Caracterización funcional de almidón catiónico de yuca (*Manihot esculenta*)

Functional characterization of cationic starch of cassava (*Manihot esculenta*)

Karen Paola Contreras Lozano*; Jairo Guadalupe Salcedo Mendoza; Francisco Estrada Garrido

Grupo de Investigación PADES. Departamento de Ingeniería Agroindustrial. Universidad de Sucre,
Cra. 28 # 5-267. Sincelejo, Colombia
*kpcontrerasl@gmail.com

Fecha Recepción: 01 de junio de 2013 Fecha Aceptación: 03 de octubre de 2013

Resumen

Almidones catiónicos fueron obtenidos a partir de almidón nativo extraído de tres variedades de yuca, a diferentes condiciones de temperatura (28-50°C) y tiempos de reacción (7-24h) utilizando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio como reactivo cationizante y NaOH como catalizador en un proceso seco en medio etanólico. Se estudió el efecto de estos tres factores en el grado de sustitución (DS), eficiencia de la reacción (RE) y propiedades funcionales del almidón. El DS de los almidones catiónicos y las propiedades funcionales no se vieron afectados significativamente por las condiciones de reacción a excepción de la temperatura de gelatinización, la cual es afectada por la temperatura de reacción. Se obtuvieron almidones con bajos grados de sustitución, entre 0,009 y 0,023, y las propiedades funcionales estudiadas en almidones catiónicos aumentaron con respecto a los almidones nativos.

Palabras clave: Almidón, cationización, Grado de sustitución, propiedades funcionales, cloruro de epoxipropiltrimetilamonio.

Abstract

Cationic starches were obtained from native starch extracted from cassava of three different varieties at different temperatures (28-50°C) and reaction times (7-24h) using 2,3-epoxypropyltrimethylammonium (EPTAC) as cationizing reactive and NaOH as catalyst in a dry process at ethanolyc medium. The effect of these three factors in the degree of substitution (DS), the reaction efficiency (RE) and functional properties of starch were studied. Degree of substitution (DS) of the cationic starches and functional properties are not significantly affected by the reaction conditions except for the gelatinization temperature, which is affected by the reaction temperature. Starches were obtained with low degrees of substitution between 0.009 and 0.023. Further, the functional properties studied in cationic starches are better than native starches.

Keywords: Starch, cationization, degree of substitution, functional properties, epoxypropyltrimethylammonium chloride.

Introducción

El almidón presenta ventajas sobre otros materiales empleados a nivel industrial, es un material de fuentes naturales, es renovable, biodegradable, abundante y su procesamiento es de bajo costo [1,2]. Gracias a estos beneficios se ha utilizado como materia prima, como aditivo o como sustituto de materiales derivados del petróleo [3-6].

La modificación química de almidones produce una alteración en una o más de las propiedades físicas, químicas o estructurales del almidón. Así, en la actualidad existen almidones modificados elaborados para usos específicos, entre los que se destacan los almidones catiónicos obtenidos por modificación química (eterificación) cuyo principal cliente es la industria del papel, para el control de la floculación, la retención y la resistencia del papel; además son floculantes naturales eficaces para el tratamiento de la materia orgánica e inorgánica en aguas residuales [7-9].

Los almidones catiónicos almidones son modificados producidos a partir de la reacción química de eterificación entre el almidón nativo y compuestos que en su estructura contienen grupos que son capaces de proporcionar o adicionar una carga eléctrica positiva a la estructura del almidón nativo. Como menciona Xie et al. [1]. la cationización del almidón consiste en la sustitución de grupos hidroxilo de las unidades de glucosa del almidón por uno de estos grupos funcionales [1]. Los grupos funcionales más utilizados para la obtención de almidón catiónico son el grupo amino terciario y sales cuaternarias de amonio para producir los éteres de almidón [10.11]. En la reacción de cationización los hidroxilos del almidón interaccionan con el grupo epóxido formando un enlace O-glucosídico, adicionando al almidón una molécula con carga positiva (catión) [12,13].

En general, los almidones catiónicos forman geles transparentes estables a la retrogradación y son solubles en agua fría según lo reportado por Solarek [14]. Entre sus ventajas se encuentra que un almidón catiónico después de ser gelatinizado y deshidratado desarrolla una baja viscosidad, por el contrario, un almidón nativo tiende a desarrollar la viscosidad a su máxima capacidad [8-10]. Los almidones catiónicos utilizados en la industria del papel tienen un grado de sustitución (DS) en un intervalo de 0,02 – 0,10 [12]. Sin embargo, algunos almidones catiónicos presentan altos DS entre 0,25 a 1,54, estos almidones ofrecen

ventajas únicas debido a la atracción o repulsión electroquímica que tienen por sustancias cargadas; son excelentes floculantes de partículas con carga negativa [14,15].

Debido que los almidones catiónicos con un alto DS son de interés creciente, esta propiedad tiene gran relevancia al momento de determinar la aplicación de estos, al igual que las propiedades funcionales que presentan luego de la modificación. En esta investigación se estudió el efecto de la variedad de almidón, la temperatura y tiempo de reacción de modificación, en el DS y en las propiedades funcionales del almidón catiónico de yuca.

Parte Experimental

Materiales

Se utilizó yuca industrial producida en el departamento de Sucre de tres variedades Corpoica Tai, Corpoica Gines y Corpoica Veronica. Como reactivo cationizante para la modificación del almidón se utilizó cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTAC) al 90%v (Sigma-Aldrich), NaOH como catalizador y etanol absoluto al 98%v como medio de reacción para un proceso en seco.

Obtención y modificación de almidón nativo

De las tres variedades de yuca se extrajo el almidón nativo. Se emplearon diversos equipos a escala piloto como son la lavadora y peladora, la picadora y el rallador. Inicialmente se empleó una lavadora y peladora provista de un tambor rotatorio y mallas cortantes, en la cual se introdujo la yuca para eliminar las impurezas y la cascarilla, con ayuda de agua a presión y del efecto de giro del cilindro de eje vertical del equipo. La yuca sin corteza pasó a la etapa de reducción de tamaño donde se empleó una picadora con tambor de corte. El producto obtenido fue incorporado a la operación de molienda, utilizando un rallador de yuca con tambor de corte, donde se redujo aún más el tamaño de las raíces y se liberaron los gránulos de almidón, obteniendo un producto molido húmedo. Posteriormente se adicionó agua a la yuca molida hasta obtener una mezcla al 50%v, y esta fue introducida en el extractor para separación de material fibroso por tamizado y la lechada obtenida se dejó sedimentar durante 1h para obtener el almidón, el cual fue sometido a un proceso de secado natural inicialmente por 8h y luego un secado artificial con aire caliente a 50°C en un secador de bandejas, hasta una humedad final inferior al 10%p, determinada por balanza de humedad (Citizen Scale MB 200X USA). El almidón obtenido se analizó para determinar pH, temperatura de gelatinización, Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento.

Las corridas experimentales para modificación química del almidón se realizaron con base a un Diseño Central Compuesto con Superficie de Respuesta, a diferentes temperaturas (bajo 28°Calto 50°C), tiempos de reacción (bajo 7h- alto 24h) y con los tres tipos de almidón de las diferentes variedades de yuca. Los medios de reacción preparados para la modificación consistieron en una solución etanólica de NaOH como catalizador. a una concentración de 0,028g/L, al cual se le adicionó el agente cationizante EPTAC, con base a relaciones molares constantes de 0,025 de EPTAC/UAG (Donde UAG corresponde al almidón expresado en unidades de Anhidroglucosa) y NaOH/EPTAC, para modificación de muestras de 10g de almidón nativo. Se adicionó el medio preparado al almidón nativo en suspensión acuosa de 0,25g/ml. Se llevaron a cabo las reacciones de cationización en tubos de vidrio colocados en baño termostato, luego se detuvieron las reacciones con una solución de HCl al 1%v hasta bajar el pH a 7. Se centrifugaron las muestras de almidón modificado retirando el medio líquido y se lavaron con etanol centrifugando nuevamente para retirar el reactivo residual. Se secaron las muestras a 50°C en horno hasta una humedad máxima de 10%p y se empacaron en bolsas de polietileno.

Determinación del grado de Sustitución (DS) y Eficiencia de la reacción (RE)

Grado de sustitución (DS). Se calculó con la ecuación empleada por Carr y Bagby [11], con base al porcentaje de nitrógeno en la muestra (%N) determinado con un equipo Kjeldahl Büchi Suiza.

$$DS = \frac{11.5 \times \%N}{(100 - 15,36) \times \%N} \tag{1}$$

Eficiencia de la Reacción (RE). Representa el número de unidades anhidroglucosa en el almidón que han sido sustituidas y es expresada en porcentaje, se calcula con base al grado de sustitución (*DS*) empleado por Carr y Bagby [11].

$$RE = \frac{DS}{Relación\ Molar \frac{EPTAC}{Almidón}} x \ 100$$
 (2)

Determinación de propiedades funcionales de los almidones

Temperatura de gelatinización. Se aplicó el método de Grace [16]. Se pesaron 10g de almidón (bs) y se agregó agua destilada hasta completar 100ml. Se calentó agua en un vaso de precipitado de 250ml a 85°C. Se tomaron 50ml de la suspensión en un vaso de precipitado de 100ml. Se introdujo el vaso de precipitado con la muestra en el agua a 85°C, y se agitó con el termómetro constantemente la suspensión de almidón hasta que se formó una pasta y la temperatura permaneció estable por al menos 10s, y se tomó ese valor de temperatura, que corresponde a la temperatura de gelatinización del almidón.

Indice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento. Se determinaron según el método Anderson et al. [17]. Se pesaron tubos de centrifuga secos. Se agregaron 1,25g de almidón en base seca (Pm) y 30ml de agua destilada precalentada a 60°C a cada tubo y se agitaron. Se colocaron en baño de agua a 60°C durante 30min; se agitaron las suspensiones a los 10min de haber iniciado el calentamiento. Se centrifugaron los tubos a temperatura ambiente a 4900rpm durante 30min. Se decantó el sobrenadante inmediatamente después de centrifugar y se midió el volumen (V). Se tomó una alícuota de 10ml del sobrenadante y colocó en un vaso de precipitado de 50ml (previamente pesado). Se secó el sobrenadante en un horno durante 12h a 70°C. Se pesó el tubo de centrífuga con el gel (Pg), y se pesó el vaso de precipitados con los solubles (Ps).

$$IAA = \frac{Pg(g)}{Pm(g)bs} \tag{3}$$

$$ISA = \frac{Pg(g) \times V \times 10}{Pm(g)bs} \tag{4}$$

Poder de hinchamiento =
$$\frac{Pg(g)}{Pm(g)bs - Ps(g)}$$
 (5)

Análisis estadístico. El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realizó con la ayuda del software Statgraphics® Centurion XV.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de los almidones nativos de las tres variedades.

Los resultados del análisis de las propiedades funcionales de almidón nativo mostraron que no hay diferencias significativas en las temperaturas de gelatinización de las tres variedades de almidón, y estas se encuentran en el rango 57,5-70,0°C reportado en la literatura [18]. Existen diferencias en los índices de absorción de agua y poder de hinchamiento entre la variedad *C. Veronica* y las demás variedades, y también en el índice de solubilidad entre la variedad *C. Gines* y las demás variedades de almidón. Los resultados de análisis de estas propiedades también se encuentran dentro del rango mencionado en la

literatura; el índice de absorción de agua en el almidón de yuca varía entre 0,82 y 15,52ggel/g muestra; el índice de solubilidad en agua entre 0,27-12,32% y el poder de hinchamiento entre 0,79 y 15,45% [18]. Las diferencias en el IAA de almidones nativos, puede estar relacionada con la variedad de la fuente biológica, con el tamaño y la forma del gránulo según Lindeboom *et al.* [19]. Y también se podría explicar según Hwang y Kokini, quienes indican que las variaciones en el ISA y poder de hinchamiento se asocian con el contenido de amilopectina [20].

Propiedad	C. Veronica	C. Tai	C. Gines
Temperatura de gelatinización (°C)	66,95 ± 0,42	67,27 ± 0,86	67,15 ± 0,26
Índice de Absorción de Agua (IAA)	$2,33 \pm 0,09$	$3,41 \pm 0,12$	$3,84 \pm 0,34$
Índice de Solubilidad en Agua (ISA)	$2,42 \pm 0,09$	$2,53 \pm 0,13$	$5,88 \pm 0,34$
Poder de Hinchamiento (PHI)	$2,35 \pm 0,10$	$3,45 \pm 0,13$	$3,93 \pm 0,37$
Humedad (%)	$9,35 \pm 0,77$	$7,48 \pm 0,53$	$7,56 \pm 0,57$
рН	$9,33 \pm 0,03$	$6,41 \pm 0,05$	$7,56 \pm 0,33$

Grado de sustitución (DS) y eficiencia de la reacción (RE)

El diagrama de efectos (Figura 1) indica que no hay efecto significativo de los tres factores estudiados, temperatura de reacción, tiempo de reacción y variedad del almidón, en el grado de sustitución de los almidones modificados. La temperatura de gelatinización del almidón se convierte en un factor limitante para la modificación a intervalos mayores de temperatura lo que podría dar una mayor claridad acerca de la influencia de este factor, ya que una manera eficaz para acelerar las reacciones de epóxidos (EPTAC) con polisacáridos es aumentar la temperatura de la reacción de eterificación [21], lo que daría lugar a alcanzar las condiciones óptimas de temperatura para la cationización (Tabla 2), sin embargo, en las reacciones se aplicaron temperaturas menores a ésta (Figura 2). En el caso de la variedad de almidón, ésta no se convierte en un efecto significativo debido a que proviene de la misma fuente biológica en cuyo caso no difiere su estructura química y la sustitución de grupos hidroxilo por grupos funcionales de cationización se da en las mismas condiciones.

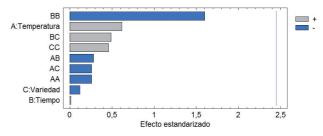


Figura 1. Diagrama de Pareto estandarizado para DS (Factores (+) indican una relación directa con la variable respuesta y los factores (-) una relación inversa. La línea vertical al interior representa el intervalo de confianza del 95%).

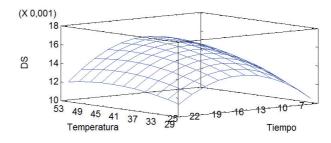


Figura 2. Superficie de respuesta para DS.

Los valores del grado de sustitución de los almidones catiónicos estuvieron entre 0,009 y 0,023. Si se desea la obtención de almidones con grados de sustitución más altos las condiciones óptimas de los factores estudiados se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Optimización del DS.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura	21,8	57,1	56,2
Tiempo	1,2	29,7	11,1
Variedad	C. Gines	C. Veronica	C. Veronica

Fuente: Análisis del diseño central con superficie de respuesta (Statgraphics Centurion XV).

Un comportamiento similar al grado de sustitución se observó para eficiencia de la reacción (RE) (Figuras 3 y 4), esto posiblemente se debe a que este último es un factor dependiente del DS y la relación molar EPTAC/Almidón, los cuales presentan el mismo comportamiento al mantener constante la relación molar. Otros autores, como Siau et al. [10], Carr y Bagby [11], Kweon et al. [21], han reportado que la eficiencia de la reacción disminuye conforme se incremente la relación molar EPTAC/Almidón por aumento del reactivo catiónico, esto involucra también un incremento del grado de sustitución; sin embargo en este caso no se observa este fenómeno porque esta relación molar permanece constante.

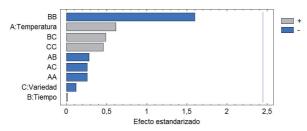


Figura 3. Diagrama de Pareto estandarizado para RE.

La máxima eficiencia de la reacción fue de 92%. Este valor nos indica el porcentaje de grupos hidroxilo del almidón que fueron sustituidos por el grupo funcional responsable de la cationización, mostrando la relación directa que existe entre el DS Y RE. El valor corresponde a la muestra de almidón catiónico con mayor grado de sustitución DS de 0,023 del almidón de la variedad *C. Veronica*, cuya variedad mostró el mayor grado de modificación, posiblemente porque que la reacción de cationización se favorece con un medio alcalino, y esta variedad de almidón presento un pH de 9,33 ± 0,03. Los almidones tratados en condiciones

alcalinas elevadas presentan un mayor grado de hinchamiento, con lo cual se incrementa el área de contacto de los hidroxilos del almidón con el reactivo; aumentando además la porosidad del gránulo de almidón, lo que facilita la introducción de la sal cuaternaria en el gránulo de almidón como reportan Siau et al. [10] y Solarek [14].

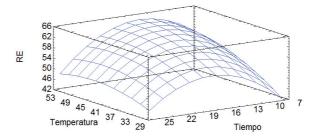


Figura 4. Superficie de respuesta para RE.

Temperatura de gelatinización

En la Figura 5 se observa que hay un efecto significativo de la temperatura de modificación en la temperatura de gelatinización del almidón catiónico, lo que no sucede con los demás factores estudiados. Se observa además que la temperatura de gelatinización del almidón varía de manera inversa con la temperatura de reacción (Figura 6), entonces a medida que se aumenta la temperatura en el proceso de cationización se muestra una disminución en las temperaturas de gelatinización de los almidones modificados. La gelatinización ocurre debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno intermoleculares del almidón, que permiten una absorción irreversible y progresiva del agua como describen Lii et al. [23], lo que podría explicar el aumento de la temperatura de gelatinización por la posible ruptura de dichos enlaces debido a un aumento de la temperatura en el proceso de modificación.

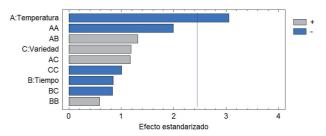


Figura 5. Diagrama de Pareto estandarizado para Temperatura de gelatinización.

Las temperaturas de gelatinización del almidón modificado estuvieron entre 68-72°C, y fueron

mayores a las temperaturas de gelatinización de los almidones nativos, lo que significa un aumento de la temperatura de gelatinización luego de la cationización del almidón. Se obtuvo una temperatura de gelatinización más baja para el almidón de la variedad *C. verónica*, que además fue la variedad con mayor grado de modificación al presentar mayor DS.

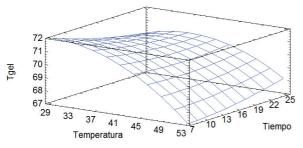


Figura 6. Superficie de respuesta para Temperatura de gelatinización.

Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento

El IAA, ISA y poder de hinchamiento de almidones catiónicos fue mayor con respecto al almidón nativo. La reacción de eterificación que ocurre entre el almidón y la sal cuaternaria de amonio, favorece la sustitución de grupos hidroxilo por grupos amino cargados positivamente, incrementando la capacidad del almidón para interactuar con moléculas de agua por medio de interacciones iónicas o puentes salinos. Kweon et al. [24] reportaron que el grado de hinchamiento, relacionado directamente con la capacidad del almidón para absorber agua, de almidón nativo de maíz aumentó después de la cationización.

Se observa en las Figuras 7, 8 y 9, que no hay efectos significativos de las condiciones de cationización estudiadas en la variación del IAA, ISA y poder de hinchamiento de los almidones modificados, pero si es notable la interacción entre tiempos de reacción. Las propiedades funcionales están relacionadas con las estructuras lineales y ramificadas de los componentes del almidón (amilosa y amilopectina) y los enlaces existentes entre ellas, los cuales posiblemente no se ven afectados por las condiciones de temperatura y tiempo de cationización, y en cuanto a las variedades de almidón, tienen la misma fuente biológica por lo que no presentan variaciones en sus estructura química.

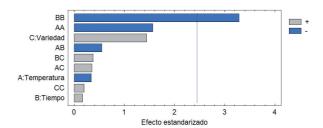


Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para IAA.

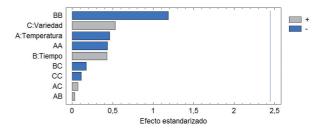


Figura 8. Diagrama de Pareto estandarizado para ISA.

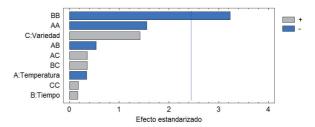


Figura 9. Diagrama de Pareto estandarizado para Poder de hinchamiento.

No se observan cambios significativos en el IAA y poder de hinchamiento del almidón respecto a la temperatura y tiempo de reacción (Figuras 10 y 12), no obstante el ISA mostró una disminución a temperaturas mayores (Figura 11). Como se vio anteriormente, a mayores temperaturas de reacción los almidones mostraron mayor grado de sustitución, y consecuentemente mayor grado de modificación, lo que puede estar disminuyendo el ISA mediante cambios en la estructura del almidón. Lo anterior puede atribuirse a lo que sucede con la temperatura en el proceso de extrusión estudiado por Yook et al. [25], en el cual se promueve la dispersión de las moléculas de amilosa y amilopectina presentando una mayor degradación, como describe Radosta et al. [8], debido a la interacción del hidróxido de sodio-CHPTAC con el almidón, disminuyendo en consecuencia el porcentaje de solubilidad en agua.

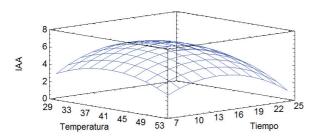


Figura 10. Superficie de respuesta para IAA.

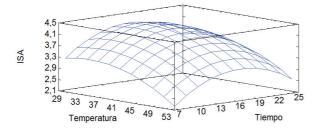


Figura 11. Superficie de respuesta para ISA.

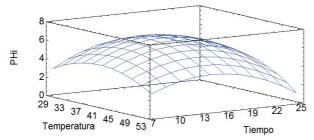


Figura 12. Superficie de respuesta para Poder de hinchamiento.

Conclusiones

El grado de sustitución (DS) de los almidones catiónicos y las propiedades funcionales no se vieron afectadas significativamente por las condiciones de reacción y tipos de almidón de diferentes variedades de yuca, durante el proceso de cationización, a excepción de la temperatura de gelatinización, la cual es afectada por la temperatura de reacción en relación inversa, y siendo este factor el único que tuvo efecto durante modificación. Se obtuvieron almidones con bajos grados de sustitución, entre 0,009 y 0,023. Este rango tiene importancia como punto de partida para el estudio de los almidones catiónicos de yuca en aplicaciones industriales. La eficiencia de la reacción (RE) es una variable dependiente del grado de sustitución (DS) y la relación molar EPTAC/Almidón, y al estudiar la relación molar como un factor constante, los resultados indican

similitudes en el comportamiento del DS y la RE, por ello si se desean obtener más conocimientos acerca del comportamiento de la RE se podría considerar la pertinencia del estudio de esta variable en función de la variación de la relación molar del reactivo cationizante. Las propiedades funcionales estudiadas en almidones catiónicos aumentaron con respecto a los almidones nativos.

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado en el marco del programa Jóvenes investigadores e innovadores de COLCIENCIAS 2011, con el apoyo del grupo de investigación Procesos Agroindustriales y Desarrollo Sostenible (PADES) de la Universidad de Sucre.

Bibliografía

- [1] Xie F, Yu L, Liu H, Chen L. Starch Modification Using Reactive Extrusion. Starch/Staerke. 2006;58:131-9.
- [2] Averous L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev. 2004;4(3):231-74.
- [3] Bratskaya S, Schwarz S, Petzold G, Liebert T, Heinze T. Cationic Starch of High Degree of Functionalization: 12. Modification of Cellulose Fibers toward High Filler Technology in Papermaking. Ind. Eng. Chem. Res. 2006;45:374-9.
- [4] Jobling S. Improved starch for food and industrial applications, Curr. Opin. Plant Biol. 2004;7:210-8.
- [5] Bushuk W. In Rye: Production, Chemistry and Technology. 2 ed. USA: Bushuk, W; 2001.
- [6] Zhang LM. A Review of starches and their derivatives for oilfield application in china. Starch/Staerke. 2001;53:401-7.
- [7] Della Valle G, Colonna P, Tayeb J. Use of a Twin-Screw Extruder as Chemical Reactor for Starch Cationization. Starch/Staerke. 1991;43(8):300-7.
- [8] Radosta S, Vorwerg W, Ebert A, Begli AH, Grülc D, Wastyn M. Properties of Low-substituted Cationic Starch derivatives Prepared by Different derivatisation Processes. Starch/ Staerke. 2004;56(7):277-87.
- [9] Blennow A, Bay-Smidt AM, Leonhardt P, Bandsholm O, Madsen MH. Starch paste stickiness is a relevant native starch selection

- criterion for wet end paper manufacturing. Starch/Staerke. 2003;55(9):381-9.
- [10] Siau CL, Karim AA, Norziah MH, Wan-Rosli WD. Effects of cationization on DSC thermal profiles, pasting and emulsifying properties of sago starch. J. Sci. Food Agr. 2004;84:1722-30.
- [11] Carr ME, Bagby MO. Preparation of Cationic Starch Ether: A Reaction Efficiency Study. Starch/Staerke. 1981;33(9):310-2.
- [12] Tara A, Berzin F, Tighzert L, Vergnes B. Preparation of Cationic Wheat Starch by Twin-Screw Reactive Extrusion. J. Appl. Polym. Sci. 2004;93:201-8.
- [13] Heinze T, Haack V, Rensing S. Starch derivatives of high degree of functionalization.
 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride starches. Starch/ Staerke. 2004;56:288-96.
- [14] Solarek DB. Cationic Starches. In. Modified Starches: Properties and Uses. O. B. Wurzburg Ed. USA: CRC Presss; 1986.
- [15] Khalil MI, Aly AA. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. Starch/Staerke. 2001;53:84-9.
- [16] Grace MR. Elaboración de la yuca. Roma: FAO; 2007.
- [17] Anderson R, Conway HF, Pheiser VF, Griffin EL. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. Cereal Sci. Today. 1969;14:4-12.

- [18] Aristizabal J, Sanchez T. Guía técnica para la producción y análisis de almidón de yuca. Italia: Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación; 2007.
- [19] Lindeboom N, Chang PR, RT Tyler. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. Starch/Staerke. 2004;56(3-4):89-99.
- [20] Hwang J, Kokini L. Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. Carbohyd. Polym. 2001;19(1):41-50.
- [21] Karim A, Norziah MH, Siau A, Wan Rosli W. Effects of cationization on DSC thermal profiles, pasting and emulsifying properties of sago starch. J. Sci. Food Agr. 2004;84:1722-30.
- [22] Kweon MR, Sosulski FW, Bhirud PR. Cationization of waxy and normal corn and barley starches by an aqueous alcohol process. Starch/Staerke. 1997;49(2):59-67.
- [23] Lii C, Shao Y, Tseng K. Gelations mechanism and rheological of rice starch. Cereal Chem.1995;72(4):393-400.
- [24] Kweon MR, Sosulski FW, Han Saskatoon HS. Effect of Aqueous Ethanol Cationization on Functional Properties of Normal and Waxy Starches. Starch/Staerke. 1997;49(5):202-7.
- [25] Yook C, Sosulski F, Bhirud PR. Effects of cationization on functional properties of pea and corn starches. Starch/Staerke. 1994;46(10):393-9.