



Almidones termoplásticos modificados con anhídrido maleico

Andrés Ciolino^{1,2}, Olivia V. López^{1,3}, Ana Rosetti², Virginia Tridico², Javier Pérez⁴, Marcelo A. Villar^{1,2}

1. Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca 8000, Argentina.
2. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.
3. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.
4. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Mar del Plata B7600FDQ, Argentina.

*E-mail: andresciolino@gmail.com

PALABRAS CLAVES

Almidón
Funcionalización
Maleico
Caracterización

RESUMEN

Almidón nativo de maíz (NM), de maíz hidrolizado (NH) y de mandioca (M) se modificaron por injerto de anhídrido maleico (MAH) y mezclado reactivo en fundido. Se prepararon mezclas de agua (30 % m/m en base almidón), glicerol (45 % m/m) como plastificante y MAH (1, 2 y 3 % m/m) como agente de funcionalización para luego termoplastificarlas. Los materiales obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El grado de sustitución (DS) se determinó por titulación ácido-base. Los materiales modificados con MAH mostraron menores valores de energía de termoplastificación, un aspecto translúcido luego de ser moldeados por termocompresión y un mayor DS para el almidón NM. La caracterización térmica determinó que el almidón NH degrada a una temperatura menor (nitrógeno y aire), y que las muestras obtenidas para el almidón de M presentan mayores valores de entalpía de fusión (ΔH). Además, para todos los almidones, estos valores disminuyen por el agregado de MAH en la mezcla inicial. Los resultados preliminares obtenidos indican que la modificación de almidones de diferente naturaleza con MAH proporciona almidones termoplásticos funcionalizados (MTPS) con DS similares a los reportados por la literatura.

Thermoplastic starches modified with maleic anhydride

KEYWORDS

Starch
Functionalization
Maleic
Characterization

ABSTRACT

Native corn starch (NM), hydrolyzed corn starch (NH) and cassava starch (M) were chemically modified by grafting maleic anhydride (MA) and reactive melt mixing. The mixtures were prepared by using water (30% w/w based on starch), glycerol (45% w/w) as plasticizer and AM (1, 2 and 3% w/w) as functionalization agents. The materials obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The degree of substitution (DS) was determined by titration by using standard solutions of HCl and Na(OH). The materials obtained showed lower thermoplasticization energy values; a transparent appearance after being molded by thermocompression; and a higher GS for the NM. Results from thermal characterization showed that NH degrades at lower temperatures (in air and in nitrogen), and samples from M starch presented higher values of enthalpy of fusion (ΔH). In addition, ΔH values decrease as MAH increases in the initial mixtures. The preliminary results obtained in this work show that the chemical modification of different starches with MAH allows obtaining functionalized thermoplastic starches (MTPS) with DS values similar to those already reported by literature.

1. Introducción

El almidón es un polisacárido de estructura granular compuesto por los isómeros amilosa y amilopectina (Raquez et al., 2008; Castillo et al., 2013), cuyas

cantidades relativas dependen de la fuente vegetal y son responsables, en gran medida, de sus características funcionales (Cyras et al., 2006). Es abundante en la naturaleza (sus fuentes principales

son cereales y tubérculos) y por esta razón se lo considera un recurso renovable (Tsai et al., 2015).

El almidón puede ser procesado en condiciones de alta temperatura y cizallamiento en presencia de plastificantes obteniéndose almidón termoplástico (TPS, por sus siglas en inglés), un material propuesto como alternativo al uso de algunos plásticos sintéticos convencionales. No obstante, la susceptibilidad del TPS a las variaciones de humedad (por la naturaleza hidrofílica del almidón) puede provocar cambios significativos en su estabilidad dimensional y propiedades mecánicas (Zuo et al., 2016).

La producción a gran escala de TPS utiliza las mismas tecnologías que se emplean para procesar polímeros comerciales (tales como extrusión, soplado, termocompresión o moldeo por inyección) y entre las ventajas se encuentran su bajo costo y su capacidad de biodegradación, que lo convierten en una alternativa más sostenible y amigable con el entorno (Agarwal, 2021). Algunos de los métodos reportados por la literatura para ampliar sus aplicaciones involucran la inclusión de nanoarcillas (Castillo et al., 2013), el mezclado en fundido con polímeros hidrófobos biodegradables (López et al., 2019) o el injerto de moléculas con grupos funcionales altamente reactivos (Karma et al., 2022; Wang et al., 2020).

En el caso de la modificación química por injerto de moléculas específicas, Zuo y colaboradores obtuvieron TPS por extrusión reactiva empleando almidón de maíz como materia prima, glicerol como plastificante y anhídrido maleico (MAH) como agente de esterificación (Zuo et al., 2016). Para ello, el MAH se disolvió en acetona, se dispersó en forma de spray sobre el almidón y se mezcló con glicerol para luego procesarlo en la extrusora. Al aumentar la cantidad de MAH en la mezcla inicial, los autores observaron un aumento en el grado de sustitución y una disminución de la hidrofiliocidad del TPS resultante. Asimismo, también reportaron menores valores de cristalinidad y de temperatura y entalpía de fusión. En otro trabajo, Raquez y colaboradores obtuvieron TPS químicamente modificado por extrusión reactiva empleando almidón de maíz y glicerol como plastificante (Raquez et al., 2014). En este caso, el almidón se mezcló con un polvo fino de MAH y la mezcla resultante se alimentó a la extrusora, a la que se bombeó el glicerol. El análisis de los productos demostró el injerto de fracciones de

MAH y la interrupción completa de la estructura granular del almidón nativo en el TPS obtenido.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriormente comentados, en este trabajo se reporta la síntesis de TPS modificado químicamente por injerto de MAH (MTPS). Para ello, se emplearon diferentes fuentes de almidón (maíz, maíz hidrolizado y mandioca), agua y glicerol como plastificantes. Los materiales funcionalizados se obtuvieron en una mezcladora Brabender, empleando condiciones de procesamiento convencionales. Los TPS y MTPS obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente empleando espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Finalmente, el grado de injerto (DS) del MAH se determinó mediante titulaciones ácido/base empleando soluciones patrón de concentraciones conocidas.

2. Materiales y métodos

Materiales empleados

Como materia prima se utilizaron tres tipos de almidones para preparar las muestras: almidón nativo de maíz (NM, Glutal, Argentina), almidón nativo de maíz hidrolizado (NH, Glutal, Argentina) y almidón nativo de mandioca (M, Dimax, Argentina). Como agente de funcionalización química se utilizó MAH (Tetrahedron, Argentina) y glicerol (Cicarelli, Argentina) como plastificante. Se prepararon pastillas para análisis de espectroscopia infrarroja empleando KBr (99 %, Sigma-Aldrich, Argentina). Las titulaciones ácido/base para determinar el grado de injerto del MAH se realizaron empleando soluciones de HCl 0,0996 +/- 0,0001 M y Na(OH) 0,1000 +/- 0,0002 M (Cicarelli, Argentina).

Preparación y procesamiento de las muestras

Se prepararon mezclas de 50 g de almidón, glicerol (30 % m/m, en base almidón) y agua destilada (45 % m/m, en base almidón). Se prepararon mezclas reactivas con MAH (0, 1, 2 y 3 % m/m, en base almidón). Para ello, se disolvió el glicerol con agua y se incorporó al almidón. El MAH requerido se disolvió en acetona y se agregó dispersándolo en forma de spray a la mezcla de almidón, agua y glicerol para así obtener el material a procesar. Las mezclas se dejaron bajo campana, durante 1 hora, para asegurar la completa evaporación de la

acetona. Luego, se acondicionaron a temperatura ambiente y 50 % de humedad relativa, durante 7 días, antes de su procesamiento.

Las mezclas acondicionadas se procesaron por duplicado en un plastógrafo Brabender (Brabender, Alemania) a 150 °C y 50 rpm, durante 15 min. Para diferenciarlas, se etiquetaron como X#, donde X representa la fuente de almidón empleada (NM, NH o M) y # el % m/m de MAH empleado para su formulación. Se registraron las curvas de torque en función del tiempo de procesamiento para cada una de las muestras obtenidas y se calcularon las energías de termoplastificación a partir del valor del área bajo la curva desde el tiempo de inicio del proceso hasta el tiempo de estabilización de los valores del torque.

Análisis por espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron pastillas transparentes con 1 % m/m de TPS o MTPS y KBr empleando una prensa manual. Las pastillas obtenidas se analizaron en un espectrofotómetro Thermo Nicolet Nexus (EE UU). Los espectros FTIR se obtuvieron a partir de 100 registros acumulados, empleando una resolución de 4 cm⁻¹, entre 4.000 y 400 cm⁻¹.

Preparación de films por termocompresión

Se obtuvieron películas termoplásticas de TPS y MTPS por moldeo por termocompresión, utilizando una prensa hidráulica y un marco de aluminio como molde. Las condiciones de procesamiento fueron: 150 °C, durante 6 minutos totales, en intervalos de 2 minutos comenzando sin presión, continuando luego con una presión de 80 kg.cm⁻² y finalizando con 100 kg.cm⁻². Finalmente, el material se enfrió por flujo de agua, bajo presión constante, hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 50 °C.

Determinación del grado de injerto (DS) por titulación

El DS del MAH en los MTPS obtenidos se determinó por titulación con soluciones estandarizadas de ácidos y bases inorgánicas (Zuo et al., 2016; Tay et al., 2012). Para ello, se pesaron aproximadamente 160 mg de MTPS (de los films obtenidos por termocompresión) y se colocaron en un Erlenmeyer. Luego, se añadieron 10,00 mL de solución estandarizada de NaOH 0,1000 M y 10 mL de solución de etanol al 75 %. Posteriormente, se calentó a 30 °C, durante 30 min, sobre placa

calefactora/agitadora. Al cabo de este tiempo, la solución de NaOH en exceso se tituló por retroceso con una solución estandarizada de HCl 0,1000 M, usando fenolftaleína como indicador. El procedimiento se repitió cinco veces, y el DS se calculó utilizando las ecuaciones (1) y (2) que se muestran a continuación (Tay et al., 2012):

$$DS = \frac{162 \times n_{COOH}}{m - 99 \times n_{COOH}} \quad (1)$$

$$n_{COOH} = V_{NaOH} \times C_{NaOH} - V_{HCl} \times C_{HCl} \quad (2)$$

donde 162 g.mol⁻¹ es la masa molar de una unidad de anhidroglucosa (AGU), 99 g.mol⁻¹ es el aumento neto en la masa de AGU por cada molécula de MAH sustituida, m es el peso de la muestra analizada y n_{COOH} es la cantidad de grupos -COOH generados por hidrólisis del MAH injertado, calculada a partir de la ecuación (2), donde V_{NaOH}, V_{HCl}, C_{HCl} y C_{NaOH} corresponden a los volúmenes y concentraciones de las soluciones estandarizadas empleadas. El análisis de los resultados se realizó mediante ANOVA de un factor (α = 0,05), empleando el test LSD de Fisher para detectar diferencias o semejanzas en las muestras analizadas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los estudios de degradación térmica se llevaron a cabo en una balanza termogravimétrica TGA-50 Shimadzu (Japón). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 500 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ bajo flujo de nitrógeno y de aire. Se registraron las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura y su correspondiente derivada.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de calorimetría se realizaron en un calorímetro TA instruments, Q8000 (EE UU), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno, entre -50 y 200°C. De las curvas registradas se obtuvieron datos de temperatura (T_i), temperatura de inicio (T_{onset}) y entalpía (∫H) de fusión.

3. Resultados y Discusión

Características del procesamiento de los TPS y MTPS obtenidos

En la Figura 1 se comparan las curvas de torque versus tiempo para los TPS obtenidos empleando diferentes fuentes de almidón.

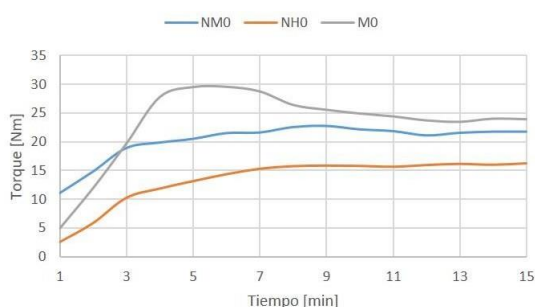


Figura 1. Curvas de torque versus tiempo de procesamiento de los TPS obtenidos.

Al procesar M0 se observan mayores valores de torque. Esto puede explicarse si se considera que la viscosidad del almidón de mandioca es mayor que la del almidón de maíz por presentar un mayor contenido de amilopectina (Chen et al., 2021). También se observa que hay una diferencia en las curvas de torque para NM0 y NH0, dado que en este último las cadenas de almidón presentan menor resistencia mecánica al flujo por estar hidrolizadas.

A modo de ejemplo, la Figura 2 muestra las curvas de torque versus tiempo de procesamiento para los diferentes MTPS obtenidos a partir del almidón NM.

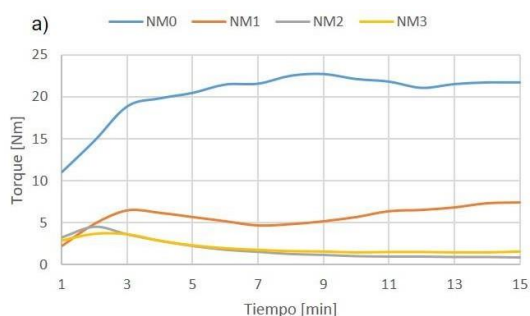


Figura 2. Curvas de torque versus tiempo de procesamiento para los MTPS obtenidos a partir del almidón NM.

Se observa que la curva de torque es mayor para NM0 comparada con las de los MTPS resultantes. En todos los casos, a medida que aumenta la cantidad de MAH disminuye el valor del torque, y este efecto es más pronunciado para las muestras que contienen 2 y 3 % m/m de MAH. Un comportamiento similar se observó para los almidones NH y de M.

A partir de estos resultados es posible inferir que, para las condiciones de preparación y acondicionamiento de las muestras procesadas, el agregado de 2 y 3 % m/m de MAH genera el mismo efecto desde el punto de vista del comportamiento del torque. Este hecho podría atribuirse a fenómenos de hidrólisis promovidos por la presencia del MAH en la mezcla reactiva, que favorecerían el corte de las cadenas del biopolímero generando una menor resistencia mecánica al momento de procesar. Al respecto, se ha reportado que el contenido de amilosa disminuye drásticamente para muestras de almidón hidrolizadas en medios ácidos durante largos períodos de tiempo (Utrilla-Coello et al., 2014), lo que explicaría el descenso en el torque observado para todos los MTPS. Teniendo en cuenta el período de tiempo estudiado desde la preparación de las mezclas hasta su procesamiento y la presencia de agua en la mezcla inicial, resulta razonable suponer que el MAH se hidrolizaría lentamente a ácido maleico, provocando un aumento de la acidez del medio que favorecería la reacción de hidrólisis de las cadenas de almidón.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de las energías de termoplastificación. El área bajo la curva de torque se obtuvo empleando el método del trapecio hasta el minuto 9 de procesamiento, para todas las muestras estudiadas.

Tabla 1. Energía de termoplastificación de los TPS y MTPS obtenidos.

| Muestra | Área Nm.min | Muestra | Área Nm.min | Muestra | Área Nm.min |
|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
| NM0 | 156,6 | NH0 | 95,7 | M0 | 188,7 |
| NM1 | 41,80 | NH1 | 32,3 | M1 | 36,40 |
| NM2 | 20,10 | NH2 | 15,1 | M2 | 18,00 |
| NM3 | 20,00 | NH3 | 18,9 | M3 | 16,50 |

Se puede observar que los TPS requieren una mayor energía de procesamiento que los MTPS y que a medida que aumenta la concentración de MAH en la mezcla reactiva inicial la energía de termoplastificación disminuye.

Análisis por FTIR

La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo, los espectros FTIR correspondientes a M0 y M3. El espectro de la muestra M0 presenta las bandas correspondientes a los grupos funcionales distintivos del almidón y del glicerol. Se observan las señales a 927 , 1031 , 1079 y 1150 cm^{-1} (estiramiento C-O), 1648 cm^{-1} (agua enlazada), 2920 cm^{-1} (estiramiento C-H) y 3410 cm^{-1} (grupos-OH), atribuidas a las cadenas de almidón. Además, se detecta una banda pequeña a 1457 cm^{-1} correspondiente al glicerol y varias bandas con números de onda bajos (627 , 581 , 560 y 400 cm^{-1}) atribuidos a las vibraciones del anillo de glucosa. Resultados similares fueron reportados por Castillo et al. (2013). En el caso de la muestra M3 se observan las mismas señales que la muestra M0, además de distinguirse una banda a 1728 cm^{-1} correspondiente al grupo -C=O del AM injertado en las cadenas de almidón. Cabe destacar que la intensidad de dicha banda se incrementa con la concentración de AM en las muestras a procesar.

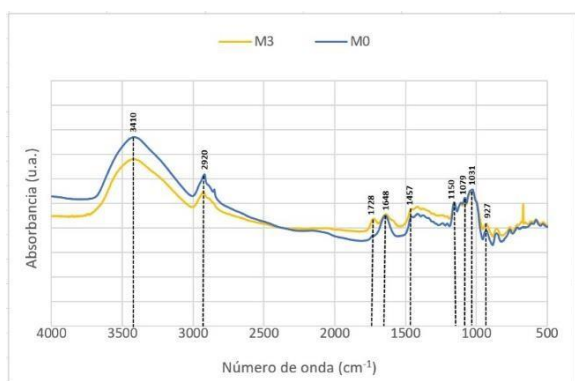


Figura 3. Espectros FTIR de TPS (M0) y MTPS (M3)

Films obtenidos por termocompresión

En la Figura 4 se muestran los films obtenidos por termocompresión. Se observó un aspecto frágil y pegajoso al despegarlos de la placa de cobre. Los films resultaron translúcidos y se aprecia que los TPS

presentan un color oscuro mientras que los MTPS se caracterizan por ser menos coloreados.

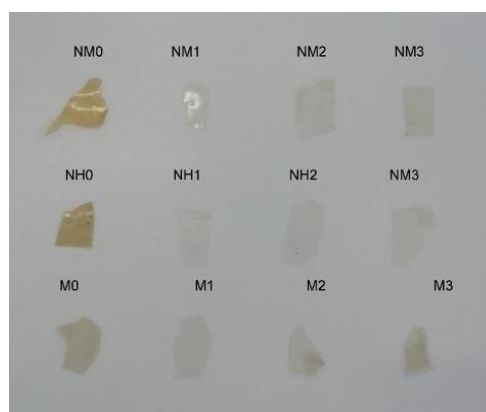


Figura 4. Films de TPS y MTPS obtenidos por termocompresión

DS por titulación

Se calculó el DS para cada muestra analizada y se promediaron los resultados obtenidos (Tabla 2). Se observan valores de DS bajos y que aumentan gradualmente a medida que aumenta el contenido de MAH en la mezcla procesada (Zuo et al., 2016). Con el fin de comparar los DS obtenidos para cada tipo de almidón, se realizó un análisis de ANOVA simple ($\alpha = 0.05$) y test LSD de Fisher considerando como factores de estudio tanto el tipo de almidón como el porcentaje de MAH en la mezcla reactiva inicialmente preparada.

Los resultados obtenidos muestran que, cuando se evalúa el MAH como factor y los porcentajes como nivel de intensidad del factor para cada tipo de almidón, en NM y NH el DS es mayor cuando se emplea 3 % m/m, mientras que para el almidón de M no se observan diferencias estadísticamente significativas ($p > \langle \alpha \rangle$). Por otro lado, también se analizó estadísticamente considerando el tipo de almidón como factor para cada porcentaje de MAH. En todos los casos el NM presenta el mayor DS. En el caso de las muestras con 1 y 2 % m/m de MAH, el DS de M es mayor que el de NH, mientras que para las muestras con 3 % m/m de MAH no se observan diferencias significativas entre NH3 y M3 ($p > \langle \alpha \rangle$).

Tabla 2. Grado de sustitución para los distintos MTPS

| Muestra | DS |
|---------|---------------|
| NM1 | 0,095 ± 0,012 |
| NM2 | 0,102 ± 0,006 |
| NM3 | 0,108 ± 0,006 |
| NH1 | 0,070 ± 0,007 |
| NH2 | 0,072 ± 0,007 |
| NH3 | 0,089 ± 0,003 |
| M1 | 0,080 ± 0,004 |
| M2 | 0,085 ± 0,003 |
| M3 | 0,085 ± 0,007 |

Análisis por TGA

Para cada tipo de almidón, se compararon los TPS y los MTPS respectivos empleando las mezclas preparadas con un 3 % m/m de MAH (Tabla 3). En los TPS puede observarse que el almidón NH se degrada a una temperatura menor, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire. Por otra parte, el almidón de M es el que presenta el mayor valor de temperatura de degradación. Al comparar los distintos MTPS se observa una tendencia similar (con la excepción de NM3 en nitrógeno, que presenta un valor promedio de T50% levemente superior).

Tabla 3. Temperatura al 50% de pérdida de masa (T50%) para TPS y MTPS en aire y en nitrógeno (N₂).

| Muestra | T _{50%, aire} (°C) | T _{50%, N₂} (°C) |
|---------|-----------------------------|--------------------------------------|
| NM0 | 317,2 | 316,8 |
| NH0 | 309,8 | 309,5 |
| M0 | 318,6 | 317,9 |
| NM3 | 314,2 | 316,6 |
| NH3 | 312,0 | 311,7 |
| M3 | 317,2 | 315,8 |

Análisis por DSC

Al igual que en el análisis por TGA, se compararon los TPS para cada tipo de almidón y sus MTPS respectivos empleando 3 % m/m de MAH en la

mezcla inicial. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperatura (T_f), temperatura de inicio (T_{onset}) y entalpía (ΔH) de fusión para TPS y MTPS

| Material | T _{onset} (°C) | T _f (°C) | ΔH (J/g) |
|----------|-------------------------|---------------------|----------|
| NM0 | 77,8 | 94,9 | 151,3 |
| NH0 | 78,6 | 110,4 | 144,2 |
| M0 | 51,0 | 91,0 | 159,9 |
| NM3 | 82,6 | 92,0 | 108,6 |
| NH3 | 55,2 | 91,5 | 111,7 |
| M3 | 63,7 | 80,6 | 126,1 |

Las muestras obtenidas para el almidón de M presentan el mayor valor de ΔH y en todos los casos ese valor disminuye por el agregado de MAH, lo que podría ser indicativo de un menor grado de cristalinidad o la formación de cristalitas más pequeños en los MTPS obtenidos. Finalmente, puede observarse que para los almidones NM3 y M3 los valores de T_f y ΔH disminuyen respecto de NM0 y M0, mientras que los valores de T_{onset} aumentan. Por el contrario, todos estos valores disminuyen al comparar NH3 con NH0. Una posible explicación a este comportamiento podría ser atribuida a fenómenos de hidrólisis de las cadenas poliméricas por la presencia de MAH en la mezcla reactiva inicial y el tiempo de acondicionamiento empleado en este trabajo.

4. Conclusiones

Se obtuvieron TPS y MTPS con diferentes tipos de almidón (NM, NH y M), empleando un plastógrafo Brabender a 150 °C y 50 rpm, durante 15 min. En los TPS obtenidos se observó un torque mayor y valores de energía de termoplastificación mayores a los de los MTPS. Estos efectos resultaron más pronunciados para las muestras que contenían 2 y 3 % m/m en la mezcla reactiva inicial. Asimismo, se observaron valores de torque mayores para el almidón de M respecto de los otros almidones estudiados.

El análisis por FTIR demostró la presencia de glicerol y del grupo éster en los tres tipos de almidones. Además, en los MTPS se pudo distinguir una banda a 1728 cm⁻¹ correspondiente al grupo -C=O del AM

inertado en las cadenas de almidón. Se obtuvieron films por termocompresión de aspecto frágil y pegajoso, donde los TPS resultaron de color oscuro y los MTPS translúcidos. Los valores de DS obtenidos son comparables a los reportados por la literatura, y se observó que el DS aumenta a medida que aumenta el contenido de MAH en la mezcla inicial. En particular, los valores de DS resultaron mayores para el almidón NM. El análisis por TGA mostró que NHO se degrada a una temperatura menor, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire. Por DSC se observó que las muestras obtenidas para el almidón de M presentan el mayor valor de ΔH , y que en todos los casos ese valor disminuye por el agregado de MAH.

En resumen, se concluye que es posible termoplastificar reactivamente NM, NH y M empleando MAH como agente funcionalizante, obteniéndose materiales con valores de DS similares a los reportados por la literatura.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS), a la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI, CONICET-UNS) y a los Proyectos de Investigación PICT-2020-SERIE A-02022, PGI 24/ZQ18 y PIP 11220200102980CO por los aportes materiales y económicos necesarios para realizar este trabajo.

6. Referencias

- Agarwal, S (2021). Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films. *European Polymer Journal*, 160:110788.
- Castillo, L., López, OV., López, C., Zaritzky, N., García, MA, Barbosa, S. y Villar, MA. (2013). Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 95:664– 674.
- Chen, X., Yao, W., Gao, F., Zheng, D., Wang, Q., Cao, J., Tan, H. y Zhang, Y. (2021). Physicochemical Properties Comparative Analysis of Corn Starch and Cassava Starch, and Comparative Analysis as Adhesive. *Journal of renewable Materials*, 9(5):979-992.
- Cyras, VP., Tolosa Zenklusen, MC., Vazquez, A. (2006). Relationship between Structure and Properties of Modified Potato Starch Biodegradable Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 101:4313–4319.
- Karma, V., Gupta, AD., Yadav, DK., Singh, AA., Verma, M. y Singh H. (2022). Recent Developments in Starch Modification by Organic Acids: A Review. *Starch – Stärke*, 74: 2200025
- López, OV., Ninago, MD., Lencina, MMS., Ciolino, AE., Villar MA. y Andreucetti, NA. (2019). Starch/Poly(ϵ -caprolactone) Graft Copolymers Synthesized by γ -Radiation and Their Application as Compatibilizer in Polymer Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 27:2906-2914.
- Raquez, JM., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, BY., Narayan, R. y Dubois, P. (2008). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 74:159–169.
- Tay, S. H., Pang, S. C. y Chin, S. F. (2012). Facile synthesis of starch-maleate monoesters from native sago starch. *Carbohydrate Polymers*, 88:1195-1200.
- Tsai, CF., Wu, GY., Kuo, CH., Lin, YW., Chang, CH., Tseng, SH., Kao, YM., Chieh, LC., Lu, TJ. y Chih Shih, DY. (2015). Effective extraction method through alkaline hydrolysis for the detection of starch maleate in foods. *Journal of food and drug analysis*, 23:442-446.
- Utrilla-Coello, RG., Hernández-Jaimes, C., Carrillo-Navas, H., González F., Rodríguez E., Bello-Pérez, LA., Vernon-Carter, EJ. y Alvarez-Ramirez, J. (2014). Acid hydrolysis of native corn starch: Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 103: 596-602.
- Wang, X., Huang, L., Zhang, C., Deng, Y., Xie, P., Liu, L. y Cheng, J. (2020). Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, 240: 116292.
- Zuo, Y., Gu, J., Yang, L., Quiao, Z. y Zhang, Y. (2014). Study on the preparation of maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(3):397-409.