



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA CHAPINGO

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
AGROINDUSTRIAL**

POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AGROALIMENTARIA

**PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES DE
ALMIDÓN DE MAÍZ CACAHUACINTLE**



TESIS

Que como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS



Presenta:

DIANA EDITH LÓPEZ VÁZQUEZ

Bajo la supervisión de: ELEAZAR AGUIRRE MANDUJANO, DR.



Chapingo, Estado de México, mayo de 2024

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES DE ALMIDÓN DE MAÍZ CACAHUACINTLE

Tesis realizada por **DIANA EDITH LÓPEZ VÁZQUEZ** bajo la supervisión del Comité Asesor indicado, aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS

DIRECTOR:



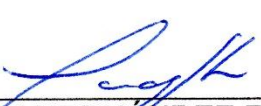
DR. ELEAZAR AGUIRRE MANDUJANO

CO-DIRECTORA:



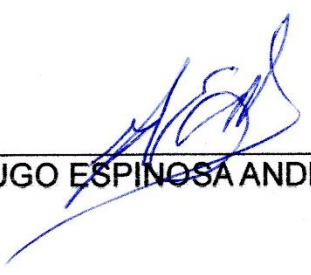
DRA. CONSUELO SILVIA OLIVIA LOBATO CALLEROS

ASESORA:



DRA. LANDY HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

LECTOR EXTERNO:



DR. HUGO ESPINOSA ANDREWS

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE CUADROS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
DEDICATORIAS	x
AGRADECIMIENTOS.....	xi
DATOS BIOGRÁFICOS.....	xiii
RESUMEN GENERAL.....	xiv
GENERAL ABSTRACT	xv
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1. Objetivo general.....	1
1.2. Objetivos específicos	1
1.3. Hipótesis	2
1.4. Capítulos de la tesis.....	2
1.5. Literatura citada	4
2. REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
2.1. Maíz (<i>Zea mays</i> L.)	5
2.2. Maíz cacahuacintle	6
2.3. Producción de maíz cacahuacintle.....	8
2.4. Características físicas del grano de maíz cacahuacintle	9
2.5. Composición química de los granos de maíz cacahuacintle	9
2.6. Usos del maíz cacahuacintle.....	10
2.7. Almidón.....	11
2.8. Extracción del almidón	15

2.9.	Propiedades microestructurales	16
2.10.	Propiedades funcionales	17
2.11.	Propiedades térmicas	18
2.12.	Propiedades reológicas	19
2.13.	Digestibilidad del almidón	20
2.14.	Modificación del almidón	24
2.15.	Modificación de almidones por esterificación con OSA	24
2.16.	Literatura citada	27
3.	PHYSICOCHEMICAL, STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF CACAHUACINTLE MAIZE STARCH	33
3.1.	Abstract	33
3.2.	Resumen	34
3.3.	Introduction	35
3.4.	Results and discussion	36
3.5.	Conclusions	53
3.6.	Experimental section	53
3.7.	Acknowledgments	59
3.8.	Conflict of interest	59
4.	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON OSA SOBRE LAS PROPIEDADES FISOCOCUÍMICAS, DIGESTIBILIDAD Y ESTABILIDAD DE ALMIDÓN DE MAÍZ CACAHUACINTLE	65
4.1.	Resumen	65
4.2.	Abstract	66
4.3.	Introducción	67
4.4.	Materiales y métodos	69
4.5.	Resultados y discusión	74

4.6.	Conclusiones	86
5.	CONCLUSIONES GENERALES.....	91

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Principales estados productores de maíz cacahuacintle en México...	8
Cuadro 2. Características principales de diferentes fuentes de almidón.	14
Cuadro 3. Diferentes tipos de modificación del almidón y técnicas de preparación.....	¡Error! Marcador no definido.
Cuadro 4. Proximal chemical composition of cacahuacintle maize grain varieties.	36
Cuadro 5. Yield and proximate chemical composition of maize starches (% dry basis).....	37
Cuadro 6. Sauter mean diameter ($D_{3,2}$) and the granule diameters at 10%, 50% and 90% of the cumulative distribution.....	40
Cuadro 7. Relative crystallinities and IR ratios of types of the maize starches.	43
Cuadro 8. Thermal properties of maize starches.	43
Cuadro 9. The water absorption (WAC) and oil absorption (OAC) capacities of maize starches.	46
Cuadro 10. Parameters of pasting properties of maize starches.	48
Cuadro 11. Rheological parameters of the Herschel-Bulkley model ($\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$).....	50
Cuadro 12. In vitro digestibility of cacahuacintle maize starch and commercial normal maize starch.	52
Cuadro 13. Contenido de amilosa, amilopectina y grado de sustitución de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado (MC _{OSA}).	75
Cuadro 14. Diámetro medio de Sauter ($D_{3,2}$) y los diámetros de los gránulos en el 10%, 50% y 90% de la distribución acumulativa.	77
Cuadro 15. Parámetros de las propiedades de la pasta de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).	82
Cuadro 16. Parámetros reológicos del modelo de Herschel-Bulkley.	84

Cuadro 17. Digestibilidad in vitro del almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).....	86
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la molécula de amilosa.....	12
Figura 2. Estructura de la molécula de amilopectina.	12
Figura 3. Enfoque multidisciplinario para el desarrollo de alimentos a base de maíz con bajo índice glucémico.	23
Figura 4. Representación esquemática de la modificación de almidón con anhídrido octenil succínico (OSA).	25
Figura 5. SEM micrographs and particle size distribution of starch granules of different types: A MS1 and B MS2, are starches from cacahuacintle maize varieties; C CS: commercial normal maize starch. Magnifications:(1) 250×, (2) 1500×, (3) 2500×.	39
Figura 6. XRD diffraction pattern for MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and for CS commercial normal maize starch.	41
Figura 7. a) FTIR spectra of maize starches; MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, CS commercial normal maize starch. b) Illustrative example and application of numerical deconvolution in the starch fingerprint region.	42
Figura 8. a) Swelling power (SP) and b) solubility index (SI) of MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch.	45
Figura 9. Pasting properties of corn starches. MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch.	47
Figura 10. a) Flow curves of the different maize starch dispersions. b) Mechanical spectra of the different maize starch gels. MS1 and MS2, cacahuacintle maize starch gels, and CS, commercial normal maize starch gel.	51
Figura 11. Micrográficas y distribución de tamaño de gránulos de almidón de maíz cacahuacintle: A MC: almidón de maíz cacahuacintle y B MC _{OSA} : almidón de maíz	

cacahuacintle modificado con OSA. Magnificaciones:(1) 250×, (2) 1500×, (3) 2500×.	78
Figura 12. Espectro FTIR del almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).	80
Figura 13. Perfil de la pasta de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).	81
Figura 14. Curvas de flujo de los geles de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).	83
Figura 15. Espectros mecánicos de los geles de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC _{OSA}).	85

DEDICATORIAS

A mi familia que siempre estuvo conmigo apoyándome en cada momento

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi alma mater, la Universidad Autónoma Chapingo, por brindarme la oportunidad de continuar mi desarrollo profesional. Los años que pasé en esta prestigiosa institución han sido fundamentales para mi formación, y estoy agradecido por el conocimiento y las experiencias que he adquirido aquí.

Agradezco profundamente al Programa de Posgrado en Ciencia y Tecnología Agroalimentaria, y en particular al Doctorado en Ciencias Agroalimentarias, por brindarme la invaluable oportunidad de continuar con mi desarrollo profesional, que ha sido fundamental para mi crecimiento académico y me ha proporcionado las herramientas necesarias para enfrentar los desafíos del ámbito agroalimentario.

También quiero expresar mi gratitud al CONAHCYT por la beca otorgada, que me permitió culminar mis estudios de manera exitosa. Su apoyo financiero fue crucial para alcanzar mis metas académicas y profesionales.

Al Dr. Eleazar Aguirre Mandujano, mi director de tesis, le debo un agradecimiento especial, por ser mi guía y mentor durante estos años en el ámbito académico. Su orientación, liderazgo y comprensión, son cualidades fundamentales que han marcado la diferencia en cada paso de mi proceso de investigación, así mismo, para mi crecimiento y éxito en esta travesía.

Agradezco a la Dra. Landy Hernández Rodríguez por su compromiso, apoyo durante la revisión de mis resultados y redacción de tesis. Su gran calidad humana y asesoramiento fueron esenciales para la calidad de mi trabajo de investigación.

La Dra. Consuelo merece mi reconocimiento por sus enseñanzas y sus acertadas observaciones durante la elaboración del presente trabajo. Sus consejos han tenido un impacto significativo en mi desarrollo académico.

No puedo olvidar agradecer a mis compañeros de laboratorio, quienes hicieron que el trabajo de investigación fuera más ameno y enriquecedor. En particular, quiero destacar la colaboración de la Dra. Diana Itzel, cuyo apoyo en las metodologías fue invaluable.

DATOS BIOGRÁFICOS



Datos personales

Nombre: Diana Edith López Vázquez
Fecha de nacimiento: 17 de noviembre de 1992
Lugar de nacimiento: Cuauhtémoc, Ciudad de México
CURP: LOVD921117MDFPZN02
Profesión: Ingeniero agroindustrial
Cédula profesional: 11041885

Desarrollo académico

Preparatoria: Preparatoria Agrícola Chapingo.
Licenciatura: Ingeniería Agroindustrial, Universidad Autónoma Chapingo.
Maestría: Ciencia y Tecnología Agroalimentaria, Universidad Autónoma Chapingo.

RESUMEN GENERAL

Propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de almidón de maíz cacahuacintle

El maíz es una fuente valiosa de almidón, pero aún existe una gran diversidad de genotipos poco investigados. Por ello, este estudio se enfocó en evaluar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de genotipos poco estudiados como es el maíz cacahuacintle. Se aisló almidón de dos variedades de maíz cacahuacintle, MA1 y MA2, provenientes de diferentes localidades del Estado de México, y se comparó con almidón comercial de maíz (CS). Asimismo, se realizó la modificación química del almidón MA1 con anhídrido obtener succínico (OSA), y se evaluaron los efectos de la modificación química sobre la estructura y propiedades funcionales del almidón nativo. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y los análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR), permitieron detectar los cambios morfológicos y estructurales de los almidones. Los gránulos de CS presentaron forma poliédrica, mientras que los del almidón OSA (MC_{OSA}) presentaban formas irregulares alargadas y esféricas. Las estructuras de los gránulos mostraron diferencias. El FTIR evidenció que la modificación con OSA del almidón fue exitosa y modificó su estructura química. El análisis de rayos X reveló que todos los almidones tuvieron un patrón Tipo A, pero con cristalinidades diferentes, que oscilaban entre 21.07 y 25.37%. Los almidones MA1 y MA2 exhibieron mayor solubilidad, poder de hinchamiento y capacidad de retención de agua en comparación con CS, mientras que este último presentó una mayor capacidad de retención de aceite. Además, MA1 y MA2 mostraron un mayor contenido de fracción de almidón resistente que CS. Asimismo, el almidón MC_{OSA} mejoró el aumento de la fracción de lenta digestión y almidón resistente. Este estudio reveló que el almidón obtenido de maíz cacahuacintle, presenta características morfológicas, estructurales y funcionales interesantes, con un potencial prometedor para su aplicación en el desarrollo de nuevos alimentos que requieran fracciones de almidón de lenta digestión y almidón resistente.

Palabras clave: almidón de maíz cacahuacintle, digestibilidad, propiedades funcionales, propiedades fisicoquímicas, anhídrido octenil succínico

GENERAL ABSTRACT

Physicochemical, structural, and functional properties of cacahuacintle maize starch

Maize is a valuable source of starch, but there is still a great diversity of under-researched genotypes. Therefore, this study focused on evaluating the physicochemical, structural, and functional properties of little studied genotypes such as cacahuacintle maize. Starch was isolated from two varieties of cacahuacintle maize, MA1 and MA2, from different locations in the State of Mexico, and was compared with commercial corn starch (CS). Likewise, the chemical modification of MA1 starch with octenyl succinic anhydride (OSA) was carried out, and the effects of the chemical modification on the structure and functional properties of the native starch were evaluated. Scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) analyzes allowed the detection of morphological and structural changes in starches. The CS granules had a polyhedral shape, while those of OSA starch (MC_{OSA}) had irregular elongated and spherical shapes. The structures of the granules showed differences. The FTIR showed that the OSA modification of the starch was successful and modified its chemical structure. X-ray analysis revealed that all starches had a Type A pattern, but with different crystallinities, ranging between 21.07 and 25.37%. Starches MA1 and MA2 exhibited greater solubility, swelling power and water retention capacity compared to CS, while the latter presented a greater oil retention capacity. Furthermore, MA1 and MA2 showed a higher content of resistant starch fraction than CS. Likewise, MC_{OSA} starch improved the increase in the slowly digestible fraction and resistant starch. This study revealed that the starch obtained from cacahuacintle maize presents interesting morphological, structural, and functional characteristics, with promising potential for its application in the development of new foods that require slowly digestible starch fractions and resistant starch.

Keywords: cacahuacintle maize starch, functional properties, physicochemical properties, digestibility, octenyl succinic anhydride.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El almidón es un polisacárido fundamental con propiedades valiosas, y la diversificación de fuentes se ha vuelto crucial para satisfacer las demandas de diversas industrias tanto alimentarias como no alimentarias (Khurshida et al., 2021). El maíz cacahuacintle, conocido por su resiliencia en condiciones climáticas variadas y diversidad fenotípica en México, se posiciona como una fuente de almidón intrigante (CONABIO, 2023; González et al., 2006). La investigación en torno a este maíz no solo busca comprender sus propiedades intrínsecas, sino también aprovechar su potencial en aplicaciones prácticas (Vázquez-Carrillo, Santiago-Ramos y Palacios-Rojas, 2016).

El maíz cacahuacintle (*Zea mays* L.) se ha destacado como una fuente valiosa de almidón, un componente fundamental en diversas aplicaciones industriales y culinarias debido a sus propiedades particulares el cual se destaca principalmente por poseer un grano harinoso y de tamaño grande, utilizado tradicionalmente en la preparación de pozole (Bonifacio et al., 2005; Flores-Hernandez et al., 2023). Hasta el momento, no se ha explorado completamente las propiedades fisicoquímicas, funcionales y microestructurales de los almidones obtenidos de este tipo de maíz.

Es fundamental reconocer que las propiedades del almidón de maíz cacahuacintle no solo están vinculadas a las características intrínsecas de esta fuente, sino que también se ven afectadas por factores externos (Flores-Hernández). La variedad específica de maíz cacahuacintle utilizada, las condiciones climáticas durante el cultivo y el tipo de suelo pueden influir considerablemente en las propiedades finales del almidón (Narváez-González et al., 2007).

Además, un aspecto distintivo de este estudio fue la modificación química del almidón de maíz cacahuacintle mediante el uso de anhídrido octenil succínico (OSA). Se evaluaron los efectos de esta modificación sobre la estructura y las propiedades funcionales del almidón nativo. Con base en lo expuesto anteriormente, el presente estudio de investigación se llevó a cabo con el propósito de alcanzar los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo general

Evaluar las propiedades fisicoquímicas, microestructurales, funcionales y digestibilidad *in vitro* del almidón aislado de dos variedades de maíz cacahuacintle nativos y un almidón modificado químicamente con anhídrido octenil succínico, en comparación con un almidón comercial de maíz.

1.2. Objetivos específicos

- Aislar almidón de dos variedades de maíz cacahuacintle, provenientes de dos regiones diferentes del Estado de México: Calimaya y Juchitepec.
- Determinar la composición química proximal del maíz cacahuacintle de dos variedades, así como sus respectivos almidones aislados.
- Determinar la microestructura del almidón aislado de dos variedades de maíz cacahuacintle y del almidón comercial, mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de identificar las diferencias a nivel morfológico.
- Determinar el tamaño de partícula y distribución del almidón aislado de las variedades de maíz cacahuacintle y del almidón comercial de maíz mediante análisis de difracción de luz láser.
- Determinar la composición química y la estructura cristalina de almidones extraídos de maíz cacahuacintle mediante técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD).
- Identificar posibles variaciones en las propiedades calorimétricas del almidón aislado de las variedades de maíz cacahuacintle y del almidón

comercial mediante de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

- Evaluar los cambios en el comportamiento reológico del almidón extraído de las variedades de maíz cacahuacintle y almidón modificado químicamente con OSA, a través de la determinación de propiedades de la pasta, viscosidad aparente y comportamiento viscoelástico.
- Evaluar las propiedades funcionales, incluyendo el hinchamiento, solubilidad, absorción de agua y absorción de aceite, del almidón aislado de las variedades de maíz cacahuacintle y compararlas con almidón de maíz comercial.
- Determinar la digestibilidad *in vitro* de almidones obtenidos de dos variedades de maíz cacahuacintle y el efecto de la modificación química con OSA mediante la cuantificación de las fracciones de digestión rápida, lenta y resistente del almidón.

1.3. Hipótesis

La obtención de almidón de dos variedades de maíz cacahuacintle de dos regiones diferentes del Estado de México (Calimaya y Juchitepec) permitirá obtener ingredientes funcionales con diferente tamaño de partícula, comportamiento reológico, microestructura, composición química y digestibilidad *in vitro*. Asimismo, la modificación química del almidón con anhídrido octenil succínico (OSA) permitirá obtener almidones resistentes y de lenta digestión, las cuales exhibirán propiedades de pegado, reológicas y microestructurales superiores en comparación con su forma nativa.

1.4. Capítulos de la tesis

El presente trabajo de tesis se estructura en los siguientes capítulos:

El **Capítulo 1** corresponde a la introducción general del presente trabajo de investigación, en el cual se expone la relevancia del problema investigado y ofrece una justificación sólida. Además, se define el objetivo general y los objetivos específicos, que se buscan alcanzar en la investigación, lo que conduce

a la formulación de la hipótesis a poner a prueba. Este capítulo sienta las bases necesarias para comprender la magnitud y el propósito del estudio que se desarrollará en los próximos capítulos.

En el **Capítulo 2**, se presenta el estado del arte que respalda la investigación actual. Se proporciona una descripción detallada sobre las características morfológicas, fisicoquímicas y principales usos del maíz cacahuacintle que se empleó como fuente de obtención de almidón. Posteriormente, se profundiza en el tema central de interés, que es el almidón, abordando su composición, estructura, propiedades fisicoquímicas, funcionales, reológicas y de digestibilidad.

El **Capítulo 3** consiste en el artículo científico derivado de la investigación llevada a cabo. En este apartado se detallan las variedades específicas de maíz cacahuacintle utilizadas en el proceso de extracción de almidón, así como el procedimiento empleado en la extracción y las diversas metodologías aplicadas para caracterizar el almidón. Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas destinadas a la caracterización de los almidones de dos variedades de maíz cacahuacintle son presentados, evaluando su comportamiento en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas, reológicas, funcionales y de digestibilidad, y estableciendo comparaciones con un almidón comercial de maíz.

El **Capítulo 4**, está constituido por otro artículo científico, que aborda la relevancia de la modificación química de los almidones para potenciar sus propiedades reológicas y de digestibilidad. En este artículo, se llevó a cabo la modificación del almidón de maíz cacahuacintle, utilizando el método químico con anhídrido octenil succínico (OSA), el cual contribuyó a la disminución de la fracción de almidón de rápida digestión e incrementó la fracción de almidón de lenta digestión y almidón resistente.

1.5. Literatura citada

- Bonifacio V. E. I., Y. Salinas M., A. Ramos R. & Carrillo O. (2005). Calidad pozolera en colectas de maíz Cacahuacintle. *Revista Fitotecnia Mexicana* 28:253-260
- CONABIO. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (2015). Distribución de la raza de maíz Cacahuacintle (*Zea mays* subsp. *mays*) en México. *Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad*. Ciudad de México. http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/cacah_1sgw.png (Junio 2023).
- Flores-Hernández L.A., Castillo-González F., Nieto-Sotelo J., Vázquez-Carrillo M.G., Livera-Muñoz M., Benítez-Riquelme I. & Ramírez-Hernández A. (2022). Diversidad agro-morfológica del maíz cacahuacintle de los valles altos de México. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 45 (1): 13-22.
- Flores-Hernández LA, Castillo-González F, Nieto-Sotelo J, Vázquez-Carrillo MG, Livera-Muñoz M, Benítez-Riquelme I, Ramírez-Hernández A. (2021) Diversidad agro-morfológica del maíz Cacahuacintle de los Valles Altos de México. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 45:13–22. <https://doi.org/10.35196/rfm.2022.1.13>
- González H. A., J. Sahagún C., D. J. Pérez L., A. Domínguez L., R. Serrato C., V. Landeros F. y E. Dorantes C. (2006). Diversidad fenotípica del maíz Cacahuacintle en el Valle de Toluca, México. *Revista Fitotecnia Mexicana* 29:255-261
- Khurshida, S., Das, M., Deka, S. C., & Sit, N. (2021b). Effect of dual modification sequence on physicochemical, pasting, rheological and digestibility properties of Cassava starch modified by acetic acid and ultrasound. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 649-656. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.062>
- Narváez-González E. D., Figueroa-Cárdenas J.D., Taba S (2007). Aspectos micro-estructurales y posibles usos del maíz de acuerdo con su origen geográfico. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 30:321–325.
- Santiago-Ramos D., Figueroa-Cárdenas J.D., Mariscal-Moreno R.M., Escalante-Aburto A., Ponce-García N., Véles-Medina J.J. (2018). Physical and chemical changes undergone by pericarp and endosperm during corn nixtamalization. *Journal of Cereal Science*, 8:108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.04.003>
- Vázquez-Carrillo M.G., Santiago-Ramos D., Palacios-Rojas N. (2016). Calidad industrial y nutricional de razas mexicanas de maíz pozolero. Biblioteca Básica de Agricultura. *Colegio de Postgraduados*, México, p 159

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Maíz (*Zea mays* L.)

El maíz (*Zea mays* L.) se originó en América Central y es ampliamente adaptado a muchos ambientes, aunque se considera un cultivo de temporada cálida. El maíz se originó en México y este cultivo básico es la base de muchas de las culturas indígenas. Durante siglos, las personas en México y América del Sur desarrollaron nuevas variedades de maíz, adaptándolas no solo a las condiciones locales sino también a sus necesidades culturales y culinarias especiales (Figueroa et al., 2013).

El maíz es monoico, lo que significa que las flores estaminadas y pistiladas nacen en inflorescencias separadas en la misma planta. Las flores pistiladas se encuentran en picos llamados orejas. Una mazorca de maíz contiene de 8-28 hileras de granos, y por cada hilera hay de 20-70 granos. Existen diferentes tipos de maíz: dentado, pedernal, de harina, palomero y dulce. El maíz dentado es ampliamente cultivado y se utiliza para la producción de almidón. El maíz dentado contiene aproximadamente 65–75% de almidón, 8–15% de proteína, 3–6% de aceite, y 10-15% de fibra (base seca). El maíz dentado consiste en un embrión (12%) y endospermo (82%), ambos rodeados por el pericarpio o capa del casco (5%). Las células de endospermo contienen amiloplastos con gránulos de almidón simples con aproximadamente 25% de amilosa. Los gránulos de almidón varían en tamaño de 5 a 25 μm y tienen forma redonda y poligonal. El endospermo tiene dos regiones, endospermo córneo y endospermo harinoso. El endospermo córneo se encuentra cerca del embrión y a lo largo de los lados del núcleo.

El endospermo harinoso se encuentra en el medio y la parte superior del grano. La región harinosa se caracteriza por células más grandes, gránulos de almidón grandes y redondos, y una delgada matriz de proteína.

El endospermo córneo consiste en una matriz de proteína que rodea el gránulo de almidón que hace que los gránulos tengan una forma angular. El endospermo córneo contiene solo alrededor del 1.5–2% más proteína que el endospermo harinoso. El endospermo harinoso es opaco, friable y fácil de aplastar. Los gránulos de almidón en el endospermo córneo son más pequeños que los de la región del endospermo harinoso (Manthey, 2016).

En América Latina, se reconocen 220 razas de maíz, de las cuales 64 razas están asociadas a México (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, 2011). Las razas de maíz son un grupo de complejos raciales que están asociados a una región climática y geográfica definida. Hay siete complejos raciales definidos como "Cónicos", "Sierra de Chihuahua", "Ocho Hileras", "Chapalote", "Precoces Tropicales", "Dentados Tropicales" y "Maduración tardía" (CONABIO, 2011).

2.2. Maíz cacahuacintle

El maíz cacahuacintle es originario de México, cuyo nombre proviene del náhuatl "cacahuacentli", que significa "mazorca o piña de cacao, maíz como cacao", y se refiere al tamaño de sus granos (García-Lara y Serna-Saldivar, 2019).

La primera descripción del maíz cacahuacintle fue realizada por Wellhausen et al., (1951), sin embargo, Ramos (2022) complementa la descripción del cacahuacintle, indicando que las mazorcas son de forma cilindro-cónica, muy anchas, proporcionalmente más anchas que largas (en relación con las demás razas de la Mesa Central). El diámetro del raquis (olote) representa alrededor del 14 % del peso de las mazorcas maduras y secas. Las mazorcas presentan casi siempre 12 hileras (variación de 10 a 14) y son de tamaño mediano, menor que las mazorcas de la raza Chalqueño. Comúnmente, los granos del tercio inferior de la mazorca tienen una distribución irregular; en el resto de la mazorca las

hileras pueden ser rectas, helicoidales o irregulares. Además de las características de la mazorca, el cacahuacintle presenta las siguientes características vegetativas (Arellano -Vázquez, Gámez -Vázquez y Ávila Perches, 2010).

- Plantas altas con entrenudos muy largos (sobre todo los superiores).
- Las mazorcas se ubican en una posición alta.
- Las plantas son susceptibles al acame, sobre todo el de la raíz.
- Pocas hojas, anchas, colgantes, fuertemente onduladas, de color verde intenso.
- Las vainas son muy pilosas y fuertemente pigmentadas con antocianinas.
- El pedúnculo de la mazorca es muy largo.
- Las brácteas secas son anchas, de consistencia suave y blancas.
- Las espigas presentan más ramificaciones que las de otras razas de la Mesa Central.



Figura 1. Plantas típicas de maíz cacahuacintle.
Fuente: Ramos, 2022.

2.3. Producción de maíz cacahuacintle

El cultivo del maíz cacahuacintle encuentra su principalmente en la región central de México, abarcando zonas del Estado de México, Ciudad de México, Puebla y Tlaxcala. El maíz cacahuacintle tiene su origen y distribución principalmente en la Mesa Central, a alturas superiores a los 2500 m.s.n.m. La mayor diversidad genética dentro de esta especie se encuentra concentrada en una pequeña zona ubicada en las laderas nororientales del Nevado de Toluca, entre los 2600 y 2900 m.s.n.m. (Ramos, 2022).

Debido a su nicho ecológico, el maíz cacahuacintle se cultiva por un grupo exclusivo de productores quienes gozan de un amplio mercado nacional para este producto especial (Bonifacio, 2005).

Los principales estados productores de maíz cacahuacintle se muestran en el Cuadro 1, en primer lugar, se encuentra el Estado de México, que representa el 58 % de la producción, seguido del estado de Morelos con el 37 % y en tercer lugar el estado de Puebla con el 4 %, estos tres estados concentran el 99 % de la producción de maíz cacahuacintle a nivel nacional.

Cuadro 1. Principales estados productores de maíz cacahuacintle en México.

Estados	Producción (t)
Estado de México	17254.75
Morelos	11186.60
Puebla	1118.36
Guerrero	289.08
Aguascalientes	150

Fuente: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), 2022.

El maíz cacahuacintle por sus características organolépticas únicas y su papel en la identidad cultural de las comunidades productoras lo convierten en un patrimonio agroalimentario que merece ser preservado para las generaciones futuras.

2.4. Características físicas del grano de maíz cacahuacintle

Los granos son notablemente distintos a cualquier otra raza mexicana de maíz, ya que son más anchos (que los de las razas Palomero Toluqueño, Cónico, Chalqueño y Arrocillo), son los más gruesos de todas las razas mexicanas y son de forma esférica con bordes redondeados. La presencia o ausencia de dentación en los granos puede variar, siendo esta última condición la preferida por los agricultores comerciales. El color del grano es de un blanco mate característico, y el endospermo es de consistencia muy suave, harinosa y amilácea (Ramos, 2022).

Las dimensiones de los granos de maíz cacahuacintle varían de 13.2 mm a 15.11 mm de longitud, de 13.10 a 13.48 mm de ancho y de 6.30 a 6.45 mm de grosor, según lo reportado por Ponce-García et al. (2020) y González-Amaro et al. (2022).

En el estudio de Ponce-García et al. (2020) encontraron que la textura del maíz cacahuacintle es blanda, con una fuerza de compresión de 72 N. Además, según lo reportado por Peralta-Veran et al. (2022), las proporciones anatómicas del maíz cacahuacintle son las siguientes: el endospermo representa el 84.44%, el pericarpio 3.3%, el germen 10.2 % y el pedicelo 2.7%. Otros parámetros biofísicos notables de este maíz incluyen un índice de flotación del 100 %, además, mil granos de este maíz tienen un peso promedio de 790 g.

Estos hallazgos proporcionan una visión detallada de las características físicas y anatómicas del maíz cacahuacintle, destacando su variabilidad y su importancia en la investigación agrícola.

2.5. Composición química de los granos de maíz cacahuacintle

La composición química del maíz cacahuacintle depende de diversos factores como las prácticas de cultivo y las condiciones climáticas de la región donde se produce. Investigaciones previas indican que el contenido de humedad se encuentra entre 11-13 %, proteínas 5.96-11.8 %, cenizas 1.25-1.4 %, lípidos 4-

4.6 %, fibra 0.87 -2% y carbohidratos 70- 87.33 % (González-Amaro et al., 2022; Peralta-Veran et al., 2022).

En un estudio realizado por Peralta-Veran et al. (2022) encontraron en granos de maíz cacahuacintle los siguientes valores de compuestos fenólicos solubles totales, actividad antioxidante de ácidos fenólicos solubles y actividad antioxidante de ácidos fenólicos unidos: 54 mg EGA /100g, 190 mg EGA /100g, 23 µmol de Trolox/100 g y 89 Trolox/100 g, respectivamente.

2.6. Usos del maíz cacahuacintle

Históricamente, está documentado el uso de variedades especiales como el cacahuacintle para la producción de alimentos por parte de los aztecas, los granos de cacahuacintle para la producción de maíz molido y pozole (Serna-Saldivar, 2021).

Otra manera de consumirlo implica la preparación del nixtamal frito y tostado. Este proceso comienza con la cocción de granos de cacahuacintle limpios en una solución de cal, seguida de un remojo y posterior lavado para retirar el pericarpio. Después de drenar la solución alcalina, los granos cocidos se dejan reposar a temperatura ambiente y luego se fríen en grasa para desarrollar su característica textura, sabor y color. En la mayoría de los casos, el maíz tostado se sazona con condimentos que contienen sal, como se ha descrito en estudios previos (Serna-Saldivar, 2021; Serna-Saldivar y Chuck-Hernandez, 2018).

De acuerdo con Ramos (2022), el maíz cacahuacintle también se utiliza para producir elotes de alto valor comercial y los granos son destinados a la elaboración de pozole. Además, en la producción de pozole, se diferencian dos mercados: uno para el grano seco "despuntado" de manera mecánica, utilizando una sierra mecánica que elimina el pedicelo del grano y parte del embrión, y otro para el grano seco entero y el grano utilizado en las múltiples pequeñas y medianas agroindustrias que producen grano "precocido" para la rápida elaboración del pozole. El pozole (de la palabra náhuatl "espumoso") es un caldo de origen prehispánico consumido tradicionalmente en México (Vázquez-Carrillo

y Santiago-Ramos,2013; Serna-Saldivar, 2021), cuyo ingrediente principal es el maíz cacahuacintle que generalmente contiene chile, cebolla, carnes deshebradas (pollo, res o cerdo) y otras especias.

El maíz cacahuacintle desempeña un papel fundamental en la rica cultura gastronómica mexicana, siendo versátilmente utilizado en una variedad de productos, desde elotes y pozole hasta pinole, atole, galletas y harina (Hernández-Galeno et al., 2014). Su presencia y versatilidad en la cocina mexicana demuestran su arraigo y su valor en la tradición culinaria de México.

2.7. Almidón

En las plantas, el almidón se almacena dentro de las células vegetales en forma de energía, que se encuentra tanto en los cloroplastos como en los amiloplastos, en los que la síntesis y la degradación ocurre en momentos separados. La acumulación de almidón se puede encontrar en las estructuras reproductivas (granos), estructuras vegetativas (tubérculos, tallos), frutas (plátano, fruta de lobo y otras), y raíces (yuca, taro), y que es utilizada en otras fases como: germinación, brotación, maduración de la fruta, entre otras (Schmiele, Sampaio y Pedrosa, 2019).

El almidón está conformado por dos polisacáridos, amilosa y amilopectina. La amilopectina es la principal estructura del gránulo, y es una molécula altamente ramificada con un grado de polimerización de 104-107. Mientras que la amilosa es más pequeña que la amilopectina con un grado de polimerización de 103-104. En general, los gránulos de almidón están compuestos en un 75% por amilopectina y 25% de amilosa (Manthey, 2016).

La amilosa es un polímero lineal de residuos de D-glucosa unidos a través de un enlace α -1,4 (Figura 2). Sin embargo, contiene un número muy bajo de puntos de ramificación α -1,6 (menos del 1.0%), con una masa molecular entre 105 y 106 Da. Las moléculas de amilosa tienden a adoptar una estructura helicoidal natural, cada vuelta de la hélice contiene aproximadamente 6 unidades de glucosa. El interior de las cadenas de amilosa es hidrófobo y puede unir componentes con

propiedades similares, como los compuestos aromáticos y los lípidos (Zeece, 2020).

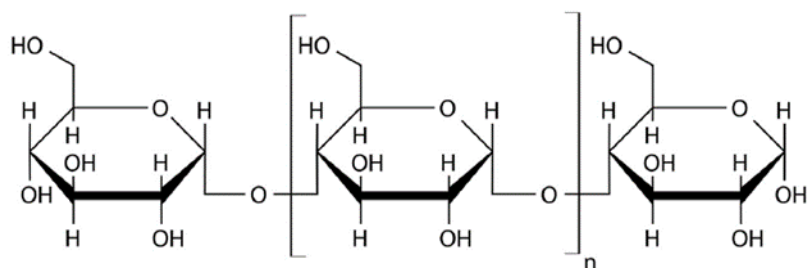


Figura 2. Estructura de la molécula de amilosa.

Fuente: Zeece, 2020.

La amilopectina también posee unidades de D-glucosa, unidas mediante enlaces glucosídicos α -1,4 pero en este caso, una parte considerable son enlaces α -1,6 (5 –6%), lo que le da a la molécula una estructura ramificada, con una masa molecular de 107 a 109 Da (Figura 3).

A diferencia de las moléculas de amilosa, las cadenas unitarias de amilopectina en el maíz cacahuacintle presentan una longitud relativamente corta, con un amplio rango de distribución. En promedio, estas cadenas tienen una longitud de entre 18 y 25 unidades (Schmiele, Sampaio y Pedrosa, 2019).

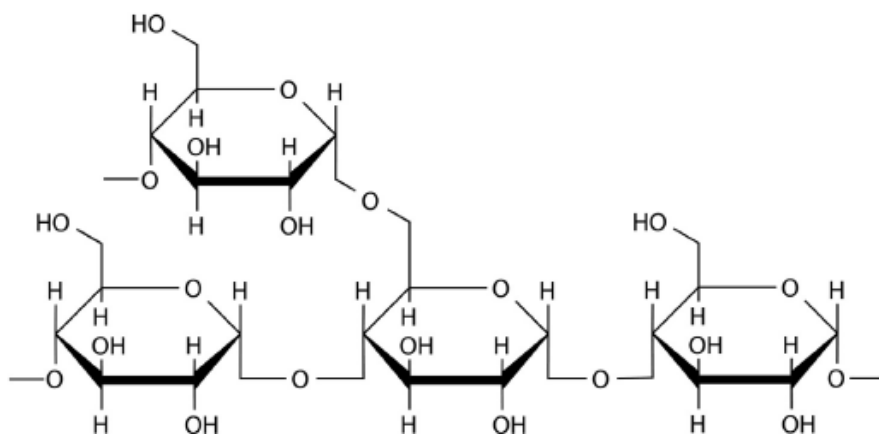


Figura 3. Estructura de la molécula de amilopectina.

Fuente: Zeece, (2020).

Con base en la investigación realizada por Bertoft (2013), la estructura de la amilopectina es altamente variable entre diferentes tipos y especies de plantas, y se ha propuesto un modelo de columna vertebral de bloques de construcción para describir esta variabilidad estructural. Entre estos hallazgos se destaca lo siguiente:

1. Variabilidad en la estructura según la especie de planta: La estructura de la amilopectina muestra variaciones características dependiendo de la especie de planta de la que provenga. Estas variaciones se dividen en cuatro tipos principales, y la composición de la cadena interna de la macromolécula es un factor determinante en esta diferenciación.

2. Cuatro tipos de amilopectina: Se han identificado cuatro tipos de amilopectina en función de su estructura. Estos son:

- Amilopectina Tipo 1: Carece prácticamente de cadenas internas largas con un grado de polimerización (DP) mayor a 50 y se caracteriza por una amplia distribución de tamaños de cadenas internas cortas hasta DP 27.
- Amilopectina Tipo 4: Común en la mayoría de los almidones B-cristalinos, contiene relativamente muchas cadenas largas y pocas cadenas cortas.
- Amilopectina Tipo 2 y 3: Tienen estructuras intermedias entre los tipos 1 y 4.

3. Modelo de columna vertebral de bloques de construcción: Se ha propuesto un modelo estructural para la amilopectina conocido como el "modelo de columna vertebral de bloques de construcción". Según este modelo, las unidades ampliamente ramificadas de la macromolécula son los componentes básicos, que constan de aproximadamente 2 a 11 cadenas, distribuidas a lo largo de largas cadenas de amilopectina. Estas largas cadenas forman la columna vertebral de la macromolécula.

4. Distribución de tamaños de grupos de bloques de construcción: Se ha observado que el tamaño de los grupos de bloques de construcción varía según

el tipo de amilopectina. Las amilopectinas de tipo 1 y 2 tienden a tener grupos más grandes, mientras que las de tipo 3 y 4 tienen grupos más pequeños.

5. Ramificación de la columna vertebral: La investigación sugiere que las amilopectinas de tipo 1 y 2 tienen una columna vertebral más ramificada, que acomoda grupos más grandes de bloques de construcción. En contraste, las amilopectinas de tipo 3 y 4 tienen una columna vertebral menos ramificada con grupos de bloques de construcción más pequeños y cadenas más largas entre ellos.

De acuerdo con Schmiele, Sampaio y Pedrosa, (2019) mencionan que los almidones van a presentar características muy diferentes dependiendo del tipo de fuente vegetal de la que se extraen. En el Cuadro 2, se mencionan algunas características de almidones nativos.

Cuadro 2. Características principales de diferentes fuentes de almidón.

Almidón	Origen	Tamaño (μm)	Morfología	Distribución
Maíz	Cereal	5-30	Esférica/poliédrica con poros en la superficie	Unimodal
Trigo	Cereal	20-35 (A) 2-8 (B)	Lenticular (Tipo A), esférica (Tipo B)	Bimodal
Arroz	Cereal	3-8	Poliédrica	Unimodal
Papa	Tubérculo	5-100	Lenticular	Unimodal
Tapioca	Raíz	4-35	Esférica/lenticular	Unimodal
Cebada	Cereal	2.3 (A) 7.5 (B) 20 (C)	Lenticular/esférica	Trimodal
Cebada cerosa	Cereal	10.2-13.6 (A) 2.1-3.1 (B)	Lenticular/esférica	Bimodal
Durum	Cereal	13.9 (A) 4.06 (B)	Lenticular/esférica	Bimodal

Fuente: Schmiele, Sampaio y Pedrosa, (2019).

2.8. Extracción del almidón

La selección de un método de extracción depende de diversos factores, incluyendo el origen, su localización dentro de la planta, presencia de nutrientes, perecibilidad después de la cosecha, entre otros. En este sentido, la obtención del almidón abarca desde procesos físicos, químicos y enzimáticos. La separación del almidón se basa en un principio fundamental: su incapacidad para disolverse en agua fría. Esta característica, junto a su densidad de 1.5 g mL^{-1} aproximadamente, permite que el almidón se separe del resto de componentes vegetales mediante decantación, como lo señalan Schmiele, Sampaio y Pedrosa (2019).

La extracción efectiva del almidón de los cereales depende de una serie de factores interrelacionados. La solubilidad de las proteínas presentes en la matriz que rodea a los gránulos de almidón es un aspecto crucial, ya que estas proteínas pueden dificultar la liberación del almidón. Además, las interacciones entre el almidón y las proteínas pueden afectar la susceptibilidad de los gránulos de almidón al daño durante el proceso de extracción (El Halal et al., 2019).

Otro factor relevante es la integridad de los gránulos de almidón. El daño por causas mecánicas durante el proceso de extracción puede provocar la degradación del almidón, afectando negativamente su calidad y propiedades funcionales. Por lo tanto, es fundamental minimizar el daño a los gránulos de almidón durante la molienda, el enjuague y otras etapas del proceso (Lindeboom et al., 2004).

Los métodos de extracción de almidón de cereales se clasifican principalmente en dos categorías: molienda húmeda y molienda seca. La primera, involucra la suspensión de los granos de cereal en agua o soluciones diluidas, seguida de la molienda para romper las paredes celulares y liberar el almidón. Posteriormente, el almidón se separa de otros componentes mediante procesos de centrifugación y decantación (Baldwin, 2001). Mientras que la molienda seca, los granos son molidos para la obtención de harinas y otros subproductos.

Cabe señalar que el método común para extraer almidón de maíz es mediante la molienda húmeda, la cual inicia con el remojo. Los granos de maíz se sumergen en una solución de ácido sulfuroso diluido (entre 0.2% y 0.4% p/v) a una temperatura de alrededor de 50°C durante 24 horas. Este proceso ablanda el grano y actúa como un agente reductor, rompiendo los enlaces disulfuro dentro de las proteínas que rodean a los gránulos de almidón. Una vez que los granos de maíz han sido ablandados y la matriz proteica debilitada por el remojo, se procede a la molienda húmeda. En esta etapa, los granos remojados se muelen finamente en molinos de discos o de martillos, utilizando agua como medio de molienda. La molienda húmeda rompe las paredes celulares de los granos de maíz y libera los gránulos de almidón, permitiendo su separación posterior (El Halal et al., 2019).

Los métodos de extracción de almidón se pueden clasificar en moliendas húmedas y secas. Cada método tiene sus propias ventajas y desventajas, y la elección del método más adecuado dependerá de los factores específicos del proceso de extracción.

2.9. Propiedades microestructurales

Las propiedades microestructurales del almidón son importantes para su funcionalidad en los alimentos. Estas propiedades incluyen el tamaño, la forma, la cristalinidad y la estructura interna de los gránulos de almidón. El tamaño y la morfología de los gránulos de almidón varían considerablemente entre especies de plantas. Para estudiar la estructura morfológica del almidón, se emplean diversos instrumentos como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), el microscopio óptico, el microscopio de luz normal (NLM) y el microscopio de luz polarizada (PLM). Entre ellos, el SEM destaca como una herramienta ampliamente utilizada para analizar la morfología de los gránulos de almidón (Bangar et al., 2021). Los gránulos de almidón tienen un tamaño que varía de 2 a 100 micrómetros de diámetro. La forma de los gránulos de almidón también varía, pero generalmente son esféricos, ovalados o amorfos.

La disposición ordenada de los polímeros, que se origina en el hilio y se extiende radialmente hacia la superficie del gránulo, da lugar al patrón de birrefringencia. Este patrón se observa cuando los gránulos de almidón en su forma natural se exponen a la luz polarizada, que es refractada por la estructura cristalina de los gránulos. La luz refractada forma una cruz sobre un fondo oscuro, conocida como la "cruz de malta". El grado de birrefringencia está directamente relacionado con la estructura cristalina del gránulo de almidón. Por lo tanto, un patrón débil indica una pérdida de cristalinidad (Cornejo-Ramírez et al., 2018).

El análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) permite conocer el carácter de las estructuras semicristalinas de los gránulos de almidón. Se identifican dos polimorfismos principales: el tipo A y el tipo B. Cada uno de estos polimorfismos presenta un patrón de difracción de rayos X distintivo y se asocia a características estructurales específicas. El tipo A, más común en los almidones de cereales, se caracteriza por longitudes de cadena corta de amilopectina. En contraste, el tipo B, predominante en los almidones de tubérculos y raíces, se relaciona con longitudes de cadena más largas de amilopectina. Por su parte el tipo C es una combinación de los tipos A y B (Srichuwong y Jane, 2007).

Los almidones de leguminosas, como frijoles y chícharos, y algunos frutos suelen presentar un patrón de tipo C, que consiste en la coexistencia de los tipos A y B y está vinculado a longitudes de cadena intermedias (Alcázar-Alay y Meireles, 2015).

2.10. Propiedades funcionales

Las propiedades funcionales del almidón se ven afectadas por sus propiedades microestructurales. El tamaño y la forma de los gránulos de almidón afectan su solubilidad y su capacidad de gelificación. La cristalinidad de los gránulos de almidón afecta su gelatinización y su retrogradación. La estructura interna de los gránulos de almidón afecta su capacidad de hinchamiento y su resistencia a la degradación (Cornejo-Ramírez et al., 2018)

El poder de hinchamiento (SP) del almidón se refiere a su habilidad para retener agua, mientras que la solubilidad indica la cantidad de almidón que se libera en el sobrenadante durante la determinación del volumen de hinchamiento. Estos dos parámetros son indicadores importantes de la calidad y estabilidad de los productos alimenticios, ya que ayudan a estabilizar los productos que contienen almidón, protegiéndolos de efectos no deseados como la sinéresis. Cuando el almidón se calienta en presencia de un exceso de agua, se produce la ruptura de su estructura cristalina debido a la rotura de los enlaces de hidrógeno, lo que expone los grupos hidroxilo de la amilopectina y la amilosa. Esto conlleva un aumento en la solubilidad de los gránulos de almidón y en su capacidad de hinchamiento, lo que a su vez refleja la magnitud de las interacciones entre las cadenas de almidón dentro de sus dominios cristalinos y amorfos (Bangar et al., 2021).

La capacidad de absorción de agua del almidón se erige como una propiedad funcional crítica en la industria alimentaria. Su relación positiva con el contenido de amilosa y su impacto en la textura de productos cárnicos triturados y masas horneadas la convierten en un factor crucial a considerar en el desarrollo y la producción de alimentos con las características deseadas (Bhat y Riar, 2016; Bangar et al., 2021).

Por otro lado, la capacidad de absorción de aceite del almidón se basa en la acción capilar, su impacto en la textura y estabilidad de los alimentos, y su relevancia en el desarrollo de productos la convierten en un área de estudio crucial para la ciencia y la tecnología de alimentos. (Jitngarmkusol et al., 2008).

2.11. Propiedades térmicas

El almidón tiene propiedades térmicas únicas, como la gelatinización cuando se calienta en agua, este proceso ocurre en un rango de temperatura específico donde se pueden identificar temperaturas y entalpías de gelatinización (Hoover, 2001).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que se utiliza para medir el calor absorbido o liberado por una muestra a medida que se calienta o enfría. La DSC es una técnica versátil que se puede utilizar para determinar una variedad de propiedades térmicas, incluyendo la temperatura de gelatinización, la retrogradación y la desnaturalización del almidón (Flores-López et al., 2022).

En el análisis del almidón mediante DSC, la aparición de un pico endotérmico indica la fusión de los cristales de almidón. La temperatura de gelatinización del almidón varía según la fuente botánica y el contenido de amilosa. Los almidones con alto contenido de amilosa gelatinizan a temperaturas más altas que los almidones con alto contenido de amilopectina (Hoover et al., 2001).

2.12. Propiedades reológicas

La reología es el estudio de cómo los materiales se comportan bajo la aplicación de fuerzas. En el caso de los alimentos, la reología es importante para entender cómo se comportan los ingredientes durante el procesamiento y la manipulación. Las características reológicas del almidón se pueden estudiar mediante el análisis de su viscosidad. La viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido al flujo. La viscosidad del almidón está influenciada por una serie de factores, como la fuerza de corte aplicada, la concentración y la temperatura (Alcázar-Alay y Meireles, 2015).

La evaluación de las propiedades reológicas del almidón se realiza típicamente mediante un reómetro. Un reómetro es un instrumento que mide la viscosidad de un fluido bajo diferentes condiciones. Cuando los gránulos de almidón se someten a fuerzas de cizallamiento, se hinchan y se desintegran fácilmente, formando una pasta. Esta pasta está compuesta por una fase continua y una fase discontinua. La fase continua está compuesta por las moléculas de amilosa y amilopectina que se encuentran disueltas, mientras que la fase discontinua está formada por los gránulos de almidón que permanecen intactos (Xie et al., 2012).

Las propiedades viscoelásticas del almidón se pueden analizar mediante el estudio de dos parámetros: el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). G' indica el comportamiento elástico, mientras que G'' indica el comportamiento viscoso. Estas propiedades viscoelásticas están influenciadas por la composición del material que se lixivia del almidón, así como por las interacciones moleculares presentes en el gel de almidón (Cornejo-Ramírez et al., 2018).

2.13. Digestibilidad del almidón

El almidón, un componente fundamental en la alimentación humana, experimenta una rápida digestión en el intestino delgado tras su consumo, lo que provoca un aumento en los niveles de glucosa e insulina en sangre. El interés en las propiedades de digestión del almidón ha crecido notablemente debido a la creciente conciencia de los consumidores acerca de sus posibles beneficios para la salud humana. Este interés se ha centrado especialmente en áreas como el índice glucémico (IG), que cuantifica la capacidad de los alimentos ricos en carbohidratos para elevar los niveles de glucosa en sangre y proporciona una descripción cuantitativa de las tasas de eliminación de glucosa *in vivo* (Bai et al., 2021; Miao et al., 2015).

En busca de un enfoque más saludable, Englyst et al. (1992) propusieron una clasificación del almidón en tres fracciones distintas: almidón de rápida digestión (ARD), almidón de lenta digestión (ALD) y almidón resistente (AR). Esta clasificación se basa en la velocidad de digestión de cada tipo de almidón, lo que tiene un impacto directo en la respuesta glucémica. Sin embargo, cabe destacar que esta clasificación se basa en mediciones de un solo punto y no revela el perfil completo de digestión (Englyst, Kingman y Cummings, 1992; Goñi, García-Alonso y Saura-Calixto, 1997).

Para abordar esto, es comúnmente utilizado un procedimiento *in vitro*, que resulta valioso para predecir la respuesta glucémica posprandial a la ingesta de almidón (Edward et al., 2014). En numerosos estudios, se han utilizado modelos de cinética de primer orden para modelar curvas de digestibilidad, conocidas como

digestogramas. Estos modelos permiten una evaluación nutricional precisa de las fracciones principales del almidón, incluyendo el índice glucémico (IG), y posteriormente, la carga glucémica (CG). Estos parámetros son esenciales para medir el potencial de contribución de estos productos a la salud (Edward et al., 2014; Sopade y Gidley, 2009).

2.13.1. Clasificación de las fracciones del almidón

Almidón de rápida digestión (ARD)

El ARD se define como un tipo de almidón que se convierte rápidamente (en 20 minutos) en moléculas de glucosa a través de la digestión enzimática (Englyst et al., 1992).

La presencia de ARD se asocia estrechamente con un índice glucémico (IG) elevado, como lo demuestra la respuesta glucémica posprandial observada en estudios in vivo. Cuando el ARD se encuentra en grandes cantidades en los alimentos, provoca una rápida liberación de glucosa en la sangre, lo que a su vez conduce a un aumento significativo de los niveles de glucosa e insulina, con consecuencias negativas para la salud (Bai et al., 2021).

El procesamiento de los alimentos afecta la digestibilidad del almidón y la cantidad de ARD.

- La cocción con agua (gelatinización) aumenta el ARD.
- La cocción a alta temperatura aumenta el ARD en el almidón de cereales.
- Los granos cocidos en microondas, olla arrocera, horno convencional y olla a presión contienen más ARD.

Almidón de lenta digestión (ALD)

El almidón de lenta digestión (ALD) se define como una fracción de almidón caracterizada por su lenta tasa de digestión en el intestino delgado, liberando moléculas de azúcar de forma pausada, lo que contribuye a la estabilidad de los niveles de glucosa en sangre. La duración del proceso digestivo del ALD oscila

entre 20 y 120 minutos según lo determinado por ensayos *in vitro* (Englyst et al., 1992).

Debido a su lenta digestión, el Instituto de Medicina de los Estados Unidos clasifica al ALD como un tipo de fibra dietética, considerándolo dentro de los carbohidratos no digeribles o poco digeribles presentes en las plantas. En cuanto a sus efectos en la salud humana, el ALD ayuda a mantener un metabolismo estable de la glucosa después de las comidas, reduciendo el riesgo de diabetes, y también favorece un mejor rendimiento mental y fisiológico (Bai et al., 2021).

El ALD se produce por métodos físicos, enzimáticos y químicos. Los métodos físicos incluyen técnicas como el tratamiento hidrotermal, el autoclave y el uso de microondas (Huang et al., 2018). Por su parte, en el método enzimático involucra el tratamiento de desramificación con α -amilasa, pululanasa o isoamilasa, durante este proceso implica la hidrólisis de enlaces α -1,4- y α -1,6-glucosídicos en las moléculas de almidón, destruyendo su estructura original y generando cadenas más cortas. También se puede obtener mediante la modificación química especialmente con OSA, que de acuerdo con diferentes estudios es una de las técnicas más efectivas para aumentar el ALD (Bai et al., 2021; Huang et al., 2018).

Almidón resistente (AR)

El almidón resistente (AR), no es digerido por el intestino delgado y se dirige al intestino grueso, donde es fermentado por la microbiota intestinal. El AR se reconoce como un componente crucial para la salud gastrointestinal debido a su capacidad para estimular la producción de ácidos grasos de cadena corta (AGCC). Estos AGCC, a su vez, ejercen un efecto beneficioso al inhibir el crecimiento de microorganismos patógenos y prevenir la transformación maligna de las células del colon. Además, los AGCC derivados de la fermentación del RS desempeñan un papel importante en el control del síndrome metabólico al reducir el apetito y la ingesta de alimentos (Bello-Pérez et al., 2021).

La digestibilidad del almidón, un proceso complejo y multifactorial, depende tanto de factores intrínsecos (tamaño del gránulo, proporción de amilosa/amilopectina, etc.) como extrínsecos (tipo de producto, procesamiento, ingredientes). Considerando el papel crucial que desempeñan los alimentos ricos en almidón en el desarrollo de la obesidad y las enfermedades crónicas, resulta imperativo que la industria alimentaria, en conjunto con tecnólogos de alimentos, nutricionistas, desarrolladores de programas de salud y responsables de políticas públicas, concentren sus esfuerzos en el desarrollo de técnicas de procesamiento que promuevan la formación de almidón de digestión lenta y almidón resistente, dado su impacto positivo en la salud (Figura 4). Estos tipos de almidón, por sus efectos beneficiosos, deben ser considerados ingredientes clave en la elaboración de alimentos con bajo índice glucémico, una prioridad fundamental para la industria alimentaria contemporánea (Bello-Pérez et al., 2021; Pelligrini et al., 2021).

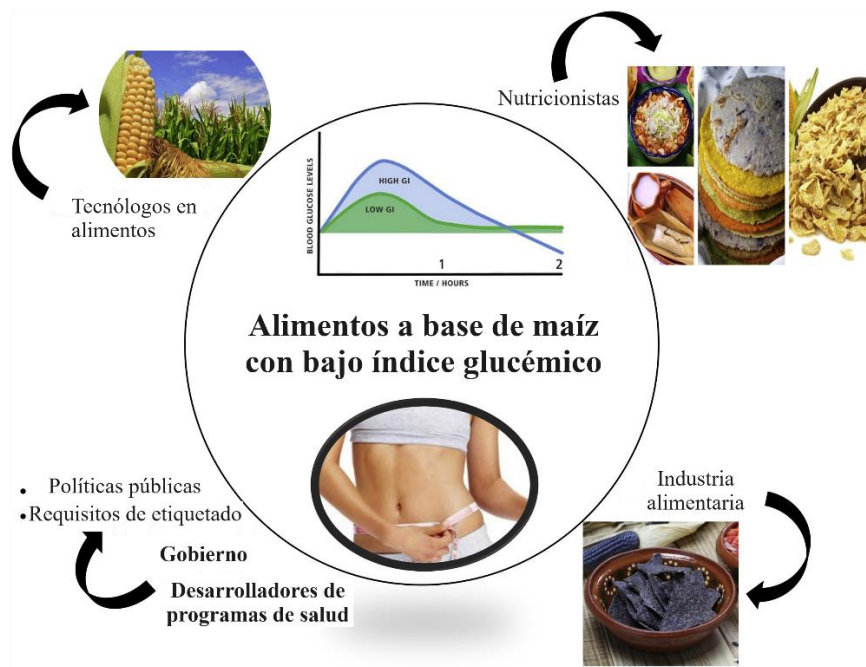


Figura 4. Enfoque multidisciplinario para el desarrollo de alimentos a base de maíz con bajo índice glucémico.
Fuente: Bello-Pérez et al., 2020.

2.14. Modificación del almidón

La mayoría de los almidones nativos no cumplen con las características necesarias para ser empleados directamente como aditivos en la industria alimentaria. Esto se debe principalmente a su limitada solubilidad en agua y a sus propiedades fisicoquímicas, como su baja resistencia al corte y al calor, su tendencia a degradarse térmicamente y su propensión a la retrogradación.

Para superar estas limitaciones, el almidón ha sido objeto de modificaciones químicas, físicas, enzimáticas o combinaciones de estas técnicas. Entre las modificaciones químicas más comunes se encuentran la esterificación, eterificación, oxidación, tratamiento ácido, hidroxipropilación y reticulación, todas ellas aprobadas por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés).

Una de las formas más comunes de modificar químicamente el almidón es a través de la esterificación con ácidos dicarboxílicos, que confiere al almidón un carácter hidrofóbico. Una de las esterificaciones más utilizadas es aquella que se lleva a cabo con OSA, dando lugar al almidón OSA (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017).

2.15. Modificación de almidones por esterificación con OSA

El OSA es un agente de esterificación comúnmente utilizado para modificar almidones. La vía de síntesis del almidón OSA ampliamente descrita es mediante una reacción en medio acuoso en condiciones ligeramente alcalinas, utilizando el almidón en su forma granular. En este proceso químico se produce un ataque nucleofílico sobre las moléculas de almidón, el cual se lleva a cabo mediante la formación de un enlace éster. Este ataque se produce en sitios específicos de la molécula de glucosa, donde se encuentran grupos $-OH$ disponibles (Figura 5). Los grupos $-OH$ del almidón son atacados, lo que provoca la eliminación de un protón y la posterior formación de un éster con el grupo OSA añadido. Este proceso requiere de condiciones alcalinas, las cuales favorecen la reacción

nucleofílica y la dispersión de las moléculas de OSA dentro de las partículas de almidón hinchadas (Kumari y Sit, 2023; Sweedman et al., 2013).

La concentración de reactivo OSA a utilizar durante el proceso de modificación de almidón nativo está regulado por organismos internacionales como la FDA, la cual permite un porcentaje máximo de reactivo del 3% en peso de almidón, lo que resulta en un grado teórico de sustitución de 0.231. Sin embargo, este grado de sustitución teórico no es fácil de alcanzar; y la mayoría de los autores han informado valores inferiores (Altuna et al., 2018).

El grado de sustitución (DS, por sus siglas en inglés) obtenido al esterificar el almidón con OSA varía según la fuente botánica del almidón y las condiciones de reacción utilizadas, como la concentración de sólidos, velocidad de agitación, tiempos de reacción, pH y temperatura (Simsek et al., 2015). En cuanto al efecto de la concentración de OSA en el DS, suele observarse que el DS del almidón incrementa al aumentar el porcentaje de OSA. Este aumento se atribuye posiblemente a una mayor disponibilidad de las moléculas de OSA cerca de las moléculas de almidón durante la reacción. Sin embargo, el aumento en el DS no suele ser proporcional al incremento de la concentración del reactivo, lo que conduce a una reducción en la eficiencia de la reacción (RE, por sus siglas en inglés) (Altuna et al., 2018).

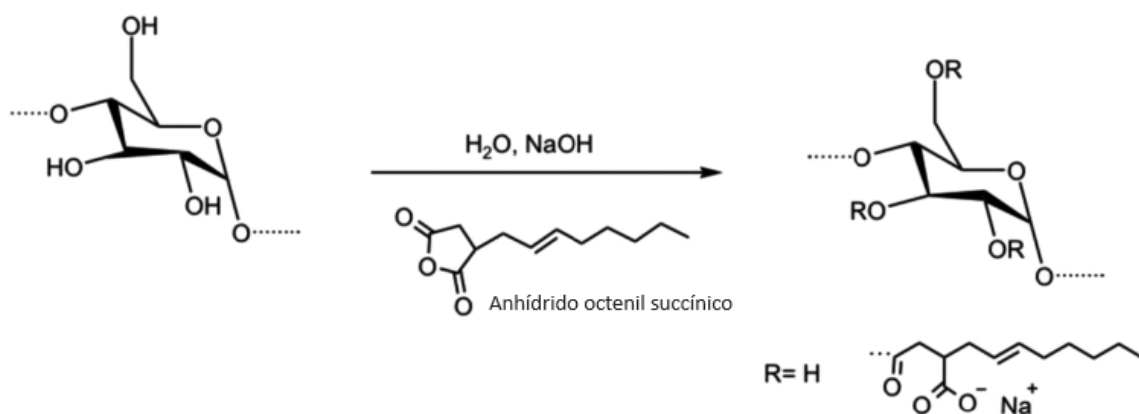


Figura 5. Representación esquemática de la modificación de almidón con anhídrido octenil succínico (OSA).

Fuente: Sweedman et al., 2013.

El OSA imparte grupos hidrofóbicos a las moléculas de almidón para formar nuevos derivados, que mejoran sus propiedades funcionales, emulsificación, encapsulación y recubrimiento, debido al mecanismo por impedimento estérico (Altuna et al., 2018).

El almidón modificado con OSA exhibe un comportamiento digestivo notablemente diferente al de su forma nativo. Esta distinción se caracteriza principalmente por un incremento en los componentes del almidón resistentes y de digestión lenta (Sweedman et al., 2013). Diversos estudios han comprobado que la modificación con OSA eleva los niveles de AR y ALD en comparación con otras técnicas como la hidroxipropilación, acetilación y reticulación, lo que da lugar a una fibra funcional rica en ALD, considerada benéfica para la nutrición humana (Zhang et al., 2017).

López-Silva et al., (2020)

, demostraron que la esterificación con OSA aumentó significativamente la fracción de almidón resistente AR en almidones de maíz con diferente contenido de amilosa. El mayor incremento se observó en el almidón céreo cocido, donde la fracción AR pasó del 2.93 al 37.54%. Hylon VII, un almidón con alto contenido de amilosa también mostró un aumento notable, alcanzando el 58.17% en su forma cocida.

2.16. Literatura citada

- Altuna, L., Herrera, M. L., & Foresti, M. L. (2018). Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. *Food Hydrocolloids*, 80, 97-110. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.032>
- Agama-Acevedo, E., & Bello-Pérez, L. A. (2017). Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch. *Current Opinion In Food Science*, 13, 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.02.014>
- Agama-Acevedo, E., Barba de la Rosa, A. P., Méndez-Montealvo, G., & Bello-Pérez, L. A. (2008). Physicochemical and biochemical characterization of starch granules isolated of pigmented maize hybrids. *Starch/Stärke*, 60, 433-441. <https://doi.org/10.1002/star.200800206>
- Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications, and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2), 215-236. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6749>
- Arellano-Vázquez, J. L., Gámez-Vázquez, A. J., & Ávila -Perches, M. A. (2010). Agronomic potential of Cacahuacintle maize landraces at Toluca Valley. *Revista fitotecnía mexicana*, 33(4), 37-41.
- Bai, Y., Li, X., Ji, H., Wang, Y., Zheng, D., Wang, Y., & Jin, Z. (2021). A Review of the Design and Architecture of Starch-Based Dietary Foods. *Engineering*, 7(5), 663-673. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.12.007>
- Baldwin, P. M. (2001). Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review. In *Starch/Stärke* (Vol. 53, Issue 10, pp. 475-503). John Wiley & Sons, Ltd.
- Bangar, S. P., Kumar, M., Whiteside, W. S., Tomar, M., & Kennedy, J. F. (2021). Litchi (*Litchi chinensis*) seed starch: Structure, properties, and applications - A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100080. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100080>
- Bello-Pérez, L. A., Flores-Silva, P. C., Sifuentes-Nieves, I., & Agama-Acevedo, E. (2021). Controlling starch digestibility and glycaemic response in maize-based foods. *Journal Of Cereal Science*, 99, 103222. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103222>
- Bertoft, E. (2013). On the building block and backbone concepts of Amylopectin structure. *Cereal Chemistry*, 90(4), 294-311. <https://doi.org/10.1094/cchem-01-13-0004-fi>
- Bhat, F. M., & Riar, C. S. (2016). Effect of amylose, particle size & morphology on the functionality of starches of traditional rice cultivars. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 637-644. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.078>

- Bonifacio-Vázquez, E. I., Salinas-Moreno, Y., Ramos-Rodríguez, A., & Carrillo Ocampo, A. (2005). Calidad pozolera en colectas de maíz cacahuacintle. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 28(3), 253–260.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2), 85–112. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
- Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. (2011). *Recopilación, generación, actualización y análisis de información acerca de la diversidad genética de maíces y sus parientes silvestres en México*. CONABIO, México. Disponible en línea: <http://www.biodiversidad.gob.mx/genes/proyectoMaices.html>. (22 de Mayo 2023).
- Cornejo-Ramírez, Y. I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., & Cinco-Moroyoqui, F. J. (2018). The structural characteristics of starches and their functional properties. *CYTA - Journal of Food*, 16(1), 1003–1017. <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343>
- Edward, C. H., Warren, F. J., Milligan, P. J., Butterworth, P. J., & Ellis, P. R. (2014). A novel method for classifying starch digestion by modelling the amyolysis of plant foods using first-order enzyme kinetic principles. *Food & Function*, 5, 2751–2758. <https://doi.org/10.1039/C4FO00115J>
- El Halal, S. L. M., Kringel, D. H., Zavareze, E. da R., & Dias, A. R. G. (2019). Methods for Extracting Cereal Starches from Different Sources: A Review. *Starch/Stärke*, 71(11–12), 1900128. <https://doi.org/10.1002/star.201900128>
- Englyst, H. N., Kingman, S. M., & Cummings, J. H. (1992). Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46, S33–S50.
- Fernandez-Aulis, F., Hernandez-Vazquez, L., Aguilar-Osorio, G., Arrieta-Baez, D., & Navarro-Ocana, A. (2019). Extraction and Identification of Anthocyanins in Corn Cob and Corn Husk from Cacahuacintle Maize. *Journal of Food Science*, 84(5), 954–962. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14589>
- Figueroa, J. de D., Véles Medina, J. J., Hernández Landaverde, M. A., Aragón Cuevas, F., Gaytán Martínez, M., Chávez Martínez, E., Palacios, N., & Willcox, M. (2013). Effect of annealing from traditional nixtamalisation process on the microstructural, thermal, and rheological properties of starch and quality of pozole. *Journal of Cereal Science*, 58(3), 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.09.005>
- Flores-Hernández, L. A., Castillo-González, F., Vázquez-Carrillo, M. G., Livera-Muñoz, M., Benítez-Riquelme, I., Nieto-Sotelo, J., & Ramírez-Hernández, A. (2023). Composition and Flowering Quality of Cacahuacintle Maize

- Populations from the High Valleys of Mexico. *Plant Foods for Human Nutrition*, 78(2), 351–357. <https://doi.org/10.1007/s11130-023-01062-w>
- García-Lara, S., & Serna-Saldivar, S. O. (2019). Corn History and Culture. In *Corn: Chemistry and Technology*, Third Edition (pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811971-6.00001-2>
- Garcia-Silveira, T. M., & Tapia-Blácido, D. R. (2018). Is isolating starch from the residue of annatto pigment extraction feasible? *Food Hydrocolloids*, 77, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.027>
- González-Amaro, R. M., de Dios Figueroa-Cárdenas, J., Perales, H., & Santiago-Ramos, D. (2015). Maize races on functional and nutritional quality of tejate: A maize-cacao beverage. *LWT*, 63(2), 1008–1015. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.015>
- Goñi, I., Garcia-Alonso, A., & Saura-Calixto, F. A. (1997). Starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*, 17, 427–437.
- Hernández, G. C. del Á., Salinas, M. Y., López, P. A., Santacruz, V. A., Castillo, G. F., & Corona, T. T. (2014). Calidad pozolera en poblaciones de maíz Cacahuacintle de los Valles Altos de Puebla, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 5(4), 703–716.
- Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 45(3), 253–267. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00260-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00260-5)
- Huang, J., Yang, Q., & Pu, H. (2018). Slowly digestible starch. En *Springer eBooks* (pp. 27-61). https://doi.org/10.1007/978-981-13-1077-5_2
- Jitngarmkusol, S., Hongsuwankul, J., & Tananuwong, K. (2008). Chemical compositions, functional properties, and microstructure of defatted macadamia flours. *Food Chemistry*, 110(1), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.050>
- Kumari, B., & Sit, N. (2023). Comprehensive review on single and dual modification of starch: Methods, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126952. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126952>
- Li, G., & Zhu, F. (2018). Quinoa starch: Structure, properties, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 181, 851–861. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.067>
- Lindeboom, N., Chang, P. R., & Tyler, R. T. (2004). Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch/Stärke*, 56(34), 89–99. <https://doi.org/10.1002/star.200300218>
- Lopez-Silva, M., Bello-Perez, L. A., Castillo-Rodriguez, V. M., Agama-Acevedo, E., & Alvarez-Ramirez, J. (2020). In vitro digestibility characteristics of

- octenyl succinic acid (OSA) modified starch with different amylose content. *Food Chemistry*, 304, 125434. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125434>
- Mahasukhonthachat, K., Sopade, P. A., & Gidley, M. J. (2010). Kinetics of starch digestion in sorghum as affected by particle size. *Journal of Food Engineering*, 96, 18–28.
- Manthey, F. A. (2016). Starch: Sources and Processing. *Encyclopedia of Food and Health*, 160–164. doi:10.1016/b978-0-12-384947-2.00658-9
- Miao, M., Jiang, B., Cui, S. C., Zhang, T., & Jin, Z. (2015). Slowly digestible starch. A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 1642–1657. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.704434>
- Nguyen, G. T., Gidley, M. J., & Sopade, P. A. (2015). Dependence of in-vitro starch and protein digestions on particle size of field peas (*Pisum sativum* L.). *LWT-Food Science and Technology*, 63, 541–549. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.037>
- Oyeyinka, S. A., & Oyeyinka, A. T. (2018). A review on isolation, composition, physicochemical properties, and modification of Bambara groundnut starch. *Food Hydrocolloids*, 75, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.012>
- Pellegrini, N., Vittadini, E., & Fogliano, V. (2020). Designing food structure to slow down digestion in starch-rich products. *Current Opinion In Food Science*, 32, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.01.010>
- Peralta-Veran, L., Espinosa-Leal, C., Escalante-Aburto, A., Preciado-Ortiz, R. E., Puente-Garza, C. A., Serna-Saldivar, S. O., & García-Lara, S. (2022). Effects of pozole broth production on phenolic acids and antioxidant activity of specialty maize landraces. *Journal of Cereal Science*, 107. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2022.103543>
- Ponce-García, N., Ortiz-Islas, S., García-Lara, S., & Serna-Saldivar, S. O. (2020). Physical and chemical parameters, *Fusarium verticillioides* growth and fumonisin production in kernels of nine maize genotypes. *Journal of Cereal Science*, 96. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.103128>
- Ramos, R. A. (2022). Origen e historia natural y humana de Cacahuacintle, una raza mexicana de maíz. *Revista de Geografía Agrícola*, 69, 95–126. <https://doi.org/10.5154/r.rga.2022.69.05>
- Santana, Á. L., & Meireles, M. A. A. (2014). New Starches are the Trend for Industry Applications: A Review. *Food and Public Health*, 4(5), 229–241. <https://doi.org/10.5923/j.fph.20140405.04>
- Schmiele, M., Sampaio, U. M., & Pedrosa Silva Clerici, M. T. (2019). Basic Principles. *Starches for Food Application*, 1–22. doi:10.1016/b978-0-12-809440-2.00001-0

- Simsek, S., Ovando-Martínez, M., Marefati, A., Sj, M., & Rayner, M. (2015). Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches. *Food Research International*, 75, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.034>
- Serna-Saldivar, S. O. (2021). Understanding the functionality and manufacturing of nixtamalized maize products. In *Journal of Cereal Science* (Vol. 99). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103205>
- Serna-Saldivar, S. O., & Chuck-Hernandez, C. (2018). Food uses of lime-cooked corn with emphasis in tortillas and snacks. In *Corn: Chemistry and Technology, 3rd Edition* (pp. 469–500). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811971-6.00017-6>
- SIAP. (2022). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Estadística de Producción Agrícola. <https://www.gob.mx/siap>
- Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006>
- Sopade, P. A., & Gidley, M. J. (2009). A rapid in-vitro digestibility assay based on glucometry for investigating kinetics of starch digestion. *Starch/Stärke*, 61, 245–255. <https://doi.org/10.1002/star.200800102>
- Srichuwong, S., & Jane, J. -I. (2007). Physicochemical Properties of Starch Affected by Molecular Composition and Structures: A Review. *Food Science and Biotechnology*, 16(5), 663–674.
- Sweedman, M. C., Tizzotti, M., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 905-920. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.040>
- Utrilla-Coello, R. G., Agama-Acevedo, E., Barba de la Rosa, A. P., Martinez-Salgado, J. L., Rodríguez-Ambríz, S. L., & Bello-Pérez, L.-A. (2009). Blue maize: Morphology and starch synthase characterization of starch granule. *Plant Foods for Human Nutrition*, 64, 18–24.
- Vázquez-Carrillo, M. G., & Santiago-Ramos, D. (2013). Características físicoquímicas y calidad del pozole del maíz cacahuacintle procesado mediante tres métodos. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 36(3), 357–366.
- Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens, E., & Delcour, J. A. (2015). Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato, and rice starches. *Starch/Stärke*, 67(1–2), 14–29. <https://doi.org/10.1002/star.201300238>
- Wellhausen, E. J., Roberts, L. M. & Hernández X., E., (1951). Razas de maíz en México: su origen, características y distribución. *Secretaría de Agricultura*

y Ganadería, Oficina de Estudios Especiales, Folleto Técnico Núm. 5, México. 237 p.

- Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials. In *Progress in Polymer Science* (Oxford) (Vol. 37, Issue 4, pp. 595–623). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.002>
- Zhang, B., Mei, J., Chen, B., & Chen, H. (2017). Digestibility, physicochemical and structural properties of octenyl succinic anhydride-modified cassava starches with different degree of substitution. *Food Chemistry*, 229, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.061>
- Zeece, M. G. (2020). Carbohydrates. En *Elsevier eBooks* (pp. 81-125). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809434-1.00003-7>

3. PHYSICOCHEMICAL, STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF CACAHUACINTLE MAIZE STARCH

3.1. Abstract

Maize is a valuable source of starch, but a large diversity of genotypes remain which have not yet studied. Thus, ongoing research topic is to evaluate the physicochemical, structural, and functional properties of these understudied genotypes, including the cacahuacintle maize genotype. Two cacahuacintle maize varieties MA1 and MA2, endogenous to the State of Mexico but from different locations, were used for obtaining maize starch (MS1 and MS2) and compared to a commercial normal maize starch (CS). Scanning electron microscopy (SEM) revealed that CS granules had polyhedral shape, while those for MS1 and MS2 had semi-spherical nature. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra showed that the three starches showed the characteristic peaks of polysaccharides but exhibited differences in the hydrated and ordered structures. X-ray analysis revealed that all the starches had Type A pattern, but had different crystallinities, ranging from 21.07 to 25.37%. MS1 and MS2 exhibited higher values of solubility, swelling power, and water retention capacity compared to CS, but the latter has superior oil-holding capacity. MS1 and MS2 had higher resistant starch fraction content than CS. This study confirmed that maize starch derived from understudied cacahuacintle genotypes presents interesting morphological, structural, and functional characteristics, with potential for their application in novel foods development.

Key words: Cacahuacintle maize starch, genotypes, functional properties, starch structure, digestibility.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES DEL ALMIDÓN DE MAÍZ CACAHUACINTLE

3.2. Resumen

El maíz es una valiosa fuente de almidón, pero aún existe una gran diversidad de genotipos que no han sido estudiados. Por lo tanto, el tema de investigación en curso es evaluar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de estos genotipos poco estudiados, incluido el genotipo de maíz cacahuacintle. Dos variedades de maíz cacahuacintle, MA1 y MA2, endémicas del Estado de México, pero de diferentes ubicaciones, fueron utilizadas para obtener almidón de maíz (MS1 y MS2) y se compararon con un almidón de maíz normal comercial (CS). La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que los gránulos de CS tenían forma poliédrica, mientras que los de MS1 y MS2 tenían una naturaleza semiesférica. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) mostraron que los tres almidones mostraron los picos característicos de los polisacáridos, pero presentaron diferencias en las estructuras hidratadas y ordenadas. El análisis de rayos X reveló que todos los almidones tenían un patrón tipo A, pero tenían cristalinidades diferentes, que oscilaban entre el 21.07 y el 25.37%. MS1 y MS2 exhibieron valores más altos de solubilidad, poder de hinchamiento y capacidad de retención de agua en comparación con CS, pero este último tenía una capacidad superior de retención de aceite. MS1 y MS2 tenían un mayor contenido de fracción de almidón resistente que CS. Este estudio confirmó que el almidón de maíz derivado de los genotipos poco estudiados de cacahuacintle presenta interesantes características morfológicas, estructurales y funcionales, con potencial para su aplicación en el desarrollo de nuevos alimentos.

Palabras clave: Almidón de maíz cacahuacintle, genotipos, propiedades funcionales, estructura del almidón, digestibilidad.

3.3. Introduction

Starches are widely used due to their low cost, ease of extraction, bioavailability, versatility, and applicability in the textile, pharmaceutical, and food industries, among others. Starches from different botanical origin display unique and different properties, and their structure can be easily modified, which may enhance their functional properties and applicability, boosting the interest in their research. ^[1-5]

The amylose to amylopectin ratio plays a crucial role in the physicochemical properties of starch ^[6] Amylose, essentially linear, is composed of D-anhydroglucose units linked by α -1,4 bonds, with a degree of polymerization (DP) ranging between 500 and 6000 glucose residues. On the other hand, amylopectin presents a branched structure due to α -1,6 bonds with a DP of 3×10^5 to 3×10^6 glucose units. ^[7,8] Starch exists in the form of granules, biosynthesized in higher plants with a highly sophisticated supramolecular structure containing amorphous and crystalline regions composed of groups, helices, and crystals. The size and shape of starch granules depend on the botanical source of starch. ^[9]

Maize (*Zea mays* L.) is the most important source of starch, dominating approximately 80% of the global market due to its low price and high adaptability in ecosystems. Along with rice and wheat, it provides 30% of the caloric food for 4.5 billion people and is widely used in the food industry as a texture modifier, thickening agent, gelling agent, stabilizer, and water retainer. ^[10] However, genetic diversity, genotype-environment interactions, and post-harvest conditions of maize crops induce differences in grain composition and in nutritional and physicochemical properties. Therefore, it becomes necessary to characterize the starches obtained from new natural sources, and to evaluate their impact on techno-functional properties. ^[13,14]

Cacahuacintle maize is notable for having a starchy and large-sized grain, commonly used in the preparation of pozole, which is a traditional Mexican dish. ^[15,16] Cacahuacintle maize holds significant socio-cultural and economic importance. It has a starch content of ~70%, which has fueled the interest in exploring its properties seeking to increase its potential use in different

applications, mainly where this crop is grown.^[17,18] Up to date, there is scarce information regarding the structural, physicochemical and functional properties of starch sourced from cacahuacintle maize cultivars. A distinctive aspect of this study, is to explore the intrinsic properties of the starch obtained from different cacahuacintle maize varieties, seeking to contribute to promote its use in diverse consumer products, with emphasis in the food industry.

Therefore, the objective of this study was to evaluate the physicochemical, morphological, structural, functional, and rheological properties, and to determine the *in vitro* digestibility of starch from two cacahuacintle maize varieties (MS1 and MS2), in comparison with a commercial normal maize starch (CS).

3.4. Results and discussion

3.4.1. Proximal analysis of cacahuacintle maize

The proximal chemical composition of the MA1 and MA2 grains are shown in Table 4. Significant differences were observed in terms of protein, fat, and fiber content, with MA2 presenting higher values in these components. On the other hand, ash and carbohydrates were similar in both types of maize. It is important to highlight the carbohydrate content was the main component in both cases (84.98% for MA1 and 84.59% for MA2), which is significantly higher than that reported for different commercial hybrid maizes (80.77-84.44%).^[19]

Table 3. Proximal chemical composition of cacahuacintle maize grain varieties.

Component	Maize variety	
	MA1	MA2
Ashes (%)	1.47 ± 0.11 ^a	1.45 ± 0.08 ^a
Protein (%)	8.17 ± 0.10 ^b	8.64 ± 0.07 ^a
Fat (%)	3.24 ± 0.02 ^b	3.54 ± 0.14 ^a
Fiber (%)	2.15 ± 0.10 ^a	1.79 ± 0.06 ^b
Carbohydrates (%)	84.98 ± 0.34 ^a	84.59 ± 0.05 ^a

Data are expressed as mean ± standard deviation. MA1 and MA2 cacahuacintle maize grain varieties.

3.4.2. Yield and chemical composition of starches

The yield and proximal chemical composition of isolated starches from cacahuacintle maize and commercial normal maize starch are shown in Table 5. The yield MS1 and MS2 were relatively high (above 64%) and were within the range (58.8 and 71.5%) obtained from different hybrid maizes, ^[20] and that reported for purple (61.5%), blue (63.4%) and dent maize (70.1%) starches using wet milling. ^[21] However, the yields were lower than those for white corn (70.0-73.1%) as reported by Uriarte-Aceves, et al., ^[19] The yield differences found MS1 and MS2 may be related to maize genotype, environmental conditions, handling (such as the maize grain drying process), and post-harvest storage. ^[19,22] The yield results obtained indicate that cacahuacintle maize grains are an attractive option for starch isolation.

Table 4. Yield and proximate chemical composition of maize starches (% , dry basis).

Component	Type of maize starch		
	MS1	MS2	CS
Yield (%)	64.12 ± 0.93 ^b	68.27 ± 0.81 ^a	-
Ashes (%)	0.02 ± 0.01 ^b	0.21 ± 0.02 ^a	0.02 ± 0.01 ^b
Protein (%)	1.02 ± 0.08 ^{ab}	0.83 ± 0.06 ^b	1.26 ± 0.01 ^a
Lipids (%)	0.23 ± 0.02 ^{ab}	0.41 ± 0.01 ^a	0.18 ± 0.02 ^b
Carbohydrates (%)	98.72 ± 0.02 ^a	98.57 ± 0.15 ^a	98.57 ± 0.07 ^a
Amylose (%)	27.28 ± 0.55 ^a	27.10 ± 0.69 ^a	25.09 ± 0.27 ^b
Amylopectin (%)	72.72 ± 0.55 ^a	72.90 ± 0.69 ^a	74.91 ± 0.27 ^b

Data are expressed as mean ± standard deviation. Different letters in the same row indicate significant difference ($p < 0.05$) between the means. CS (commercial normal maize starch), MS1 and MS2 (cacahuacintle maize starch).

The ash content in the MS2 was significantly higher than for CS and MS1, indicative of a higher mineral content in the former. ^[23] Small amounts of protein (0.80-1.26 %) were found, likely due to the association of starch granules with protein, which may exert effects on the physicochemical and structural properties of starches. ^[24] The carbohydrate content was non-significantly different between the starch samples and is indicative that the starch extraction was adequate.

The amylose content was significantly higher in MS1 and MS2 compared to CS. Tester et al., ^[25] stated that starches containing between 25 and 35% amylose could be classified as normal starches. Mir et al., ^[11] reported that starches obtained from different cultivars considered as normal maizes had an amylose content ranging from 20.74 to 30.32%. Starches with high amylose contents are more resistant to digestive enzymes, leading to increased resistant starch (RS) and decreased rapidly digestible starch (RDS). ^[26] Amylose content may also greatly influence gelatinization, solubility, pasting, and retrogradation properties of starch. ^[27]

3.4.3. Morphology, particle size and distributions of starch granules

The Figure 6 shows the Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs of the MS1, MS2 and CS starch granules. The MS1 granules (Fig. 6A) exhibited starch granules with a predominantly spherical shape, with some granules showing more cylindrical or polyhedral-like shapes. The MS2 granules (Fig. 6B) were also characterized for showing spherical to polyhedral shapes, but with a larger presence of polyhedral shaped granules than in MS1. In contrast, the starch granules of CS (Fig. 6C) appear to be mostly polyhedral with sharper angular contours than those found in MS1 and MS2.

These morphological differences may be associated with the maize genotype, resulting from a protein matrix surrounding the endosperm. ^[22] All the maize starches exhibited a unimodal size distribution (Fig. 6. A1, B1, and C1). MS1 presented the largest granules, ranging from 10.37 to 23.58 μm , followed by CS ranging from 9.44 to 22.40 μm and lastly by MS2 ranging from 9.31 to 20.40 μm . The Sauter mean diameter ($D_{3,2}$) of the starch granules was 15.05 for MS1, 13.83 for CS, and 13.23 μm for MS2 (Table 6), which were significantly different. These values fall within the range of 2.3 to 19.5 μm reported for starches obtained from different maize varieties. ^[11] Zhang et al. ^[28] reported that granule size is directly related to the amylose content of the starch, and these finding is in agreement with our results. CS exhibited the widest size distribution and span value (0.88), followed by MS1 and the smallest size distribution and span values corresponded

to MS2. It seems that starch granules are more prone to aggregation, when their particle size is bigger, the size distribution and span wider, and the geometry is more irregular, or to a multifactor combination of them.^[29,30] It is worth noting that the size of starch granules is influenced by various factors, including maize variety, climatic conditions, and the extraction method used.^[11,31] Additionally, the size of the granules influences the techno-functional properties of the starch, such as gelatinization, crystallinity, and solubility.^[32]

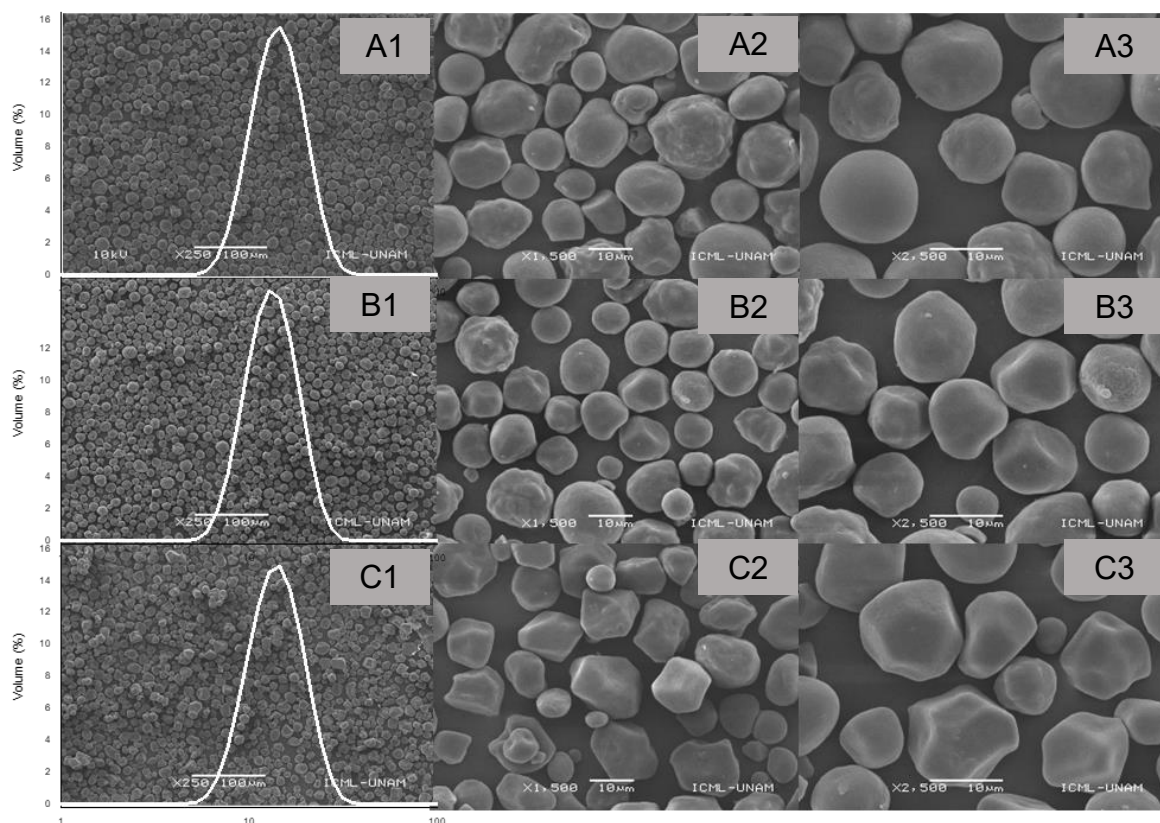


Figure 6. SEM micrographs and particle size distribution of starch granules of different types: **A** MS1 and **B** MS2, are starches from cacahuacintle maize varieties; **C** CS: commercial normal maize starch. Magnifications:(1) 250×, (2) 1500×, (3) 2500×.

Table 5. Sauter mean diameter ($D_{3,2}$) and the granule diameters at 10%, 50% and 90% of the cumulative distribution.

Type of maize starch	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$D_{3,2}$ (μm)	Span
MS1	10.38 $\pm$ 0.05 ^a	15.58 $\pm$ 0.10 ^a	23.58 $\pm$ 0.24 ^a	15.05 $\pm$ 0.13 ^a	0.85 $\pm$ 0.01 ^b
MS2	9.31 $\pm$ 0.23 ^c	13.88 $\pm$ 0.13 ^c	20.40 $\pm$ 0.70 ^c	13.23 $\pm$ 0.10 ^c	0.80 $\pm$ 0.06 ^b
CS	9.44 $\pm$ 0.22 ^b	14.73 $\pm$ 0.13 ^b	22.40 $\pm$ 0.24 ^b	13.83 $\pm$ 0.17 ^b	0.88 $\pm$ 0.03 ^a

Data are expressed as mean $\pm$ standard deviation. Different letters in the same column indicate significant difference ($p < 0.05$) between the means. MS1 and MS2 are cacahuacintle maize starches, and CS is a commercial normal maize starch; d_{10} , d_{50} , and d_{90} are the particle diameters corresponding to 10%, 50%, and 90% of the cumulative distribution, respectively. Span is indicative of the particle size dispersion.

3.4.4. X-ray diffraction (XRD) and relative crystallinity

The XRD patterns of the maize starches are shown in Figure 7. MS1, MS2 and CS exhibited characteristic X-ray diffraction patterns, with atypical polymorphic structures, associated with diffraction peaks at 15, 17, 18, and 23° (2θ) and with the formation of doublets at 17 and 18°. There was a small diffraction peak at 20° (2θ), indicating a low amylose content. ^[9,33] This suggests the presence of type A crystals (long-range orders), built by monoclinic crystalline units containing short-range helices and inter-helical water organized through hydrogen bonds (Li et al., 2020). CS presented a higher relative crystallinity than MS1 and MS2, which displayed non-significant differences. The difference in relative crystallinity between CS and MS1, MS2 could be attributed to the crystal size, the orientation of the double helix in the crystalline domain, and the degree of interaction between the double helix. Thus, the higher relative crystallinity in CS is primarily due to the strong interactions in the double helix and the orientation of the microcrystals. ^[35] The relative crystallinity values obtained for MS1 and MS2 agree with the data reported by Dome, et al. ^[36] for maize samples (ranging from 14% to 45%).

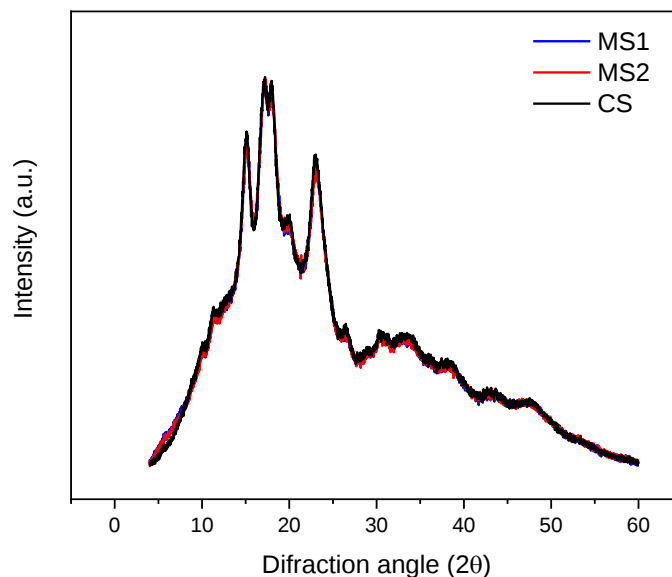


Figure 7. XRD diffraction pattern for MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and for CS commercial normal maize starch.

3.4.5. FT-IR analysis

The different maize starches were characterized by ATR-FTIR spectroscopy, determining the vibrational analysis of the main functional groups present in each sample (Figure 8a). The FT-IR spectra for MS1, MS2 and CS were similar and exhibited a characteristic broadband (Figure 8a) in the range of $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, assigned to O-H stretching involving hydroxyl groups and is related to water molecules in the starch structures. ^[37] The doublet at 2928 and 2880 cm^{-1} corresponds to the antisymmetric stretching vibration and symmetric stretching of the aliphatic groups CH_2 and CH_3 and may be attributed to the free fatty acids. ^[38] The doublet at $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ is linked to the expression of the Amide I protein, suggesting the presence of protein contained on the surface of the starch granule. The fingerprint of the starches is presented in the largest peak between 1100 and 920 cm^{-1} . Here, a stretching of the C-O bond is presented. This large peak is the result of the overlap of several individual peaks, which can be obtained through a spectral deconvolution process shown in Fig. 8b. The peak at 1022 cm^{-1} is associated with amorphous starch structures, and the peaks at 1045 and 1080

cm^{-1} are related to ordered starch structures. [39] Based on the above, the absorbance ratio of 1045 to 1022cm^{-1} can represent the degree of order of starches. [40] The absorbance band at 995cm^{-1} is related to the starch-water interaction and its absorption intensity is produced by C - O - H bending vibrations. [41] On the other hand, the signal around 928 and 760 cm^{-1} can be associated with an α -glycosidic bond ($1 \rightarrow 4$) and links C - C, respectively. [42]

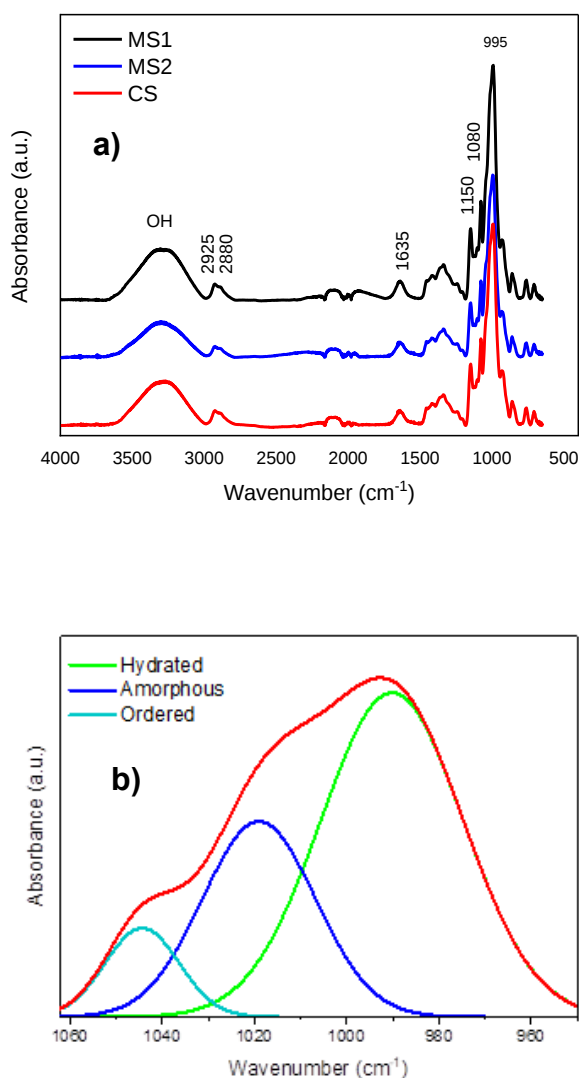


Figure 8. a) FTIR spectra of maize starches; MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, CS commercial normal maize starch. **b)** Illustrative example and application of numerical deconvolution in the starch fingerprint region.

Table 6. Relative crystallinities and IR ratios of types of the maize starches.

Type of maize starch	Relative crystallinity (%)	FTIR ratio	
		1047/1022 cm ⁻¹	995/1022 cm ⁻¹
MS1	21.48 ± 0.11 ^b	0.24 ± 0.01 ^b	1.78 ± 0.01 ^b
MS2	21.07 ± 0.07 ^b	0.26 ± 0.02 ^{ab}	1.93 ± 0.14 ^{ab}
CS	25.37 ± 0.07 ^a	0.30 ± 0.02 ^a	2.10 ± 0.09 ^a

Data are expressed as mean ± standard deviation. Different letters in the same column indicate significant difference ($p < 0.05$) between the means. MS1 and MS2 (cacahuacintle maize starches), CS (commercial normal maize starch).

3.4.6. Differential scanning calorimetry

The DSC analysis was carried out for assessing the thermal properties of the maize starches. The thermal properties indicate that the starches changed from a crystalline state to a gel. The DSC parameters (onset temperature, T_o ; maximum temperature, T_p ; endset temperature, T_c ; and gelatinization enthalpy, ΔH) are shown in Table 8.

Table 7. Thermal properties of maize starches.

Type of maize starch	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
MS1	59.93 ± 0.66 ^b	66.00 ± 0.01 ^b	80.01 ± 0.02 ^a	3.02 ± 0.01 ^a
MS2	58.08 ± 0.60 ^c	65.41 ± 0.04 ^c	78.34 ± 0.35 ^b	3.03 ± 0.01 ^a
CS	64.00 ± 0.60 ^a	69.29 ± 0.20 ^a	80.02 ± 0.01 ^a	3.02 ± 0.00 ^a

Data are expressed as mean ± standard deviation. Different letters in the same column indicate significant difference ($p < 0.05$) between the means. MS1 and MS2 (cacahuacintle maize starches), CS (commercial normal maize starch). T_o , onset temperature; T_p , peak temperature; T_c , endset temperature; ΔH , enthalpy of gelatinization

The onset (initial) temperature T_o indicates the temperature at which the structural stability of the starches began to break down and the endset (final) temperature T_p at which the swelling of the granules is completed, where some crystalline parts become amorphous due to the swelling of the region promoting the dissociation and unfolding of the double helices and gel formation (T_o = 58.08 to 64.00 °C and T_p = 65.41 to 69.29 °C), respectively. [32] The transition temperatures

of all starches presented mostly significant differences, with CS presenting the the highest values for T_o , T_p and T_c , indicative that it required more energy to initiate the starch phase transition. [43]

The enthalpy of gelatinization (ΔH) can be used as an indicator of the energy consumption of starch during the gelatinization process. [33] Furthermore, ΔH reflects the loss of molecular order, associated with a transition from an ordered to a disordered state or fusion of starch crystals. [27] The ΔH value of MS1 and MS2 were relatively small ($\sim 3 \text{ J g}^{-1}$), and were non-significantly different from that of CS. Low enthalpy values may be associated with a lower number of double helices in amylopectin molecules. [44] On the other hand, the gelatinization properties of starch are affected by various factors, such as: the size of the granules, amylose content, proportion and type of crystalline organization and ultrastructure of the starch granules. [27].

3.4.7. Swelling power and solubility index

The solubility index and swelling power of a starch can affect its physical and functional properties, as well as its ability to form gels or act as a thickening agent in food products. The swelling power (Fig. 9a) and solubility index (Fig. 9b) of the different maize starches depended on temperature. The SP of MS1 and MS2 (non-significantly different between them) was significantly higher than for CS at all the temperatures studied. Batista, et al. [45] reported that heating starches in the presence of water leads to the breaking of intermolecular bonds, which allows the formation of new binding sites with water molecules through hydrogen bonds. This phenomenon promotes swelling of the starch granules, and smaller molecules, such as amylose, are removed from the surface of the granules. A similar pattern was found for the SI as in SP, except at 60 °C, where CS showed a significant higher solubility than MS1 and MS2 (Fig. 9b). The above may be influenced by various factors, such as the amylose content, the amylose-amylopectin ratio, amylose-amylose interactions, the water retention capacity of the starch molecules, the size of the granule, the degree of crystallinity and the presence of other minor components such as proteins and lipids. [46,47].

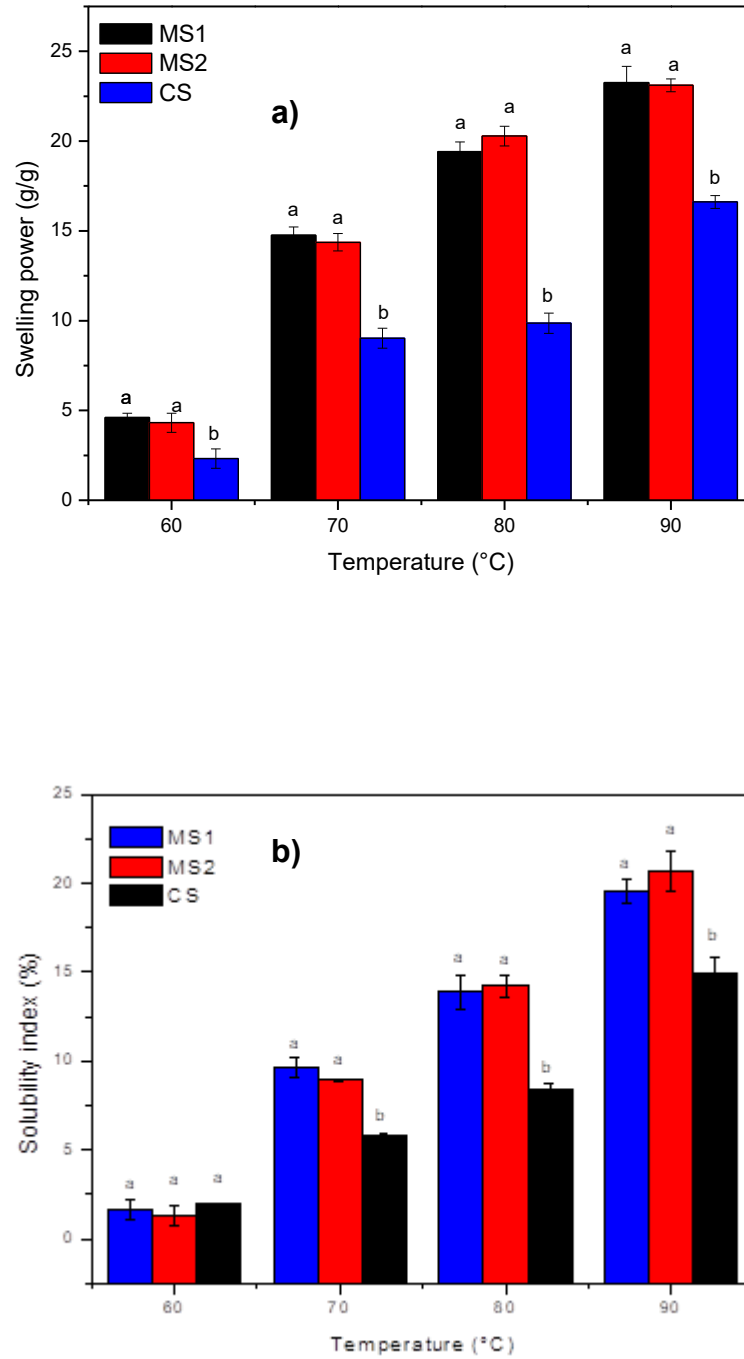


Figure 9. a) Swelling power (SP) and **b)** solubility index (SI) of MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch.

3.4.8. Water (WAC) and oil absorpotion (OAC) capacity

The molecular structure and composition of starch have a great influence on the WAC and OAC (Table 9).^[48] MS1 and MS2 showed a higher significant WAC (1.71 and 1.72%) than CS (1.63%). The CS reduced WAC could be attributed to the formation of numerous hydroxyl groups through hydrogen bonds between starch chains.^[49] Additionally, the higher WAC value displayed by MS1 and MS2 could be attributed to a greater number of binding sites available for water in the starch granules, influencing the gelatinization process, since this process requires an interaction between water molecules and starch.^[50] The greater water absorption capacity is due to a greater availability of hydrophilic groups in starch.^[51]

Table 8. The water absorption (WAC) and oil absorption (OAC) capacities of maize starches.

Type of maize starch	WAC (%)	OAC (%)
MS1	1.71 ± 0.02 ^b	1.75 ± 0.02 ^b
MS2	1.72 ± 0.01 ^b	1.71 ± 0.01 ^a
CS	1.63 ± 0.01 ^a	1.90 ± 0.01 ^c

Values are means ± standard deviation. Different letters in the same row indicate significant differences between the means ($p < 0.05$). MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch

CS had higher OAC values than MS1 and MS2. This may be attributed to the presence of greater surface roughness of the CS starch granules (Fig. 4). Zhang et al.^[28] reported that starch granule roughness could enhance oleophobicity.

3.4.9. Pasting properties

The pasting profile of the maize starches are shown in Figure 10, and the values of the pasting parameters in Table 10. The temperature at which the viscosity begins to increase is called pasting temperature (PT). It should be noted that the starch gluing temperatures of MS1, MS2 and CS coincided with their gelatinization temperatures (Table 10). The CS presented the highest PT (70.2 °C), indicating that it presented greater resistance to the swelling process of the

granules and their rupture in an aqueous medium. ^[52] This resistance could be attributed to the interaction between starch and proteins, which can hinder the swelling of starch and protect it from mechanical shear, resulting in a higher gluing temperature. ^[53]

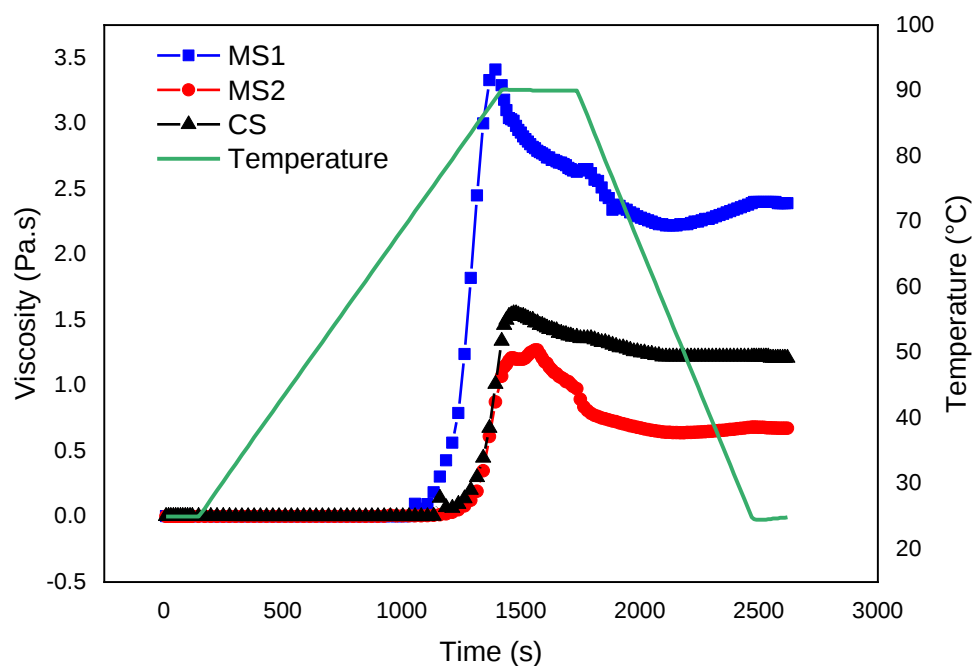


Figure 10. Pasting properties of corn starches. MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch.

Peak viscosity (PV) is described as the highest viscosity reached when starch granules are maximally swollen. ^[54] The PV of MS1 was greater than that of the MS2 and CS. A higher PV is attributed to greater starch swelling due to a greater amount of amylose leached from the granules, allowing water to enter and increasing the size of the swollen starch. Therefore, the amylopectin structure and chains interact with greater amounts of water, thus producing greater swelling and, consequently, a greater maximum viscosity. ^[55] High PV values in starches

are ideal for food applications that require stable thickening after heat treatment, such as soups, sauces, or puddings. ^[56]

Table 9. Parameters of pasting properties of maize starches.

Type of corn starch	Pasting temperature (°C)	Peak viscosity (Pa. s)	Breakdown (Pa. s)	Final viscosity (Pa. s)	Setback (Pa. s)
MS1	66.2 ± 0.21 ^b	3.41 ± 0.20 ^a	1.18 ± 0.09 ^a	2.39 ± 0.02 ^a	0.16 ± 0.01 ^a
MS2	64.9 ± 0.19 ^b	1.27 ± 0.10 ^c	0.63 ± 0.02 ^c	0.67 ± 0.01 ^c	0.03 ± 0.01 ^b
CS	70.2 ± 0.20 ^a	1.55 ± 0.10 ^b	0.33 ± 0.01 ^b	1.25 ± 0.01 ^b	0.03 ± 0.01 ^b

Values are means ± standard deviation. Different letters in the same column indicate significant differences between the means ($p < 0.05$). MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch

The breakdown viscosity (BV) is commonly used as a stability indicator, providing information on the hydration, swelling capacity and shear strength of starch pastes during the heating process. ^[57] The BV of the starches studied ranged between 0.33 to 1.18 Pa s, with MS1 presenting the highest value, thereby indicating that this paste has greater stability.

The final viscosity is the highest viscosity recorded at the end of the cooling phase when the retrograded amylose molecules disperse and associate forming a continuous three-dimensional network, which intertwines with highly branched chains of amylopectin and traps the remaining starch granules. forming a viscous paste with a weak gel character. ^[58] Leached amylose contributes to the development of final viscosity. ^[54]

The setback viscosity (SB) indicates the retrogradation tendency of the gel and represents the increase in viscosity resulting from the rearrangement of starch molecules leached from the swollen starch granules during cooling. ^[52,54] MS1 and CS presented the lowest SB value, indicating that they have a lower tendency to retrograde.

3.4.10. Rheological properties

Apparent viscosity. The Figure 11a shows the changes in the apparent viscosity as a function of the shear rate of the 5% starch gels dispersions. A similar pattern is evident for all gels, which is characterized by a shear thinning behavior, i.e. the viscosity decreases as a function of shear rate increase. This behavior is associated with an alignment of the biopolymer molecules to the applied shear rate, which modifies their original conformation and the biopolymer-biopolymer interactions are interrupted, decreasing the interaction force between the layers of the flow. [30]

It can be seen that, MS1 presented higher viscosity values throughout the applied shear rate range, but the drop in apparent viscosity with increased shear rate was more pronounced than for MS2 and CS dispersions. The change in apparent viscosity is a complex response to a combination of several factors, including the concentration and average molecular weight of the amylose released in the continuous phase, and the size and distribution, and shape of the swollen granules, among others.

The experimental flow profiles were adequately described ($R^2 > 0.98$) using the Herschel-Bulkley model. The model parameters are shown in Table 11. The thinning behavior increases as the value of n approaches zero. The n values obtained ranged between 0.17 and 0.59, with the MS1 dispersion presenting the lowest value, meaning that it displayed a more marked viscosity decrease as the shear rate increased, compared to the MS2 and CS dispersions. This behavior is related to the intertwining of the starch network. The apparent viscosity decreases due to the alignment and interconnections of the starch chains, the rate of reformation of the interchain interactions is lower than the rate of rupture and the net result is the decrease in apparent viscosity. [59,60]

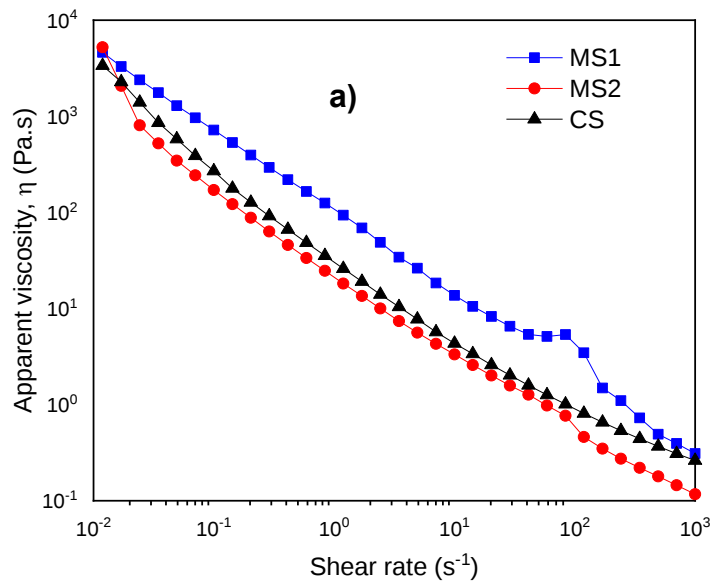
Table 10. Rheological parameters of the Herschel-Bulkley model ($\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$).

Type of maize starch	τ_0 (Pa)	K (Pa s ⁿ)	n (dimensionless)
MS1	2.71± 0.11 ^c	102.31±0.22 ^a	0.17± 0.01 ^c
MS2	16.01± 0.15 ^b	6.32± 0.03 ^b	0.39± 0.01 ^b
CS	27.45±0.10 ^a	3.98± 0.05 ^c	0.59± 0.03 ^a

Values are means ± standard deviation. Different letters in the same row indicate significant differences between the means ($p < 0.05$). MS1 and MS2, cacahuacintle maize starch gels, and CS, commercial normal maize starch gel. τ = shear stress, τ_0 = yield stress, K = consistency coefficient, $\dot{\gamma}$ = shear rate, n = flow index

The consistency coefficient K is related to the Newtonian viscosity of the starch gels, and high values are indicative of a high concentration of dispersed molecules in the continuous phase, indicating a higher consistency of the structure and resistance to flow. The K value of CS was the lowest, followed by MS2, and both had a K value approximately 20-30-fold-lower than for MS1, indicating that the latter had more structured disperse phase arrangement and higher viscosity in the shear rate range studied (Fig. 10a). The high K values may be due to the increase in inter- and intra-molecular hydrogen bonds between the starch chains.

[60]



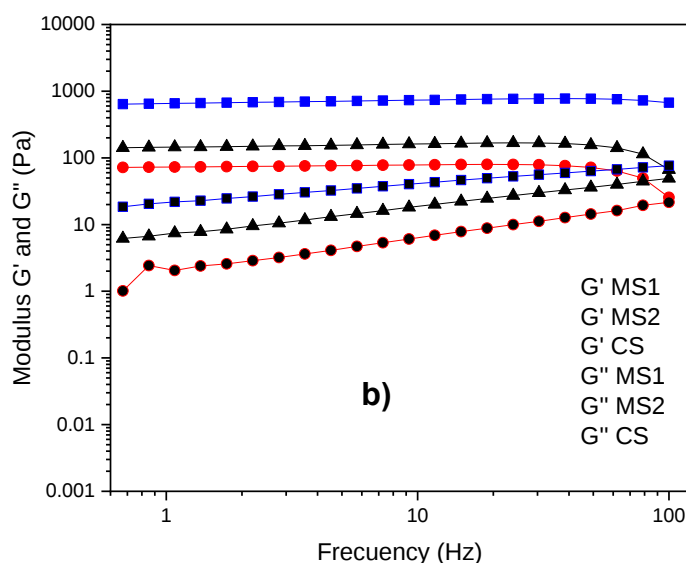


Figura 11. a) Flow curves of the different maize starch dispersions. **b)** Mechanical spectra of the different maize starch gels. MS1 and MS2, cacahuacintle maize starch gels, and CS, commercial normal maize starch gel.

Mechanical spectra. The mechanical spectra of the CS, MS1 and MS2 dispersions are shown in Fig. 10 b. In general, it is observed that the values of the storage modulus (G') predominated over the loss modulus (G''), and that both moduli were dependent on the frequency, i.e., all the dispersions exhibited gel-like behavior. At frequencies lower than 65 Hz, the values of G' were higher than those of G'' , behavior which is characteristic of strong and structured gels. However, in the particular case of MS2, at values higher than 65 Hz, a crossover between G'' and G' took place, with the dispersion acquiring a predominating viscous character. For all the starch dispersions the values of G' and G'' increased with frequencies between 0.01 and 65 Hz. At frequencies above 65 Hz G' tended to decrease more markedly for CS and MS2 than for MS1. An increase in the dynamic moduli indicates a weakening of the structure due to the applied stress, an increase in trapped water and an increase in viscosity, while the decrease in G' is related to a decrease in the swelling of the starch granules. These findings are consistent those reported by Sharma et al. ^[61] for sorghum starch.

3.4.11. *In vitro* digestibility

The percentages of rapidly the digestible starch (RDS), slowly digestible starch (SDS), and resistant starch (RS) fractions of the studied maize starches are shown in Table 12. The highest percentage of RDS ($86.92 \pm 0.96\%$) corresponded to CS, followed by MS1 ($66.74 \pm 0.84\%$) and MS2 ($69.60 \pm 0.51\%$), the latter two showing non-significant differences between themselves. Thus, the CS provides a high caloric input to the body, as the RDS fraction is readily hydrolyzed within 20 min. [62] For its part, MS2, presented a significantly higher SDS fraction ($19.55 \pm 0.66\%$) Than MS1 (13.29 ± 1.69) and CS (10.48 ± 0.01) with non-significant differences between them. The latter two starches may be of interest for applications that seek to release energy in a more sustained manner during digestion. [26] The MS1 showed the highest fraction of RS ($19.97 \pm 0.84\%$), followed by SM2 ($10.84 \pm 0.51\%$) and CS with ($2.60 \pm 0.96\%$), all being significantly different. The greater presence of RS in the MS1 and MS2 could be associated with the amylose content, which was higher than in CS. Ly et al. have pinpointed that a positive correlation between amylose and RS content exists, as amylose is not easily digested by enzymes.[63]

Table 11. In vitro digestibility of cacahuacintle maize starch and commercial normal maize starch.

Type of corn starch	RDS (%)	SDS (%)	RS (%)
MS1	66.74 ± 0.84^b	13.29 ± 1.69^b	19.97 ± 0.84^a
MS2	69.60 ± 0.51^b	19.55 ± 0.66^a	10.84 ± 0.51^b
CS	86.92 ± 0.96^a	10.48 ± 0.01^b	2.60 ± 0.96^c

Values are means $\pm$ standard deviation. Different letters in the same column indicate significant differences between the means ($p < 0.05$). MS1 and MS2, cacahuacintle maize starches, and CS, commercial normal maize starch. RDS, rapidly digestible starch; SDS, slowly digestible starch; RS, resistant starch.

The differences in digestibility between the three maize starches can be attributed to different factors, such as granule size, surface structure, amylose - amylopectin ratio and type of crystallinity. [64] Maize granules with high amylose contents are associated with the formation of resistant starch RS, which cannot be digested in

the small intestine and are fermented by the mycobiota of the colon. The resistance of RS to enzymes digestion results in a decrease in glycemic content and on calorie intake by the human body. [56]).

3.5. Conclusions

The starch yield of the cacahuacintle maize varieties was higher than 64%. The cacahuacintle maizes showed differences in granules morphology, size and distribution with respect to those of the commercial maize, and also a significant higher amylose and lower amylopectin contents than the commercial maize. These differences resulted in structural differences which affected crystalline structure, the relative or amorphous to ordered starch structures, which affected the thermal, water and oil absorption capacity, and the rheological properties of the starch dispersions. Furthermore, the cacahuacintle maize varieties promoted the formation of complexes between amylose and lipids, which restricted enzymes from to starch, effectively lowering starch enzymatic digestion, giving rise to lower readily digestible starch and higher resistant starch contents than the commercial maize starch. This work provides an understanding of structural characteristics of cacahuacintle maizes, and how these features can be harnessed in order to modulate the, e.g., thermal, rheological, and digestibility properties of cacahuacintle maizes for developing of products with high moisture content, good manipulative/machinability properties, which the delivery of low glycemic content and low caloric index.

3.6. Experimental section

Materials: Two endogenous cacahuacintle maize varieties were obtained from two different locations in the State of Mexico, Mexico: The first one, MA1, from growers from Calimaya (GPS coordinates: 17° 40' 00" N, 97° 20' 00" W; elevation: 2680 m above sea level), and the second one, MA2 (also known as ARR-1), from Juchitepec (GPS coordinates: 19° 52' 28" N, 98° 52' 54" W; elevation: 2,511 m above sea level). Sodium metabisulfite, hydrochloric acid, sodium hydroxide, and ethanol were obtained from J.T. Baker (Xalostoc, State of Mexico, Mexico). Commercial normal maize (CM) starch (S-4126, CAS Number: 9005-25-8),

amyloglucosidase from *Aspergillus niger* (A7095), porcine pancreatic α -amylase (A3176, Type VI-B), 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS;128848), glucose oxidase/oxidase reagent (G3660), were all acquired from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Deionized water was used in all experiments.

Starch extraction: Starch was obtained from the cacahuacintle maize varieties MA1 and MA2 grains free of impurities using the method described by Mir et al.^[11] with slight modifications. 200 g of maize grains were submerged in 600 mL of 0.16% (w/w) sodium metabisulfite for 24 hours. Subsequently, the sodium metabisulfite solution was drained, and the maize grains were washed with 200 mL of distilled water and then ground in a blender (Oster 465-15, Newell Brands de Mexico S.A. de C.V., Mexico City, Mexico) for one minute. The mixture was filtered through a nylon cloth, and the sediment was mixed with a 0.2% (w/w) NaOH solution. The sediment was washed five times with distilled water until the pH was adjusted to 7. The supernatant was discarded, and the sediment was resuspended in distilled water and centrifuged in a centrifuge (5810R, Eppendorf, Hamburg, Germany) at 5000 $\times$ g for 10 minutes. The resulting starch was separated and dried in a forced air oven (HCF-62, Riossa Digital, Puebla, Mexico) at 40°C for 24 hours. The extraction yield was calculated as the amount of starch obtained from 100 g of maize (on a dry basis).

Proximate chemical composition: The ash, protein, lipid, moisture, and crude fiber contents of cacahuacintle maize (MA1 and MA2), as well as of their isolated starches (MS1) and MS2), and the commercial starch (CS) were determined using standardized methods.^[65] The results of the chemical composition were expressed on a dry base. Total carbohydrates were calculated by difference. Apparent amylose content was determined using the iodine binding colorimetric method described by Zhu et al.^[66]

Scanning electron microscopy: The morphologies of the starch granules were observed using a scanning electron microscope (JEOL JSM-6360LV, JEOL, Tokyo, Japan), operated at an acceleration voltage of 13 kV. Powdered samples of each starch were placed on the surface of an aluminum specimen holder with

carbon adhesive tape and coated with gold using a JFC 1100 vacuum sputter coater (JEOL, Tokyo, Japan).^[30] The micrographs are presented at magnifications of 250, 1500, and 2500 ×.

Particle size distribution: The particle size of MS1, MS2 and CS were measured with a laser diffraction particle size analyzer Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK). Starch samples were fully dissolved in distilled water at a ratio of 1:100 (w/v) and were placed in a wet disperser accessory Hydro 2000, until reaching an obscuration between 14 and 16%. The refractive indices used were 1.52 for starch and 1.33 for water.^[67] The parameters and distribution profiles $d_{(0.1)}$, $d_{(0.5)}$, and $d_{(0.9)}$ were calculated in terms of the 10th, 50th, and 90th percentiles. All determinations were performed in triplicate.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR): The starch spectra were obtained using a Fourier-transform infrared spectrophotometer (Cary 630, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipped with an attenuated total reflectance (ATR) accessory. Dry samples were placed on the diamond crystal universal sample holder. The scan was performed in the range of 4000 to 400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} .^[68] The obtained spectra corresponded to the average values of thirty measurements.

X-ray diffraction (XRD): The X-ray diffraction pattern of the starches was performed on a diffractometer (Ultima IV X-ray, Rigaku, Tokyo, Japan) at room temperature.^[69] The powdered starch samples were packed into an aluminum tray and subjected to radiation Cu-K α ($\lambda = 0.1546 \text{ nm}$) operating at 35 kV and 15 mA. The analysis was carried out in a scanning range from 5 to 50° on a 2 θ scale with an increment of 0.05°. The relative crystallinity of the samples was calculated based on the areas of the diffraction peaks and the total area of the diffractogram, using Jade PRO software (version 7.2, Livermore, CA, USA).

Differential scanning calorimetry: The thermal properties of the starch samples were analyzed using a differential scanning calorimeter (Q1000, TA Instruments, DE, USA), following the procedure of Mat Lazim et al.^[70] A dispersion of 10 mg of starch in deionized water was prepared, in a 1:3 ratio. The sample was placed in

an aluminum pan and equilibrated at room temperature for 1 hour. The tray with the sample was subjected to heating from 20 to 120 °C, at a heating rate of 10 °C min⁻¹. An empty aluminum pan was used as reference. From the thermograms the onset (T₀), peak (T_p), endset (T_f) temperatures and enthalpy (ΔH) of the thermal transitions were determined with the help of the Universal Analysis 2000 equipment's software. Enthalpy values were expressed as J.g⁻¹ starch. The experiments were carried out in thrice.

Pasting properties of starches: The pasting properties of cacahuacintle maize starch dispersions were evaluated using a Physica MCR 301 rheometer (Anton Paar, Messtechnik, Stuttgart, Germany), equipped with a parallel plate geometry of 50 mm diameter. Aqueous starch dispersions (5% w/w) were placed on the plate and the plate was lowered to a gap of 0.5 mm). The edges of the measuring geometry were covered with silicone oil to prevent dehydration. The test protocol included the application of a heating and cooling cycle at a frequency of 1 Hz and a strain of 1%. Initially, the starch samples were equilibrated at 25°C for 5 minutes, heated to 90°C at a heating rate of 6°C.min⁻¹, the temperature was maintained for 5 minutes, then cooled from 90°C to 25°C at a cooling rate of 6°C.min⁻¹, and held at 25°C for 5 minutes. ^[71] The values of peak temperature, maximum viscosity, final viscosity, and breakdown viscosity were obtained from pasting graphs.

Rheological properties: The maize starch gels (MS1, MS2, and CS) were prepared using a 5% (w/w) starch dispersion. The dispersion was heated with magnetic stirring to 90°C for 20 minutes and then cooled to 25°C.^[30] The rheological properties of cacahuacintle maize starch dispersions (5% w/w) were studied with the Physica MCR 301 rheometer, coupled to the 50 mm parallel plate geometry. The gap between plates was 5 mm. In all tests, the starch dispersions were placed in the measurement system, and silicone oil was applied to the edges of the geometry to prevent evaporation. All the experiments were performed at 25 °C and the temperature was controlled with a Physica TEK 150P temperature control system.

Viscoelastic properties. To determine the linear viscoelastic region (LVR), frequency sweeps were conducted over a range of 0.01 to 100 Hz, with a strain of 0.1%. Subsequently, strain sweeps were performed over a range of 0.01-10%, at a frequency within the LVR of 1 Hz. The storage (G') and loss (G'') moduli were obtained using the rheometer software US200/32 V.50.^[30]

Apparent viscosity. The apparent viscosity was determined by varying the shear rate from 10^{-3} to 10^3 s^{-1} . The experimental flow profiles were adequately described ($R^2 > 0.98$) using the Herschel-Bulkley model (Equation 1):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. (1)}$$

where τ is the shear stress (Pa), τ_0 is the yield shear stress (Pa), K is the consistency coefficient (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{-1}) and n is the flow behavior index (dimensionless).

Swelling power and solubility index: The swelling power (SP) and solubility index (SI) of the starch samples were determined using the method described by Wu et al.^[72] Starch dispersions at 2% (w/w) were prepared and subjected to a water bath at different temperatures (60, 70, 80, and 90°C) with agitation for 30 minutes. Each sample was then cooled to room temperature, placed in tubes, and centrifuged at $8000 \times g$ for 20 minutes, and the precipitate was weighed. The supernatant was transferred to a pre-weighed beaker and dried in a forced air oven (HCF-62, Riossa Digital, Puebla, Mexico) at 100°C until constant weight. SP was determined using the percentage increase in weight after subtracting the amount of soluble carbohydrates (Equation 3). SI was obtained by calculating the ratio of soluble carbohydrates to total starch (Equation 2):

$$SI(\%) = \frac{\text{Weight of the dried supernatant}}{\text{Weight of the starch sample}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$SP (g/g) = \frac{\text{Weight of the precipitate}}{\text{Weight of the starch sample} \times (100 - SI\%)} \quad \text{Eq. (3)}$$

Water (WAC) and oil (OAC) absorption capacities: WAC was determined according to the method proposed by Hallgren ^[73] with slight modifications. Starch suspensions at 2% (w/w) were placed in pre-weighed centrifuge tubes at room temperature and centrifuged (5810R, Eppendorf, Hamburg, Germany) for 15 minutes at $5000 \times g$, followed by decanting the supernatant. The tubes were weighed, and the weight gain was used to calculate the water-holding capacity.

For OAC, mixtures of commercial soybean oil and starch at a ratio of 10 mL g⁻¹, respectively, were prepared in pre-weighed centrifuge tubes, agitated at 1000 rpm for 5 minutes, and then centrifuged at 3000 rpm for 15 minutes. The supernatant oil was discarded, the external walls of the tubes were dried, and they were weighed again. The difference in mass was considered as the oil absorbed by the samples. The absorbed oil was expressed as g per 100 g of starch. ^[74]

In vitro digestion of both cacahuacintle varieties and commercial maize starch samples was carried out according to the method proposed by Lee and Chang ^[75], with slight modifications. Starch samples (0.5 g) were dispersed in 25 mL of deionized water and placed in a water bath at 37°C with agitation for 30 minutes. To each sample, 0.75 mL of pancreatic α -amylase solution (30 U mL⁻¹) was added, and they were incubated in a water bath at 37°C with agitation. Aliquots were taken at 0, 20, and 120 minutes to determine the glucose content using the dinitrosalicylic acid (DNS) method. The total starch content (TS) was determined, and starches were classified based on the rate of hydrolysis as rapidly digestible starch (RDS) (digested within 20 minutes), slowly digestible starch (SDS) (digested between 20 and 120 minutes), and resistant starch (RS) (undigested after 120 minutes), using the following equations:

$$RDS = \frac{(G_{20} - FG) \times 0.9}{TS} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

$$SDS = \frac{(G_{120} - G_{20}) \times 0.9}{TS} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

$$RS = 100 - (RDS + SDS) \quad \text{Eq. (6)}$$

where: FG is the content of free glucose, and TS is the total starch content, G_{20} and G_{120} FG represents the content of glucose released after 20 and 120 minutes, respectively.

Data analysis: All experiments were conducted in triplicate unless otherwise stated using a completely randomized experimental design. The data were expressed as mean $\pm$ standard deviation. Analysis of variance (ANOVA) was performed, and where applicable, Tukey's mean comparison tests were conducted with a significance level of $p \leq 0.05$. Statistical analysis was performed using the Statgraphics Plus software package (Statistical Graphics Corp., Manugistics, Inc., Cambridge, MA, USA).

3.7. Acknowledgments

Author (D.E.L.V.) thanks the the Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías for the scholarship granted for graduate studies.

3.8. Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

.

3.8.1. Literature cited

- [1] N. S. Mohamad Yazid, N. Abdullah, N. Muhammad, H. M. Matias-Peralta, *J. Sci. Technol.* **2018**, *10*,144.
- [2] S. V. Medina-López, C. M. Zuluaga-Domínguez, J. P. Fernández-Trujillo, M. S. Hernández-Gómez, *Foods* **2022**, *11*,1.
- [3] E. Ojogbo, E. O. Ogunsona, T. H. Mekonnen, *Mater. Today Sustain.* **2020**, *7-8*,1.
- [4] A. M. Salgado-Delgado, E. Lozano-Pineda, R. Salgado-Delgado, J. P. Hernández-Urbe, A. Olarte-Paredes, M. J. Granados-Baeza, *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2022**, *21*,1.
- [5] R. L. Zapata-Luna, G. Davidov-Pardo, N. Pacheco, T. Ayora-Talavera, H. Espinosa-Andrews, E. García-Márquez, J.C. Cuevas-Bernardino, *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2023**, *22*,1.
- [6] W. Sheng, C. Wei, *J. Cereal Sci.* **2022**, *108*, 103557.
- [7] M. Obadi, Y. Qi, B. Xu, *Carbohydr. Polym.* **2023**, *299*, 1.
- [8] M. Zeece, “Chapter Three - Carbohydrates,” in Introduction to the Chemistry of Food, M. Zeece, Ed., Academic Press, **2020**.
- [9] J. Xu, L. Chen, X. Guo, Y. Liang, F. Xie, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**,*144*, 252.
- [10] G. Chand, R. U. Zunjare, T. Allen, V. Muthusamy, S.J. Mishra, R. K. Kasana, V. Bhatt, M.R. Ismail, K. Sarika, S.K. Guleria, F. Hossain, *J. Cereal Sci.* **2022**, *107*, 103534.
- [11] S. A. Mir, S. J. D. Bosco, M. Bashir, M. A. Shah, M. M. Mir, *Int. J. Food Prop.* **2017**, *20*, 821.
- [12] S. Yang, Y. Chen, Y. Hu, C. Yuan, D. Lu, *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**,*173*, 219.
- [13] P. S. Mansilla, M. C. Nazar, G. T. Pérez, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**,*146*, 311.
- [14] B. M. Prasanna, N. Palacios-Rojas, F. Hossain, V. Muthusamy, A. Menkir, T. Dhliwayo, T. Ndhlela, F. San Vicente, S. K. Nair, B. S. Vivek, X. Zhang, M. Olsen, X. Fan, *Front. Genet.* **2020**, *10*, 1.
- [15] E. I. V. Bonifacio, Y. M. Salinas, A. R. Ramos, A. C. Ocampo, *Rev. Fitotec. Mex.* **2005**, *28*,253.
- [16] L. A. Flores-Hernández, F. Castillo-González, M. G. Vázquez-Carrillo, M. Livera-Muñoz, I. Benítez-Riquelme, J. Nieto-Sotelo, A. Ramírez-Hernández, *Plant Foods Hum. Nutr.* **2023**,*78*, 351.

- [17] J. M. Téllez-Silva, F. Herrera-Tapia, I. Vizcarra-Bordi, J. J. Ramírez-Hernández, *Especialidades* **2016**, 6, 168.
- [18] J. L. Velázquez, J. P. S. Juárez, B. V. Ramírez, I. F. Ocampo, J. M. Jiménez, G. V. Ramírez, *Rev. Geograf Agríc.* **2021**, 67,77.
- [19] P. M. Uriarte-Aceves, P. A. Sopade, J. G. Rangel-Peraza, *J Food Process Preserv.* **2019**,43,1.
- [20] P. M. Uriarte-Aceves, E. O. Cuevas-Rodríguez, R. Gutiérrez-Dorado, S. Mora-Rochin, C. Reyes-Moreno, S. Puangpraphant, J. Milán-Carrillo, *Cereal Chem.* **2015**,92, 491.
- [21] P. Somavat, Q. Li, E. G. de Mejia, W. Liu, V. Singh, *Ind. Crops Prod.* **2016**,87, 266.
- [22] N. da S. Timm, A. H. Ramos, C. D. Ferreira, B. Biduski, E. D. Eicholz, M. de Oliveira, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 165, 354.
- [23] G. Vargas, P. Martínez, C. Velezmoro, *Sci. Agropecu.* **2016**, 7, 223.
- [24] B. Xing, C. Teng, M. Sun, Q. Zhang, B. Zhou, H. Cui, G. Ren, X. Yang, P. Qin, *Food Hydrocoll*, **2021**, 115, 1.
- [25] R. F. Tester, J. Karkalas, *J. Cereal Sci.* **2004**,39, 151.
- [26] N. Hu, C. Zhao, S. Li, W. Qi, J. Zhu, M. Zheng, Y. Cao, H. Zhang, X. Xu, J. Liu, *LWT*, **2023**,180, 1.
- [27] F. Morales-Trejo, D. Trujillo-Ramírez, E. Aguirre-Mandujano, C. Lobato-Calleros, E. J. Vernon-Carter, J. Alvarez-Ramirez, *Starch/ Stärke* **2021**,74, 1.
- [28] S. Zhang, Q. Li, Y. Zhao, Z. Qin, M. Zheng, H. Liu, J. Liu, *Food Chem. X*, **2022**, 15,1.
- [29] D. Domene-López, J. C. García-Quesada, I. Martin-Gullon, M. G. Montalbán, *Polymers* **2019**,11, 1.
- [30] V. Cortés-Viguri, L. Hernández-Rodríguez, C. Lobato-Calleros, J. C. Cuevas-Bernardino, B. E. Hernández-Rodríguez, J. Alvarez-Ramirez, E.J. Vernon-Carter, *Food Meas. Charact.* **2021**, 16, 637.
- [31] E. Agama-Acevedo, M. A. Ottenhof, I. A. Farhat, O. Paredes-López, J. Ortiz- Cereceres, and L. A. Bello-Pérez, *Agrociencia*, **2005**, 39,419.
- [32] C. Wijaya, Q. Do, Y. Ju, S. P. Santoso, J. N. Putro, L. Laysandra, F. E. Soetaredjo, S. Ismadji, *Heliyon*, **2019**, 5, 1.
- [33] W. Gao, P. Liu, J. Zhu, H. Hou, X. Li, B. Cui, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 164, 242.
- [34] N. Li, Y. Guo, S. Zhao, J. Kong, D. Qiao, L. Lin, Q. Lin, B. Zhang, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**,144, 373.

- [35] M. Wang, M. Sun, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Wu, J. Ouyang, *Food Chem.*, **2019**, 298,1.
- [36] K. Dome, E. Podgorbunskikh, A. Bychkov, O. Lomovsky, *Polymers*, **2020**, 12, 1.
- [37] I. Reyes, C. Hernandez-Jaimes, M. Meraz, E. J. Vernon-Carter, J. Alvarez-Ramirez, *Starch/ Stärke* **2021**, 73,1.
- [38] H. X. Wei, B. D. Liang, Y. R. Chai, L. P. Xue, X. Q. Wang, X. M. Yin, *Starch/ Stärke* **2020**, 72,1.
- [39] J. Li, L. Tian, Y. Fang, W. Chen, G. Hunag, *Starch/ Stärke*, **2021**, 73, 1.
- [40] C. H. Chan, R. G. Wu, Y. Y. Shao, *Food Hydrocoll*, **2021**, 119,1.
- [41] C. R. Mapengo, S. S. Ray, M. N. Emmambux, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 180,559.
- [42] A. Rahaman, A. Kumari, X.-A. Zeng, M. Adil Farooq, R. Siddique, I. Khalifa, A. Siddeeg, M. Ali, M. Faisal Manzoor, *Ultrason Sonochem*, **2021**,80, 1.
- [43] E. Contreras-Gallegos, F. A. Domínguez-Pacheco, C. Hernández-Aguilar, A. Carballo-Carballo, A. Cruz-Orea, J. Thoen, C. Glorieux, *Food Biophys*, **2014**,10,19.
- [44] J. D. Hoyos-Leyva, L. A. Bello-Pérez, E. Agama-Acevedo, J. Alvarez-Ramirez, *Starch/ Stärke*, **2015**, 67,1026.
- [45] R. D. Batista, D. De Cássia Sousa Mendes, C. C. Morais, D. V. Thomaz, D. P. R. Ascheri, C. Damiani, E. R. Asquieri, *Food Hydrocoll*, **2020**, 99, 1.
- [46] Q. Jiang, W. Gao, X. Li, Y. Xia, H. Wang, S. Wu, L. Huang, C. Liu, P. Xiao, *Food Hydrocoll*, **2012**,29,35.
- [47] G. Li and F. Zhu, *Carbohydr Polym*, **2017**, 158,124.
- [48] L. Gao, C. Wan, J. Wang, P. Wang, X. Gao, M. Eeckhout, J. Gao, *Food Chem.* **2022**,389, 1.
- [49] J. C. Bustillos-Rodríguez, M. Ordóñez-García, J. M. Tirado-Gallegos, P. B. Zamudio-Flores, J. de J. Ornelas-Paz, C. H. Acosta-Muñiz, G. Gallegos-Morales, D. R. Sepúlveda-Ahumada, M. Á. Salas-Marina, D. Reyes, A. Aparicio-Saguilán, C. Rios-Velasco, *Food Biophys*, **2019**, 14,182.
- [50] K. S. Sandhu, N. Singh, *Food Chem*, **2007**, 101, 1499.
- [51] T. Kasaye Atlaw, *Int. J. Food Sci. Nutr.* **2018**, 7,142.
- [52] C. Liu, Y. Jiang, J. Liu, K. Li, J. Li, *Int J Biol Macromol*, **2021**, 168, 205.
- [53] R. T. Paraginski, R. Colussi, A. R. G. Dias, E. da Rosa Zavareze, M. C. Elias, N. L. Vanier, *Food Chem.* **2019**,274,330.

- [54] L. Shi, W. Li, J. Sun, Y. Qiu, X. Wei, G. Luan, Y. Hu, E. Tatsumi, *J. Cereal Sci.* **2016**, 68, 25.
- [55] M. D. Salazar-Irrazabal, E. E. Ramirez-Tixe, F. F. Velasquez-Barreto, L. A. Bello-Pérez, *Int J Biol Macromol*, **2023**, 247,1.
- [56] M. Alfieri, A. Bresciani, M. Zanoletti, M. A. Pagani, A. Marti, R. Redaelli, *Eur. Food Res. Technol.* **2020**, 246, 2205.
- [57] W. Xiao, M. Shen, Y. Ren, W. Hua, J. Li, L. Rong, W. Liu, J. Xie. *Food Hydrocoll*, **2022**, 123, 107136.
- [58] P. Sharma, V. Singh, R. Subramanian, *Starch/ Stärke* **2013**, 65, 374.
- [59] J. Singthong, S. W. Cui, S. Ningsanond, H. D. Goff, *Carbohydr. Polym.* **2004**, 58, 391.
- [60] V. Marboh, C. L. Mahanta, *Food Chem. Adv.*, **2023**,3, 100542.
- [61] S. Sharma, K. Thakur, R. Sharma, H. Bobade, *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, 253, 127476.
- [62] H. N. Englyst, S. M. Kingman, J. H. Cummings, *Eur. J. Clin. Nutr.* **1992**, 46, 33.
- [63] X. Lv, Y. Hong, Q. Zhou, C. Jiang, *Front. Nutr.* **2021**, 8, 692673.
- [64] Y. Zheng, J. Tian, X. Kong, W. Yang, X. Yin, E. Xu, S. Chen, D. Liu, X. Ye, *LWT*, **2020**, 121, 108857.
- [65] AOAC. *Official Methods of Analysis*, 18th ed. Association of official analytical chemists, Washington, DC, USA, **2010**.
- [66] T. Zhu, D. S. Jackson, R. L. Wehling, B. Geera, *Cereal Chem.* **2008**, 85, 51.
- [67] Q. Y. Yang, X. X. Lu, Y. Z. Chen, Z. G. Luo, Z. G. Xiao, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, 51,350.
- [68] A. Soler, E. D. Valenzuela-Díaz, G. Velazquez, J. A. Huerta-Ruelas, E. Morales-Sanchez, R. Hernandez-Gama, G. Mendez-Montealvo, *Carbohydr. Res.* **2020**,490, 107956.
- [69] D. Suárez-Rivero, O. Marin-Mahecha, L. Ojeda-Barrera, J. de J. Ortiz-Aguilar, T. Guzman-Hernandez, B. Millan-Malo, L. A. Alonso-Gómez, M. E. Rodriguez-Garcia, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 236, 123981
- [70] A. Mat Lazim, M. S. Elmi Sharlina, A. Azfaralariff, W. A. Yaacob, S. J. Lim, S. Fazry, M. Mohamad, N. Hakim Abdullah, *J. King Saud Univ. Sci.*, **2021**, 33, 101501
- [71] G. Mendez-Montealvo, Y. J. Wang, M. Campbell, *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83, 2011.

- [72] T. Y. Wu, C. R. Chang, T. J. Chang, Y. J. Chang, Y. Liew, C. F. Chau, *Food Chem.* **2019**, 283,46.
- [73] M. Lopez-Silva, L. A. Bello-Perez, E. Agama-Acevedo, J. Alvarez-Ramirez, *Food Hydrocoll*, **2019**, 97, 105212.
- [74] D. S. de Castro, I. D. S. Moreira, L. M. de Melo Silva, J. P. Lima, W. P. da Silva, J. P. Gomes, R. M. F. de Figueirêdo, *Food Research International*, **2019**,124, 181.
- [75] Y. K. Lee, Y. H. Chang, *Int J Biol Macromol*, **2019**,134, 798.

4. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON OSA SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, DIGESTIBILIDAD Y ESTABILIDAD DE ALMIDÓN DE MAÍZ CACAHUACINTLE

4.1. Resumen

Introducción: Por su bajo precio y adaptabilidad a diversos ecosistemas el maíz es una importante fuente de almidón. Sin embargo, la diversidad genética y condiciones postcosecha inducen diferencias en la composición, valor nutricional y propiedades fisicoquímicas de almidones, especialmente en nuevas fuentes naturales, como el maíz cacahuacintle y su almidón modificado con OSA, de los cuales no existen informes relacionados con su caracterización y propiedades fisicoquímicas.

Objetivos: Evaluar las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, estructurales, reológicas y la digestibilidad *in vitro* de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y compararlo con un almidón de maíz cacahuacintle modificado con anhídrido octenil succínico (MC_{OSA})

Metodología: Se extrajo y se modificó MC con OSA. Se evaluó el contenido de amilosa, FTIR, propiedades reológicas, microscopía electrónica de los gránulos y la digestibilidad *in vitro*.

Resultados: MC_{OSA} exhibió una distribución bimodal en el tamaño de partícula, mientras que MC tuvo una distribución unimodal. El FTIR demostró que la modificación con OSA fue eficiente, y se observó un incremento en la fracción de almidón de lenta digestión y almidón resistente.

Limitaciones del estudio: Los resultados son válidos para el almidón de maíz cacahuacintle de un cultivar del Estado de México y su versión modificada con OSA.

Originalidad: Esta investigación es pionera al evaluar las propiedades fisicoquímicas, reológicas y de digestibilidad de MC, tanto en su forma nativa como modificada con OSA.

Conclusiones: El maíz almidón cacahuacintle y su versión modificada con OSA son ingredientes prometedores para la industria alimentaria por sus propiedades adecuadas y su potencial en alimentos estables con bajo contenido calórico.

Palabras clave: maíz cacahuacintle, anhídrido octenil succínico, propiedades fisicoquímicas, reología, digestibilidad.

PHYSICOCHEMICAL, FUNCTIONAL, AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CACAHUACINTLE STARCH MODIFIED WITH OSA

4.2. Abstract

Introduction: Due to its low cost and adaptability to various ecosystems, maize is an important source of starch. However, genetic diversity and post-harvest conditions lead to differences in the composition, nutritional value, and physicochemical properties of starches, especially in new natural sources such as cacahuacintle maize and its starch modified with OSA, for which there are no reports related to their characterization and physicochemical properties.

Objectives: To evaluate the physicochemical, morphological, structural, rheological, and in vitro digestibility properties of native cacahuacintle maize starch (MC) and compare it with octenyl succinic anhydride modified cacahuacintle maize starch (MC_{OSA}).

Methodology: MC was extracted and modified with OSA. Amylose content, FTIR, rheological properties, electron microscopy of the granules, and in vitro digestibility were evaluated.

Results: MC_{OSA} exhibited a bimodal particle size distribution, while MC showed a unimodal distribution. FTIR demonstrated efficient modification with OSA, with an increase in the fraction of slowly digestible starch and resistant starch.

Study limitations: Results are valid for cacahuacintle maize starch from a cultivar in the State of Mexico and its OSA-modified version.

Originality: This research is pioneering in evaluating the physicochemical, rheological, and digestibility properties of MC, both in its native form and modified with OSA.

Conclusions: Cacahuacintle maize starch and its OSA-modified version are promising ingredients for the food industry due to their suitable properties and potential in low-calorie stable foods.

Keywords: cacahuacintle maize, octenyl succinic anhydride, physicochemical properties, rheology, digestibility.

4.3. Introducción

El almidón desempeña un papel fundamental en diversas aplicaciones industriales, tanto en el ámbito alimentario como en el no alimentario debido a su bajo costo de producción, fácil obtención y versatilidad. Los almidones nativos, de diferentes fuentes botánicas poseen propiedades únicas y diversas, y su estructura puede ser fácilmente modificada para mejorar sus propiedades funcionales (Khurshida, Das, Deka, y Sit, 2021; Peng, Chen, Wu y Jiang, 2007). El almidón se acumula en forma de gránulos dentro de la planta como carbohidrato de almacenamiento y está compuesto químicamente por dos polímeros de glucano, amilosa y amilopectina. La amilosa es principalmente una molécula lineal compuesta por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces α -(1,4), con un grado de polimerización (DP) que varía entre 500 y 6000 residuos de glucosa (Bertoft, Koch y Åman, 2012). Por otro lado, la amilopectina es una molécula de cadena altamente ramificada y de gran tamaño, con un DP de 3×10^5 a 3×10^6 unidades de glucosa, compuesta por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces α -(1,4) y α -(1,6) (Wang, Hu, Chen, Liu y Wei, 2017).

El maíz (*Zea mays* L.) es una de las principales fuentes botánicas para obtener almidón y es de gran importancia económica, social y cultural en México. Este país es reconocido como el centro de origen y diversidad genética del maíz, con 68 razas identificadas (Caballero-García, Córdova-Téllez y López-Herrera, 2019). Dentro de estos maíces destaca el maíz cacahuacintle, ya que su grano se caracteriza por ser de color blanco, textura harinosa y de tamaño grande, empleado en la cocina mexicana para la elaboración de pozole. Los estudios han demostrado que el maíz cacahuacintle presenta niveles de almidón aproximadamente del 70.8 %, siendo una alternativa prometedora para la obtención de almidón (Téllez-Silva, Herrera-Tapia, Vizcarra-Bordi y Ramírez-Hernández, 2016).

En general, la mayoría de los almidones nativos presentan desventajas, la tendencia a retrogradarse, alta viscosidad, poca estabilidad térmica, baja resistencia a la congelación y descongelación, tolerancia limitada al proceso y opacidad del gel. Estas características limitan su uso tanto en la industria

alimentaria como en la no alimentaria y para abordar estos problemas los almidones deben ser modificados (Basilio-Cortés, González-Cruz, Velázquez, Teniente-Martínez, Gómez-Aldapa, Castro-Rosas, y Bernardino-Nicanor, (2019); Jayakody y Hoover, 2008). La modificación del almidón consiste en técnicas que alteran sus características para mejorar sus propiedades funcionales, adaptándolo a diversas aplicaciones en la industria alimentaria (Bajaj, Singh y Kaur, 2019). Se han empleado diversos métodos para aumentar las propiedades tecnológicas y nutricionales de los almidones para su uso en la industria alimentaria. Entre ellos se encuentran métodos físicos (calor-humedad, recocado y congelación-descongelación), métodos químicos (esterificación, acidificación, oxidación) y métodos enzimáticos (ramificación e hidrólisis de ramificación) (Obadi, Qi, y Xu, 2023). La esterificación con anhídrido octenil succínico (OSA) mejora las propiedades emulsionantes y anfífilas de los almidones, donde los grupos hidroxilo del almidón son reemplazados por componentes hidrofóbicos (Lopez-Silva, Bello-Pérez, Castillo-Rodriguez, Agama-Acevedo y Alvarez-Ramirez, 2020). El almidón modificado con OSA presenta una mejora de la fracción de almidón resistente, la estabilización de emulsiones mediante el mecanismo "Pickering" y la creación de películas delgadas comestibles, demostrando ser un derivado beneficioso con importantes aplicaciones en la industria alimentaria (Lopez-Silva et al., 2019).

Las propiedades particulares del almidón están estrechamente vinculadas tanto a su origen botánico como a los métodos de modificación aplicados, lo que resulta en variaciones en las posibles aplicaciones para cada tipo de almidón. A pesar de la importancia de estos factores, existe una cantidad limitada de investigaciones centradas en el almidón de maíz cacahuacintle, y son aún menos los estudios que han profundizado en su proceso de modificación química con OSA.

El objetivo principal es explorar de manera exhaustiva las características fisicoquímicas, de digestibilidad y reológicas tanto del almidón de maíz cacahuacintle en su forma nativa como su variante modificada con OSA. A través de la presente investigación, se espera contribuir a establecer el uso del almidón

de maíz cacahuacintle como un ingrediente versátil en la industria alimentaria, además de promover la economía circular en las regiones donde se cosecha este cultivo.

4.4. Materiales y métodos

4.4.1. Materiales

Muestras de maíz cacahuacintle de una variedad endógena (GC) fueron obtenidas de productores de la comunidad de Santa María Nativitas del municipio de Calimaya, Estado de México (coordenadas GPS: 17° 40' 00" N, 97° 20' 00" O; elevación: 2680 m sobre el nivel del mar). Reactivos químicos utilizados, ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH) y acetona, fueron adquiridos de J.T. Baker (Xalostoc, Estado de México, México). Anhídrido 2-octenil-succínico (OSA) se obtuvo de (Sigma-Aldrich Chemical (St. Louis, Missouri, E.U.A). Todos los demás reactivos químicos fueron de grado analítico. El agua utilizada para todos los experimentos fue desionizada.

4.4.2. Extracción de almidón de maíz cacahuacintle

El almidón de maíz cacahuacintle (MC) fue obtenido a partir de los granos de GC, libre de impurezas utilizando el método propuesto por Mir, BoscoBashir, Shah y Mir (2017), con algunas modificaciones. 200 g de maíz fueron sumergidos en 600 mL de metabisulfito de sodio al 0.16% (p/p) durante 24 horas. Posteriormente los granos de maíz se lavaron con agua destilada y fueron molidos en una licuadora (Oster 465-15, Newell Brands de México S.A. de C.V., México) y se tamizaron para obtener harina fina. Subsecuentemente se añadió una solución de NaOH al 0.2% (p/p) y se mantuvo en agitación durante 4 h. El sedimento se lavó 5 veces con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. La mezcla resultante se centrifugó en una centrífuga (5810R, Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a $5000 \times g$ por 10 min. El almidón resultante fue separado y secado en una estufa de aire forzado (HCF-62, Riossa Digital, Puebla, México) a 40 °C durante 24 h.

4.4.3. Modificación de almidón de maíz cacahuacintle con OSA

El almidón de maíz cacahuacintle se modificó con OSA utilizando el procedimiento descrito por López-Silva, Bello-Pérez, Agama-Acevedo y Alvarez-Ramirez, (2019) con algunas modificaciones. Se dispersaron 30 g de MC en 100 mL de agua desionizada y se agitaron de manera continua. El pH de la dispersión se ajustó a 8.75 utilizando una solución de NaOH 0.1 N. Posteriormente, se añadió cuidadosamente una cantidad de OSA (equivalente al 3.0 % basado en el peso del almidón seco), durante 6 h, controlando el pH en 8.75, a una temperatura de 25 °C. Al finalizar la reacción, se neutralizó el pH utilizando una solución de HCl 1 N. La mezcla resultante fue centrifugada a 5000 rpm durante 5 min, seguida de dos lavados con agua desionizada y otro con acetona. El almidón modificado con OSA se secó en un horno a 35 °C durante 24 h.

4.4.4. Grado de sustitución de almidón modificado (DS)

El DS del almidón de maíz cacahuacintle modificado (MC_{OSA}) fue determinado mediante el método de titulación descrito por Lopez-Silva, Bello-Pérez, Castillo-Rodriguez, Agama-Acevedo y Alvarez-Ramirez, (2020), con algunas modificaciones. Se dispersaron 1.25 g de MC en 12.5 mL de una solución de HCl 0.1 M con agitación durante 30 minutos. Posteriormente, la mezcla se centrifugó a 3000 × g por 10 min. El precipitado se lavó sucesivamente con etanol al 90% y dos veces con agua destilada. El precipitado fue resuspendido en 75 mL de agua destilada y se colocó a un baño de agua a 90 °C durante 10 min. La mezcla fue enfriada rápidamente a temperatura ambiente, mediante baño de hielo, la mezcla fue titulada mientras se agitaba con una solución estándar de NaOH 0.1 M hasta alcanzar un pH de 8.3. Se tituló MC siguiendo el mismo procedimiento y fue considerado como referencia. El volumen de NaOH usado fue utilizado para calcular el DS mediante la Ecuación (7):

$$DS = \frac{0.16 \times (A \times M) / W}{1 - \left(0.21 \frac{A \times M}{W}\right)} \quad \text{Ecuación (7)}$$

donde A representa el volumen de NaOH (mL) requerido en la titulación de la muestra, M es la molaridad de la solución de NaOH, y W denota el peso seco (g) del almidón modificado.

4.4.5. Amilosa aparente

El contenido aparente de amilosa se determinó por el método propuesto por (Zhu, Jackson, Wehling, & Geera, 2008), con algunas modificaciones. Se pesaron 0.1 g de cada muestra de almidón, se dispersaron en 1 mL de etanol (96 % p/v) y 10 mL de NaOH (1 M), con agitación constante durante 1 h. El almidón dispersado fue transferido a un matraz volumétrico y aforado a un volumen final de 100 mL con agua destilada. Se tomó una alícuota de 2 mL y se virió en un matraz y se añadieron 50 mL de agua destilada, 100 μ L de fenolftaleína (1 % p/v) y 2 mL de ácido clorhídrico (0.1 M) seguida de la adición de 2 mL de reactivo de yoduro (2 g de KI y 0.2 g de yodo en 100 mL de agua destilada). El volumen fue diluido hasta 100 mL y se midió la absorbancia a 510 y 620 nm en un espectrofotómetro (Spectronic Genesys 2, Thermo Electron Corporation, Madison, WI, USA). Las mediciones fueron realizadas por triplicado a partir de una curva estándar obtenida utilizando muestras de amilosa y amilopectina.

4.4.6. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de los almidones se obtuvieron en un un espectrómetro FTIR (Cary 630, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada universal (ATR). Las muestras secas de almidón (~0.01 g) fueron colocadas en el accesorio de muestras universal de cristal de diamante. La exploración se llevó a cabo en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros obtenidos correspondieron a los valores medios de treinta escaneos (Gómez-Luría, Vernon-Carter, Alvarez-Ramirez y Cruz-Sosa 2019).

4.4.7. Propiedades de la pasta

Las propiedades de la pasta de las suspensiones de almidón fueron evaluadas utilizando un reómetro Physica MCR 301 (Anton Paar, Messtechnik, Stuttgart, Alemania), equipado con una geometría de placas paralelas de 50 mm de diámetro. Dispersiones acuosas (5 % p/p) de almidones de MC y MC_{OSA} fueron colocadas sobre la placa y la geometría fue colocada a un gap de 0.5mm. Los bordes de la geometría de medición se cubrieron con aceite de silicona para evitar la deshidratación. El protocolo de prueba incluyó la aplicación de un ciclo de calentamiento y enfriamiento a una frecuencia de 1 Hz y una deformación del 1%. El ciclo de temperaturas consistió en equilibrar muestras de almidón a 25 °C, durante 5 min, seguido de un calentamiento gradual desde 25 hasta 90 °C a una velocidad de calentamiento de 6°C.min⁻¹, la temperatura se mantuvo durante 5 minutos y luego se enfriaron de 90 °C a 25 °C a una velocidad de enfriamiento de 6°C.min⁻¹ y se mantuvo a 25 °C durante 5 minutos (Mendez-Montealvo, Wang, y Campbell, 2011). Los valores de la temperatura pico, viscosidad máxima, viscosidad final y viscosidad de ruptura fueron obtenidas a partir (pasting graphs) de las gráficas de la pasta.

4.4.8. Propiedades reológicas

Se prepararon geles de almidón de maíz (MC y MC_{OSA}) mediante calentamiento de dispersiones de almidón (5 % p/p), con agitación magnética a 90°C por 20 minutos y posteriormente enfriada a 25 °C (Cortés-Viguri, Hernández-Rodríguez, Lobato-Calleros, Cuevas-Bernardino, Hernández-Rodríguez, Alvarez-Ramirez, J., & Vernon-Carter, 2021). Las propiedades reológicas de los geles de almidón de maíz cacahuacintle fueron estudiados con un reómetro Physica MCR 301 (Anton Paar, Messtechnik, Stuttgart, Alemania), equipado con geometría de placas paralelas. El gap entre las placas fue de 5 mm. En todas las pruebas los geles de almidón fueron colocados en el sistema de medición y se aplicó aceite de silicón en los bordes de la geometría para prevenir la evaporación. Todos los

experimentos fueron realizados a 25 °C y la temperatura fue controlada con un sistema de control de temperatura Physica TEK 150P.

Propiedades viscoelásticas. Para determinar la región viscoelástica lineal (RVL), se realizaron barridos de frecuencia en un rango de frecuencia de 0.01 a 100 Hz, con una deformación de 0.1%. Adicionalmente, se realizaron barridos de deformación en un rango de 0.01-10%, a una frecuencia de 1 Hz. Los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') fueron obtenidos utilizando el software del reómetro US200/32 V.50. (Carrillo-Navas, Hernández-Jaimes, Utrilla-Coello, Meráz, Vernon-Carter, & Álvarez-Ramírez, 2014).

Viscosidad aparente. La viscosidad aparente fue determinada variando la tasa de corte desde 10^{-3} a 10^3 s^{-1} . Los perfiles de flujo experimentales fueron descritos de manera adecuada ($R^2 > 0.99$) utilizando el modelo de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde τ es el esfuerzo cortante (Pa), τ_0 es el esfuerzo cortante de cedencia (Pa), K es el coeficiente de consistencia (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte (s^{-1}) y n es el índice de comportamiento de flujo (adimensional).

4.4.9. Digestibilidad *in vitro*

La digestibilidad de los almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, fue llevada a cabo por el método propuesto por Lee y Chang (2019), con pequeñas modificaciones. Muestras de los almidones (0.5 g) fueron dispersados en 25 mL de agua desionizada y colocados en un baño de agua a 37 °C con agitación por 30 min. A cada muestra se le adicionaron 0.75 mL de solución de α -amilasa pancreática (30 U mL^{-1}) y fueron incubadas en un baño de agua a 37°C con agitación constante. Se tomaron alícuotas a 0, 20 y 120 minutos para determinar el contenido de glucosa utilizando el método del ácido dinitrosalicílico (DNS). Se determinó el contenido total de almidón (TS) y los almidones fueron clasificados con base en su tasa de hidrólisis como almidón de rápida digestión (ARD) (digerido dentro de los 20 minutos), almidón de lenta

digestión (ALD) (digerido entre 20 y 120 minutos) y almidón resistente (AR) (no digerido después de 120 minutos), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$ARD = \frac{(G_{20}-FG) \times 0.9}{TS} \times 100 \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$ALD = \frac{(G_{120}-G_{20}) \times 0.9}{TS} \times 100 \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$AR = 100 - (ARD + ALD) \quad \text{Ecuación (11)}$$

donde: FG es el contenido de glucosa libre y TS es el contenido de almidón total, G₂₀ y G₁₂₀ representan el contenido de glucosa liberada después de 20 y 120 minutos, respectivamente.

4.4.10. Análisis estadístico

Todos los experimentos fueron llevados a cabo por triplicado, utilizando un diseño completamente al aleatorizado. Los datos fueron expresados como media $\pm$ desviación estándar. Se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA), y en los casos aplicables, se aplicó una prueba de comparación de medias de Tukey con un nivel de significancia de $p \leq 0.05$. El análisis estadístico se realizó utilizando el paquete Statgraphics Plus (Statistical Graphics Corp., Manugistics, Inc., Cambridge, MA, USA).

4.5. Resultados y discusión

4.5.1. Contenido de amilosa, amilopectina y grado de sustitución (DS)

El Cuadro 13 muestra el contenido de amilosa, amilopectina y el grado de sustitución. El contenido de amilosa y amilopectina varía según el origen botánico, lo que resulta en diferentes proporciones de amilosa/amilopectina (Obadi et al., 2023). Se observó que el MC mostró un menor contenido de amilosa que su versión modificada MCOSA, y una disminución en la amilopectina. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Simsenk et al., 2015, quienes observaron este mismo comportamiento en almidón de maíz normal después de la modificación con OSA. El aumento en el contenido de amilosa aparente puede deberse parcialmente a la esterificación con OSA o al tratamiento alcalino suave durante el procedimiento de modificación, la introducción de grupos de OSA en

la estructura del almidón, ya sea en los puntos de ramificación de la amilopectina y/o a lo largo de la molécula de amilosa, además el tratamiento alcalino suave también podría resultar en la lixiviación de pequeñas cantidades de moléculas de amilosa que pueden estar cerca de la superficie de los gránulos de almidón (Simsenk et al., 2015). Se ha comprobado que la amilosa tiene un gran impacto en las propiedades y la digestibilidad del almidón, ya que incluso pequeñas variaciones en su contenido pueden influir significativamente en sus propiedades funcionales. Los almidones con un alto contenido de amilosa son más resistentes a las enzimas digestivas, lo que resulta en un aumento del almidón resistente (AR) y una reducción del almidón de rápida digestión (ARD) (Hu et al., 2023).

Cuadro 12. Contenido de amilosa, amilopectina y grado de sustitución de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado (MC_{OSA}).

Tipo de almidón	Contenido de amilosa (%)	Contenido de amilopectina (%)	Grado de sustitución
MC	27.40 ± 0.38 ^b	72.60 ± 0.02 ^a	-
MC _{OSA}	36.19 ± 0.20 ^a	63.81 ± 0.01 ^b	0.017 ± 0.005

Los datos son expresados como media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias ($p < 0.05$). MC y MC_{OSA} son almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, respectivamente.

Los almidones OSA se obtienen mediante la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo del almidón y el anhídrido octenil succínico (OSA). En este contexto, un parámetro comúnmente utilizado es el grado de sustitución, (DS), que representa el número promedio de derivados de octenilsuccinato por unidad de glucosa (Sweedman et al., 2013). El DS para el almidón MC_{OSA} fue 0.017 ± 0.005 , cuyo valor fue ligeramente mayor al reportado por Lopez-Silva et al., (2020) en almidón de maíz normal modificado con OSA (0.0112 ± 0.001). Esta variación puede deberse al mayor contenido de amilosa en MC. Estudios previos han revelado que la esterificación con OSA es un proceso complejo afectado por el contenido de amilosa, el tamaño de partícula y la estructura molecular, cuya reacción ocurre principalmente en la región amorfa del almidón (Simsek et al., 2015).

La sustitución con OSA puede ocurrir en los carbonos 2, 3 y 6 de la molécula de glucosa. Cuando el almidón se modifica con OSA, su naturaleza normalmente hidrofílica adquiere un comportamiento hidrofóbico (grupos octenilo), lo que resulta en moléculas con carácter anfifílico. Este cambio es bien conocido debido a que mejora las propiedades de emulsificación y puede ser utilizado como emulsionante en sistemas alimentarios (Sweedman et al., 2013; Zhang et al., 2017).

Los almidones OSA se obtienen mediante la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo del almidón y el anhídrido octenil succínico (OSA). En este contexto, un parámetro comúnmente utilizado es el grado de sustitución, (DS), que representa el número promedio de derivados de octenilsuccinato por unidad de glucosa (Sweedman et al., 2013). El DS para el almidón MC_{OSA} fue 0.017 ± 0.005 , cuyo valor fue mayor al reportado por Lopez-Silva et al 2020 en almidón de maíz normal modificado con OSA (0.0112 ± 0.001), lo que se puede atribuir al contenido de amilosa. Estudios previos han revelado que la esterificación con OSA es un proceso complejo afectado por el contenido de amilosa, tamaño de partícula y estructura molecular, cuya reacción ocurre principalmente en la región amorfa del almidón (Simsek et al., 2015).

4.5.2. Distribución y tamaño de partícula

En el Cuadro 14 se muestra el diámetro medio superficial ($D_{3,2}$) y los diámetros en el 10%, 50% y 90% de la distribución acumulativa de los gránulos de almidones MC y MC_{OSA}. El almidón modificado de maíz cacahuacintle con OSA mostró un aumento significativamente mayor en el diámetro medio de área ($D_{3,2}$) de los gránulos, con un valor de $16.80 \pm 0.10 \mu\text{m}$, en comparación con su homólogo nativo ($14.26 \pm 0.06 \mu\text{m}$). Estos resultados se respaldan con los volúmenes acumulativos d_{10} , d_{50} y d_{90} , los cuales fueron mayores en el almidón modificado con OSA. Este incremento en tamaño puede atribuirse a la reacción con OSA en la superficie de los gránulos, lo que provocó cambios significativos en su estructura superficial y, por ende, en su tamaño (Bajaj et al., 2019). Además, este aumento en tamaño podría ser el resultado de efectos de agregación inducidos por los cambios en la naturaleza anfifílica de los almidones

modificados con OSA, lo que coincide con lo reportado por Lopez-Silva et al. (2019) al realizar la modificación con OSA en almidón de maíz normal.

Cuadro 13. Diámetro medio de Sauter ($D_{3,2}$) y los diámetros de los gránulos en el 10%, 50% y 90% de la distribución acumulativa.

Almidón	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$D_{3,2}$ (μm)	Span
MC	9.73 ± 0.01^b	15.23 ± 0.06^b	23.43 ± 0.06^b	14.26 ± 0.06^b	0.90 ± 0.01^b
MC _{OSA}	10.33 ± 0.06^a	17.13 ± 0.13^a	88.43 ± 0.40^a	16.80 ± 0.10^a	4.33 ± 0.06^a

Los datos son expresados como media $\pm$ desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias ($p < 0.05$). MC y MC_{OSA} son almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, respectivamente; d_{10} , d_{50} , y d_{90} son diámetros de partícula correspondientes a 10%, 50%, y 90% de distribución acumulativa, respectivamente. El parámetro Span es indicativo de la dispersión de tamaño de partícula.

El valor de span que significativamente mayor en MC_{OSA}, siendo 4.8 veces más grande que el de MC. Este hallazgo está relacionado con una distribución más amplia de tamaños de partículas, lo cual podría explicarse por una mayor tendencia de los gránulos de almidón a aglomerarse (Domene-López et al., 2019).

Los gránulos de MC_{OSA} mostraron una distribución bimodal (Figura 11. A (1)) con un pico pequeño de alrededor de $1.17 \pm 0.01 \mu\text{m}$ y un pico grande de alrededor de $12.04 \pm 0.03 \mu\text{m}$. Mientras que el MC mostró una distribución unimodal (Figura 11. B (2)), mostrando su mayor pico en $14.39 \pm 0.03 \mu\text{m}$.

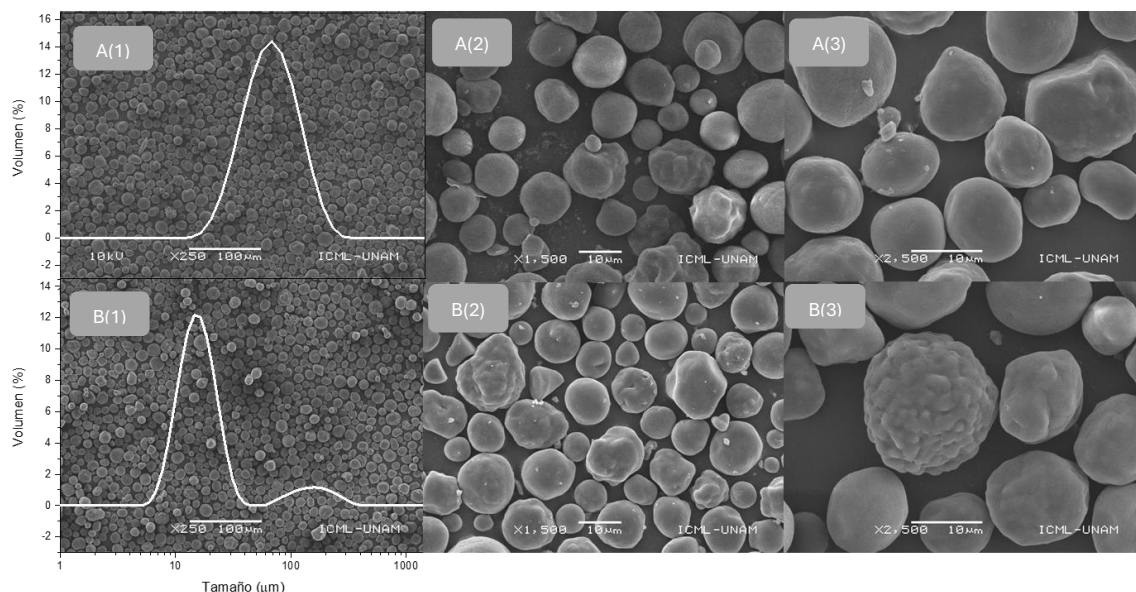


Figura 12. Micrograffías y distribución de tamaño de gránulos de almidón de maíz cacahuacintle: **A** MC: almidón de maíz cacahuacintle y **B** MCOSA: almidón de maíz cacahuacintle modificado con OSA. Magnificaciones:(1) 250×, (2) 1500×, (3) 2500×.

4.5.3. Morfología de los gránulos de almidón

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado ampliamente para estudiar los cambios en la estructura de los almidones causados durante las modificaciones (Bajaj et al., 2019). La Figura 11 muestra las micrograffías de SEM de los gránulos de almidón MC y MCOSA. Los gránulos MC exhibieron principalmente formas esféricas, aunque algunos presentaron formas más ovaladas o cilíndricas. Estas variaciones morfológicas están influenciadas por el genotipo de maíz y por una matriz proteica menos rígida en el endospermo harinoso como la que presenta el maíz cacahuacintle (Timm et al., 2020). La superficie de los gránulos de MC era principalmente lisa, aunque algunos presentaban ligeras rugosidades. Sin embargo, la modificación con OSA alteró significativamente la morfología de la superficie de los gránulos de almidón, observándose superficies más rugosas con depresiones más pronunciadas y bordes menos definidos, posiblemente como resultado de reacciones de esterificación o de una hidrólisis leve durante el tratamiento preliminar con NaOH. Las protuberancias que presentaron los gránulos MCOSA están probablemente

relacionadas con la agregación de cadenas de amilosa esterificadas con OSA concentradas en la superficie del gránulo (Lopez-Silva et al., 2019). Esto sugiere que la reacción ocurrió principalmente en la superficie y no en el interior de los gránulos (Xu et al., 2023).

4.5.4. Análisis FTIR

En la Figura 12 se muestran los espectros FTIR de los almidones de maíz cacahuacintle sin modificar y los modificados con OSA. En el rango de 3500-3000 cm^{-1} se observa un pico ancho, el cual está relacionado con la presencia de grupos hidroxilo. Los picos a 2930 y 1650 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento de C-H y al agua unida presente en el almidón, respectivamente (López-Silva et al., 2019).

La banda en el rango de 1700-1600 cm^{-1} está relacionada con la expresión de la proteína Amida I, lo que sugiere la presencia de proteína en la superficie de los gránulos de almidón. La huella digital de los almidones se presenta en el pico más prominente entre 1100 y 920 cm^{-1} , donde se observa un estiramiento del enlace C-O (Lopez-Silva et al., 2019).

En comparación con el almidón nativo, el almidón modificado con OSA mostró una banda de absorción a 1570 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo carboxilo (COOH) o del grupo carboxilato (COO—), debido a la formación de almidón de otenilsiccinato de sodio en los sistemas de reacción alcalina. Los espectros FTIR confirmaron el éxito de la modificación y evidenciaron la capacidad del grupo succinilo para esterificar las cadenas de almidón (Romero-Hernández et al., 2021). Estos resultados respaldan la eficacia del proceso de modificación con OSA para alterar las propiedades del almidón, lo cual sugiere su potencial aplicación en diversas áreas industriales.

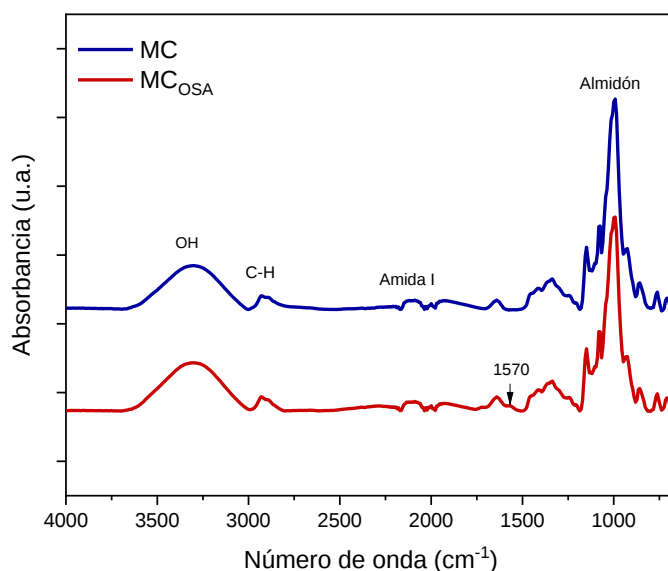


Figura 13. Espectro FTIR del almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

4.5.5. Propiedades de la pasta

Los perfiles de pegado de los almidones MC y MC_{OSA} se muestran en la Figura 13 y los valores de los parámetros de las propiedades de pegado en el Cuadro 15. Se puede observar que la modificación química altera las propiedades funcionales del almidón debido a cambios estructurales. La viscosidad pico (VP) se define como la máxima viscosidad alcanzada cuando los gránulos de almidón son hinchados (Shi, Li, Sun, Qiu, Wei, Luan, Hu, & Tatsumi, 2016). Se puede observar que VP de MC fue mucho mayor que la de MC_{OSA}. Un VP más bajo se atribuye a un menor hinchamiento del almidón, debido a una menor cantidad de amilosa lixiviada de los gránulos. La modificación química revelada en FTIR y los cambios estructurales, limitaron la región amorfa de los gránulos para atrapar agua y en consecuencia una menor viscosidad máxima (Salazar-Irrazabal, Ramírez-Tixe, Velásquez-Barreto, and Bello-Pérez, 2023).

La temperatura en la que la viscosidad comienza a aumentar se llama temperatura de pegado (TP). Las temperaturas de pegado de MC y MC_{OSA}

coincidieron con las temperaturas de gelatinización (datos no mostrados). Se puede observar que MC_{OSA} tuvo una TP más baja (60.90 °C) que MC (66.50 °C), indicando que la incorporación de grupos OSA alteran la estructura ordenada de las cadenas de almidón modificado, facilitando la penetración del agua y la hinchazón de los gránulos de almidón a temperaturas más bajas (López-Monterubio et al., 2023). Lo anterior está acorde con los reportes de Bello-Flores et al., (2014) donde establecen que la modificación química con OSA de almidón de *Musa paradisiaca* incrementa la viscosidad de la pasta y produce una disminución de la TP.

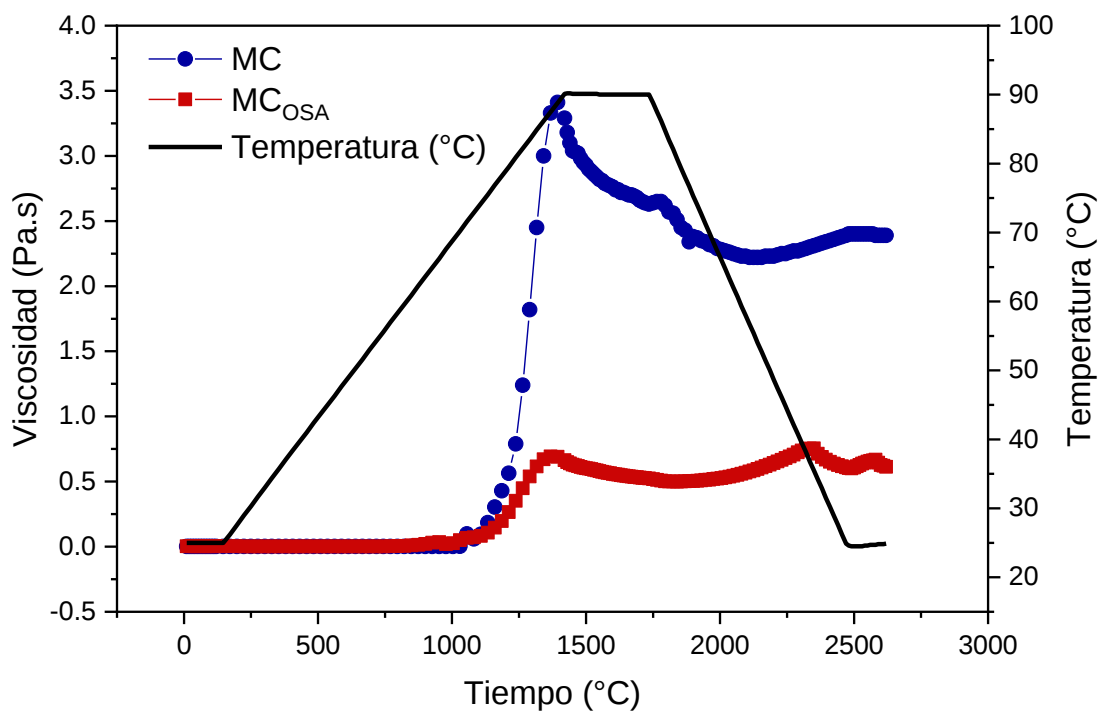


Figura 14. Perfil de la pasta de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

La temperatura en la que la viscosidad comienza a aumentar se llama temperatura de pegado (TP). Las temperaturas de pegado de MC y MC_{OSA} coincidieron con las temperaturas de gelatinización (datos no mostrados). Se

puede observar que MC_{OSA} tuvo una TP más baja (60.90 °C) que MC (66.50 °C), indicando que la incorporación de grupos OSA alteran la estructura ordenada de las cadenas de almidón modificado, facilitando la penetración del agua y la hinchazón de los gránulos de almidón a temperaturas más bajas (López-Monterubio et al., 2023). Lo anterior está acorde con los reportes de Bello-Flores et al., (2014) donde establecen que la modificación química con OSA de almidón de *Musa paradisiaca* incrementa la viscosidad de la pasta y produce una disminución de la TP.

Cuadro 14. Parámetros de las propiedades de la pasta de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

Tipo de almidón	Temperatura de pegado (°C)	Viscosidad máxima (Pa.s)	Descomposición (Pa.s)	Viscosidad final (Pa.s)	Retroceso (Pa.s)
MC	66.50 ± 1.13	3.41 ± 0.09	1.18 ± 0.13	2.54 ± 0.21	0.31 ± 0.02
MC _{OSA}	60.90 ± 0.99	0.50 ± 0.01	0.19 ± 0.11	0.61 ± 0.17	0.11 ± 0.01

Los datos son expresados como media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias ($p < 0.05$). MC y MC_{OSA} son almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, respectivamente

La viscosidad de ruptura o descomposición (VD) provee información relacionada con la capacidad de hinchamiento del gránulo, la formación del gel o la retrogradación y su resistencia a la cizalla durante el proceso de calentamiento (Lou, Huang, Fu, Zhang, Yu, 2009; Xiao, Shen, Ren, Hua, Li, Rong, Liu, Xie, 2022). La magnitud de VD de los almidones estuvo en un rango entre 0.19 a 1.18 Pa.s, y el valor más alto lo presentó MC indicando que tuvo una mayor estabilidad que los almidones modificados con OSA. Nuñez-Bretón, Torres-González, Ángel-Zumaya, Peredo-Lovillo, Rivera Villanueva, Perea-Flores, Guzmán-Gerónimo, Manero, González-Jiménez, (2024) reportaron que este comportamiento se debe a que existe una reestructuración de sus fracciones y un mayor rearrreglo de la matriz polimérica

La viscosidad final (VF) es la viscosidad más alta al final de la etapa de enfriamiento y está relacionada con la viscosidad de la pasta formada con las

moléculas de amilosa retrogradada asociadas para formar una red tridimensional que se enlazan con las ramificaciones de la amilopectina y los gránulos de almidón restantes son atrapados (Sharma, Singh, Subramanian, 2012). El almidón OSA presentó un valor muy superior de VF que el almidón nativo

4.5.6. Propiedades reológicas

Viscosidad aparente

En la Figura 14 se presentan las curvas típicas de viscosidad aparente en función de la tasa de corte de los geles de almidón al 5% del almidón nativo y el modificado con OSA. Se observa un comportamiento de adelgazamiento al corte similar para ambos geles (MC y MC_{OSA}), es decir, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la tasa de corte. Este comportamiento está asociado con una alineación de las moléculas de biopolímero a la tasa de corte aplicada, lo que modifica su conformación original y las interacciones biopolímero-biopolímero se interrumpen, disminuyendo la fuerza de interacción entre las capas del flujo (Cortés-Viguri et al., 2021). Se puede observar que MC presentó los valores de viscosidad más altos en todo el rango de tasa de corte.

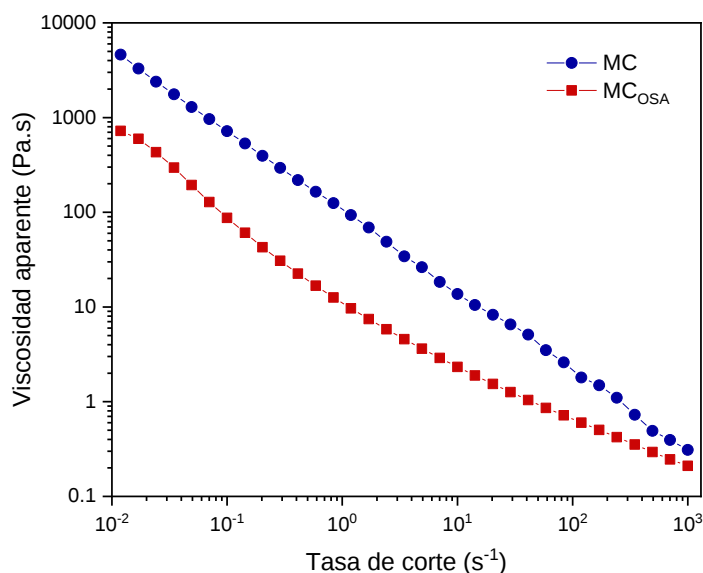


Figura 15. Curvas de flujo de los geles de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

Los perfiles de flujo experimentales presentaron una adecuada correlación ($R^2 > 0.98$) con el modelo de Herschel-Bulkley. El índice de comportamiento de flujo (n) está relacionado con el comportamiento de adelgazamiento al corte, el cual se incrementa cuando el valor de n se aproxima a cero. Los valores de n obtenidos para los almidones se encuentran en un rango entre 0.16 a 0.59, lo que indica que presentaron un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$), siendo el menor valor para las dispersiones de MC.

El coeficiente de consistencia K está relacionado con la viscosidad newtoniana de los geles de almidón y valores altos indican alta consistencia de la estructura y la resistencia al flujo. Las magnitud de K de MC fue muy superior (99.19) que el de MC_{OSA} (3.66), indicando que MC fue más estructurado en la fase dispersa y presentó viscosidades más altas en el rango de tasa de corte estudiado (Marboh, Mahanta, 2023)

Cuadro 15. Parámetros reológicos del modelo de Herschel-Bulkley.

Tipo de almidón	τ_0 (Pa)	K (Pa s ⁿ)	n
MC	3.85 ± 0.25^b	99.19 ± 0.71^a	0.16 ± 0.01^b
MC _{OSA}	8.12 ± 0.28^a	3.66 ± 0.19^b	0.59 ± 0.02^a

Los datos son expresados como media $\pm$ desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias ($p < 0.05$). MC y MC_{OSA} son almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, respectivamente.

Espectro mecánico

Los barridos de frecuencia son pruebas dinámicas que miden la respuesta de una muestra a una deformación constante en la región viscoelástica lineal. Se utilizan para comprender la respuesta de un material tanto al impacto como a una carga gradual. A través de estas pruebas, es posible obtener información importante sobre la resistencia al impacto, las propiedades de amortiguación y la sensación en boca del material (Zhang et al., 2021). Los cambios en los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la frecuencia de los geles de MC y MC_{OSA} son mostrados en la Figura 15. En general los valores de G' y G'' se incrementan con el aumento de la frecuencia, pero la dependencia es

mayor en los geles modificados con OSA. Resultados similares fueron reportados por Park et al., (2004) para geles de almidón de maíz modificado con OSA. Los geles elaborados con MC mostraron en todo el rango de frecuencia que $G' > G''$, lo que es una consecuencia del comportamiento predominantemente sólido. Mientras que los geles elaborados con MC_{OSA} presentaron un punto de cruce entre G' y G'' .

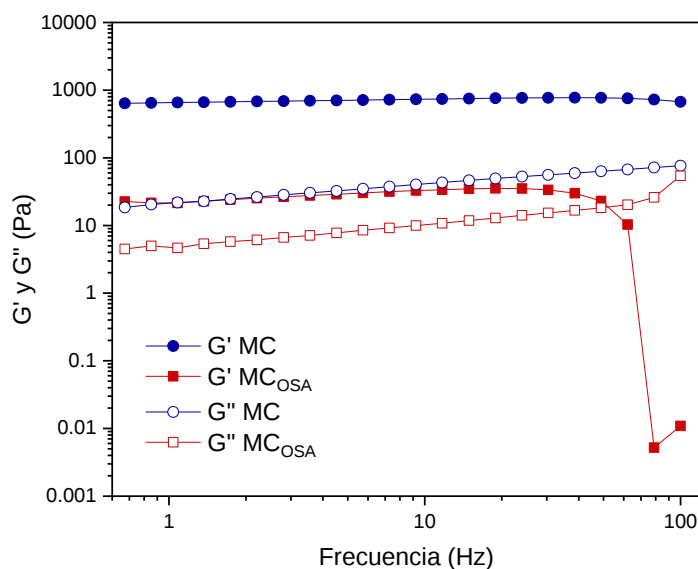


Figura 16. Espectros mecánicos de los geles de almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

4.5.7. Digestibilidad *in vitro*

El Cuadro 17 muestra el porcentaje digestibilidad de los almidones de maíz cacahuacintle (MC y MC_{OSA}). El almidón se clasifica generalmente en tres fracciones de digestibilidad: almidón de rápida digestión (ARD), almidón de lenta digestión (ALD) y almidón resistente (AR), según su velocidad y grado de digestión. Estas clasificaciones están relacionadas con el efecto fisiológico del almidón después del consumo con fines nutricionales (Miao et al., 2014).

Cuadro 16. Digestibilidad *in vitro* del almidón de maíz cacahuacintle nativo (MC) y modificado con OSA (MC_{OSA}).

Tipo de almidón	ARD (%)	ALD (%)	AR (%)
MC	66.74 ± 0.59 ^a	14.85 ± 0.37 ^b	21.74 ± 0.02 ^b
MC _{OSA}	45.65 ± 0.50 ^b	25.86 ± 0.09 ^a	28.49 ± 0.05 ^a

Los datos son expresados como media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias ($p < 0.05$). MC y MC_{OSA} son almidones de maíz cacahuacintle en su forma nativa y modificada con OSA, respectivamente.

El MC exhibió un mayor contenido de ARD, siendo 66.7 ± 0.6 % y después de la modificación MC_{OSA} mostró una disminución (45.7 ± 0.5 %), lo que sugiere que los grupos OSA se injertaron en el interior de los almidones e interfirieron con la hidrólisis enzimática de la molécula de almidón (Shi et al., 2022).

Por otro lado, después de la modificación con OSA, se observó un aumento en la fracción de ALD. Esto podría atribuirse a que la introducción de grupos éster y cadenas largas de carbono en las moléculas de almidón crean obstáculos que impiden que las enzimas se unan y degraden el almidón de manera efectiva (Zhang et al., 2017).

El contenido de AR fue mayor en MC_{OSA}, este resultado podría atribuirse a su mayor contenido de amilosa, además del tratamiento con OSA, como lo han informado en otras investigaciones (López-Silva et al., 2019).

Debido a su baja digestibilidad, el almidón MC_{OSA} es adecuado para aplicaciones en sistemas alimentarios especiales, como alimentos horneados de digestión lenta y sistemas de liberación controlada de compuestos bioactivos.

4.6. Conclusiones

El almidón de maíz cacahuacintle, tanto en su forma nativa como modificado con OSA, presenta características fisicoquímicas, estructurales y reológicas distintas. La modificación con OSA incrementó significativamente el contenido de amilosa y redujo el contenido de amilopectina, lo que resultó en una mayor resistencia a la digestión enzimática y un aumento en el almidón de lenta digestión y almidón resistente.

La modificación con OSA también afectó las propiedades morfológicas y estructurales de los gránulos de almidón, produciendo un aumento en el tamaño de los gránulos y una distribución bimodal del tamaño de partícula. Además, se observaron cambios significativos en la morfología de la superficie de los gránulos de almidón después de la modificación con OSA. En la digestibilidad *in vitro*, se observó una reducción en el almidón de rápida digestión y un aumento en el almidón de lenta digestión y almidón resistente en el MC_{OSA} en comparación con su forma nativa. Esto sugiere que el MC_{OSA} podría ser útil en aplicaciones alimentarias que requieran una liberación controlada de glucosa y una reducción en el índice glucémico. Estos resultados respaldan el potencial del almidón de maíz cacahuacintle y su versión modificada con OSA como ingredientes funcionales en la industria alimentaria, con aplicaciones en la producción de alimentos con bajo índice glucémico y sistemas de liberación controlada de compuestos bioactivos.

Bibliografía

- Apriyanto, A., Compart, J., & Fettke, J. (2022). A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications. *Plant Science*, 318, 111223. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223>
- Bajaj, R., Singh, N., & Kaur, A. (2019). Properties of octenyl succinic anhydride (OSA) modified starches and their application in low fat mayonnaise. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 147-157. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.054>
- Basilio-Cortés, U. A., González-Cruz, L., Velázquez, G., Teniente-Martínez, G., Gómez-Aldapa, C. A., Castro-Rosas, J., & Bernardino-Nicanor, A. (2019). Effect of dual modification on the spectroscopic, calorimetric, viscosimetric and morphological characteristics of corn starch. *Polymers*, 11(2), 333. <https://doi.org/10.3390/polym11020333>
- Caballero-García, M. A., Córdova-Téllez, L., & López-Herrera, A. D. J. (2019). Validación empírica de la teoría multicéntrica del origen y diversidad del maíz en México. *Revista fitotecnica mexicana*, 42(4), 357-366.
- Carrillo-Navas, H., Hernández-Jaimes, C., Utrilla-Coello, R. G., Meráz, M., Vernon-Carter, E., & Álvarez-Ramírez, J. (2014). Viscoelastic relaxation spectra of some native starch gels. *Food Hydrocolloids*, 37, 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.023>
- Cortés-Viguri, V., Hernández-Rodríguez, L., Lobato-Calleros, C., Cuevas-Bernardino, J. C., Hernández-Rodríguez, B. E., Alvarez-Ramirez, J., & Vernon-Carter, E. J. (2021). Annatto (Bixa orellana L.), a potential novel starch source: antioxidant, microstructural, functional, and digestibility properties. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(1), 637–651. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01228-7>
- Gómez-Luría, D., Vernon-Carter, E., Alvarez-Ramirez, J., & Cruz-Sosa, F. (2019). Insights of the ability of gelatinized fractions from non-chemical modified corn, rice, wheat, and waxy corn starches to stabilize O/W emulsions. *Food Hydrocolloids*, 89, 726-734. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.045>
- Hu, N., Zhao, C., Li, S., Qi, W., Zhu, J., Zheng, M., Cao, Y., Zhang, H., Xu, X., & Liu, J. (2023). Postharvest ripening of newly harvested corn: Structural, rheological, and digestive characteristics of starch. *LWT*, 180, 114728. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114728>
- Jayakody, L. N., & Hoover, R. (2008). Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins – A review. *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 691-703. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.032>
- Khurshida, S., Das, M., Deka, S. C., & Sit, N. (2021). Effect of dual modification sequence on physicochemical, pasting, rheological and digestibility properties of Cassava starch modified by acetic acid and ultrasound. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 649-656. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.062>
- Lee, Y. K., & Chang, Y. H. (2019). Structural and in vitro digestibility properties of esterified maca starch with citric acid and its application as an oil-in-water

- (O/W) pickering emulsion stabilizer. *International journal of biological macromolecules*, 134, 798-806.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.081>
- Lin, D., Zhou, W., Yang, Z., Zhong, Y., Xing, B., Wu, Z., Chen, H., Wu, D., Zhang, Q., Qin, W., & Li, S. (2019). Study on physicochemical properties, digestive properties and application of acetylated starch in noodles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 948-956.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.176>
- López-Monterrubio, D., Lobato-Calleros, C., Vernon-Carter, E., & Alvarez-Ramírez, J. (2023). In Vitro Digestibility and Physicochemical Properties of Huauzontle (*Chenopodium nuttalliae*) Starch. *Stärke/Starch*, 75(5-6).
<https://doi.org/10.1002/star.202200206>
- Lopez-Silva, M., Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., & Alvarez-Ramirez, J. (2019). Effect of amylose content in morphological, functional and emulsification properties of OSA modified corn starch. *Food Hydrocolloids*, 97, 105212. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105212>
- Lopez-Silva, M., Bello-Pérez, L. A., Castillo-Rodriguez, V. M., Agama-Acevedo, E., & Alvarez-Ramirez, J. (2020). In vitro digestibility characteristics of octenyl succinic acid (OSA) modified starch with different amylose content. *Food Chemistry*, 304, 125434.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125434>
- Mendez-Montealvo, G., Wang, Y. J., & Campbell, M. (2011). Thermal and rheological properties of granular waxy maize mutant starches after isoamylase modification. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 2011–2015.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.011>
- Miao, M., Li, R., Jiang, B., Cui, S. W., Zhang, T., & Jin, Z. (2014). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic esters of sugary maize soluble starch and waxy maize starch. *Food Chemistry*, 151, 154-160.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.043>
- Mir, S. A., Bosco, S. J. D., Bashir, M., Shah, M. A., & Mir, M. M. (2017). Physicochemical and structural properties of starches isolated from corn cultivars grown in Indian temperate climate. *International Journal of Food Properties*, 20(4), 821-832.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1184274>
- Obadi, M., Qi, Y., & Xu, B. (2023). High-amylose maize starch: Structure, properties, modifications and industrial applications. *Carbohydrate Polymers*, 299, 120185. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120185>
- Park, S., Chung, M., & Yoo, B. (2004). Effect of Octenylsuccinylation on Rheological Properties of Corn Starch Pastes. *Stärke/Starch*, 56(9), 399-406. <https://doi.org/10.1002/star.200300274>
- Peng G., Chen, X., Wu, W., & Jiang, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 562-567.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.063>
- Romero-Hernandez, H. A., Sánchez-Rivera, M. M., Alvarez-Ramírez, J., Yee-Madeira, H., Yáñez-Fernández, J., & Bello-Pérez, L. A. (2021). Avocado oil encapsulation with OSA-esterified taro starch as wall material:

- Physicochemical and morphology characteristics. *LWT*, 138, 110629. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110629>
- Shi, C., Zhu, S., Du, C., Zhong, F., Huang, D., & Li, Y. (2022). Octenylsuccinic anhydride group distribution in esterified maize starches with different granular structure and its effect on starch digestibility. *Food Bioscience*, 50, 102056. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102056>
- Simsek, S., Ovando-Martínez, M., Marefati, A., Sj, M., & Rayner, M. (2015). Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches. *Food Research International*, 75, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.034>
- Sweedman, M. C., Tizzotti, M., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 905-920. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.040>
- Téllez-Silva, J. M., Herrera-Tapia, F., Vizcarra-Bordi, I., & Ramírez-Hernández, J. J. (2016). El maíz cacahuacintle y su potencial para el desarrollo endógeno. *Especialidades*, 6(1), 167-191. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=419548242007>
- Xu, L., Bai, Z., Feng, J., He, L., Ren, J., Chai, S., & Chen, X. (2023). Effects of the degree of substitution of octenyl succinic anhydride on the physicochemical characteristics of adlay starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 241, 124535. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124535>
- Yao, T., Xu, Z., Ma, M., Wen, Y., Liu, X., & Sui, Z. (2024). Impact of granule-associated lipid removal on the property changes of octenylsuccinylated small-granule starches. *Carbohydrate Polymers*, 323, 121448. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121448>
- Zhang, B., Mei, J., Chen, B., & Chen, H. (2017). Digestibility, physicochemical and structural properties of octenyl succinic anhydride-modified cassava starches with different degree of substitution. *Food Chemistry*, 229, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.061>
- Zhang, J., Ran, C., Jiang, X., & Dou, J. (2021). Impact of octenyl succinic anhydride (OSA) esterification on microstructure and physicochemical properties of sorghum starch. *LWT/Food Science & Technology*, 152, 112320. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112320>
- Zheng, Y., Tian, J., Kong, X., Yang, W., Yin, X., Xu, E., Chen, S., Liu, D., & Ye, X. (2020). Physicochemical and digestibility characterisation of maize starch–caffeic acid complexes. *LWT-Food Science & Technology*, 121, 108857. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108857>
- Zhu, T., Jackson, D. S., Wehling, R. L., & Geera, B. (2008). Comparison of amylose determination methods and the development of a dual wavelength iodine binding technique. *Cereal Chemistry*, 85(1), 51-58. https://digitalcommons.unl.edu/foodsciefacpub/105?utm_source=digitalcommons.unl.edu%2Ffoodsciefacpub%2F105&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages

5. CONCLUSIONES GENERALES

Los genotipos de maíz cacahuacintle provenientes de dos localidades del Estado de México, presentan una cantidad importante de carbohidratos (84.98 y 84.59 %, respectivamente), lo cual lo hacen una fuente prometedora para la obtención de almidón. El proceso de extracción de almidón de las dos variedades de maíz cacahuacintle, mediante la maceración con bisulfito de sodio y su posterior purificación con hidróxido de sodio, permitió obtener almidones con bajos contenidos de cenizas, proteínas y lípidos, indicando con ello que el proceso de extracción fue adecuado, ya que también se obtuvieron valores altos de carbohidratos (98.57 - 98.72 %). Por otro lado, el rendimiento de los almidones aislados varió de 64.12 a 8.27 %.

Los almidones aislados de maíz cacahuacintle presentaron un contenido de amilosa (27.1 - 27.28%) y para el almidón comercial fue de 25.09 %, indicando que son denominados almidones normales con respecto a su contenido de amilosa.

Los gránulos del almidón de maíz cacahuacintle presentaron una morfología esférica y presentaban rugosidades, debido al proceso de extracción, los cuales difirieron con respecto a los del almidón comercial, ya que estos mostraban una morfología poliédrica, resultado de una matriz proteica del endospermo vitreo que lo contenía.

El tamaño de partícula de los gránulos de los almidones de maíz cacahuacintle varió de 13.23 a 15.05 μm , presentando un comportamiento unimodal, lo que sugiere cierta uniformidad en el tamaño de los gránulos.

El almidón de MA1 formó geles con una mayor viscosidad aparente, en comparación del obtenido de MA2 y el CS.

Las propiedades funcionales como la capacidad de hinchamiento, el índice de solubilidad y la capacidad de absorción de agua mejoraron al emplear los almidones de maíz cacahuacintle en contraste con el almidón CS.

En cuanto a la digestibilidad *in vitro* de los almidones de maíz cacahuacintle presentaron mayor fracción de almidón de lenta digestión y almidón resistente, en comparación con el CS.

Por su parte, la modificación del almidón de maíz cacahuacintle con OSA afecta significativamente sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, reológicas y de digestibilidad. La modificación con OSA incrementó el contenido de amilosa, aumentó el tamaño de los gránulos de almidón y alteró su morfología superficial. Además, se observó un aumento en la resistencia a la digestión enzimática, con una reducción en el almidón de rápida digestión y un incremento en el almidón de lenta digestión y almidón resistente en el almidón de maíz cacahuacintle modificado con OSA. Esto sugiere un potencial uso del almidón de maíz cacahuacintle modificado con OSA en aplicaciones alimentarias que requieran una liberación controlada de glucosa y una reducción en el índice glucémico.

La investigación actual destaca que el maíz cacahuacintle emerge como una fuente altamente prometedora para la extracción de almidones. Los atributos distintivos del almidón proveniente de este tipo de maíz revelan su idoneidad para su aplicación en formulaciones alimenticias que demanden una excepcional capacidad de retención de agua, mayor viscosidad y índice glucémico.