



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LOS CICLOS DE EXTRUSIÓN Y LA FUENTE DE ALMIDÓN SOBRE
LA FORMACIÓN DE ALMIDÓN RESISTENTE TIPO III”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

PRESENTA

L. N. MÓNICA ITZEL ROMERO GARCÍA

DIRIGIDA POR

DRA. MARCELA GAYTÁN MARTÍNEZ

CO-DIRIGIDA

DRA. MARÍA DEL MAR VILLAMIEL GUERRA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos

“EFECTO DE LOS CICLOS DE EXTRUSIÓN Y LA FUENTE DE
ALMIDÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE ALMIDÓN RESISTENTE TIPO III”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y tecnología de Alimentos

Presenta

L.N. MÓNICA ITZEL ROMERO GARCÍA
DIRIGIDA POR
DRA. MARCELA GAYTÁN MARTÍNEZ
CO-DIRIGIDA
DRA. M. MAR VILLAMIEL GUERRA

DRA. MARCELA GAYTÁN MARTÍNEZ
DIRECTOR

DRA. MARÍA DEL MAR VILLAMIEL GUERRA
CO-DIRECTOR

DR. JUAN ANDRADE
SINODAL

DRA. SANDRA OLIMPIA MENDOZA
SINODAL

DRA. MARÍA DE LA LUZ REYES VEGA
SINODAL

Centro Universitario,
Querétaro, Qro.
Enero, 2022 México.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



L. N. Mónica Itzel Romero García

DEDICATORIA

A toda mi familia por siempre apoyarme incondicionalmente, en especial a mi tío, el Dr. Jorge Romero García, quien fue el principal impulsor para la realización de este proyecto, que sin su orientación y consejos no hubiera sido posible.

Un abrazo hasta el cielo.

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros y amigos, Samantha, Luci, Mariana, Jaz y Jona, por hacer que, en el transcurso de este tiempo, las horas pasaran sin darme cuenta, y por los ratos tan agradables que pasamos juntos, muchas gracias.

A mi novio, Luis Mauricio Cabrera por su apoyo en todo momento y por todos los ánimos que me dio en cada paso de este camino.

A todos mis mentores y sinodales, por brindarme un poco de sus conocimientos, la paciencia y atenciones hacia mi persona.

A mis asesores de tesis, Dra. Marcela Gaytán y Dra. Mar Villamiel, por su apoyo, dedicación y mucha paciencia que me brindaron para la realización de este proyecto.

Al CONACYT, por la beca otorgada, para la realización de este proyecto, ya que fue parte fundamental para lograrlo.

A la Universidad Autónoma de Querétaro / Posgrado en Alimentos y al Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada por las instalaciones prestadas para esta investigación.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	6
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Almidón	1
1.1.1 Estructura del almidón	1
1.1.2 Composición química	4
1.2 Fuentes de almidón	9
1.3 Propiedades funcionales del almidón	11
1.3.1 Propiedades de la pasta	11
1.3.2 Gelatinización	12
1.3.3 Retrogradación	13
1.3.4 Absorción de agua	14
1.3.5 Poder de hinchamiento	15
1.3.6 Cristalinidad	16
1.3.7 Birrefringencia	18

1.4 Digestibilidad del almidón.....	19
1.4.1 Clasificación del almidón en base a su digestibilidad	21
1.5 Almidón resistente y su efecto a la salud	22
1.5.1 Tipos de almidón resistente.....	23
1.6 Extrusión como método para obtener almidón resistente tipo III.....	24
2. OBJETIVOS	26
2.1 Objetivo general.....	26
2.2 Objetivos específicos	26
3. JUSTIFICACIÓN	26
4. MATERIALES Y MÉTODOS	27
4.1 Materia prima	27
4.2 Caracterización proximal del almidón	27
4.3 Extrusión de los almidones	28
4.3.1 Pretratamiento de los almidones	28
4.3.2 Proceso de extrusión	28
4.4 Caracterización del almidón extrudido	29
4.4.1 Almidón resistente.....	29
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	29
4.4.3 Propiedades térmicas.....	30
4.4.4 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	30

4.4.5 Difracción de rayos X.....	30
4.4.6 Perfil de viscosidad	30
4.5 Propiedades tecno-funcionales de los almidones extrudidos	31
4.5.1 Índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua	31
4.5.2 Capacidad emulsificante	32
4.5.3 Capacidad de absorción de aceite	32
4.6 Diseño y análisis estadístico.....	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1 Caracterización proximal del almidón	33
6.2 Caracterización del almidón tratados con ciclos de extrusión	36
6.2.1 Almidón resistente.....	36
5.2.3 Propiedades térmicas.....	44
5.2.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....	48
5.2.5 Efecto de los ciclos de extrusión en el patrón de cristalinidad de almidones de diferentes fuentes.....	51
5.2.6 Perfil de viscosidad	56
5.3 Propiedades tecno-funcionales de los almidones extrudidos	61
6. CONCLUSIONES	65
7. REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características del almidón de diferentes fuentes botánicas	2
Tabla 2. Contenido de amilosa y rango de temperatura de gelatinización de almidones de diversas fuentes botánicas	6
Tabla 3. Características de morfológicas de almidones	10
Tabla 4. Propiedades térmicas de almidones de diferentes fuentes botánicas.	13
Tabla 5. Composición proximal del almidón de tapioca, arroz y Hylon VII.	33
Tabla 6. Efecto de los ciclos de extrusión en el contenido de almidón resistente de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII.	36
Tabla 7. Propiedades térmicas de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y extrudidos a tres ciclos.	46
Tabla 8. Perfil de viscosidad de almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.	61
Tabla 9. Propiedades tecno-funcionales de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y extrudidos.	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la organización de un gránulo de almidón.	3
Figura 2. Estructura química de la amilosa.	5
Figura 3. Estructura química de la amilopectina.	7
Figura 4. Representación esquemática de la amilopectina.	8
Figura 5. Representación estructural de un gránulo de almidón.	9
Figura 6. Representación gráfica de la estructura del gránulo de almidón.	16
Figura 7. Patrones de difracción tipo A, tipo B y tipo C.	17
Figura 8. Micrografía de los gránulos de almidón de maíz a través de un microscopio óptico con luz polarizada.	19
Figura 9. Diagrama de digestibilidad del almidón.	21
Figura 10. Estructura básica de un extrusor de tornillo simple.	28
Figura 11. Micrografías de almidón de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII. C1: primer ciclo de extrusión, C2: segundo ciclo de extrusión y C3: tercer ciclo de extrusión tomadas a 2200x.	42
Figura 12. Termogramas de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y con ciclos de extrusión.	45
Figura 13. Espectroscopia de infrarrojo de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.	50
Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.	53
Figura 15. Perfil de viscosidad de almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.	57

RESUMEN

En México existe un problema de salud asociado con la alta tasa de enfermedades crónicas, especialmente la obesidad y la diabetes tipo 2. Es por esto que el desarrollo de alimentos que puedan formar parte de estrategias públicas para afrontar a estas enfermedades es muy importante, especialmente con alto aporte de almidón resistente (AR). El almidón desde el punto de vista nutricional es el principal componente de la dieta humana por lo que representa una fuente de energía. El AR es la fracción que no puede ser digerido y por ende absorbido en el intestino delgado, pero puede ser fermentado en el intestino grueso produciendo ácidos grasos de cadena corta. Existen cinco tipos de AR. Uno de ellos es el tipo III llamado almidón retrogradado (AR-III). El AR-III se obtienen por ciclos de calentamiento y enfriamiento, modificando la región cristalina lo que hace que no puede ser digerido y llega al colon en donde es fermentado por la microbiota. Los métodos para obtener AR-III muestran mucha variación por lo que proponer nuevas tecnologías es de gran importancia. La extrusión es una tecnología versátil y económica que mejora el perfil nutricional de los alimentos. Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la formación de AR-III en almidón de arroz, tapioca y Hylon VII mediante el proceso de extrusión. Estos almidones fueron sometidos a tres ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento mediante extrusión. Se determinaron las propiedades tecno-funcionales. Así mismo, las muestras fueron analizadas por medio de rayos X, FTIR, DSC, SEM y el perfil de viscosidad. Para el índice de absorción de agua y el índice de solubilidad en agua se observó que aumentaron gradualmente a través de los ciclos de extrusión. Lo que sugiere que los ciclos de extrusión mejoran las propiedades tecno-funcionales de los almidones. Las propiedades térmicas y viscosidad muestran un decremento. Por otro lado, no se logró aumentar el el contenido de AR al aplicar los ciclos de extrusión en los almidones estudiados. Lo anterior se debe al trabajo mecánico y la temperatura, que en conjunto con la humedad generan gelatinización y pérdida de cristalinidad de los almidones durante los ciclos de extrusión. Por lo que, se debe explorar otras condiciones, así como periodos de enfriamiento más prolongados para evaluar la influencia en la formación de AR-III usando ciclos de extrusión.

Palabras clave: Almidón resistente, extrusión, almidón de arroz, almidón de tapioca y Hylon VII.

ABSTRACT

In Mexico there is a health problem associated with the high rate of chronic diseases, especially obesity and type 2 diabetes. This is why the development of foods that can be part of public strategies to address these diseases is very important, especially those with high resistant starch (RA) content. From a nutritional point of view, starch is the main component of the human diet and therefore represents a source of energy. RA is the fraction that cannot be digested and therefore absorbed in the small intestine but can be fermented in the large intestine producing short-chain fatty acids. There are five types of RA. One of them is type III called retrograded starch (AR-III). AR-III is obtained by heating and cooling cycles, modifying the crystalline region so that it cannot be digested and reaches the colon where it is fermented by the microbiota. The methods to obtain AR-III show a lot of variation so proposing new technologies is of great importance. Extrusion is a versatile and economical technology that improves the nutritional profile of foods. Therefore, the objective of the present work was to evaluate the formation of AR-III in rice starch, tapioca and Hylon VII by the extrusion process. These starches were subjected to three continuous cycles of heating and cooling by extrusion. The techno-functional properties were determined. The samples were also analyzed by X-ray, FTIR, DSC, SEM and viscosity profile. For the water absorption index and water solubility index, it was observed that they gradually increased through the extrusion cycles. Suggesting that extrusion cycles improve the techno-functional properties of starches. Thermal properties and viscosity show a decrease. On the other hand, it was not possible to increase the RA content when applying the extrusion cycles to the starches studied. This is due to mechanical work and temperature, which together with humidity generate gelatinization and loss of crystallinity of the starches during the extrusion cycles. Therefore, other conditions as well as longer cooling periods should be explored to evaluate the influence on AR-III formation using extrusion cycles.

Keyword: Resistant starch, extrusion, rice starch, tapioca starch and Hylon VII.

1. ANTECEDENTES

1.1 Almidón

El almidón es uno de los biopolímeros de origen vegetal más abundantes en la naturaleza constituido por D-glucosas unidas entre sí mediante enlaces glucosídicos. Se encuentra en forma de gránulos simples, los cuales pueden presentar diferencias en sus características físicas, químicas y fisicoquímicas, según fuente botánica de donde se extrae (Bertoft, 2017). Desde el punto de vista nutricional, es uno de los principales componentes de la dieta humana por lo que representa una fuente de energía fundamental para el humano, ya que la glucosa, que es el producto de la digestión de almidón juega un papel importante en la energía del metabolismo (Patel et al., 2017). Este polisacárido está presente principalmente en los cereales, raíces, tubérculos, y leguminosas (Bertoft, 2017). La diversidad en la estructura y propiedades del almidón es muy vasta y se encuentra en forma de gránulos intracelulares funcionando como un polímero de reserva de energía para ser utilizado durante la germinación. Es producido a través de la fotosíntesis en los cloroplastos de las hojas y es hidrolizado por la noche y transportado como sacarosa a las partes de la planta que requieren energía o a los órganos que funcionan como reservorios de la misma. En el interior de los órganos de almacenamiento, el almidón se sitúa en los mioplastos, como gránulos insolubles en agua (Joye, 2018). En el ámbito de la investigación, este biopolímero ha sido ampliamente estudiado a lo largo de los años debido a su bajo costo de producción, disponibilidad y biodegradabilidad (Álvarez, 2011).

1.1.1 Estructura del almidón

El almidón presenta una arquitectura compleja, la cual se encuentra organizada por partículas denominadas gránulos, cuya síntesis se lleva a cabo en los orgánulos de las células vegetales denominados amiloplastos (BeMiller, 2019). Las diferentes características de los gránulos de almidón, como su forma (esférica, elíptica, angular o poligonal), tamaño, estructura supramolecular y composición (relación amilosa/

amilopectina, proteínas, lípidos y minerales) dependen directamente de su origen botánico (Tabla 1).

Tabla 1. Características del almidón de diferentes fuentes botánicas

Fuente	Contenido de almidón (% bs*)	Morfología del gránulo de almidón	Diámetro del gránulo (µm)
Maíz	80	Poliédrico/ esférico	5 - 30
Arroz	76	Poliédrico	3- 8
Papa	10 – 25	Lenticular	10-110
Sorgo	65	Esférico	4-25
Maíz ceroso	77.76-90.97	Poliédrico	5-25
Trigo	68.2	Lenticular, poliédrico	2-33
Centeno	72.8	Esférico	2-33
Cebada	53.7-59.7	Lenticular/ esférico	2-33
Amaranto	48-69	Poliédrico/ esférico	4
Quinoa	64-67	Esférico/ alargado	4

(Hoover, 2001; Santana & Meireles, 2014; Joye, 2018; Carvalho, 2008; Schmiele et al., 2019; Ketthaisong et al., 2015; Autio & Eliasson, 2009)

*% bs: base seca.

El tamaño del diámetro de los gránulos de almidón varía desde 2 a 110 µm. Al momento de observar el almidón a través de un microscopio óptico es fácil identificar el hilum, que es el sitio de inicio de la biosíntesis del gránulo de almidón. Alrededor de este punto se construyen varias capas de almidón, que son conocidas como anillos de crecimiento. Estos anillos de crecimiento, el ordenamiento molecular es de naturaleza amorfa, semicristalina y cristalina (Joye, 2018).

Dentro de la organización del gránulo de almidón (Figura 1), la arquitectura helicoidal doble de la amilosa da paso a la formación de muchas regiones cristalinas que alternan con regiones menos ordenadas o desordenadas, es decir, menos cristalinas

denominadas capas amorfas. Las moléculas de amilosa se encuentran en regiones amorfas y pueden disolverse fácilmente en presencia de agua. Los extremos reductores de las moléculas de amilopectina, que son parte de la estructura principal del gránulo, están dispuestos hacia el centro del gránulo (BeMiller, 2019).

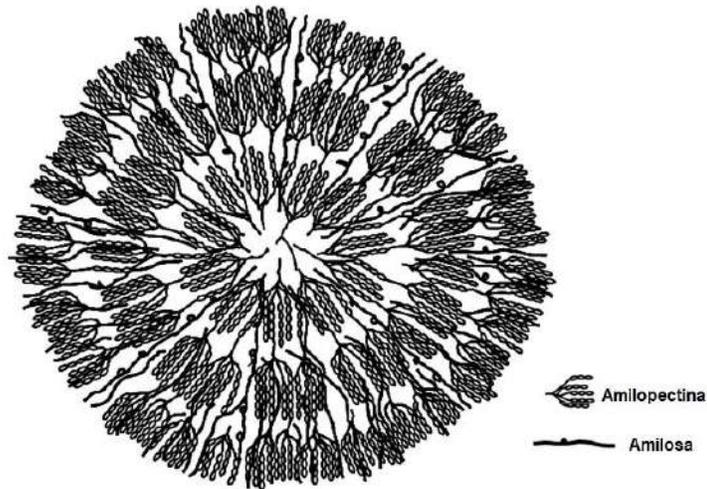


Figura 1. Representación de la organización de un gránulo de almidón.

Recuperado y adaptado de Jane (2009).

Entre las formas convencionales de los gránulos de almidón se incluyen la esférica, poligonal, lenticular, alargada y ovalada (Ai et al., 2013). Los gránulos de almidón se han estudiado e identificado a través de diversos métodos como microscopía de fuerza atómica, microscopía de luz y electrónica y difracción de rayos X (Ayoub et al., 2006; Ridout et al., 2002).

Los almidones de maíz y de maíz ceroso tienen forma esférica y poligonal, respectivamente, con un diámetro de 5-20 μm . Los almidones de trigo, centeno y cebada poseen una distribución de tamaño bimodal, los gránulos grandes se denominan almidón de tipo A y los gránulos pequeños se denominan almidón de tipo B. Los gránulos tipo A presentan forma de disco con diámetro entre 18-33 μm , en cambio los gránulos B presentan forma esférica con tamaño de diámetro en el intervalo de 2-5 μm . En cuanto al almidón de arroz, este se sintetiza como un almidón compuesto ya que se forman múltiples gránulos en un amiloplasto. Los gránulos de

almidón de arroz aislados del grano presentan formas poliédricas y diámetro de 3-8 μm . Así también existen gránulos más pequeños como los que se encuentran en el amaranto y la quinoa que poseen 4 μm de diámetro en promedio (Ai & Jane, 2018).

1.1.2 Composición química

El almidón está constituido por unidades enlazadas de anhidroglucosa (D-glucosa). La estructura del monosacárido D-glucosa se puede simbolizar como cadena abierta o en forma de anillo, con configuraciones α o β . La D-glucosa da pie a la formación de dos polímeros, predominantemente amilosa (lineal) y amilopectina (ramificada), cuya proporción relativa, masa molecular específica y el tamaño de los gránulos determina sus propiedades fisicoquímicas y su potencial de aprovechamiento en diversos procesos industriales (Schmiele et al., 2019).

La unidad básica del almidón son moléculas de D-glucosa unidas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ y $\alpha(1\rightarrow6)$. En varios casos este puede contener bajos niveles de lípidos (0,5 a 1%), minerales como fósforo y nitrógeno, así como trazas de proteína dependiendo de la fuente de su extracción. Los lípidos que prevalecen en el almidón son principalmente fosfolípidos y ácidos grasos libres. Aunque sea bajo su porcentaje, éstos pueden influenciar el comportamiento de la molécula de almidón cuando es almacenado en la planta y cuando es sometido a procesos alimentarios (Joye, 2018).

1.1.2.1 Amilosa

En la mayoría de los casos la amilosa representa del 18 al 33 % del peso total del peso total del almidón dependiendo de la fuente botánica del almidón. En la Tabla 2 se presenta el contenido de amilosa de diferentes fuentes de almidón. La amilosa es un polímero lineal que adquiere una conformación helicoidal, constituida por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$; cada giro dentro de la hélice está constituida por 6 moléculas de D-glucosa. Los grupos hidroxilos expuestos hacia el exterior de la hélice le confieren al polímero propiedades hidrofílicas (Ortiz, 2007; BeMiller, 2019). La amilosa, presenta menos del 1 % de enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$.

En la literatura se reporta que la amilosa puede formar interacciones con yodo, alcoholes orgánicos y ácidos grasos formando complejos denominados complejos de inclusión helicoidal (Pérez & Agama-Acevedo, 2017). Para el caso de la interacción con ácidos grasos al complejo formado se le denomina complejo amilosa-lípido (Putseys et al., 2010).

En promedio, la masa molecular de la amilosa proveniente de diferentes almidones está en el intervalo de 10^5 a 3×10^6 (DP>600 -18000), con gran polidispersidad. La forma helicoidal que le confiere las unidades de α -D- glucopiranososa a las moléculas de amilosa (Figura 1), le proporciona elasticidad a las películas y fibras hechas a base de este polisacárido (BeMiller, 2019). El interior de la cavidad helicoidal es relativamente hidrofóbico, otorgándole la capacidad de interactuar fácilmente con compuestos lipídicos y aromáticos (Mira et al., 2007; Ernö, 2002).

La amilosa puede formar complejos con ácidos grasos mediante la inclusión de la cadena de ácidos grasos dentro de las hélices de la amilosa (Rooney & Huang, 2001).

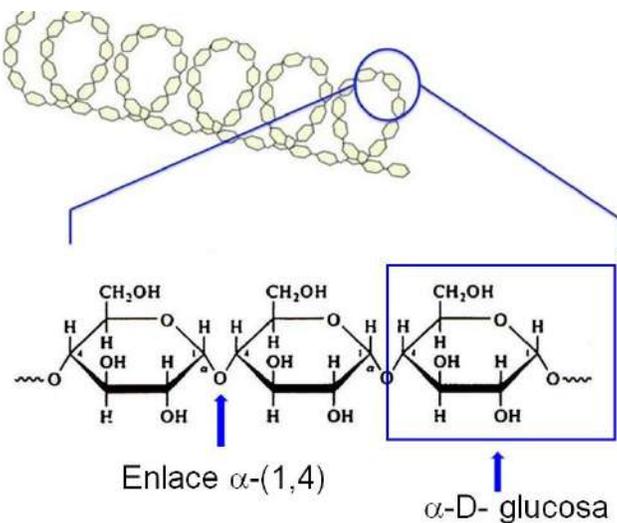


Figura 2. Estructura química de la amilosa.

Recuperado con modificaciones de De la Rosa-Millán (2009).

En términos generales, la amilosa representa entre el 20-30 % del gránulo de almidón y es soluble en agua a temperaturas entre 70-80°C (Tester & Karkalas, 2004). El contenido de amilosa en el gránulo de almidón depende de la fuente botánica y también se ve afectado por las condiciones climáticas y características del suelo durante el desarrollo y crecimiento de la planta (Abas et al., 2012).

1.1.2.2 Amilopectina

Por otro lado, la amilopectina (Figura 2) está constituida por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$, presentando ramificaciones de cadenas laterales cada 15 a 20 unidades lineales de glucosa, las cuales se encuentran enlazadas a la cadena central por enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$, lo que le confiere a la molécula una estructura ramificada. Este biopolímero presenta alta masa molecular, alrededor de 7.0×10^7 a 5.7×10^9 g/mol (BeMiller, 2019) y se comporta como una molécula ramificada. Existen tres tipos de cadenas en la amilopectina las cuales han sido nombradas tipo A, tipo B y de tipo C en función de su posición dentro de la molécula. Cada molécula de amilopectina posee exclusivamente una cadena de tipo C ya que ésta presenta el único grupo reductor. Las cadenas tipo B son cadenas laterales, que a su vez presentan cadenas laterales externas denominadas cadenas tipo A (Pérez & Agama-Acevedo, 2017; Joye, 2018).

Tabla 2. Contenido de amilosa y rango de temperatura de gelatinización de almidones de diversas fuentes botánicas

Fuente botánica	Contenido de amilosa (% base seca)	Temperatura de gelatinización (°C)
Maíz	25-28	62-87
Arroz	0-33	62-79
Sorgo	21-34	68-78
Papa	19-23	62-66
Cebada	19-22.1	56.27
Maíz ceroso	1.4-2.7	65-77
Arroz ceroso	0-2	50-54

(Joye, 2018)

La estructura más común de la amilopectina se presenta en la Figura 3. Los extremos no reductores de la cadena, en racimos que se entrelazan entre sí en forma de doble hélice y se empaquetan para formar las regiones cristalinas del gránulo de almidón (BeMiller, 2019).

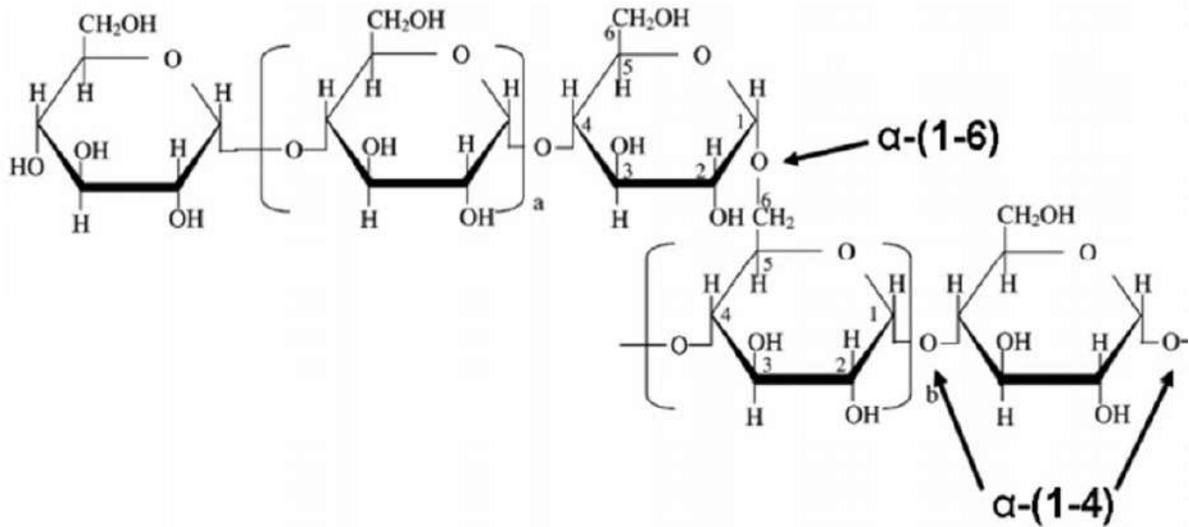


Figura 3. Estructura química de la amilopectina.

Recuperado con modificaciones de Tester y Karkalas (2004).

La amilopectina presenta una longitud de cadena entre 20-25 Da, aproximadamente, un grado de polimerización que varía en el intervalo de 10^4 – 10^5 Da, y es estable en solución acuosa. Las ramificaciones agrupadas de amilopectina están presentes en forma de doble hélice compacta (Figura 3).

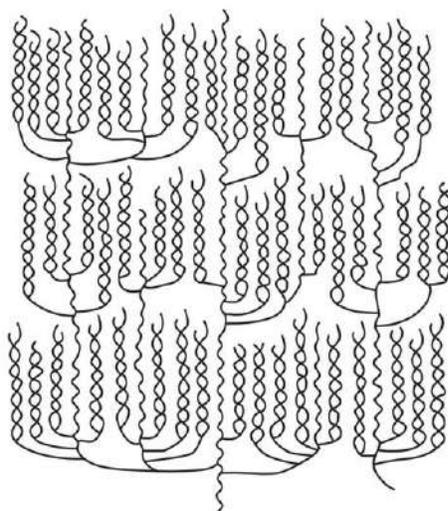


Figura 4. Representación esquemática de la amilopectina.

Recuperado de BeMiller (2019).

La amilopectina es un biopolímero presente en todos los almidones conocidos y constituye aproximadamente el 75 % del peso de todos los almidones normales. Sin embargo, en algunos almidones denominados “cerosos” representa hasta un 99% del almidón. El maíz ceroso se caracteriza por su alto contenido de amilopectina y fue el primero en ser reconocido de este tipo, ya que cuando se corta el grano, la nueva superficie toma una conformación vítrea o cerosa. Sin embargo, no contiene en el grano ceras o lípidos de cadena larga. A partir de este descubrimiento todos los almidones constituidos mayoritariamente por amilopectina son denominados cerosos (BeMiller, 2019)

Existe evidencia sólida de que la estructura molecular de la amilopectina tiene influencia en las propiedades fisicoquímicas relacionadas con la gelatinización y retrogradación del almidón (Zhu, 2018). Una cadena interna más larga de amilopectina con cadenas B más cortas contribuye a un empaquetamiento ordenado de doble hélice en los gránulos aumentando la estabilidad térmica (Zhu, 2018).

La amilopectina es la responsable de las siguientes características que se enlistan a continuación, ya que la amilopectina es el biopolímero con mayor abundancia dentro de los gránulos de almidón:

- 1) Estructura organizada en formas de anillos: en la Figura 4 se representa la alineación de las moléculas de amilopectina a lo largo de un eje imaginario que va desde el eje de origen (hilio) hasta el exterior de éste.
- 2) Estructura semicristalina: se pueden observar las regiones amorfa y cristalina (Figura 4). La región cristalina está conformada por cadenas de amilopectina ordenadas en racimos, mientras que las regiones amorfas están formadas por puntos ramificados entre amilosa y amilopectina. Ambas regiones dan origen a la estructura semicristalina. Las regiones amorfas y cristalinas dan al gránulo su característica de birrefringencia, fenómeno conocido como la cruz de malta, en el maíz; es característico de cada especie botánica.

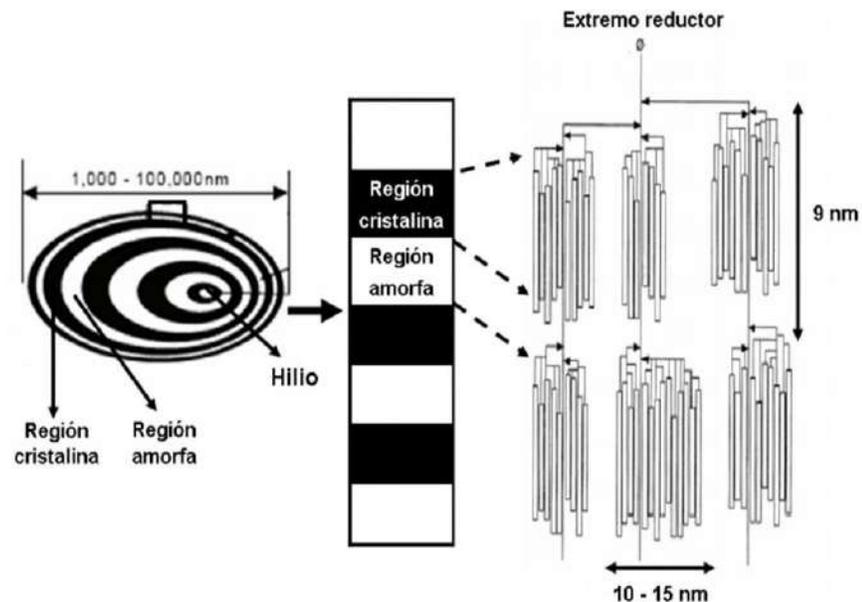


Figura 5. Representación estructural de un gránulo de almidón.

Recuperado de Bernal & Martínez (2006); Tester & Debon (2000).

1.2 Fuentes de almidón

Existen varias fuentes botánicas para la obtención de almidón (Carvalho, 2008). Diversos productos agrícolas como los cereales (maíz, trigo, arroz, sorgo, entre otros) contienen una fracción importante de almidón cuyo contenido corresponde hasta el 80%; las leguminosas con un 25 al 50% y en tubérculos simboliza entre el

60 a 90% de la materia seca (Ortiz, 2007). La elección de la fuente de almidón depende principalmente de factores climáticos y de las propiedades funcionales deseadas. El desarrollo de nuevos productos a base de almidón aumentará la demanda de producción de éste, en los próximos años (Kumari et al., 2019).

Las formas del gránulo de almidón, pueden ser esférica, ovoide, poliédrica, piriforme y elipsoide pueden detectarse mediante análisis microscópico. El gránulo presenta un centro conocido como hiliium que al observa con la de luz polarizada, formando la cruz de malta, lo cual indica que existe un alto grado de ordenamiento molecular dentro del gránulo (Jane, 2004).

Existen diversos parámetros para llevar a cabo la identificación de almidones provenientes de cereales, raíces y tubérculos como son la forma y el tamaño de los gránulos (Tabla 3).

Tabla 3. Características de morfológicas de almidones

Almidón	Origen	Tamaño (μm)	Morfología	Distribución
Maíz	Cereal	5-30	Esférico / poliédrico con poros en la superficie	Unimodal
Trigo	Cereal	20-35 (A) 2-10 (B)	Lenticular (A) Esférico (B)	Bimodal
Arroz	Cereal	3-8	Poliédrico	Unimodal
Papa	Tubérculo	5-100	Lenticular	Unimodal
Cassava	Raíz	4-35	Esférico / lenticular	Unimodal
Cebada	Cereal	2.3 (A) 7.5 (B) 20 (C)	Esférico / lenticular	Trimodal

Cebada cerosa	Cereal	10.2-13.6 (A) 2.1-3.1 (B)	Esférico / lenticular	Bimodal
Tapioca	Tubérculo	4-35	Esférico	Unimodal
Hylon VII	Cereal	0.5-4 (A) 5.3-29 (B)	Esférico	Bimodal

(Breuninger et al., 2009; Jiménez Ramos et al., 2016; Schmiele et al., 2019; López 2019)

1.3 Propiedades funcionales del almidón

1.3.1 Propiedades de la pasta

El concepto de viscosidad se define como la oposición de un fluido a deformarse ocasionada por sus fuerzas de cohesión molecular, es decir, es la resistencia que tienen las capas de las moléculas, que forman parte de un líquido, para separarse unas de otras (Quesada, 2020). Al someter el almidón a un proceso de gelatinización se incrementa la viscosidad, debido a la transición de un estado cristalino y ordenado en el gránulo a un estado de hidratación. La viscosidad del almidón está en función de la concentración de almidón y de la temperatura de transición o gelificación que tenga cada almidón. Cada tipo de almidón posee un intervalo de gelatinización diferente, ya que depende de diversas características propias de cada almidón como el origen del almidón, el contenido de amilosa, la forma y el tamaño del gránulo (Zhang, 2001; Li & Yeh, 2001; Wurzburg, 1986).

La gelación de almidón se forma después de la gelatinización (Franco, 2003). Cuando se da el enfriamiento de un almidón gelatinizado, dependiendo de la concentración de almidón, se obtiene una consistencia de gel o pasta suave. Los geles obtenidos experimentan una transformación en su estructura molecular, la amilosa y la amilopectina se reasocian, lo que da lugar a una recristalización. La formación de estos cristales es gradual y son los responsables de la rigidez del gel y de la sinéresis, que es la separación de fase entre polímero y solvente.

Regularmente, la amilosa gelifica inmediatamente fuera del gránulo luego de gelatinización, mientras que la amilopectina lleva el proceso de gelificación lentamente dentro del gránulo (Waniska y Gómez, 1992).

La funcionalidad de los almidones está estrechamente relacionada con la gelatinización y las propiedades de la pasta. Todas estas características afectan directamente la estabilidad de los productos resultantes y la aceptabilidad por parte de los consumidores (Alcázar-Alay & Meireles, 2015; Šubarić et al., 2014).

La claridad de un almidón está determinada por la capacidad de la pasta para transmitir la luz cuando es sometida al paso de un haz radiante (Aristizábal & Sánchez, 2007). Existen diversos factores críticos que definen el comportamiento y las características de pasta del almidón. Entre los factores más importantes podemos mencionar las características del almidón nativo, las fuentes botánicas, las modificaciones químicas o físicas y los parámetros del proceso de fabricación (Alcázar-Alay & Almeida Meireles, 2015).

La claridad de la pasta indica su grado de transparencia de las pastas, y está estrechamente relacionado con la tendencia a la retrogradación del almidón y el estado de dispersión de los solutos (Tupa Valencia, 2019).

1.3.2 Gelatinización

Debido a su estructura semicristalina los gránulos de almidón no son solubles en agua a temperatura ambiente. Sin embargo, a una temperatura dada y en presencia de suficiente agua puede originar cambios irreversibles en los gránulos de almidón, como es la pérdida de la estructura molecular semicristalina y la pérdida de birrefringencia (Matignon & Tecante, 2017).

El proceso de gelatinización depende de diversos factores como el origen y composición del almidón y las características fisicoquímicas de cada almidón entre las más importantes destaca la relación amilosa/amilopectina dentro del gránulo (Schmiele et al., 2019). Dependiendo del origen, los almidones muestran diferentes intervalos de temperatura de gelatinización. En la Tabla 4 se muestran las propiedades térmicas de gelatinización correspondientes a temperaturas: inicial (T_0),

pico (Tp) y final (Te), como también la entalpía (ΔH gel), para distintas fuentes de almidón (Ai et al., 2013).

Tabla 4. Propiedades térmicas de almidones de diferentes fuentes botánicas.

Almidón	Temperatura inicial (°C)	Temperatura pico (°C)	Temperatura final (°C)	R (°C)	Entalpía de gelatinización (J/g)
Maíz	64.1 ± 0.2	69.4 ± 0.1	74.9 ± 0.6	10.8	12.3 ± 0.0
Arroz	70.3 ± 0.2	76.2 ± 0.0	80.2 ± 0.0	9.9	13.2 ± 0.6
Trigo	57.1 ± 0.3	61.6 ± 0.2	66.2 ± 0.3	9.1	10.7 ± 0.2
Cebada	56.3 ± 0.0	59.5 ± 0.0	62.9 ± 0.1	6.6	10.0 ± 0.3
Papa	58.2 ± 0.1	62.6 ± 0.1	67.7 ± 0.1	9.5	15.8 ± 1.2

(Ai et al., 2013)

La distribución de las ramificaciones y longitud de la cadena de amilopectina, y el contenido de amilosa determinan muchas propiedades fisicoquímicas del almidón como la gelatinización (Jane et al., 2004). La cantidad de amilosa impacta en muchas de las propiedades funcionales del almidón, ya que al cocinar y enfriar tiene la capacidad de formar un gel firme. Por otro lado, la amilopectina disminuye la formación de gel firme debido a su estructura química por lo que el gel resultante de la amilopectina es blando y gomoso (Mazumder et al., 2002).

1.3.3 Retrogradación

La retrogradación es un fenómeno que se presenta en las dispersiones de almidón gelatinizado durante su almacenamiento. Es un proceso que se define como la insolubilización y precipitación espontánea, primariamente de las moléculas de amilosa. Después de la gelatinización, las moléculas de almidón muestran una forma amorfa que paulatinamente se reasocian formando cristales conformados por las dobles hélices del almidón. Estas dobles hélices entre las cadenas del almidón se forman gracias a las interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno (Avilés, 2006). Las moléculas de amilopectina se retrogradan más lentamente que las de

amilosa, debido a su estructura ramificada, presentándose generalmente a lo largo de días o semanas. La velocidad a la que se da la retrogradación está en función de diversos factores tales como la extensión de las cadenas de amilopectina, la concentración de lípidos y de fosfatos (Chung et al., 2008).

La retrogradación acontece en tres etapas: a) dilatación de las cadenas, ya que se observa la ruptura de los enlaces intermoleculares responsables de la configuración helicoidal; b) pérdida del límite de agua continuado de una reorientación molecular, y c) formación de puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas constituyendo una organización cristalina (Chung et al., 2008). La formación de la estructura cristalina endurece el gel y promueve el proceso de sinéresis, en donde se lleva a cabo la expulsión de una porción del disolvente al exterior del gel que conlleva a la pérdida de viscosidad (Chung et al., 2008).

En general, la retrogradación es un fenómeno complejo y está en función de muchos factores entre los que destacan el tipo de almidón, la concentración de almidón, el proceso de cocción y enfriamiento a los que son sometidos, el pH, y la presencia de solutos como sales, lípidos o azúcares (Chung et al., 2008).

1.3.4 Absorción de agua

El contenido de humedad que rodea al almidón determina la cantidad de agua fría que este absorbe; el almidón tiene la capacidad de absorber agua hasta llegar al equilibrio con el medio circundante. Este proceso provoca que el gránulo de almidón presente un incremento de tamaño en consecuencia del hinchamiento llegando a tener un 10% más de volumen en comparación con su estado nativo (Singh et al., 2003). El hinchamiento del gránulo de almidón por la absorción de agua causa la separación de fases de amilopectina-amilosa y, por consiguiente, la pérdida de cristalinidad, a su vez se incrementa la lixiviación de amilosa en el espacio intergranular. Una vez que los gránulos de almidón se calientan en condiciones de exceso de agua, se rompe la estructura semicristalina y las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno con las moléculas de amilosa y amilopectina. Esta

interacción molecular causa el hinchamiento, incremento de tamaño y el aumento de la solubilidad de los gránulos de almidón (Alcázar & Almeida, 2015).

El contenido de agua define la forma en el que el proceso de gelatinización ocurre (Matignon & Tecante, 2017). Usualmente se requiere de un porcentaje de agua mayor al 30% para que la gelatinización se lleve a cabo ya que si el agua es limitada no se lleva a cabo el proceso en el intervalo usual de temperatura (Slade & Levine, 1991; Tester & Debon, 2000).

1.3.5 Poder de hinchamiento

El poder de hinchamiento del almidón tiene una relación directa con el contenido de amilosa y amilopectina. Cuando más bajo sea el contenido de amilosa, menor es la fuerza del gel y más bajo el poder de hinchamiento (Jane, 2006).

De inicio, el poder de hinchamiento es reversible, llegando a aumentar su volumen hasta en un 30% antes de llegar a la temperatura de gelatinización (Gryszkin et al., 2014). Cuando se aumenta la temperatura, el almidón comienza a absorber agua y por efecto del calentamiento se rompen los puentes de hidrógeno, responsables de la unión entre moléculas de almidón, lo que causa su solubilización parcial. Una vez que el agua se introduce al interior del gránulo se lleva a cabo la hidratación de las fracciones lineales de amilopectina. Dicho proceso es el responsable del hinchamiento irreversible, lo que conduce al aumento de tamaño del gránulo y al aumento en la viscosidad de la pasta. Dicho parámetro es la principal medida de la aplicación potencial del almidón en la industria (Gryszkin et al., 2014)

Con el incremento en la temperatura, la viscosidad y el hinchamiento de los gránulos aumentan. En las primeras fases de calentamiento de una suspensión de almidón en agua, consecuente a una alta proporción de gránulos hinchados y a la liberación de amilosa, se lleva a cabo un aumento de la viscosidad. Cuando el gránulo está completamente hidratado, éste se rompe a causa de que la red micelar se divide y difunde hacia el medio acuoso decreciendo la viscosidad (Tupa-Valencia, 2019).

1.3.6 Cristalinidad

La cristalinidad está definida como el orden de los componentes en los gránulos de almidón. En el interior de los gránulos de almidón, la amilopectina y la amilosa se organizan en capas alternadas de regiones amorfas y semicristalinas de alta o baja densidad llamadas anillos de crecimiento (Figura 5). Las capas semicristalinas de los gránulos de almidón están dadas por la organización de las moléculas de amilopectina, mientras que las regiones amorfas están constituidas por puntos de ramificación de la amilopectina y por moléculas de amilosa. Las zonas amorfas son capaces de participar en reacciones químicas, pudiendo suprimirse al interactuar con ácidos o bien, al incorporar grupos funcionales.

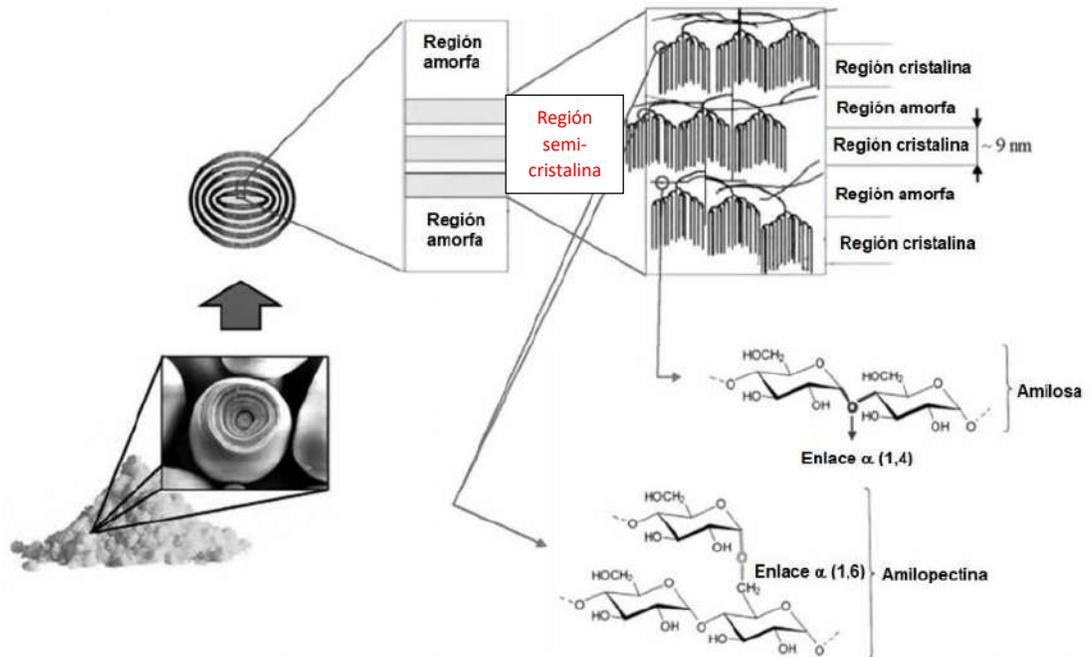


Figura 6. Representación gráfica de la estructura del gránulo de almidón.

Recuperado de Pérez & Agama-Acevedo, (2017).

Existen diversos métodos físicos para determinar el carácter cristalino de un almidón entre los que destacan la difracción de rayos (DRX) y la resonancia magnética nuclear. Con base en estudios de DRX se sabe que el almidón posee una estructura semicristalina ordenada la cual está clasificada en patrones de difracción de tipo A, B y C, y cada tipo presenta patrones de difracción característicos. El tipo A se

presenta con mayor frecuencia en almidones provenientes de cereales como trigo, maíz y arroz, son más densos y menos hidratados en comparación con los de tipo B. Por otra parte, los del tipo B son más comunes en los almidones de tubérculos y frutas como la papa y el plátano, respectivamente, y en almidón retrogradado. Por último, el tipo C representa una forma intermedia entre los de tipo A y B, y se ha observado en varios almidones de leguminosas, algunos tubérculos y semillas (Fraser-Reid et al., 2008).

La Figura 6 muestran los patrones de DRX de almidones de maíz, tipo A, papa, tipo B, y tipo C.

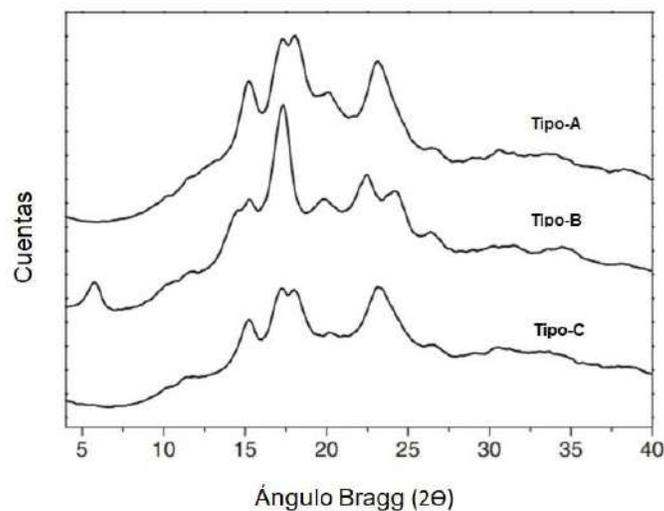


Figura 7. Patrones de difracción tipo A, tipo B y tipo C.

Recuperado de Carvalho, (2008).

Una mayor intensidad en los picos se atribuye a un nivel más elevado de cristalinidad, en tanto los picos débiles o ausencia de estos representan un bajo nivel de cristalinidad en los gránulos de almidón. Los patrones de difracción presentan diferencias en función al tipo de almidón y de sus características estructurales, como presencia de agua, densidad de empaquetamiento en los gránulos y la longitud de las cadenas de la red de amilopectina (Han et al., 2007; Martínez et al., 2007).

Las estructuras tipo A presentan picos de difracción de rayos X característicos en los siguientes ángulos 2θ : 11.2, 15, 17, 18.1 y 23.3°. en este tipo de difracción la longitud de las cadenas de amilopectina está dada por la longitud de la unión de 23 a 29 unidades de glucosa. Los puentes de hidrógeno que se dan entre los grupos hidroxil de las cadenas de amilopectina contribuyen a la formación de la estructura doble hélice. Por otra parte, las estructuras tipo B presentan picos de difracción de rayos X característicos en los siguientes ángulos 2θ : 5.6, 15, 17, 22 y 24°. En este tipo de difracción la amilopectina presenta una longitud mayor (30 a 44 unidades de glucosa) y una difusión de agua al interior como se da en el caso de la papa y el plátano, la cantidad de agua y la manera en la que son empaquetados los cristales es una diferencia importante entre la estructura A y B (Imberty et al., 1991). Finalmente, la estructura tipo C es una combinación de ambos presentando una longitud de las cadenas de amilopectina de 26 a 29 unidades de glucosa esta estructura es habitual en frijoles y chicharos (Buléon et al., 1997).

1.3.7 Birrefringencia

Generalmente los almidones nativos presentan un alto grado de orden molecular, bajo una organización de anillos concéntricos, que se observa mediante la cruz de malta bajo la luz polarizada (Figura 7). La cruz de malta muestra una birrefringencia positiva, lo que indica una orientación radial del eje principal de las cadenas lineales de amilopectina que conforman las regiones cristalinas del almidón. Cuando se produce la pérdida de orden del gránulo de almidón, como ocurre en el proceso de gelatinización, el nivel de birrefringencia perdido dependerá del daño de los gránulos de almidón (Pérez & Agama-Acevedo, 2017).

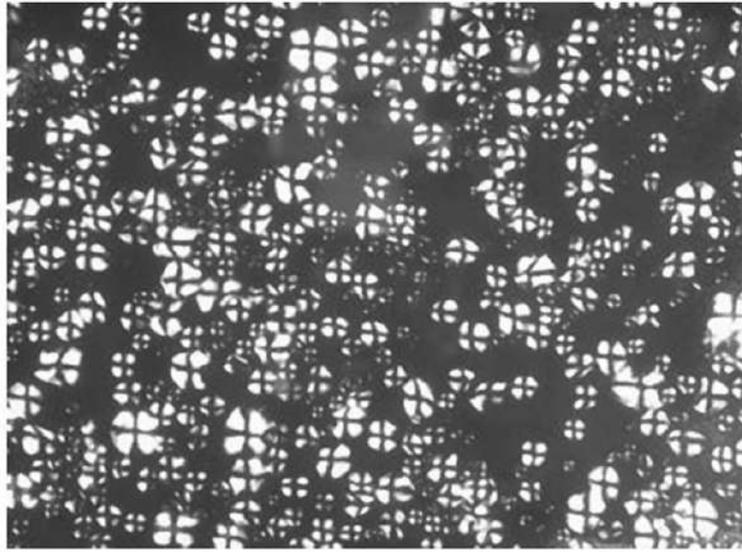


Figura 8. Micrografía de los gránulos de almidón de maíz a través de un microscopio óptico con luz polarizada.

Recuperado de BeMiller, (2019).

1.4 Digestibilidad del almidón

El almidón es la principal fuente de energía en la dieta humana y para cumplir con esta función, el almidón debe de ser hidrolizado a glucosa para su posterior absorción en el intestino delgado. La digestibilidad del almidón (Figura 9) se inicia en la boca con la acción de las α -amilasas salivales o ptialinas que hidrolizan el almidón. El pH óptimo para el funcionamiento de esta enzima es de 6.1 y su acción se ve limitada ya que el tiempo en el que permanecen los alimentos en la boca es relativamente poco. Las α -amilasas de la saliva rompen los enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ del almidón, liberando maltosas, maltotriosas y dextrinas. El proceso de masticación promueve el aumento de superficie de contacto lo que facilita la interacción con la enzima; posteriormente, la digestión salival continua en el esófago y en una parte del estómago. Una vez que pasa al estómago, el pH bajo del medio (pH 1-2) inactiva la α -amilasa salival ya que esta enzima se inhibe a pH menor de 4 y es hasta el duodeno (pH 7), en donde prosigue la digestión enzimática por parte de las enzimas pancreáticas y de la mucosa intestinal (Lucas Aguirre, 2013). Las α -amilasas pancreáticas participan en la degradación del almidón cuando éste se encuentra en el intestino delgado después

del vaciamiento gástrico. La α -amilasa pancreática (**EC 3.2.1.1**) es similar a la salival, sin embargo no hidroliza enlaces al azar ya que actúa sobre los extremos de las cadenas produciendo residuos de maltosa. Gracias a la hidrólisis de enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ se forman oligosacáridos conocidos como dextrinas. Además, se obtiene maltosa y maltotriosa, ya que las α -amilasas no rompen los enlaces que ramifican el almidón. Posteriormente, en el intestino, las enzimas oligosacaridasas y disacaridasas como α -dextrinasas, glucosidasas y maltasas que se encuentran presentes en las microvellosidades del epitelio intestinal degradan los disacáridos y oligosacáridos restantes para la obtención de glucosa (García-Alcalá et al., 2011). Por otro lado, la isoamilasa lleva a cabo la hidrólisis del enlace $\alpha(1\rightarrow6)$. Dicha enzima tiene la capacidad de liberar las cadenas tipo A y B, y de forma concertada con las amilasas se puede obtener la hidrólisis completa de la amilosa y amilopectina (Joye, 2018; Hii et al., 2012). Los productos que resultan de la degradación del almidón se diseminan a la superficie luminal del intestino, donde interactúan con una serie de carbohidrasas, entre las que se encuentra la maltasa que convierte la maltosa en glucosa (Lucas Aguirre, 2013). La glucosa proveniente de esta hidrólisis enzimática ingresa a los enterocitos por medio de la combinación de transporte facilitado y activo controlado por el cotransportador de glucosa acoplado a sodio (SGLT-1) y la enzima Na^+/K^+ -ATPasa, la cual requiere de ATP para funcionar. Esta enzima mantiene el exceso de iones Na^+ fuera de la célula y un exceso de iones K^+ en el interior de la célula. La energía es otorgada por el gradiente de sodio a través de la membrana de las células del borde del cepillo. La glucosa es expulsada de los enterocitos por la membrana basolateral por su gradiente de concentración a través del transportador de glucosa (GLUT 2) (Wachters-Hagedoorn et al., 2004).

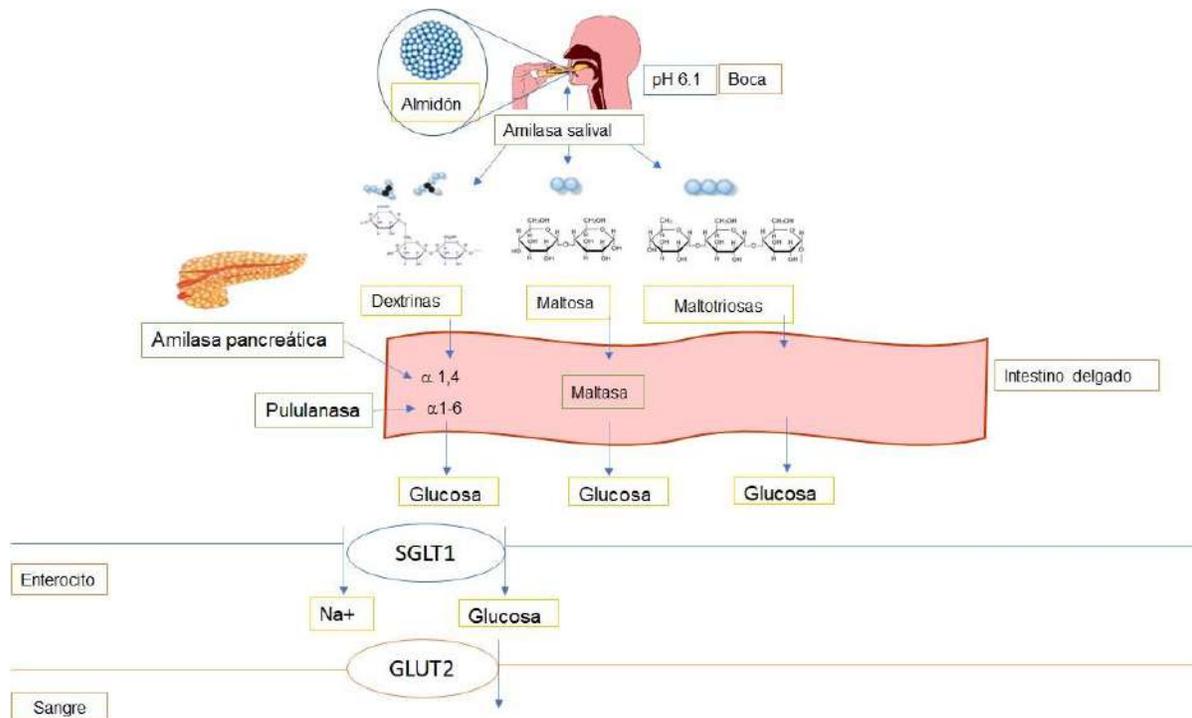


Figura 9. Diagrama esquemático sobre la digestibilidad del almidón.

Adaptado de Libro bioquímica (2020)

1.4.1 Clasificación del almidón en base a su digestibilidad

Con base en su grado y tasa de digestibilidad, el almidón puede ser clasificado en 3 categorías. La primera está representada por el almidón rápidamente digerible el cual puede ser hidrolizado enzimáticamente en los primeros 20 minutos. La segunda clasificación está representada por el almidón lentamente digerible que puede ser hidrolizado en un periodo de 120 minutos. Por último, el almidón resistente el cual no es hidrolizado en el intestino delgado y pasa al intestino grueso en donde es fermentado por la microbiota intestinal (Jiang et al., 2019).

Es fundamental reconocer que la digestibilidad del almidón se ve afectada por factores como la estructura del almidón y el procesamiento. La estructura molecular, grado y tipo de cristalinidad, tiene influencia significativa en la digestibilidad del gránulo (Birt et al., 2013).

1.5 Almidón resistente y su efecto a la salud

En los últimos años, se ha reportado, gracias a experimentos *in vitro*, que parte del almidón no es hidrolizado por las amilasas (Mah et al., 2018). La porción de almidón no digerida se denomina almidón resistente (RS) por sus siglas en inglés. En la literatura se indica que el almidón resistente no puede ser absorbido en el intestino delgado, pero puede ser fermentado en el intestino grueso produciendo ácidos grasos de cadena corta, principalmente acetato, propionato y butirato, los cuales tienen un impacto positivo en la salud intestinal (Yuan et al., 2018).

El almidón resistente es parte de los componentes funcionales presentes en los cereales. Este polisacárido presenta efectos similares a los de la fibra dietética, ya que al ingresar al colon son fermentados produciendo ácidos grasos de cadena corta como el ácido butírico y el propiónico (Tharanathan, 2005; Tian, 2020). Se ha reportado que, especialmente el ácido butírico promueve a mejorar la salud ya que es el que más se produce al ingerir almidón resistente. El ácido butírico juega un papel importante en la salud intestinal ya que reduce la inflamación, disminuye el riesgo de cáncer de colon y mejora la función de barrera del intestino (Bach-Knudsen, 2018; Annelies, 2017).

Dado que este tipo de almidón resiste la digestión, se clasifica como un componente bajo en calorías, puede ayudar al control glucémico, así como participar en la prevención de cáncer de colon, enfermedad coronaria y otras patologías (Shimada, 2008; Tian, 2020).

A lo largo de los años, se ha estudiado el papel antagonista del almidón resistente sobre los niveles de glucosa en sangre e insulina. El índice glucémico es un parámetro para la evaluación del valor de aplicación del “potencial glucémico” de los alimentos funcionales. Es decir, que el índice glucémico es un indicador del incremento de la glucemia después de ingerir alimentos que contienen hidratos de carbono (Wolever, 2006; Gattas et al., 2007). Existen tres estándares para clasificar alimentos en base con su índice glucémico: bajo índice glucémico (0-55), índice glucémico medio (55-70) y alto índice glucémico (>70). Varios estudios confirman

que los cereales integrales pueden atenuar la respuesta glucémica reduciendo el riesgo de diabetes (Jukka, 2003; Tian, 2020).

La ingesta de almidón resistente puede reducir significativamente la respuesta a la insulina y la glucemia posprandial, así como aumentar la sensibilidad a la insulina (Robertson, 2005; Stewart, 2018). Se han realizado estudios en los que se reporta que después de comer pan con almidón resistente el nivel de glucosa en sangre es menor comparado con el pan sin almidón resistente (Yamada, 2005). Por otra parte, existe evidencia de que el almidón resistente disminuye el colesterol sérico total y el de baja densidad (Yuan et al., 2018).

Los cambios que produce el almidón resistente en la microbiota intestinal también han mostrado tener un impacto positivo al disminuir los biomarcadores inflamatorios como IL-6, sulfato de indoxilo y urea (Esgalhado et al., 2018). Se especula que el almidón resistente es capaz de aumentar la población de bacterias como *Faecalobacterium prausnitzii* que favorece el fortalecimiento de la pared intestinal. En consecuencia, menos agentes inflamatorios llegan al torrente sanguíneo lo que beneficia a personas con enfermedad renal crónica (Laffin, 2019).

1.5.1 Tipos de almidón resistente

Existen cinco tipos de almidón resistente reportados en la literatura. La primera categoría hace referencia al almidón resistente tipo I el cual no puede ser hidrolizado debido a que se encuentra físicamente atrapado por las paredes celulares o aislado por una red de proteínas y es sintetizado en el endospermo del grano. Puede ser encontrado en granos enteros o parcialmente molidos (Birt et al., 2013).

Los gránulos de almidón presentes naturalmente en la papa cruda y en el plátano verde, por mencionar algunos ejemplos, son conocidos como almidón resistente tipo II. Este tipo de almidón presentan polimorfismos tipo B y C los cuales son altamente resistentes a la digestión. Sin embargo, tras el proceso de cocción, la mayor parte del almidón se transforma a un almidón altamente digerible como resultado del proceso de gelatinización y a la pérdida de los polimorfismos B y C (Birt et al., 2013).

El almidón retrogradado es el llamado tipo III. Durante la retrogradación, las moléculas de amilosa que presentan una estructura lineal tienen una alta tendencia a formar dobles hélices, especialmente cuando tiene un porcentaje de humedad adecuado y se encuentra bajo temperaturas de refrigeración (4-5°C). La amilosa retrogradada posee temperaturas de gelatinización elevadas que pueden llegar hasta los 170°C (Birt et al., 2013). No obstante, la temperatura de gelatinización de la amilosa retrogradada disminuye con el acortamiento de la cadena de amilosa. Tras el almacenamiento de alimentos ricos en almidón, especialmente bajo condiciones de refrigeración, las moléculas de amilosa y amilopectina pierden su capacidad de retención de agua. Las dobles hélices formadas en la molécula de amilosa son las causantes de que la enzima no pueda embonar en el sitio de unión, por lo tanto, no pueda ser digerido (Birt et al., 2013).

El almidón resistente tipo IV hace referencia a los almidones modificados químicamente. Principalmente, las modificaciones químicas que se les realizan son entrecruzamiento, esterificación y eterificación (Quiroga, 2009).

Por último, está el almidón resistente de tipo V el cual es descrito como un compuesto lipídico que se ha acomplejado con amilosa para formar un compuesto de inclusión helicoidal cuya cavidad central de la estructura de las hélices presenta un ácido graso. La estructura cristalina del complejo hace que sea resistente a la digestión enzimática. Por ende, la presencia de estos complejos en los gránulos de almidón aumenta la resistencia a la hidrólisis al disminuir la hinchazón del gránulo durante el proceso de cocción (Hasjim et al., 2010).

1.6 Extrusión como método para obtener almidón resistente tipo III

En los últimos años, se ha incrementado la demanda de almidón resistente debido a sus propiedades funcionales por lo cual se han buscado métodos innovadores para llevar a cabo su producción a gran escala (Jiang et al., 2020). Existen diversas estrategias para llevar a cabo la producción de almidón resistente dentro de las cuales podemos mencionar los procesos físicos, químicos y los enzimáticos. Se ha reportado que los métodos químicos y los enzimáticos son los principales en la

producción de almidón resistente. Sin embargo, los métodos químicos a menudo presentan problemas vinculados al largo tiempo de producción, baja velocidad de reacción, baja calidad del producto final y contaminación al medio ambiente. Además, en la industria alimentaria es fundamental tener en consideración la seguridad del producto final cuando se emplea el uso de un almidón modificado químicamente (Sánchez-Zapata et al., 2010). Por otro lado, los métodos de modificación física son procesos ecológicos y económicos. Las propiedades fisicoquímicas de los almidones modificados físicamente son significativamente mejores que las de los almidones modificados químicamente; así, la gama de aplicaciones se ha diversificado otorgando un valor añadido a estos almidones (Xie et al., 2018). En los métodos físicos se realizan ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento lo que conduce a generar una reorganización de las cadenas del almidón y como resultado se obtiene una nueva estructura que resiste a la hidrólisis enzimática en el proceso de digestión (Sarawong et al., 2014). Cuando se calienta una dispersión de almidón con alto contenido de amilosa se rompen las cadenas tanto de amilosa como de amilopectina dando como resultado la formación de cadenas lineales más cortas. Después, en el proceso de enfriamiento, se forman agregados de doble hélice que son más densos y resistentes a la hidrólisis. Por ende, los almidones obtenidos son más resistentes al tratamiento térmico y pueden usarse como ingrediente funcional en diferentes productos alimenticios (Abioye et al., 2017).

En general, los métodos físicos utilizados para la generación de almidón resistente son el tratamiento con calor y humedad (HMT), autoclave, tratamiento con alta presión hidrostática (HHP), microondas y extrusión (Górecki et al., 2018).

Esta última es una tecnología en la que se emplean altas temperaturas, alta presión y fuerzas de cizallamiento a una materia específica. La extrusión se lleva a cabo en extrusores de tornillo simple o doble y su principal característica es la aplicación de altas temperaturas y tiempos cortos (Whalen et al., 2000). En la literatura se reportan varios trabajos de investigación sobre el impacto de la extrusión en el contenido de almidón resistente. Huth et al., (2000) muestran incrementos del 2-3% de almidón resistente en almidón de cebada después de la extrusión a una temperatura de 150°C

con una humedad del 20%. Por otro lado, Kim et al., (2006) reportaron que el contenido de almidón resistente en harina de trigo pastelera cruda (0.38%) aumentó 2.65% al variar el contenido de humedad y velocidad de tornillo durante la extrusión. Chanvrier et al., (2007) encontraron un aumento en el contenido de almidón resistente en el almidón de trigo (de 0.8% a 2.8%) y en el almidón de maíz normal del 1.5% a 2.1% de almidón resistente. En almidones Hylon V y Hylon VII, se han reportado contenidos de 40-43% y 45.1-53% de almidón resistente, respectivamente, después del proceso de extrusión con una humedad del 60% (Masatcioglu et al., 2017).

Por lo anterior, se sugiere que la extrusión es una tecnología prometedora para obtener almidón resistente, lo que permitiría reducir el tiempo de procesamiento, evitar la contaminación al medio ambiente por el exceso de agua usado, con el fin de obtener almidón resistente tipo III con mejores características para ofrecer su uso en diferentes productos alimenticios.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de los ciclos de extrusión en la formación de almidón resistente tipo III en diferentes fuentes de almidón.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de los ciclos de extrusión sobre el contenido de almidón resistente tipo III en el almidón de arroz, tapioca y Hylon VII.
- Determinar las características fisicoquímicas, de pasta y propiedades tecnológicas en los almidones tratados con ciclos de extrusión.
- Determinar los cambios estructurales en los almidones tratados con ciclos de extrusión.

3. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, México se encuentra dentro de los primeros países con altos índices de personas que padecen enfermedades crónico degenerativas dentro de las cuales

podemos mencionar obesidad, diabetes mellitus tipo 2, cáncer de colon y enfermedades cardiovasculares. Por lo anterior, los consumidores se han enfocado en los beneficios fisiológicos que ofrecen los alimentos. La Organización Mundial de la Salud recomienda el consumo de alimentos con bajo índice glucémico, como alimentos ricos en fibra dietética. Dentro de la fibra dietética se encuentra la fracción del almidón que no es digerible conocido como almidón resistente, el cual ofrece beneficios fisiológicos similares a los de la fibra dietética. La industria de alimentos, así como diversos grupos de investigadores han trabajado en buscar metodologías que permitan la generación de almidón resistente con la finalidad de incorporarlo a los alimentos como ingrediente funcional de bajo índice glucémico. Por lo tanto, las modificaciones físicas del almidón, como la extrusión, podrían ser una excelente alternativa para incrementar el contenido de almidón resistente en los alimentos. Aunado a esto, la aplicación de varios ciclos de extrusión sobre el contenido de almidón resistente, ha sido reportado para otras fuentes de almidón en pocas ocasiones, lo cual abre una puerta para la generación de almidones modificados con altos contenidos de almidón resistente.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materia prima

Para el desarrollo de este proyecto se utilizaron 3 almidones: almidón nativo de arroz, almidón nativo de tapioca y almidón de maíz alto en amilosa (Hylon VII), todos de la marca Ingredion®.

4.2 Caracterización proximal del almidón

La caracterización proximal de los tres almidones se realizó con base en la AACC (2000). La humedad se determinó de acuerdo con el método 934.01. Para el contenido de proteínas se utilizó el método Kjeldhal (método 32.1.22). El porcentaje de cenizas se calculó por diferencia de peso entre el peso de las cenizas y el peso inicial de la muestra (método 942.05). Para el extracto etéreo se utilizó el método

30.10. El contenido de carbohidratos se determinó por diferencia del total de sólidos menos lípidos, proteínas y cenizas.

4.3 Extrusión de los almidones

4.3.1 Pretratamiento de los almidones

Se pesaron 500 g de cada almidón y tras ajustar la humedad al 40% se homogeneizaron y se almacenaron en bolsas de plástico cerradas, las muestras se dejaron reposar a 4 °C durante 24 h antes del proceso de extrusión.

4.3.2 Proceso de extrusión

Se utilizó un extrusor de tornillo simple (Figura 13) con dos zonas de calentamiento (zona de precalentamiento y zona de calentamiento) (Cervantes- Ramírez et al., 2020). El tornillo que se utilizó fue de un diámetro de 1 pulgada y una relación L/D=19. Se empleó un dado formador de salida con un orificio de 5 mm (Cervantes- Ramírez et al., 2020).

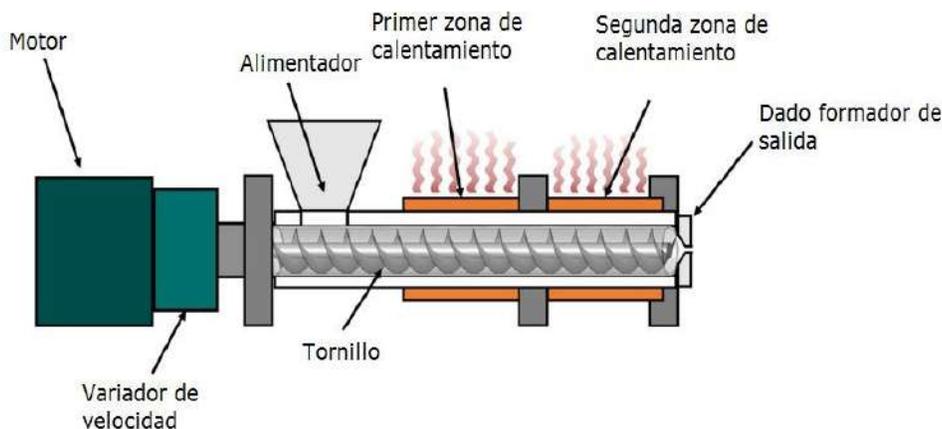


Figura 10. Estructura básica de un extrusor de tornillo simple.

Recuperado (Cervantes- Ramírez et al., 2020).

Cada variedad de almidón se sometió a tres ciclos de extrusión. En el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento los almidones se extrudieron a una temperatura de 85 °C en la zona de precalentamiento y 125 °C en la zona de calentamiento con una

velocidad constante de 15 rpm y se enfriaron a temperatura ambiente. En el segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento los almidones obtenidos del primer ciclo se volvieron a extrudir con las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Por lo tanto, para el tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento los almidones extrudidos del segundo ciclo se volvieron a extrudir nuevamente. Es importante mencionar que la humedad inicial del segundo y tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento fue la humedad que salió del ciclo anterior. Posteriormente, las muestras se secaron en un horno Excalibur de 5 rejillas a 40 °C durante 24 h y fueron molidas usando un molino de café (Marca Hamilton Beach), y tamizadas hasta obtener un tamaño de partícula de 250 μ . Las muestras se almacenaron en bolsas de plástico selladas, etiquetadas y almacenadas a temperatura ambiente, lejos de la luz solar hasta su posterior caracterización.

4.4 Caracterización del almidón extrudido

4.4.1 Almidón resistente

El contenido de almidón resistente (almidones nativos y extrudidos) fue determinado usando el kit de ensayo comercial MEGAZYME siguiendo el procedimiento determinado por el fabricante y la metodología de la AOAC 2002.02 y AACC 32-40.01 (2002). La determinación se realizó por triplicado.

4.4.2 Microscopia electrónica de barrido

Los almidones tanto nativos como extrudidos se sometieron a un proceso de secado en un horno (Marca Excalibur) a una temperatura de 30-33 °C durante 24 h. Posteriormente la muestra fue colocada en un portamuestra de aluminio con ayuda de cinta de carbono adherible doble cara. Finalmente, las muestras se situaron en el microscopio (modelo PHENOM PRO), usando 200x, 1600x y 4000x para observar los cambios en la morfología (Tovar Benítez, 2008).

4.4.3 Propiedades térmicas

Se pesaron 0.5 g de cada muestra en una bolsa hermética y se adicionó la cantidad de agua necesaria para alcanzar una humedad del 60% (con base en la humedad inicial de la muestra). La muestra se dejó en reposo (30 min) previo al análisis.

Se usó un calorímetro diferencial de barrido (Mettler Toledo, modelo DSC 1 Star System). Inicialmente se pesaron 10 mg de muestra en un crisol de aluminio de 40 μ L. Se realizó una isoterma de temperatura de 30 a 120°C con una tasa de incremento de temperatura con un aumento de 10°C/min. A partir de los resultados expresados por el software del equipo, se calculó la temperatura inicial (T_o), temperatura pico (T_p), temperatura final (T_e) y el cambio de entalpía (ΔE).

4.4.4 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se colocó, aproximadamente, 1 mg de cada muestra en un molde de compresión y se prensó al vacío en tabletas. Las muestras se escanearon desde 400–4000 cm^{-1} en un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer, Spectrum Two) con ATR (Attenuated Total Reflectance), realizando 32 escaneos con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros se analizaron mediante el software del equipo (Niu et al., 2018).

4.4.5 Difracción de rayos X

Las muestras fueron analizadas utilizando un difractómetro UIV usando la configuración de Bragg Brentano (BB) y un detector de centelleo a una velocidad de 0.5°/min en un rango de 5 a 50°, los datos se analizaron mediante el software del equipo (Wang et al., 2016).

4.4.6 Perfil de viscosidad

Para la obtención del perfil de viscosidad de las dispersiones de los almidones, se utilizó el método 61-02 de la AACC (2000) empleando un reómetro (Anton Paar, modelo 301). Dos gramos de cada muestra de almidón extrudido y nativo se mezclaron con agua destilada hasta obtener 20 g como peso final. Se empleó un agitador a una velocidad de 169 rpm y a una temperatura de 50°C durante 2 minutos para estabilizar la temperatura y garantizar una distribución homogénea de las

muestras. La temperatura de cada una de las muestras se elevó hasta 92°C con una tasa de incremento de 5.6°C/min, se mantuvo la temperatura durante 5 minutos y, posteriormente, se llevó a cabo un enfriamiento a 50°C con una tasa de 5.6°C/min. Con base en los perfiles de viscosidad se determinaron los valores de viscosidad máxima (cP), viscosidad mínima (cP), viscosidad final (cP).

4.5 Propiedades tecno-funcionales de los almidones extrudidos

4.5.1 Índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua

El índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua se determinaron usando el método reportado por Anderson et al., (1982). Primero se colocó 1 g de cada almidón en un tubo de centrifuga, previamente pesada. A cada tubo se le adicionaron 10 mL de agua destilada.

A continuación, se colocaron los tubos en agitación a 30°C por 30 minutos, pasado el tiempo se centrifugaron a una velocidad de 3000 rpm durante 10 minutos.

Para el índice de solubilidad en agua (ISA) el sobrenadante de cada tubo se trasladó a recipiente de aluminio previamente pesadas. Las muestras se colocaron en una estufa a 110°C durante 2 horas hasta evaporar todo el líquido. El ISA se determinó mediante la ecuación:

$$ISA = \frac{A}{C} \times 100$$

Dónde: A= sólidos disueltos

C= peso de la muestra seca

Para la determinación del índice de absorción de agua (IAA) se pesó el tubo con la muestra húmeda y por diferencia se obtuvo el peso del sedimento. El IAA se expresó como el cociente de gramos de agua y gramos de muestra seca:

$$IAA = \frac{\text{peso del sedimento}}{\text{peso de la muestra seca} - ISA}$$

4.5.2 Capacidad emulsificante

La capacidad emulsificante se realizó de acuerdo con la metodología descrita por Granito et al., (2004). Primero se mezcló 1 g de muestra con 20 mL de agua, se agitó durante 15 minutos, después se ajustó el pH a 7, aforando el volumen a 25 mL con agua destilada. Posteriormente, se mezclaron 25 mL de esta solución con 25 mL de aceite de maíz (Marca Mazola) en una licuadora durante 3 minutos a una velocidad alta. Las muestras se centrifugaron a 1300g durante 5 minutos. La emulsión obtenida se expresó en términos de porcentaje, como la altura de la capa emulsificada con respecto al total del líquido.

4.5.3 Capacidad de absorción de aceite

La capacidad de absorción de aceite se llevó a cabo por la metodología descrita por Granados et al., (2014). Primero se agregó un exceso de aceite (10 mL) a 1 g de muestra en tubos graduados de centrifuga, los cuales se agitaron en un Vortex por 1 minuto; posterior a esto se colocaron a 30°C durante 30 min en agitación constante y, a continuación, se centrifugaron a una velocidad de 3000 rpm durante 10 minutos, para finalmente medir el volumen de aceite en exceso.

$$\text{Indice de absorción de aceite} = \frac{\text{peso del sedimento}}{\text{peso de la muestra seca}}$$

4.6 Diseño y análisis estadístico

Se utilizó un diseño completamente aleatorio con un arreglo factorial 3x2. Las variables independientes fueron el tipo de almidón (Hylon, yuca y arroz) y los ciclos aplicados en el extrusor (3 ciclos). El experimento se realizó por duplicado. Los datos se analizaron utilizando un análisis de varianza (ANOVA). La comparación de medias se realizó con la prueba de Tukey ($\alpha = 0.05$), empleando el programa estadístico MiniTab 2017.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización proximal del almidón

Los almidones poseen, además de la humedad, compuestos que se encuentran en cantidades minoritarias en el interior y en la superficie de los gránulos tales como lípidos, proteínas y minerales (Wani et al., 2012). La presencia de estos compuestos puede afectar aspectos de funcionalidad de este biopolímero, además de indicar su pureza (Adebowale & Lawal., 2003).

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos de la composición proximal del almidón de yuca, arroz y Hylon VII. El contenido de humedad no presentó diferencia significativa entre los tres almidones estudiados (Tabla 5). Para el almidón de yuca se obtuvo un contenido de humedad fue superior a lo reportado por Caraballo en 2011 (10.45%), sin embargo, Trujillo (2014) reportaron una humedad superior a la obtenida en este estudio (12.77%). Diversos autores han reportado valores similares al contenido de humedad del almidón nativo de yuca que van de 8.2 a 14% (Whistler & Paschal, 1967; Wurzburg, 1972, Matos, 1996, González & Pérez; 2003). Whistler & Paschal (1967), reportaron que la humedad puede ser de hasta 15% dependiendo de las condiciones de almacenamiento.

Por otra parte, la humedad del almidón de arroz nativo utilizado fue de $9.70 \pm 0.59\%$ lo cual es mayor a lo reportado por García et al., (2015) quienes reportaron un valor de humedad de 7.82%. Sin embargo, anteriormente en 2011 Morales reportó valores de humedad de 9.91 - 11.05 % en dos variedades de almidón de arroz.

Tabla 5. Composición proximal del almidón de tapioca, arroz y Hylon VII.

Parámetro (%)	Variedad de almidón		
	Yuca	Arroz	Hylon VII
Humedad	11.38 ± 0.48^a	9.70 ± 0.59^a	12.75 ± 2.21^a
Cenizas	0.61 ± 0.28^a	0.42 ± 0.08^a	0.33 ± 0.08^a
Proteína	0.15 ± 0.07^c	0.53 ± 0.07^b	0.89 ± 0.01^a
Lípidos	0.31 ± 0.08^a	0.48 ± 0.09^a	0.52 ± 0.18^a

Carbohidratos*	98.99 ± 0.59 ^a	98.60 ± 0.11 ^a	98.28 ± 0.11 ^a
-----------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Se muestra la media ± la desviación estándar, calculados en base seca de dos réplicas. Letras diferentes en la misma fila son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). *Los carbohidratos se calcularon por diferencia del total de sólidos menos lípidos, cenizas y proteína.

El porcentaje de humedad obtenido para Hylon VII se muestra en la Tabla 5. Freire et al., (2009) reportan 11.50% de humedad menor a lo encontrado en la presente investigación. El almidón Hylon VII presentó un porcentaje mayor de humedad en comparación con los almidones nativos de yuca y arroz. Las diferencias de humedad se debe principalmente a la fuente del almidón aunque también se puede deber al método de secado.

El contenido de humedad en los alimentos es utilizado como un parámetro de calidad y estabilidad. Además, el tiempo de vida del producto en almacenamiento, el tipo de empaque a utilizar y el tipo de procesamiento al que pueda ser sometido están en función del contenido de humedad (Joslyn 1970; Caraballo, 2011). Así mismo, se sabe que valores de humedad mayores al 18% en almidones causan problemas, ya que se favorece el crecimiento de mohos, además que promueve el apelmazamiento de las partículas por lo que se impide el flujo del material (Radley, 1976). Según Swinkels (1985) muchos almidones comerciales nativos, bajo condiciones atmosféricas normales, presentan contenidos de humedad entre 10 y 20%. Según la FAO (2007) los almidones de yuca provenientes de un proceso industrial o artesanal se encuentran entre el 10-13% de humedad.

Por otro lado, el contenido de cenizas es un parámetro que permite conocer la cantidad y tipo de residuos inorgánicos contenidos en el producto. Específicamente en almidones indica la calidad de éstos, así como su pureza. En la Tabla 5, se muestra que el almidón de yuca, arroz y Hylon VII no presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$) en el contenido de cenizas.

El almidón de yuca presentó un contenido de cenizas (Tabla 5) superior a lo reportado por Trujillo en 2014 (0.16%), Carabello en 2011 (0.22%) y por Pérez en 1994 (0.11%). Para el almidón de arroz, el contenido de cenizas obtenido fue superior a lo reportado por Martínez (2017) 0.11%. Mientras que para el almidón Hylon VII el

contenido de ceniza obtenido (Tabla 5) concuerda con la ficha técnica del almidón en la cual se especifica que contiene <0.1% (Ingredion, 2020). Las diferencias en el contenido de cenizas entre lo reportado en la literatura se pueden deber al método de extracción del almidón o bien a que los almidones provienen de cultivos diferentes.

El contenido de proteínas en el almidón de yuca, arroz y Hylon VII presentaron diferencias significativas (Tabla 5). El almidón de yuca presentó un contenido proteico dentro de lo reportado en la literatura que varía entre 0.1% (Matos, 1996) al 1.02% (Trujillo, 2014), inferior a los valores encontrados en el presente estudio. El contenido de proteína en el almidón de yuca es bajo, comparado con otros almidones como el de arroz o maíz los cuales se reporta que contienen 0.45% y 0.35% respectivamente. Según la bibliografía estos residuos proteicos dan un sabor harinoso y confieren al almidón una tendencia a la producción de espuma (Chávez, 2012).

La proteína en el almidón de yuca en este estudio se posiciona dentro de los límites permitidos por la USA FDA, siendo el límite máximo 0.35% de proteína para la producción de jarabes con alto contenido de glucosa, con objeto de evitar las reacciones de Maillard que pudieran producirse entre los grupos amino libres de las proteínas y los carbohidratos reductores durante el proceso de elaboración de estos productos (Zajac, 1989).

En investigaciones previas se han reportado valores del 0.32- 0.93% de proteína para el almidón de arroz (González & Pérez en 2002; Taborda, 2005), lo que concuerda con los resultados encontrados en el presente trabajo. Los residuos de proteína presentes en el almidón pueden afectar su sabor y olor (Aristizábal & Sánchez, 2007).

Por otra parte, el almidón Hylon VII muestra un contenido proteico, superior a lo cuantificado en el almidón de arroz y tapioca. Sin embargo, este valor no sobrepasa las especificaciones de calidad alimentaria para almidones en las que se establece que el porcentaje de proteínas no debe ser mayor al 1% (FDA, 2015).

El contenido de lípidos del almidón de yuca, arroz y Hylon VII no presentaron diferencias significativas (Tabla 5). El contenido de lípidos para el almidón de yuca

fue mayor a lo reportado en la literatura (0.09 al 0.12%) (Carabello, 2011; Pérez, 1994). Así, el almidón de yuca contiene un bajo porcentaje de lípidos, comparado con el almidón de maíz o arroz los cuales pueden contener sustancias grasas en un 0.6% y 0.8%, respectivamente. La presencia de bajos contenidos de lípidos favorece al almidón de yuca, ya que los lípidos tienden a asociarse con la amilosa, impidiendo la solubilización y el hinchamiento de los gránulos de almidón. Por dicha razón se necesitan temperaturas superiores a los 125 °C para romper la estructura amilosa-lípido y así poder solubilizar la fracción de amilosa. Así mismo, se reporta que los lípidos pueden generar enranciamiento durante el almacenamiento (Chávez, 2012).

Por otro lado, el contenido de lípidos para el almidón Hylon VII estuvo por debajo de lo reportado en la ficha técnica del almidón donde se establece que el contenido lipídico es del 1% (Ingredion,2020).

En cuanto al contenido de carbohidratos totales fue cercano al 98%, siendo el almidón de yuca el de mayor contenido de carbohidratos totales, y el Hylon VII, el de menor. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre los almidones.

Realizar estudios de composición proximal en almidones nativos es necesario para relacionarlos con las propiedades tecno-funcionales y los cambios químicos que se pueden ocasionar por el procesamiento, lo cual repercute en la calidad del alimento en el que se puede incorporar.

6.2 Caracterización del almidón tratados con ciclos de extrusión

6.2.1 Almidón resistente

En la Tabla 6 se muestra el contenido de almidón resistente presente en los almidones nativos y con los tres ciclos de extrusión.

Tabla 6. Efecto de los ciclos de extrusión en el contenido de almidón resistente de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII.

Tratamiento	Tapioca (%)	Arroz (%)	Hylon VII (%)
Nativo	6.57 ± 0.13 ^{Ba}	3.07 ± 0.21 ^{Ba}	47.77 ± 5.06 ^{Aa}
C1	0.88 ± 0.14 ^{Bbc}	1.71 ± 0.05 ^{Ba}	31.14 ± 7.27 ^{Aab}

C2	0.32 ± 0.13 ^{Bc}	0.61 ± 0.00 ^{Ba}	25.29 ± 2.57 ^{Ab}
C3	1.96 ± 0.69 ^{Bb}	0.47 ± 0.02 ^{Ba}	17.03 ± 1.24 ^{Ab}

Se muestra la media ± la desviación estándar, calculados en base seca de dos réplicas. Letras minúsculas iguales en columna, indican que no existe diferencia significativa ($p < 0.05$). Letras mayúsculas iguales en la fila, indican que no existe diferencia significativa ($p < 0.05$). C1: primer ciclo de extrusión, C2: segundo ciclo de extrusión y C3: tercer ciclo de extrusión.

Se presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en el contenido de almidón resistente entre las muestras de los almidones nativos (Tabla 6). El almidón Hylon VII es el que presenta el mayor contenido de almidón resistente, seguido del almidón de tapioca y finalmente el de arroz en los almidones nativos.

El contenido bajo de almidón resistente presente en el almidón de tapioca puede explicarse ya que es un almidón que presenta mayoritariamente almidón soluble, alrededor del 92% de forma nativa (Del Valle Quirós, 2015). En cuanto al contenido de almidón resistente presente en el almidón nativo de arroz es inferior a lo reportado por otros autores (12%) (Wang, Liu, Chen, Li, Wang & Xie, 2018). Kong et al., (2015) reportaron que el contenido de almidón resistente en el almidón de arroz puede variar de 10.1% a 18% esto debido a la metodología utilizada. Para el caso del Hylon VII nativo, fue significativamente mayor en comparación con el almidón de arroz y tapioca. Sin embargo, en la literatura se reportaron contenidos de almidón resistente del Hylon VII aún mayores (53%) (Ozturk et al., 2011; Masatcioglu et al., 2017). Los almidones nativos presentan almidón resistente tipo II (Brown, 1996; Nugent, 2005), susceptible a perderse por procesamiento térmico (Menezes et al., 2011). Por otra parte, la producción de almidón resistente tipo III requiere de tratamientos térmicos y ciclos de enfriamiento, ya que el almidón debe pasar por el proceso de gelatinización para romper la estructura granular y recristalizar (Escarpa et al., 1997).

El contenido de almidón resistente en el almidón nativo de tapioca disminuyó de manera significativa en ciclo de extrusión. Siendo en el tercer ciclo en donde se obtuvo el mayor contenido (1.96 ± 0.69 %).

Por el contrario, en el almidón de arroz se puede observar una disminución, no significativa, después de cada ciclo de extrusión, siendo las muestras del tercer ciclo las que menor cantidad de almidón presentan (0.47 ± 0.02).

En el almidón Hylon VII hubo una disminución significativa tras el primer ciclo ($31.14 \pm 7.27\%$) en comparación con el nativo ($47.77 \pm 5.06\%$); se muestra una disminución del contenido de almidón resistente en el segundo ($25.29 \pm 2.57\%$) y tercer ciclo ($17.03 \pm 1.24\%$).

Para los tres ciclos de extrusión el almidón Hylon VII fue el que mostró mayores contenidos de almidón resistente comparado con el almidón de tapioca y el de arroz.

En la literatura podemos encontrar una gran variabilidad en cuanto a los estudios sobre el contenido de almidón resistente, ya que diversos factores como la zona geográfica, patrón de cristalinidad, interacciones moleculares y el arreglo estructural (rayos X) juegan un papel importante en el contenido de almidón resistente (Del Valle Quirós, 2015; Kittipongpatana et al., 2015). Así mismo, la comparación entre trabajos resulta difícil, ya que dentro de las diversas investigaciones realizadas se utilizaron diferentes métodos para determinar almidón resistente. Se ha realizado un gran número de investigaciones sobre cómo afecta el proceso de extrusión en el contenido de almidón resistente, sin embargo, los resultados son heterogéneos y contradictorios. Algunas investigaciones realizadas muestran que la extrusión disminuye el contenido de almidón resistente; como ejemplo podemos mencionar a Parchure & Kulkarni (1997) y Sagum & Arcot (2000), quienes reportaron que el contenido de almidón resistente en almidón de arroz y amaranto disminuye de 6.2 % a 3.8% y de 6% a 3.7%, respectivamente, utilizando un extrusor de tornillo simple, una humedad del 14%, con una velocidad de 60 rpm y una compresión de tornillo de 4:1. Igualmente, Chanvrier et al., (2007) y Htoon et al., (2009) reportaron que en el almidón de maíz con alto contenido de amilosa, la cantidad de almidón resistente disminuyó de 69% a 20% utilizando una humedad del 28%. Yan et al., (2019) reportaron que el tratamiento de extrusión produjo una disminución significativa del contenido de almidón resistente en comparación con el almidón de maíz sin extrudir.

Por otra parte, diferentes autores reportan que la extrusión genera un mayor rendimiento de almidón resistente. Por mencionar algunos, Kim et al., (2006) reportaron que el contenido de almidón resistente en harina de hojaldre de trigo aumentó con la humedad del alimento. De igual manera, Agustiniano et al., (2005), Bello-Pérez, (2005) encontraron un aumento del 1.1% al 9.7% en el almidón resistente en almidón de mango utilizando una extrusora de doble tornillo y siguiendo las siguientes condiciones: humedad 36%, calentamiento hasta 120 °C y velocidad de tornillo de 300 rpm. González-Soto et al., (2006) reportaron un aumento en el almidón resistente de plátano utilizando una extrusora de un solo tornillo y siguiendo las siguientes condiciones: humedad 35%, calentamiento de 130 °C y una velocidad del tornillo de 30-65 rpm.

Es importante mencionar que en los trabajos previamente mencionados únicamente se realiza un ciclo de extrusión. Por lo que pareciera contradictorio los resultados reportados en la literatura, sin embargo se debe considerar la fuente de almidón, condiciones de procesamiento, así como el método utilizado para la cuantificación de almidon resisntente.

La determinación del contenido de almidón resistente es muy importante, ya que este parámetro determina en gran parte en qué tipo de productos alimenticios puede ser utilizado cada almidón. La literatura reporta que un mayor porcentaje de almidón resistente está relacionado con efectos benéficos para la salud humana. Entre algunos beneficios se destaca la reducción de la glucemia, un punto clave en patologías como la diabetes; aunado a esto se ha reportado que el almidón resistente produce saciedad lo cual contribuye en la lucha contra la obesidad (Vargas et al., 2012).

Sin embargo, según los resultados obtenidos el contenido de almidón resistente presente en los almidones nativos se pierde con los ciclos de extrusión. Lo anterior se debe al trabajo mecánico y la temperatura, que en conjunto con la humedad generan gelatinización de los almidones durante los ciclos de extrusión. Por lo que, explorar otras condiciones de procesamiento así como periodos de enfriamiento más

prolongados para evaluar la influencia en el contenido de almidón resistente usando ciclos de extrusión. Una cosa que se debe destacar es que el almidón Hylon, a pesar de que se ha reportado que el contenido de amilosa influye en la formación de almidón resistente tipo III, usando ciclos de calentamiento y enfriamiento continuos de extrusión no se logra aumentar el mismo. Sin embargo, se mejoran las propiedades tecno-funcionales según los resultados obtenidos en el presente trabajo.

6.2.2 Microestructura de almidones nativos y almidones sometidos a ciclos de extrusión

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite observar la morfología y establecer el tamaño de los gránulos de almidón. Para llevar a cabo esta técnica se utiliza un microscopio electrónico de barrido, dicho instrumento hace incidir un haz de electrones de alta energía lo que genera señales en la superficie de las muestras sólidas analizadas (Liu et al., 2009). La variabilidad que existe en la forma y en el tamaño de los gránulos de almidón está en función de su origen botánico y la fisiología de la planta (Singh et al., 2004). La literatura reporta que el tamaño y forma del gránulo tienen un efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de los almidones. La microscopia electrónica de barrido es una herramienta de gran utilidad para observar los cambios, en cuanto a forma y tamaño de los gránulos de almidón, resultantes de modificaciones tanto enzimáticas, químicas o físicas.

En las Figura 11 se muestran las microfotografías que elucidan la morfología de los gránulos de los almidones nativos y extrudidos. El almidón de tapioca nativo (Figura 11) mostró una forma esférica truncada, lo que concuerda con lo reportado previamente para almidones nativos de tapioca (Ramos & Martínez, 2016). Se puede observar que los ciclos de extrusión aplicados al almidón de tapioca alteraron la apariencia y la estructura del gránulo (Figura 11). Se observa que después de la extrusión se llevó a cabo la fusión de los gránulos para generar una matriz conformada por gránulos aglomerados los cuales se tornaron en formas irregulares

con superficies fragmentadas y rugosas. Martín & López en (2009) reportaron hallazgos similares tras realizar una modificación física en el almidón de yuca.

Almidón

Tapioca

Arroz

Hylon VII

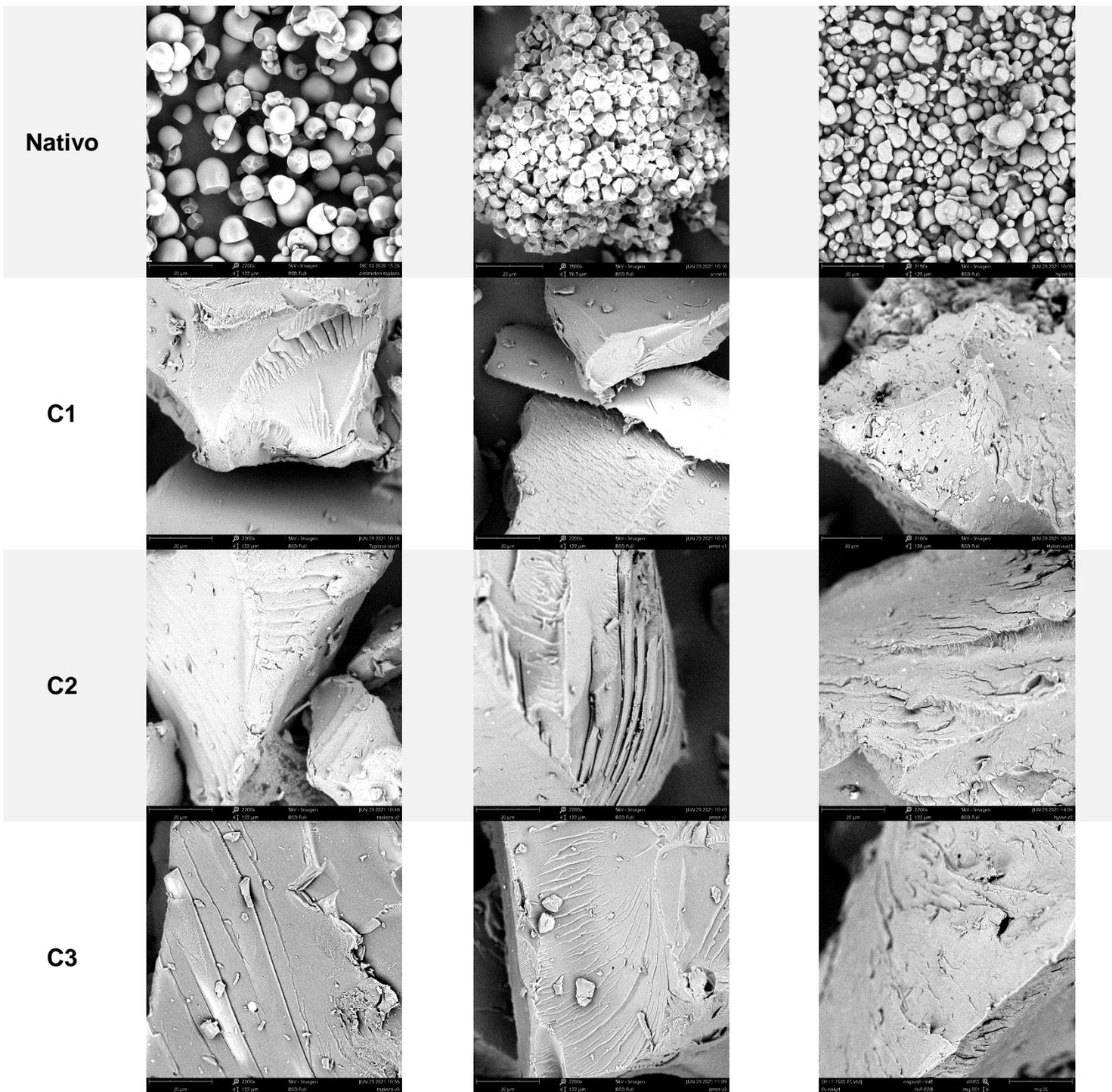


Figura 11. Micrografías de almidón de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII. C1: primer ciclo de extrusión, C2: segundo ciclo de extrusión y C3: tercer ciclo de extrusión tomadas a 2200x.

Los gránulos de almidón de arroz son los más pequeños dentro del grupo de los cereales, con un intervalo de tamaño de las 2 a 7 μm (Vandeputte et al., 2004). En cuanto a la morfología el almidón nativo de arroz se mostró con gránulos redondos o elípticos y con superficies sin grietas, ni hendiduras y con los bordes bien definidos (Figura 11), morfología característica de esta fuente botánica, lo que concuerda con lo reportado por la literatura (Xiang et al., 2019). Sin embargo, las imágenes de los tratamientos con los ciclos de extrusión muestran que los almidones extrudidos difieren con el nativo ya que se puede observar que la estructura granular se perdió durante el proceso de extrusión lo que indica que se produjo la gelatinización y dextrinización del almidón. De tal forma que los gránulos de almidón se tornaron irregulares y la estructura granular fue destruida derivado del tratamiento de extrusión, ya que este proceso combina el tratamiento de calor-humedad con el cizallamiento. Los resultados están en línea con lo reportado por Xiang et al., (2019), quienes utilizaron un almidón de maíz normal ajustado a una humedad del 30% y se sometió a un proceso de extrusión utilizando un tornillo doble y se utilizaron 50°C, 65 °C y 85 °C en la segunda, tercera y cuarta zona de calentamiento, respectivamente. Al igual que Xiang et al., (2019) se reporta en la literatura resultados similares para almidones de frijol y arroz (Vanier et al., 2016; Tao et al., 2018; Li et al., 2019). Wang et al., (2017) reportaron la obtención de una estructura rugosa y porosa después de someter a un almidón de arroz y su mezcla con salvado de arroz estabilizado a un proceso de extrusión; esto se puede atribuir a la pérdida de cristalinidad del almidón.

Para el caso de almidón Hylon VII nativo los gránulos muestran formas ovaladas a redondas, alargados e irregulares y sin hendiduras. Así mismo, se pueden observar gránulos simples y compuestos los cuales constan de cuatro a ocho gránulos individuales lo que concuerda con lo descrito previamente con Maaran et al., (2016). Las micrografías muestran que existen pocas partículas irregulares en forma de tubo que son características de los almidones con alto contenido de amilosa (> 50%) como en este caso. Previamente se ha reportado que las estructuras granulares con esta morfología se encuentran relacionadas con una alta resistencia a la hidrólisis enzimática del almidón (Jiang et al., 2010; Zhang et al., 2010). Después del

procesamiento de extrusión se puede observar en las microfotografías que se dio la agregación de los gránulos de almidón, lo que se puede relacionar con que las amilasas no puedan hidrolizar el almidón durante la digestión gastrointestinal (Agama-Acevedo et al., 2018).

5.2.3 Propiedades térmicas

Con el objetivo de detectar los cambios producidos durante la extrusión, los almidones de las tres fuentes nativos y extrudidos fueron sometidas a un análisis por calorimetría diferencial de barrido para evaluar las propiedades térmicas.

Por medio de propiedades fisicoquímicas, como lo son la temperatura y la entalpía, podemos conocer más información acerca de la estructura de los materiales. Específicamente, para el caso de biopolímeros como el almidón la temperatura y entalpía de gelatinización. La literatura reporta que las propiedades térmicas de los almidones se ven afectadas por el orden cristalino o amorfo del material, así mismo por la distribución de la longitud de las cadenas de amilopectina, lo que conduce a arrojar diferencias en las propiedades térmicas de los almidones (Wang et al., 2016).

En la Figura 12 se muestran los termogramas obtenidos para los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.

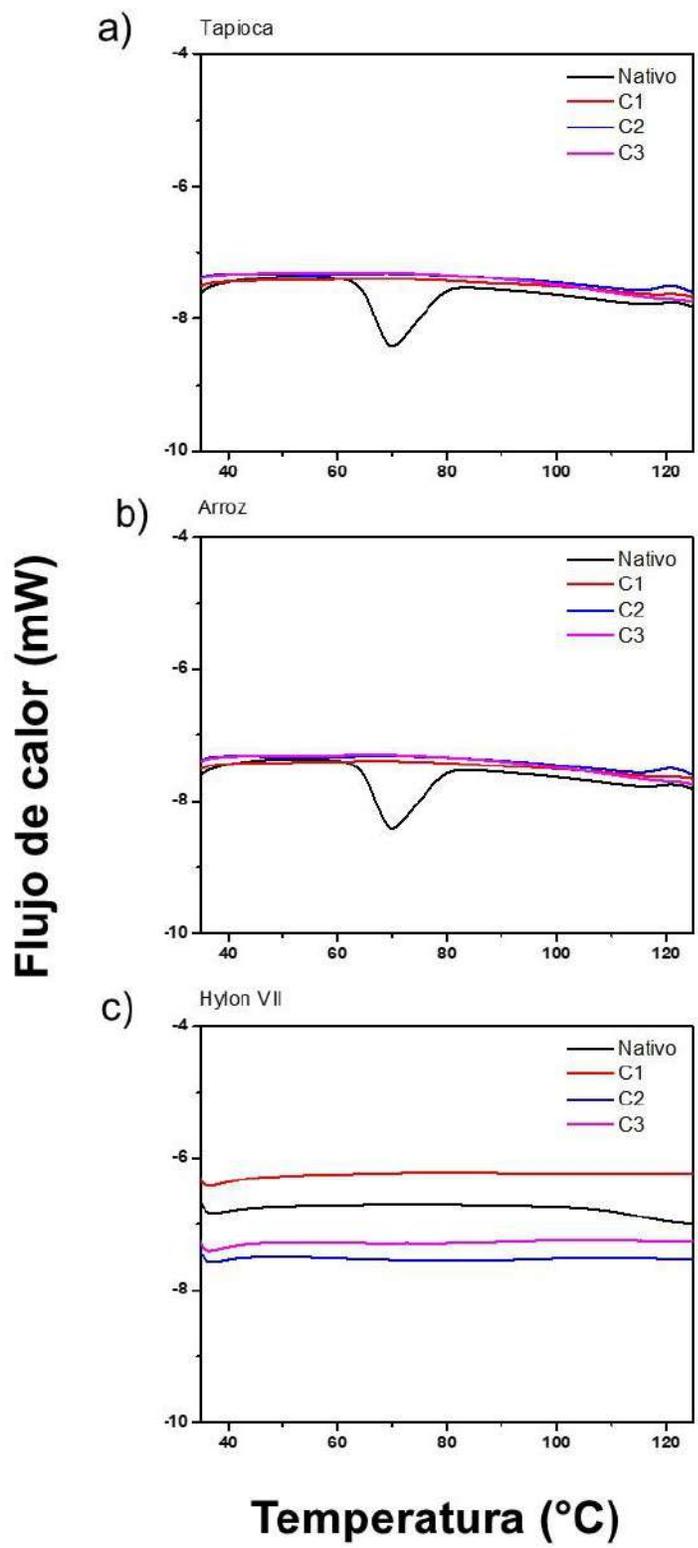


Figura 12. Termogramas de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y con ciclos de extrusión.

La Tabla 7 muestra los resultados de las propiedades térmicas de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII en su forma nativa, así como los sometidos a los tres ciclos de extrusión.

Tabla 7. Propiedades térmicas de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y extrudidos a tres ciclos.

		Gelatinización				
		Temperatura (°C)				
Almidón	Tratamiento	Inicial	Pico	Final	ΔT	ΔH
Tapioca	Nativo	63.92	69.73	79.47	15.55	17.83
	C1	79.89	87.91	91.45	11.56	0.083
	C2	ND	ND	ND	ND	ND
	C3	ND	ND	ND	ND	ND
Arroz	Nativo	62.72	68.44	73.39	10.67	11.19
	C1	76.96	87.11	92.25	15.29	0.08
	C2	88.55	101.22	118.96	30.41	1.15
	C3	ND	ND	ND	ND	ND
Hylon VII	Nativo	68.67	88.26	103.26	34.59	10.92
	C1	ND	ND	ND	ND	ND
	C2	ND	ND	ND	ND	ND
	C3	ND	ND	ND	ND	ND

En cuanto al almidón de tapioca nativo se refiere, se observó un endoterma de gelatinización entre 63.92 °C y 79.47 °C, con una entalpía de 17.83 J/g, lo cual se asemeja a los resultados reportados previamente por Zhang et al., (2013). Para el primer ciclo de extrusión se puede observar que la entalpía disminuyó (0.083 J/g) en comparación con el nativo, después del segundo ciclo no se detecta entalpía lo que indica la degradación del gránulo de almidón. Lo anterior puede atribuirse a que durante la extrusión del almidón se daña la estructura a causa del calor y el cizallamiento lo que provoca rupturas en los enlaces intermoleculares (Moscicki et al., 2013). Adicionalmente, las temperaturas de gelatinización se mostraron entre 79.89 °C y 91.45 °C, siendo más elevadas en comparación con el nativo; dicho comportamiento señala que se trata de un material más estable desde el punto de vista térmico.

Para el almidón nativo de arroz se observó un endoterma de gelatinización entre 62.72 °C y 73.39 °C con una entalpía de 11.19 J/g, lo que concuerda con lo reportado anteriormente por Li et al., (2020). Sin embargo, cuando se analizó el primer ciclo de extrusión se observa que la entalpía disminuye a 0.07964 J/g y cuando pasa al segundo ciclo de extrusión ésta aumenta a 1.15 J/g. Aunado a lo anterior también se puede observar que las temperaturas de gelatinización aumentaron en comparación con el almidón nativo. Para el primer ciclo se obtuvo temperaturas de gelatinización entre 76.96 °C y 92.25 °C, mientras que para el segundo ciclo de extrusión aumentó (88.55 °C y 118.96 °C), lo cual sugiere que el material se torna más estable térmicamente en función de los ciclos de extrusión.

Para el caso del almidón nativo Hylon VII se observa un endoterma de gelatinización entre 68.67 °C y 103.26 °C, siendo estos valores los más altos en comparación con las dos fuentes de almidón nativos descritas previamente. La entalpía obtenida para el almidón Hylon VII nativo fue de 10.92 J/g. Estos resultados concuerdan con lo reportado con anterioridad por Błaszczak et al. (2007). Además, se observa que las temperaturas de gelatinización de los ciclos de extrusión se muestran como no disponibles, ya que se obtuvo una gelatinización completa después del primer ciclo de extrusión, lo que indica que este almidón se encuentra totalmente gelatinizado.

Como se mencionó anteriormente por medio de la calorimetría diferencial de barrido, se puede deducir la disposición de la doble hélice y el grado de organización del material. De acuerdo con lo reportado por Morales et al., (2021), altos valores de entalpía se relacionan órdenes estructurales elevados ya que se requiere de temperaturas más elevadas para manifestar el cambio de fase. En base a lo anterior se puede sugerir que el proceso de extrusión, el cual implica calentamiento y enfriamiento de los materiales, provoca la pérdida de organización del almidón y al mismo tiempo causa la gelatinización del material y su retrogradación al momento del enfriamiento, lo cual confiere diferentes propiedades a los almidones.

Como se mencionó anteriormente en el texto, en el presente trabajo se observó que la temperatura inicial (T_0), pico (T_p) y final (T_f) de gelatinización en todas las muestras

extrudidas incrementan en comparación con los almidones nativos, a excepción del Hylon VII. En la literatura se reporta que esta tendencia puede atribuirse a que la temperatura de gelatinización se ve afectada por factores específicos como el contenido de amilosa, la distribución de la amilopectina y el grado de cristalinidad de las muestras (Ma et al., 2017).

En los almidones extrudidos de las tres fuentes de almidón se puede ver la formación de dos picos endotérmicos. El primero está representado en temperaturas menores a 50 °C y el segundo se observa en temperaturas mayores a 100 °C. En la literatura se reporta que el primero está relacionado con la desramificación de la amilopectina. En tanto, el segundo se asocia a la formación de complejos de amilosa-amilosa, amilopectina-amilopectina o amilosa-amilopectina, dichos complejos son generados durante la retrogradación del almidón (Morales et al., 2021).

Haciendo un análisis del panorama global obtenido por DSC, se puede decir que los ciclos de extrusión, los cuales conllevan calentamiento y enfriamiento de los materiales, muestran en primera instancia un efecto de gelatinización el cual puede ser atribuido a la temperatura usada en el proceso de extrusión, al efecto de cizallamiento y al daño estructural de los gránulos de almidón. Aunado a lo anterior también se observa un aumento en la estabilidad térmica de los materiales estudiados.

5.2.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La técnica espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite conocer cualitativamente los cambios estructurales en las moléculas, ya que la espectroscopia infrarroja es una metodología en la cual se mide la absorción de una luz infrarroja, la cual pasa a través de la muestra estudiada. La región de la longitud de onda para llevar a cabo este análisis es de 400-4000 cm^{-1} , lo que indica las frecuencias vibracionales de las moléculas de las muestras estudiadas que pueden ser estiramientos y flexiones asimétricas o simétricas (Sacithraa et al., 2013).

Esta técnica es muy importante en el estudio de los almidones, ya que brinda evidencia del cambio que ocurre en las estructuras químicas de los almidones con

los diferentes tratamientos. Hay evidencia que demuestra que el espectro FT-IR del almidón posee una sensibilidad a los cambios estructurales a nivel molecular (Sacithraa et al., 2013).

En la Figura 13 se muestra el espectro de infrarrojo de los almidones nativos y extrudidos de tapioca (Figura 13a), arroz (Figura 13b) y Hylon VII (Figura 13c).

Independientemente del tipo de la fuente de almidón, se observó la presencia de los picos característicos del almidón. En ese sentido, se apreció un pico en 3279 cm^{-1} (a) el cual corresponde a el movimiento vibracional de estiramiento antisimétrico de los grupos -OH de las moléculas del almidón y el agua presente en la muestra (Ruiz, 2006). Así mismo, se observan picos en 2926 cm^{-1} (c) y 2901 cm^{-1} (d) los cuales corresponden a vibraciones de estiramiento antisimétrico de los grupos CH- y CH₂- de la molécula de almidón (Cervantes-Ramírez, 2020). Otras señales fueron observadas en 1457 cm^{-1} (e) que corresponden a un movimiento vibracional de los grupos funcionales CH₂- de las moléculas de D-glucosa presentes en los almidones (Fernández, 2018). Por otra parte, la banda que se observa en 1415 cm^{-1} (f) está asociada a un movimiento en plano de flexión del grupo funcional CH- de las moléculas de amilosa y amilopectina. El pico (g) correspondiente a 1371 cm^{-1} se asoció a un movimiento vibracional de los grupos CH₂- de la molécula de D-glucosa. La banda que se observa en 1338 cm^{-1} (h) corresponde a un movimiento de flexión en plano de los grupos C-O-H y CH- de las moléculas de amilosa y amilopectina. Mientras que el pico en 1296 cm^{-1} (i) se asoció a las vibraciones del grupo funcional (CH₂) de las moléculas de glucosa. Por otra parte, se ha reportado que los picos en 1224 cm^{-1} (j) y 1203 cm^{-1} (k) se corresponden a movimientos vibratoriales giratorios del grupo funcional (CH₂-) de las moléculas de D-glucosa.

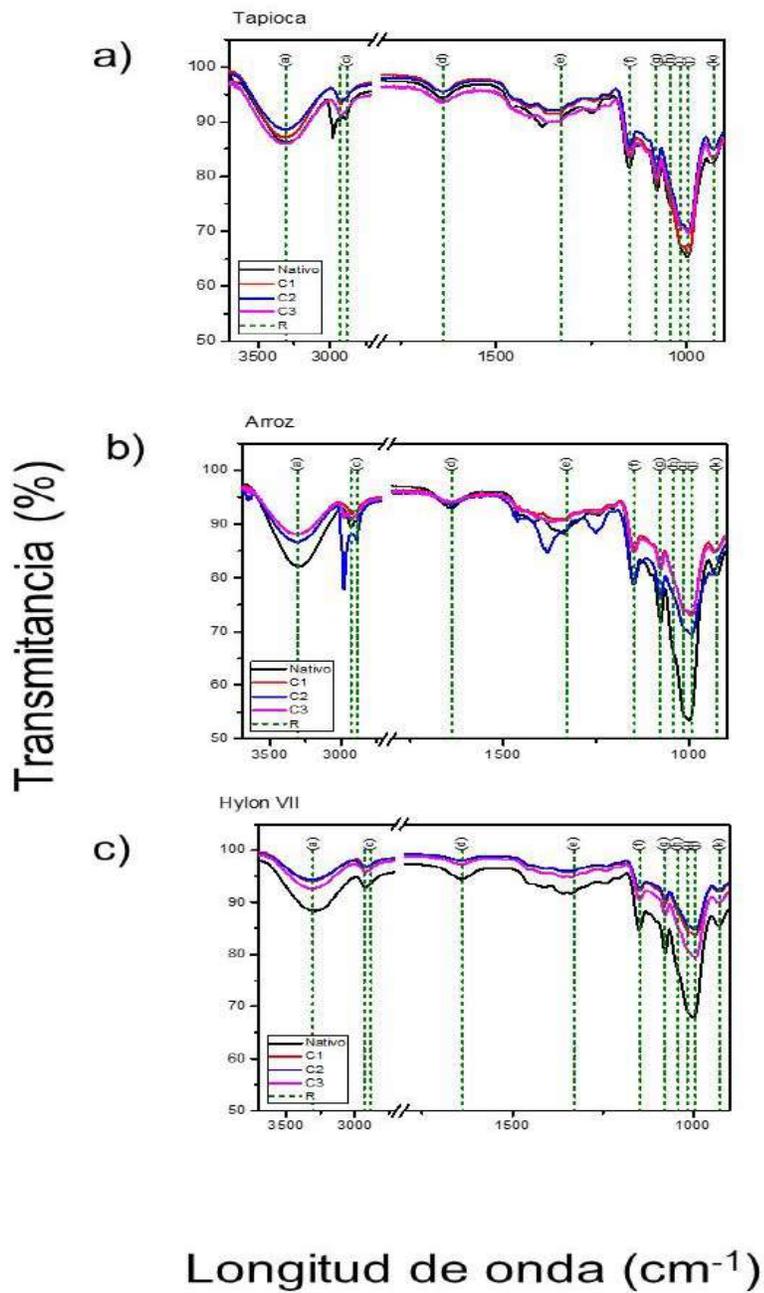


Figura 13. Espectroscopia de infrarrojo de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.

Para los 3 almidones estudiados se observaron frecuencias similares, aunque con menor intensidad en los almidones extrudidos. Es importante resaltar que el principal cambio se encuentra en la banda característica de los almidones nativos asociada a los grupos hidroxilo de la molécula del almidón ($3000-3500\text{ cm}^{-1}$), la cual disminuye de manera importante en los almidones extrudidos de arroz y Hylon VII, mientras que para el almidón de tapioca se observa una disminución menor para la vuelta 1 y 2, mientras que para la vuelta 3 es casi nula. Esto es debido a que, inicialmente en el almidón nativo, las cadenas poliméricas se encuentran ordenadas de manera cristalina lo que limita los movimientos, principalmente, en las zonas donde los grupos hidroxilo producen interacciones moleculares de segundo orden. Con la extrusión se modifican estas asociaciones y se crean nuevos enlaces de hidrógeno con menor impedimento estérico, lo que origina que las vibraciones de los grupos hidroxilo produzcan frecuencias menores (Mina et al., 2009).

Se ha reportado, que la intensidad de la banda cerca de 1022 cm^{-1} incrementa al gelatinizar un almidón, es decir aumenta su intensidad cuando ocurre la pérdida de estructuras ordenadas, y disminuye cuando el almidón gelatinizado sufre un proceso de retrogradación (reordenación) (Sevenou et al., 2002).

5.2.5 Efecto de los ciclos de extrusión en el patrón de cristalinidad de almidones de diferentes fuentes

La difracción de rayos X se ha empleado para elucidar la presencia y las características de la estructura cristalina de los gránulos de almidón. Como ya se ha mencionado anteriormente, dependiendo de su composición y origen botánico, el almidón presenta un patrón de difracción característico. Los patrones de difracción de tipo A están presentes principalmente en almidones de cereales, mientras que los patrones de difracción de tipo B se encuentran en almidones de tubérculos y frutas (Rodríguez-García et al., 2021). Por otro lado, los patrones de difracción de tipo C, muestran una forma mixta entre los patrones de difracción de tipo A y tipo B, encontrándose principalmente en distintos almidones de leguminosas y semillas (Bellitz et al., 2009). Por último, se encuentra el patrón de difracción tipo V, el cual es

característico del complejo de inclusión que se forma dentro de la hélice de amilosa (Rodríguez & González, 2001).

Los factores usados durante el procesamiento por extrusión como la temperatura, humedad, cizallamiento y presión juegan un papel importante en los cambios estructurales del almidón. La cizalladura producida durante el procesamiento produce la fragmentación de los gránulos de almidón, la cual se ve reflejada en la completa o parcial destrucción de la estructura cristalina, afectando, la viscosidad y la solubilidad del almidón después del proceso de extrusión; esto es atribuido a la polimerización en cadenas moleculares dispuestas en forma desordenada (Lai & Kokini, 1991; Villada et al., 2017).

En la Figura 14 se muestran los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X para los almidones nativos y con los ciclos de extrusión.

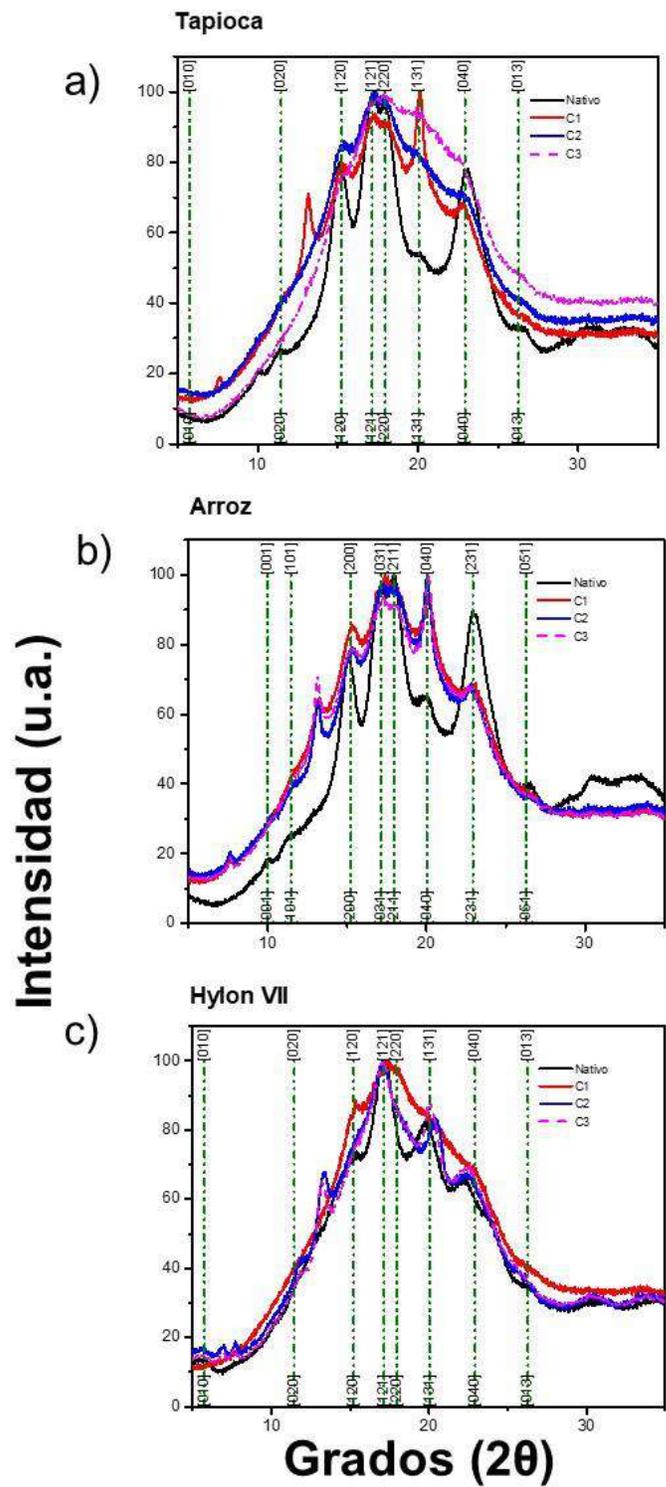


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de los almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.

En la Figura 14a se muestran los resultados obtenidos para el almidón de tapioca. Los picos principales del almidón de tapioca nativo se encuentran en aproximadamente $2(\theta) = 15^\circ$, 17° , 18° y 23° , lo que indica que su estructura corresponde al patrón de difracción tipo C, estos resultados concuerdan con lo reportado por Zhong Han et al., (2012). Sin embargo, el almidón de tapioca muestra el patrón de difracción de tipo A o bien tipo Ca lo que indica que la proporción ortorrómbica (también llamada Tipo A) predomina en comparación con la hexagonal (tipo B) (Hoover, 2001; Gunaratne & Hoover, 2002).

En el primer ciclo de extrusión se puede observar la aparición de un nuevo pico en aproximadamente $2(\theta) = 13^\circ$ y un aumento en la intensidad del pico $2(\theta) = 20^\circ$ en comparación con el nativo, mientras que los picos en $2(\theta) = 17^\circ$ y 18° muestran una disminución en su intensidad. Durante el segundo ciclo de extrusión del almidón de tapioca se puede observar el pico más intenso observado en $2(\theta) = 15^\circ$. Mientras que en el tercer ciclo de extrusión se puede detectar la pérdida de intensidad de los picos antes mencionados. Para los tres almidones estudiados se observa que la extrusión disminuyó la intensidad relativa de los picos de los patrones característicos obtenidos de los tres almidones extrudidos en comparación con el almidón nativo, lo que sugiere que el orden de los gránulos de almidón se pierde por completo cuando la extrusión se lleva a cabo (Sriburi & Hill, 2000).

La disminución del patrón de cristalinidad puede atribuirse a que, durante el proceso de gelatinización en el extrusor, el agua llega a penetrar la estructura del gránulo, lo que da paso a la hidratación de la fase amorfa, por lo tanto, la hinchazón del gránulo, que se ve favorecida gracias a los débiles enlaces de hidrógeno presentes en esta región. El proceso de hidratación continúa hasta la parte cristalina lo que conlleva la pérdida de orden molecular en esta región y por ende la cristalinidad del gránulo (Wang et al., 2016).

Por otra parte, en la Figura 14b se muestran los resultados obtenidos para el almidón de arroz. Para el caso del almidón nativo de arroz se observaron picos acentuados en $2(\theta) = 15^\circ$, 17° , y 23° que se asemeja al patrón de difracción tipo A lo que

concuerta lo reportado por Dhital et al., (2015). Para el caso de los tres ciclos de extrusión se observó nuevos picos en $2(\theta)= 13^\circ$ y un aumento evidente en $2(\theta)= 20^\circ$. Mientras que en $2(\theta)= 23^\circ$ se observa que la intensidad de los picos para el almidón de arroz extrudido disminuye considerablemente. Por lo tanto, se sugiere que, a pesar de que la estructura cristalina del almidón ha sido alterada a causa de la extrusión (lo que se puede comprobar con la disminución de la intensidad de las señales), también se han generado nuevas estructuras cristalinas tipo V, que son representativas del almidón retrógrado gelatinizado (Shi et al., 2019).

Por último, en la Figura 14c se muestran los resultados obtenidos para el almidón Hylon VII. El almidón nativo Hylon VII muestra un patrón de difracción hexagonal (tipo B característico de almidones de maíz altos en amilosa) lo que concuerda con lo reportado anteriormente (Bai et al., 2014; Agama-Acevedo et al., 2018). Se pudieron observar algunas diferencias entre el almidón Hylon VII nativo y el extrudido. En el primer ciclo de extrusión el almidón Hylon VII muestra un aumento en la intensidad del pico en $2(\theta)=15^\circ$ en comparación con el almidón nativo. Mientras que para el segundo y tercer ciclo se muestra un aumento en la intensidad de los picos en $2(\theta)=7^\circ$ y 13° en comparación con el almidón nativo y con el primer ciclo de extrusión, lo que indica que los ciclos de extrusión cambian el patrón de difracción a una estructura de tipo V la cual está relacionada con almidones retrogradados. Este cambio en la estructura cristalina puede estar relacionado con la pérdida de humedad después de cada ciclo de extrusión, el proceso de gelatinización que se llevó en cada ciclo de extrusión y el trabajo termo mecánico que sufrieron los almidones durante el proceso de extrusión. El aumento de intensidad en los picos antes mencionados sugiere cambios en la estructura cristalina del almidón Hylon VII que a su vez alteran la resistencia enzimática debido a que esta nueva reorganización no es reconocida por las enzimas del tracto gastrointestinal (Zhang et al., 2006).

5.2.6 Perfil de viscosidad

En la Figura 15 se muestran los resultados obtenidos del perfil de viscosidad de los almidones extrudidos estudiados.

La viscosidad máxima es una medida que indica el poder de espesamiento de un almidón. Para el caso del almidón de tapioca se pudo observar que en el primer ciclo de extrusión la viscosidad máxima incremento significativamente en comparación con el almidón nativo de 3910.5 ± 178.89 cP hasta 8624 ± 28.28 cP. Para el segundo ciclo de extrusión (4320 ± 1049.34 cP) esta no mostró diferencias significativas en comparación con el nativo, sin embargo, muestra diferencias significativas en comparación con el primer ciclo de extrusión. Finalmente, para el tercer ciclo (1569 ± 304.05 cP) se muestra una disminución significativa de la viscosidad máxima en comparación con el nativo y con los dos ciclos previos. En el caso del almidón de arroz se observa la misma tendencia de cambio en la viscosidad máxima que el almidón de tapioca.

La disminución de la viscosidad máxima a través de los ciclos de extrusión se puede atribuir al tratamiento térmico y mecánico (cizallamiento) que sufrieron los gránulos de almidón durante el proceso de extrusión, dichos tratamientos penetran la estructura molecular, lo que da paso a la destrucción de enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares, dificultando la capacidad de absorción de agua por lo tanto la capacidad de gelatinizar (Ye et al., 2017).

Previamente se ha reportado que viscosidad baja es característica en almidones extrudidos, siendo más evidente en el pico máximo de viscosidad (Ye et al., 2017), lo que se asemeja con los resultados obtenidos, con base en ellos se puede sugerir que ocurrió una hidrólisis parcial de los gránulos durante la extrusión.

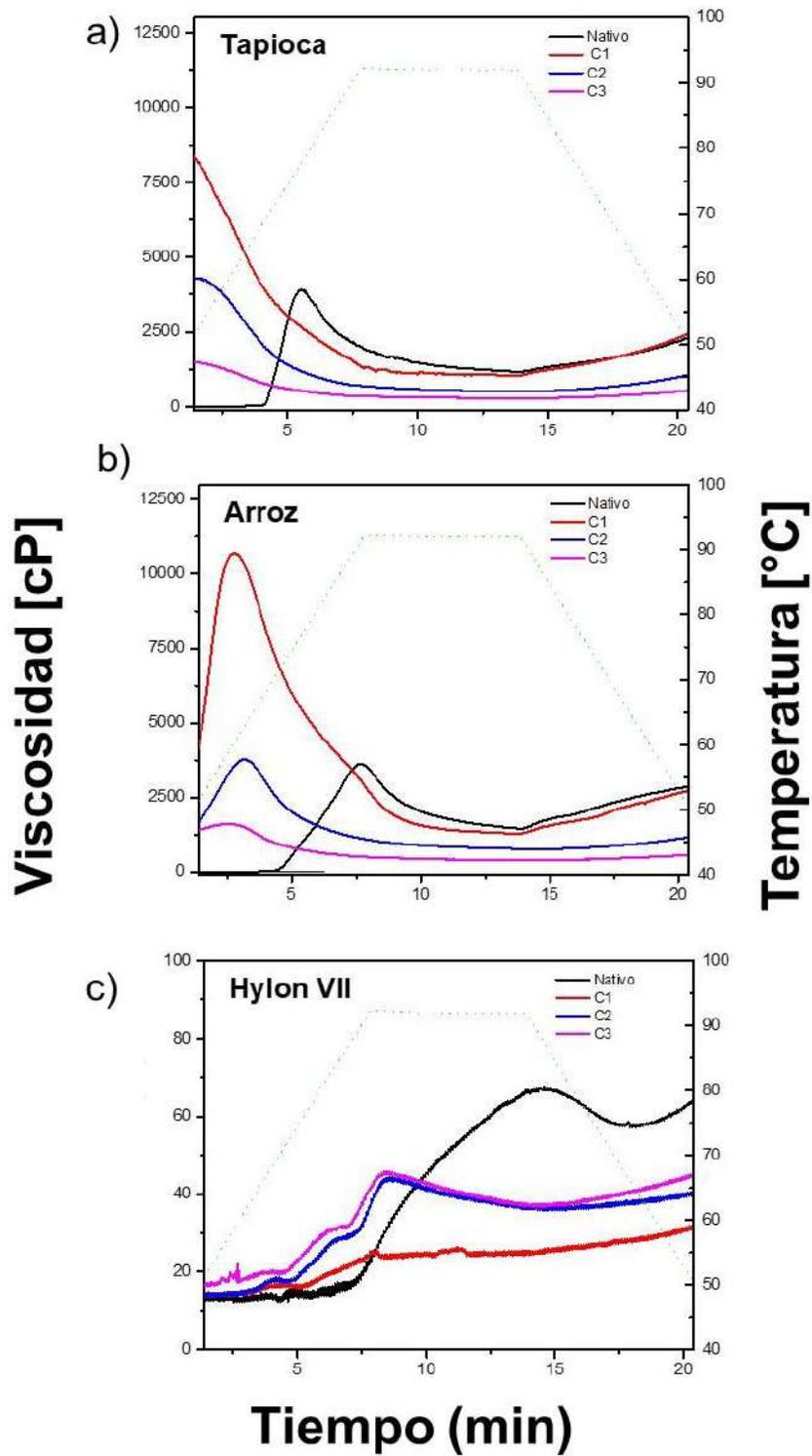


Figura 15. Perfil de viscosidad de almidones nativos y extrudidos de tapioca, arroz y Hylon VII.

Otro aspecto importante a mencionar es que se ha demostrado que las propiedades de pasta de los almidones extruidos están en función de las condiciones a las cuales se lleva el procesamiento como la temperatura, la velocidad del tornillo, la humedad de la muestra y el tiempo del proceso de extrusión. Se ha indicado en la literatura que altas temperaturas y elevadas humedades propician altas viscosidades, ya que las primeras inducen a la ruptura de los enlaces moleculares del almidón y, a su vez, las segundas incrementan la cantidad de agua disponible para acceder a la estructura del gránulo, por lo que se favorece al proceso de gelatinización aumentando la viscosidad (Ye et al., 2017).

El almidón de tapioca muestra picos de viscosidad más elevados en comparación a los almidones de arroz (con excepción de la vuelta 1) y Hylon VII; esto se puede atribuir a que el almidón de tapioca presenta mayor capacidad de absorción de agua, mayor velocidad de hidratación. Previamente se ha indicado que se destruye más rápido en comparación a otros almidones (Aristizábal & Sánchez, 2009). Además de lo anterior, los almidones de tubérculos y raíces, como es el caso del almidón de tapioca, muestran un incremento más ligero en la viscosidad durante la cocción y reportan picos de viscosidad más altos que los cereales (Moorthy, 2002).

Es importante resaltar que el almidón nativo con la menor viscosidad máxima fue el Hylon VII (67.56 cP) y esta disminuyó a través de los tres ciclos de extrusión; siendo el primer ciclo de extrusión el que provocó un valor más bajo estadísticamente significativo. La viscosidad baja en el almidón Hylon VII puede explicarse ya que este almidón posee cantidades bajas de amilopectina la cual se ha reportado que, a diferencia de la amilosa, posee una estructura molecular más larga y contiene ramificaciones cada 20-25 unidades de glucosa, es por esta razón que contribuye a aumentar la solubilidad en agua fría y a aumentar la viscosidad en los almidones (Arenas, 2014).

En la literatura se reporta que al someter una suspensión de almidón a ciclos de temperaturas mayores a 90 °C junto con el esfuerzo mecánico constante, los gránulos de almidón tienden a desintegrarse. Habitualmente, las moléculas de

amilosa son lixiviadas dentro de la solución y sufren un alineamiento, lo que provoca un decrecimiento de la viscosidad. Este suceso es identificado como viscosidad mínima y está representado por la ruptura de los gránulos de almidón y la alineación de las cadenas de amilosa (Beta et al., 2001; Martínez, 2007).

Para el caso del almidón de tapioca la viscosidad mínima incrementó significativamente en el primer ciclo de extrusión (1031 ± 7.07 cP) en comparación con el almidón nativo (6.05 ± 0.67 cP). Sin embargo, en el segundo ciclo de extrusión (517.5 ± 55.86 cP) la viscosidad mínima disminuyó significativamente en comparación con el primer ciclo de extrusión (1031 ± 7.07 cP). Para el tercer ciclo de extrusión (295 ± 46.66 Cp) se observó una disminución en comparación del segundo ciclo de extrusión. De igual forma, para el caso del almidón de arroz, se produjo un aumento de 286.9 cP hasta 380.55 Cp, sin embargo, este aumento no presenta significancia estadística.

En cuanto a las viscosidades mínimas del almidón de arroz incrementaron en el primer ciclo de extrusión (433.85 ± 53.66 cP) en comparación del almidón nativo (7.16 ± 0.52 cP). Sin embargo, para el segundo ciclo de extrusión la viscosidad mínima (286.9 ± 35.77 cP) disminuyó en comparación del primer ciclo de extrusión (433.85 ± 53.66 cP) y, para el tercer ciclo de extrusión, volvió a aumentar (380.55 ± 30.90 cP) en comparación del segundo ciclo de extrusión.

Por otra parte, en los valores de la viscosidad mínima del almidón nativo Hylon VII (11.33 Cp) no se observaron diferencias significativas a través de los ciclos de extrusión.

En cuanto a las viscosidades finales el almidón de tapioca y arroz mostraron un comportamiento similar, ya que los datos de viscosidad final del primer ciclo de extrusión no mostraron diferencias significativas en comparación con el almidón nativo. Para el segundo ciclo de extrusión ambos almidones presentaron una disminución significativa en comparación del primer ciclo de extrusión y en el tercer ciclo de extrusión, se observa que disminuye significativamente. En la literatura se reporta que el contenido de amilosa tiene un impacto significativo en la viscosidad

final, esto es debido a durante la fase de enfriamiento del almidón gelatinizado se lleva a cabo la gelificación. En el proceso de gelificación se da ya que las moléculas de amilosa forman asociaciones intra- e inter moleculares formando una red capaz de retener agua en su interior (Vaclavik et al., 2007).

Para el caso de la viscosidad final del almidón Hylon VII los datos obtenidos señalan valores de 64.08 cP para el almidón nativo, el cual disminuye significativamente a 32.11 ± 0.62 cP en el primer ciclo de extrusión, siendo el valor más bajo estadísticamente hablando, de los 3 ciclos de extrusión. Para el segundo ciclo de extrusión del Hylon VII se puede observar un aumento significativo en comparación del primer ciclo de extrusión arrojando un valor de 39.84 ± 1.59 cP y, finalmente, para el tercer ciclo de extrusión se obtuvo un valor de 44.76 ± 1.13 Cp, siendo éste mayor estadísticamente en comparación con el segundo ciclo de extrusión.

Durante la realización de este estudio se pudo observar que, en la viscosidad inicial, en la viscosidad máxima y en la viscosidad final el almidón Hylon VII arrojó valores menores en comparación con los almidones de tapioca y arroz. Esto podría ser debido a que este almidón alto en amilosa tiene la característica de poco hinchamiento por lo que tiene la particularidad de no proveer viscosidad (López-Silva, 2019).

Para el parámetro de temperatura de pasta en el almidón Hylon VII se observó un incremento significativo de las muestras de almidón con ciclos de extrusión en comparación con el almidón nativo siendo el ciclo 3 el de mayor temperatura de pasta.

5.3 Propiedades tecno-funcionales de los almidones extrudidos

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de índice de solubilidad en agua (ISA), índice de absorción de agua (IAA), capacidad de absorción de aceite (CAA) y la capacidad emulsionante (CE) de los almidones estudiados.

Tabla 8. Propiedades tecno funcionales de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y extrudidos.

Almidón	ISA (%)	IAA (%)	CAA (%)	CE (%)
Tapioca nativo	0.18 ± 0.03 ^{Dd}	1.76 ± 0.04 ^{Gb}	2.23 ± 0.20 ^{Ba}	51.66 ± 2.88 ^{Aa}
Tapioca C1	05.49 ± 0.23 ^{Cc}	8.05 ± 0.22 ^{Aa}	2.55 ± 0.09 ^{Ba}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Tapioca C2	10.04 ± 0.41 ^{Bb}	7.84 ± 0.11 ^{Aba}	2.22 ± 0.23 ^{Ba}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Tapioca C3	18.43 ± 2.73 ^{Aa}	7.63 ± 0.21 ^{Ba}	2.14 ± 0.16 ^{Ba}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Arroz nativo	00.42 ± 0.01 ^{Dd}	1.96 ± 0.03 ^{Gd}	3.09 ± 0.10 ^{Aa}	48.30 ± 2.88 ^{Aa}
Arroz C1	02.39 ± 0.07 ^{Cc}	4.39 ± 0.01 ^{Ec}	2.39 ± 0.12 ^{Bb}	50.66 ± 1.15 ^{Aa}
Arroz C2	05.36 ± 0.06 ^{Bb}	4.82 ± 0.05 ^{Db}	2.36 ± 0.09 ^{Bb}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Arroz C3	18.63 ± 1.18 ^{Aa}	5.72 ± 0.23 ^{Ca}	2.34 ± 0.28 ^{Bb}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Hylon VII nativo	00.30 ± 0.06 ^{Dd}	2.10 ± 0.03 ^{Gb}	2.23 ± 0.05 ^{Ba}	50.66 ± 1.15 ^{Aa}
Hylon VII C1	00.63 ± 0.24 ^{Dc}	3.02 ± 0.11 ^{Fa}	2.27 ± 0.06 ^{Ba}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Hylon VII C2	00.86 ± 0.20 ^{Db}	2.96 ± 0.04 ^{Fa}	2.32 ± 0.08 ^{Ba}	50.00 ± 0 ^{Aa}
Hylon VII C3	00.93 ± 0.19 ^{CDa}	2.88 ± 0.08 ^{Fa}	2.18 ± 0.06 ^{Ba}	51.66 ± 2.88 ^{Aa}

Se muestra la media ± la desviación estándar, calculados en base seca de tres réplicas. Letras minúsculas iguales en columna, indican que no existe diferencia significativa ($p < 0.05$). Letras mayúsculas iguales en cada fuente de almidón indican que no existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre los ciclos de extrusión de cada almidón. C1: primer ciclo de extrusión, C2: segundo ciclo de extrusión y C3: tercer ciclo de extrusión.

El índice de solubilidad en agua (ISA) es un parámetro que indica la degradación molecular que sufre el gránulo de almidón, es decir que mide la cantidad de componentes solubles (Jiangping et al., 2017). Por lo tanto, el ISA es la capacidad de reaccionar con las moléculas de agua para disolverse en ella. Así mismo, se reporta que también muestra el grado de asociación de enlaces intra-granulares de

los polímeros del almidón (amilosa y amilopectina), siendo la amilosa el polímero que juega el papel de solubilizarse en agua (Granados et al., 2014)

En comparación con los dos almidones antes mencionados (tapioca y arroz), el almidón Hylon VII no aumento de forma significativa el ISA a través de los ciclos de extrusión ($0.63 \pm 0.24\%$ primer ciclo y $0.86 \pm 0.20\%$ segundo ciclo) con excepción del tercer ciclo ($0.93 \pm 0.19\%$).

Los almidones que tuvieron un valor mayor de ISA fueron el almidón de tapioca C3 y el almidón de arroz C3. Moorthy, (2002) reportó que el almidón de tapioca presenta una solubilidad más alta que los almidones obtenidos de otras fuentes de tubérculos que puede atribuirse a que posee un mayor poder de hinchamiento durante la gelatinización. Así mismo, podemos observar que los ciclos de extrusión tienen efecto significativo en el ISA, independientemente de la variedad del almidón. El ISA fue mayor en los tres tipos de almidón en el C3. Estos resultados concuerdan con lo reportado previamente por Morales et al., (2021) en donde reportan que el ISA aumenta conforme se emplean los ciclos de extrusión en el almidón de maíz con un contenido de amilosa normal. Lo anterior podría atribuirse a la desintegración estructural del almidón, debido al trabajo mecánico y la temperatura usados durante el proceso de extrusión, lo que promueve la lixiviación de la amilosa del gránulo, dando como resultado un aumento en el ISA (Lawal, 2004). La extrusión causa un alto grado de dextrinización, lo que conlleva a la formación de productos solubles en agua (Argel Ulbrich, 2013). Por lo anterior, los ciclos de extrusión aumentan la gelatinización y desintegración del almidón resultado de cizallamiento y la temperatura del proceso. Lo que puede entontonces considerarse para usar un almidón como ingrediente en un alimento.

El índice de absorción de agua (IAA) mide el volumen que ocupan los gránulos de almidón posterior al hinchamiento al someterlo a una temperatura, en exceso de agua.

Para el caso del almidón nativo de tapioca y arroz el IAA mostro un aumento significativo en los almidones respecto con los ciclos de extrusión.

En comparación del almidón de tapioca y arroz, en el almidón Hylon VII los ciclos de extrusión no tuvieron efecto significativo en el ISA (3.02 ± 0.11 primer ciclo y 2.96 ± 0.04 segundo, y 2.88 ± 0.08 tercer ciclo), sin embargo se observó un aumento significativo en el IAA cuando se hace la comparación del nativo respecto con los extrudidos.

Los resultados de IAA del almidón de tapioca concuerdan con lo establecido por la FAO en 2007, que reportan IAA entre 0.82 hasta 15.52%. Por otra parte, el almidón de arroz muestra una tendencia de aumentar el IAA conforme son aplicados los ciclos de extrusión, siendo el C3 el que mayor IAA presenta (5.72 ± 0.23 %) en comparación con el nativo (1.96 ± 0.03 %) y con los dos ciclos previos (4.39 ± 0.01 % para el ciclo1 y 4.82 ± 0.05 % para el ciclo 2). Morales et al., (2021) reportan que el IAA aumenta con cada ciclo de extrusión debido a un aumento en la gelatinización del almidón de maíz. Por último, los almidones Hylon VII extrudidos muestran un aumento estadísticamente significativo en comparación con el nativo, sin embargo no se observan diferencias significativas entre los tres ciclos de extrusión. Los resultados podrían atribuirse a la gelatinización, ya que se afecta la estructura cristalina del gránulo de almidón viéndose comprometida a causa de la ruptura de los enlaces hidrógeno, lo que da como resultado que los grupos $-OH$ del almidón queden expuestos. Esto propicia su interacción con el agua, dando como resultado una mayor índice de absorción de agua (Liu et al., 2017).

Se ha reportado previamente que el IAA de los almidones en una propiedad tecnofuncional que es afectada por el contenido de amilopectina, siendo la amilosa la que juega un papel diluyente, promoviendo la inhibición del hinchamiento del gránulo (López-Silva, 2019).

En general, se puede observar que los valores de IAA fueron inversamente proporcionales al contenido de amilosa, siendo los almidones con bajos contenidos de amilosa lo que mostraron valores altos de IAA. Cuando se calienta el almidón en presencia de agua las moléculas de amilopectina pierden estabilidad y rompen la estructura cristalina, dando paso a que las moléculas de agua se unan a los grupos

–OH por medio de puentes de hidrógeno, lo que produce el hinchamiento del gránulo provocando aumento en el volumen del gránulo (López-Silva, 2019).

La capacidad de absorción de aceite (CAA) es un parámetro que nos indica la capacidad de los almidones para absorber aceite (Melo et al., 2015).

Para el caso del almidón nativo de tapioca se obtuvo un CAA de $2.23 \pm 0.20\%$ el cual no mostro diferencias significativas en comparación con los almidones extrudidos.

Se pudo observar que el almidón nativo de arroz presentó un CAA mayor ($3.09 \pm 0.10\%$) en comparación con los almidones procesados con los ciclos de extrusión (2.39 ± 0.12 para el primer ciclo de extrusión, 2.36 ± 0.09 para el segundo ciclo y $2.34 \pm 0.28\%$ para el tercer ciclo de extrusión).

Al igual que el comportamiento de los almidones antes mencionados (tapioca y arroz), los valores de CAA del almidón Hylon VII nativo ($2.23 \pm 0.05\%$) no presentaron diferencias significativas respecto con los almidones procesados con los ciclos de extrusión ($2.27 \pm 0.06\%$ primer ciclo, $2.32 \pm 0.08\%$ segundo ciclo y $2.18 \pm 0.06\%$ tercer ciclo).

El almidón de arroz nativo ($3.09 \pm 0.10\%$) presentó diferencias significativas respecto al almidón de yuca y el Hylon nativos, así como los obtenidos por los ciclos de extrusión, debido probablemente al pequeño tamaño de gránulo del almidón de arroz (Boshale & Singhal, 2006).

Por último, se midió la capacidad emulsificante (CE) de los almidones de tapioca, arroz y Hylon VII nativos y con los ciclos de extrusión, cuyos resultados se presentan en la Tabla 10.

En los valores de CE del almidón Hylon VII nativo ($50.66 \pm 1.15\%$) no se observaron diferencias significativas debido a los ciclos de extrusión. Tugrul et al., (2017) reportaron valores similares de CE (46.3%) a los encontrados por nosotros (50.66%) para el almidón Hylon VII, sin embargo, los mismos autores indicaron que tras los ciclos de extrusión en el almidón Hylon VII la CE disminuye, lo que difiere de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Es importante mencionar que a pesar de que los ciclos de extrusión disminuyen el contenido de almidón resistente independientemente de la fuente y el contenido de amilosa, los ciclos de extrusión lograron modificar las propiedades tecno-funcionales de los mismos, dependiendo de la fuente de almidón. Lo anterior ofrece una alternativa para tener almidones que pueden ser usados como ingredientes en alimentos, dependiendo de las características que se desea tener. Otra cosa que debe resaltarse, es que las modificaciones se obtuvieron sin la necesidad de usar agentes químicos (almidones modificados químicamente), lo que ofrece una alternativa de almidones con etiqueta limpia.

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo presenta una alternativa novedosa para mejorar las propiedades tecno-funcionales de almidones de diferentes fuentes, sometiendo a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento por medio de extrusión. Las principales conclusiones encontradas son:

- El contenido de almidón resistente disminuyó al aplicar los ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento usando extrusión en los almidones estudiados en comparación con las variedades nativa. Lo anterior se debe al trabajo mecánico y la temperatura, que en conjunto con la humedad generan gelatinización de los almidones durante los ciclos de extrusión. Por lo que se debe explorar otras condiciones de procesamiento así como periodos de enfriamiento más prolongados para evaluar si tienen influencia en el contenido de almidón resistente usando ciclos de extrusión.
- El contenido de amilosa no tuvo influencia en la formación de almidón resistente tipo III (almidón Hylon) usando ciclos de calentamiento y enfriamiento continuos de extrusión.
- Los ciclos de extrusión originaron un incremento en la gelatinización de los almidones en cada ciclo de extrusión, por ende, este incremento se vio

reflejado en un aumento en la capacidad de absorción y solubilización en agua.

- Los ciclos de extrusión aumentaron los almidones retrogradados, lo que ocasiona almidones más estables desde el punto de vista térmico.
- Se obtuvieron patrones de difracción en rayos X tipo V en los almidones de yuca, arroz y Hylon VII, lo que se podría relacionar con el proceso de gelatinización ocurrido durante los ciclos de extrusión afectando el patrón de cristalinidad.
- -Los ciclos de extrusión es una técnica económica y rápida para generar cambios en las características de los almidones de una manera controlada.
- Existen varios trabajos en donde reportan el uso de la extrusión con algún otro agente para generar los cambios en las estructuras de los almidones, sin embargo, con estos resultados se obtuvieron los cambios sin la necesidad de incorporar algún otro ingrediente por lo que el presente trabajo ofrece una opción libre de componentes externos que puedan ser nocivos para los consumidores.

7. REFERENCIAS

Abas, A, Singh P, Ahmad M, Schweiggert-Weisz U, Gul K, Ahmed I. Rice Starch diversity: effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties—a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 2012;11: 417-436.

Adam A, Crespy V, Levrat-Verny M A, Leenhardt F, Leuillet M, Demigné C & Rémésy C. The bioavailability of ferulic acid is governed primarily by the food matrix rather than its metabolism in intestine and liver in rats. *The journal of nutrition* 2002; 132:1962-1968.

Ahmadi-Abhari S, Woortman A J J, Oudhuis A A C M, Hamer R J & Loos K. The influence of amylose-LPC complex formation on the susceptibility of wheat starch to amylase. *Carbohydrate polymers* 2013; 92: 436-440.

Ai Y, Hasjim J & Jane J L. Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch. *Carbohydrate Polymers* 2013; 92:120-127.

Alcázar-Alay S C & Meireles M A A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology* 2015; 35: 215-236.

Álvarez Barreto C. Visión general de la nanotecnología y sus posibilidades en la industria de alimentos. *ReCiTeIA* 2011; 11: 166.

Ambigaipalan P, Hoover R, Donner E, Liu Q, Jaiswal S, Chibbar R, ... & Seetharaman K. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. *Food Research International* 2011; 44: 2962-2974.

Amoako D B & Awika J M. Resistant starch formation through intrahelical V-complexes between polymeric proanthocyanidins and amylose. *Food chemistry* 2019; 285: 326-333.

Aristizábal J, & Sánchez T. Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO) 2007; 33–39.

Arshad H, Ali T M & Hasnain A. Native and modified Sorghum starches as wall materials in microencapsulation of nutmeg oleoresin. *International journal of biological macromolecules* 2018; 114: 700-709.

Autio K, & Eliasson A C. Rye Starch. En *Starch 3a edición*. Academic Press, 2009: 579-587.

Avilés, G. R. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y ciencia* 2006; 2: 5-28.

- Ayoub A, Ohtani T, Sugiyama S. Atomic force microscopy investigation of disorder process in rice starch granule surface, *Starch/Stärke* 2006; 475 – 479.
- Azad M. Extrusion. Reference module in food science 2016; 40: 1-2
- Bach Knudsen K E, Lærke H N, Hedemann M S, Nielsen T S, Ingerslev A K, Nielsen G, ... & Schioldan A G. Impact of diet-modulated butyrate production on intestinal barrier function and inflammation. *Nutrients* 2018; 10: 1499.
- Bailey R L, West K P Jr, Black R E. The epidemiology of global micronutrient deficiencies. *Ann Nutr Metab.* 2015; 66 (Suppl. 2): 22-33.
- Ball G F. Vitamins in foods: analysis, bioavailability, and stability. CRC Press, 2005.
- Barba A I O, Hurtado M C, Mata M C S, Ruiz V F & Tejada M L S. Application of a UV–vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. *Food Chemistry* 2006; 95: 328–336.
- Bellion P, Digles J, Will F, Dietrich H, Baum M, Eisenbrand G & Janzowski C. Polyphenolic apple extracts: Effects of raw material and production method on antioxidant effectiveness and reduction of DNA damage in Caco-2 cells. *Journal of agricultural and food chemistry* 2010; 58: 6636-6642.
- BeMiller J N. Starches: molecular and granular structures and properties. En: *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* 3ª edición 2019; 3:159-189.
- Berk Z. Food process engineering and technology. 3a edición. Israel. Academic Press; 2018; 333-350.
- Bhatnagar S & Hanna M A. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches. *Cereal Chemistry* 1994; 71: 582-586.
- Bhatnagar S & Hanna M A. Extrusion Processing Conditions for Amylose-Lipid Complexing'. *Starch/Staerke* 1994; 35: 340-347.

Bhatnagar S & Hanna M A. Starch-stearic acid complex development within single and twin screw extruders. *Journal of food science* 1996; 61: 778-782.

Biliaderis, C G & Galloway G. Crystallization behavior of amylose-V complexes: Structure-property relationships. *Carbohydrate Research* 1989; 189: 31-48.

Birt D F, Boylston T, Hendrich S, Jane J L, Hollis J, Li L, ... & Schalinske K. Resistant starch: promise for improving human health. *Advances in Nutrition* 2013; 4: 587-601.

Bouyer E, Mekhloufi G, Rosilio V, Grossiord J L & Agnely F. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?. *International journal of pharmaceutics* 2012; 436: 359-378.

Buléon A, Gallant D J, Bouchet B, Mouille G, D'Hulst C, Kossmann J & Ball S. Starches from A to C (*Chlamydomonas reinhardtii* as a model microbial system to investigate the biosynthesis of the plant amylopectin crystal). *Plant Physiology* 1997; 115: 49-957.

Campbell I. Macronutrients, minerals, vitamins and energy. *Anaesth Intensive Care Med.* 663 2017;18:141–6.

Carbajal Azcona Á. *Manual de nutrición y dietética.* (2013).

Carvalho A J. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. 1a edición. Amsterdam. 2008; 321-342.

Cervantes-Ramírez J E, Cabrera-Ramirez A H, Morales-Sánchez E, Rodríguez-García M, Reyes-Vega M L, Ramírez-Jiménez A K, Contreras-Jiménez B, Gaytán-Martínez M. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids. *Carbohydrate polymers* 2020.

Chai Y, Wang M & Zhang G. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch. *Journal of agricultural and food chemistry* 2013; 61: 8608-8615.

Champagne C P, & Fustier P. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology* 2007; 18: 184–190.

Chen C C & Wagner G. Vitamin E nanoparticle for beverage applications. *Chemical Engineering Research and Design* 2004; 82: 1432-1437.

Chung H J, Lim H S & Lim S T. Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch. *Journal of Cereal Science* 2006; 43: 353-359.

Chung J H, Han J A, Yoo B, Seib P A & Lim S T. Effects of molecular size and chain profile of waxy cereal amylopectins on paste rheology during retrogradation. *Carbohydrate polymers* 2008; 71: 365-371.

Cohen R, Schwartz B, Peri I & Shimoni E. Improving bioavailability and stability of genistein by complexation with high-amylose corn starch. *Journal of agricultural and food chemistry* 2011; 59: 7932-7938.

Colle I J, Lemmens L, Knockaert G, Van Loey A & Hendrickx M. Carotene degradation and isomerization during thermal processing: a review on the kinetic aspects. *Critical reviews in food science and nutrition* 2016; 56: 1844-1855.

Colonna P, Buleon A & Mercier C. Physically modified starches. *En Starch: properties and potential*. Nueva York. John Wiley and Sons, 1987: 79-114.

Combs Jr G F & McClung J P. *The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health*. En: *General Properties of Vitamins* 5ta edición. Academic press, 2016: 35.

Cornacchia L, & Roos Y H. Stability of β -carotene in protein-stabilized oil-in-water delivery systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2011; 59: 7013–7020.

De la Rosa-Millán J. Análisis fisicoquímico, estructural y molecular de almidones de diferentes variedades de maíz azul [Tesis Maestría en Ciencias en desarrollo

de productos bióticos]. Yautepec (México): Instituto Politécnico Nacional, Dependencia 2009; 1-12.

De Pilli T, Jouppila K, Ikonen J, Kansikas J, Derossi A & Severini C. Study on formation of starch–lipid complexes during extrusion-cooking of almond flour. *Journal of Food Engineering* 2008; 87: 495-504.

de Vos P, Faas M M, Spasojevic M, & Sikkema J. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal* 2010; 20: 292–302.

Donhowe E G, Flores F. P, Kerr W L, Wicker L, & Kong F. Characterization, and in vitro bioavailability of β -carotene: Effects of microencapsulation method and food matrix. *LWT—Food Science and Technology* 2014; 57: 42–48.

Dries D M, Gomand S V, Pycarelle S C, Smet M, Goderis B & Delcour J A. Development of an infusion method for encapsulating ascorbyl palmitate in V-type granular coldwater swelling starch. *Carbohydrate Polymers* 2017; 165: 229-237.

Duncan S E. Lipids: Basic concepts. En *Food Chemistry: Principles and Applications*. West Sacramento, CA. Genevieve L. Christen (Editor), J. Scott Smith (Editor), 2000: 79-96.

El Halal S L M, Colussi R, Pinto V Z, Bartz J, Radunz M, Carreño N L V, ... & da Rosa Zavareze E. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. *Food chemistry* 2015; 168: 247-256.

Ernö R. 2002. Stearic acid addition to maize starch and its influence on pasting viscosity behavior (tesis de maestría). Universidad de Petroria, Sudáfrica.

Esgalhado M, Kemp J A, Azevedo R, Paiva B R, Stockler-Pinto M B, Dolenga C J, ... & Mafra D. Could resistant starch supplementation improve inflammatory and oxidative stress biomarkers and uremic toxins levels in hemodialysis patients? A pilot randomized controlled trial. *Food & function* 2018; 9: 6508-6516.

Fanta G F, Felker F C, Shogren R L & Salch J H. Effect of fatty acid structure on the morphology of spherulites formed from jet cooked mixtures of fatty acids and defatted cornstarch. *Carbohydrate polymers* 2006; 66: 60-70.

Fanta G F, Felker F C, Shogren R L & Salch J H. Preparation of spherulites from jet cooked mixtures of high amylose starch and fatty acids. Effect of preparative conditions on spherulite morphology and yield. *Carbohydrate polymers* 2008; 71: 253-262.

Faria A F, Mignone R A, Montenegro M A, Mercadante A Z, & Borsarelli C D. Characterization and singlet oxygen quenching capacity of spray-dried microcapsules of edible biopolymers containing antioxidant molecules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010; 58: 8004–8011.

Ferreira-Lazarte A, Montilla A, Mulet-Cabero A. I, Rigby N, Olano A, Mackie A & Villamiel M. Study on the digestion of milk with prebiotic carbohydrates in a simulated gastrointestinal model. *Journal of Functional Foods* 2017; 33: 149-154.

Franco M C. Agregación en gránulos de almidón (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Querétaro) 2003.

Fraser-Reid B O, Tatsuta K & Thiem J. *Glycoscience: Chemistry and Chemical Biology*. 2da edición. Berlin. Robyt, J. F. (editor), 2008: 1437–1472.

García Quesada J C. Tema 2 Fluidos Viscosos. Repositorio Institucional Universidad de Alicante. [Recurso electrónico] 2008 [2020-03-04]; 1-3. Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf>

García-Alcalá H, Meaney-Mendiolea E, Vargas-Ayala G, Pulido M E & Aldrete-Velasco J. Revisión actual de los conocimientos sobre la absorción intestinal de carbohidratos y su relación con la prevención del riesgo cardiovascular. *Medicina Interna de México* 2011; 27: 270-280.

Gattás V, Barrera G, Leiva L, de la Maza M P, Bunout D, Steenhout P, ... & Hirsch S. Determinación de los índices glicémicos y de insulina en fórmulas para

alimentación enteral en adultos sanos. *Revista médica de Chile* 2007; 135: 879-884.

Geirnaert A, Calatayud M, Grootaert C, Laukens D, Devriese S, Smagghe G, ... & Van de Wiele T. Butyrate-producing bacteria supplemented in vitro to Crohn's disease patient microbiota increased butyrate production and enhanced intestinal epithelial barrier integrity. *Scientific reports* 2017; 7:1-14.

Geirnaert, A., Calatayud, M., Grootaert, C., Laukens, D., Devriese, S., Smagghe, G., ... & Van de Wiele, T. Butyrate-producing bacteria supplemented in vitro to Crohn's disease patient microbiota increased butyrate production and enhanced intestinal epithelial barrier integrity. *Scientific reports* 2017: 7: 1-14.

Genkina N K, Kiseleva V I & Martirosyan V V. Different types of V amylose–lipid inclusion complexes in maize extrudates revealed by DSC analysis. *Starch – Stärke* 2015; 67: 752-755.

Goodfellow B J & Wilson R H. A Fourier transform IR study of the gelation of amylose and amylopectin. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules* 1990; 30: 1183-1189.

Gryszkin A, Zięba T, Kapelko M & Buczek A. Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties. *Food Hydrocolloids* 2014; 40: 122-127.

Han M R, Chang M J, Kim M H. Changes in physicochemical properties of rice starch processed by ultra-fine pulverization. *J Appl Biol Chem* 2007; 50: 234-238.

Hasjim J, Ai Y & Jane J L. Novel applications of amylose-lipid complex as resistant starch Type 5. En: *Resistant starch: Sources, applications and health benefits*. USA. Y. C. Shi & C. C. Maningat (Eds.), 2013:79-94.

Hasjim J, Lee S O, Hendrich S, Setiawan S, Ai Y & Jane J L. Characterization of a novel resistant-starch and its effects on postprandial plasma-glucose and insulin responses. *Cereal chemistry* 2010; 87: 257-262.

Hatanaka J, Chikamori H, Sato H, Uchida S, Debari K, Onoue S & Yamada S. Physicochemical and pharmacological characterization of α -tocopherol-loaded nano-emulsion system. *International Journal of Pharmaceutics* 2010; 396: 188-193.

Hii, S. L., Tan, J. S., Ling, T. C., & Ariff, A. B. Pullulanase: Role in Starch Hydrolysis 848 and Potential Industrial Applications. *Enzyme Research* 2012; 12: 1-14.

Hollman P C, Cassidy A, Comte B, Heinonen M, Richelle M, Richling E, ... & Vidry S. The biological relevance of direct antioxidant effects of polyphenols for cardiovascular health in humans is not established. *The Journal of nutrition* 2011; 141: 989S-1009S.

Hoover R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate polymers* 2001; 45: 253-267.

Imberty A, Buléon A, Tran V, Perez S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke* 1991; 43: 375-384

Jakobek L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food chemistry* 2015; 175: 556-567.

Jane J L, *Starch: Structure and Properties*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL 2004; 95-116.

Jane J L. Current understanding on starch granule structures. *Journal of Applied Glycoscience* 2006; 53: 205-213.

Jane J. Structural features of starch granules II, En *Starch: Chemistry and Technology*, 3ra edición. Academic Press, 2009: 193–236.

Jarowenko W. Starch based adhesives En *Handbook of Adhesives* 2a edición. Nueva York. Skeist I. (eds) 1977; 12:192 – 211.

Jiang F, Du C, Jiang W, Wang L & Du S K. The preparation, formation, fermentability, and applications of resistant starch. *International journal of biological macromolecules* 2019.

Joye I J. Starch. ONTARIO: University of Guelph, Guelph, ON, Canada Elsevier Inc, 2018; 1-9.

Jukka M P K. Whole- grain and fiber intake and the incidence of type 2 diabetes. *Am J Clin Nutr* 2003; 622-629.

Ketthaisong D, Suriharn B, Tangwongchai R, Jane J L & Lertrat K. Physicochemical and morphological properties of starch from fresh waxy corn kernels. *Journal of food science and technology* 2015; 52: 6529-6537.

Kim Y, Keogh J B & Clifton P M. Polyphenols and glycemic control. *Nutrients* 2016; 8: 17.

Kohlmeier M. Fat-soluble vitamins and nonnutrients. *En Nutrient metabolism* 2015; 470-565.

Kong L & Ziegler G R. Molecular encapsulation of ascorbyl palmitate in preformed V-type starch and amylose. *Carbohydrate polymers* 2014; 111: 256-263.

Kong L, Bhosale R & Ziegler G R. Encapsulation and stabilization of β -carotene by amylose inclusion complexes. *Food research international* 2018; 105: 446-452.

Kong L, Bhosale R & Ziegler G R. Encapsulation and stabilization of beta-carotene by amylose inclusion complexes. *Food Research International (Ottawa, Ont.)* 2018; 105: 446-452.

Kumari S, Yadav B S & Yadav R B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. *Food Research International* 2019; 128, 108765.

Kuttiyawong K, Saehu S, Ito K & Pongsawasdi P. Synthesis of large-ring cyclodextrin from tapioca starch by amylomaltase and complex formation with vitamin E acetate for solubility enhancement. *Process Biochemistry* 2015; 50: 2168-2176.

Kuttiyawonga K, Saehub S, Itoc K & b, P P. Synthesis of large-ring cyclodextrin from tapioca starch by amyloamylase and complex formation with vitamin E acetate for solubility enhancement. *Process Biochemistry* 2015; 2168-2178.

Laffin M R, Tayebi Khosroshahi H, Park H, Laffin L J, Madsen K, Kafil H S, ... & Vaziri N D. Amylose resistant starch (HAM-RS2) supplementation increases the proportion of *Faecalibacterium* bacteria in end-stage renal disease patients: Microbial analysis from a randomized placebo-controlled trial. *Hemodialysis International* 2019; 23: 343-347.

Lee S C, Yuk H G, Lee D H, Lee K E, Hwang Y, & Ludescher R D. Stabilization of retinol through incorporation into liposomes. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology* 2002; 35: 358–363.

Lesmes U, Barchechath J & Shimoni E. Continuous dual feed homogenization for the production of starch inclusion complexes for controlled release of nutrients. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2008; 9: 507-515.

Letona C A M, Park C S & Kim Y R. Amylosucrase-mediated β -carotene encapsulation in amylose microparticles. *Biotechnology progress* 2017; 33: 1640-1646.

Li J Y & Yeh A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power of various starches. *Journal of Food Engineering* 2001; 50:141-148.

Liang R, Huang Q, Ma J, Shoemaker C F, & Zhong F. Effect of relative humidity on the store stability of spray-dried beta carotene nanoemulsions. *Food Hydrocolloids* 2013; 33: 225–233.

Limwachiranon J, Jiang L, Huang H, Sun J & Luo Z. Improvement of phenolic compounds extraction from high-starch lotus (*Nelumbo nucifera* G.) seed kernels using glycerol: New insights to amylose/amylopectin–Phenolic relationships. *Food chemistry* 2019; 274: 933-941.

Liu S, Manson J E, Stampfer M J, Hu F B, Giovannucci E, Colditz G A, ... & Willett W C. A prospective study of whole-grain intake and risk of type 2 diabetes mellitus in US women. *American journal of public health* 2000; 90: 1409.

Loksuwan J. Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids* 2007; 21: 928–935.

Lucas Aguirre J C, Sánchez Franco L P, Narváez Y E, Orozco San P. El papel del almidón resistente en la digestión y su función protectora contra el cáncer de colon. *Revista de Investigaciones ALETHEIA No. 3 Corporación Universitaria Empresarial Alexander Von Humboldt Armenia* 2013;187 - 205

Luo S, Zeng Z, Mei Y, Huang K, Wu J, Liu C, Hu X, Improving ordered arrangement of the short-chain amylose-lipid complex by narrowing molecular weight distribution of short-chain amylose, *Carbohydrate Polymers*, 2020.

Ma U V L, Floros J D & Ziegler G R. Formation of inclusion complexes of starch with fatty acid esters of bioactive compounds. *Carbohydrate polymers* 2011; 83: 1869-1878.

Mah E, Garcia-Campayo V & Liska D. Substitution of corn starch with resistant starch type 4 in a breakfast bar decreases postprandial glucose and insulin responses: A randomized, controlled, crossover study. *Current developments in nutrition* 2018; 2: nzy066.

Manach C, Williamson G, Morand C, Scalbert A & Rémésy C. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *The American journal of clinical nutrition* 2005; 81: 230S-242S.

Martinez B F, Lopez S M, San M M E, Zazueta M J J, Velez M J J. Effects of high-energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). *J Food Eng* 2007; 78:1212-1220.

Martínez Ortiz L. Obtención y caracterización de almidones de malanga, arroz y maíz ceroso modificados por extrusión termoplástica para su uso como encapsulantes de aceite esencial de naranja 2007.

Matignon A & Tecante A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. *Food Hydrocolloids* 2017; 68: 43-52.

Mazumder P, Roopa B S, & Bhattacharya S. Textural attributes of a model snack food at different moisture contents. *Journal of Food Engineering* 2007. 79:511–516.

McCleary B V, & Monaghan D A. Measurement of resistant starch. *Journal of AOAC International* 2002; 85: 665-675.

McClements D J. Lipids. En: Fennema's food chemistry. Boca Raton, FL. CRC Press, 2008:155-216.

Meléndez Martínez A J, Vicario Romero I & Heredia Mira F J. Importancia nutricional de los pigmentos carotenoides 2004.

Mira I, Persson K & Villwock V K. On the effect of surface active agents and their structure on the temperature-induced changes of normal and waxy wheat starch in aqueous suspension. Part I. Pasting and calorimetric studies. *Carbohydrate polymers* 2007; 68: 665-678.

Montonen J, Knekt P, Järvinen R, Aromaa A & Reunanen A. Whole-grain and fiber intake and the incidence of type 2 diabetes. *The American journal of clinical nutrition* 2003; 77: 622-629.

Morales Letona C, Park C S & Kim Y R. Amylosucrase-Mediated b-Carotene Encapsulation in Amylose Microparticles. *Biotechnology Progress* 2017; 1640–1646.

Muñoz-Almagro N, Valadez-Carmona L, Mendiola J A, Ibáñez E & Villamiel M. Structural characterisation of pectin obtained from cacao pod husk. Comparison

of conventional and subcritical water extraction. *Carbohydrate polymers* 2019; 217: 69-78.

Nacka F, Cansell M, Méléard P & Combe N. Incorporation of α -tocopherol in marine lipid-based liposomes: in vitro and in vivo studies. *Lipids* 2001; 36: 1313-1320.

Nacka F, Cansell M, Méléard P & Combe N. Incorporation of α -tocopherol in marine lipid-based liposomes: in vitro and in vivo studies. *Lipids* 2001; 36:1313-1320.

Niu H, Zhang M, Xia X, Liu Q & Kong B. Effect of porcine plasma protein hydrolysates on long-term retrogradation of corn starch. *Food chemistry* 2018; 239: 172-179.

Obiro W C, Sinha Ray S & Emmambux M N. V-amylase structural characteristics, methods of preparation, significance, and potential applications. *Food Reviews International* 2012; 28: 412-438.

Obiro W C, Sinha Ray S & Emmambux M N. V-amylase structural characteristics, methods of preparation, significance, and potential applications. *Food Reviews International* 2012; 28: 412-438.

Packer L, Weber S U & Rimbach G. Molecular aspects of α -tocotrienol antioxidant action and cell signalling. *The Journal of nutrition* 2001; 131: 369S-373S.

Palafox-Carlos H, Ayala-Zavala J F & González-Aguilar G A. The role of dietary fiber in the bioaccessibility and bioavailability of fruit and vegetable antioxidants. *Journal of food science* 2011; 76(1), R6-R15.

Pan X, Yao P, & Jiang M. Simultaneous nanoparticle formation and encapsulation driven by hydrophobic interaction of casein-graft-dextran and β -carotene. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; 315: 456–463.

Parada J & Aguilera J M. Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients. *Journal of food science* 2007; 72(2), R21-R32.

- Patel E. Understanding starch structure: recent progress. *Agronomy* 2017; 56: 1-29
- Pérez L A B & Agama-Acevedo E. Starch. En Academic Press. *Starch-Based Materials in Food Packaging* 2017; 1-18.
- Perez-Rea D & Antezana-Gomez R. The functionality of pseudocereal starches. En *Starch in Food 2da edición*. Woodhead Publishing, 2018: 509-542.
- Phillips S, Jensen C, Motil K, Hoppin A. Micronutrient deficiencies associated with malnutrition in children. UpToDate. 2015.
- Popova A V & Andreeva A S. Carotenoid–lipid interactions. In Academic Press. *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes* 2013; 17: 215-236.
- Putseys J A, Lamberts L & Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties. *Journal of Cereal Science* 2010; 51: 238-247.
- Putseys J A, Lamberts L & Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties. *Journal of Cereal Science* 2010; 51: 238–247.
- Qian C, Decker E A, Xiao H, & McClements D J. Physical and chemical stability of β -carotene-enriched nanoemulsions: Influence of pH, ionic strength, temperature, and emulsifier type. *Food Chemistry* 2012; 132: 1221–1229.
- Qian H & Sheng M. Simultaneous determination of fat-soluble vitamins A, D and E and pro-vitamin D2 in animal feeds by one-step extraction and high-performance liquid chromatography analysis. *Journal of Chromatography A*. 1998; 825: 127-133.
- Quiroga, C. Los almidones resistentes y la salud. *Investigación & desarrollo* 2009; 1:130-141.

Raphaelides S N, Arsenoudi K, Exarhopoulos S & Xu Z M. Effect of processing history on the functional and structural characteristics of starch–fatty acid extrudates. *Food research international* 2010; 43: 329-341.

Rascon M P, Beristain C I, Garcia H S, & Salgado M A. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and soy protein isolate as wall materials. *Food Science and Technology* 2011; 44: 549–557.

Ridout M J , Gunning A P , Parker M L. , Wilson R H, Morris V J, Using atomic force microscopy to image the internal structure of starch granules. *Carbohydr. Polym* 2002; 123 – 132 .

Robertson M D, Bickerton A S, Dennis A L, Vidal H & Frayn K N. Insulin-sensitizing effects of dietary resistant starch and effects on skeletal muscle and adipose tissue metabolism–. *The American journal of clinical nutrition* 2005; 82: 559-567.

Roby J F. Starch: Structure, properties, chemistry, and enzymology. *Glycoscience*, ISBN 978-3-540-36154-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008; 143

Rooney L W, HUANG D P. Starches for snack foods. En: *Snack foods processing*, ed. Lusas, E.W., Rooney, L. W. Lancaster, Pennsylvania. Technomic Publishing Company, Inc., 2001; 115-130.

Rosado J L, Bourges H & Saint B. Deficiencia de vitaminas y minerales en México. Una revisión crítica del estado de la información: I. Deficiencia de minerales. *Salud pública de México* 1995; 37: 130-139.

Rowles J L & Erdman Jr J W. Carotenoids and their role in cancer prevention. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids* 2020; 158613.

Santana Á L & Meireles M A A. New starches are the trend for industry applications: a review. *Food and public health* 2014; 4: 229-241.

Sarker M Z I, Elgadir M A, Ferdosh S, Akanda M J H, Aditiawati P & Noda T. Rheological behavior of starch-based biopolymer mixtures in selected processed foods. *Starch-Stärke* 2013; 65: 73-81.

Sattari S, Tehrani A D, Adeli M & Azarbani F. Development of new nanostructure based on poly (aspartic acid)-g-amylose for targeted curcumin delivery using helical inclusion complex. *Journal of Molecular Liquids* 2018; 258: 18-26.

Schmiele M, Sampaio U M & Clerici M T P S. Academic Press. Basic Principles: Composition and Properties of Starch. In *Starches for Food Application* 2019; 1-22.

Shaikh F, Ali T M, Mustafa G & Hasnain A. Comparative study on effects of citric and lactic acid treatment on morphological, functional, resistant starch fraction and glycemic index of corn and sorghum starches. *International journal of biological macromolecules* 2019; 135: 314-327.

Shardell M D, Alley D E, Hicks G E, El-Kamary S S, Miller R R, Semba R D & Ferrucci L. Low-serum carotenoid concentrations and carotenoid interactions predict mortality in US adults: the Third National Health and Nutrition Examination Survey. *Nutrition research* 2011; 31:178-189.

Shimada M, Mochizuki K & Goda T. Dietary resistant starch reduces levels of glucose-dependent insulintropic polypeptide mRNA along the jejunum-ileum in both normal and type 2 diabetic rats. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 2008; 72: 2206-2209.

Shrestha A K, Ng C S, Lopez-Rubio A, Blazek J, Gilbert E P, & Gidley M J. Enzyme resistance and structural organization in extruded high amylose maize starch. *Carbohydrate Polymers* 2010; 699-710.

Simsek S, Ovando-Martínez M, Whitney K & Bello-Pérez L A. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. *Food chemistry* 2012; 134: 1796-1803.

Singh N, Singh J, Kaur L, Sodhi N. S & Gill B S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food chemistry* 2003; 81: 219-231.

Slade L, Levine H, & Reid D S. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 1991; 30: 115-360.

Stewart M L & Zimmer J P. Postprandial glucose and insulin response to a high-fiber muffin top containing resistant starch type 4 in healthy adults: a double-blind, randomized, controlled trial. *Nutrition* 2018; 53: 59-63.

Šubarić D, Ačkar Đ, Babić J, Sakač N & Jozinović A. Modification of wheat starch with succinic acid/acetic anhydride and azelaic acid/acetic anhydride mixtures I. Thermophysical and pasting properties. *Journal of food science and technology* 2014; 51: 2616-2623.

Sueishi Y, Hori M & Inazumi N. Characterization of inclusion complex of vitamin E compound with 2, 6-di-O-methylated β -cyclodextrin as the solubility enhancer and its kinetic determination for radical scavenging ability. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 2012; 72: 467-472.

Sun Z, Zhao L, Zuo L, Qi C, Zhao P & Hou X. A UHPLC–MS/MS method for simultaneous determination of six flavonoids, gallic acid and 5, 8-dihydroxy-1, 4-naphthoquinone in rat plasma and its application to a pharmacokinetic study of Cortex Juglandis Mandshuricae extract. *Journal of Chromatography B* 2014; 958: 55-62.

Sutter S C, Buera M P, & Elizalde B E. β -Carotene encapsulation in a mannitol matrix as affected by divalent cations and phosphate anion. *International Journal of Pharmaceutics* 2007; 332: 45–54.

Tester R F, Debon S J J & Sommerville M D. Annealing of maize starch. *Carbohydrate Polymers* 2000; 42: 287-299.

Tester R F, Karkalas J & Qi X. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of cereal science* 2004; 39: 151-165.

Tharanathan R N. Starch—value addition by modification. *Critical reviews in food science and nutrition* 2005; 45: 371-384.

Tian S & Sun Y. Influencing factor of resistant starch formation and application in cereal products: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020.

Tufvesson F & Eliasson A C. Formation and crystallization of amylose—monoglyceride complex in a starch matrix. *Carbohydrate polymers* 2000; 43: 359-365.

Tupa Valencia M V. 2019. Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado (tesis doctoral). Universidad de Buenos Aires. Argentina.

Vega-Franco L, Meza-Camacho C, Meijenrik J, Alegret-Pla C. Concentración de vitamina E en niños con desnutrición proteico-energética. *Bol Med Hosp Infant Mex* 1989;46:607- 610.

Wachters-Hagedoorn R E, Priebe M G & Vonk R J. Analysing starch digestion. *Starch in Food* 2004; 575–589.

Watrelet A A., Le Bourvellec C, Imberty A, & Renard C M. Interactions between pectic compounds and procyanidins are influenced by methylation degree and chain length. *Biomacromolecules* 2013; 14: 709-718.

Wolever T M. *The glycaemic index: a physiological classification of dietary carbohydrate*. Cabi, 2006.

World Health Organization: Global Prevalence of Vitamin A Deficiency in Populations at Risk 1995–2005. WHO Global Database on Vitamin A Deficiency. Geneva, World Health Organization, 2009.

Wurzburg O B. Modified Starches: Properties and Uses. CRC Press, Inc. Boca Raton. Florida U.S.A. 1986; 3-16.

Xiao H, Lin Q, Liu G. Q & Yu F. Evaluation of black tea polyphenol extract against the retrogradation of starches from various plant sources. *Molecules* 2012; 17: 8147-8158.

Yamada Y, Hosoya S, Nishimura S, Tanaka T, Kajimoto Y, Nishimura A & Kajimoto O. Effect of bread containing resistant starch on postprandial blood glucose levels in humans. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 2005; 69: 559-566.

Yuan H C, Meng Y, Bai H, Shen D Q, Wan B C & Chen L Y. Meta-analysis indicates that resistant starch lowers serum total cholesterol and low-density cholesterol. *Nutrition Research* 2018; 54: 1-11.

Yuan Y, Gao Y, Zhao J & Mao L. Characterization and stability evaluation of β -carotene nanoemulsions prepared by high pressure homogenization under various emulsifying conditions. *Food Research International* 2008; 41: 61-68.

Zhang L, Sang Y, Feng J, Li Z & Zhao A. Polysaccharide-based micro/nanocarriers for oral colon-targeted drug delivery. *Journal of drug targeting* 2016; 24: 579-589

Zhou J, Xiong Y, & Liu X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel* 2017;188: 61-68.

Adam A, Crespy V, Levrat-Verny M A, Leenhardt F, Leuillet M, Demigné C & Rémésy C. The bioavailability of ferulic acid is governed primarily by the food matrix rather than its metabolism in intestine and liver in rats. *The journal of nutrition* 2002; 132:1962-1968.

Zhu F. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch. *Trends in Food Science & Technology* 2018; 78: 234-242.

