), 50. <https://doi.org/10.3390/foods5030050>
- Huijbrechts, A. A., Huang, J., Schols, H. A., Van Lagen, B., Visser, G. M., Boeriu, C. G., & Sudhölter, E. J. (2007). 1-Allyloxy-2-hydroxy-propyl-starch: Synthesis and characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(13), 2734-2744. <https://doi.org/10.1002/pola.22029>
- Huijbrechts, A. M., Desse, M., Budtova, T., Franssen, M. C., Visser, G. M., Boeriu, C. G., & Sudhölter, E. J. (2008). Physicochemical properties of etherified maize starches. *Carbohydrate Polymers*, 74(2), 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.02.001>
- Huijbrechts, A. M., Vermonden, T., Bogaert, P., Franssen, M. C., Visser, G. M., Boeriu, C. G., & Sudhölter, E. J. (2009). Optimization of the synthesis of 1-allyloxy-2-hydroxy-propyl-starch through statistical experimental design. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.037>
- Junistia, L., Sugih, A. K., Manurung, R., Picchioni, F., Janssen, L. P., & Heeres, H. J. (2008). Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants. *Starch-Stärke*, 60(12), 667-675. <https://doi.org/10.1002/star.200800025>
- Jyothi, A. N., Rajasekharan, K. N., Moorthy, S. N., & Sreekumar, J. (2005a). Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *Starch-Stärke*, 57(7), 319-324. <https://doi.org/10.1002/star.200400374>
- Jyothi, A. N., Rajasekharan, K. N., Moorthy, S. N., & Sreekumar, J. (2005b). Microwave-assisted synthesis and characterization of succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *Starch-Stärke*, 57(11), 556-563. <https://doi.org/10.1002/star.200500429>
- Khan, N., & Brettmann, B. (2018). Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution. *Polymers*, 11(1), 51. <https://doi.org/10.3390/polym11010051>
- Kwakwa, V., & García Mora, A. (6 de abril de 2021). *Los residuos plásticos son una amenaza creciente y una oportunidad desperdiciada*. Banco Mundial Blogs. <https://blogs.worldbank.org/es/voces/residuos-plasticos-creciente-amenaza-y-oportunidad-desperdiciada>
- Ledesma-Ugsoña, A., Dalgo-Flores, V., Flores-Fiallos, L., & Chango-Lescano, G. (2021). Bioplásticos de almidón de maíz y quinua para uso como envolturas alimenticias biodegradables. *Dominio de las Ciencias*, 7(4), 39-56.
- Lochhead, R. (2017). The use of polymers in cosmetic products en K. Sakamoto, H. Lochhead, H. Maibach, & Y. Yamashita (Eds.), *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications* (pp. 171-221). Elsevier.
- López-Carrasquero, F., Giammanco, G., Díaz, A., Dávila, J., Torres, C., & Laredo, E. (2009). Synthesis, characterization and side chains crystallization of comb-like poly(p-n-alkylstyrene)s. *Polymer Bulletin*, 63(1), 69-78. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0071-x>
- Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1226-1236. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>
- Merta, J., Torkkeli, M., Ikonen, T., Serimaa, R., & Stenius, P. (2001). Structure of cationic starch (CS)/anionic surfactant complexes studied by small-angle X-ray scattering (SAXS). *Macromolecules*, 34(9), 2937-2946. <https://doi.org/10.1021/ma001793c>
- Mesnager, J., Lambin, A., Quettier, C., Rataboul, F., & Pinel, C. (2010). Efficient telomerization of butadiene with starch in water: the role of the surfactant. *Topics in Catalysis*, 53(15), 1282-1284. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9583-8>
- Misman, M. A., Azura, A. R., & Hamid, Z. A. A. (2015). Physico-chemical properties of solvent based etherification of sago starch. *Industrial Crops and Products*, 65, 397-405. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.009>

- Mollega, S., Barrios, S. E., Feijoo, J. L., Contreras, J. M., Müller, A. J., & López-Carrasquero, F. (2011). Modificación química de almidón de yuca nativo mediante la reacción de carboximetilación en medio acuoso. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 26(1), 117-128.
- Muljana, H., Irene, C., Saptaputri, V., Arbita, E., Sugih, A. K., Heeres, H. J., & Picchioni, F. (2018). Synthesis of sago starch laurate in densified carbon dioxide. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 291-299. <https://doi.org/10.1002/pen.24569>
- Muljana, H., van der Knoop, S., Keijzer, D., Picchioni, F., Janssen, L. P., & Heeres, H. J. (2010). Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 346-354. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.067>
- Namazi, H., Fathi, F., & Dadkhah, A. (2011). Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Scientia Iranica*, 18(3), 439-445. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.05.006>
- Naves, A. F., & Petri, D. F. (2005). The effect of molecular weight and degree of substitution on the interactions between carboxymethyl cellulose and cetyltrimethylammonium bromide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1-3), 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.006>
- Neelam K, Vijay S, & Lalit S. (2012). Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *International Research Journal of Pharmacy*, 3(5), 25-31.
- Neumann, U., Wiege, B., & Warwel, S. (2002). Synthesis of hydrophobic starch esters by reaction of starch with various carboxylic acid imidazolides. *Starch-Stärke*, 54(10), 449-453. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200210\)54:10<449::AID-STAR2222449>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200210)54:10<449::AID-STAR2222449>3.0.CO;2-R)
- Nita, L. E., Chiriac, A., Bercea, M., & Wolf, B. A. (2013). Synergistic behavior of poly (aspartic acid) and Pluronic F127 in aqueous solution as studied by viscometry and dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103, 544-549. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.054>
- Otache, M. A., Duru, R. U., Achugasim, O., & Abayeh, O. J. (2021). Advances in the modification of starch via esterification for enhanced properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(5), 1365-1379. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-02006-0>
- Park, S., Chung, M. G., & Yoo, B. (2004). Effect of octenylsuccinylation on rheological properties of corn starch pastes. *Starch-Stärke*, 56(9), 399-406. <https://doi.org/10.1002/star.200300274>
- Ptak, S., Zarski, A., & Kapusniak, J. (2020). The importance of ionic liquids in the modification of starch and processing of starch-based materials. *Materials*, 13(20), 4479. <https://doi.org/10.3390/ma13204479>
- Rodríguez, H. (6 de septiembre de 2018). Carreteras fabricadas con plástico. National Geographic España. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/actualidad/carreteras-fabricadas-plastico_13133
- Roy, J. C., Ferri, A., Giraud, S., Jinping, G., & Salaün, F. (2018). Chitosan–carboxymethylcellulose-based polyelectrolyte complexation and microcapsule shell formulation. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(9), 2521. <https://doi.org/10.3390/ijms19092521>
- Shah, N. N., Soni, N., & Singhal, R. S. (2018). Modification of proteins and polysaccharides using dodecyl succinic anhydride: Synthesis, properties and applications—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 2224-2233. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.099>
- Shanks, R., & Kong, I. (2012). Thermoplastic starch en A. El-Sonbati (Ed.), *Thermoplastic Elastomers* (pp. 137-154). IntechOpen. <http://doi.org/10.5772/2038>
- Song, X., He, G., Ruan, H., & Chen, Q. (2006). Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch. *Starch-Stärke*, 58(2), 109-117. <https://doi.org/10.1002/star.200500444>
- Thitisomboon, W., Opaprakasit, P., Jaikaew, N., & Boonyarattanakalin, S. (2018). Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(3), 253-259. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1424551>

- Tiitu, M., Laine, J., Serimaa, R., & Ikkala, O. (2006). Ionically self-assembled carboxymethyl cellulose/surfactant complexes for antistatic paper coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.072>
- Tolentino, A., Alla, A., Martínez de Ilarduya, A., & Muñoz-Guerra, S. (2011). Comb-like ionic complexes of pectinic and alginic acids with alkyltrimethylammonium surfactants. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 484-490. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.072>
- Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 171-180.
- Vanmarcke, A., Leroy, L., Stoclet, G., Duchatel-Crépy, L., Lefebvre, J. M., Joly, N., & Gaucher, V. (2017). Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters. *Carbohydrate Polymers*, 164, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.013>
- Verma, G., & Hassan, P. A. (2013). Self assembled materials: design strategies and drug delivery perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(40), 17016-17028. <https://doi.org/10.1039/C3CP51207J>
- Wang, J., Ren, F., Yu, J., Copeland, L., Wang, S., & Wang, S. (2019). Toward a better understanding of different dissolution behavior of starches in aqueous ionic liquids at room temperature. *ACS omega*, 4(6), 11312-11319. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00962>
- Wang, R., Yan, H., Ma, W., & Li, Y. (2016). Complex formation between cationic gemini surfactant and sodium carboxymethylcellulose in the absence and presence of organic salt. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.023>
- Wang, X., Huang, L., Zhang, C., Deng, Y., Xie, P., Liu, L., & Cheng, J. (2020). Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116292. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116292>
- Xidu, L., Xinling, X., Youquan, Z., & Quanliang, J. (2017). Cyclohexane assisting preparation of starch esterification in supercritical CO₂. *CIESC Journal*, 68(6), 2526-2534. <https://doi.org/10.11949/j.issn.0438-1157.20170060>
- Xie, S., Liu, Q., & Cui, S. (2005). Starch Modification and Applications en Cui, S. W. (Ed.), *Food Carbohydrates. Chemistry, Physical Properties, and Applications* (pp. 357-405). CRC press. <https://doi.org/10.1201/9780203485286>
- Xie, W., & Wang, Y. (2011). Synthesis of high fatty acid starch esters with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as a reaction medium. *Starch-Stärke*, 63(4), 190-197. <https://doi.org/10.1002/star.201000126>
- Xu, J., Andrews, T. D., & Shi, Y. C. (2020). Recent advances in the preparation and characterization of intermediately to highly esterified and etherified starches: a review. *Starch-Stärke*, 72(3-4), 1900238. <https://doi.org/10.1002/star.201900238>
- Zapata, D., Pujol, R., & Coda, F. (2012). Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad de medio ambiente. *Técnica Industrial*, 297, 76-80.
- Zhou, J., Ren, L., Tong, J., Xie, L., & Liu, Z. (2009). Surface esterification of corn starch films: Reaction with dodecenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 78(4), 888-893. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.017>

Contribución de autores

Autor	Contribución
Jesús Miguel Contreras-Ramírez	Escritura de la introducción y revisión bibliográfica del apartado de policomplejos
Simón Barrios	Revisión bibliográfica del apartado de almidones esterificados
Francisco López-Carrasquero	Escritura y revisión bibliográfica del apartado de eterificación y de las conclusiones.