

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE ALMIDÓN DE FRIJOL MODIFICADO HIDROTÉRMICAMENTE

M. Rojas-del Muro^a, C. A. Pérez-Díaz, O.J. Ramos-Herrera^a, J. de la Rosa-Millán^b y C.E. Chávez-Murillo^{a*}

^a Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas del Instituto Politécnico Nacional (UPIIZ-IPN), Blvd. del Bote S/N Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa C.P. 98160 Zacatecas, Zac., México. ^b Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), Centro de Investigación y Desarrollo de Proteínas (CIDPRO) Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, C.P. 64849, Monterrey, N. L., México. *cchavezm@ipn.mx

RESUMEN:

El frijol es una leguminosa considerada como fuente potencial de almidón. El almidón se utiliza en los alimentos debido a las propiedades que posee, sin embargo, la aplicación de almidones nativos está limitada, es por ello, que el almidón requiere ser modificado para desarrollar características funcionales deseables. Dentro de las modificaciones a los almidones se encuentran las físicas, que incluyen a los tratamientos hidrotérmicos. El objetivo de este trabajo fue evaluar las propiedades fisicoquímicas de almidones extraídos de dos variedades de frijol modificados hidrotérmicamente (por Heat-moisture treatment y por Annealing o recocado). Se utilizaron las variedades de frijol Negro y frijol Bayo. La capacidad de hinchamiento que presentaron los almidones nativos y los modificados por ANN fueron similares y superiores a los almidones tratados por HMT, presentando un porcentaje de sólidos solubles menor. Los almidones modificados por ANN tuvieron los mayores valores de temperaturas de gelatinización, mientras que los almidones nativos presentaron la mayor entalpía de gelatinización. Las propiedades de formación de pasta, para el caso de la viscosidad de pico, fueron más altas en los almidones nativos que para los almidones modificados por HMT. Las modificaciones hidrotérmicas permiten obtener almidones con características similares a los precocidos.

ABSTRACT:

Bean is a leguminous plant considered potential source of starch. Starch is used in food due to the properties that it possesses, nevertheless the use of native starches is limited, it is for it, that the starch needs to be modified to develop desirable functional characteristics. Inside the modifications to the starches there are the physical ones, which they include to the hydrothermal treatments. The target of this work was to evaluate the physicochemical properties of starches isolated from two varieties of bean modified hydrothermally (Heat-moisture treatment and Annealing). There were used the varieties of Black bean and Bayo bean. The swelling power that presented the native starches and the modified ones by ANN they were similar and superior to the starches treated by HMT, presenting a percentage of soluble solids minor. The starches modified by ANN had the biggest values of gelatinization temperatures, while the native starches presented the biggest gelatinization enthalpy. The peak viscosity was higher in the native starches than for the starches modified by HMT. The hydrothermal modifications allow obtain starches with similar characteristics that the precooked starches.

Palabras clave: almidón, frijol, modificación hidrotérmica

Keywords: starch, bean, hydrothermal modification

Área: Cereales, Leguminosas y Oleaginosas

INTRODUCCIÓN

Los constituyentes mayoritarios del frijol (*Phaseolus vulgaris L.*) son los hidratos de carbono, los cuales forman el componente principal de los granos de leguminosas (55 al 65%) y dentro de estos el de mayor presencia es el almidón. El almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones, principalmente la impartición de textura y consistencia en alimentos. Las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis y comportamiento reológico de sus pastas y geles (Wang y White, 1994).

El uso de los almidones nativos en el procesamiento de los alimentos está limitado principalmente por su tendencia a retrogradar y presentar sinéresis, o bien por la inestabilidad de la viscosidad durante el procesamiento, debido a esto se han desarrollado procesos de modificación física y química a los almidones nativos. Estos estudios han contribuido ampliando y mejorando la gama de sus propiedades funcionales, permitiendo desarrollar nuevos productos, encontrar nuevas aplicaciones y cubrir los requerimientos de la industria, dentro del procesamiento de alimentos (Light, 1990). Se tiene conocimiento del uso de técnicas de modificaciones físicas, como los tratamientos hidrotérmicos, ejemplo de ellos se encuentran el Heat-Moisture Treatment (HMT) y el Annealing o Recocido (ANN) que son empleados para cambiar las características de los almidones. En el presente trabajo, se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de almidones obtenidos de dos variedades de frijol (negro y bayo) sometidas a dos tratamientos hidrotérmicos: HMT y ANN. La modificación por HMT fue más agresiva sobre las características fisicoquímicas de los almidones que el ANN.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron dos variedades de frijol obtenidos del Mercado de Abastos de Zacatecas: Frijol Bayo y Frijol Negro (*Phaseolus vulgaris L.*) y una muestra nativa control, almidón de maíz marca Meyer. Los almidones fueron aislados de acuerdo a un procedimiento descrito por Otto *et al.*, 1997. Para modificar al almidón por HMT se siguió la metodología de Chung *et al.*, (2009) y para la modificación por ANN se siguió la metodología de Jacobs y Delcour (1998). Las pruebas de hinchamiento y solubilidad se llevaron a cabo por el método de Konik-Rose *et al.*, (2001). El contenido de almidón total se determinó con el kit de la empresa Megazyme. Las propiedades térmicas de los almidones se determinaron usando un calorímetro de barrido diferencial (Pyris Diamond, Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Para determinar el perfil de viscosidad de los diferentes almidones, se empleó el método 61-02 de la AACC (2000).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha reportado que la extracción del almidón de frijol y en general de las leguminosas, es difícil debido a la presencia de proteína insoluble y de fibra muy fina, que disminuyen la sedimentación y forman una capa oscura encima del almidón puro (Hoover *et al.*, 2010). El almidón total se cuantificó para conocer el porcentaje de pureza del almidón aislado. El contenido de almidón total (AT) se muestra en la Tabla I. El contenido de AT se debe a la presencia de fibra y proteína remanentes del frijol,

los cuales son otros componentes de reserva presentes en las leguminosas. Sin embargo, el método usado para la extracción y obtención de los almidones resultó ser efectivo ya que se obtuvieron valores por encima del 90% de pureza.

Tabla I. Porcentaje de almidón total (AT)*

Muestra	AT (%)
Maíz Nativo	90.17 ± 0.6
Frijol Negro Nativo	93.16 ± 0.4
Frijol Bayo Nativo	92.14 ± 0.2

*Promedio de tres mediciones ± desviación estándar.

Capacidad de hinchamiento y porcentaje de sólidos solubles

La capacidad de hinchamiento, incrementó conforme lo hizo la temperatura (Tabla II); a los 50°C los almidones modificados por HMT y la muestra de maíz modificado por ANN tuvieron una mayor capacidad de hinchamiento que los almidones nativos y los almidones de las dos leguminosas modificados por ANN. La disociación térmica de las dobles hélices de la amilopectina facilita que se hinchen los gránulos de almidón, para los almidones nativos y las muestras de leguminosas modificadas por ANN, el hinchamiento fue más lento y requirió de mayor temperatura. A la temperatura de 70°C se observa que las muestras de maíz, aumentan su capacidad de hinchamiento en comparación con las demás, por otro lado se observa que entre los 80 y 90°C se produjo un aumento pronunciado en la capacidad de hinchamiento de todas las muestras. Una mayor capacidad de hinchamiento, indica que la fuerza de enlace entre las moléculas de almidón es débil, según Wang *et al.*, (2002). Lo anterior indica que a 50°C, la fuerza intermolecular de los enlaces en los almidones modificados por HMT y maíz ANN es menor en comparación con los almidones nativos y las muestras modificadas por ANN (negro y bayo).

A 90°C, los almidones con la menor capacidad de hinchamiento fueron Maíz HMT, Negro HMT y Bayo HMT, esto podría deberse a que a esta temperatura tuvieron un porcentaje de sólidos solubles menor en comparación con el resto de los almidones y por lo tanto un menor poder de hinchamiento (Tabla III). Se aprecia que los almidones nativos de las dos leguminosas (NN y BN) en comparación con la muestra control, maíz nativo (MN) no presenta una diferencia en su capacidad de hinchamiento a todas las temperaturas, lo contrario sucede en el porcentaje de sólidos solubles, donde existe una diferencia notoria de ambas muestras (NN y BN) con la muestra control MN, teniendo ésta un mayor porcentaje de sólidos solubles.

En el caso de las leguminosas modificadas por HMT, no se observa una diferencia en su capacidad de hinchamiento con la muestra control (Maíz HMT) sino es hasta los 70°C donde se aprecia que todas las muestras varían en este parámetro, y a los 90°C la muestra control de Maíz HMT tuvo mayor capacidad de hinchamiento que las leguminosas.

Las muestras modificadas por ANN presentaron una tendencia a incrementar su capacidad de hinchamiento conforme fue incrementando la temperatura, para las muestras Negro ANN y Bayo ANN el incremento era menor entre las temperaturas de 50, 60 y 70°C, y para las temperaturas de 80 y 90°C no se aprecia una diferencia en comparación con la muestra (Maíz ANN).

En el caso del porcentaje de sólidos solubles, las muestras modificadas por HMT resultaron más variadas a las diferentes temperaturas. Las muestras control (MN, Maíz HMT y Maíz ANN) presentaron una tendencia a incrementar el porcentaje de sólidos solubles hasta alcanzar lo máximo a 80°C, caso contrario para las muestras nativas de las leguminosas y las modificadas por ANN donde su máximo porcentaje de sólidos solubles lo tuvieron a los 90°C.

Tabla II. Capacidad de hinchamiento de los almidones a diferentes temperaturas^{€,§}.

Almidón	Capacidad de hinchamiento				
	Temperatura (°C)				
	50	60	70	80	90
MN	2.7±0.2b	3.1±0.1b	12.4±0.1a	16.2±0.2a	13.9±0.2a
NN	2.9±0.8b	2.7±0.1a	5.3±0.5a	12.8±0.1a	15.8±0.2a
BN	2.5±0.2b	2.8±0.2b	3.6±0.2a	11.1±0.4a	16.4±0.2a
Maíz HMT	4.0±0.5a	4.3±0.1a	8.6±0.2b	12.3±0.1c	13.1±0.3b
Negro HMT	3.0±0.1a	3.0±0.1a	3.9±0.1c	9.2±0.0c	11.2±0.2c
Bayo HMT	3.1±0.1a	3.3±0.1a	3.5±0.3a	7.0±0.1c	10.1±0.1c
Maíz ANN	3.1±0.6a	3.0±0.1b	12.3±0.1a	15.6±0.0b	13.8±0.4a,b
Negro ANN	2.6±0.1b	2.8±0.1a	4.6±0.3b	11.5±0.3b	14.2±0.2b
Bayo ANN	2.5±0.1b	3.1±0.1a,b	3.9±0.3a	10.6±0.4b	14.5±0.1b

€. Valores en la misma columna que no comparten la misma letra, son estadísticamente diferentes ($P < 0.05$).

§. Promedio de cuatro mediciones ± desviación estándar.

Tabla III. Porcentaje de sólidos solubles de los almidones a diferentes temperaturas^{€,§}.

Almidón	Porcentaje de sólidos solubles				
	Temperatura (°C)				
	50	60	70	80	90
MN	0.8±0.8a	2.4±0.7a	2.7±1.1c	5.2±1.7c	3.7±0.7b
NN	1.0±1.2a	0.9±0.6b	1.3±0.5a	1.7±0.2a	6.4±1.5a
BN	1.3±0.8a	1.2±1.3a	0.8±0.2a	1.4±0.4a	4.7±0.7a
Maíz HMT	0.6±0.3a	2.5±1.1a	2.6±0.4b	6.2±2.9a	3.9±0.3c
Negro HMT	2.1±2.1a	0.6±0.4b	1.0±0.3a	1.4±0.5b	2.1±0.1b
Bayo HMT	0.6±0.6b	1.4±0.7b	1.0±0.5a	0.8±0.3a	1.1±0.4c
Maíz ANN	0.9±0.7a	1.4±0.2b	3.3±1.2a	6.2±1.1b	4.1±1.8a
Negro ANN	1.0±0.4a	1.1±0.8a	0.4±0.4b	1.7±0.4a,b	2.1±0.3b
Bayo ANN	0.6±0.2a,b	1.3±0.8b	0.6±0.6a	1.1±0.2a	2.2±0.4b

€. Valores en la misma columna que no comparten la misma letra, son estadísticamente diferentes ($P < 0.05$).

§. Promedio de cuatro mediciones ± desviación estándar.

Propiedades térmicas de gelatinización

La gelatinización describe los cambios irreversibles que desorganizan la estructura del gránulo de almidón durante el calentamiento en presencia de agua. Las características de gelatinización están controladas por la amilopectina, la cual es considerada responsable de la cristalinidad a través del arreglo ordenado de las dobles hélices formadas por las ramificaciones adyacentes dentro de la estructura del gránulo (Cooke y Gidlet, 1992). Las temperaturas de transición como son de inicio, pico y final (T_o , T_p y T_f) y entalpía de gelatinización (ΔH) de las muestras de almidón se presentan en el Tabla IV.

En los almidones modificados por ambos tratamientos, se observa que los valores de T_o y T_p son mayores a los almidones nativos, siendo los almidones modificados por ANN los que presentaron las mayores temperaturas (T_o y T_p), seguido de los almidones modificados por HMT y nativos.

Tabla IV. Temperaturas y entalpías de gelatinización de los diferentes almidones^{€§}

Almidón	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
MN	68.2±0.3b	70.4±0.4a	77.2±0.2b	11.9±0.4b
NN	65.2±0.4a	70.1±0.6a	76.2±0.3b	9.8±0.6a
BN	64.1±0.8a	69.0±0.4a	73.6±0.7a	9.6±0.7a
Maíz HMT	73.2±0.6b	76.1±0.6b	79.4±0.6b	6.5±0.4b
Negro HMT	70.1±0.8a	73.4±0.7a	77.4±0.1a	3.1±0.2a
Bayo HMT	69.0±0.8a	72.1±0.3a	76.6±0.2a	3.3±0.1a
Maíz ANN	74.1±0.9b	78.2±0.5b	85.1±0.6b	4.6±0.1a
Negro ANN	72.6±0.9a	76.3±0.3a	79.1±0.1a	4.1±0.2a
Bayo ANN	72.9±0.9a	74.2±0.4a	78.2±0.3a	4.1±0.1a

€. Valores en la misma columna que no comparten la misma letra, son estadísticamente diferentes ($P < 0.05$).

§. Promedio de tres mediciones \pm desviación estándar

T_o =Temperatura de inicio; T_p =Temperatura de pico; T_f =Temperatura final; Δ_H =Entalpía.

Sin embargo, lo contrario ocurre en la entalpía de gelatinización (ΔH), siendo los almidones nativos los más elevados. Patindol y Wang, (2002) reportan que un valor alto de entalpía de gelatinización, puede sugerir que una mayor cantidad de energía fue requerida para fundir los cristales formados por las cadenas de amilopectina. Por otro lado, Cooke y Gidley, (1992), reportaron que la transición observada corresponde al proceso de fusión de las dobles hélices de la amilopectina y a la pérdida de cristalinidad.

Propiedades de formación de la pasta

La formación de la pasta es el fenómeno posterior a la gelatinización, el cual involucra el hinchamiento del gránulo, liberación de los componentes moleculares del almidón (principalmente amilosa), y algunas veces la total desintegración de los gránulos de almidón (Crosbie y Ross, 2007). El perfil de formación de pasta de los almidones se muestra en la Figura 1. Cuando las dispersiones de almidón son calentadas utilizando una velocidad de calentamiento constante, la viscosidad

aumenta hasta obtener un valor máximo. Los valores de viscosidad de pico obtenidos, mostraron que los almidones nativos presentaron los valores más altos y los almidones modificados por HMT los valores más bajos. La diferencia entre la temperatura de formación de pasta obtenida con ARV y la temperatura de inicio de gelatinización (T_0), obtenida con CBD, fue mayor para todos los almidones (nativos y modificados), esto pudo ser debido a que el hinchamiento del gránulo pudo ser inhibido por la presencia de complejos amilosa-lípidos. La viscosidad máxima de los almidones nativos fue obtenida a una temperatura menor, que para los almidones modificados por los tratamientos (HMT y ANN). La altura de los picos refleja la habilidad de los gránulos de almidón para hincharse libremente antes de su rompimiento físico (Singh *et al.*, 2003).

Stevenson *et al.*, (2006), reportan que se puede encontrar una disminución de la viscosidad debido al rompimiento de algunos gránulos; para almidones con amilopectina con mayor porcentaje de cadenas largas y con un alto contenido de amilosa aparente, presentan valores bajos de viscosidad de rompimiento, debido a que, durante el hinchamiento del gránulo, estos factores ayudan a mantener su integridad. Se aprecia que los almidones modificados por HMT y ANN presentaron valores inferiores de viscosidad de rompimiento, debido a la desorganización de los componentes del almidón, ya que al no encontrarse su estructura granular intacta, esta no tiene la capacidad de hincharse y retener agua como los almidones nativos.

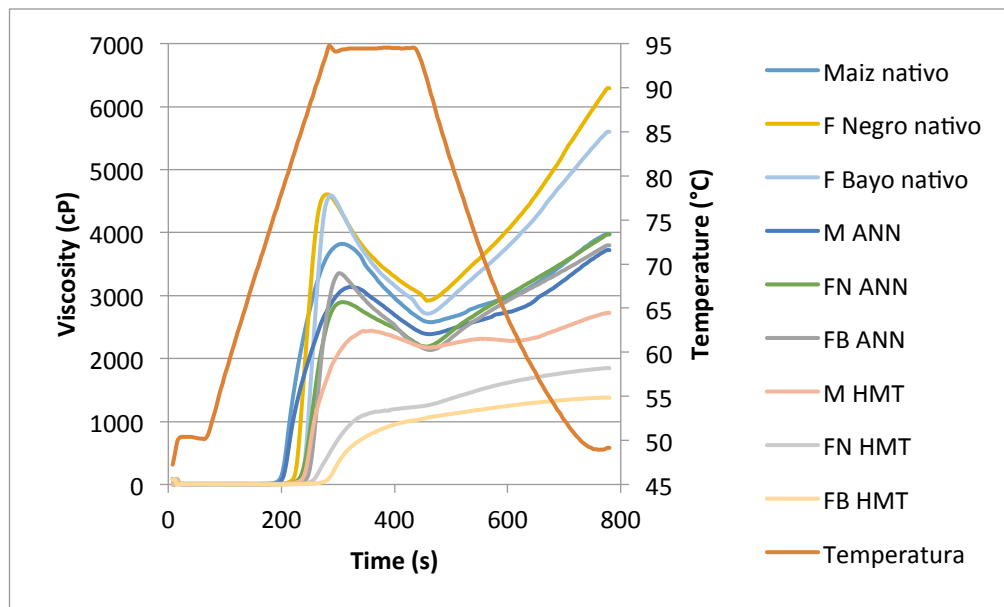


Figura 1. Perfiles de formación de pastas de los diferentes almidones.

Según lo reportado por Thitripraphunkul *et al.*, 2003, los valores de viscosidad de recuperación están asociados con los contenidos de amilosa. Almidones con altos contenidos de amilosa presentan mayores viscosidades de recuperación, por lo que se puede observar que los almidones nativos y modificados por ANN, presentaron valores elevados de viscosidad de recuperación, que los almidones modificados por HMT.

Agradecimientos

Los autores agraden el soporte económico de EDI-IPN y SIP-IPN para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- Chung, H. J., Liu, Q., & Hoover, R. (2009b). Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydrate Polymers*, 75, 436-447.
- Jacobs, H., & Delcour, J. A. 1998. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2895-2905.
- Konik-Rose, C. M., Moss, R., Rahman, S., Appels, R., Stoddard, F., McMaster, G. 2001. Evaluation of the 40 mg swelling test for measuring starch functionality. *Starch-Stärke*, 53(1); 14-20.
- Otto, T., Baik, B. K., Czuchajowska, Z. 1997. Wet fractionation of garbanzo bean pea flours. *Cereal chemistry*. 74, 141-146.