

## ARTÍCULO ARBITRADO: REVISIÓN

### TÉCNICAS DE FORMACIÓN DE ALMIDÓN RESISTENTE PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA: UNA REVISIÓN

María Guadalupe Hernández-Ángel, Ahuizolt Joaquín-Ramos\*

#### Resumen

Las modificaciones al almidón de diferentes alimentos producen almidón resistente (AR), el cual adquiere características fisicoquímicas y reológicas propias de un aditivo para la industria alimentaria. Esta revisión concentra información relevante de algunas técnicas más empleadas en la formación de almidón resistente a partir de diversas fuentes. Entre estas técnicas de formación, la modificación química del almidón es una de las usadas, aún hoy en día, en general se pretende cambiar los grupos -OH del almidón por otros grupos funcionales y evaluar el efecto sobre las propiedades del almidón. El almidón modificado es empleado en la elaboración de fideos, alimentos enlatados y congelados, y en la elaboración de natillas. El uso de enzimas es otra técnica empleada para modificar el almidón, donde las enzimas atacan la región amorfa de los gránulos de almidón y aumentan la región cristalina que induce cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón. El contenido de AR dependerá de la modificación aplicada en los almidones, así como sus diversas propiedades tecnológicas funcionales.

#### Palabras clave:

cereales, tubérculos, modificación química, modificación enzimática, flavonoides y fenoles

#### Abstract

Modifications to the starch of different foodstuffs generally yield resistant starch, which acquires particular physicochemical and rheological characteristics similar to a food industry additive. This review concentrates relevant information on some of the most commonly used techniques in the formation of resistant starch from various sources. Among these formation techniques, the chemical modification of starch is one of them, nowadays, in general, it is intended to change the -OH groups of starch with other functional groups and evaluate the effect on the properties of the starch, the modified starch is used in the preparation of noodles, canned and frozen foods, and the preparation of custard. The use of enzymes is another technique to modify starch, where the enzymes usually attack the amorphous region of the starch granules, increase the crystalline region, and induce changes in the physicochemical properties of starch. The resistant starch content will depend on the modification applied to the starches, as well as their various functional technological properties.

#### Keywords:

cereals, tubers, chemical modification, enzymatic modification, flavonoids and phenols

Departamento de ingenierías, Tecnológico Nacional de México/I. T. de Roque. km.8 carretera Celaya-Juventino Rosas, A.P. 508, C.P. 38110, Roque, Celaya, Guanajuato, México.

\*Autor por correspondencia: ahuizolt.jr@roque.tecnm.mx

## 1. Introducción

El almidón es ampliamente utilizado en la industria alimentaria como agente espesante, estabilizante de espuma, gelificante, aglutinante e incluso como aditivo. El maíz es la principal fuente de almidón seguido por la papa, el trigo, arroz y yuca, el almidón de estas fuentes ha sido empleado en su conformación nativa y modificada y ha hecho de estos cultivos el foco de muchas investigaciones relacionadas con la modificación del almidón (Agama-Acevedo et al., 2019). No obstante, la funcionalidad en almidones nativos no siempre es la adecuada, por lo que se ha recurrido a modificaciones físicas, químicas, enzimáticas y genéticas para mejorar su funcionalidad y estabilidad como aditivo en los alimentos (Kaur & Gill, 2019). Estas técnicas incluyen el reemplazamiento de grupos -OH con grupos funcionales, como el succinil o fosfato, y la degradación o modificación del contenido de amilosa y amilopectina bajo el uso de enzimas (Abbas et al., 2010).

Las modificaciones impactan en las propiedades de las soluciones de almidón y las características fisicoquímicas, como la retención de agua, aceite, sinéresis, viscosidad y características termodinámicas involucradas en las propiedades de amasado (Sandhu & Siroha, 2017). En este contexto, el presente trabajo recaba información relevante sobre las técnicas empleadas en la modificación del almidón, su caracterización fisicoquímica e instrumental y reología de disoluciones de almidón modificado para proponer su uso como aditivo en diferentes productos de la industria alimentaria y además, proveer diferentes aspectos de las técnicas y sus combinaciones para diseñar técnicas novedosas sobre la modificación de almidones u otras fuentes no abordadas en este trabajo.

## 2. Almidón

El almidón está constituido por dos polímeros de glucanos, amilosa y amilopectina, en una proporción 1:3, generalmente. La estructura de la amilosa es lineal con enlaces ( $\alpha$ -1,4) y la amilopectina es ramificada con enlaces ( $\alpha$ -1,6). La forma lineal de la amilosa está organizada en forma de doble hélice, donde en su parte interna se acomodan los extremos hidrofóbicos de los lípidos formando complejos moleculares; esto genera un acceso a la enzima  $\alpha$ -amilasa. La amilopectina, por su estructura ramificada, facilita el acceso de múltiples sitios para

la actividad enzimática (Birt et al., 2013). En el gránulo de almidón, se ha reportado la presencia de lípidos, proteínas y fósforo en bajas cantidades, las cuales son moléculas implicadas en la funcionalidad del almidón (Agama-Acevedo et al., 2019).

El almidón se clasifica en tres fracciones dependiendo de su índice y grado de digestión *in vitro* (Englyst & Cummings, 1985): a) almidón de digestión rápida (ADR), digerido durante los primeros 20 min incubación, b) almidón de digestión lenta (ADL), digerido en un intervalo de 20 a 120 min, y c) almidón resistente (AR), no es afectado por las enzimas del tracto digestivo. El ADR contribuye al aumento del síndrome metabólico (resistencia a la insulina, obesidad y diabetes). El ADL tiene un menor impacto en el índice glucémico (IG). Mientras que el almidón resistente, dentro de un control estricto de dieta, puede prevenir el síndrome metabólico y cáncer de colon (Jenkins et al., 2002).

El almidón puede obtenerse de leguminosas, tubérculos, raíces y cereales e incluso de frutas verdes, y es relativamente fácil y barato obtenerlo (Ashogbon, 2018). En los cereales, el endospermo es el tejido donde se almacena la mayor cantidad de almidón (85%); en el caso del trigo, el contenido de almidón es poco en la fracción de salvado compuesta por la aleurona, pericarpio y testa, (Lafiandra et al., 2014).

El maíz con almidón de alto contenido de amilosa (MAAA) es una de las fuentes de almidón más usadas en investigaciones. Lin et al. (2022) analizaron 2 líneas endogámicas de MAAA y encontraron una correlación muy alta entre el peso del almidón y el contenido aparente de amilosa (medido por absorción de yodo) y el contenido de amilosa (medido por cromatografía de permeación en gel). Esta última técnica permitió medir la distribución de la longitud de las ramificaciones (DLR), donde este tipo de almidón posee un DLR promedio en el intervalo de 33.0 a 37.8, que indica un contenido que correlaciona positivamente el incremento en la energía necesaria para gelatinizar este tipo de almidón.

El almidón de los tubérculos es otro de los almidones más estudiados, por ejemplo, el almidón de papa está compuesto de amilopectina (<80%) y es de los más usados en la industria de los alimentos por las características únicas que tiene en su forma nativa pura, las cuales son atribuidas a la morfología de los gránulos de almidón (Bertoft y Blennow, 2009).

## 3. Tipos de almidón resistente

La razón principal del uso de AR en la industria de alimentos es mejorar la textura de las propiedades finales de los productos, observada en la viscosidad, la adhesividad, la cohesividad, etc. Además, estas deben permanecer a diferentes condiciones de almacenamiento. Esto es complicado de obtener con almidones nativos o fibras dietéticas tradicionales (Ma et al., 2020). Respecto a la nutrición y los efectos fisiológicos a la salud, el AR ha funcionado como prebiótico, pero es transformado en glucosa debido a su origen de un polímero hidrolizado por enzimas del aparato digestivo. Por lo cual, algunos países regulan la presencia del AR como aditivo de alimentos, por ejemplo, Estados Unidos. Las desventajas reportadas en los almidones nativos son baja resistencia al cizallamiento, menor estabilidad térmica y alta retrogradación (Fuentes-Zaragoza et al., 2010). Esto

justifica el uso de diversos métodos para la modificación de almidón nativo.

La Tabla 1 contiene los tipos de AR y fuente de obtención, así como su impacto durante el procesamiento. En general, los almidones con alto contenido de amilosa son los que favorecen la producción de AR. El Almidón resistente tipo 1 (AR1) y Almidón resistente tipo 2 (AR2) se pierden durante el proceso de elaboración de alimentos, por ello se recomienda aplicar alguna modificación para mantenerlos. Enfocados a esta tarea, algunos cultivos han sido modificados genéticamente para aumentar la proporción de amilosa (Zhang et al., 2020), los cuales deberían someterse a algún método, físico, químico o enzimático, para garantizar el contenido de AR con impacto positivo en la salud.

Tabla 1. Tipos de almidón resistente: características, fuentes y usos tecnológicos.

Tipo de Almidón	Características	Fuente	Impacto del procesamiento	Referencias
AR1	Almidones físicamente inaccesibles para las enzimas digestivas por el tipo de matriz en que se encuentran confinados.	Granos enteros o parcialmente molidos de cereales, como trigo, maíz y sorgo.	Normalmente se destruye el AR durante el procesamiento.	(Homayouni et al., 2014).
AR2	Gránulos de almidones nativos no gelatinizados con una cristalinidad tipo B.	Papas crudas, plátanos verdes y almidones de maíz ricos en amilosa.	Normalmente se destruye durante el procesamiento.	(Homayouni et al., 2014)
AR3	Almidón retrogradado formado por enfriamiento del almidón gelatinizado.	Papa, tapioca, trigo y maíz.	Cambia la concentración de amilosa, poder de hinchamiento, solubilidad, y propiedades de amasado	(Zieba et al., 2019)
AR4	Almidones modificados químicamente para evitar la unión de las enzimas digestivas con el almidón.	Almidón de maíz con alto contenido de amilosa.	No afecta la morfología del gránulo y permanece la distribución de tamaño.	(Nagahata et al., 2013)
AR5	Complejo de amilosa-lípidos.	Almidón de maíz con alto contenido de amilosa quinoa.	Altas temperaturas pueden favorecer el aumento de AR.	(Guo et al., 2023)

El almidón resistente tipo 3 (AR3) se conoce como almidón retrogradado el cual se forma durante el enfriamiento del almidón gelatinizado (Ma et al., 2020). El almacenaje prolongado de los geles a bajas temperaturas o ambiente permite el agregamiento de las dobles hélices de amilosa para formar una estructura cristalina de tipo "B", lo cual permite una alta estabilidad térmica por encima de 150°C (Eerligen et al., 1993). Esto conlleva una estructura amorfa y

cristalina del AR3. La mayoría de los estudios demuestran que las fracciones cristalinas permanecen resistentes a la digestión enzimática pero las condiciones, humedad y temperatura, deben ser sumamente cuidadas durante la generación de AR3 y lograr altas eficiencias (Tharanathan, 2002).

De acuerdo con la literatura, se tiene una mayor preferencia por almidones modificados físicamente en comparación de los métodos químicos, como los

usados para la formación del Almidón Resistente Tipo 4 (AR4) pues presentan algunos inconvenientes en la industria alimentaria principalmente por su inocuidad (Q. Chen et al., 2015). Uno de los métodos más recientes para propiciar la formación de Almidón Resistente tipo 5 (AR5) consiste en formar complejos amilosa-lípidos con diferentes lípidos o ácidos grasos bajo condiciones controladas, aunque también se pueden formar durante el proceso de elaboración de alimentos (Lau et al., 2016).

#### 4. Métodos de generación de almidón resistente

A pesar de las aplicaciones del almidón, su forma nativa presenta algunas limitaciones relacionadas con sus propiedades físicas. Esto ha conducido a la búsqueda de técnicas efectivas que permitan su aplicación en la industria textil, papelería y en la alimentaria. En esta última, la aplicación como aditivo mejora la calidad de los productos finales y de la materia prima para la elaboración de alimentos funcionales con buena aceptación sensorial (Srichuwong et al., 2017).

La generación del AR es llevada cabo de manera general por 3 métodos: físico, químico y enzimático. Los métodos físicos son acompañados de cambios de humedad, presión, calor, esfuerzo de corte y radiación (Zia-ud-Din et al., 2017). Los métodos químicos usan ácidos orgánicos e inorgánicos, bases fuertes y agentes químicos como el óxido de propileno, que presenta una desventaja para su empleo en la industria alimentaria (Chen et al., 2018). Para la modificación enzimática son usadas de enzimas como la  $\alpha$ -amilasa,  $\beta$ -amilasa, enzimas ramificadoras (glucano transferasa) y desramificadoras (isoamilasa); el uso de reactivos seguros para el consumidor, la especificidad y selectividad de las enzimas ha hecho que este método llame la atención de investigadores y compañías dedicadas al diseño de aditivos para la industria (Punia Bangar et al., 2022).

##### 4.1 Métodos químicos

El uso de ácidos en el almidón, como el clorhídrico, propician la despolimerización en las cadenas, ayudan a la solubilidad y retardan la retrogradación durante el almacenamiento en frío (Kim & Ahn, 1996). El succinato incorpora grupos succinilo hidrófilos que mejoran la consistencia y estabilidad durante el almacenamiento a temperaturas bajas. Mehboob et al. (2015) reportaron una modificación química en el almidón de sorgo blanco usando ácido clorhídrico a diferentes concentraciones (0.1M, 0.5 M, y 1.0 M) para añadir ácido succínico, pues

los iones hidronio rompen los enlaces glucosídicos en la región amorfa del almidón, lo que conduce a un menor peso molecular de las cadenas de amilosa y amilopectina. Esta modificación aumenta la región cristalina relativa de tal manera que la temperatura de gelatinización en los almidones diluidos con ácido será más alta que en almidones nativos (Donovan, 1979). Los almidones con estas características pueden ser usados para elaborar alimentos con características de geles blandos como natillas y postres lácteos.

La esterificación con ácido octenil succínico (AOS) es otra forma de incorporar grupos hidrofóbicos y genera características anfipáticas a la molécula de almidón y propiedades pseudoplásticas a alimentos similares a la mayonesa (Mason, 2009), en productos de panadería provocó un aumento en el volumen específico durante la fase de levado de la masa (Dapčević Hadnadev et al., 2014). Lopez-Silva et al. (2022) estudiaron los efectos de 55, 75 y 95 % de pregelatinización mediante extrusión del almidón de maíz con  $\approx 25\%$  de amilosa y su impacto en la eficiencia de esterificación con AOS. Los resultados de ese estudio indicaron que: a) la morfología de los gránulos de almidón se perdió al 95% de pregelatinización, b) la viscosidad en el almidón nativo gelatinizado mostró tres picos, a 30, 70 y 95 °C, el tamaño de los picos se redujo en presencia de la AOS indicando una disminución en la viscosidad atribuida al carácter anfipático impartido por la esterificación con AOS, c) el índice de emulsificación no varió significativamente entre los almidones nativos y los pregelatinizados, 0.67 y 0.79, respectivamente, pero incrementó hasta 0.98 en los tratamientos con AOS, y c) la combinación de los tratamientos ayudó a estabilizar las emulsiones.

El ácido cítrico, reconocido como seguro para el uso en alimentos por la FDA, también ha sido empleado en la modificación química del almidón de sorgo. Esto es debido a que los grupos carboxilos de este ácido tienen la capacidad de formar fuertes enlaces de hidrógeno con el grupo hidroxilo del almidón, de esta manera pueden inhibir la reorganización de las cadenas de almidón evitando así la retrogradación (Ghanbarzadeh et al., 2011). El análisis de perfil de textura en los citratos de almidón reveló que pueden ser incorporados en productos instantáneos, congelados y refrigerados por su baja tendencia a la retrogradación.

##### 4.2 Métodos físicos

También han sido estudiadas técnicas físicas, como el

ultrasonido, para la modificación de almidón. Por ejemplo, Rahaman et al. (2021) estudiaron los efectos de ultrasonido de alto poder y frecuencia (40 kHz) con aplicaciones de 10 y 20 min en almidones de maíz y yuca encontrando, por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, cambios en la estructura de los almidones tratados modificados por ultrasonido. Estos cambios tienen que ver con la disposición de los grupos -OH en la región amorfa que permiten la interacción de la molécula con el agua y afectan la entalpía de gelatinización. Esto fue corroborado por Escaneo de Calorimetría Diferencial.

Otro tratamiento físico, como las altas presiones, fue estudiado por Liu et al. (2016) en almidón de sorgo y sus resultados indicaron que en las muestras tratadas a 600 MPa se puede alterar la estructura cristalina de tipo 'A' hacia un patrón similar al tipo 'B'. Así, existe una disminución en su capacidad de absorción de aceite y aumentando la capacidad de absorción de agua, ambos resultados de la alteración de los enlaces de hidrógeno que indican el rompimiento en la región amorfa y cristalina mejorando interacción hidroxilo-molécula de agua que favorece la absorción de agua en comparación de los almidones no modificados. Esta técnica es un método alternativo para reducir la digestibilidad de almidón al mantener intacta la estructura de los gránulos de almidón.

#### 4.3 Métodos enzimáticos

El uso de enzimas para para la modificación del almidón es considerado una estrategia limpia pues no genera residuos peligrosos (Punia Bangar et al., 2022). Ferreira et al. (2014) usaron almidón modificado de arroz en fórmulas lácteas y encontraron que la firmeza dependía en mayor medida de la cantidad de azúcar presente en las fórmulas analizadas, esto lo atribuyeron a que el azúcar evitaba la interacción entre las estructuras cristalinas del almidón y la caseína o sus hidrolizados. Salcedo-Mendoza et al. (2018) analizaron las características del almidón de yuca modificado enzimáticamente con  $\alpha$ -amilasa comercial, sin encontrar diferencias al analizar el patrón de rayos X, pero observaron diferencias en la morfología de los gránulos de almidón a medida que aumentaron la cantidad de enzima y en consecuencia el grado de despolimerización expresado como dextrosa libre; y al analizar la solubilidad en agua fría existió una mejora en todos los almidones tratados enzimáticamente respecto del almidón nativo. En ese estudio, los valores de la temperatura de amasado y de viscosidad de

rompimiento fueron más altos en el almidón tratado con enzimas, de 71.4 a 75.5 °C, y de 3450.1 a 5048.7, respectivamente, mientras que la viscosidad máxima registrada para los almidones tratados con  $\alpha$ -amilasa estuvo dentro del intervalo 3557 a 5141 cP comparados con los 2725 cP de los almidones nativos, y la viscosidad de retroceso disminuyó al intervalo de 24.5 a 575.9 cP en los almidones modificados en comparación con los 1000.3 cP del almidón nativo. Estas características fueron relacionadas con un incremento en la sinéresis de los almidones modificados pero que disminuía con los ciclos de congelamiento y descongelamiento en comparación con el AR, el cual al tercer ciclo registró sinéresis más alta que los almidones modificados. Esto último sugirió a este almidón como aditivo antienviejecimiento en pan, productos húmedos, yogurt, pures, salsas, cremas y pastelería.

Después de optimizar las condiciones de reacción para generar AR3 por tratamiento enzimático, Khan et al. (2020) evaluaron fisicoquímica y sensorialmente galletas preparadas con estas harinas basados en la capacidad de absorción de agua, de aceite, la capacidad de unión de aguas y el poder de hinchamiento. Estos parámetros disminuyeron y la capacidad de absorción de leche aumentó. El análisis físico de las galletas indicó mayor compactación en aquellas preparadas con AR3 y sensorialmente más aceptadas. Los resultados provinieron de un ataque enzimático en la región amorfa de los gránulos de almidón que produjo una estructura cristalina más compacta.

#### 4.4 Métodos fitoquímicos

La presencia de fitoquímicos con los taninos, fenoles y flavonoides puede estar relacionados con la hidrólisis de almidón. Barrett et al. (2018) reportaron que los taninos tienen la capacidad de actuar como inhibidores mixtos no competitivos acoplados a sitios no específicos de las enzimas digestivas. En este sentido, los polifenoles, como antocianinas, flavonas, flavonoles, también pueden aplazar la digestión al inhibir la actividad enzimática. El almidón de arroz modificado con  $\alpha$ -amilasa y amilogucosidasa en combinación con residuos de la industria alimentaria, como la cascarilla de jaborcaba. Este es un fruto común en Sudamérica con gran concentración de fitoquímicos con actividad antioxidante (fenoles y flavonoides). Almedia et al. (2021) observaron incrementos en: firmeza, gomosidad, adhesividad,

capacidad de absorción de agua, aceite y leche; así como disminución en la sinéresis. Estos estudios fueron realizados respecto a los días de almacenamiento en frío y todas las formulaciones con piel de jaboticaba se ajustaron a un modelo de fluido adelgazante. Esto propuso el uso del almidón modificado en alimentos como espesante o emulsificante.

En comparación con otros cereales, casi todas las clases de polifenoles están en el sorgo, destacando la concentración de ácidos fenólicos simples, flavonoides y taninos (Shen et al., 2018). Rocchetti et al. (2020) compararon harina de sorgo blanco y pigmentado como potencial modulador en la digestibilidad del almidón. Las harinas de color marrón mostraron una mayor cantidad de fitoquímicos accesibles, principalmente de tipo antocianinas, después de dos horas de digestión simulada. La presencia de estos fitoquímicos fue relacionada positivamente con la concentración de AR en las harinas, en la harina marrón se detectó mayor contenido (21.4%), donde las proteínas del sorgo (kaifirinas) también influyeron al formar una barrera para las enzimas digestivas gracias a su matriz reticulada que inhibió la hidrólisis del almidón.

#### 4.5 Métodos combinados

Escobar-Puentes et al. (2019) desarrollaron un snack de tercera generación empleando almidón fosforilado de sorgo elaborado por extrusión reactiva, donde las altas presiones de corte y temperaturas altas provocaron una despolimerización de la molécula de almidón que dejó expuestos los grupos hidroxilos de almidón para formar la reticulación con sales de fosfato agregadas. Las botanas generadas con el AR4 fueron sometidas a análisis sensorial constituido por un panel semi-entrenado y no fueron encontradas diferencias significativas en los parámetros de color, sabor, textura, frescura y aceptabilidad general. Por su parte, Shaikh et al. (2017) adicionaron almidón hidroxipropilado, almidón succinilado, almidón oxidado y almidón acetilado de mijo a natillas y evaluaron su efecto sobre la estabilidad del almacenamiento en frío. El análisis sensorial indicó que la incorporación de almidón hidroxipropilado mejoró la aceptación general en las natillas. Esta preferencia está relacionada con el aumento de dureza, gomosidad y masticabilidad que mejoró la textura. Además, la adición de almidón hidroxipropilado a las natillas redujo la sinéresis y mantuvo la estabilidad al almacenamiento en frío.

#### 5. Conclusión

El almidón es uno de los polímeros más abundante en la naturaleza que puede ser usado en su forma y en gran medida por su fracción de almidón resistente, propiedades que se pierden durante las operaciones usadas para la elaboración de alimentos; sin embargo, las modificaciones realizadas por el uso de químicos, enzimas o por métodos químicos afectan la molécula de almidón por intercambio de grupos funcionales, por modificación en la proporción de amilosa y amilopectina que produce cambios estructurales en el polímero, cambios alteran propiedades como la viscosidad, la solubilidad, la sinéresis, el comportamiento reológico de soluciones de almidón, la entalpia de gelatinización, las cuales favorecen la obtención de mejores características para su uso en diferentes alimentos de la industria alimentaria y que deja la puerta abierta para seguir indagando en la aplicación de estas técnicas, solas o combinadas, en otras fuentes de almidón.

#### Nomenclatura

ADL	almidón de digestión lenta
ADR	almidón de digestión rápida
AOS	ácido octenil succínico
AR	almidón resistente
AR1-5	almidones resistentes de tipo 1, 2, 3, 4 y 5
DLR	distribución de la longitud de las ramificaciones
IG	índice glucémico
MAAA	maíz con almidón de alto contenido de amilosa

#### Referencias

- Abbas, K.A., Khalil, S.K., & Meor Hussin, A.S. (2010). Modified starches and their usages in selected food products: A review study. *Journal of Agricultural Science*, 2(2). DOI: 10.5539/jas.v2n2p90.
- Agama-Acevedo, E., Flores-Silva, P.C., & Bello-Pérez, L.A. (2019). Cereal Starch Production for Food Applications. In *Starches for Food Application*, pp. 71–102, Silva-Clerici, M.T.P. & Schmiele, M. (Eds.). Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-809440-2.00003-4.
- Almeida, R.L.J., dos Santos Pereira, T., Almeida, R.D., Santiago, Á.M., de Lima Marsiglia, W.I.M., Nabeshima, E.H., de Sousa Conrado, L., & de Gusmão, R.P. (2021). Rheological and technological characterization of red rice modified starch and jaboticaba peel powder mixtures. *Scientific Reports*, 11(1), 1–11.

- DOI: 10.1038/s41598-021-88627-4.
- Ashogbon, A.O. (2018). Current Research Addressing Physical Modification of Starch from Various Botanical Sources. *Global Nutrition and Dietetics*, 1(1), 1–7. [www.scientonline.org](http://www.scientonline.org).
- Barrett, A.H., Farhadi, N.F., & Smith, T.J. (2018). Slowing starch digestion and inhibiting digestive enzyme activity using plant flavanols/tannins—A review of efficacy and mechanisms. *LWT-Food Science and Technology*, 87, 394–399. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.09.002.
- Bertoft, E., & Blennow, A. (2009). Structure of Potato Starch. In *Advances in Potato Chemistry and Technology*, pp57-73, Singh, J. & Kaur, L. (Eds.); Elsevier. DOI: 10.1016/C2013-0-13578-7.
- Birt, D.F., Boylston, T., Hendrich, S., Jane, J.-L., Hollis, J., Li, L., McClelland, J., Moore, S., Phillips, G.J., Rowling, M., Schalinske, K., Scott, M.P., & Whitley, E.M. (2013). Resistant Starch: Promise for Improving Human Health. *Advances in Nutrition*, 4(6), 587–601. DOI: 10.3945/an.113.004325.
- Chen, Q., Yu, H., Wang, L., ul Abidin, Z., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R.U., Zhang, H., & Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Advances*, 5(83), 67459–67474. DOI: 10.1039/C5RA10849G.
- Chen, Y.F., Kaur, L., & Singh, J. (2018). Chemical Modification of Starch. In *Starch in Food: Structure*, pp. 283–321, Sjöo, M. & Nilsson, L. (Eds). Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-08-100868-3.00007-X.
- Dapčević Hadnađev, T.R., Dokić, L.P., Hadnađev, M.S., Pojić, M.M., & Torbica, A.M. (2014). Rheological and breadmaking properties of wheat flours supplemented with octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starches. *Food and Bioprocess Technology*, 7(1), 235–247. DOI: 10.1007/s11947-013-1083-y.
- Donovan, J.W. (1979). Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18(2), 263–275. DOI: 10.1002/bip.1979.360180204.
- Eerligen, R.C., Crombez, M. & Delcour, J. (1993). Enzyme-resistant starch. I: Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation. *Cereal Chemistry*, 70, 339–344.
- Englyst, H.N., & Cummings, J.H. (1985). Digestion of the polysaccharides of some cereal foods in the human small intestine. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 42(5), 778–787. DOI: 10.1093/ajcn/42.5.778.
- Escobar-Puentes, A., Rincón, S., García-Gurrola, A., Zepeda, A., Calvo-López, A.D., & Martínez-Bustos, F. (2019). Development of a third-generation snack with type 4 resistant sorghum starch: Physicochemical and sensorial properties. *Food Bioscience*, 32, 100474. DOI: 10.1016/j.fbio.2019.100474.
- Ferreira, S.M., Caliri, M., Soares Júnior, M.S., & Del Pino Beleia, A. (2014). Infant dairy-cereal mixture for the preparation of a gluten free cream using enzymatically modified rice flour. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2P1), 1033–1040. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.06.047.
- Fuentes-Zaragoza, E., Riquelme-Navarrete, M.J., Sánchez-Zapata, E., & Pérez-Álvarez, J.A. (2010). Resistant starch as functional ingredient: A review. *Food Research International*, 43(4), 931–942. DOI: 10.1016/j.foodres.2010.02.004.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 229–235. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.10.016
- Guo, J., Ellis, A., Zhang, Y., Kong, L., & Tan, L. (2023). Starch-ascorbyl palmitate inclusion complex, a type 5 resistant starch, reduced in vitro digestibility and improved in vivo glycemic response in mice. *Carbohydrate Polymers*, 321, 121289. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.121289.
- Homayouni, A., Amini, A., Keshtiban, A.K., Mortazavian, A.M., Esazadeh, K., & Pourmoradian, S. (2014). Resistant starch in food industry: A changing outlook for consumer and producer. *Starch*, 66(1–2), 102–114. DOI: 10.1002/star.201300110.
- Jenkins, D.J., Kendall, C.W., Augustin, L.S., Franceschi, S., Hamidi, M., Marchie, A., Jenkins, A.L., & Axelsen, M. (2002). Glycemic index: overview of implications in health and disease.

- The American Journal of Clinical Nutrition*, 76(1), 266S-273S.  
DOI: 10.1093/ajcn/76.1.266S.
- Kaur, H., & Gill, B.S. (2019). Effect of high-intensity ultrasound treatment on nutritional, rheological and structural properties of starches obtained from different cereals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 367–375.  
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.149.
- Khan, A., Siddiqui, S., Ur Rahman, U., Ali, H., Saba, M., Andleeb Azhar, F., Maqsood Ur Rehman, M., Ali Shah, A., Badshah, M., Hasan, F., & Khan, S. (2020). Physicochemical properties of enzymatically prepared resistant starch from maize flour and its use in cookies formulation. *International Journal of Food Properties*, 23(1), 549–569.  
DOI: 10.1080/10942912.2020.1742736.
- Kim, R.E., & Ahn, S.Y. (1996). Gelling properties of acid-modified red bean starch gels. *Applied Biological Chemistry*, 39, 49–53.
- Lafiandra, D., Riccardi, G., & Shewry, P.R. (2014). Improving cereal grain carbohydrates for diet and health. *Journal of Cereal Science*, 59 (3), 312–326.  
DOI: 10.1016/j.jcs.2014.01.001.
- Lau, E., Zhou, W., & Henry, C.J. (2016). Effect of fat type in baked bread on amylose–lipid complex formation and glycaemic response. *British Journal of Nutrition*, 115(12), 2122–2129.  
DOI: 10.1017/S0007114516001458.
- Lin, L., Zhao, S., Li, E., Guo, D., & Wei, C. (2022). Structural properties of starch from single kernel of high-amylose maize. *Food Hydrocolloids*, 124, 107349.  
DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.107349.
- Liu, H., Fan, H., Cao, R., Blanchard, C., & Wang, M. (2016). Physicochemical properties and in vitro digestibility of sorghum starch altered by high hydrostatic pressure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 753–760.  
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.07.088.
- Lopez-Silva, M., Agama-Acevedo, E., Yee-Madeira, H., Bello-Perez, L.A., & Alvarez-Ramirez, J. (2022). Effect of gelatinization degree on emulsification capacity of corn starch esterified with octenyl succinic acid. *Food Chemistry*, 375, 131657.  
DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131657.
- Ma, Z., Hu, X., & Boye, J.I. (2020). Research advances on the formation mechanism of resistant starch type III: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(2), 276–297.  
DOI: 10.1080/10408398.2018.1523785.
- Mason, W.R. (2009). Starch use in foods. In *Starch Chemistry and Technology*, pp745-795, BeMiller, J. & Whistler, R.B. (Eds.). Academic Press.  
DOI: 10.1016/B978-0-12-746275-2.00020-3.
- Mehboob, S., Ali, T.M., Alam, F., & Hasnain, A. (2015). Dual modification of native white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch via acid hydrolysis and succinylation. *LWT-Food Science and Technology*, 64(1), 459–467.  
DOI: 10.1016/j.lwt.2015.05.012.
- Nagahata, Y., Kobayashi, I., Goto, M., Nakaura, Y., & Inouchi, N. (2013). The formation of resistant starch during acid hydrolysis of high-amylose corn starch. *Journal of Applied Glycoscience*, 60(2), 123–130.  
DOI: 10.5458/jag.jag.JAG-2012\_008.
- Punia Bangar, S., Ashogbon, A.O., Singh, A., Chaudhary, V., & Whiteside, W.S. (2022). Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications. *Carbohydrate Polymers*, 287, 119265.  
DOI: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119265.
- Rahaman, A., Kumari, A., Zeng, X.A., Adil Farooq, M., Siddique, R., Khalifa, I., Siddeeg, A., Ali, M., & Faisal Manzoor, M. (2021). Ultrasound based modification and structural-functional analysis of corn and cassava starch. *Ultrasonics Sonochemistry*, 80, 105795.  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105795.
- Rocchetti, G., Giuberti, G., Busconi, M., Marocco, A., Trevisan, M., & Lucini, L. (2020). Pigmented sorghum polyphenols as potential inhibitors of starch digestibility: An in vitro study combining starch digestion and untargeted metabolomics. *Food Chemistry*, 312, 126077.  
DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.126077
- Salcedo-Mendoza, J., Paternina-Urzola, S., Lujan-Rhenals, D., & Figueroa-Flórez, J. (2018). Enzymatic modification of cassava starch (Corpoica M-Tai) around the pasting temperature TT - Modificación enzimática de almidón de yuca (Corpoica M-Tai) alrededor de la temperatura de pasta. *Dyna*, 85(204), 223–230.  
[http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0012-](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-)

- 73532018000100223&lang=pt%0Ahttp://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v85n204/0012-7353-dyna-85-204-00223.pdf.
- Sandhu, K.S., & Siroha, A.K. (2017). Relationships between physicochemical, thermal, rheological and in vitro digestibility properties of starches from pearl millet cultivars. *LWT - Food Science and Technology*, 83, 213–224.  
DOI: 10.1016/j.lwt.2017.05.015.
- Shaikh, M., Ali, T.M., & Hasnain, A. (2017). Utilization of chemically modified pearl millet starches in preparation of custards with improved cold storage stability. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 360–366.  
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.183.
- Shen, S., Huang, R., Li, C., Wu, W., Chen, H., Shi, J., Chen, S., & Ye, X. (2018). Phenolic Compositions and Antioxidant Activities Differ Significantly among Sorghum Grains with Different Applications. *Molecules*, 23(5), 1203.  
DOI: 10.3390/molecules23051203.
- Srichuwong, S., Curti, D., Austin, S., King, R., Lamothe, L., & Gloria-Hernandez, H. (2017). Physicochemical properties and starch digestibility of whole grain sorghums, millet, quinoa and amaranth flours, as affected by starch and non-starch constituents. *Food Chemistry*, 233, 1–10.  
DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.019.
- Tharanathan, R.N. (2002). Food-Derived Carbohydrates—Structural Complexity and Functional Diversity. *Critical Reviews in Biotechnology*, 22(1), 65–84.  
DOI: 10.1080/07388550290789469.
- Zhang, X.-d., Gao, X.-c., Li, Z.-w., Xu, L.-c., Li, Y.-b., Zhang, R.-h., et al. (2020). The effect of amylose on kernel phenotypic characteristics, starch-related gene expression and amylose inheritance in naturally mutated high-amylose maize. *Journal of Integrative Agriculture*, 19(6), 1554-1564.  
DOI: 10.1016/S2095-3119(19)62779-6.
- Zięba, T., Kapelko-Żeberska, M., Gryszkin, A., Wilczak, A., Raszewski, B & Szychaj, R. (2019). Effect of the botanical origin on properties of RS3/4 type resistant starch. *Polymers*, 11(81).  
DOI: 10.3390/polym11010081.
- Zia-ud-Din, Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705.  
DOI: 10.1080/10408398.2015.1087379.