



---

**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**CAMPUS TUXTEPEC**

---

**Caracterización fisicoquímica y reológica del almidón de  
chayotextle (*Sechium edule Sw.*) modificado por molienda  
mecánica**

**TESIS**

Para obtener el grado de:

Ingeniero en Alimentos

**Presenta:**

Yuri Fabiola García Moreno

**Directora**

Dra. Delia E. Páramo Calderón  
UNPA

**Co-Directora**

Dra. Heidi M. Palma Rodríguez  
UAEH

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. 2023.

## DEDICATORIA

Le dedico este trabajo a todos aquellos que fueron parte integral de mi camino académico y personal.

A mis padres, por su amor incondicional y creer en mi desde el primer día. Por sus sacrificios y apoyo constante en cada paso de mi vida. Gracias por enseñarme a afrontar las dificultades sin perder nunca la cabeza ni morir en el intento.

A mis hermanas que han sido mi motivación para seguir adelante, por sus consejos y su amor incondicional.

A mis abuelos que siempre me han brindado sus amor y apoyo, ellos que siempre se alegraban con mi llegada, aunque solo fuera por un fin de semana, ellos que con lágrimas en los ojos se despedían de mi cada que regresaba a la escuela. Ellos que en sus oraciones siempre he estado presente.

A esa personita que viene en camino y que me ha motivado a continuar luchando para ser cada día mejor.

A la persona que me acompañó en esos años, con la que no solo compartí buenos momentos si no estuvimos juntos cuando no teníamos casi nada, cuando juntábamos nuestros ingresos para poder tener despensa para la semana, ambos nos motivábamos cada día.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al culminar una etapa más de mi vida quiero agradecer a todas esas personitas que fueron parte de ella durante el proceso en el cual hubo altas y bajas, días buenos y días malos, momentos en los cuales estuve a punto de tirar la toalla, pero siempre hubo alguien que me motivaba a seguir adelante.

Este trabajo realizado fue posible gracias al apoyo de la Dra. Delia Esther Páramo Calderón mi asesora de tesis y a su esposo el Dr. Alejandro Aparicio Saguilán quienes me apoyaron incondicionalmente para poder culminar este trabajo, gracias por compartirme de sus conocimientos y por la paciencia que me han tenido. Gracias a mis asesores a todos aquellos que me compartieron de sus conocimientos a lo largo de mi preparación académica.

Gracias a mis padres que siempre han estado al pendiente de mí a pesar de mi edad nunca me han dejado sola y siempre han creído en mí. Gracias a ellos que nunca se han dado por vencidos, a ellos que siempre nos motivan a seguir adelante, a ellos que siempre nos han enseñado a mí y a mis hermanas que darse por vencidas no es opción. Gracias por todo sus esfuerzos infinitas gracias padres, los amo.

Gracias hermanas tan increíbles y únicas son lo mejor que la vida me ha dado mi mejor ejemplo de amor y trabajo duro, gracias por estar presente en cada etapa de mi vida, son sin duda los mejor de los mejor.

Gracias a mis abuelos por su amor y su apoyo siempre, por nunca dejar de creer en mí.

Agradezco a mis amigos, familiares y a todas esas personas que fui conociendo a lo largo de la carrera a todos aquellos que aportaron un granito de arena para que este sueño se haga realidad.

Sin duda el camino no fue fácil, los obstáculos nunca faltaron, lo importante es no darse por vencido, agradezco a Dios por haberme dado a oportunidad de terminar mi carrera, por darme paciencia y sabiduría en estos años.

# CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN .....	8
II. ANTECEDENTES .....	9
2.1. Generalidades del almidón .....	9
2.1.1. Composición química.....	10
2.2. Modificación del almidón .....	15
2.2.1. Modificación física del almidón .....	15
2.3. Chayotextle ( <i>Sechium edule</i> ).....	18
2.3.1. Almidón de chayotextle .....	19
III. JUSTIFICACIÓN .....	21
IV. HIPÓTESIS.....	21
V. OBJETIVOS.....	22
5.1. Objetivo general.....	22
5.2. Objetivos específicos.....	22
VI. MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
6.1. Diagrama experimental.....	23
6.2. Materia prima.....	23
6.3. Aislamiento del almidón de chayotextle.....	24
6.4. Molienda mecánica.....	24
6.5. Caracterización del almidón modificado .....	24
6.5.1. Caracterización fisicoquímica .....	24
6.5.2. Caracterización de las propiedades reológicas .....	25
6.6. Análisis estadístico .....	26
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	27
7.1. Caracterización fisicoquímica .....	27
7.1.1. Temperatura y entalpía de gelatinización .....	27
7.1.2. Análisis de difracción de rayos X .....	29
7.1.3. Perfil de pasting .....	31
7.2. Propiedades Reológicas.....	33
7.2.1. Pruebas Oscilatorias Dinámicas .....	33
7.2.2. Viscosidad compleja .....	43
7.2.3. Curvas de flujo .....	45
VIII. CONCLUSIONES .....	48
IX. PERSPECTIVAS .....	49
X. BIBLIOGRAFÍA .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de la amilosa: a) conformación helicoidal (Bender, 2010), b) estructura química (Parker y Rink, (2001).-----	11
<b>Figura 2.</b> Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina (Zobel, 1988).-----	15
<b>Figura 3:</b> a) Molino planetario de bolas de alta energía. b) Movimiento de las bolas dentro del molino planetario. -----	18
<b>Figura 4.</b> Chayotextle ( <i>Sechium edule</i> )-----	19
<b>Figura 5.</b> Imagen de microscopía electrónica de barrido de los gránulos de almidón de chayotextle ( Hernández-Uribe <i>et al.</i> , 2011). -----	20
<b>Figura 6.</b> Diagrama general de la metodología experimental-----	23
<b>Figura 7.</b> Patrón de difracción de rayos X del almidón nativo y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos-----	30
<b>Figura 8.</b> Perfil de Pasting del almidón chayotextle nativo y modificado por molienda Mecánica a diferentes tiempos. -----	31
<b>Figura 9.</b> Barridos de amplitud de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de calentamiento (95 °C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ). -----	33
<b>Figura 10.</b> Barridos de amplitud de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de enfriamiento (25 °C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ). -----	35
<b>Figura 11.</b> Barridos de frecuencia de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de calentamiento (95 °C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ). -----	37
<b>Figura 12.</b> Barridos de frecuencia de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de enfriamiento (25 °C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ). -----	39
<b>Figura 13.</b> Tan $\delta$ del almidón de chayotextle nativo y modificado por molienda mecánica durante la etapa de calentamiento (a) 90 °C y enfriamiento (b) 25 °C. -----	42

**Figura 14.** Viscosidad compleja del almidón de chayotextle modificado por molienda mecánica a) 90 °C y b) 25 °C.-----44

**Figura 15.** Curvas de flujo del almidón nativo y modificado mediante molienda mecánica a diferentes tiempos, medidos a temperatura de calentamiento a) 90 °C y b) enfriamiento 25 °C.-----46

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Características físicas y contenido de amilopectina de gránulos de almidón de distintas fuentes. .... 10

**Tabla 2.** Propiedades de los componentes del almidón. .... 12

**Tabla 3.** Temperatura y entalpía de gelatinización del almidón de chayotextle nativo y modificado por molienda mecánica a diferentes tiempos. .... 27

## RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón de chayotextle (*Sechium edule* Sw.). Las propiedades fisicoquímicas se evaluaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), calorimetría de barrido diferencial (DSC), y el perfil de pasting. Las propiedades reológicas que se evaluaron fueron las pruebas oscilatorias dinámicas y curvas de flujo. Los estudios de DSC no mostraron cambios significativos ( $\alpha=0.05$ ) en la temperatura de gelatinización del almidón tratado por molienda mecánica de alta energía en los tiempos de 10, 20 y 30 min de molienda, mientras que la entalpía disminuyó significativamente en comparación a su contraparte nativa. A tiempos de 40 a 80 min no se lograron determinar las propiedades térmicas del almidón tratado por molienda mecánica. Los estudios DRX mostraron que el almidón nativo presentó un patrón de difracción tipo A. La molienda mecánica no generó cambios en el patrón de difracción, no hubo efecto alguno en la cristalinidad en tiempo menores de 20 min de molienda, mientras que a tiempos mayores se observó un almidón completamente amorfo. Los perfiles reológicos mostraron geles viscoelásticos débiles durante la etapa de calentamiento y enfriamiento, con predominancia del módulo elástico ( $G'$ ) sobre el módulo viscoso ( $G''$ ). La  $\tan \delta$  mostró que la modificación por molienda mecánica a diferentes tiempos generó geles más rígidos a tiempos cortos (20 y 30 min) en la etapa de calentamiento (95 °C) y enfriamiento (25 °C). Los almidones nativos y modificados presentaron una alta dependencia de la velocidad de corte o cizalla mostrando un comportamiento no newtoniano (reofluidizantes). Los resultados obtenidos indican que la molienda mecánica podría ser una alternativa para generar almidones modificados con propiedades reológicas interesantes para su aplicación en la industria de alimentos, como por ejemplo, en la encapsulación de vitaminas, aceites esenciales, probióticos y antioxidantes, entre otros.

## I. INTRODUCCIÓN

El almidón es, después de la celulosa, el carbohidrato más abundante sintetizado por las plantas y proporciona del 70 al 80% de las calorías consumidas por los humanos de todo el mundo. El almidón modifica la textura de los alimentos por lo que industrialmente se usa como espesante, estabilizador coloidal y adhesivo. Existen varios métodos para caracterizar el almidón y así seleccionar variedades o genotipos que presenten propiedades específicas, por ejemplo, el tamaño del gránulo afecta la composición, propiedades reológicas y transiciones de fase producidas al calentar una dispersión de almidón (Kulp, 1973). Además, la pérdida del orden de los componentes del almidón (amilosa y amilopectina) puede estar relacionada con cambios irreversibles en sus propiedades funcionales, (como hinchamiento y solubilidad), y reológicas (formación de pasta y disolución) (Biliaderis, 1991). Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de las dispersiones de almidón es de gran importancia para controlar las condiciones del proceso, diseñar sistemas de flujos y estimar la textura de los alimentos (Rao, 1999). Otro aspecto importante a considerar dentro del estudio de las propiedades reológicas en dispersiones de almidón es producir productos con características deseables. Por lo que la modificación de las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón podrían ser una alternativa para incrementar su uso en la industria de alimentos. La molienda mecánica de alta energía es una alternativa para obtener almidones con propiedades fisicoquímicas y reológicas para aplicaciones específicas dentro de la industria de alimentos. Roa *et al.* (2014) estudiaron el efecto de la molienda mecánica sobre las propiedades fisicoquímicas como hinchamiento, distribución del tamaño de partícula y cristalinidad de la harina de amaranto. Ellos reportaron que la molienda generó una pérdida de la cristalinidad en la estructura del almidón, una homogeneidad y reducción en los tamaños de partículas. Dichos cambios fisicoquímicos influyeron en el comportamiento reológico de las harinas de amaranto.

En base a lo anterior, en este trabajo de tesis se planteó el objetivo de estudiar diferentes tiempos de molienda mecánica de alta energía y evaluar las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón de chayotextle (*Sechium edule*), el cual es un tubérculo con un alto contenido de almidón que podría ser una alternativa como fuente de almidón de interés para la industria de alimentos.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1. Generalidades del almidón

El almidón es el principal hidrato de carbono de reserva en todas las plantas superiores. En su estado nativo, el almidón es insoluble en agua fría, sus gránulos son parcialmente cristalinos cuya morfología, composición química y estructura supramolecular son características de cada especie en particular.

Existe una variación de tamaño de estos gránulos, especialmente entre las diferentes fuentes (entre 0.5 y 100  $\mu\text{m}$ ), como se muestra en la Tabla 1. Los gránulos más grandes están presentes en la papa (15 a 100  $\mu\text{m}$ ) (Lineback, 1984) y los más pequeños en las especies de amaranto (0.8 a 2.5  $\mu\text{m}$ ) (Paredes-López *et al.*, 1990). El tamaño de la partícula, incluso la distribución del tamaño, son algunas de las características que mayormente influyen en las propiedades funcionales de los gránulos de almidón. Se ha reportado que los gránulos de almidón más pequeños tienen un mayor poder de hinchamiento, menor solubilidad, mayor capacidad de retención de agua, y más baja susceptibilidad a la  $\alpha$ -amilasa. En forma general el gránulo presenta una composición química con 0.06-0.45 % de proteína, 0.05-0.8 % de lípidos y 0.08-0.5 % de cenizas y el resto lo forma el almidón propiamente dicho (Guilbot y Mercier, 1985).

Los gránulos de almidón en su forma nativa contienen una apreciable cantidad de agua, aproximadamente del 10 al 12%, la misma que es muy importante con relación a las propiedades físicas y al modo de reacción del gránulo. Los gránulos de almidón dispersos en exceso de agua fría, exhiben un limitado grado de hinchamiento reversible, en una reacción endotérmica (Biliaderis, 1992).

En solución acuosa, el almidón es birrefringente en luz polarizada como se muestra en el modelo típico de la cruz de malta. El hilium, que es el punto original de crecimiento del gránulo, está al centro de la cruz. Existe todavía confusión al mencionar si el almidón es cristalino tanto como birrefringente. Las dos propiedades no están necesariamente relacionadas. La birrefringencia implica sólo un alto grado de orientación molecular dentro del gránulo y no tiene relación a cualquier forma cristalina en particular (Lineback, 1984; Prieto-Mendez *et al.* 2009).

**Tabla 1.** Características físicas y contenido de amilopectina de gránulos de almidón de distintas fuentes.

Fuente de Almidón	Tamaño promedio ( $\mu\text{m}$ )	Forma	Amilopectina (%)
Amaranto	1	Poligonal	75-99
Maíz	20	Poligonal	75
Maíz ceroso	30	Poligonal	97-99
Papa	35	Ovalada	80
Tapioca	18	Truncada, redonda	89
Trigo	25	Ovalada, truncada	73
Arroz	7	Redonda, poligonal	83
Cebada	23	Redonda, elíptica	78
Triticale	19	Esférica	76-77
Plátano	10-40	Elíptica	70-75
Sorgo	35	Esférica	75
Centeno	28	Redonda o lenticular	73
Avena	7	Poliédrica	77

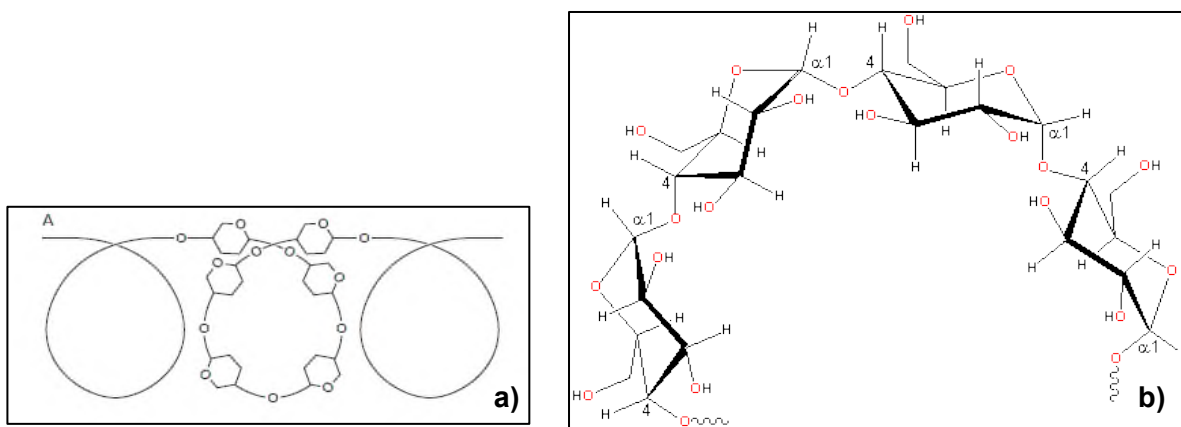
Fuente: Lineback, 1984; Guilbot y Mercier, 1985; Paredes-López *et al.*, 1990; Pérez-Sira, 1997; Carcea y Acquistucci, 1997.

### 2.1.1. Composición química

Químicamente, el almidón consiste de dos polímeros de diferente estructura, amilosa y amilopectina, además de que en algunos almidones se ha identificado un tercer componente denominado material intermedio. La proporción de estos dos polímeros y su organización física dentro de la estructura granular les confieren propiedades fisicoquímicas y funcionales características a los diferentes almidones. Por lo tanto, la estructura del almidón necesita ser considerada a dos niveles distintos: a) nivel molecular, que se refiere a la cantidad, estructura fina, tamaño y forma de las moléculas y b) nivel de la estructura supermolecular del gránulo (Biliaderis, 1991).

## Amilosa

La amilosa es un polímero esencialmente lineal, formado por unidades de D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-4); sin embargo, presenta escasas ramificaciones, de tan alto grado de polimerización, que no se ve afectada su respuesta o comportamiento como molécula lineal. Hizukuri (1986) señaló que la amilosa no es completamente lineal, presentando 10 a 20 ramificaciones enlazadas por molécula (Figura 1). Las propiedades de la molécula de amilosa se resumen en la Tabla 2. Muchas de estas propiedades se pueden explicar en términos de su habilidad para adoptar diferentes conformaciones moleculares. En soluciones acuosas neutras, por ejemplo la conformación normal de la amilosa es la de un enrollamiento al azar; aunque tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de la hélice consta de seis moléculas de glucosa, el interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice, debido a esto es susceptible a formar complejos con moléculas hidrofóbicas como el yodo, los ácidos grasos y los hidrocarburos; en este tipo de complejos los grupos hidrofóbicos están orientados hacia el interior de la cavidad (Guilbot y Mercier 1985). La reacción de acomplejamiento de la amilosa con el yodo es la base para la caracterización analítica y determinación cuantitativa de esta macromolécula.



**Figura 1.** Estructura de la amilosa: a) conformación helicoidal (Bender, 2010); b) estructura química (Parker y Rink, (2001).

**Tabla 2.** Propiedades de los componentes del almidón.

Propiedad	Amilosa	Amilopectina
Estructura molecular	Esencialmente lineal	Ramificada
Longitud promedio de cadena	10 <sup>3</sup>	20-25
Grado de polimerización	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> a 10 <sup>5</sup>
Complejo con yodo	Azul (650 nm)	Púrpura (550 nm)
Afinidad de yodo	19-20 %	1 %
Valor azul	1.4	0.05
Estabilidad en solución acuosa	Retrograda fácilmente	Estable
Digestibilidad (%)		
β-amilasa	70	55-60
β-amilasa y dextrinasa	100	100
Propiedades de película	Fuerte	Quebradiza

Fuente: Biliaderis, (1991).

La amilosa se caracteriza por una capacidad de enlazamiento de yodo del orden de 20 mg de yodo por 100 mg de amilosa y una longitud de onda de máxima absorción entre 620 y 640 nm (Buléon *et al.*, 1990).

El acomplejamiento de la amilosa con los lípidos particularmente mono y diglicéridos es una propiedad bien conocida de las hélices de amilosa la formación e integridad estructural de los complejos amilosa-lípido están en función de varios factores que incluyen la temperatura, pH, tiempo de contacto y/o mezclado entre el polímero de amilosa y la molécula huésped y la estructura del ácido graso o glicérido. El resultante “complejo de inclusión”, como es a veces llamado, puede alterar las propiedades del almidón. El acomplejamiento de la amilosa con grasas y emulsificantes tales como mono y diglicéridos puede cambiar las temperaturas de gelatinización, alterar los perfiles de textura y viscosidad de las pastas resultantes y limitar la retrogradación (Thomas; Atwell, 1999). Otro atributo bien conocido de la amilosa es su habilidad para formar geles después de que el gránulo ha sido cocinado, esta propiedad es evidente en el

comportamiento de ciertos almidones, y sobre todo de aquellos que tienen un alto contenido de amilosa los cuales son considerados como almidones gelificantes. La formación del gel es el resultado de la reasociación de los polímeros de almidón solubilizados después de la cocción y que puede ocurrir más rápidamente con las cadenas lineales de la amilosa. Por su contenido de amilosa, los almidones se pueden clasificar en diferentes grupos como son los almidones cerosos que tienen muy poca cantidad de amilosa, alrededor de 1-2 %, los normales que contienen entre 17-24 % de amilosa y los altos en amilosa que contienen 70 % o más de este polímero (Moore *et al.*, 1984).

### **Amilopectina**

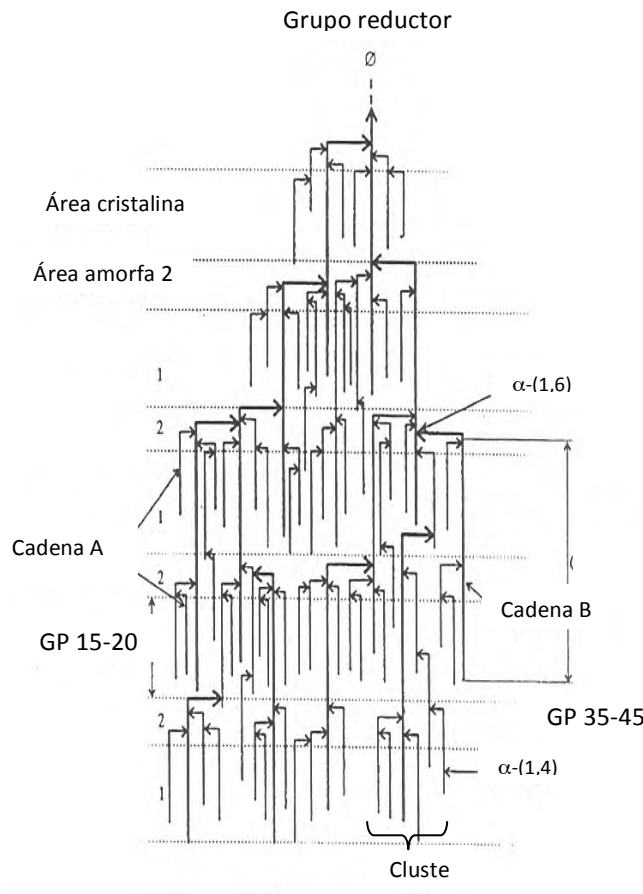
Por otra parte, la amilopectina presenta una estructura ramificada a diferencia de la amilosa que es lineal. Se encuentra formada por unidades de D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\alpha$ -(1-4) con puntos de ramificación unidos mediante enlaces  $\alpha$ -(1-6) (MacAllister, 1979). Las ramas se encuentran localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. La amilopectina de papa es la única que posee en su molécula grupos éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace en posición O-3.

Dependiendo de la fuente, la amilopectina es el principal componente en la mayoría de los almidones (entre 70-80 %), alcanzando en ciertos casos niveles de hasta 98-99 % en los almidones tipo ceroso o "waxy". Debido a esto, la amilopectina, es quizás el componente que tiene mayor importancia en términos de las propiedades del almidón. En la Tabla 2 se resumen las principales propiedades de la amilopectina. Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de Daltons. Aunque el peso molecular promedio de la amilopectina varía entre  $10^6$  y  $10^8$  Da, estas variaciones dependen del origen botánico del almidón, las condiciones del aislamiento de la amilosa y amilopectina y al método usado para determinar el peso molecular. Debido al tamaño tan grande de esta molécula, se han originado problemas en su cuantificación lo que ha conducido al desarrollo de técnicas como la dispersión de la luz y la ultracentrifugación que aportan resultados más confiables (Lelievre *et al.* 1986; Thorn y Mohazzeb, 1990; Burchard, 1992).

Se han realizado varios trabajos de investigación tratando de elucidar la estructura interna de este polímero en términos del número y arreglo de las ramificaciones, por lo que se han propuesto varios modelos estructurales siendo los de French (1972) y Robin *et al.* (1974), los más aceptados. Ambos proponen el arreglo de la amilopectina en una estructura de racimo o grupo denominado "Clusters" (Figura 2). Debido a esto, la amilopectina, es quizá el componente que tiene mayor importancia en términos de las propiedades del almidón. Debido a que la estructura y propiedades de la amilopectina contribuyen notablemente en la composición y funcionalidad del gránulo, esta molécula ha sido estudiada ampliamente en términos de su tamaño molecular, ramificación y longitud de las cadenas internas y externas (Zobel, 1988; Thurn y Burchard, 1985). La ramificación dentro de la amilopectina no es al azar (Tompson 2000; Manners 1989). La desramificación de la amilopectina con enzimas como la isoamilasa seguida por cromatografía de exclusión de tamaño o cromatografía de intercambio iónico de alta presión revelan una población bimodal de cadenas con dos principales poblaciones: una fracción asociada con cadenas de menor tamaño con un grado de polimerización (GP)  $\approx$  15, compuesta principalmente por cadenas de tipo A- y pequeñas cadenas de tipo B-. El segundo grupo son cadenas largas con GP  $\approx$  45 está compuesto de cadenas de tipo B. (Hizukuri, 1985; Koizumi, 1991; Parker y Ring, 2000). Robin *et al.* (1974) propusieron un modelo para la amilopectina basado en la estructura de racimo o grupo ("cluster") de Nikuni y French (Lineback 1984). En este modelo (Figura 2) las cadenas A- y B- son lineales y tienen un GP promedio de 15 y 45, respectivamente.

La cadena B- forma la columna de la molécula de amilopectina y se extiende sobre dos o más racimos. Cada racimo contiene de dos a cuatro cadenas A- estrechamente asociadas. Un racimo completo tiene aproximadamente 9 nm de largo. Los racimos asociados de cadenas A- son primeramente responsables de las regiones cristalinas dentro del gránulo.

Las áreas intercristalinas (amorfos) se presentan a intervalos de 0.6-0.7 nm y contienen la mayor cantidad de enlaces  $\alpha$ -(1-6) siendo relativamente susceptibles a los agentes hidrolíticos (ácidos y enzimas).



**Figura 2.** Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina (Zobel, 1988).

## 2.2. Modificación del almidón

### 2.2.1. Modificación física del almidón

La modificación física de los almidones permite mejorar la solubilidad en agua y cambiar el tamaño de partícula mediante tratamiento de los gránulos nativos con diferentes combinaciones de calor-humedad, presión, cizallamiento, irradiación, o desgaste mecánico para alterar el tamaño de los gránulos.

Los tratamientos de calor-humedad (heat-moisture) y cocción lenta (annealing) inducen la migración rápida o reordenamiento de las moléculas de amilosa en los gránulos, formándose enlaces intermoleculares en la amilosa o entre amilosa y amilopectina. El tratamiento calor-humedad normalmente aumenta la temperatura de

gelatinización, amplía su intervalo, y disminuye el poder de hinchamiento. Por su parte el annealing modifica las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir la estructura del gránulo, elevando la temperatura de gelatinización y concentrando su intervalo. El efecto de este tratamiento sobre la viscosidad es complejo.

## **Molienda mecánica de alta energía**

La molienda mecánica de alta energía es un proceso que se realiza en molinos de bolas donde el polvo que se deposita reduce su tamaño de partícula, cambia su forma o se crean procesos de mezcla y soldadura; obteniendo una microestructura fina y controlada. El proceso se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula (Córdoba, 2007). Por otra parte, la molienda mecánica de alta energía también es usada para promover reacciones químicas (mecanosíntesis) (Juárez-Arellano, 2010). La mecano-síntesis es un proceso en el cual se induce una reacción química debido únicamente a la energía transmitida y generada por la acción de transferencia de energía mecánica (Balaz *et al.*, 2005). Por lo tanto, si la hidrólisis ácida es la ruptura de los enlaces  $\alpha(1,4)$  y  $\alpha(1,6)$  en los almidones generando azúcares de cadenas cortas, entonces la energía transferida durante la molienda mecánica de alta energía (que puede promover reacciones químicas) debería generar también la ruptura de dichos enlaces.

Las variables que influyen en el proceso de molienda mecánica de alta energía son el tipo de molino, velocidad, tiempo, densidad del material de molienda, relación masa de las bolas/masa de la muestra, número y tamaño de bolas, volumen del tazón o densidad del material de molienda (Campos-Vaquero, 2011).

Las propiedades de los polisacáridos pueden ser cambiadas por modificación de sus estructuras, para eliminar características no deseadas y ampliar sus aplicaciones. En estudios previos se ha reportado el uso de la molienda mecánica para evaluar el efecto de ésta sobre los almidones de diferentes variedades vegetales (Huang *et al.*, 2008).

En el proceso de molienda mecánica se producen impactos continuos debido al movimiento continuo de las bolas o cuerpos moledores que inducen a la fractura de las partículas de polvo. Normalmente hay una etapa en el proceso en la que se produce un

equilibrio en la fractura, obteniéndose polvos con una microestructura muy homogénea. De este modo las partículas de polvo se refinan obteniéndose polvos a escala muy pequeña con una cierta distribución de tamaño de partícula. El uso de molinos de alta energía permite ir más allá y reducir el tamaño de las partículas a dimensiones micrométricas, e incluso nanométricas. Lo anterior es debido a que la energía involucrada en las colisiones es mucho mayor (Baburaj *et al.*, 1997)

Existen diferentes tipos de molinos que están disponibles para la molienda mecánica. Estos molinos difieren principalmente en su capacidad, velocidad y temperatura de operación; así como de algunas otras características de control. Se ha demostrado recientemente que el grado de contaminación (asociado con el desgaste o fractura de las bolas o contenedores de molienda) y el grado de amorfización de la muestra depende del tipo de molino utilizado (Campos-Vaquero, 2011).

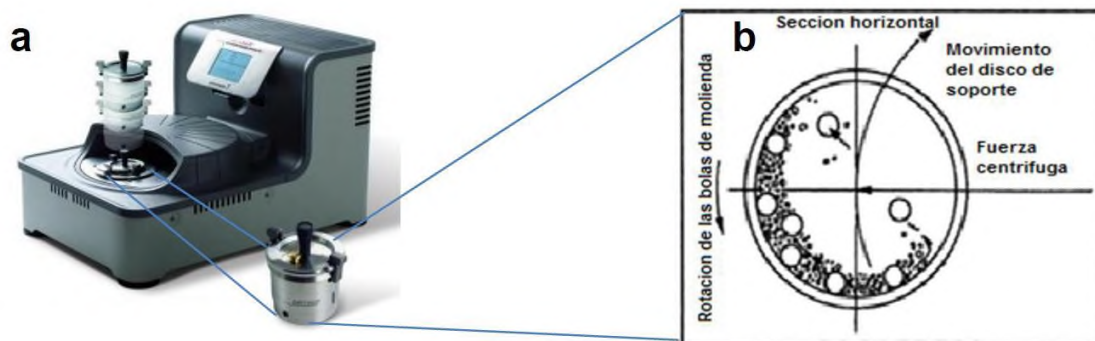
### **Molino planetario de bolas**

Los molinos planetarios de bolas pueden usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías finas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla. Estos molinos cumplen técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas.

Dentro de un molino planetario de bolas los contenedores giran simultáneamente sobre su propio eje sobre un disco rotatorio que gira en sentido contrario (Fig.3a). El efecto producido por las fuerzas centrífugas opuestas provoca que el medio impacte desde un extremo lateral del contenedor hacia otro (Fig.3b).

Las variables que influyen en el proceso de molienda mecánica de alta energía son muy diversas (Campos-Vaquero, 2011), tales como:

- Tipo de molino
- Tipo de bolas
- Frecuencia e intensidad de molienda
- Fractura de las partículas
- Atmósfera



**Figura 3.** a) Molino planetario de bolas de alta energía. b) Movimiento de las bolas dentro del molino planetario.

### 2.3. Chayotextle (*Sechium edule*)

El chayote es una planta herbácea perene, monoica (ambos sexos) trepadora, nativa de México y del centro de América (Lira, 1996; Terrazas-Hernández, 2013). El chayote se utilizaba básicamente para el consumo humano, además de la fruta, tallos y hojas (conocidas como quelites). Las raíces (en México llamado “chayotextle”, “cueza”, “camochayote” y “chinchayote”) también son comestibles.

Para el año 2011, en México se reportó una producción de 178, 228.63 toneladas de chayote. Las principales entidades productoras son Jalisco, Michoacán y Veracruz, también se produce en San Luis Potosí, Yucatán, Puebla, Colima, Nayarit y el Estado de México (SIAP, 2013).

El cultivo en México se ha centrado en la producción de los frutos, con una cosecha de 100,620.25 t al año (Terrazas-Hernández, 2013), sin embargo, no hay información oficial acerca de la recolección del chayotextle. Los productores de chayote en Tulancingo Hidalgo, México, reportan las producciones de la raíz tuberizada (Chayotextle) de 125 plantas por hectárea, y 4 raíces producidas por planta, con un peso promedio de 6.5 kg por raíz tuberizada (Hernández-Uribe *et al.*, 2011).



**Figura 4.** Chayotextle (*Sechium edule*).

Esta raíz tuberizada resulta una opción atractiva para la agronomía debido a que contiene almidón como su componente principal y puede ser utilizado como una fuente alternativa para su aislamiento, sin embargo, existe limitada información sobre el almidón de la raíz tuberizada del chayote. El rendimiento, pureza, así como información fisicoquímica es de importancia para aplicaciones industriales, por ello el interés en el proceso de extracción y caracterización para su empleo como aditivo alimentario o como un material de empaque de los alimentos.

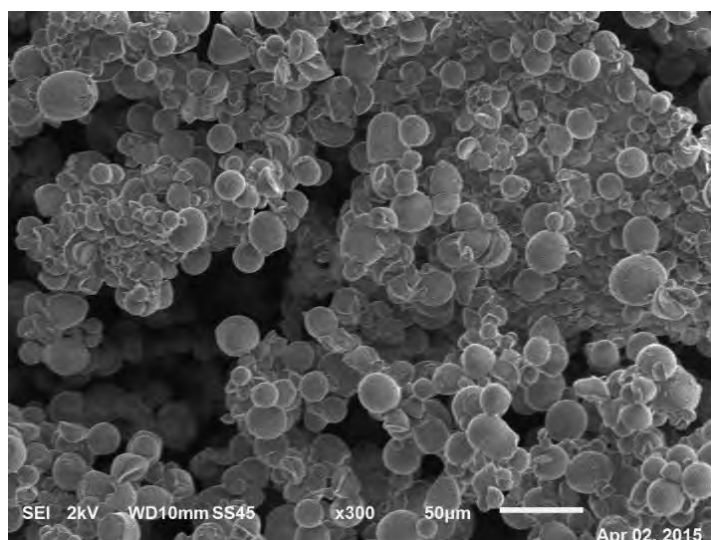
La planta de chayote se encuentra constituida por fruto, semilla, tallo y raíz. Donde la raíz tuberizada es la formación de un bulbo de reserva de una sección de la raíz, ubicada en su extremo terminal, no todas las raíces presentan una formación de tubérculo (Cruz-León & López-Rueda, 2005; Ramírez-Rangel, 2012). A la zona tuberizada comúnmente se le conoce como “chayotextle” (Figura 4).

### **2.3.1. Almidón de chayotextle**

La importancia del tubérculo se encuentra en su alto contenido de almidón (136 a 150 g/kg de chayotextle fresco) que es similar a lo que se tiene reportado para la papa (140 g/kg de papa fresca) (Aung *et al.*, 1990; Lira, 1996; Jiménez *et al.*, 2007; Hernández Uribe *et al.*, 2011). El contenido de humedad del almidón de chayotextle es de aproximadamente 4.7 % y tiene una pureza de 89.1 %, presentando cantidades menores de proteínas, grasas y cenizas (Hernández Uribe *et al.*, 2011). Probablemente los

oligosacáridos y polisacáridos no amiláceos podrían estar presentes en el almidón, ya que los azúcares solubles no son detectados en los almidones de los tubérculos (Jiménez-Hernández *et al.*, 2007). El contenido de amilosa es de 26.3 % ligeramente menor que el contenido de amilosa del almidón de papa (27.6 %); este contenido puede variar de acuerdo al método utilizado para su determinación, así como también el cultivo de chayotextle que se analice (Hernández-Uribe *et al.*, 2011).

Los gránulos de almidón de chayotextle presentan formas diversas, tales como esférica, oval y poligonal, con un tamaño de gránulo que va desde los 10 hasta los 25  $\mu\text{m}$  (Jiménez-Hernández *et al.*, 2007).



**Figura 5.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de los gránulos de almidón de chayotextle (Hernández-Uribe *et al.*, 2011).

### **III. JUSTIFICACIÓN**

El chayotextle (*Sechium edule Sw.*) es una fuente no convencional de almidón. La importancia de este tubérculo radica en su alto contenido de este biopolímero. Sin embargo, las propiedades de los almidones nativos tiene la limitante que durante su aplicación en la elaboración de alimentos, la estructura nativa no soporta las condiciones de proceso como temperatura, pH, alto esfuerzo de corte, o en algunos casos se requiere obtener almidones con propiedades fisicoquímicas específicas como baja o alta viscosidad, mejorar la capacidad de espesante, mayor claridad de geles, o utilizarlo como material de pared para la encapsulación de compuestos bioactivos, etc. Por tal motivo se ha recurrido a modificar su estructura química, a través de diferentes métodos químicos, enzimáticos y físicos.

La molienda mecánica de alta energía es un método físico que, bajo condiciones controladas de operación como velocidad del disco, tiempo de molienda, tipo material de molienda, relación almidón / número de bolas, contenido de humedad en el almidón, podría ser una alternativa para obtener almidones con propiedades fisicoquímicas y funcionales que permitan diversificar su uso en la elaboración de nuevos productos dentro de la industria de alimentos. Otra aplicación de estos materiales podría ser como material de pared para encapsular compuestos bioactivos de interés.

### **IV. HIPÓTESIS**

La molienda mecánica de alta energía generará cambios estructurales en el almidón de Chayotextle que modificarán las propiedades fisicoquímicas y reológicas, obteniéndose almidones modificados que diversifiquen su uso en la elaboración de alimentos.

## **V. OBJETIVOS**

### **5.1. Objetivo general**

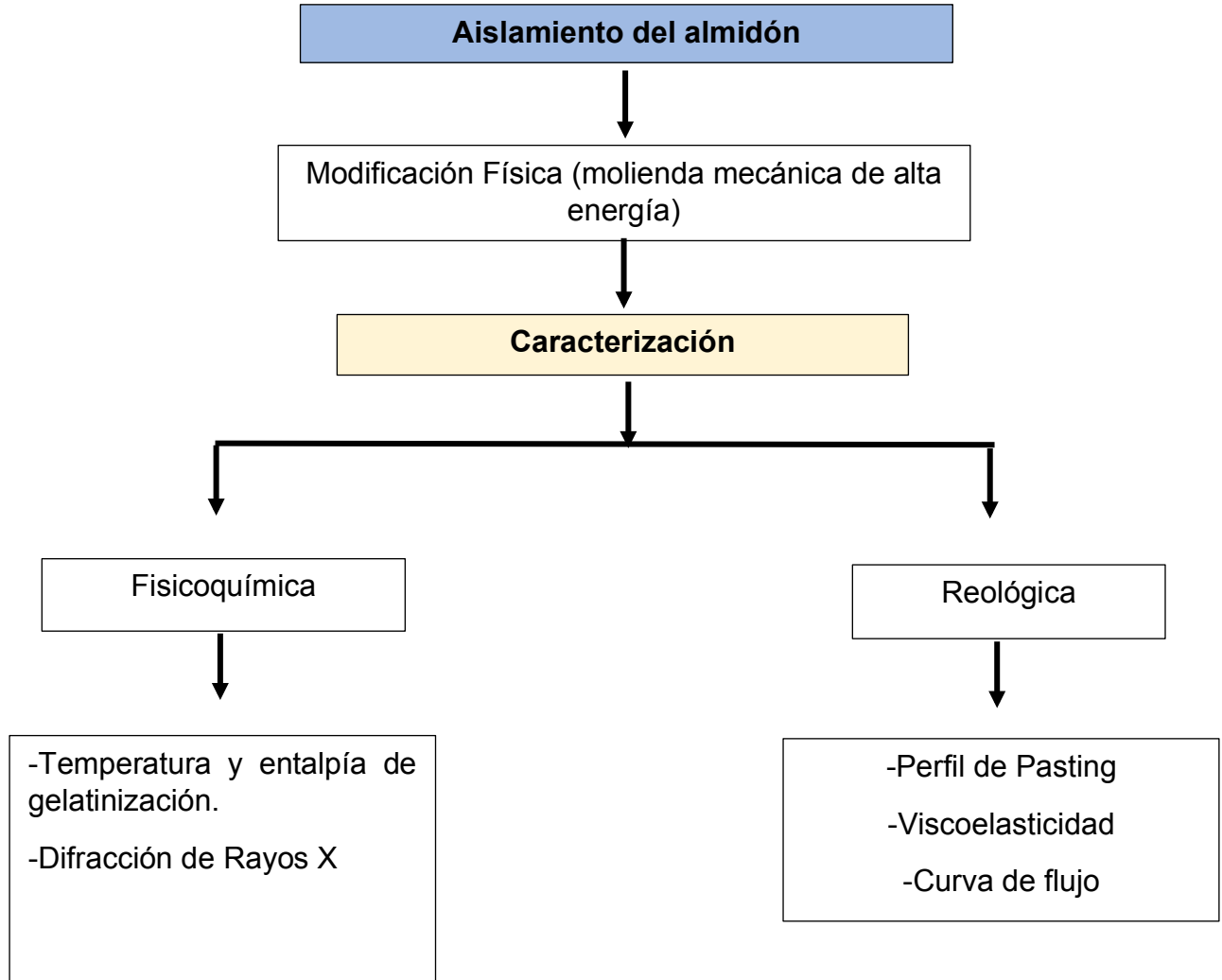
Evaluar el efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón de chayotextle.

### **5.2. Objetivos específicos**

- Determinar las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón nativo de chayotextle.
- Establecer las condiciones de molienda mecánica para la obtención de almidones modificados, mediante análisis reológicos y fisicoquímicos.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas del almidón modificado por molienda mecánica de alta energía.
- Evaluar el efecto del tiempo de la molienda mecánica sobre las propiedades reológicas del almidón modificado.

## VI. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.1. Diagrama experimental



**Figura 6.** Diagrama general de la metodología experimental.

### 6.2. Materia prima

Se utilizaron tubérculos de chayotextle en estado fisiológico inmaduro, los cuales fueron adquiridos con productores de Tulancingo, Hidalgo.

### **6.3. Aislamiento del almidón de chayotextle**

El almidón se aisló siguiendo la metodología de Flores-Gorosquera *et al.* (2004). Los tubérculos se cortaron en cubos de 2 x 2 cm e inmediatamente se maceraron a baja velocidad en una licuadora tipo industrial (500 g de raíz: 500 g de agua) durante 2 min. El homogeneizado se tamizó consecutivamente, usando mallas 50, 100, 200, 270 y 325 US, y se lavó hasta que el agua de lavado estuvo limpia. La solución de almidón se sedimentó durante la noche a una temperatura de 4.4 °C y luego se decantó. Este material se secó en un horno de convección a 35 °C durante la noche. El almidón seco se molió hasta obtener un polvo y luego se tamizó a través de una malla estándar 100. El polvo de almidón se almacenó en un recipiente sellado hasta su uso.

### **6.4. Molienda mecánica**

Para llevar a cabo la molienda mecánica de alta energía se colocaron 8.0 g de muestra en un tazón de nitruro de silicio de 80 mL y se añadieron 15 bolas de nitruro de silicio de 10 mm de diámetro en cada tazón. La molienda mecánica se llevó a cabo utilizando un molino (Fritsch Premium line, Pulverisette 7) a tiempos de 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 min. Las condiciones de molienda fueron en método seco, velocidad de 700 rpm, en ciclos de 5 min de molienda y 10 min de enfriamiento para evitar el calentamiento de los tazones y por lo tanto evitar alguna modificación no esperada. Los experimentos se realizaron por duplicado.

### **6.5. Caracterización del almidón modificado**

#### **6.5.1. Caracterización fisicoquímica**

##### **6.5.1.1. Temperatura y entalpía de gelatinización**

La gelatinización de los almidones se evaluó por el método propuesto por Paredes-López *et al.*, (1994), con ligeras modificaciones. Se pesaron 2.1 mg de muestra dentro de una charola de aluminio, posteriormente se le adicionarán 7 µl de agua desionizada. La charola fue sellada herméticamente y se dejó equilibrar a temperatura ambiente durante 1 h 30 min antes de realizar el análisis. Como referencia se utilizó una charola de aluminio vacía. Transcurrido el tiempo de equilibrio, la muestra fue sometida a

un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 30 °C a 120 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un calorímetro diferencial de barrido (TA Instrument Discovery, DSC 2500). Las temperaturas de gelatinización o de pico ( $T_p$ ) y la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) fueron obtenidas directamente del software TA Instrument Trios versión 4.

### **6.5.1.2. Difracción de rayos X y cristalinidad del almidón**

Aproximadamente 2 g de almidón fueron colocados sobre el portamuestra del difractómetro de rayos X (Bruker Axs, modelo D8 advance) de ángulo amplio, equipado con una fuente de cobre operado a 35 kV, produciendo una radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  con una longitud de onda de 1.542 Å. Los datos se recolectaron en un intervalo de 5-60° cada 0.05°, con una velocidad de barrido de 60 s/°.

### **6.5.1.3. Perfil de Pasting**

Se preparó una dispersión de almidón al 10 % (3 g de almidón modificado con 30 mL de agua destilada) en un tubo de 50 mL, se vació la suspensión a la celda de almidón del Reómetro TA instrument Discovery HR-2 con geometría de celda de pegado (SPC, starch pasting cell) para muestras semilíquidos. Para determinar el perfil de viscosidad la muestra se sometió a un ciclo de calentamiento-cocción-enfriamiento. La temperatura inicial fue de 30 °C la cual se mantuvo por 60 s, posteriormente se realizó un calentamiento hasta 90 °C a una velocidad de 15 °C/min, manteniendo esa temperatura durante 360 s y finalmente se enfrió hasta 30 °C a una velocidad de 30 °C/min, manteniéndose a esa temperatura por 420 s. Se utilizó el software TA Instrument Trios versión 4 para obtener los valores de viscosidad con respecto al tiempo y la temperatura.

## **6.5.2. Caracterización de las propiedades reológicas**

### **6.5.2.1. Pruebas oscilatorias dinámicas**

Para realizar los estudios de viscoelasticidad, se prepararon dispersiones de almidón al 10 % (p/v) en base seca, empleando agua destilada. Sus propiedades viscoelásticas se midieron realizando pruebas oscilatorias de baja amplitud en un Reómetro híbrido marca TA Instruments, modelo Discovery HR-2 empleando un sistema

de cono placa, de 40 mm de diámetro con un espesor de muestra de 500  $\mu\text{m}$ . Se realizaron los barridos de amplitud de deformación en un intervalo de 0.1 a 10 %, a una frecuencia constante de 1 Hz, y una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 2.5°C/min en un ciclo de calentamiento de 25 a 90 °C – cocimiento por 10 min a 90 °C (primera etapa de medición), - enfriamiento de 90 °C a 25 °C (segunda etapa de medición), para determinar la región viscoelástica lineal (RVL). Los barridos de frecuencia se realizaron en un intervalo de 0.1 a 10 Hz, con una amplitud de la deformación constante del 5 %, en ambas etapas previamente descritas. Se evaluaron en cada etapa los siguientes parámetros: módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ) y viscosidad compleja  $/\eta^*$  (Pa.s) mediante el software 5332-1679: TA Instruments TRIOS v4.0.2.30774.

#### **6.5.2.2. Curva de flujo**

Se preparó una dispersión del 10 % (p/v) de almidón para determinar las curvas de flujo de las diferentes fuentes de almidón. Se utilizó un Reómetro híbrido (marca TA Instruments, modelo Discovery HR-2) con una geometría cono placa de 2° de 40 mm de diámetro, las muestras fueron analizadas con un GAP de 500  $\mu\text{m}$ . Se realizaron las mediciones a 25 °C (después de un calentamiento de 25 °C hasta 90 °C y posteriormente enfriado a 25 °C, empleando una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 5 °C/min). Se realizaron las mediciones en dos ciclos: ascendentes y descendentes de 0.03 a 100  $\text{s}^{-1}$  y un tercer barrido descendente de 100 a 0.03  $\text{s}^{-1}$ . En los datos obtenidos del tercer ciclo se aplicó la ecuación de la ley de potencia de Ostwald de Waele en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ), donde  $\gamma = f(\tau)$ , para calcular los parámetros de índice de consistencia ( $K$ ,  $\text{Pa.s}^n$ ) e índice de comportamiento de flujo ( $\eta$ , adimensional). Con lo que se definió el comportamiento de fluido (Steffe, 1992; Tecante y Doublier, 1999). Se utilizó el Software 5332-1679: TA Instruments TRIOS v4.0.2.30774.

#### **6.6. Análisis estadístico**

Para evaluar el efecto del tiempo de molienda mecánica sobre las propiedades fisicoquímicas se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía a un nivel de significancia del 5% ( $\alpha = 0.05$ ). Al encontrar diferencia estadística se realizó la prueba de comparación múltiple de Tukey.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Caracterización fisicoquímica

#### 7.1.1. Temperatura y entalpía de gelatinización

Los resultados de temperatura y entalpía de gelatinización del almidón nativo y modificado por molienda mecánica se muestran en la Tabla 3. El almidón nativo mostró una temperatura de gelatinización de 65.1 °C. Este resultado es similar a lo reportado para otros tubérculos como yuca y camote (61.3 y 65.2 °C, respectivamente), mientras que para el maka reportaron valores más altos (78.4°C) (Hernández-Medina *et al.* 2008). Por otro lado, Moorthy, (2002) reportó valores más altos para diferentes variedades de almidones de camote (74 °C) y yuca (78 °C) en comparación al almidón chayotextle. Las diferencias encontradas en las diferentes variedades de tubérculos en la temperatura de gelatinización son atribuidas a diferencias en las características estructurales de la molécula de amilopectina. Tester y Morrison, 1990 mencionan que la temperatura de gelatinización está asociada a la perfección de los cristales; mientras que Noda *et al.* (1998) reportaron que esta propiedad térmica está asociada a la estructura molecular de la región cristalina, la cual se debe a la distribución de las cadenas de la amilopectina y no a la proporción de regiones cristalinas.

**Tabla 3.** Temperatura y entalpía de gelatinización del almidón de chayotextle nativo y modificado por molienda mecánica a diferentes tiempos.

Muestra	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>g</sub> (J/g)
Almidón Nativo	61.61±0.04 <sup>a</sup>	65.15±0.18 <sup>a</sup>	74.61±2.57 <sup>a</sup>	10.84±1.37 <sup>a</sup>
20 min	59.97±0.66 <sup>a</sup>	65.83±1.0 <sup>a</sup>	73.78±2.13 <sup>a</sup>	1.51±0.17 <sup>b</sup>
30 min	62.19±0.19 <sup>a</sup>	65.52±0.52 <sup>a</sup>	74.28±2.57 <sup>a</sup>	0.40±0 <sup>b</sup>
40 min	ND	ND	ND	ND

50 min	ND	ND	ND	ND
60 min	ND	ND	ND	ND
70 min	ND	ND	ND	ND
80 min	ND	ND	ND	ND

Valores promedio de tres repeticiones  $\pm$  error estándar. Valores con letras diferentes en una misma columna son significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

$T_o$  = Temperatura inicial,  $T_p$  = Temperatura de pico,  $T_f$  = Temperatura final,  $\Delta H$  = Entalpía de gelatinización, ND = No detectado.

En lo que respecta a la entalpía de gelatinización del almidón de chayotextle mostró un valor de 10.84 J/g. Hernández-Uribe *et al.* (2011) reportaron valores ligeramente más altos para almidón de chayote, mientras que Jiménez-Hernández, J., Salazar-Montoya, y Ramos-Ramírez, (2007) mostraron valores más bajos de entalpía (1.13 J/g) para almidón de chayote aislado de otros cultivos. Las diferencias en la entalpía de gelatinización encontradas en el almidón de chayote son debido a varios factores como a las doble hélices ordenadas en la cadena de la amilopectina, al tamaño de los gránulos del almidón, y a la relación de la amilosa - amilopectina (Ahmad *et al.* 1999; Tester, 1997).

Por otro lado, la modificación física mediante molienda mecánica de alta energía no mostró cambios significativos en las propiedades estructurales del almidón a los tiempos de 20, y 30 min de molienda (Tabla 3). Estos resultados indican que la energía generada por la molienda (usando nitruro de silicio como material de molienda) en estos tiempos no logró generar cambios estructurales en la molécula de amilopectina, específicamente en la distribución de las cadenas cortas que forman parte de las zonas cristalinas de la amilopectina. Sin embargo, al aumentar los tiempos de molienda las propiedades térmicas ya no fueron detectadas debido a una pérdida total de la región cristalina, pérdida del orden de las doble hélices y de la estructura granular (Singh *et al.* 2003; Han, Chang y Kim 2007; Martínez-Bustos *et al.* 2007). Roa, Baeza y Toloba, (2015) reportaron un comportamiento similar al encontrado en este estudio para harina de amaranto, donde la molienda mecánica no generó cambios en la temperatura de gelatinización al aumentar el suministro de energía (0, 0.92, 1.63, y 2.87 kJ/g con una  $T_p$  de  $65.18 \pm 1.17$  °C,  $67.5 \pm 0.74$  °C,  $64.85 \pm 5.51$  °C,  $67.84 \pm 1.14$  °C, respectivamente), sin embargo, al suministrar 6.52 kJ/g la temperatura de gelatinización disminuyó

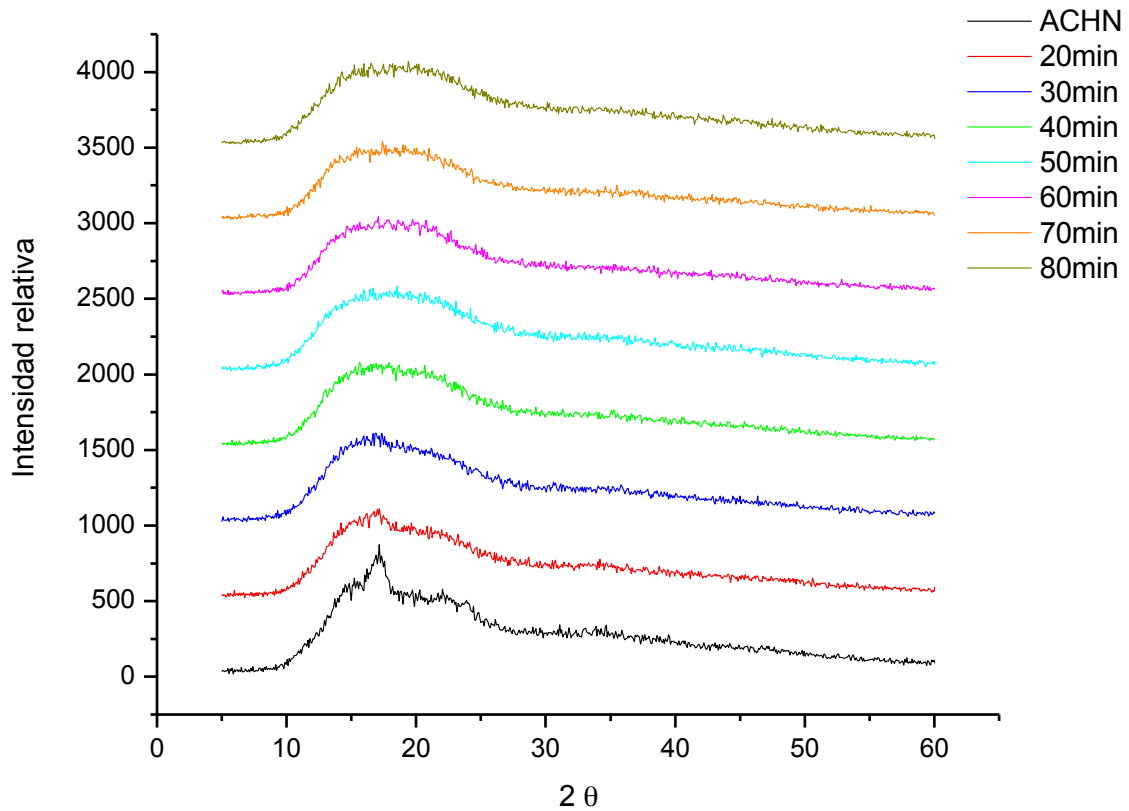
significativamente ( $49.27 \pm 0.78$  °C). González, Loubes y Toloba, (2018) estudiaron el efecto de la molienda mecánica en almidón de arroz a diferentes tiempos, usando como material de molienda zirconio. Ellos reportaron un comportamiento diferente al encontrado en este estudio, ya que observaron que al aumentar el tiempo de molienda la temperatura de gelatinización disminuyó significativamente (76.6, 74.8, y 72.5°C a tiempos de molienda de 0, 5.4, y 10.6 min, respectivamente). Ellos mencionan que la estructura cristalina y las doble hélices del almidón de arroz fueron dañadas por el tratamiento mecánico.

Por otro lado, la entalpía de gelatinización disminuyó significativamente con el tiempo de molienda mecánica. Estos resultados evidencian que las condiciones de la molienda tuvieron un mayor efecto sobre el orden de las doble hélices presentes en la amilopectina, generando cambios significativos en la cristalinidad, por lo tanto, la entalpía es un indicador de la pérdida del orden molecular dentro del gránulo de almidón (Singh et al. 2003). Al igual que la temperatura de gelatinización, la entalpía no se detectó al aumentar los tiempos de molienda a partir de los 40 min.

### **7.1.2. Análisis de difracción de rayos X**

El patrón de difracción del almidón chayotextle nativo y modificado se muestra en la Figura 7. El almidón nativo mostró picos a un ángulo  $2\theta$  de 15, 17 y 23°, los cuales son característicos de un patrón de difracción tipo A.

Se ha reportado en literatura que los almidones con patrones de difracción tipo A presentan longitud de cadenas más cortas (GP de 23-29) que los patrones tipo B (GP de 30-44) (Sajilata et al. 2006), los cristales tipo A presentan hélices compactas con una menor cantidad de agua, mientras que los tipos B presentan una estructura más abierta conteniendo moléculas de agua concentradas en el centro del cristal (Rivas-González et al. 2008). Los patrones tipo A son característicos en los cereales, sin embargo, este patrón ha sido reportado en otras fuentes de almidón como en plátano variedad macho (Ramírez-Hernández et al. 2020), en algunos tubérculos como malanga (*Colocasia esculenta* Schott) (Torres-Becerril et al., 2015).



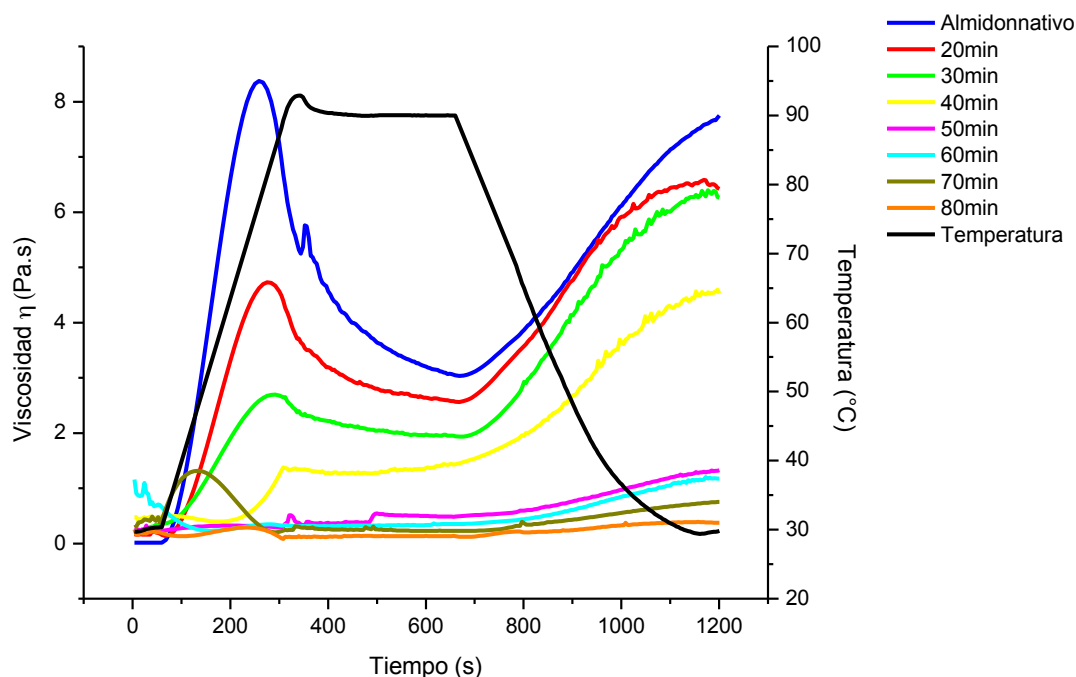
**Figura 7.** Patrón de difracción de rayos X del almidón nativo y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos.

La modificación física mediante molienda mecánica generó una disminución significativa en la intensidad de los picos a partir de los 20 min. Estos resultados demuestran que la energía generada por la acción mecánica afectó primeramente las zonas amorfas de la amilopectina conformada por los enlaces  $\alpha$ -1,6 que forman parte de los puntos de ramificación, para posteriormente afectar el orden de las doble hélices de las cadenas de amilopectina que forman parte de las zonas cristalinas. Juárez-Arellano *et al.* (2019) evaluaron el efecto de la molienda mecánica a diferentes tiempos (0 a 80 min) sobre la producción de azúcares fermentables a partir de diferentes tubérculos como taro, y yuca. Ellos reportaron que el almidón de yuca mostró la presencia de picos más intensos a los 20 min de molienda en comparación al taro, sin embargo, a tiempos mayores (40 min) se observó un almidón completamente amorfo. Este comportamiento concuerda con lo observado en este estudio, indicando que la estructura de la

amilopeptina resiste la energía transferida por la molienda mecánica a los 20 min del tratamiento, no siendo así a tiempo mayores (40 a 80 min) donde el almidón pasa de un estado semicristalino a un material completamente amorfo. Estos resultados pueden ser corroborados con las propiedades térmicas, donde se observó que la temperatura y entalpía de gelatinización ya no se detectaron a tiempos altos de molienda mecánica (40 a 80 min).

### 7.1.3. Perfil de pasting

El perfil de pasting del almidón nativo de chayotextle y modificado por molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos se muestran en la Figura 8. El almidón nativo presentó una temperatura máxima de viscosidad de 8 Pa·s a una temperatura de 67°C. Estos resultados muestran que el almidón nativo de chayotextle puede alcanzar una alta viscosidad a temperatura bajas en comparación a otras fuentes de almidón, como el plátano macho (0.2 Pa·s) (Aparicio-Saguilán *et al.* 2014), plátano variedad roatán (0.6 Pa·s) (Páramo-Calderón, *et al.* 2016).



**Figura 8.** Perfil de Pasting del almidón chayotextle nativo y modificado por molienda mecánica a diferentes tiempos.

Sin embargo, se han reportado perfiles de viscosidad para otros tubérculos mayores al almidón de chayotextle. Londoño-Restrepo *et al.* (2014) reportaron valores más altos para el almidón de mafafa (20 Pa·s), mientras que Hernández-Uribe *et al.* (2011) reportados valores similares para el almidón chayotextle (8 Pa·s), pero más altos para papa (10 Pa·s).

Las diferencias encontradas en la viscosidad máxima en diferentes fuentes de almidón son debido a diferentes factores: a) a las características estructurales de la amilopectina, principalmente la distribución de la longitud de las cadenas de ésta (Shibanutma *et al.* 1996); b) la relación amilosa/amilopectina (Biliaderis, 1991); c) tamaño de los gránulos de almidón (Acosta-Osorio *et al.* 2011).

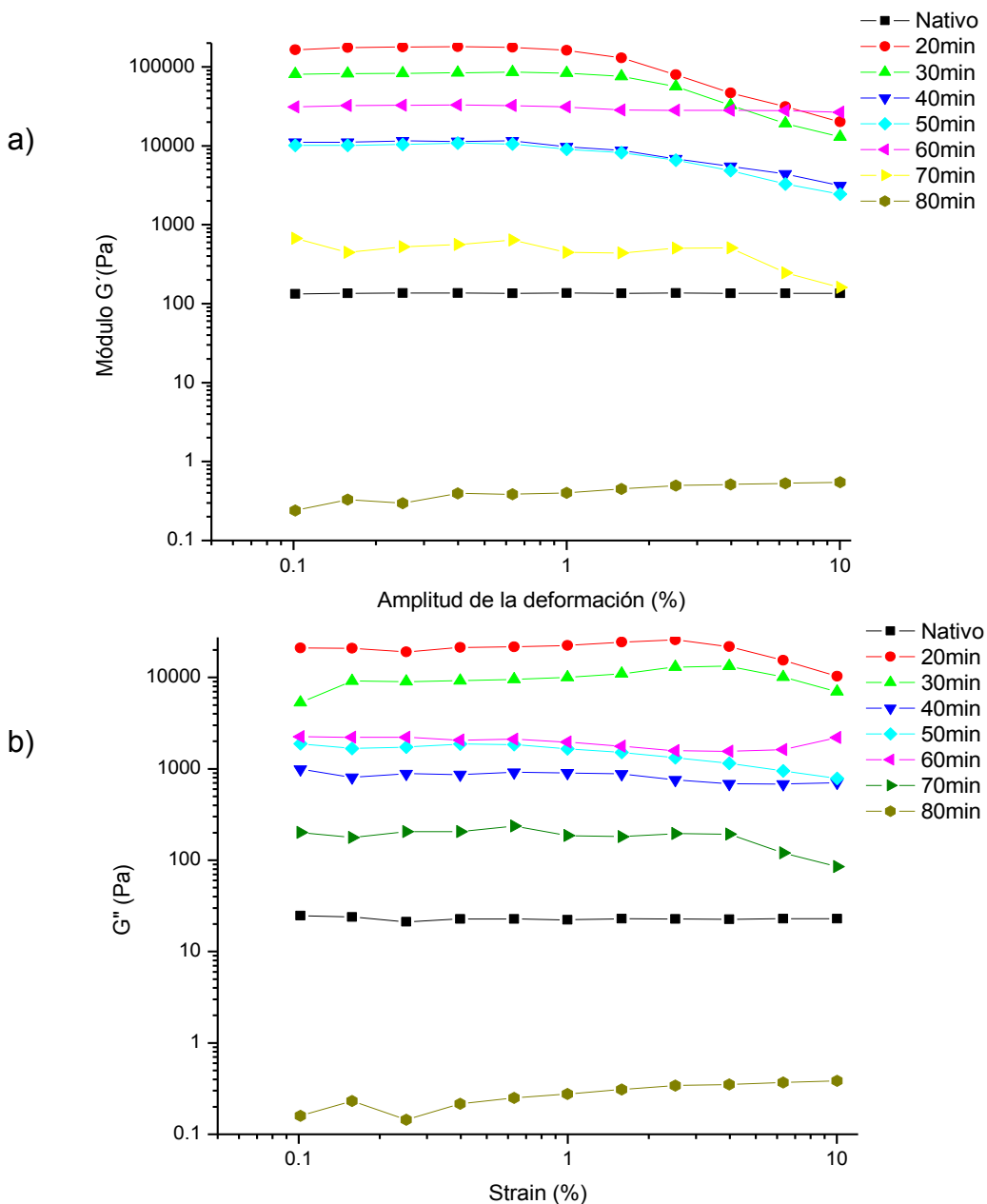
Por otro lado, la molienda mecánica disminuyó significativamente la viscosidad máxima a tiempos de 20, 30 y 40 min. Se ha reportado que la viscosidad máxima está asociada a la molécula de amilopectina, por lo tanto, estos resultados indican que las condiciones de molienda mecánica estudiadas en el presente trabajo afectaron significativamente la estructura de amilopectina (Juarez-Arellano *et al.* 2019). Estos resultados concuerdan con los observados en los estudios térmicos, y difracción de rayos X, donde se observó que la molienda mecánica afectó la estructura de la amilopectina, desorganizando la distribución de las cadenas cortas, desdoblado las doble hélices, y finalmente las zonas cristalinas.

Por otro lado, en la etapa de enfriamiento (setback) se observó un comportamiento contrario con respecto a la viscosidad. El almidón nativo mostró una viscosidad similar a la viscosidad máxima (breakdown), mientras que la molienda mecánica a los 20 min durante el enfriamiento mostró una viscosidad mayor a la viscosidad máxima. Esto es debido a que durante el enfriamiento la amilosa es la responsable de aumentar la viscosidad debido a que tiende a reorganizarse formando una red o malla en la cual se atrapan moléculas de agua generando un material con alta viscosidad (Ramírez-Hernández *et al.* 2020; Mali *et al.* 2003). Estos resultados indican que la molienda mecánica también afectó a la molécula de amilosa (zona amorfa) generando una despolimerización. Estos resultados pueden ser corroborados con el aumento del tiempo de molienda a los 40 min ya que la viscosidad durante la etapa de enfriamiento aumentó dos veces más que la viscosidad máxima.

## 7.2. Propiedades Reológicas

### 7.2.1. Pruebas Oscilatorias Dinámicas

En la Figura 9 se muestra un barrido de amplitud de deformación durante las etapas de calentamientos/enfriamiento usando una dispersión de almidón modificado por molienda mecánica a diferentes tiempos al 10 % (p/v) de sólidos totales.



**Figura 9.** Barridos de amplitud de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de calentamiento (95°C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ).

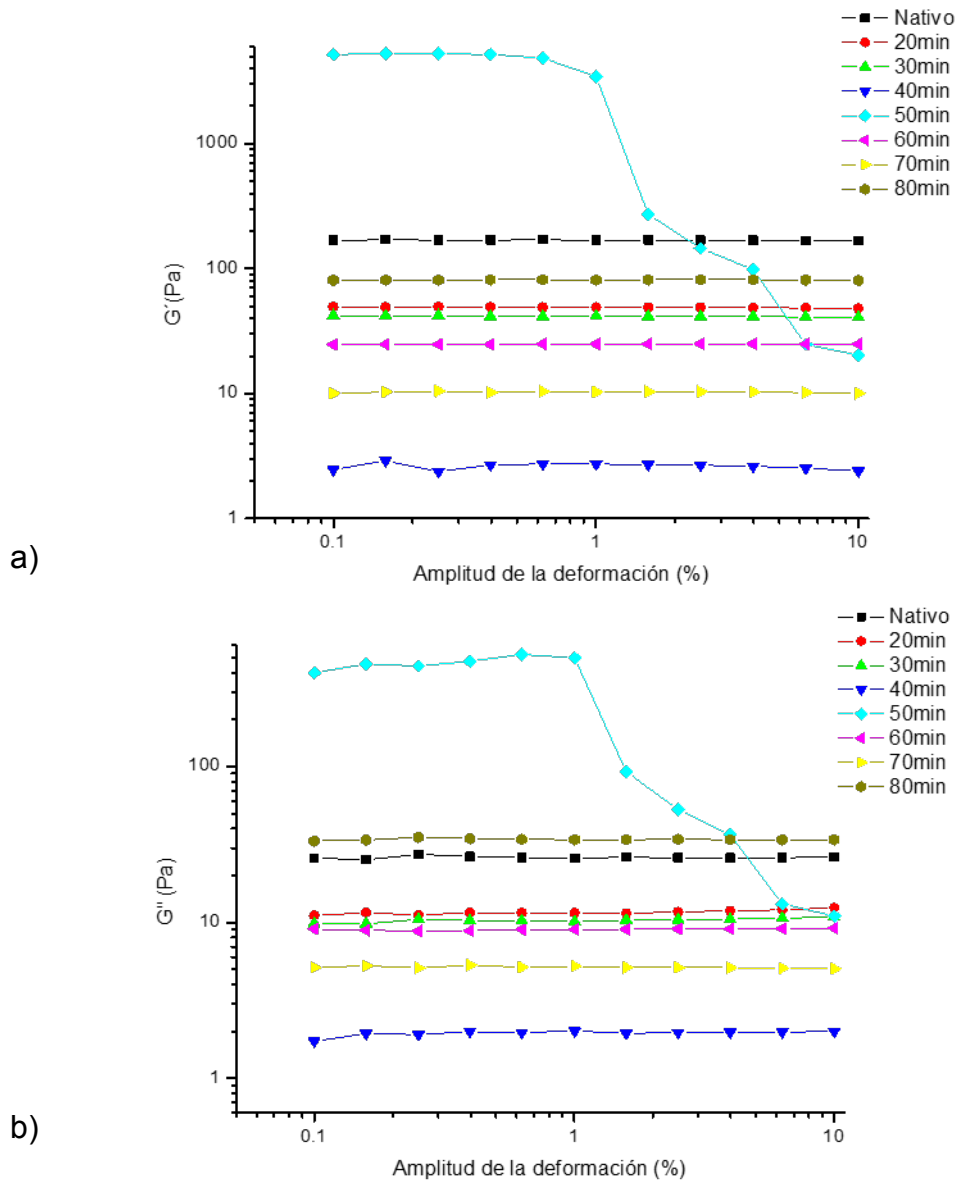
En la etapa de calentamiento (95°C), los módulos  $G'$  (módulo de almacenamiento) (Figura 8a) y  $G''$  (módulo de pérdida) (Figura 8b) no mostraron una dependencia de la deformación aplicada (0.1 a 10%) para el almidón nativo ya que presentó un comportamiento lineal. Por lo tanto, se decidió tomar un valor del 0.5 % de deformación para realizar los estudios de frecuencia, con la finalidad de no generar daños en la estructura del gel de almidón.

Por otro lado, se puede observar que el almidón nativo presentó geles con propiedades viscoelásticas débiles donde predominan el carácter elástico, siendo  $G'$  mayor que  $G''$ . Este comportamiento es debido al contenido de amilosa presente en el almidón de chayotextle, ya que durante la gelatinización las cadenas lineales son lixiviadas formando una red o una maya produciendo un gel con valores altos de  $G'$ .

Algunos autores han reportado que almidones con un alto contenido de amilosa presentan valores altos de  $G'$ , tal es el caso de Doublier y Choplin (1989) quienes reportaron valores más altos de  $G'$  para almidones de tipo normal y bajos para almidón de maíz ceroso (con un bajo contenido de amilosa), sugiriendo que el contenido de amilosa es un factor importante que determina los cambios en el módulo  $G'$ . Además, se ha reportado que el tamaño de los gránulos de almidón también influye en los valores de  $G'$ , ya que durante la gelatinización todos los gránulos son hinchados conduciendo a la obtención de un sistema con mayor rigidez (Aparicio-Saguilán *et al.* 2006).

La molienda mecánica generó un aumento en los valores de  $G'$ , siendo los más altos a los 20 min. Estos resultados indican que la energía generada por la molienda afectó primeramente las zonas amorfas (amilosa y enlaces  $\alpha$ -1, 6 en los puntos de ramificación de la amilopectina) llevando a cabo una depolimerización de la amilosa, provocando un incremento de este biopolímero (Dr Aurelio). Sin embargo, a medida que se aumentó el tiempo de molienda (30 a 70 min) los valores de  $G'$  fueron disminuyendo significativamente, debido a una disminución en el grado de polimerización de la amilosa (es decir que se generaron cadenas más cortas), por otro lado, ambos módulos mostraron una dependencia a la deformación a estos tiempos ya que a partir del 1% de deformación los gráficos no fueron completamente lineales. Mientras que a los 80 min los valores de  $G'$  fueron más bajos en comparación al almidón nativo. Este comportamiento se observó para ambos módulos ( $G'$  y  $G''$ ), lo que indica que las cadenas del almidón (amilosa y

amilopeptina) fueron degradadas a cadenas cortas afectando significativamente las propiedades viscoelásticas.



**Figura 10.** Barridos de amplitud de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de enfriamiento (25°C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ).

En la Figura 10 se muestran los resultados de barridos de amplitud a una temperatura de enfriamiento de 25°C. Se puede observar un comportamiento completamente contrario a la etapa de calentamiento para ambos módulos, a los tiempos de molienda mecánica de 20, 30, 40, y 60 min, a excepción del tiempo de 50 min.

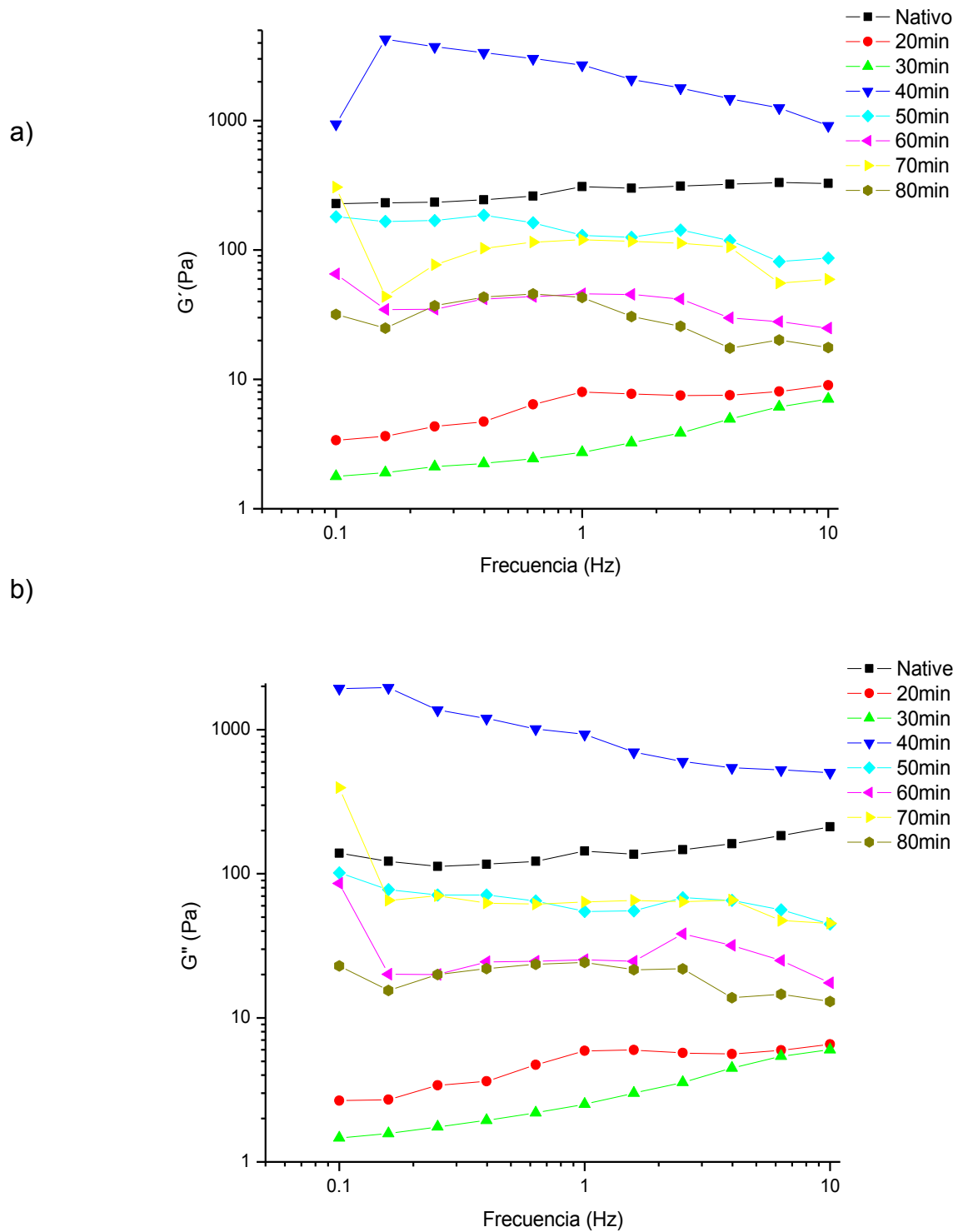
Este comportamiento es debido a que las cadenas lineales de la amilosa sufren una retrogradación (es decir una reorganización después de la gelatinización). Sin embargo, los valores son menores en comparación a su contraparte nativa, esto es debido a que la molienda mecánica a los tiempos mencionados genera cadenas de amilosa cortas en comparación al almidón nativo generando una malla o red menos estable, lo que conduce a valores más bajos de  $G'$ .

Los resultados de barrido de frecuencia de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos se muestran en la Figura 11. Se puede observar que los módulos  $G'$  y  $G''$  mostraron una ligera dependencia de la frecuencia a un intervalo de 0.1 a 10 Hz (con 0.5% de deformación).

Estos resultados indican que el almidón de chayotextle presenta una estructura rígida en solución. Por otro lado, el módulo  $G''$  presentó valores menores en comparación a  $G'$ , indicando que el almidón nativo presenta geles con un carácter elástico. En lo que respecta a la modificación por molienda mecánica, el tiempo de molienda mostró un efecto significativo en los parámetros reológicos.

Todos los tiempos de molienda a excepción de los 40 min mostraron valores de  $G'$  menores en comparación al almidón nativo, este comportamiento también fue observado en los módulos de  $G''$ , sin embargo, en todos los tiempos de molienda prevaleció el módulo  $G'$ , es decir se obtuvieron geles con un carácter elástico.

Se ha reportado que las propiedades reológicas son influenciadas por diversos factores, como la estructura granular (Ortega-Ojeda *et al* 2003), las características estructurales y la proporción de amilosa/amilopectina (Aparicio-Saguilán *et al* 2006), la presencia de otros componentes como lípidos, proteínas, minerales y azúcares.

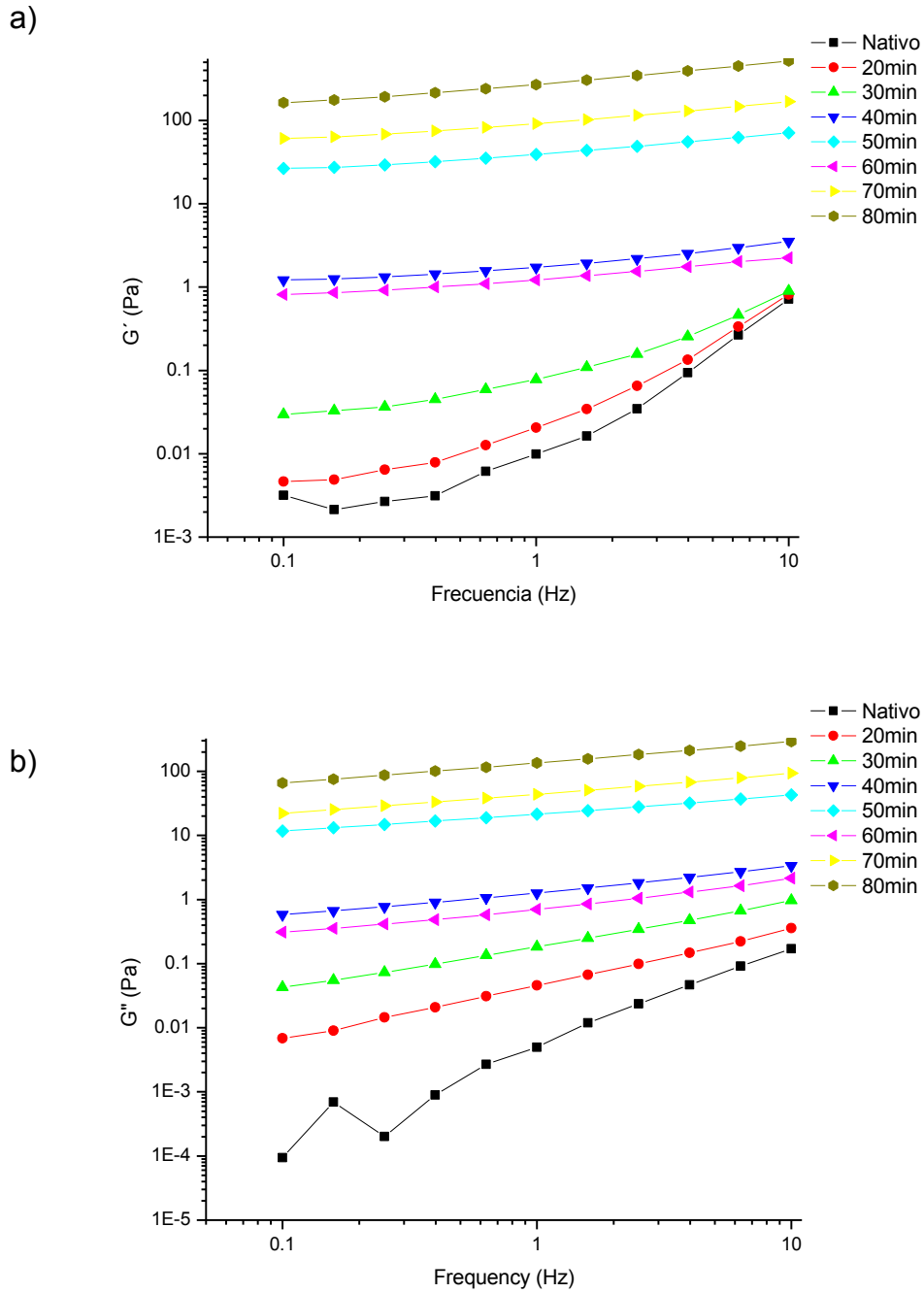


**Figura 11.** Barridos de frecuencia de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de calentamiento (95°C): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ).

Estos resultados confirman que la molienda mecánica afectó las zonas amorfas y cristalinas del almidón. Primeramente, las zonas amorfas (amilosa) fueron las que sufrieron un rompimiento en los enlaces  $\alpha$ -1,4, provocando una despolimerización de la amilosa. La reducción de las cadenas lineales al incrementar el tiempo de molienda puede generar que la amilosa forme una red o malla menos estable una vez lixiviadas durante el proceso de gelatinización, conduciendo a una disminución de los valores de  $G'$  en comparación a su contraparte nativa. Estos resultados son consistentes con los observados en el perfil de pasting en la etapa de enfriamiento (25 °C) donde la viscosidad es atribuida a las cadenas lineales (incrementadas por efecto de la molienda mecánica), la cual fue dos veces mayor a la viscosidad máxima (medida a 90°C). Otro factor importante a considerar es el tamaño y la forma de los gránulos, los cuales fueron dañados con la molienda mecánica afectando el hinchamiento de los gránulos del almidón, provocando una disminución en la rigidez del sistema (geles). Aparicio-Saguilán *et al* (2006) reportaron que el hinchamiento de los gránulos del almidón está asociado con un aumento en los valores de  $G'$ . Por otro lado, Casarrubias-Castillo *et al.* (2012) evaluaron las propiedades reológicas de almidones de frutas y cereales. Ellos reportaron que el almidón de plátano mostró los valores más altos de los módulos  $G'$  y  $G''$ , esto es debido a que el almidón de plátano mostró tamaño de gránulos mayores en comparación a las otras fuentes de almidón. En este sentido, Jacobs y Delcour (1998) reportaron en un estudio que el almidón de trigo templado mostró valores más altos de  $G'$  en comparación a su contraparte nativa, ellos mencionan que esto es debido a un incremento en la rigidez de los gránulos de almidón templado.

En lo que respecta a la amilopectina, ésta sufre una desramificación (ruptura de los enlaces  $\alpha$ -1,6 que corresponde a los puntos de ramificación), quedando disponibles las zonas cristalinas (cadenas lineales cortas empacadas en forma de doble hélices), las cuales llegan a ser desdobladas por la energía generada por la molienda mecánica, conduciendo a una pérdida de la cristalinidad del almidón, afectando la gelatinización del almidón, dando como resultado almidones con propiedades viscoelásticas menores que el almidón nativo. Estos resultados pueden ser corroborados con los estudios fisicoquímicos como DRX, DSC y perfil de pasting, donde se observó una pérdida de la cristalinidad, disminución de la entalpía de gelatinización y viscosidad máxima, respectivamente.

En la Figura 12 se presentan los resultados de la etapa de enfriamiento a 25 °C del almidón nativo y modificado por molienda mecánica a diferentes tiempos.



**Figura 12.** Barridos de frecuencia de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos con un 10% (p/v) de sólidos totales, durante la etapa de enfriamiento ( $25^{\circ}\text{C}$ ): a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), b) Módulo de pérdida ( $G''$ ).

El almidón nativo y el modificado por molienda a los 20, y 30 min mostraron una mayor dependencia de la frecuencia a partir de los 0.5 Hz. Por otro lado, la Figura 12 mostró un comportamiento muy diferente en comparación a los barridos de frecuencia de la etapa de calentamiento ya que todos los tiempos de molienda mecánica mostraron valores mayores de  $G'$  en comparación al almidón nativo. Este comportamiento fue similar para el módulo  $G''$  (Figura 11 b).

Este comportamiento es debido a un conjunto de factores que fueron modificados por la molienda mecánica, como la estructura granular la cual fue degradada, reducción del tamaño de los gránulos de almidón, y despolimerización de los componentes del almidón. Es bien sabido que la estructura y el tamaño de los gránulos juegan un papel muy importante en el perfil de hinchamiento de los gránulos del almidón, por lo tanto, la energía generada durante los diferentes tiempos de molienda generó daños y una reducción en los gránulos de almidón chayotextle ocasionando geles viscoelásticos más rígidos en comparación al almidón nativo.

Otro factor importante es el contenido y el tamaño de las cadenas de amilosa y amilopectina presente en los almidones. En el presente estudio el tiempo de molienda generó una disminución en la longitud de cadenas, las cuales durante el proceso de gelatinización son lixiviadas del gránulo de almidón generando una red, dichas cadenas tienden a reorganizarse (cristalización) durante la etapa de enfriamiento a 25°C, ocasionando la formación de geles con mayor rigidez comparados con su contraparte nativa, estos resultados son consistentes con los observados en el perfil de pasting en la etapa de enfriamiento.

Aparicio-Saguilán *et al* (2006) reportó que la amilosa es capaz de formar geles rígidos que contribuyen a un aumento en el módulo de  $G'$  que fueron sometidos a una gelatinización (95°C) seguido de un enfriamiento (25°C) en almidones de diferentes variedades de maíz. En lo que respecta a la amilopectina, este biopolímero sufre una desramificación (rompimiento de los enlaces  $\alpha$ -1,6) y un desdoblamiento de las doble hélices que forman parte de las zonas cristalinas (cadenas cortas tipo A), provocando una reorganización de las cadenas cortas, dichas cadenas también pueden interaccionar mediante puentes de hidrógeno con las cadenas cortas de amilosa obtenidas mediante la molienda mecánica, provocando un sistema con mayor rigidez contribuyendo a un aumento en los módulos de  $G'$ .

Otro efecto que se genera es el aumento en la incorporación de agua en los gránulos de almidón y por lo tanto un mayor poder de hinchamiento durante la gelatinización, por tal motivo, durante la etapa de enfriamiento se generan geles con mayor rigidez conduciendo a un aumento en los valores de  $G'$ . Por otra parte, los geles formados durante el enfriamiento en todos los tiempos de molienda mecánica mostraron una predominancia del carácter elástico ( $G'$ ).

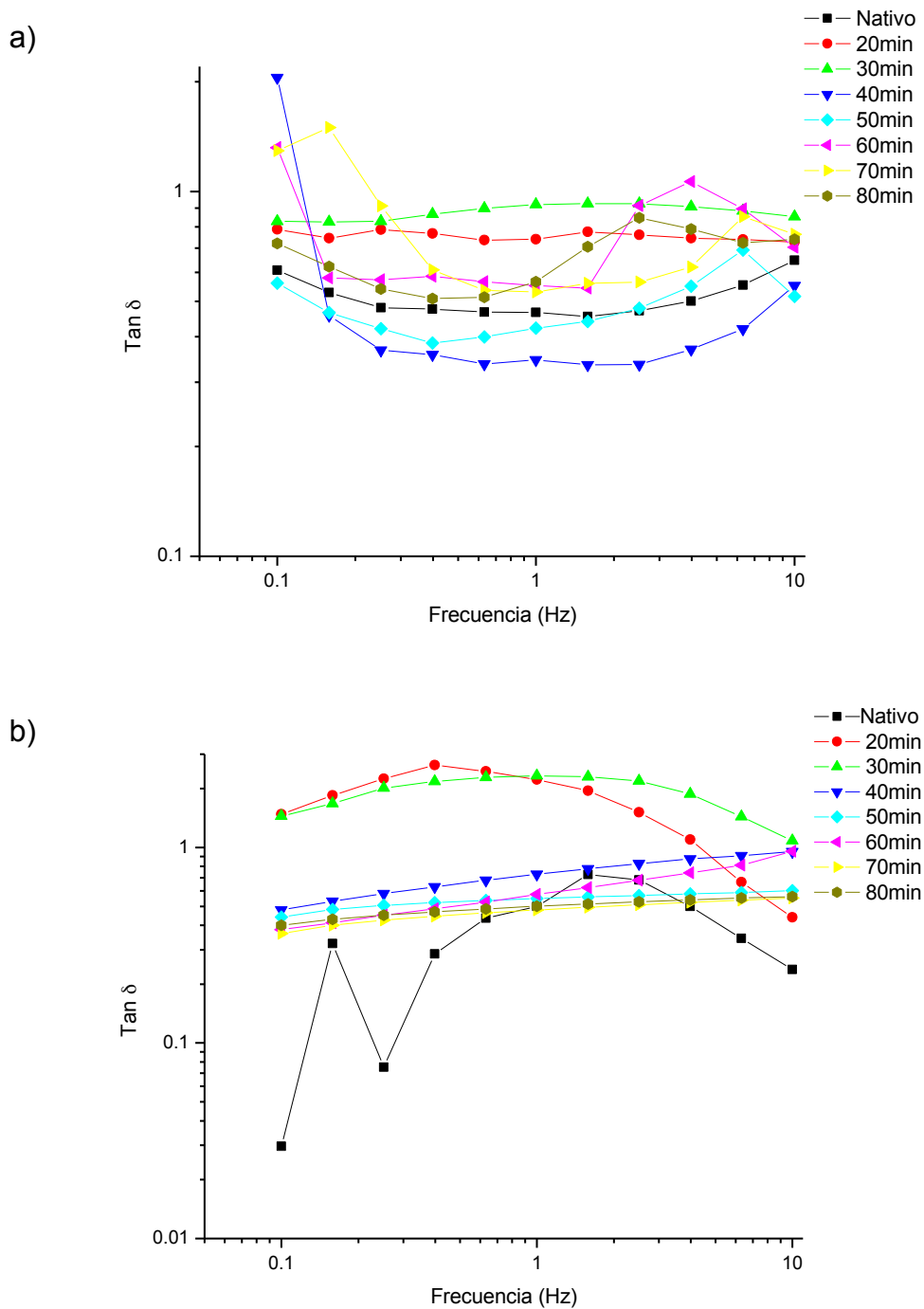
## **Tang $\delta$**

Los resultados en  $\tan \delta$  (relación de  $G''/G'$ ) se muestran en la Figura 13 para los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos. Se puede observar que todas las muestras mostraron valores mayores al 0.1 de  $\tan \delta$  en la etapa de calentamiento (95°C) (Figura 11a).

La muestra de almidón nativo mostró valores de  $\tan \delta$  de 0.6 mientras que las muestras modificadas por molienda a los tiempos de 20 y 30 min mostraron valores de  $\tan \delta$  mayores en comparación al almidón nativo (0.8 y 0.9, respectivamente), además estos tratamientos mostraron baja dependencia a la frecuencia. Estos resultados indican que los geles obtenidos a los tiempos de molienda mencionados son más rígidos en comparación al nativo, debido al incremento en el contenido de cadenas lineales, las cuales durante la gelatinización del almidón se lixivian del gránulo formando una red tridimensional con un mayor grado de entrecruzamiento. Por otro lado, todos los almidones mostraron valores de  $\tan \delta$  en un intervalo de 0.4 a 0.9. Se ha reportado que polímeros con valores de  $\tan \delta$  de 0.2 a 3 presentan un comportamiento amorfo con o sin enlaces cruzados (Ferry 1980).

En la etapa de enfriamiento a 25°C se observó un comportamiento diferente a la etapa de calentamiento (Figura 12b). Se puede observar que los tiempos de molienda de 20 y 30 min mostraron los valores más altos de  $\tan \delta$  con una alta dependencia a la frecuencia a valores de 0.3 Hz para los 20 min y 3 Hz para los 30 min. Esto indica que la molienda mecánica a tiempos cortos genera cadenas más cortas en comparación al almidón nativo que son capaz de formar una mayor reorganización de las cadenas lineales obteniéndose una conformación más rígida, lo cual indica que estos almidones presentan un comportamiento de un gel viscoelástico verdadero, con predominancia del carácter elástico. En el resto de los tiempos los gráficos presentaron mayor tendencia lineal con una baja dependencia a la frecuencia. Estos resultados indican que la molienda

mecánica genera cambios estructurales en los componentes del almidón (amilosa/amilopeptina).



**Figura 13.** Tan  $\delta$  del almidón de chayotextle nativo y modificado por molienda mecánica durante la etapa de calentamiento (a) 90°C y enfriamiento (b) 25°C.

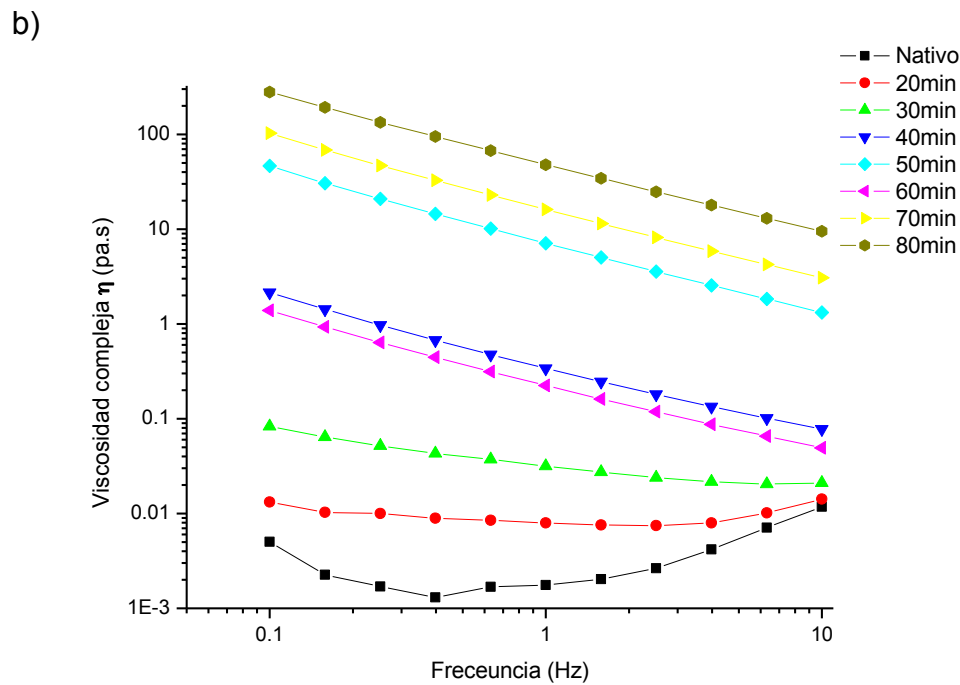
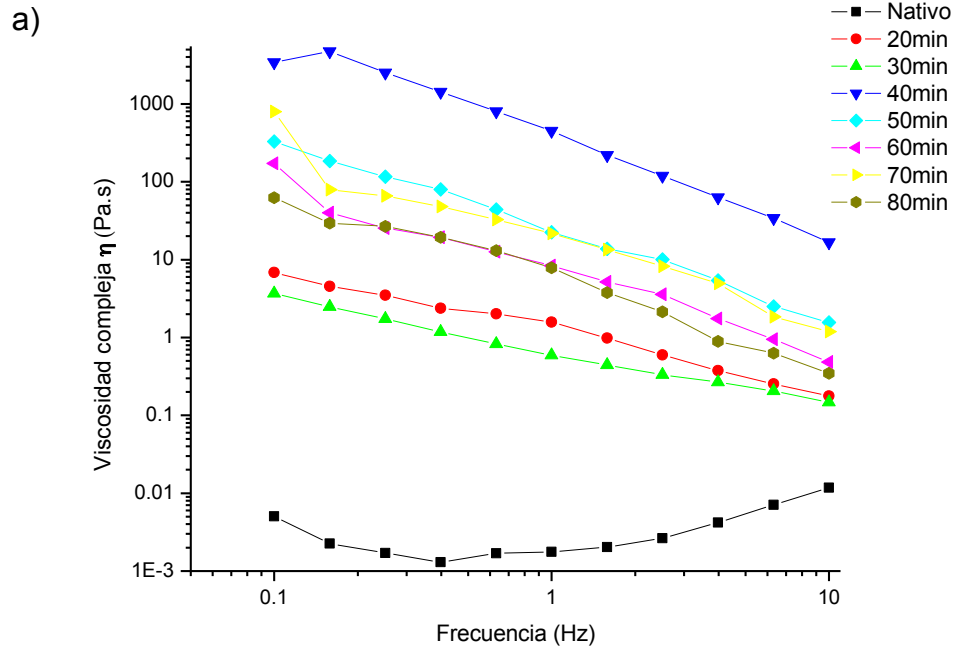
### 7.2.2. Viscosidad compleja

Los resultados de viscosidad compleja de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica se muestran en la Figura 14. La viscosidad compleja es una función de los materiales viscoelásticos dependientes de la frecuencia. Se puede observar que todos los almidones mostraron un comportamiento no-Newtoniano con una respuesta reofluidizante (pseudoplástico). Algunos autores han reportado un comportamiento similar al encontrado en este estudio para otras fuentes de almidón.

Por otro lado, la molienda mecánica generó cambios estructurales en los componentes del almidón (amilosa/amilopectina) como lo indicaron los estudios fisicoquímicos. En el Figura 14a se puede observar que al aumentar el tiempo de molienda la viscosidad compleja fue mayor en todos los tiempos estudiados en comparación al almidón nativo, siendo los valores más altos para el tiempo de 40 min. Estos resultados demuestran que los cambios estructurales generados por la energía producida por la modificación física, se llevaron a cabo en la amilosa (zona amorfa) en tiempos cortos (20, 30 y 40 min), provocando una despolimerización de este biopolímero conduciendo a un incremento de cadenas lineales con longitudes óptimas para generar una red intergranular después de ser lixiviadas durante el calentamiento a 95°C (gelatinización del almidón). La amilopectina también tiene un impacto importante en la viscosidad compleja.

Este comportamiento fue consistente con los módulos  $G'$  y  $G''$  a la misma temperatura en los barridos de frecuencia medidos de 0.1 a 10Hz.

Sin embargo, a tiempos largos de molienda (50, 60 70 y 80 min) ambos polímeros (amilosa/amilopectina) fueron afectados significativamente. La estructura de la amilopectina, fue des ramificada (ruptura de los enlaces  $\alpha$ -1,6 que corresponden a las zonas amorfas del almidón), mientras que la amilosa fue despolimerizada a cadenas muy cortas, ocasionando geles débiles con viscosidades menores a los 40 min. Estos resultados pueden ser corroborados con los estudios de difracción de rayos x donde se logró observar que a los tiempos de molienda mencionados los almidones mostraron una baja cristalinidad, es decir materiales con mayor tendencia a ser amorfos.

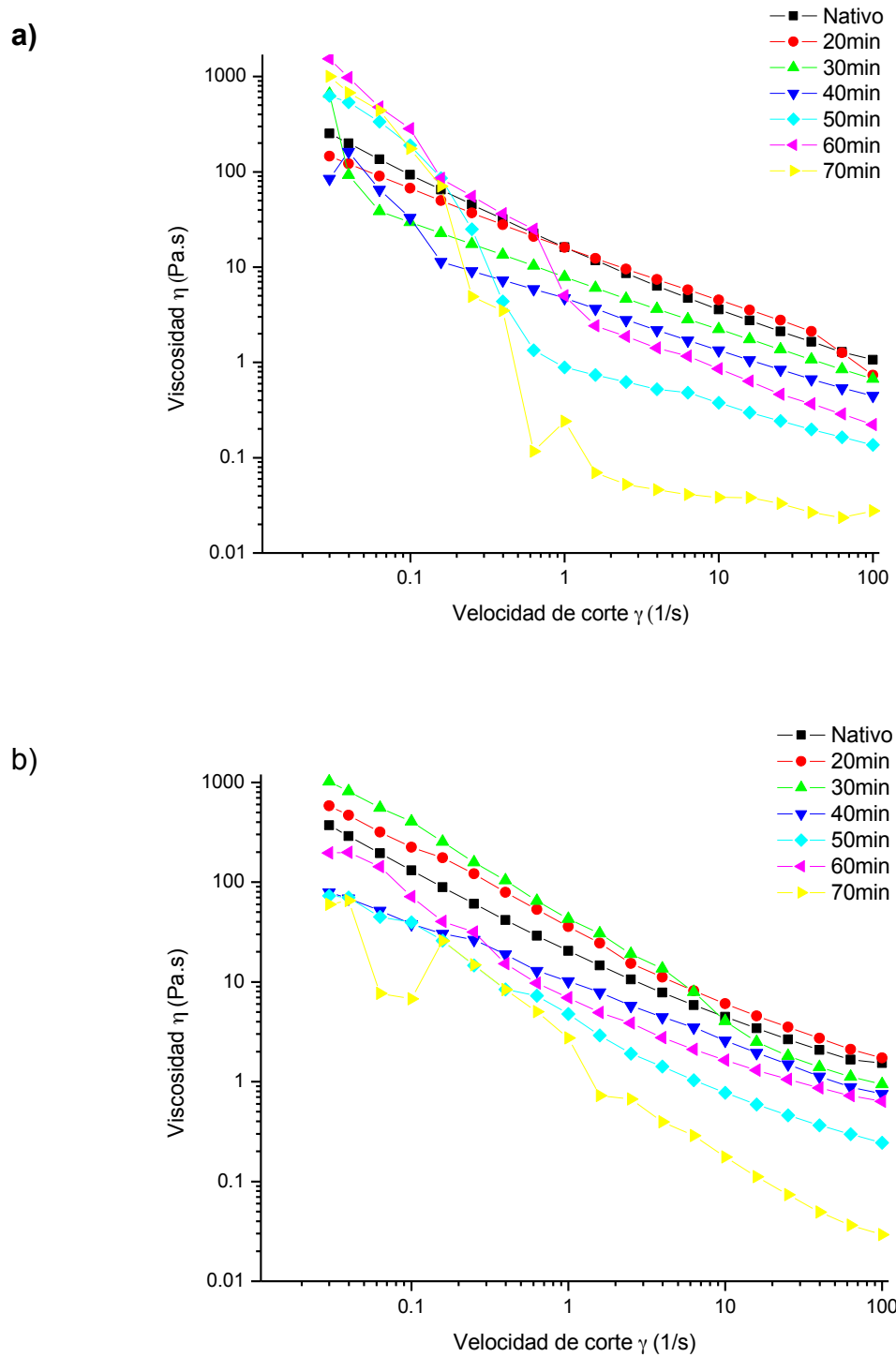


**Figura 14.** Viscosidad compleja del almidón de chayotextle modificado por molienda mecánica a) 90°C y b) 25°C.

En la Figura 14b se muestran los resultados de viscosidad compleja para los almidones nativos y modificados durante la etapa de enfriamiento a 25°C. Se puede observar que los almidones modificados mostraron un comportamiento diferente en comparación a la temperatura de calentamiento. Se puede observar en el gráfico que a medida que se incrementó el tiempo de molienda la viscosidad compleja fue incrementando, siendo más alta en todos los tiempos en comparación al almidón nativo. Este comportamiento es debido a una reorganización de las cadenas despolimerizadas por la molienda mecánica durante el enfriamiento (retrogradación) después de sufrir el almidón una gelatinización. Se ha reportado que la reorganización del almidón se lleva a cabo más rápido en la amilosa (reorganización en horas), debido a que presenta una característica de ser un biopolímero lineal, mientras que la amilopectina es más compleja debido a que es un biopolímero ramificado su reorganización puede durar hasta días. Por lo tanto, podemos decir que la amilosa juega un papel muy importante en la formación de una red tridimensional durante el enfriamiento del almidón. Por tal motivo, el incremento de las cadenas lineales por efecto del tiempo de molienda genera una mayor cantidad de cadenas entrecruzadas conduciendo a la obtención de geles con mayor viscosidad, en lo que respecta a la amilopectina, su contribución puede ser menor que la amilosa en el aumento de la viscosidad debido a que la molienda mecánica puede despolimerizar las cadenas lineales externas, las cuales son muy cortas y no pueden contribuir en la formación de geles rígidos (Mendez-Montealvo, 2006).

### **7.2.3. Curvas de flujo**

En la Figura 15 se muestran los resultados del efecto de la velocidad de corte o velocidad de cizalla sobre la viscosidad de los almidones nativos y modificados por molienda mecánica a diferentes tiempos. Se puede observar que todos los almidones (nativo y modificados) mostraron un comportamiento de fluido no newtoniano a una temperatura de 95°C (Figura 14a). Los almidones presentaron una disminución de la viscosidad al incrementar la velocidad de corte o cizalla, este comportamiento es característico de un sistema reofluidizante.



**Figura 15.** Curvas de flujo del almidón nativo y modificado mediante molienda mecánica a diferentes tiempos, medidos a temperatura de calentamiento a) 90°C y b) enfriamiento 25°C.

Sin embargo, a tiempos cortos de molienda (20 min) se puede observar que no hay diferencias en la viscosidad, esto indica que la estructura granular del almidón no fue degradada completamente, no siendo así, a tiempos mayores de molienda mecánica (40, 50, 60 y 70 min) donde se puede observar que la viscosidad fue menor en comparación a su contraparte nativa. Estos resultados muestran que durante el calentamiento de la dispersión del almidón el grado de hinchamiento es menor comparado con el almidón nativo, debido a los daños en la estructura granular generados por la energía producida por la molienda mecánica, haciendo los gránulos más suaves. Se ha reportado que con el aumento de la temperatura los gránulos de almidón son más blandos y a concentraciones altas de almidones se obtienen sistemas con un comportamiento reofluidizante (Eliasson y Gudmundsson, 1996).

En lo que respecta a la temperatura de enfriamiento (Figura 15b) se puede observar un comportamiento similar al calentamiento a 95°C. Un factor importante a considerar son las características estructurales de los componentes del almidón. En este sentido la amilosa juega un papel importante ya que durante la etapa de enfriamiento ésta sufre cambios estructurales formando un sistema más rígido debido a la reorganización de las cadenas (retrogradación). Sin embargo, la molienda mecánica generó una reducción en su longitud de cadena, impidiendo una alta retrogradación del almidón y por lo tanto una menor viscosidad en comparación al almidón nativo.

## VIII. CONCLUSIONES

La molienda mecánica generó cambios estructurales en los componentes (amilosa y amilopectina) del almidón chayotextle, que fueron reflejados en las propiedades fisicoquímicas y reológicas.

La temperatura de gelatinización no cambió a tiempos cortos de molienda mecánica, mientras que la entalpía disminuyó significativamente. A tiempos más altos las propiedades térmicas no se lograron determinar.

Los estudios de DRX mostraron un patrón tipo A para el almidón nativo. El cual no sufrió cambios con la molienda mecánica a los diferentes tiempos utilizados en esta investigación. La cristalinidad del almidón disminuyó a los 40 min de molienda, mientras que a tiempos mayores se obtuvieron almidones amorfos.

El perfil de pasting se vio afectado por el tiempo de molienda. La viscosidad máxima disminuyó con el tiempo de molienda mecánica analizada a los 90°C, no siendo así para la etapa de enfriamiento (30°C) donde la viscosidad fue mayor que la viscosidad máxima a los tiempos de 20, 30 y 40 min. A tiempos mayores ya no se logró medir el perfil de pasting.

Las propiedades reológicas mostraron geles viscoelásticos con predominancia elásticas ( $G'$ ) en la etapa de calentamiento y enfriamiento. Los estudios de  $\tan \delta$  indicaron geles rígidos con una baja dependencia de la frecuencia en la etapa de calentamiento y enfriamiento. Todos los almidones analizados mostraron un comportamiento de flujo no newtoniano, principalmente reofluidizante.

Los resultados obtenidos muestran que la modificación del almidón mediante molienda mecánica podría ser una alternativa para obtener almidones con propiedades fisicoquímicas y reológicas que podrían diversificar su uso en la industria de alimentos.

## **IX. PERSPECTIVAS**

Se recomienda usar estudios del contenido de amilosa/amilopectina para relacionarlos directamente con las propiedades reológicas.

Realizar estudios morfológicos mediante microscopía electrónica de barrido para analizar los cambios en la estructura granular durante los diferentes tiempos de molienda mecánica.

Evaluar las propiedades moleculares mediante cromatografía de exclusión por tamaños, para medir los pesos moleculares, así como, cromatografía por intercambio aniónico con la finalidad de medir el grado de polimerización de los almidones modificados.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta-Osorio A.A., Herrera-Ruiz G., Pineda-Gómez P., Cornejo-Villegas M.A., Martínez-Busto F., Gaytán M., Rodríguez M.E. (2011). Analysis of the apparent viscosity of starch in aqueous suspension within agitation and temperature by using Rapid Visco Analyser System. *Mechanical Engineering Research*, 1, 110–124.
- Ahmad, F. B., Williams, P. A., Doublier, J.-L., Duran, S., Buleón, A. (1999) Physico-chemical characterization of sago starch. *Carbohydrate Polymers*, 38, 361–370.
- Aparicio-Saguilán A., Aguirre-Cruz, A., Rodríguez-Ambriz, S. L. García-Suarez, F. J., Páramo-Calderón D. E., Bello-Pérez L. A. (2014). The effect of the structure of native banana starch from two varieties on its acid hydrolysis. *LWT - Food Science and Technology*, 58, 381-386.
- Aparicio-Saguilán, A, Méndez-Montealvo, G, Solorza-Feria, J. and Bello-Pérez, L. A. (2006). Thermal and viscoelastic properties of starch gels from maize varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86, 1078-1086.
- Aung, L.H., Ball A., and M. Kushad. (1990). Developmental and nutritional aspects of chay- ote (*Sechium edule*, Cucurbitaceae). *Economic Botany*, 44, 157-164.
- Baláž, P., Dutková (Godočíková, E., Takacs, L., & Gock, E. (2005). Mechanochemical preparation of metal/sulphide nanocomposite particles. *International Journal of Materials and Product Technology* (Vol. 23).
- Becerril, M. T, Carmona-García, R. y Aguirre-Cruz, A. (2015). Obtaining and structural characterization and functional of acetylated starch of taro (*Colocasia esculenta* Schott). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 6, 905-912.
- Bender, D. (2010). Harper Bioquímica ilustrada: Bioenergética y el metabolismo de carbohidratos y lípidos. Capt XIV. México: Mc Graw- Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V. Primera edición Pág 105.
- Biliaderis, C.G. (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69, 60-78.
- Biliaderis, C.G. (1992). Structure and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, 46, 98-109.
- Buléon, A, Colonna, P. et Leloup, V. (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries alimentaires et agro-industrielles*. Juin, 515-532.
- Burchard, W. (1992). Static and dynamic light scattering approaches to structure determination of biopolymers. In *Laser Light Scattering in Biochemistry*, eds. S.E. Harding, D.B. Sattelle and V.A. Bloomfield. Royal Society of Chemistry, England, pp. 3-22.
- Carcea, M., and Acquistucci, R. (1997). Isolation and physicochemical characterization of fonio (*Digitaria exilis stapf*) starch. *Starch/Stärke*, 49, 131-135.
- Casarrubias-Castillo M.G., Méndez-Montealvo G., Rodríguez-Ambriz S.L., Sánchez-Rivera M.M., Bello-Pérez L.A., (2012). Structural and rheological differences between fruit and cereal starches, *Agrociencia*, 46 455–466.
- Campos-Vaquero. (2011). Síntesis y caracterización de los sistemas  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  por molienda mecánica. Tesis de Licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid.

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

- Cordoba J. M., Sayagues M. J., Alcalá M. D., Gotor F. J. (2007). Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  Powders: Reaction Mechanism, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 381.
- Cruz-León, A., López-Rueda M. T. J. (2005). Dinámica de la Formación de la raíz ruberizada del chayote (*Sechium Edule* Sw.) en su primer año de cultivo. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 11, 13-19.
- Doublier, L. J., and Choplin, L. (1989). A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate Research*, 193, 215-226.
- Eliasson, A. C., and M. Gudmundsson. (1996). Starch: Physicochemical and functional aspects. In: Eliasson, A. C. (ed). *Carbohydrates in Food*. Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. pp: 431-482.
- Eerlingen, R. C.; Delcour, J. A. (1995). Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *Journal of Cereal Science*, 22, 129-138.
- Ferry, J. R. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*, 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley & Sons. New York.
- Flores-Gorosquera E., García-Suárez F.J., Flores- Huicochea E., Nuñez Santiago, M.C., Bello-Perez L.A., (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto, *Acta Científica Venezolana*, 55, 86-90.
- French (1972). Fine structure of starch and its relationship to the organization starch granules. *Denpun Kagaku*, 19, 8-25.
- Gonzalez, L. C., Loubes, M. A., Tolaba, M. P. (2018). Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling. *Food Hydrocolloids*, 82, 155-163.
- Guilbot, A. and Mercier, C. (1985). Starch. In the *Polysaccharides*, ed.. O. Aspinall. Academic Press, New York, pp. 209-282.
- Han, M.R., Chang, M.-J., & Kim, M.-H. (2007). Changes in physicochemical properties of rice starch processed by ultra-fine pulverization. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 50, 234-238.
- Hernández-Medina, M., Torruco-Uco, J. G., Chel-Guerrero, L., Betancur-Ancona, D. (2008). Caracterización físicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 28, 718-726.
- Hernandez-Urbe, J. P., Agama-Acevedo E., Gonzalez-Soto R. A., Bello-Pérez, L. A. and Vargas-Torres A. (2011). Isolation and characterization of Mexican chayote tuber (*Sechium edule* Sw.) starch. *Starch/Starke*, 63, 32-41.
- Hizukuri, S. (1985). Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and crystalline structure of starch granule. *Carbohydrate Research*, 141, 295–306.
- Hizukuri S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins and its significance. *Carbohydrate Research*, 147:342–347.

- Huang, Z.-Q., Xie, X.-l., Chen, Y., Lu, J.-p., & Tong, Z.-F. (2008). Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. *Comptes Rendus Chimie*, 11, 73-79.
- Jacobs, H., and Delcour J. A. (1998). Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 46, 2895-2905.
- Jiménez, H.J., Salazar, M.J.A., Ramos, R.E.G. (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, 679–686.
- Jiménez-Hernández, J., Salazar-Montoya, J. A., Ramos- Ramírez, E. G., (2007). Physical chemical and microscopic characterization of a new starch chayote (*Sechium edule*) tuber and its comparison with potato and maize starches. *Carbohydrate Polymers*. 68, 679–686.
- Juarez-Arellano, E. A., Kakazey M., Vlasova, M., Urquiza-Beltran, G., Aguilar-Franco, M., Bokimi, X., Martinez, E., Orozco, E. Microstructural evolution in BaO–Y2O3–Co3O4 mixtures during high-energy milling and its role in the formation of YxBa1–xCoO3– $\delta$  and YBaCo4O7. (2010). *Alloys, Journal Compounds*, 492, 368.
- Juarez-Arellano, E, A., Morales-Toledo L. I., Martinez-Lopez, V, Urzua-Valenzuela, M., Aparicio-Saguilan, A, and Navarro-Mtz A. K. (2019) Mechano-Hydrolysis of Non-Conventional Substrates for Biofuel Culture Media. *Starch/Starke*, 71, 1-3.
- Koizumi, K., Fukuda, M. and Hizukuri, S. (1991) Estimation of the distribution of chain length of amylopectin by high performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography*, 585, 233-238.
- Kulp, K. 1973. Characteristics of small-granule starch of flour wheat. *Cereal Chem*, 50, 666–679.
- Lelievre, J., Lewis, J.A. and Marsden, K. (1986). The size and shape of amylopectin: a study using analytical ultracentrifugation. *Carbohydrate Research*, 153:195-203.
- Lineback, D.R. (1984). The starch granule. Organization and properties. *Baker Digest*, March, 16-21.
- Lira-Saade, R. (1996). Chayote, *Sechium edule* (Jacq.) Sw. Editores. Joachim Heller , Jan Engels, Karl Hammer . Edit. International Plant Genetic Resources Institute, 1996.
- Londoño-Restrepo, S. M., Rincón-Londoño, N., Contreras-Padilla, M., Acosta-Osorio A. A., Bello-Pérez L. A., Lucas-Aguirre, J. C., Quintero V. D., Pineda-Gómez, Posidia., Alicia del Real-López, Rodríguez-García, M. E. (2014). Physicochemical, morphological, and rheological characterization of *Xanthosoma robustum* Lego-like starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 65, 222-228.
- MacAllister, R.V. (1979). Nutritive sweeteners made from starch. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 36, eds. S. Tipson and D. Horton. Academic Press, Inc. New York, pp. 15-56.
- Mannners, D. J. (1989) Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate polymers*, 11, 87-112.
- Mali, S. Ferrero, C. Redigonda, V. Belia, A. P. Grossmann, M. V. E. Zaritzky N. E. (2003). Influence of pH and hydro- colloids addition on yam (*Discorea alata*) starch pastes stability. *Lebensm. -Wiss. Technology* 36, 475–481.

- Martínez-Bustos, F., Lopez-Soto, M., San Martín-Martínez, E., Zazueta-Morales, J. J., & Velez-Medina, J. J. (2007). Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). *Journal of Food Engineering*, 78, 1212-1220.
- Mendez-Montealvo. (2006). Cambios fisicoquímicos y moleculares en el almidón de maíz debido al proceso de nixtamalización. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Queretaro, México.
- Moorthy, S. (2002). Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches. *Starch/Stärke*, 54, 559-592.
- Moore, C.O., Tuschhoff, J.V., Hastings, C.W. and Schanefelt, R.V. (1984). Applications of starches in foods. In *Starch: Chemistry and Technology*, ed. R.L. Whistler. Academic Press, Inc. New York, pp. 575-591.
- Noda, T., Takahata, Y., Sato, T., Suda, I., Morishita, T., Ishiguru, K., et al. (1998). Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. *Carbohydrate Polymers*, 37, 153–158.
- Ortega-Ojeda, F. E., H. Larsson, and A.-C. Eliasson. (2003). On the dispersion and small-amplitude oscillation measurements of high amylopectin potato starch. *Starch/Stärke*, 55, 121–130.
- Parker, R. and Ring, S. G. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*, 34, 1-17.
- Páramo-Calderón, D.E., Carrillo-Ahumada, J., Juárez-Arellano, E.A., Bello-Pérez, L.A., Aparicio-Saguilán, A., Álvarez-Ramírez, J. (2016). Effect of cross-linking on the physicochemical, functional and digestibility properties of starch from Macho (*Musa paradisiaca* L.) and Roatan (*Musa sapientum* L.) banana varieties. *Starch/Stärke*, 68, 584-592.
- Paredes-López, O., Barba de la Rosa, A.P., Hernández-López, D. y C-rabez-Trejo, A. (1990). *Amaranto- Características alimentarias y aprovechamiento agroindustrial*. Secretaría General de los Estados Americanos. Washington, D.C.
- Paredes-López O., Bello-Pérez, L.A., and López, M.G. (1994). Amylopectin: structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry*, 50, 411-418.
- Perry, Robert H. y Green, Don W. (2001). *Manual del ingeniero químico*. Volumen III. Mc Graw Hill, séptima edición.
- Pérez-Sira, E. (1997). Characterization of starch isolate from plantain (*Musa paradisiaca normalis*). *Starch/Starke*, 49, 45-49.
- Prieto-Méndez J., Rubio Hinojosa C. U., Román Gutiérrez A. D., Méndez Marzo M. A., González Ramírez C. A., García F. P. (2009). Degradación del almidón de cebada (*Hordeum sativum* jess.) degradation of the barley starch (*Hordeum sativum* jess.). *Investigación, Biodiversidad y Desarrollo*. 28, 123-134.
- Ramírez, R.K. (2012). Caracterización del almidón modificado a partir de Chayotextle (*Sechium edule* Sw.): formación de complejos amilosa-lípidos. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Ramírez-Hernández, A., Hernández-Mota, C. E., Páramo-Calderón, D. E., González-García, G., Báez-García, E., Rangel-Porras, G., Vargas-Torres, A., Aparicio-

- Saguilán, A. (2020). Thermal, morphological and structural characterization of a copolymer of starch and polyethylene. *Carbohydrate Research*, 488, 107907.
- Rivas-González, M., M. G. Méndez-Montealvo, M. M. Sánchez- Rivera, M. C. Núñez-Santiago, y L. A. Bello- Pérez. (2008). Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica de almidón de plátano oxidado y lintnerizado. *Agrociencia*, 42, 487-497.
- Rao MA (1999) Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. *Rheological Fluid Semisolid Foods*, 25–58
- Roa, D. F., Baeza, R. I. & Tolaba M. P. (2015). Effect of ball milling energy on rheological and thermal properties of amaranth flour. *Journal Food Science Technology*, 52, 8389-8394.
- Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A. (1974). Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*, 51, 389-406.
- Sajilata, M. G., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R., (2006). Resistant starch—a review. *Compr. Review Food Science*, 5, 1–17.
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). (2013). [http://infosiap.siap.gob.mx/opt/normativ\\_agricola/nagrop\\_f](http://infosiap.siap.gob.mx/opt/normativ_agricola/nagrop_f)
- Shibanuma, Y., Takeda, Y., Hizukuri, S., (1996). Molecular and pasting properties of some wheat starches. *Carbohydrate Polymers*, 29, 253–261.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi, N., & Singh Gill, B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219-231.
- Terrazas-Hernández, J. (2013). Efecto de la temperatura y la humedad relativa en películas biodegradables elaboradas a base de almidón, de la raíz tuberizada de la planta del chayote (*Sechium edule* Sw.), con adición de celulosa o nanopartículas de celulosa. Tesis Maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México.
- Tester, R. F. & Morrison, W. R. (1990). Swelling and gelatinization of cereals starches I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry*, 67, 551-557.
- Tester, R. F. (1997). Influence of growth conditions on barley starch properties. *International Journal Biological Macromolecules*, 21, 37–45.
- Thomas, D. J. and Atwell, W. A. (1999) Starches: Practical Guides for the Food Industry. Eagan Press handbook Series AACC. St. Paul, Minnesota, USA.
- Thorn, W. and Mohazzeb, S. (1990). Molecular weights, lengths, and distribution of side-chains in \*D-polyglucanes. *Starch/Starke*, 42: 373-376.
- Thurn, A. and Burchard, W. (1985). Heterogeneity in branching of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, 5:441-460.
- Tompson, B. D. (2000) On the non-random nature of amylopectin branching. *Carbohydrate polymers*, 43:223-239.
- Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: A Comprehensive starch review. *Stach/Stärke*, 40, 44-50.