



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS AGROPECUARIAS
MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

TESIS

**MODIFICACIÓN DUAL DEL ALMIDÓN DE
CHAYOTEXTLE PARA SU USO COMO ADITIVO
ALIMENTARIO**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencia de los Alimentos

PRESENTA

Ing. Gerardo Isaac Martínez Trejo

Director (a)

Dr. Apolonio Vargas Torres

Codirector (a)

Dr. Luis Miguel Anaya Esparza

Comité tutorial

Dr. Juan Pablo Hernández Uribe

Dr. Ricardo Omar Navarro Cortez

Dra. Heidi María Palma Rodríguez

Tulancingo de Bravo, Hgo., México., septiembre 2022

El presente trabajo se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en el laboratorio de microbiología y fisicoquímica bajo la dirección del Dr. Apolonio Vargas Torres y la codirección del Dr. Luis Miguel Anaya Esparza. Para la realización de los estudios se contó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, número de apoyo: 1076862).

CARTA DE REVISORES



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Agropecuarias
School of Forestry and Environmental Studies
Maestría en Ciencia de los Alimentos

COORDINACION DE INVESTIGACION Y POSGRADO DEL ICAP

Actas de la reunión del Comité de Tesis de Maestría en Ciencia de los Alimentos
Apertura:

La reunión ordinaria para evaluar los avances de la tesis intitulada: "Modificación dual del almidón de chayotextle para su uso como aditivo alimentario", que desarrolla el estudiante Gerardo Isaac Martínez Trejo.

Asistentes:

Dr. Apolonio Vargas Torres
Dr. Luis Miguel Anaya Esparza
Dr. Juan Pablo Hernández Uribe
Dr. Ricardo Omar Navarro Cortez

A. Revisión de Trabajo de Tesis

Observaciones:

El comité revisó con antelación el trabajo de tesis en extenso propuesto por el estudiante, comunicando a el estudiante, Gerardo Isaac Martínez Trejo, oportunamente las correcciones, adiciones y/o modificaciones que debería considerar para mejorar su trabajo y poder continuar con el proceso de obtención de grado. El estudiante atendió de forma conveniente las sugerencias del comité.

B. Acuerdos

En esta fecha, se comunica atentamente que el comité conformado por los profesores firmantes, otorgamos nuestra autorización para que el estudiante imprima su trabajo final de tesis, y continúe con los trámites necesarios para la obtención del grado de maestría respectivo.

ATENTAMENTE

"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"

Tulancingo de Bravo, Hidalgo a 29 de agosto de 2022

Dr. Apolonio Vargas Torres

Dr. Luis Miguel Anaya Esparza

Dr. Juan Pablo Hernández Uribe

Dr. Ricardo Omar Navarro Cortez





Avenida Universidad Km. 1 en, Ex Hacienda Ajortzapa
Tulancingo de Bravo, Hidalgo, México. C.P. 43600
Teléfono +52 (771) 71 72000 ext. 2425
maestria_alimentos@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por todas las oportunidades que me ha dado a lo largo de mi vida y por permitirme terminar este proyecto.

A mis **Padres** que, aunque ya no se encuentran de manera física en este mundo, siempre me acompañan y no hubiera sido posible esto sin ellos.

A mi hermano **Guillermo** que, de un modo u otro me apoyo a lo largo de esta etapa.

A **Abi** quien fue una pieza clave durante toda esta etapa y se convirtió en un gran apoyo.

A mis compañeros de laboratorio **Paty** he **Isidro** quienes siempre me apoyaron de manera oportuna durante todo el proceso de investigación.

A mi director el **Dr. Apolonio Vargas Torres** por la confianza y el apoyo durante este trabajo.

A mi codirector el **Dr. Luis Miguel Anaya Esparza** por sus enseñanzas, tiempo y dedicación para este proyecto.

A el **Dr. Juan Pablo Hernández Uribe** quien siempre tuvo el tiempo para apoyarme y resolver cada una de mis dudas.

A los Doctores **Ricardo Omar Navarro Cortez** y **Heidi Ma. Palma Rodríguez** porque de una u otra manera contribuyeron durante mi formación académica.

Finalmente, al **Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología** (CONACYT) por la beca otorgada.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
I. INTRODUCCIÓN	5
II. ANTECEDENTES	6
2.1 Aditivos alimentarios	6
2.2 Almidón	7
2.2.1 Propiedades del almidón	9
2.3 Modificación del almidón	11
2.3.1 Modificación física	11
2.3.2 Modificación química	12
2.3.3 Modificación dual	16
2.4 Chayote (<i>Sechium edule</i>)	18
2.4.1 Chayotextle	18
2.4.2 Almidón de chayotextle	20
III. JUSTIFICACIÓN	22
IV. OBJETIVOS	23
4.1 Objetivo general	23
4.2 Objetivos específicos	23
V. HIPÓTESIS	24
VI. METODOLOGÍA	25
6.1 Materiales	25
6.2 Métodos	25
6.2.1 Almidón de chayotextle	25
6.2.1.1 Aislamiento	25
6.2.2 Modificación por hidroxipropilación	27
6.2.3 Modificación por reticulación	27
6.2.4 Grado de sustitución	29
6.2.5 Caracterización morfológica	29

6.2.5.1 Microscopia electrónica de barrido	29
6.2.6 Caracterización funcional.....	30
6.2.6.1 Poder de hinchamiento	30
6.2.6.2 Solubilidad.....	30
6.2.7 Caracterización térmica.....	31
6.2.7.1 Calorimetría diferencial de barrido.....	31
6.2.8 Caracterización reológica.....	31
6.2.8.1 Análisis rápido de viscosidad	31
6.2.9 Caracterización estructural.....	32
6.2.9.1 Espectrometría infrarroja por la transformada de Fourier	32
6.2.9.2 Resonancia magnética nuclear (¹³ C RMN y ³¹ P RMN)	32
6.2.10 Análisis estadístico.....	32
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
7.1 Morfología	34
7.1.1 Microscopía electrónica de barrido	34
7.2 Grado de sustitución	34
7.3 Propiedades funcionales.....	37
7.3.1 Poder de hinchamiento	37
7.3.2 Solubilidad	39
7.4 Propiedades Térmicas	41
7.4.1 Calorimetría diferencial de barrido	41
7.5 Propiedades reológicas.....	44
7.5.1 Análisis rápido de viscosidad.....	44
7.6 Propiedades químicas.....	47
7.6.1 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	47
7.6.2 Resonancia magnética nuclear	53
7.7 Análisis de componentes principales	57
VIII. CONCLUSIONES	60
IX. REFERENCIAS	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del fruto, tallos jóvenes y raíces de (<i>Sechium edule</i>)	19
Tabla 2. Composición química del almidón de chayotextle	21
Tabla 3. Descripción de las condiciones de modificación dual de almidón de chayotextle	28
Tabla 4. Valores de hidroxipropilación y sustitución molar para los almidones modificados, nativo y comercial.....	36
Tabla 5. Valores del poder de hinchamiento para los almidones modificados, nativo y comercial a diferentes temperaturas	38
Tabla 6. Valores del índice de solubilidad para los almidones modificados, nativo y comercial a diferentes temperaturas	40
Tabla 7. Propiedades térmicas de los almidones modificados, nativo y comercial.....	42
Tabla 8. Propiedades de empastado del almidón de chayotextle nativo, modificado y comercial	45
Tabla 9. Lista de las frecuencias máximas y las áreas integradas de las bandas deconvolucionadas de dos diferentes regiones	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del almidón	8
Figura 2. Estructura jerárquica de los gránulos de almidón	10
Figura 3. Reacción química de hidroxipropilación	13
Figura 4. Reacción química de reticulación del almidón con STMP	15
Figura 5. Posible estructura de almidón con doble modificación química.....	17
Figura 6. Diagrama general para el desarrollo experimental del proyecto de investigación	26
Figura 7. Almidón de chayotextle nativo (Ch) y modificado (T1, T2, T3, T4, T5 y T6) .	33
Figura 8. Micrografías de los gránulos de almidón nativo de chayotextle (A) y almidón modificado de maíz Polar Tex (B)	35
Figura 9. Micrografías de almidones de chayotextle modificados observados a 1000X	35
Figura 10. Termogramas de los almidones modificados, nativo y comercial.	43
Figura 11. Diagrama de Pareto del efecto: del tipo de modificación sobre la viscosidad del almidón	46
Figura 12. Espectros de infrarrojo de tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado, nativo y comercial	48
Figura 13. Amplificación de la región del espectro de infrarrojo de 1750 a 1550 cm ⁻¹ (A) y la región 1050 a 970 cm ⁻¹ (B) de almidones modificados, nativo y comercial	49
Figura 14. Representación gráfica del análisis de deconvolución de los espectros de infrarrojo en muestras de almidón de chayotextle modificado.....	50
Figura 15. Espectro ¹³ C-RMN del almidón de chayotextle nativo.....	54
Figura 16. Espectros ¹³ C-RMN del tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado y nativo	55
Figura 17. Espectros ³¹ P-RMN del tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado y nativo	56
Figura 18. Componentes principales por variables de estudio	58
Figura 19. Componentes principales por tratamientos	59
Figura 20. Diagrama de cluster	61

RESUMEN

Los almidones modificados químicamente son utilizados como aditivos alimentarios para mejorar la apariencia de los alimentos, propiedades organolépticas, fisicoquímicas, biológicas e incrementar la vida de anaquel. El objetivo de este trabajo de investigación fue modificar químicamente el almidón de chayotextle (*Sechium edule*) y evaluar el efecto de la modificación sobre las propiedades fisicoquímicas, funcionales y moleculares. El grado de sustitución (GS) se cuantificó para determinar el efecto de las modificaciones sobre el almidón (amilosa – amilopectina); además, se realizaron análisis de espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear para cuantificar el grado de reticulación en los mismos. Los almidones modificados presentaron valores de GS en el intervalo de 0.34 a 1.19% de Hidroxipropil (H); mientras que, el almidón control (Polar Tex) presento valores mayores. El poder de hinchamiento (PH) se incrementó de manera considerable en todos los almidones modificados (16.16 a 27.68 g/g) en comparación con el almidón nativo (7.32 g/g), por efecto de la hidroxipropilación. Los tratamientos con menor grado de reticulación fueron el T1, T3 y T5; mientras que, los tratamientos con mayor grado de reticulación (T2, T4 y T6) presentaron un mayor PH. En general, las modificaciones químicas incrementaron algunas de las propiedades funcionales del almidón nativo de chayotextle. El GS de los almidones modificados se encuentra dentro de los parámetros que establece la FDA para este tipo de aditivos alimentarios. Sin embargo, se requieren más estudios que evalúen el uso potencial de los almidones modificados de chayotextle como aditivos alimentarios.

ABSTRACT

Chemically modified starches widely are used as food additives to improve the appearance, organoleptic, physicochemical, and biological properties of foods, and to extend the shelf-life of them. This research work aimed to modify chemically chayotextle (*Sechium edule*) starch and to evaluate their effect on physicochemical, functional, and molecular properties. The substitution degree (SD) of modified chayotextle starch was quantified to determine the effect of the amylose-amylopectin ratio modifications; moreover, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance analyses were performed to quantify the degree of cross-linking in the modified starches. The modified starches exhibited SD values in the range of 0.34 to 1.19 % of hydroxypropyl (H), which increases as the concentration of propylene oxide increases, while the control starch (Polar Tex) exhibited higher SD values. In addition, the swelling power (SP) values significantly increased in all modified starches (16.16 to 27.68 g/g) compared to native starch (7.32 g/g) because of the hydroxypropylation process. The treatments with the lowest degree of cross-linking were T1, T3, and T5, while the treatments with the highest SP (T2, T4, and T6) also coincide with those treatments that showed the highest degree of cross-linking. In general, the chemical modifications increased some of the functional properties of native chayotextle starch; moreover, the SD of the modified starches is within the parameters established by the FDA for this type of food additives. However, further studies are needed to evaluate the potential uses of modified chayotextle starches as food additive.

I. INTRODUCCIÓN

Por lo general, la mayoría de los almidones nativos son poco utilizados a nivel industrial como aditivo alimentario, debido al alto grado de retrogradación y a la baja estabilidad térmica que presentan, además, este tipo de almidones experimentan fácilmente pérdida de agua o sinéresis. Para incrementar el uso de este biopolímero en diversas aplicaciones industriales se ha optado por la modificación de los almidones nativos con la finalidad de mejorar sus propiedades tecnológicas y funcionales. Los métodos más comunes para la modificación del almidón son: físicos, químicos y enzimáticos, aunque también existe la modificación del almidón por métodos genéticos.

La modificación física del almidón es uno de los métodos más utilizados industrialmente debido a los bajos costos de operación, facilidad y rapidez del proceso y principalmente, a que este tipo de métodos no dejan ningún tipo de residuo químico en el producto terminado, lo cual, lo vuelve inocuo y seguro para su posterior aplicación como aditivo alimentario. La modificación física puede lograrse mediante la variación de parámetros como temperatura, humedad, radiación o por fuerzas de cizalla.

Por otra parte, las modificaciones químicas (eterificación, esterificación, oxidación y reticulación) del almidón, se realizan introduciendo un grupo funcional (acetilo, carbonilo, hidroxipropilo, etc.) en las moléculas del polímero de los almidones nativos, dando origen así a diversos cambios en las propiedades fisicoquímicas y funcionales, los cuales se ven reflejados principalmente en las propiedades de gelatinización, viscosidad y retrogradación de los gránulos del almidón. Factores como la fuente de almidón, las condiciones de reacción, el grado de sustitución, el tipo y la distribución del agente de sustitución a lo largo de la molécula de almidón influyen en las propiedades funcionales y químicas de los almidones modificados resultantes. Por lo que, el objetivo de este trabajo fue modificar químicamente el almidón de chayotextle (*Sechium edule*) y evaluar el efecto de la modificación sobre las propiedades fisicoquímicas, funcionales y moleculares del mismo.

II. ANTECEDENTES

2.1 Aditivos alimentarios

En las últimas décadas, el incremento de la población, la transformación de los hábitos alimenticios, así como, las demandas nutricionales actuales y los cambios en el estilo de vida de las personas condujeron a importantes modificaciones en la producción y formulación de los alimentos procesados, lo cual, ha propiciado la incorporación de ingredientes o aditivos alimentarios para mejorar diferentes aspectos de la matriz de los alimentos procesados (Cox, Sandall, Smith, Rossi y Whelan, 2020).

En este contexto, gran cantidad y variedad de aditivos químicos se emplean en los alimentos industrializados, para mantener y o mejorar las propiedades biológicas, fisicoquímicas, reológicas y sensoriales de los mismos, tales como pH, textura, homogeneidad, color, sabor, dulzor, estabilidad y vida útil. Para lograr estos objetivos se utiliza un sin número de compuestos que presentan una funcionalidad específica, promoviendo calidad diferenciada en los alimentos industrializados. La industria alimentaria emplea alrededor de 25 clases de aditivos alimentarios, que se utilizan de acuerdo con la legislación específica de cada país y siguiendo una política de seguridad, basada en el Codex Alimentario (Martins, Sentanin y De Souza, 2019). Sin embargo, en países en vías de desarrollo se llega a utilizar aditivos alimentarios no autorizados (El-Samragy, 2012). Por lo que, en los últimos años se ha incrementado la búsqueda de fuentes naturales para la obtención de aditivos alimentarios que sustituyan o disminuyan el uso de aditivos químicos (Amchova, Kotolova y Ruda-Kucerova, 2015).

De acuerdo con el Codex Alimentario (2015), los aditivos alimentarios son cualquier compuesto que no se consume normalmente como un alimento por sí mismo y que comúnmente no se usa como ingrediente en el alimento, pero que se agrega intencionalmente en la fabricación, procesamiento, preparación, tratamiento, envasado, transporte y conservación de los alimentos, para realizar una función tecnológica específica, que depende de la naturaleza de cada aditivo (Martins et al., 2019). Uno de los aditivos alimentarios con gran proyección en la industria de alimentos por su versatilidad, es el almidón (Dankar, Haddarah, Pujolà y Sepulcre 2018).

2.2 Almidón

El almidón es uno de los principales y más abundantes polisacáridos en la naturaleza, el cual tiene funciones principales como la reserva de energía en diversas plantas, raíces, cereales, frutas, tubérculos y semillas, además de que está involucrado en la formación estructural de algunas plantas (Whistler y Daniel, 2000). Este biopolímero se ubica de forma natural dentro de los tejidos de las plantas en forma de gránulos, los cuales se presentan en una gran variedad de formas y tamaños (esferas, polígonos, elipsoide, plaquetas y túbulos irregulares), que dependen de su origen botánico (Jane, Kasemsuwan, Leas, Zobel y Robyt, 1994). Algunas características moleculares como el grado de cristalinidad, la organización de las estructuras cristalinas, el contenido de amilosa y amilopectina también están influenciadas por la fuente de origen, esto genera una amplia gama de almidones nativos, los cuales se pueden obtener y por tanto cada uno tendrá características fisicoquímicas y funcionales únicas (Parker y Ring, 2001).

Los gránulos de almidón están formados por dos polímeros, amilosa y amilopectina (Knutson y Grove, 1994), tal como se representa en la Figura 1. La amilosa es un polímero lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces α (1-4), en el cual algunos enlaces α (1-6) pueden estar presentes. Esta molécula no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal que es capaz de acomplejar con el yodo desarrollando una coloración azul (Knutson y Grove, 1994). Además, la amilosa tiende a retrogradar y puede formar geles fuertes y películas resistentes (Obiro, Sinha Ray y Emmambux, 2012). Por su parte, la amilopectina es un polímero ramificado de unidades de glucosa unidas en un 94-96% por enlaces α (1-4) y en un 4-6% con uniones α (1-6). Dichas ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15 a 25 unidades de glucosa. La amilopectina es parcialmente soluble en agua caliente, en presencia de yodo produce un color rojizo violeta (Knutson y Grove, 1994). La amilopectina es más estable, forma geles blandos y películas débiles cuando se dispersa en agua (Tetlow y Emes, 2014).

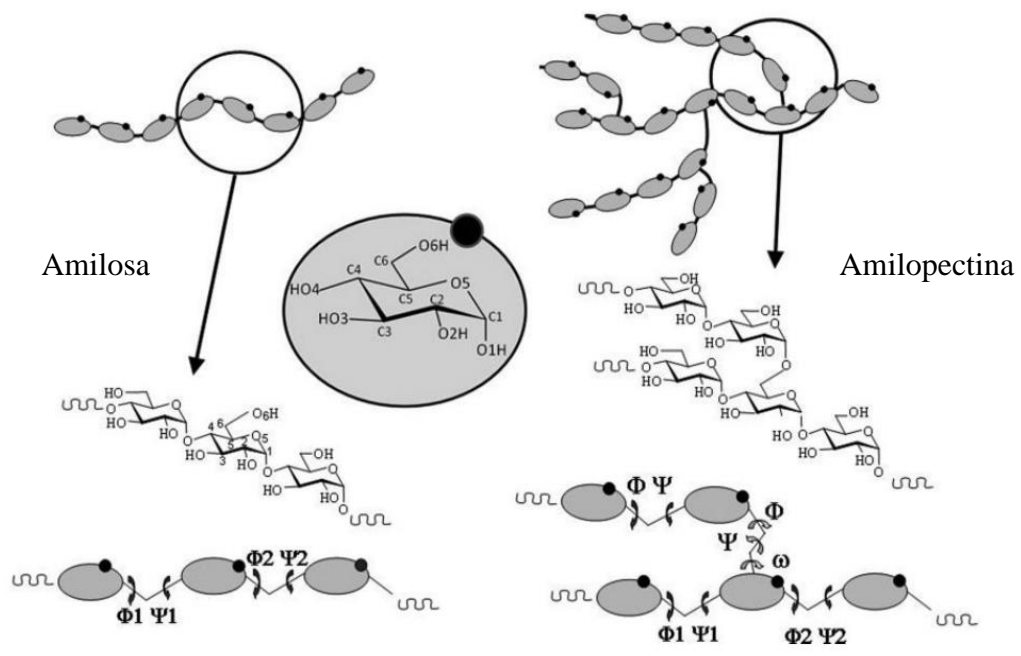


Figura 1. Estructura química del almidón
Fuente: Pérez y Bertoft (2010)

2.2.1 Propiedades del almidón

El almidón es utilizado en la industria como agente emulsificante, espesante, estabilizante y en la elaboración de bio-empaques (películas de recubrimiento para frutos) esto debido a las propiedades fisicoquímicas y funcionales que posee este polisacárido (Wang, Li, Copeland, Niu y Wang, 2015). Dentro de las propiedades fisicoquímicas del almidón destacan la gelatinización y la retrogradación, así como la solubilidad en agua, la absorción de agua, la capacidad de hinchamiento, la sinéresis y las propiedades reológicas, las cuales tienen impacto importante en las propiedades tecnológicas (Tester, Karkalas y Qi, 2004).

Los gránulos de almidón se componen de un área central amorfa, rodeada de anillos de crecimiento semicristalinos concéntricos que se alternan con anillos de crecimiento amorfos, tal como se muestra en la Figura 2. El núcleo amorfo está compuesto principalmente por cadenas de amilosa y amilopectina desordenadas en el extremo reductor. El tamaño del núcleo amorfo se encuentra relacionado con el contenido de amilosa (Wang et al., 2015).

La gelatinización y la retrogradación son las características de mayor interés para la industria que elaboran productos a base de almidón (Hoover, Hughes, Chung y Liu, 2010). Durante el proceso de gelatinización, los gránulos de almidón incrementan su tamaño debido a la absorción de agua, al mismo tiempo la estructura semicristalina se destruye a causa de las moléculas de agua que son absorbidas; no obstante, los gránulos de almidón se pueden expandir hasta el punto de colapsar, liberando así moléculas de amilosa y amilopectina (Srichuwong, Sunarti, Mishima, Isono y Hisamatsu, 2005). Cuando el almidón se calienta en presencia de agua y posteriormente se enfría, las cadenas de amilosa y amilopectina pueden re-asociarse gradualmente en una estructura ordenada, proceso denominado retrogradación. La retrogradación del almidón suele ir acompañada de una serie de cambios físicos como aumento en la viscosidad y turbidez de las pastas, formación de gel, exudación de agua y mayor grado de cristalinidad (Hoover et al., 2010).

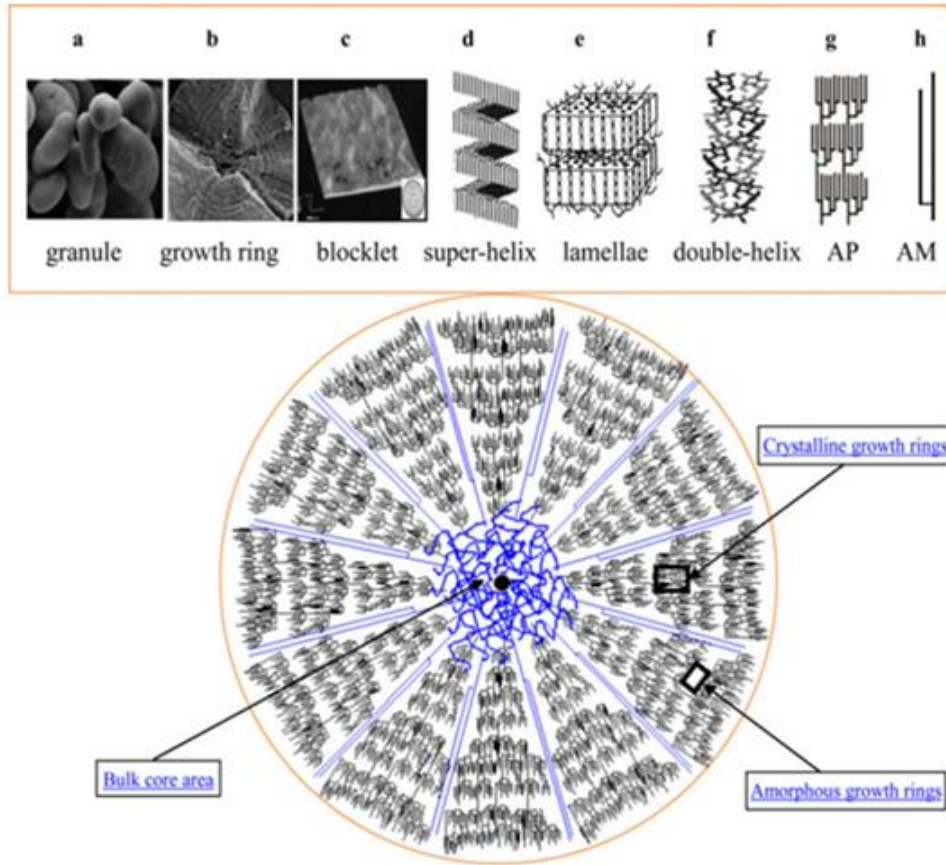


Figura 2. Estructura jerárquica de los gránulos de almidón
Fuente: Wang, Li, Copeland, Niu y Wang (2015)

2.3 Modificación del almidón

El almidón juega un papel importante en el desarrollo de la textura en diferentes productos alimenticios como natillas, salsas, dips, batidos y sopas, entre otros. Sin embargo, el almidón nativo no tiene propiedades físicas ni químicas adecuadas para cierto tipo de procesos, esto a causa de su baja estabilidad térmica, alta susceptibilidad al cizallamiento y alto grado de retrogradación (Jayakody y Hoover, 2008). Por esta razón, se ha propuesto la modificación estructural del almidón nativo con el objetivo de reducir estas limitantes y mejorar sus propiedades funcionales y tecnológicas, y así obtener almidones con características específicas que se adapten a los procesos requeridos (Ačkar et al., 2015). En este sentido, los almidones modificados han ganado interés debido a la mejora de sus propiedades funcionales en comparación con los almidones no modificados (Dankar, Haddarah, Omar, Pujolà y Sepulcre, 2018a). El almidón se logra modificar mediante procesos físicos, químicos, enzimáticos y genéticos (Maniglia, Castanha, Le-Bail y Augusto, 2021).

2.3.1 Modificación física

Los tratamientos físicos como el calentamiento en seco, templado, la gelatinización parcial y la congelación-descongelación son métodos seguros para la modificación del almidón (Dankar et al., 2018a). Los gránulos de almidón se hinchan fácilmente tras la gelatinización parcial en una dispersión acuosa, liberando algunas de las pequeñas cadenas de almidón. Se ha reportado que el almidón liberado de los gránulos hinchados puede volver a asociarse formando capas protectoras sobre los gránulos, incrementando la estabilidad de la pasta contra el adelgazamiento por cizallamiento durante el pegado (Zhang y Lim, 2021).

La gelatinización parcial se emplea para cambiar las características granulares del almidón, las cuales se atribuyen a la lixiviación de fracciones de almidón soluble, principalmente amilosa (BeMiller y Huber, 2015). Además, cuando un almidón se trata físicamente, se pueden agregar diferentes hidrocoloides al almidón para mejorar el efecto de la modificación física (Zhang y Lim, 2021).

El tratamiento por templado es un método eficaz utilizado para la reorganización de las cadenas moleculares del almidón (Zhang y Lim, 2021). Este proceso tiene la ventaja de incrementar la cristalinidad de los materiales y debilitar la relajación estructural, esta

modificación mejora la estabilidad térmica y las propiedades reológicas del almidón (Din, Xiong y Fei, 2015).

Existen algunos métodos no térmicos tales como la ultra-sonicación, las altas presiones hidrostáticas y el procesamiento por campo de pulso eléctrico para lograr la modificación física del almidón, las cuales se basan en el reordenamiento estructural de las cadenas poliméricas del almidón sin necesidad de utilizar calor (Grgić et al., 2019).

2.3.2 Modificación química

La modificación química del almidón se lleva a cabo mediante la introducción de un grupo funcional en las moléculas de los polímeros del almidón en su forma nativa, esto provoca cambios en las propiedades fisicoquímicas de la molécula (Din et al., 2015). Este proceso produce modificaciones que se ven reflejadas en la gelatinización, características de pegado y retrogradación de los gránulos de almidón (Din et al., 2015). Las modificaciones químicas pueden realizarse mediante eterificación, esterificación, oxidación y reticulación (Ashogbon, 2021).

La eterificación es un método de modificación en el que los grupos hidroxilo se sustituyen con grupos carboximetilo, hidroxipropilo y / o hidroxietilo mediante la formación de un enlace éter (R-O-R). Aunque la metodología de eterificación puede variar, normalmente requieren un catalizador alcalino para iniciar las sustituciones químicas; donde se usa comúnmente hidróxido de sodio (Heinze, Liebert, Heinze y Schwikal, 2004). Uno de los métodos de eterificación común para el almidón es la hidroxipropilación (Figura 3), que se obtiene mediante el tratamiento del almidón con óxido de propileno en presencia de un catalizador alcalino fuerte (Singh, Kaur y McCarthy, 2007). La reacción generalmente requiere que el almidón esté en suspensión y se lleva a cabo a temperaturas de 40 °C. Los grupos hidroxilo del almidón se sustituyen mediante un mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica, con grupos hidroxipropilo. Los derivados de hidroxipropil almidón resultantes son fisicoquímicamente similares a los del método de carboximetilación; sin embargo, el grupo hidroxipropilo es más voluminoso y, por lo tanto, puede romper las fuerzas inter e intramoleculares en el almidón (Singh et al., 2007). Como resultado, los enlaces de hidrógeno se rompen y debilitan los gránulos de almidón, lo que conduce a una mayor

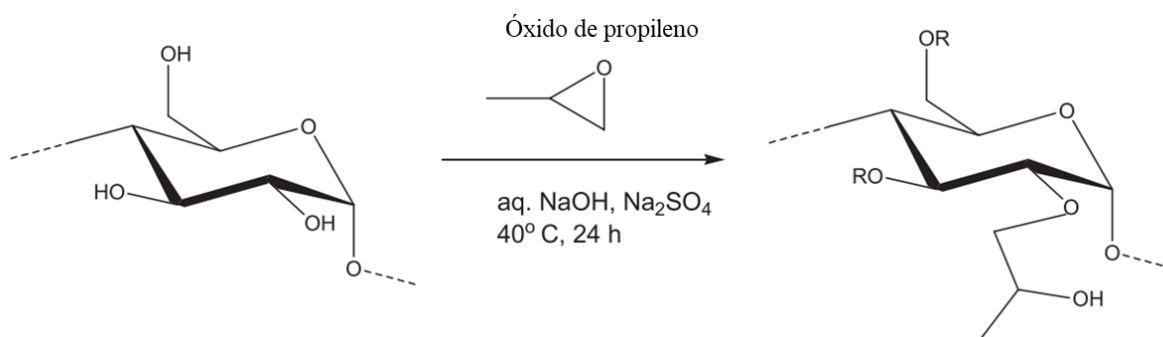


Figura 3. Reacción química de hidroxipropilación
Fuente: Lawal (2009)

flexibilidad rotacional de las regiones amorfas del almidón, lo que permite una mayor absorción de agua (Masina et al., 2017).

Es importante mencionar, que el grupo hidroxipropilo reduce la fuerza y la cantidad enlaces de hidrógeno internos en el almidón disminuyendo sustancialmente la capacidad del almidón para recristalizar, lo que reduce la propiedad de retrogradación del almidón, produciendo un derivado que es estable a altas temperaturas (Pal, Singhal, & Kulkarni, 2002). Además, esta alteración en la estructura ordenada del copolímero hace que el hidroxipropil almidón sea más accesible a las moléculas de agua y, por tanto, incrementa el carácter hidrofílico del hidroxipropil almidón (Masina et al., 2017). Cuando se combina el almidón con la propiedad hidrófila innata del grupo hidroxipropilo, los derivados de hidroxipropil almidón presentan capacidades de hinchamiento y viscosidades mejoradas. Esto hace que dichos almidones modificados sean aplicables como excipientes en formulaciones que requieren congelación-descongelación a largo plazo, estabilidad en almacenamiento en frío (Pal et al., 2002).

Por su parte, la reticulación es un método de modificación química, en la cual los almidones nativos se transforman químicamente utilizando diferentes agentes de reticulación (Figura 4), tales como trimetafosfato de sodio (TMFS), tripolifosfato de sodio (TPFS), epiclorhidrina (ECH) y cloruro de fosforilo (POCl_3). Se cree que esta técnica juega un papel importante en la mejora de las propiedades funcionales, la congelación, descongelación y la estabilidad del almacenamiento (Chung, Woo y Lim, 2004). El TMFS, TPFS, POCl_3 y una mezcla de ácido adípico o anhídrido acético se pueden utilizar como agentes de reticulación para aplicaciones en la industria de alimentos. Entre estos reactivos, el TMFS, es uno de los aditivos alimentarios más importantes, ya que presenta baja toxicidad, siendo un agente de reticulación muy eficaz (Gui-Jie, Peng, Xiang-Sheng, Xing y Tong, 2006).

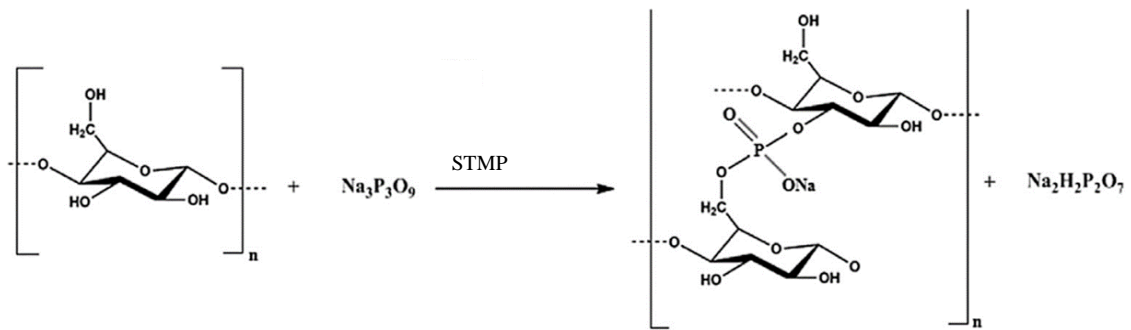


Figura 4. Reacción química de reticulación del almidón con STMP
Fuente: Sukhija, Singh y Riar (2016)

Un tipo de almidón reticulado es el fosfato de dialmidón que se produce en condiciones alcalinas haciendo reaccionar los gránulos de almidón con TMFS o POCl_3 (Wurzburg, 1986). Se cree que durante el proceso de reticulación se generan enlaces intermoleculares en varios lugares de la molécula de almidón, que da como resultado la estabilidad del gránulo mismo, mediante la utilización de reactivos químicos que forman enlaces éter o éster entre los grupos hidroxilo en la molécula de almidón (Ashogbon, 2021). Muchos productos comerciales utilizan fosfato de dialmidón hidroxipropilado (E 1442) que se produce mediante la combinación de la hidroxipropilación y la reticulación (Mehfooz, Ali, Shaikh y Hasnain, 2020). Al igual que otros métodos de modificación química, la reticulación del almidón también se ve influenciada por diversos factores, dentro de los que destacan el origen botánico del almidón, la composición y concentración del reactivo, el pH, el grado de sustitución, la temperatura y el tiempo de reacción (Zia Ud, Xiong y Fei, 2017).

2.3.3 Modificación dual

Con el fin de mejorar las propiedades funcionales del almidón, y por lo tanto, su aplicación, se han introducido los métodos de modificación dual (Figura 5). La modificación dual es una estrategia tecnológica que implica la combinación de métodos químicos, físicos y/o enzimáticos, pero el método más comúnmente utilizado es el de doble modificación química, el cual implica la combinación de diferentes métodos químicos tales como la acetilación-oxidación, reticulación-acetilación o reticulación-hidroxipropilación (Zia Ud et al., 2017). Los almidones químicamente modificados por un método dual presentan una amplia gama de aplicaciones en la industria alimentaria como agentes aglutinantes, espesantes y emulsionantes, mientras que, en la industria no alimentaria pueden utilizarse como absorbentes de metales pesados (Din et al., 2015). Se ha observado que las propiedades químicas y físicas del almidón de plátano nativo se han mejorado con éxito al exponer el almidón nativo a un proceso de modificación química dual del tipo oxidación-acetilación (Zamudio, Vargas, Gutiérrez y Bello, 2010). En la Figura 5 se presenta una reacción típica de modificación dual de almidón.

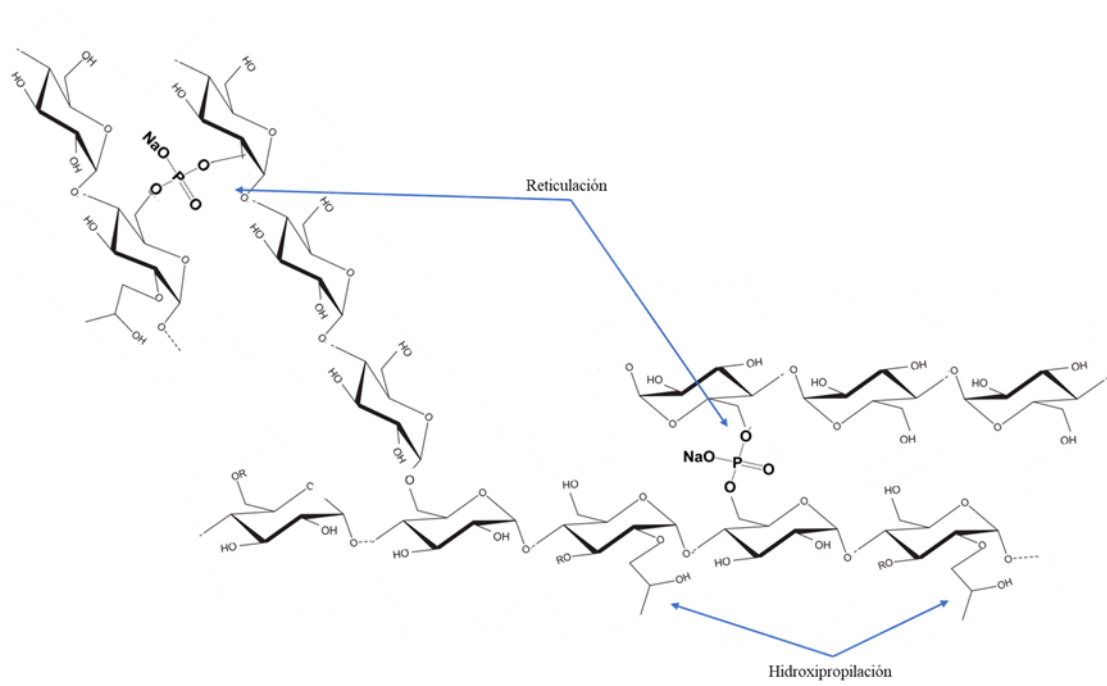


Figura 5. Posible estructura de almidón con doble modificación química
Fuente: Elaboración propia

2.4 Chayote (*Sechium edule*)

Es una planta cucurbitácea nativa de México y Centroamérica, que ha sido cultivada en pequeña escala en algunos países como Inglaterra, Francia y España. Esta planta produce frutos de diferentes formas y tamaños, tallos verdes, hojas tiernas y tubérculos, todos ellos comestibles. El chayote ha sido importante en la dieta autóctona desde la época precolombina y es un importante cultivo de exportación de algunos países de América Latina (Hernández, Montoya y Ramírez, 2007). La planta se caracteriza por presentar un sistema radical que se ramifica cerca de la superficie del suelo y forma raíces tuberosas las cuales dependiendo de la región y grupo indígena que se trate, recibe diferentes nombres como: “chayotextle”, “chinchayote”, “chayocamote”, “chayotectli”, “camochayote”, “cueza” y “ichinta”, siendo esta parte la más nutritiva de la planta (Cruz y López, 2005). El chayote y sus distintas partes son fuente de componentes nutricionalmente importantes (Tabla 1).

2.4.1 Chayotextle

Es una parte engrosada de las raíces principales del chayote, se ubica dentro de las raíces tuberizadas, se localizan en la parte terminal del sistema radical y aparecen durante el primer año de crecimiento de la planta. Poseen una forma no bien definida con tendencia cilíndrica alargada y pequeñas estrangulaciones, con una longitud media de 21.4 cm, un grosor de 3.62 cm, es de color crema y de textura áspera en la parte externa (Cruz y López, 2005). Generalmente, tienen la función principal de fijar y sostener a la planta, absorber el agua y los elementos nutritivos que precisa para su crecimiento, otra de las funciones del chayotextle es actuar como un órgano de reserva de energía que le permite a la planta sobrevivir en condiciones desfavorables (Cruz y López, 2005).

En algunos componentes nutricionalmente importantes tales como carbohidratos, proteínas, ácido ascórbico, niacina, fósforo y en especial el almidón, la raíz tuberizada del chayote supera al mismo fruto. Hernández, Agama, González, Bello y Vargas (2011) reportaron que el chayotextle presenta un contenido de humedad del 74.2%, además de 25.8% de sólidos, de los cuales, el 59.4% es almidón.

Tabla 1. Composición química del fruto, tallos jóvenes y raíces de (*Sechium edule*)

Componente	Fruto	Semilla	Vástago	Raíz
Calorías (%)	26-31	-	60	79
Humedad (%)	89-93.4	-	89.7	79.7
Azúcares solubles (%)	3.3	4.2	0.3	0.6
Almidón (%)	0.2	1.9	0.7	13.6
Proteínas (%)	0.9-1.1	5.5	4	2
Grasas (%)	0.1-0.3	-	0.4	0.2
Carbohidratos (%)	3.5-7.7	60	4.7	17.8
Fibras (%)	0.4-1.0	-	1.2	0.4
Cenizas (%)	0.4-0.6	-	1.2	1
Ca (mg)	12-19	-	58	7
P (mg)	4-30	-	108	34
Fe (mg)	0.2-0.6	-	2.5	0.8
Vitamina (mg) A	5	-	615	-
Tiamina (mg)	0.03	-	0.08	0.05
Riboflavina (mg)	0.04	-	0.18	0.03
Niacina (mg)	0.4-0.5	-	1.1	0.9
Ácido ascórbico (mg)	11-20	-	16	19

Fuente: Lira, (1996)

2.4.2 Almidón de chayotextle

El almidón de chayotextle ha demostrado poseer características fisicoquímicas, moleculares y morfológicas comparables con almidones obtenidos de fuentes convencionales como lo es el caso del almidón de papa (Jiménez, Salazar y Ramos, 2007). En la Tabla 2 se presenta la composición química del almidón de chayotextle (Hernández et al., 2011). Los gránulos del almidón de chayotextle presentan una mezcla de formas entre las que destacan las esféricas, ovaladas y poligonales con un tamaño de partícula promedio de entre 10 a 25 μm (Hernández et al., 2011).

El almidón de chayotextle se ha utilizado en la elaboración de empaques biodegradables para alimentos tales como recubrimientos comestibles para la conservación de frutas y espumas horneadas. Además, se ha empleado como aditivo alimentario en la elaboración de espagueti, fideos y galletas (Aila et al., 2013; Chavarría et al., 2021; González et al., 2020; Martínez et al., 2019; Vargas et al., 2017; Zavala, 2021). Sin embargo, hasta el momento solo se encontraron reportes del uso de almidón nativo de chayotextle. Por lo que, la modificación dual de este tipo de almidón es una alternativa tecnológicamente viable para potencializar sus propiedades funcionales, tecnológicas y moleculares. Lo anterior, con fundamento en que la modificación química del almidón de otras fuentes (maíz, papa, frijol, malanga y cebada) ha mejorado significativamente sus propiedades fisicoquímicas, lo que, ha potencializado su uso como aditivo alimentario (Ashogbon et al., 2021; Basilio et al., 2019; Das et al., 2010; Granza et al., 2015; Hazarika et al., 2016; Mehfooz et al., 2020).

Tabla 2. Composición química del almidón de chayotextle

Almidón	Humedad (%)	Proteína (%)	Grasas (%)	Cenizas (%)	Pureza (%)	Contenido de Amilosa (%)
Chayotextle	4.7	0.33	0.34	0.39	89.1	26.3
Papa	11.2	0.22	0.240	0.35	93.4	27.6

Fuente: Hernández et al., (2011)

III. JUSTIFICACIÓN

La industria alimentaria actualmente emplea un sin número de aditivos alimentarios para mejorar las características fisicoquímicas y propiedades organolépticas de una gran cantidad de productos comerciales, dentro de los que destacan el uso de almidón de maíz nativo o modificado. Por lo que, es importante la búsqueda y desarrollo de nuevos aditivos alimentarios a partir de fuentes no convencionales, tales como el chayotextle, además de buscar mejorar las propiedades tecnológicas y funcionales de los mismos para hacer frente a las necesidades que la industria de alimentos plantea.

Por las razones antes mencionadas, la modificación dual del almidón nativo de chayotextle se presenta como una alternativa viable para mejorar las propiedades tecnológicas y funcionales del almidón nativo, lo que permitirá incrementar el uso potencial de este almidón en aplicaciones industriales.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Modificar químicamente el almidón de chayotextle (*Sechium edule*) y evaluar el efecto de la modificación sobre las propiedades fisicoquímicas, funcionales y moleculares.

4.2 Objetivos específicos

- Realizar una doble modificación química del almidón de chayotextle, empleando diferentes niveles de sustitución y reticulación.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas del almidón de chayotextle modificado.
- Determinar las propiedades funcionales del almidón de chayotextle modificado.
- Evaluar las propiedades moleculares del almidón de chayotextle modificado.

V. HIPÓTESIS

La doble modificación química mejora las propiedades del almidón nativo de chayotextle tales como la viscosidad, la capacidad de retención de agua y la estabilidad de gel, además de formar almidón resistente de tipo IV.

VI. METODOLOGÍA

6.1 Materiales

El almidón de chayotextle (*Sechium edule*) se aisló a partir de tubérculos frescos, los cuales se adquirieron de un mercado local de la región de Tulancingo, en el estado de Hidalgo, México. El Trimetafosfato de sodio T5508 y el Óxido de propileno 110205 se adquirieron de la empresa Sigma - Aldrich de México (Sigma - Aldrich S.A. de C.V., Toluca, Estado de México, México). Se usó un almidón de maíz, que está doblemente modificado para fines de comparación.

6.2 Métodos

En la Figura 6 se presenta el diagrama general del desarrollo del proyecto de investigación, que incluye el aislamiento del almidón de chayotextle, la doble modificación química y la caracterización, donde se evaluaron las propiedades fisicoquímicas (poder de hinchamiento, solubilidad y viscosidad), físicas (tamaño de partícula), térmicas (temperatura de gelatinización y el diferencial de entalpía) y químicas (identificación de grupos funcionales por medio de análisis de infrarrojo y resonancia magnética nuclear).

6.2.1 Almidón de chayotextle

6.2.1.1 Aislamiento

Para la obtención del almidón nativo de chayotextle se empleó la metodología propuesta por Flores et al., (2004). El tubérculo fue lavado y cortado en trozos de 5 a 6 cm por lado. Posteriormente, se molió en una licuadora tipo industrial, a velocidad baja durante 2 min. El homogenizado se tamizó consecutivamente en mallas de 40 U.S. (425 μm) y 100 U.S. (250 μm) hasta que el agua del lavado fue clara. Los sólidos se secaron en un horno de convección (APEX, SSE 17 M) a 40 °C por 24 h. Finalmente, el almidón obtenido se pasó a través de una malla 100 U.S. y se almacenó en bolsas resellables de polietileno a temperatura ambiente para su posterior uso.

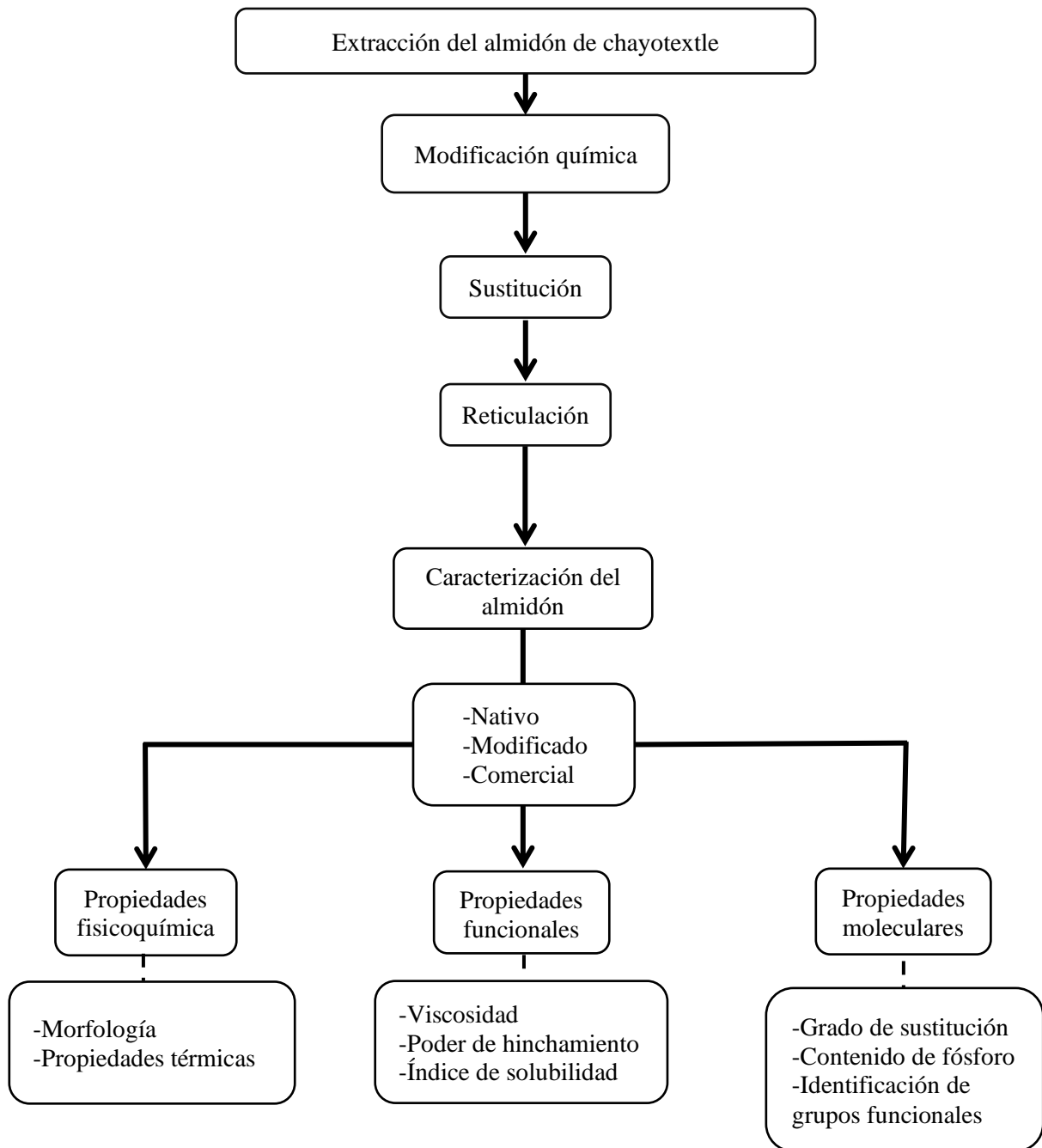


Figura 6. Diagrama general para el desarrollo experimental del proyecto de investigación

6.2.2 Modificación por hidroxipropilación

La modificación por hidroxipropilación del almidón de chayotextle se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por Mehfooz et al., (2020). En un vaso de precipitado se colocaron 500 g de almidón (base seca), se agregaron 100 g de sulfato de sodio anhidro y 1 L de agua destilada, se homogenizó perfectamente la solución durante 30 min. a continuación, se ajustó el pH a 11 con NaOH 1 M. Basado en el peso del almidón (base seca), se añadió un 10%, 25% y un 40% p/v de óxido de propileno a tres lotes diferentes de la suspensión de almidón. Posteriormente, se dejó reaccionar la mezcla durante 24 h a 35 °C en un matraz con tapón de rosca. El pH se ajustó nuevamente a 11, después de 24 h con solución de NaOH 1 M.

6.2.3 Modificación por reticulación

La modificación por reticulación se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Mehfooz et al., (2020). A cada muestra de almidón hidroxipropilado se le añadió 1% y 5% p/p de trimetafosfato de sodio con base en el peso del almidón. Se dejó reaccionar la mezcla resultante durante 3 h a 35 °C en condiciones de agitación. Después de la reacción, se utilizó una solución de HCl 1 M para ajustar el pH entre 5 y 6. La suspensión de almidón se centrifugó de cuatro a cinco veces a $2350 \times g$ durante 5 min. para eliminar el exceso de productos químicos. Posteriormente, el almidón lavado se secó en un horno a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales para la modificación dual de almidón nativo de chayotextle y su nomenclatura.

Tabla 3. Descripción de las condiciones de modificación dual de almidón de chayotextle

Tratamiento	Modificación por Sustitución (hidroxipropilación)	Modificación por Reticulación
T1		1%
T2	10%	5%
T3		1%
T4	25%	5%
T5		1%
T6	40%	5%
Ch	Almidón de Chayotextle Nativo	
PT	Almidón de Maíz Comercial (Polar Tex)	

6.2.4 Grado de sustitución

La determinación del grado de sustitución se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por el compendio de especificaciones para aditivos alimentarios (FAO, 2018). Se pesaron 50 mg de almidón modificado y se colocaron dentro de un vaso de precipitado de 100 mL, se adicionaron 25 mL de ácido sulfúrico 1 N, posteriormente se colocó el vaso dentro de un baño de agua en ebullición hasta que la muestra se homogeneizó y se llevó a enfriamiento, posteriormente se agregaron 100 mL de agua destilada. A continuación, se tomó 1 mL de la solución resultante y se colocó en un tubo Falcón de 25 mL, los tubos se sumergieron dentro de un baño de agua fría y se agregaron 8 mL de ácido sulfúrico concentrado posteriormente, los tubos se mezclaron y se colocaron en un baño con agua hirviendo durante 3 min. e inmediatamente los tubos se colocaron en un baño frío (con hielos) hasta que la solución estuviera fría, a continuación, se agregaron cuidadosamente 0.6 mL de ninhidrina e inmediatamente se homogenizó y se colocaron los tubos en un baño de agua a 25 °C por 100 min. Transcurrido el tiempo, se ajustó el volumen de cada tubo a 25 mL con ácido sulfúrico concentrado y se homogenizó nuevamente, se dejó reposar durante 5 min para su posterior lectura en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 nm, utilizando una celda de cuarzo.

6.2.5 Caracterización morfológica

6.2.5.1 Microscopia electrónica de barrido

Para determinar la morfología de los gránulos se utilizó el método reportado por Paredes, Schevenin, Hernández y Cárabez (1989). Las muestras de almidones nativo y modificados, se dispersaron cuidadosamente sobre una cinta de carbono de doble adhesión, la cual se fijó previamente en un soporte de aluminio para microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800 LV. Las muestras se colocaron en el ionizador de metales en donde se recubrieron con una capa de oro. Las muestras se observaron al microscopio electrónico de barrido a resoluciones de 1000X, 3500X y 4000X.

6.2.6 Caracterización funcional

6.2.6.1 Poder de hinchamiento

La determinación del poder de hinchamiento de los almidones nativos y modificados se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Mehfooz et al., (2020). Se preparó una suspensión de almidón de chayotextle usando 0.6 g de almidón y 30 mL de agua destilada en un tubo para centrífuga. La suspensión se calentó en baño de agua a 30, 50, 70 y 90 °C durante 30 min. homogenizando ocasionalmente. A continuación, se dejó enfriar el tubo a temperatura ambiente para posteriormente centrifugarlo a 6500 \times g durante 15 min. el poder de hinchamiento (PH) se calculó utilizando la fórmula siguiente:

$$PH_{(g/g)} = \frac{P_2 - P_1}{P}$$

Donde P_2 es el peso de la pasta sedimentada con el tubo de centrífuga en gramos. P_1 es el peso del tubo de centrífuga vacío en gramos. P es el peso en gramos del almidón seco.

6.2.6.2 Solubilidad

Para la determinación de la solubilidad de los almidones nativos y modificados se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Liu et al., (2014). Se preparó una suspensión de almidón de chayotextle usando 0.6 g de almidón y 30 mL de agua destilada en un tubo para centrífuga. La suspensión se calentó a 30, 50, 70 y 90 °C durante 30 min homogenizando ocasionalmente. A continuación, se dejó enfriar el tubo a temperatura ambiente para posteriormente centrifugarlo a 6500 \times g durante 15 min. Se decantó el sobrenadante en charolas de aluminio previamente pesadas (secas y a peso constante), posteriormente se secó en un horno a 110 °C durante 12 h y se pesó para calcular la solubilidad del almidón (%), de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$IS_{(\%)} = \frac{I_2}{I_1} \times 100$$

Donde I_2 es el peso de los sólidos disueltos. I_1 es el peso de la muestra.

6.2.7 Caracterización térmica

6.2.7.1 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas de los almidones nativos y modificados se analizaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido Q2000 (TA-Instrument), de acuerdo con el método propuesto por Paredes, Bello y López (1994). Se pesaron 2 mg de muestra (en base seca, por triplicado) dentro de una charola de aluminio, posteriormente se le adicionaron 7 μL de agua desionizada. La charola se selló herméticamente y se dejó hidratar durante 30 min. Como referencia se utilizó una charola vacía. La muestra se sometió a una rampa de temperatura de 30 a 120 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. la temperatura de inicio (T_i), la temperatura de gelatinización o de pico (T_p), la temperatura final (T_f) y la diferencia de entalpía (ΔH) se obtuvieron directamente del análisis que se realizó mediante el software TA Instruments, versión 4.4.

6.2.8 Caracterización reológica

6.2.8.1 Análisis rápido de viscosidad

Para determinar el perfil de viscosidad de las dispersiones de almidón se empleó la metodología propuesta por la (AACC 2000). El almidón nativo, modificado y comercial (3 g con una base de humedad del 14 %) se pesaron directamente en recipientes de aluminio del RVA y se añadió agua destilada para alcanzar un peso total de 28 g. La suspensión obtenida se mantuvo a 50 °C durante 30 s, se calentó a 95 °C en 4.40 min (a 10.23 °C/min) y se mantuvo a 95 °C durante 4 min. Luego se enfrió a 50 °C en 2 min (a 22.5 °C/min) y se mantuvo a 50 °C durante 2 min. la velocidad de rotación de la paleta fue de 960 rpm durante los primeros 10 s y luego se redujo y mantuvo a 160 rpm durante el resto del experimento. Todas las mediciones se realizaron por triplicado y se usó el software de ventana Thermocline para procesar los datos los cuales se expresaron en Pa s.

6.2.9 Caracterización estructural

6.2.9.1 Espectrometría infrarroja por la transformada de Fourier

La identificación de los grupos funcionales se realizó por espectrometría infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR de los almidones nativo y modificados se obtuvieron directamente usando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) conectado con un espectrómetro (Perkin Elmer, Spectrum One, Waltham, MA, EE. UU.). La medición se realizó en modo de transmitancia en la región de 4000 - 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

6.2.9.2 Resonancia magnética nuclear (^{13}C RMN y ^{31}P RMN)

Para el análisis de resonancia magnética nuclear se disolvieron 10 mg de los almidones modificados en 1 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) para solubilizar el almidón. La solución se mantuvo en agitación constante durante 60 min. y posteriormente se dejó en reposo por 24 h. Transcurrido el tiempo se colocó la muestra en un equipo de RMN (VARIAN-NMR 400 MHz, Germany), donde las muestras se sometieron a 16 barridos, a 25°C durante 6 h.

6.2.10 Análisis estadístico

Los datos se presentan como la media \pm desviación estándar. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia del 95% ($\alpha=0.05$). Para la comparación de medias se utilizó el método de comparaciones múltiples mediante la prueba de Tukey con $\alpha=0.05$. El análisis de los datos se llevó a cabo mediante el paquete estadístico IBM SPSS-STATISTICS versión 25. Adicionalmente, se realizó un análisis de componentes principales para ver las relaciones que existen entre las variables de estudio. Se analizó el efecto de los factores mediante un diseño experimental 3^2 y a partir de ahí se obtuvo la gráfica de Pareto mediante el paquete estadístico Statistic v. 12.5 (Statsoft®, Tulsa, OK, USA).

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La coloración de los almidones obtenidos a partir de chayotextle, tanto nativo como modificado se muestran en la Figura 7. En la cual se observa que el almidón de chayotextle modificado (T1, T2, T3, T4, T5 y T6) exhibe características visuales similares a las del almidón de chayotextle nativo (Ch).

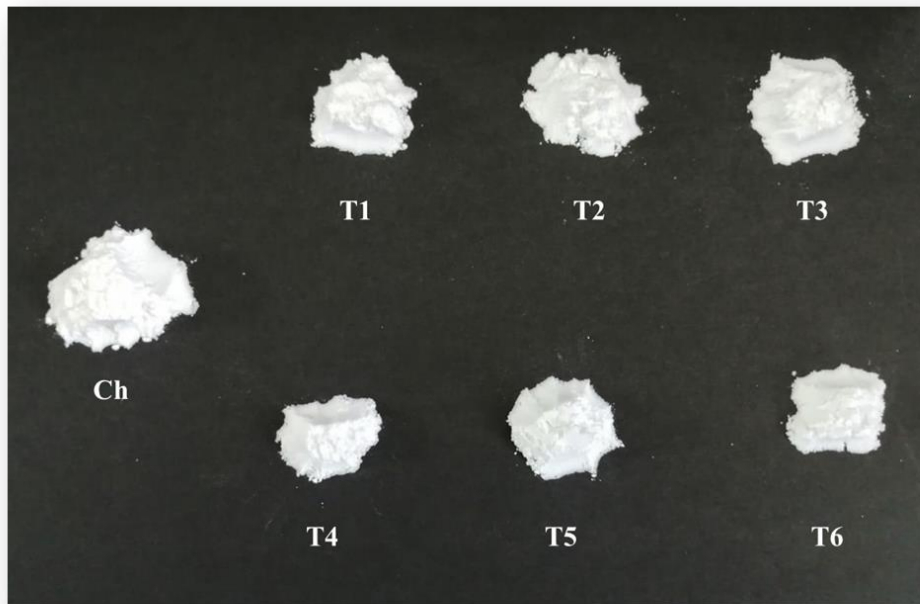


Figura 7. Almidón de chayotextle nativo (Ch) y modificado (T1, T2, T3, T4, T5 y T6; ver Tabla 3)

7.1 Morfología

7.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 8 se presentan las micrografías de los gránulos de almidón nativo de chayotextle (Figura 8A) y almidón comercial modificado de maíz (Figura 8B). En general, los gránulos de almidón de chayotextle nativo presentan formas esféricas y ovaladas, coincidiendo con lo reportado por Hernández et al. (2011) y Jiménez et al. (2007); mientras que los gránulos del almidón de maíz modificado comercial exhiben formas poliédricas, las cuales coinciden con lo descrito para un almidón de maíz (López, Zaritzky y García, 2010), de acuerdo con la ficha técnica del almidón comercial, se corrobora que es un almidón de maíz. Cabe destacar, que la presencia de gránulos truncados en el almidón de chayotextle fue mínima indicando que el proceso de extracción fue el adecuado y no se dañaron los gránulos durante este proceso. Por otro lado, se puede apreciar que los gránulos de almidón de chayotextle modificado (Figura 9A, B, C) no sufrieron cambios en la estructura exterior, independientemente de las condiciones experimentales evaluadas en cada tratamiento. De acuerdo con Hazarika y Sit (2016), las modificaciones químicas no comprometen la estructura granular del almidón durante el proceso de modificación; lo anterior, reportado en almidón de malanga doblemente modificado.

7.2 Grado de sustitución

En la Tabla 4 se muestran los valores del porcentaje de hidroxipropilación y de sustitución molar para los almidones modificados, nativo y comercial. Se puede observar que todos los tratamientos presentaron valores en un intervalo de 0.29 a 1.19% de hidroxipropilación, valores inferiores a los obtenidos en el almidón de maíz comercial PT (2.97%). Lawal (2011); Mehfooz et al. (2020) reportaron valores de hidroxipropilación y sustitución molar superiores a lo obtenido en este estudio para almidón de cebada y chícharo, respectivamente; lo anterior, bajo metodologías similares a las propuestas en este estudio. Estas diferencias pueden ser atribuidas al tipo y fuente de almidón y a las condiciones de proceso.

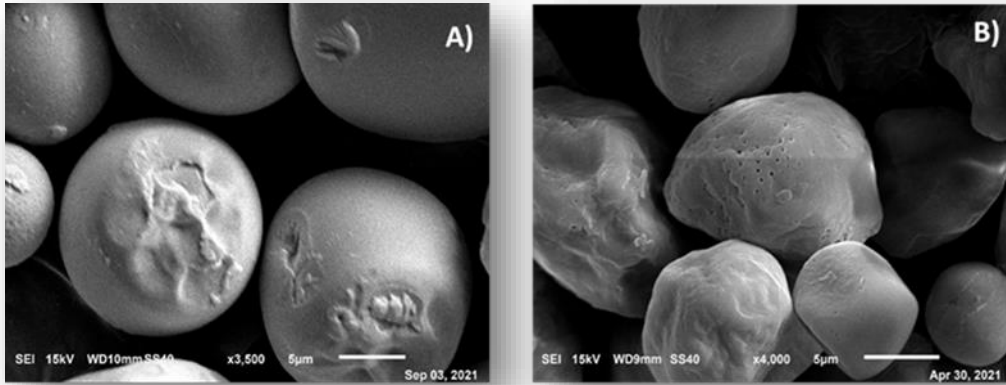


Figura 8. Micrografías de los gránulos de almidón nativo de chayotextle (A) y almidón modificado de maíz Polar Tex (B)

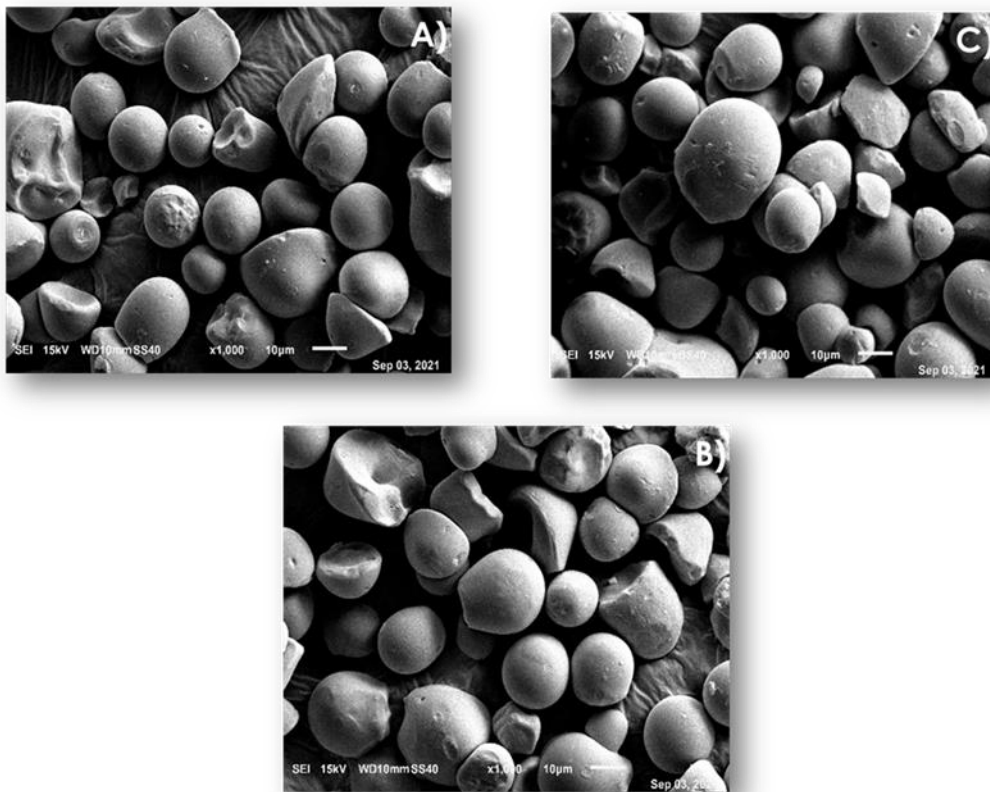


Figura 9. Micrografías de almidones de chayotextle modificados observados a 1000X T2 10% OP y 5% TMFS (A), T4 25% OP y 5% TMFS (B) y T6 40% OP y 5% TMFS (C)

Tabla 4. Valores de hidroxipropilación y sustitución molar para los almidones modificados, nativo y comercial

Tratamiento	% de hidroxipropil	Sustitución molar
T1	0.34 ± 0.06 ^a	0.0097 ± 0.002 ^a
T2	0.29 ± 0.03 ^a	0.0082 ± 0.001 ^a
T3	0.79 ± 0.02 ^c	0.0223 ± 0.001 ^c
T4	0.64 ± 0.07 ^b	0.0180 ± 0.002 ^b
T5	1.18 ± 0.08 ^d	0.0335 ± 0.002 ^d
T6	1.19 ± 0.03 ^d	0.0337 ± 0.001 ^d
Ch	0	0
PT	2.97 ± 0.13 ^e	0.0856 ± 0.004 ^e

Los valores son la media ± la desviación estándar (n= 8). Letras diferentes en la misma columna representan diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$). **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial)

De igual manera, se observa que el tratamiento T4 con un grado de reticulación mayor presentó un valor de 0.64% de hidroxipropilación, el cual es menor al valor obtenido en el tratamiento T3 con un grado de reticulación menor (0.79% de hidroxipropilación), esto se atribuye a que la hidroxipropilación puede verse influenciada por el grado de reticulación del almidón, ya que ambas modificaciones se llevan a cabo en los mismos átomos de carbonos (C₂, C₃ y C₆) de la molécula de glucosa del almidón (Singh et al., 2007). Por otro lado, de acuerdo con la literatura, se ha reportado que, almidones nativos que han sido sometidos a modificaciones químicas y que exhiben un grado de modificación bajo presentan mejoras significativas en sus propiedades funcionales como el poder de hinchamiento y la viscosidad en comparación con el almidón sin modificar (Singh et al., 2007). Por su parte Mehfooz et al. (2020), también reportaron que almidones de cebada doblemente modificados por hidroxipropilación, presentaron un incremento en el poder de hinchamiento, claridad de la pasta, capacidad de retención de agua y viscosidad, características que otorgan mejoras en las propiedades reológicas y sensoriales de una formulación de sopa.

7.3 Propiedades funcionales

7.3.1 Poder de hinchamiento

En la Tabla 5 se presentan los valores del poder de hinchamiento para los almidones modificados, nativo y comercial PT. En general, se puede apreciar que la modificación por hidroxipropilación tuvo un efecto positivo sobre el poder de hinchamiento, ya que los tratamientos presentaron valores superiores a los controles, sin embargo, el poder de hinchamiento de los almidones modificados se ve influenciado por la temperatura de trabajo, donde los valores más altos se obtuvieron a 90 °C (16.80 a 27.68 g/g). No obstante, diferencias estadísticas significativas ($p < 0.05$) se obtuvieron entre tratamientos modificados, donde los tratamientos T1, T3 y T5 obtuvieron valores superiores (26.16 a 27.68 g/g) en comparación con los tratamientos T2, T4 y T6 (16.80 a 19.81 g/g), asociado a las diferencias en el grado de reticulación de las muestras.

Tabla 5. Valores del poder de hinchamiento para los almidones modificados, nativo y comercial a diferentes temperaturas

<i>Tratamiento</i>	Poder de hinchamiento (g/g)			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
T1	2.96 ± 0.07 ^b	3.09 ± 0.16 ^{abc}	17.45 ± 0.76 ^e	26.58 ± 0.56 ^f
T2	2.77 ± 0.13 ^b	2.81 ± 0.11 ^{ab}	15.28 ± 0.44 ^d	19.81 ± 0.28 ^e
T3	3.76 ± 0.16 ^c	3.83 ± 0.38 ^d	20.37 ± 0.34 ^g	27.68 ± 0.10 ^g
T4	2.83 ± 0.11 ^b	3.35 ± 0.18 ^c	17.73 ± 0.22 ^e	17.84 ± 0.47 ^d
T5	2.96 ± 0.08 ^b	3.09 ± 0.08 ^{abc}	19.36 ± 0.30 ^f	26.16 ± 0.23 ^f
T6	2.89 ± 0.11 ^b	3.19 ± 0.16 ^c	14.39 ± 0.35 ^c	16.80 ± 0.46 ^c
Ch	2.53 ± 0.21 ^a	2.78 ± 0.07 ^a	7.20 ± 0.36 ^a	7.32 ± 0.08 ^a
PT	2.50 ± 0.05 ^a	3.13 ± 0.07 ^{bc}	12.61 ± 0.05 ^b	12.68 ± 0.14 ^b

Los valores son la media ± la desviación estándar (n= 6.). Letras diferentes en la misma columna representan diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$). **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial)

De acuerdo con la literatura, la modificación química por hidroxipropilación incrementa el poder de hinchamiento del almidón nativo, debido a la incorporación de grupos hidroxipropilo y mayor afinidad de este grupo con el agua, tal como lo reportan López et al. (2010), en almidón de maíz hidroxipropilado. Por otro lado, se ha reportado que la reticulación reduce el valor de este parámetro debido a que se fortalece la integridad granular del almidón, lo cual concuerda con lo reportado por Sharma, Kaur, Sandhu y Godara (2020), lo que promueve un descenso en el poder de hinchamiento del almidón de frijol reticulado.

7.3.2 Solubilidad

Los valores del índice de solubilidad para los almidones modificados, nativo y comercial se presentan en la Tabla 6, se puede apreciar que se presentó una disminución ($p < 0.05$) en el porcentaje de solubilidad de los almidones modificados en comparación con el almidón nativo; no obstante, el efecto fue dependiente de la temperatura de trabajo, ya que a mayor temperatura mayor solubilidad. Sin embargo, este efecto no se observó en el almidón de maíz comercial, que presentó valores bajos en el índice de solubilidad independientemente de la temperatura. El almidón de chayotextle nativo (Ch) presentó la mayor solubilidad (45.63%) a 90 °C, mientras que los almidones modificados presentaron valores de solubilidad en un rango entre 3.67 a 6.28%. Lawal (2011) reportó un incremento en la solubilidad del almidón de chícharo modificado por hidroxipropilación. Por un lado, la modificación por hidroxipropilación promueve la lixiviación de fracciones de amilosa y amilopectina causadas por el debilitamiento de los enlaces inter e intramoleculares de la molécula de almidón, esto debido a que el grupo hidroxipropilo es más voluminoso que el grupo hidroxilo (Singh et al., 2007). Sukhija et al. (2016), reportaron valores menores en el índice de solubilidad de un almidón de (*Amorphophallus paeoniifolius*) reticulado. Singh et al. (2007). mencionan que la modificación por reticulación fortalece la integridad granular debido a la formación de nuevos enlaces entre las cadenas del almidón, disminuyendo así el índice de solubilidad, lo que coincide con los resultados obtenidos en este estudio ya que los tratamientos con mayor grado de reticulación (T2, T4 y T6) presentan menor solubilidad en comparación con los tratamientos que tienen un menor grado de reticulación (T1, T3 y T5); lo anterior, sugiere que el índice de solubilidad está fuertemente influenciado por el proceso de reticulación.

Tabla 6. Valores del índice de solubilidad para los almidones modificados, nativo y comercial a diferentes temperaturas

Tratamiento	Índice de solubilidad (%)			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
T1	0.40 ± 0.01 ^{de}	0.39 ± 0.24 ^a	2.60 ± 0.56 ^b	5.09 ± 0.86 ^c
T2	0.38 ± 0.10 ^{cd}	0.40 ± 0.13 ^a	2.16 ± 0.22 ^b	3.67 ± 0.89 ^b
T3	0.46 ± 0.23 ^{de}	0.50 ± 0.14 ^a	2.97 ± 0.20 ^b	6.28 ± 0.56 ^d
T4	0.25 ± 0.11 ^b	0.39 ± 0.24 ^a	2.17 ± 0.12 ^b	4.50 ± 0.36 ^c
T5	0.31 ± 0.03 ^{bc}	0.40 ± 0.26 ^a	3.29 ± 0.15 ^b	5.90 ± 0.10 ^d
T6	0.46 ± 0.45 ^e	0.49 ± 0.22 ^a	3.16 ± 0.17 ^b	4.66 ± 0.28 ^c
Ch	0.16 ± 0.36 ^a	0.46 ± 0.25 ^a	15.24 ± 0.94 ^c	45.63 ± 0.46 ^e
PT	0.61 ± 0.02 ^f	0.68 ± 0.98 ^b	0.89 ± 0.41 ^a	0.99 ± 0.89 ^a

Los valores son la media ± la desviación estándar (n= 3.). Letras diferentes en la misma columna representan diferencias estadísticas significativas ($P \leq 0.05$). **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial)

7.4 Propiedades Térmicas

7.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

En la Tabla 7, se muestran las propiedades térmicas de los almidones modificados, nativo y comercial, obtenidas por análisis de calorimetría de barrido. En general, todos los almidones modificados (T1, T2, T3, T4, T5, y T6) presentaron un patrón de descenso en los valores de la entalpía (ΔH , 9.8 a 11.3 J/g) con respecto al almidón nativo (11.3 J/g), de igual manera, se presentó una disminución en la temperatura de gelatinización inicial (T_i), final (T_f) y pico (T_p) de los almidones modificados en comparación con el almidón de chayotextle nativo, este patrón se hizo más evidente conforme se incrementaba el nivel de hidroxipropilación (sustitución) Figura 10, estos resultados concuerdan con lo reportado por Mehfooz et al. (2020), quienes reportan que el almidón de cebada doblemente modificado presentó una disminución en dichos valores; López et al. (2010), reportan un descenso en la temperatura de gelatinización y en la entalpía en almidón de maíz modificado bajo condiciones similares a las propuestas en este estudio. Este fenómeno es principalmente atribuido a la modificación del almidón por sustitución, ya que se sabe que la reticulación incrementa la temperatura de gelatinización y entalpía en la molécula de almidón; sin embargo, la inclusión de los grupos hidroxipropilo promueve la ruptura de los enlaces inter e intramoleculares de las cadenas de almidón lo que ocasiona la percolación del agua dentro de los gránulos del almidón, causando cambios en la estructura interna en del gránulo. Singh et al. (2007) menciona además que la disminución de la entalpía puede ser un indicativo de la ruptura de la doble hélice en la estructura amorfa del almidón que promueve la fusión de los gránulos de almidón.

Tabla 7. Propiedades térmicas de los almidones modificados, nativo y comercial

Tratamiento	T _i °C	T _p °C	T _f °C	ΔH J/g
T1	62.2 ± 0.24 ^{cd}	64.9 ± 0.25 ^c	70.8 ± 0.87 ^{bc}	11.3 ± 1.46 ^b
T2	61.7 ± 0.20 ^{bc}	64.5 ± 0.29 ^{bc}	70.7 ± 0.13 ^{bc}	11.2 ± 0.39 ^b
T3	61.8 ± 0.11 ^{bc}	64.4 ± 0.07 ^b	70.1 ± 0.30 ^{ab}	10.4 ± 1.12 ^{ab}
T4	60.8 ± 0.07 ^a	63.5 ± 0.12 ^a	69.3 ± 0.55 ^a	9.8 ± 1.70 ^{ab}
T5	61.6 ± 0.41 ^{bc}	63.8 ± 0.31 ^a	69.7 ± 0.88 ^{ab}	11.5 ± 0.82 ^b
T6	61.1 ± 0.70 ^{ab}	63.5 ± 0.08 ^a	69.8 ± 0.03 ^{ab}	10.9 ± 0.36 ^b
Ch	62.9 ± 0.18 ^d	65.8 ± 0.15 ^d	71.6 ± 0.09 ^c	11.3 ± 0.19 ^b
PT	64.6 ± 0.08 ^e	68.5 ± 0.12 ^e	74.0 ± 0.57 ^d	8.0 ± 1.55 ^a

Los valores son la media ± la desviación estándar (n= 4.). Letras diferentes en la misma columna representan diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$). **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial), **T_i**) Temperatura inicial, **T_p**) Temperatura pico, **T_f**) Temperatura final, **ΔH**) Entalpía de gelatinización

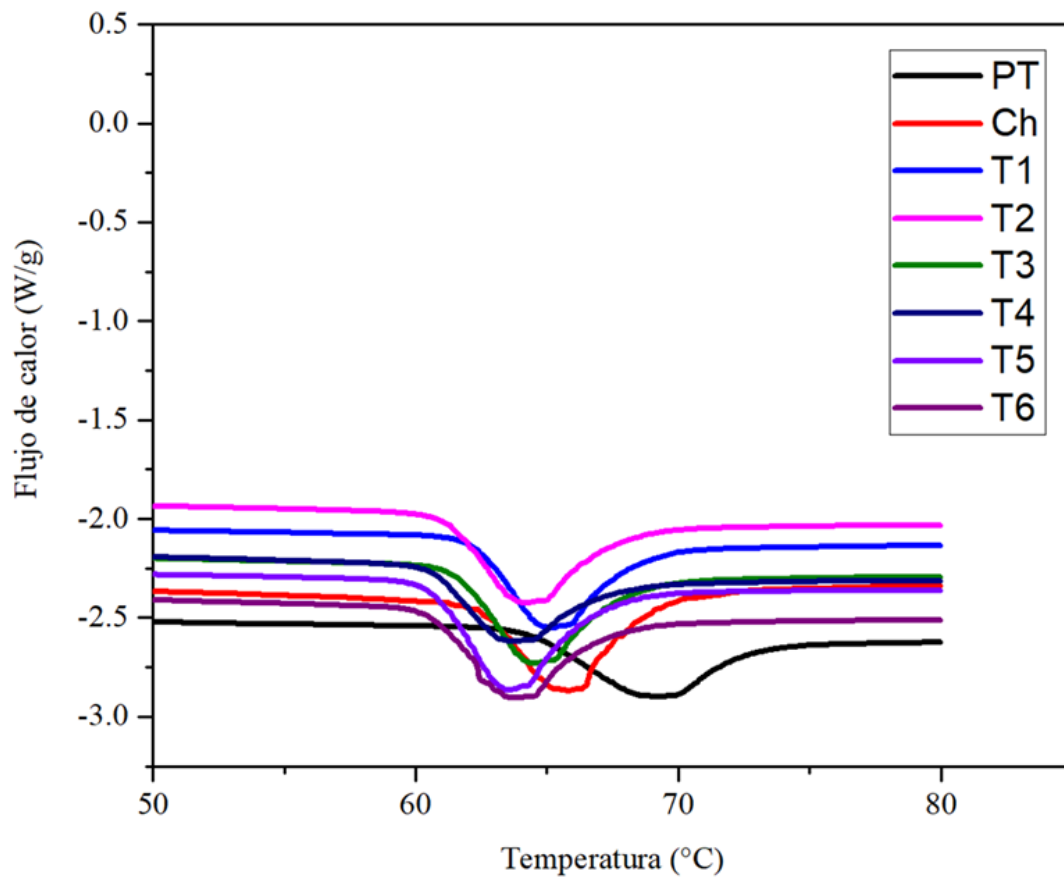


Figura 10. Termogramas de los almidones modificados, nativo y comercial.

T1 (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial)

7.5 Propiedades reológicas

7.5.1 Análisis rápido de viscosidad

Las propiedades de empastado del almidón nativo y modificado de chayotextle se muestran en la Tabla 8. Se puede apreciar como el pico de viscosidad (PV) de los almidones modificados T1 – T6 (16.4 a 20.5 Pa s) y del almidón nativo (13.3 Pa s) presentan valores más altos que el PV del almidón de maíz comercial (11.9 Pa s). Asimismo, los tratamientos T1, T2, T3 y T4 muestran un incremento en el PV conforme se incrementa el nivel de modificación. Mehfooz et al. (2020) reportaron un incremento en el parámetro de viscosidad en un almidón de cebada doblemente modificado, asociado a un efecto sinérgico entre ambos tipos de modificaciones, por un lado, la hidroxipropilación aumenta la capacidad de retención de agua de los gránulos, gracias a la alta afinidad con el agua del grupo hidroxipropilo y a una mayor interacción del agua con las cadenas poliméricas del almidón, lo cual es causado por los espacios intermoleculares que genera este grupo, mientras que, la reticulación promueve el desarrollo de una estructura más organizada y le permite resistir la disminución de la viscosidad causada por el cizallamiento (Singh et al., 2007). Para los tratamientos T5 y T6 se observó un fenómeno de descenso en el PV, lo cual es asociado con el nivel de modificación y la cantidad de grupos hidroxipropilo, ya que este puede comprometer la estructura molecular de las cadenas del biopolímero, debido a que es más voluminoso que el grupo hidroxilo, lo que causa que se reduzcan la cantidad y la fuerza de los enlaces inter e intramoleculares (Mehfooz et al., 2020). De acuerdo con el análisis estadístico, la reticulación es la modificación que mayor influencia tiene sobre el parámetro de viscosidad, seguido de la interacción entre la sustitución y la reticulación y por último la sustitución Figura 11.

Tabla 8. Propiedades de empastado del almidón de chayotextle nativo, modificado y comercial

Tratamiento	PV (Pa s)	BD (Pa s)	VF (Pa s)	SB (Pa s)
T1	16.4 ± 0.16 ^b	12.8 ± 0.58 ^{ab}	10.5 ± 0.12 ^{ab}	6.9 ± 0.29 ^{ab}
T2	23.1 ± 0.39 ^d	17.7 ± 0.56 ^{cd}	10.5 ± 0.78 ^{ab}	5.1 ± 0.62 ^{ab}
T3	16.8 ± 0.19 ^b	12.5 ± 1.69 ^{ab}	10.1 ± 1.00 ^{ab}	5.9 ± 2.51 ^{ab}
T4	25.3 ± 0.95 ^e	20.5 ± 2.11 ^d	16.7 ± 0.14 ^b	12.0 ± 1.17 ^b
T5	20.2 ± 0.01 ^c	15.5 ± 0.86 ^{bc}	9.3 ± 2.81 ^{ab}	4.6 ± 1.97 ^{ab}
T6	20.5 ± 0.24 ^c	16.1 ± 0.71 ^{bc}	15.1 ± 5.35 ^b	10.7 ± 5.82 ^b
Ch	13.3 ± 0.08 ^a	10.2 ± 0.08 ^a	4.2 ± 0.04 ^a	1.1 ± 0.03 ^a
PT	11.9 ± 0.12 ^a	8.7 ± 0.54 ^a	12.3 ± 0.01 ^{ab}	9.1 ± 0.42 ^{ab}

Los valores son la media ± la desviación estándar (n= 4). Letras diferentes en la misma columna representan diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$). **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial), **PV**) Pico de viscosidad, **BD**) Breakdown, **VF**) Viscosidad final, **SB**) Setback

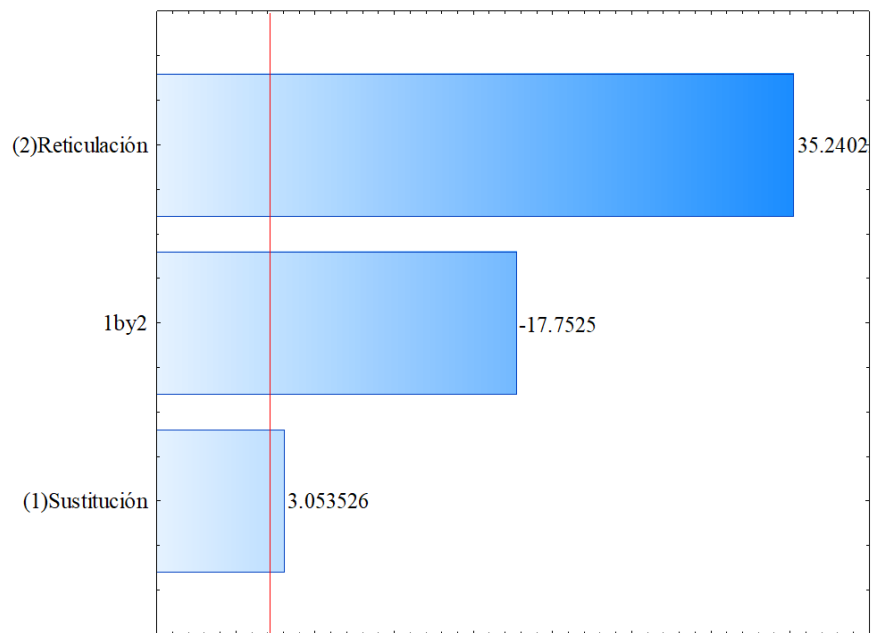


Figura 11. Diagrama de Pareto del efecto: del tipo de modificación sobre la viscosidad del almidón

7.6 Propiedades químicas

7.6.1 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de los almidones modificados T2, T4 y T6, nativo (Ch) y comercial (PT) son presentados en la Figura 12. En general, a simple vista no se aprecian cambios significativos entre los almidones de chayotextle, ni la aparición de nuevas señales por efecto de las modificaciones químicas, es decir, se aprecian espectros típicos para almidones (Colivet y Carvalho, 2017). La señal en la región de los 3500 a 3000 cm^{-1} se asocia la presencia de grupos O-H, mismos que se relacionan con la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, posiblemente por la absorción de humedad en las muestras, tal como lo reportan Dewi, Santoso, Pranoto y Marseno (2022) en almidón de tapioca doblemente modificado. El pico alrededor de los 2900 cm^{-1} es atribuido a la vibración del enlace C-H de las unidades de glucosa (Colivet y Carvalho, 2017). Asimismo, se puede apreciar cambios en la intensidad de los picos en la banda alrededor de los 1650 cm^{-1} (Figura 13A) (Liu et al., 2014). Basilio et al. (2019) mencionan que cambios en esta región se asocian a las modificaciones de la estructura del almidón y que puede estar relacionado con alteraciones en la cristalinidad de los almidones por hidrólisis de la amilosa, ocasionado por la modificación dual, lo que puede incrementar o disminuir la capacidad de absorción de agua del almidón. Aunado a lo anterior, los almidones modificados presentan cambios en la transmitancia del pico alrededor de los 1000 cm^{-1} (Figura 13B), posiblemente atribuido a cambios en la región amorfa de la estructura del almidón, tal como lo reportan Granza et al. (2015), quienes observaron cambios en la región de los 1000 cm^{-1} en almidón de frijol modificado por acetilación-hidroxipropilación.

Para cuantificar los cambios en los espectros de infrarrojo de los almidones modificados, tanto en la región comprendida entre los 1750 a 1550 cm^{-1} y 1050 a 970 cm^{-1} se realizó un proceso de deconvolución a través de componentes Gaussianos (Figura 14). Esta técnica nos permite obtener información adicional sobre cambios específicos en la estructura del almidón por efectos de la modificación dual (Anaya Esparza et al., 2021).

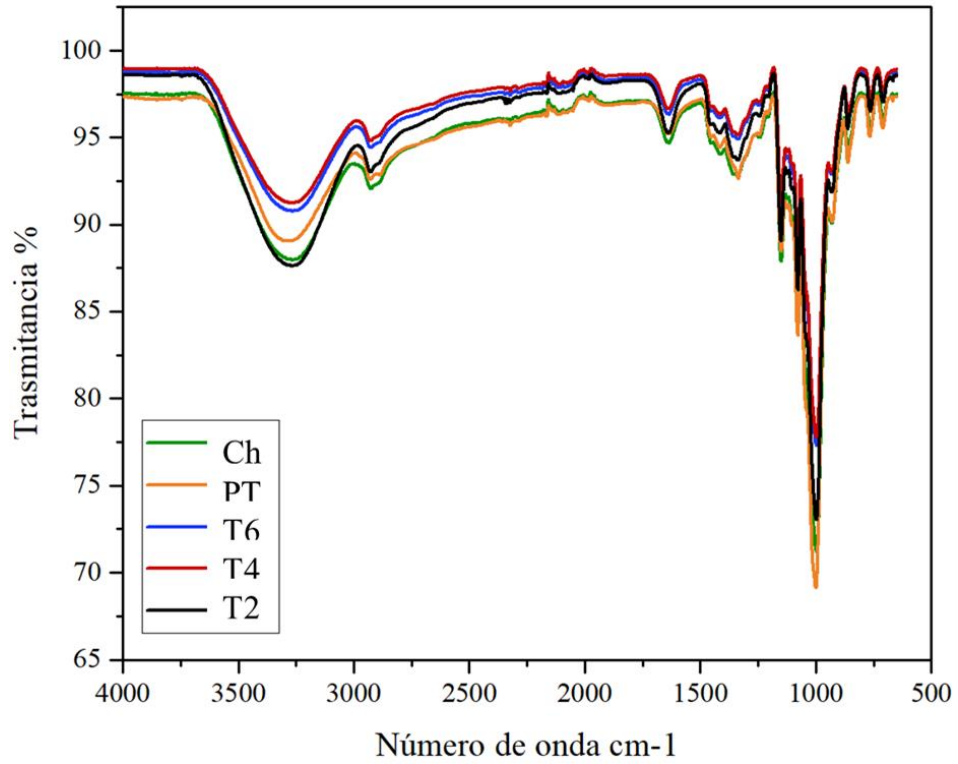


Figura 12. Espectros de infrarrojo de tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado, nativo y comercial

T2 (10% OP y 5% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial)

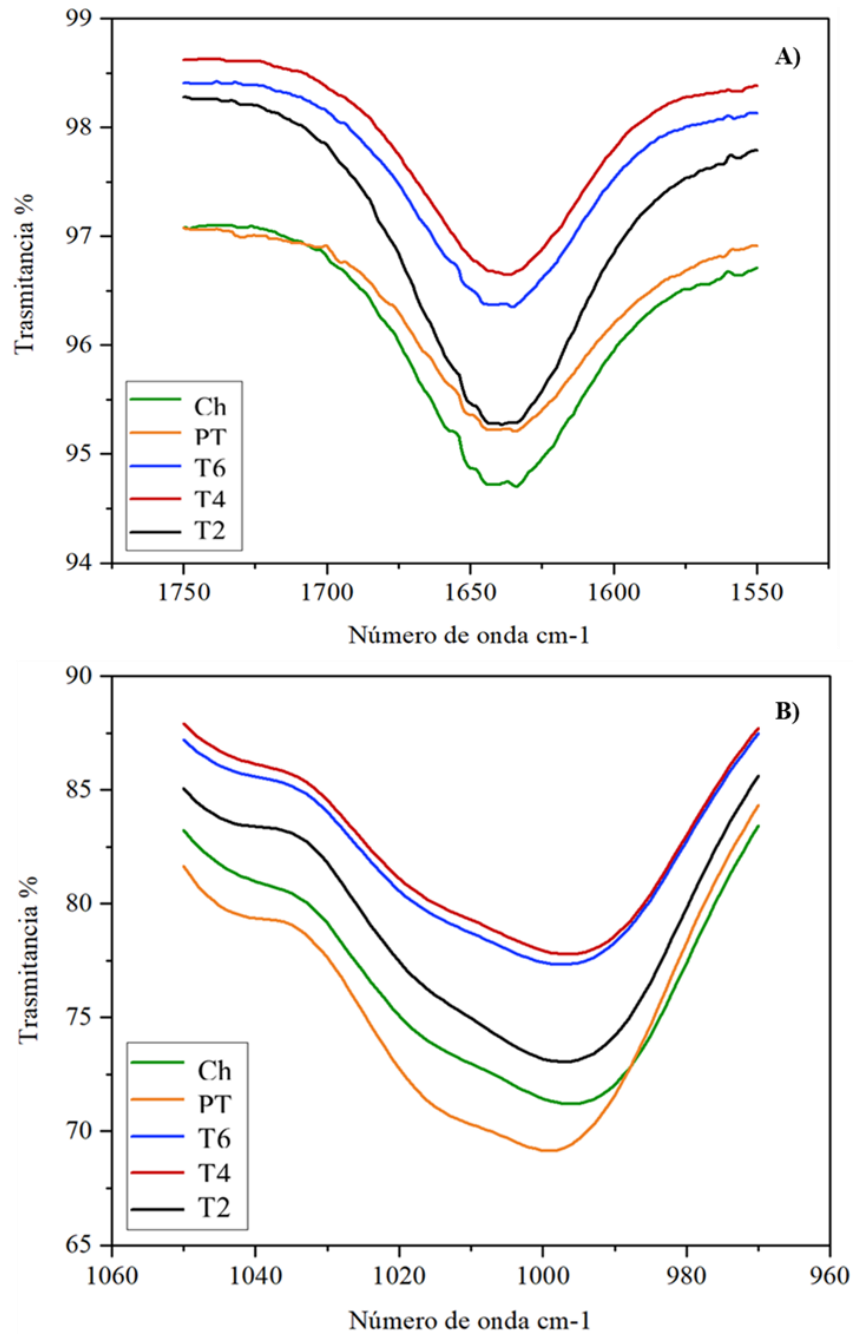


Figura 13. Amplificación de la región del espectro de infrarrojo de 1750 a 1550 cm⁻¹ (A) y la región 1050 a 970 cm⁻¹ (B) de almidones modificados, nativo y comercial

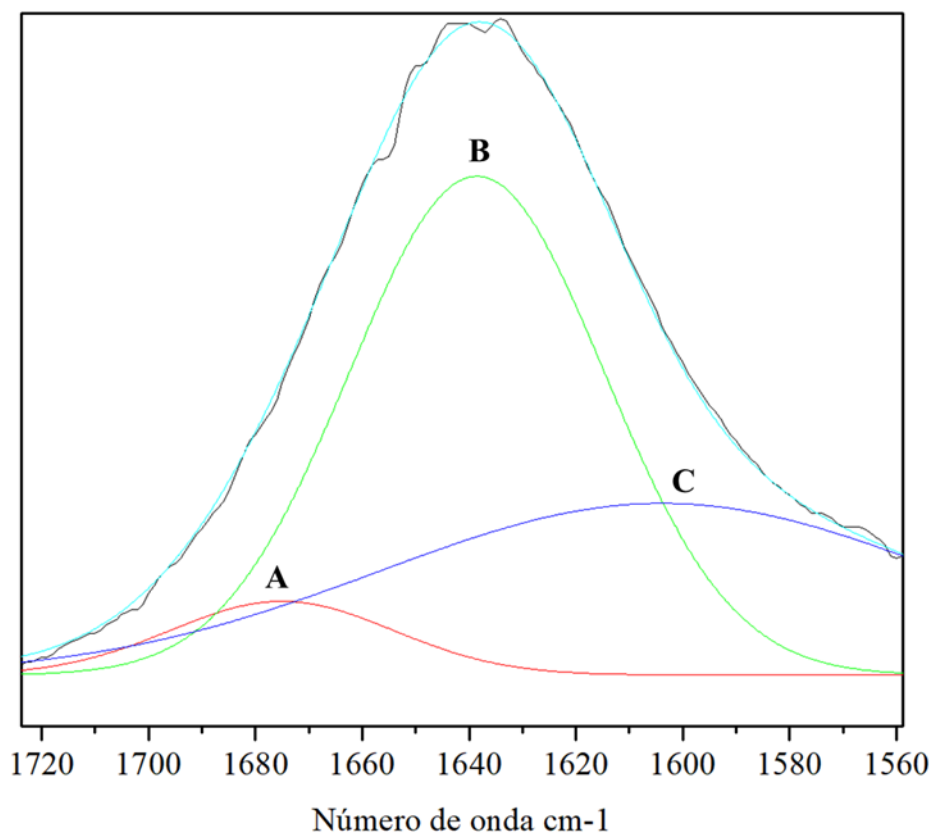


Figura 14. Representación gráfica del análisis de deconvolución de los espectros de infrarrojo en muestras de almidón de chayotextle modificado

En la Tabla 9 se presentan los valores de área relativa y la ubicación de cada uno de los componentes obtenidos a partir del análisis de deconvolución de los espectros de infrarrojo tanto para la región comprendida entre los 1750 a 1550 cm^{-1} y 1050 a 970 cm^{-1} . En lo referente a la región 1750 a 1550 cm^{-1} se obtuvieron 3 componentes: componente A a los 1660 cm^{-1} , componente B a 1643 cm^{-1} y componente C a 1630 cm^{-1} . En general, el componente A del almidón nativo (0.0053%) presenta un valor de área relativo mayor a los obtenidos en el T2 (0.0027%), T4 (0.0016%) y T6 (0.0027%). No obstante, mismo comportamiento se observa en el componente B y C (decremento en el área relativa), a excepción del T2 que presenta un aumento en el valor del área relativa (0.0050%) en comparación con el almidón nativo (0.0031%), dicho comportamiento se atribuye a la pérdida o disminución de los enlaces intramoleculares del hidrógeno en las cadenas del almidón, asociado al efecto de reticulación (Liu et al., 2014). Resultados similares fueron reportados por Liu et al. (2014), quienes observaron que la señal a 1642 cm^{-1} de almidón de maíz reticulado presentó menor estiramiento de las bandas en comparación con lo reportado en el almidón nativo.

Por otro lado, en la región comprendida entre los 1050 a 970 cm^{-1} se obtuvieron dos componentes (A y B). En general, los almidones modificados T2 (0.1367 y 0.1299%), T4 (0.1179 y 0.1378%), y T6 (0.1137 y 0.1204%), así como el PT (0.1983 y 0.1212%) presentan un incremento en el área relativa de ambos componentes con respecto al almidón nativo (0.0244 y 0.0626%), lo cual se debe a la presencia de un mayor número de enlaces entre el fósforo, oxígeno y carbono, promovidos por efecto de la reticulación, tal como lo demostraron Liu et al. (2014).

Tabla 9. Lista de las frecuencias máximas y las áreas integradas de las bandas deconvolucionadas de dos diferentes regiones

Tratamiento	Componente	Región 1750 -1550 cm ⁻¹		Región 1050 – 970 cm ⁻¹	
		Pico (cm ⁻¹)	Área (%)	Pico (cm ⁻¹)	Área (%)
Ch	A	1660.63	0.0053	990.22	0.0244
	B	1643.41	0.0031	1009.26	0.0626
	C	1630.48	0.0080		
T2	A	1659.31	0.0027	996.10	0.1367
	B	1648.16	0.0050	1043.10	0.1299
	C	1636.53	0.0089		
T4	A	1665.70	0.0016	994.33	0.1179
	B	1644.83	0.0024	1040.32	0.1378
	C	1634.43	0.0059		
T6	A	1648.27	0.0027	995.51	0.1137
	B	1639.68	3.54E-4	1042.02	0.1204
	C	1637.19	0.0063		
PT	A	1697.16	-	1000.22	0.1983
	B	1657.75	3.8E-4	1054.84	0.1212
	C	1638.83	0.0062		

T2 (10% OP y 5% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo), **PT** (almidón de maíz comercial), **A** (Pico 1), **B** (Pico 2), **C** (Pico 3)

7.6.2 Resonancia magnética nuclear

En la Figura 15, se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear (^{13}C RMN) del almidón de chayotextle nativo, donde se puede observar un espectro común para los almidones nativos, que de acuerdo con Delval et al. (2004), presenta seis picos característicos a 100.4, 79.1, 73.5, 72.2, 71.9 y 60.8 ppm, correspondientes a los carbonos C1, C4, C3, C2, C5 y C6 de la molécula de glucosa, respectivamente. En la Figura 16, se presentan los espectros de ^{13}C RMN para el almidón de chayotextle nativo (Ch) y los tratamientos T3 y T4 donde se pueden apreciar diferencias entre los espectros. En general, la intensidad disminuye y el ancho de dichas señales se incrementa conforme el grado de reticulación aumenta, esto debido a que la reticulación modifica la interacción del almidón con el solvente reduciendo así la solubilidad de este (Delval et al. (2004). Por otra parte, se observa un traslape de los picos entre la región δ 71 al 73 ppm, correspondiente a los C2 y C5, estudios mencionan que las modificaciones químicas en la unidad de glucosa tienen lugar en los carbonos 2, 3 y 6, por lo que, el traslape en dicha región se atribuye a la formación de una red polimérica inducida por la reticulación, tal como lo reportaron Delval et al. (2004) al modificar por reticulación harina enriquecida con almidón. Durante la modificación por reticulación el trimetafosfato de sodio (TMFS) puede interactuar de diversas formas con el almidón y dar origen a diferentes moléculas de fosfatos, en primer lugar, el anillo del TMFS se abre para dar lugar a la formación del tripolifosfato (TPF), el cual interactúa con el almidón para formar trifosfato de mono almidón, que, a su vez, puede dar origen a mono fosfato de di almidón (MFDA) o mono fosfato de mono almidón (MFMA) (Sang, Prakash y Seib (2007). En la Figura 17, se presentan los espectros de ^{31}P RMN del almidón de chayotextle nativo y los tratamientos T3 y T4, en los cuales se aprecia como la intensidad de la señal entre δ 0 y 1 ppm se ve más pronunciada en el tratamiento T4, en comparación con el T3, esto debido a una mayor presencia de MFDA promovida por un mayor grado de reticulación en la muestra, lo cual fortalece los resultados obtenidos en los espectros de ^{13}C RMN, además de coincidir con lo reportado por Sang et al. (2007) al evaluar por RMN tres almidones comerciales de trigo reticulados con TMFS.

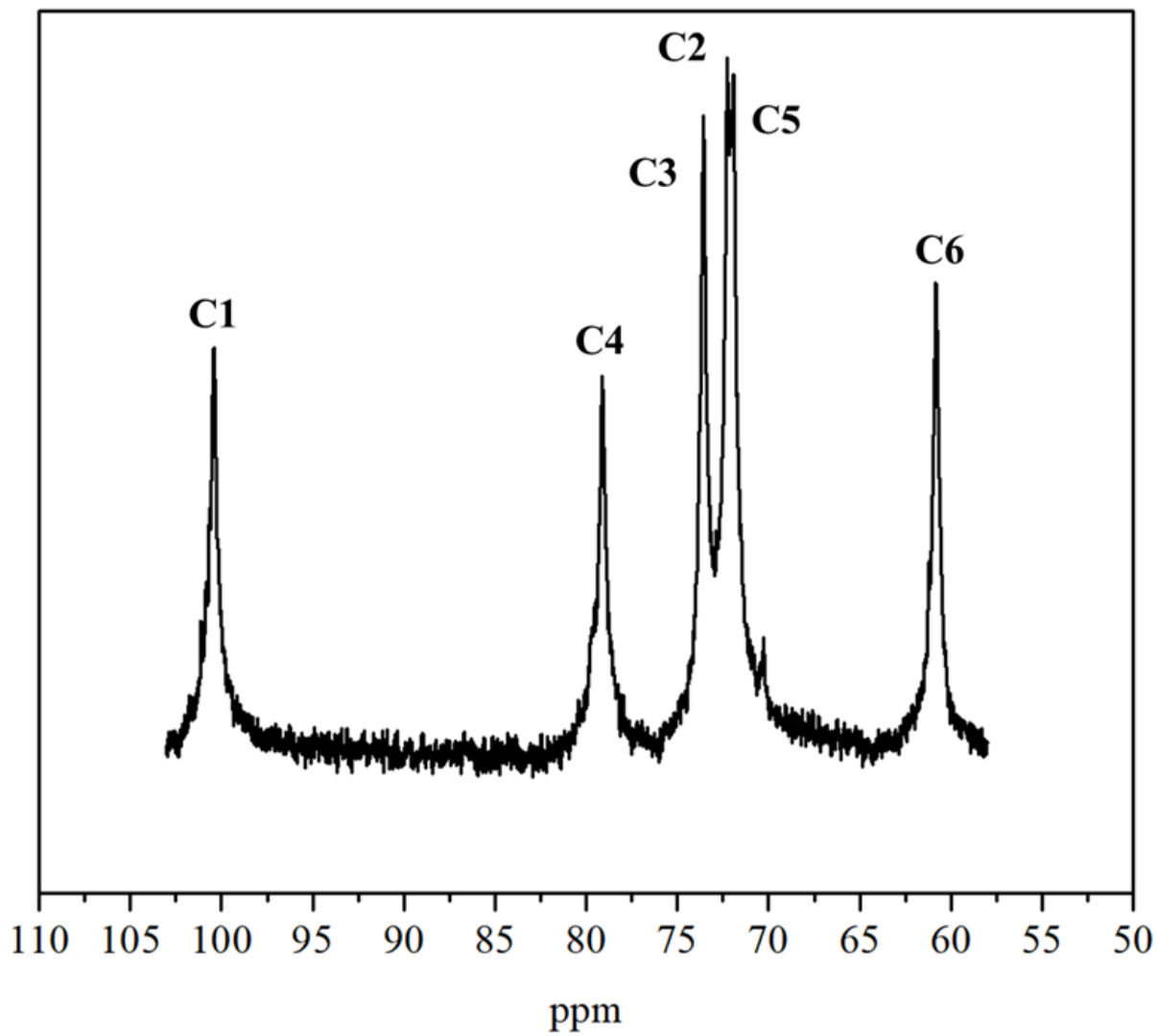


Figura 15. Espectro ^{13}C -RMN del almidón de chayotextle nativo

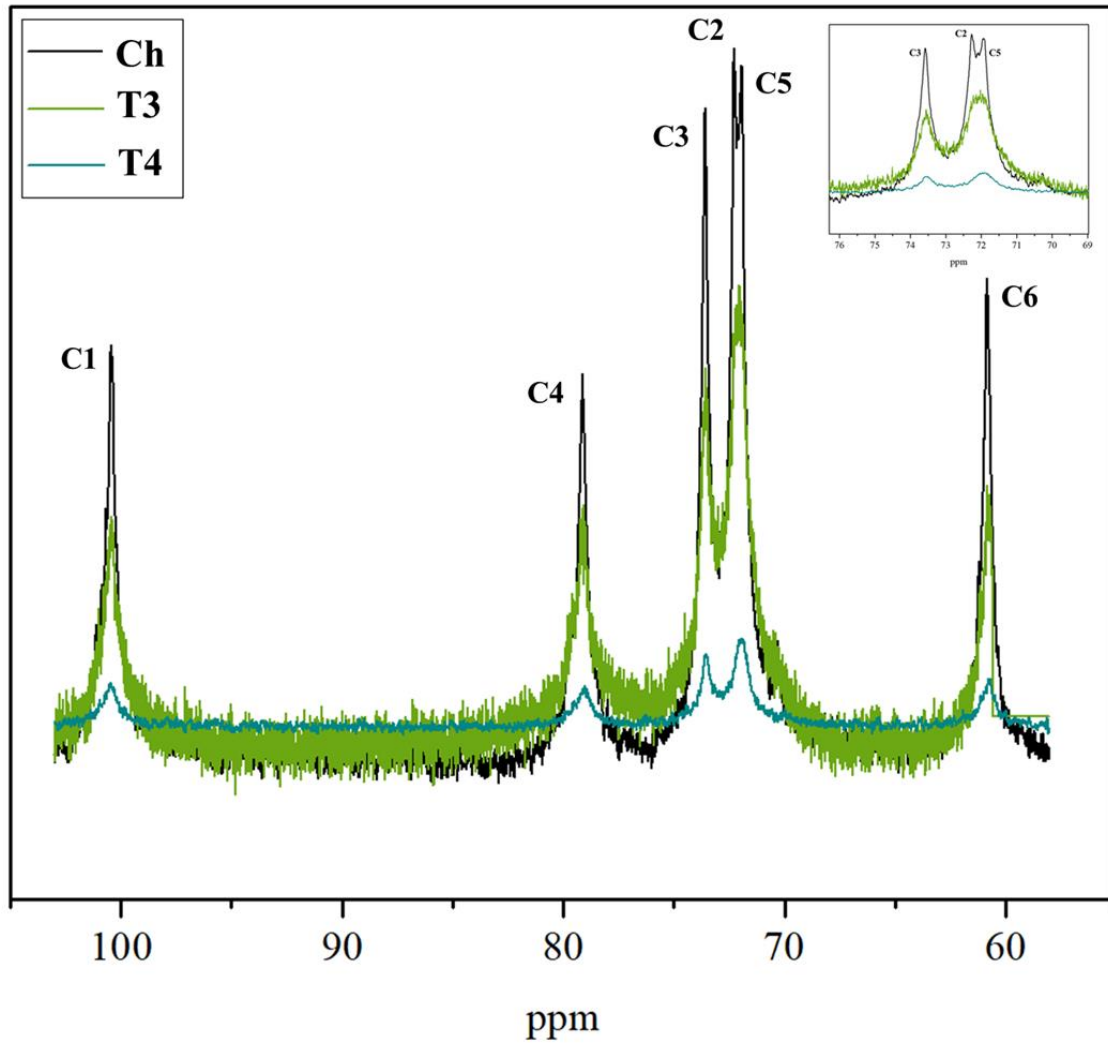


Figura 16. Espectros ^{13}C -RMN del tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado y nativo

T3 (25% OP y 1% TMFS), T4 (25% OP y 5% TMFS), Ch (nativo)

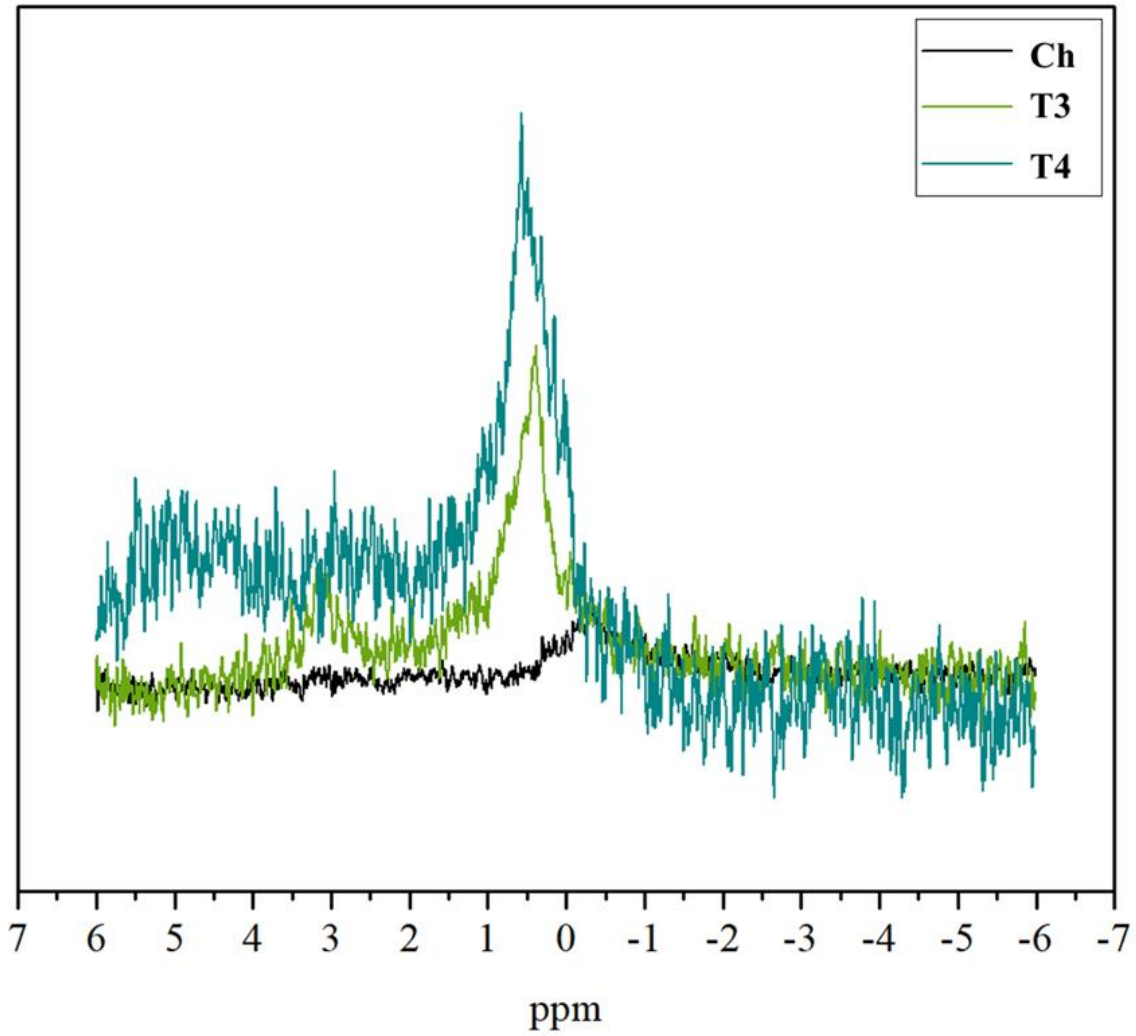


Figura 17. Espectros ^{31}P -RMN del tres tratamientos de almidón de chayotextle modificado y nativo

T3 (25% OP y 1% TMFS), T4 (25% OP y 5% TMFS), Ch (nativo)

7.7 Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales es una herramienta estadística que considera una serie de variables en un grupo de objetos, del cual, se pueden obtener la asociación existente entre las variables; además de poder determinar patrones (diferencias o similitudes) entre los tratamientos de estudio. Los primeros dos componentes principales (CP1 y CP2) explican el 79% del total de la variabilidad (CP1 58.25 % y CP2 20.75 %) (Figura 18). En general, el índice de solubilidad (0.912) y la temperatura de gelatinización (0.952) del almidón de chayotextle, influyen directamente en el grado de sustitución (-0.775), el pico de viscosidad (-0.777) y el poder de hinchamiento (-0.597), lo anterior con lectura en el componente 1 y lectura de derecha a izquierda. De acuerdo con la literatura, conforme el grado de sustitución incrementa se incrementa la viscosidad y el poder de hinchamiento, debido a la alta afinidad con el agua del grupo hidroxipropilo insertado en las cadenas de almidón, de igual manera, cambios en la temperatura de gelatinización, está asociado a que el grupo hidroxipropilo es más voluminoso que el grupo hidroxilo, lo que ocasiona, la ruptura de los enlaces inter e intramoleculares de la cadena de almidón.

En la Figura 19 se presenta la gráfica de componentes principales por tratamientos, donde se puede apreciar como todos los almidones obtenidos de los diferentes tratamientos experimentales son diferentes del almidón de chayotextle nativo, es decir, los almidones modificados de chayotextle presentan cambios en sus características estructurales que, a su vez, influyen en las propiedades funcionales y térmicas. En general, se puede apreciar una agrupación entre los almidones con un grado de reticulación menor (T1, T3 y T5, ubicados en el cuadrante I y II) y otra con aquellos almidones que presentan una reticulación mayor (T2, T4 y T6, ubicados en el cuadrante III), ambos grupos separados del almidón nativo (cuadrante IV); lo que nos sugiere, que existen diferencias entre los almidones modificados, pero que, aun así, comparten ciertas similitudes.

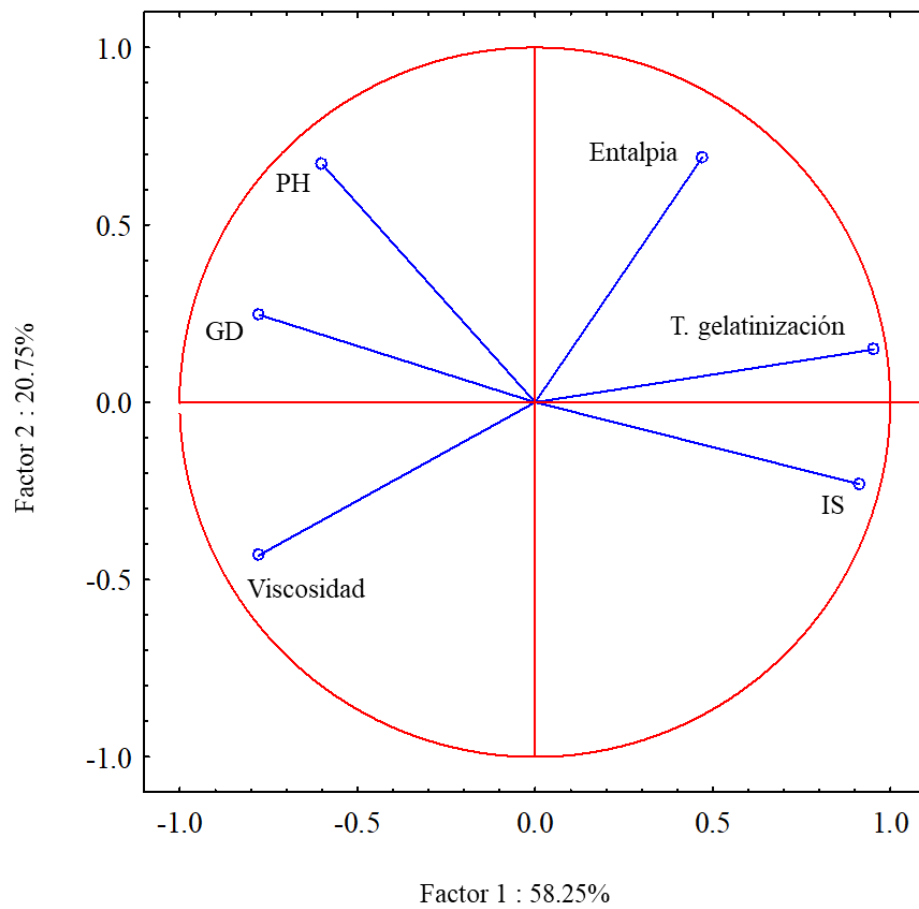


Figura 18. Componentes principales por variables de estudio
GD Grado de sustitución, **PH** poder de hinchamiento, **IS** índice de solubilidad

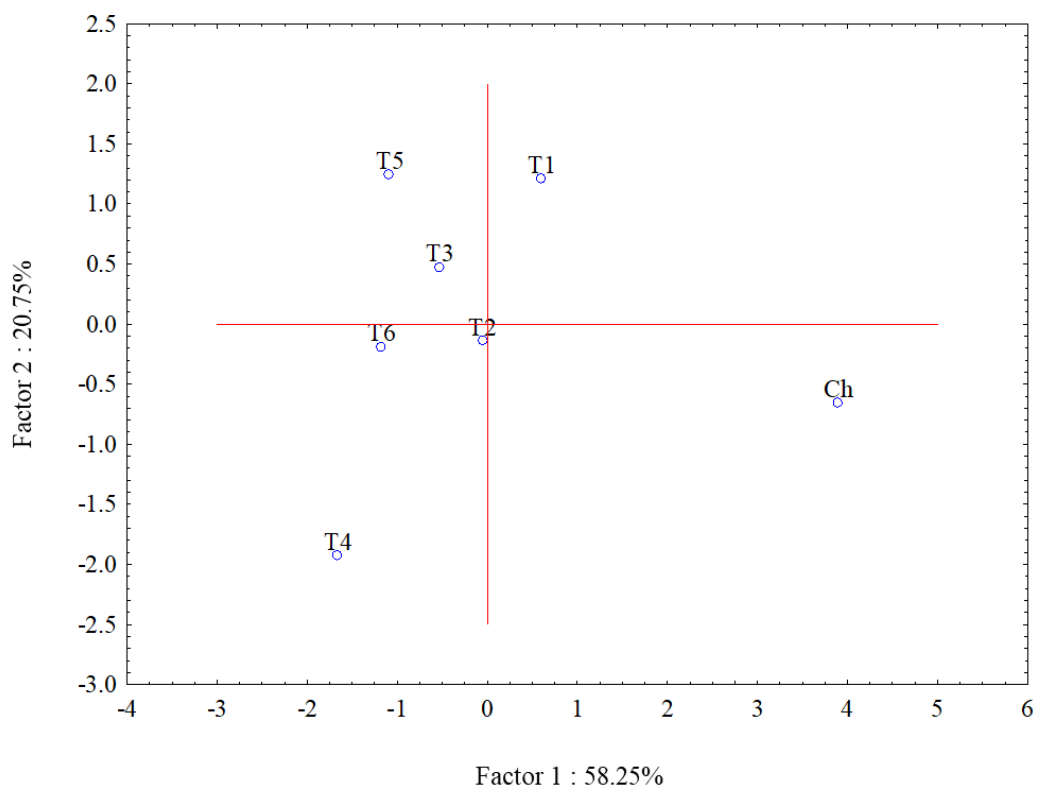


Figura 19. Componentes principales por tratamientos **T1** (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4** (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch** (almidón de chayotextle nativo)

En el diagrama de cluster (Figura 20) se pueden visualizar tres grupos, el primero está formado por el almidón de chayotextle nativo, observando diferencias notables al resto de los grupos, el grupo dos (T1, T3 y T5) y tres (T2, T4 y T6) resultan ser distintos entre sí debido a las diferencias en el grado de reticulación de las muestras, tal como se ha abordado en capítulos precedentes. No obstante, tanto en el grupo dos y tres podemos apreciar la formación de un subgrupo, es decir, el T5 es diferente del T1 y T3, mientras que, el T6 es diferente del T2 y T4, esto se atribuye a que dichos tratamientos son los que presentaron un grado de sustitución mayor lo que causa que se comporten de manera diferente al resto, ya que al insertar una mayor cantidad de grupos hidroxipropilos se estaría produciendo una mayor pérdida de los enlaces inter e intramoleculares causando un comportamiento diferente en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales.

VIII. CONCLUSIONES

El almidón de chayotextle nativo se modificó de manera exitosa a través de una sustitución y reticulación. Los almidones modificados de chayotextle presentan mejoras en las propiedades funcionales, térmicas y moleculares en comparación con el almidón nativo. La entalpía y temperatura de gelatinización de los almidones modificados disminuyó conforme incrementó el nivel de modificación. Las propiedades funcionales como la viscosidad y el poder de hinchamiento de cada uno de los tratamientos incrementaron de manera proporcional al grado de modificación, mientras que, el índice de solubilidad disminuyó considerablemente. En lo referente a las propiedades moleculares, los cambios dependieron de la concentración del reactivo de modificación.

Debido a la modificación por hidroxipropilación y a la reticulación se vieron incrementadas las propiedades como la viscosidad y la capacidad de retención de agua del almidón de chayotextle, propiedades apreciadas en la industria de alimentos para la selección de aditivos. No obstante, el almidón modificado de chayotextle pudiera utilizarse como agente espesante en la elaboración de sopas, aderezos, pudines, derivados lácteos; además de productos donde se requiera una alta resistencia a la congelación-descongelación. Por otra parte, se requieren más estudios que evalúen el uso potencial de este tipo de almidón modificado como aditivo alimentario.

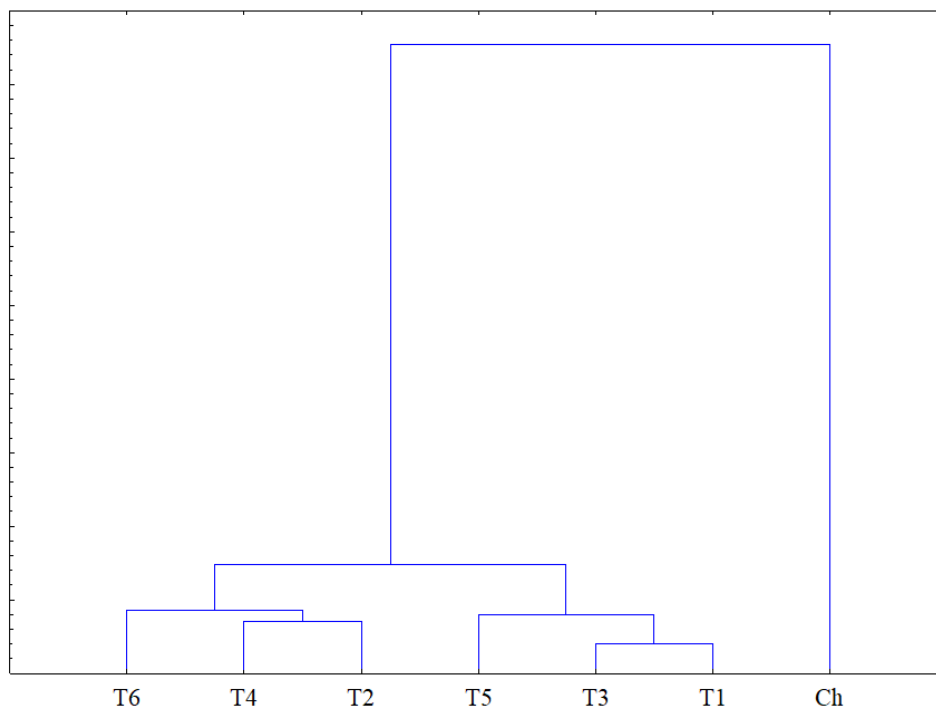


Figura 20. Diagrama de cluster
T1 (10% OP y 1% TMFS), **T2** (10% OP y 5% TMFS), **T3** (25% OP y 1% TMFS), **T4**
 (25% OP y 5% TMFS), **T5** (40% OP y 1% TMFS), **T6** (40% OP y 5% TMFS), **Ch**
 (almidón de chayotextle nativo)

IX. REFERENCIAS

- Ačkar, Đ., Babić, J., Jozinović, A., Miličević, B., Jokić, S., Miličević, R., Marija, Šubarić, D. (2015). Starch modification by organic acids and their derivatives: a review. *Molecules*, 20(10), 19554-19570.
- Amchova, P., Kotolova, H. y Ruda-Kucerova, J. (2015). Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73(3), 914-922.
- Anaya Esparza, L. M., Ruvalcaba Gómez, J. M., Romero Toledo, R., Sánchez Burgos, J. A., Montalvo González, E. y Pérez Larios, A. (2021). Investigating structural changes of Chitosan-TiO₂ and Chitosan-TiO₂-ZnO-MgO hybrid films during storage by FTIR spectroscopy. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(2), 197-211.
- Ashogbon, A. O. (2021). Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications. *Food Chemistry*, 342, 128325.
- Basilio-Cortés, U. A., González-Cruz, L., Velazquez, G., Teniente-Martínez, G., Gómez-Aldapa, C. A., Castro-Rosas, J. y Bernardino-Nicanor, A. (2019). Effect of dual modification on the spectroscopic, calorimetric, viscosimetric and morphological characteristics of corn starch. *Polymers*, 11(2), 333.
- BeMiller, J. N. y Huber, K. C. (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual review of food science and technology*, 6(1), 19-69.
- Chung, H.-J., Woo, K.-S. y Lim, S.-T. (2004). Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 9-15.
- Colivet, J. y Carvalho, R. A. (2017). Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Industrial Crops and Products*, 95, 599-607.
- Cox, S., Sandall, A., Smith, L., Rossi, M. y Whelan, K. (2020). Food additive emulsifiers: a review of their role in foods, legislation and classifications, presence in food supply, dietary exposure, and safety assessment. *Nutrition reviews*, 79(6), 726-741.
- Cruz-León, A. y López-Rueda, M. T. J. (2005). Dinámica de la formación de la raíz tuberosa del chayote (*Sechium edule Sw.*) en su primer año de cultivo. *Revista Chapingo serie horticultura*, 11(1), 13-19.

- Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F., Pujolà, M. y Sepulcre, F. (2018a). Characterization of hydroxypropylated-distarch phosphate barley starch and its impact on rheological and sensory properties of soup. *Food Chemistry*, 7-12.
- Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F. E. L., Pujolà, M., & Sepulcre, F. (2018b). Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction. *Food Chemistry*, 260, 7-12.
- Delval, F., Crini, G., Bertini, S., Morin-Crini, N., Badot, P.-M., Vebrel, J. y Torri, G. (2004). Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques. *Journal of applied polymer science*, 93(6), 2650-2663.
- Dewi, A. M. P., Santoso, U., Pranoto, Y. y Marseno, D. W. (2022). Dual Modification of Sago Starch via Heat Moisture Treatment and Octenyl Succinylation to Improve Starch Hydrophobicity. *Polymers*, 14(6), 1086.
- Din, Z.-u., Xiong, H. y Fei, P. (2017). Physical and Chemical Modification of Starches - A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691-2705.
- El-Samragy, Y. (2012). *Food Additive*. DoD-Books on Demand.
- Granza, A. G., Travalini, A. P., Farias, F. O., Colman, T. A. D., Schnitzler, E. y Demiate, I. M. (2015). Effects of acetylation and acetylation–hydroxypropylation (dual-modification) on the properties of starch from Carioca bean (*Phaseolus vulgaris L.*). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 769-777.
- Grgić, I., Ačkar, Đ., Barišić, V., Vlainić, M., Knežević, N. y Medverec Knežević, Z. (2019). Nonthermal methods for starch modification—A review. *Journal of food processing and preservation*, 43(12), e14242.
- Gui-Jie, M., Peng, W., Xiang-Sheng, M., Xing, Z. y Tong, Z. (2006). Crosslinking of corn starch with sodium trimetaphosphate in solid state by microwave irradiation. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 5854-5860.
- Hazarika, B. J. y Sit, N. (2016). Effect of dual modification with hydroxypropylation and cross-linking on physicochemical properties of taro starch. *Carbohydrate Polymers*, 140, 269-278.
- Heinze, T., Liebert, T., Heinze, U. y Schwikal, K. (2004). Starch derivatives of high degree of functionalization 9: carboxymethyl starches. *Cellulose*, 11(2), 239-245.

- Hernández-Uribe, J., Agama-Acevedo, E., González-Soto, R., Bello-Pérez, L. y Vargas-Torres, A. (2011). Isolation and characterization of Mexican chayote tuber (*Sechium edule Sw.*) starch. *Starch - Starke*, 63(1), 32-41.
- Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J. y Liu, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International*, 43(2), 399-413.
- Jane, J.-L., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H. y Robyt, J. F. (1994). Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron Microscopy. *Starch-Stärke* 46(4), 121-129.
- Jayakody, L. y Hoover, R. (2008). Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins-A review. *Carbohydrate Polymers*, 74, 691-703.
- Jiménez-Hernández, J., Salazar-Montoya, J. y Ramos-Ramírez, E. (2007). Physical, chemical and microscopic characterization of a new starch from chayote (*Sechium edule*) tuber and its comparison with potato and maize starches. *Carbohydrate Polymers*, 68(4), 679-686.
- Knutson, C. A. y Grove, M. J. J. C. C. (1994). Rapid method for estimation of amylose in maize starches. *Cereal chemistry*, 71(5), 469-471.
- Lawal, O. S. (2009). Starch hydroxyalkylation: Physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 415-425.
- Lawal, O. S. (2011). Hydroxypropylation of pigeon pea (*Cajanus cajan*) starch: Preparation, functional characterizations and enzymatic digestibility. *LWT - Food Science and Technology*, 44(3), 771-778.
- Liu, J., Wang, B., Lin, L., Zhang, J., Liu, W., Xie, J. y Ding, Y. (2014). Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. *Food Hydrocolloids*, 36, 45-52.
- López, O., Zaritzky, N. y García, M. (2010). Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*, 100(1), 160-168.

- Maniglia, B. C., Castanha, N., Le-Bail, P., Le-Bail, A. y Augusto, P. E. D. (2021). Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, *61*(15), 2482-2505.
- Martins, F., Sentanin, M. y De Souza, D. (2019). Analytical methods in food additives determination: Compounds with functional applications. *Food Chemistry*, *272*, 732-750.
- Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S. y Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, *157*, 1226-1236.
- Mehfooz, T., Ali, T. M., Shaikh, M. y Hasnain, A. (2020). Characterization of hydroxypropylated-distarch phosphate barley starch and its impact on rheological and sensory properties of soup. *J International Journal of Biological Macromolecules*, *144*, 410-418.
- Obiro, W. C., Sinha Ray, S. y Emmambux, M. N. (2012). V-amylose Structural Characteristics, Methods of Preparation, Significance, and Potential Applications. *Food Reviews International*, *28*(4), 412-438.
- Pal, J., Singhal, R. S. y Kulkarni, P. R. (2002). Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. *Carbohydrate Polymers*, *48*(1), 49-53.
- Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A. y López, M. G. (1994). Amylopectin: Structural, gelatinisation and retrogradation studies. *Food Chemistry*, *50*(4), 411-417.
- Paredes-López, O., Schevenin, M. L., Hernández-López, D. y Cárabez-Trejo, A. (1989). Amaranth Starch - Isolation and Partial Characterization. *Starch - Starke*, *41*(6), 205-207.
- Parker, R. y Ring, S. G. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*, *34*(1), 1-17.
- Pérez, S. y Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Starke*, *62*(8), 389-420.
- Sang, Y., Prakash, O. y Seib, P. A. (2007). Characterization of phosphorylated cross-linked resistant starch by ³¹P nuclear magnetic resonance (³¹P NMR) spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, *67*(2), 201-212.

- Sharma, V., Kaur, M., Sandhu, K. S. y Godara, S. K. (2020). Effect of cross-linking on physico-chemical, thermal, pasting, in vitro digestibility and film forming properties of Faba bean (*Vicia faba L.*) starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 243-249.
- Singh, J., Kaur, L. y McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1-22.
- Srichuwong, S., Sunarti, T. C., Mishima, T., Isono, N. y Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, 62(1), 25-34.
- Sukhija, S., Singh, S. y Riar, C. S. (2016). Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*) starch. *Food Hydrocolloids*, 55, 56-64.
- Tester, R. F., Karkalas, J. y Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165.
- Tetlow, I. J. y Emes, M. J. (2014). A review of starch-branching enzymes and their role in amylopectin biosynthesis. *IUBMB life*, 66(8), 546-558.
- Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q. y Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 14(5), 568-585.
- Whistler, R. L. y Daniel, J. R. (2000). Starch. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. J. Wiley and sons: New York, 26, 517-541.
- Wurzburg, O. B. (1986). Nutritional aspects and safety of modified food starches. *Nutrition reviews*, 44(2), 6.
- Zamudio-Flores, P. B., Vargas-Torres, A., Gutiérrez-Meraz, F. y Bello-Pérez, L. A. (2010). Caracterización fisicoquímica de almidones doblemente modificados de plátano. *Agrociencia*, 44, 283-295.
- Zhang, C., & Lim, S.-T. (2021). Physical modification of various starches by partial gelatinization and freeze-thawing with xanthan gum. *Food Hydrocolloids* 111.

Zia Ud, D., Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews Food Science And Nutrition*, 57(12), 2691-2705.