

Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de biopelículas de pericarpio de maíz nixtamalizado aplicando un método fototérmico

G. López Bueno, Fray de Landa Castillo-Alvarado
ESFM-IPN, U. Profesional Adolfo López Mateos, Col. Zacatenco, México 07300 D.F.

E. San Martín- Martínez
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN
Legaría 694, Col. Irrigación, México 11500 D.F.

S.A. Tomás, A. Cruz Orea, F. Sánchez
Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
A.P. 14-740, México 07300 D.F.

El presente trabajo está enfocado al estudio de la permeabilidad al vapor de agua de bio-películas de pericarpio de maíz sometidas al proceso de nixtamalización tradicional. El estudio de esta propiedad permite obtener información sobre el nivel de degradación del pericarpio, ocasionado por el proceso de nixtamalización. El pericarpio fue obtenido de granos de maíz nixtamalizados en una solución acuosa con una concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 1% respecto al peso del maíz. La permeabilidad al vapor de agua de estas biopelículas, expuestas a diferentes humedades relativas, fue estudiada mediante una configuración fototérmica recientemente propuesta y complementada con un análisis estructural de la superficie de las muestras. El análisis microscópico revela una correlación entre las medidas fototérmicas y la degradación del pericarpio nixtamalizado.

In the present work the water vapor permeability of corn grain pericarps, subjected to the traditional nixtamalization process, was studied. Information on the degradation level of pericarp, caused by the nixtamalization process, can be obtained by the study of this property. The pericarps were obtained from nixtamalized corn grains in an aqueous solution with 1% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration regarding the corn weight. The water vapor permeability of these pericarps, exposed to different relative humidities, it was studied by means of a photothermal configuration and supplemented with a microstructural analysis of the sample surfaces. The microscopic analysis reveals a correlation between the photothermal measures and the degradation of the nixtamalized corn pericarp.

Keywords: Photothermal techniques; nixtamalization; water vapor permeability; corn pericarp.

1. Introducción

Los productos alimenticios derivados del cocimiento del maíz en un medio alcalino, en un proceso conocido comúnmente como nixtamalización, juegan un papel trascendental en la dieta de gran parte de la población en México, el sur de Estados Unidos y algunos países de Centroamérica. Como ha sido reportado, las tortillas proveen por sí solas alrededor del 70 % de las calorías y la mitad de las proteínas de un alto porcentaje de mexicanos¹. La nixtamalización es un método de procesamiento de alimentos que consiste en el cocimiento de los granos de maíz en una solución alcalina que contiene agua y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los granos de maíz cocidos son sucesivamente remojados en agua por un período aproximado de 17 horas, siendo sometidos finalmente a un proceso de enjuague. Los granos resultantes son molidos para obtener la masa o harina de maíz nixtamalizado, que sirven de base para preparar productos tales como la tortilla.

Durante la nixtamalización, diversos cambios físicos y químicos ocurren en los constituyentes del maíz. En particular, el pericarpio experimenta una severa degradación de su estructura como consecuencia de este proceso². Puesto que el pericarpio determina en gran

medida la calidad alimenticia de la harina y masa de maíz, es de suma importancia estudiar en detalle los efectos inducidos por la nixtamalización que conduzcan a un óptimo control de calidad de este proceso.

La mayoría de los trabajos que han estudiado la influencia de la nixtamalización sobre el pericarpio de maíz se han enfocado al análisis de sus propiedades ópticas, estructurales y térmicas^{3,4}. No obstante, escasa información ha sido reportada sobre su capacidad para permear al vapor de agua⁵. En el presente trabajo se ha estudiado la permeabilidad al vapor de agua de pericarpios de maíz nixtamalizado, en función de la humedad relativa presente en el medio que rodea al pericarpio. Este estudio fue realizado por medio de una configuración fotoacústica recientemente propuesta⁶.

2. Métodos Experimentales

2.1. Preparación de muestras

Se nixtamalizaron granos de maíz blanco (tipo Tabasco) siguiendo el proceso tradicional de cocimiento. Los granos fueron inmersos en una solución alcalina que contenía agua destilada (3:1; agua : grano de maíz; peso : peso) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck) (0.01:1; $\text{Ca}(\text{OH})_2$: grano de maíz; peso:

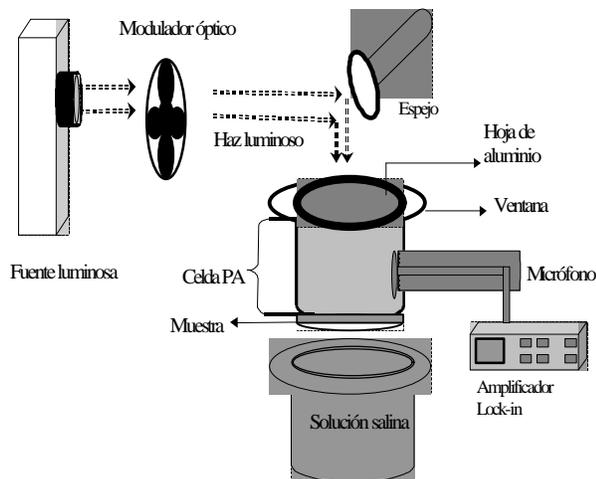


Figura 1. Montaje experimental utilizado para detectar la permeabilidad de una muestra al vapor de agua.

peso). La temperatura de la solución fue mantenida a 80°C por 10 minutos. Subsecuentemente, los granos de maíz se dejaron remojando en esta solución hasta alcanzar la temperatura ambiente, en un período de 17 horas, terminando con un lavado en agua destilada. Finalmente, se procedió a retirar manualmente el pericarpio del grano, dejándose secar para su uso posterior.

2.2. Configuración experimental

La configuración experimental empleada en el presente estudio es mostrada en la Figura 1. El haz de luz de una lámpara de tungsteno de 400 W es mecánicamente modulado y dirigido a una celda fotoacústica cilíndrica. La celda fotoacústica se sella por un lado con una ventana de cuarzo, a donde se adhiere, por el lado interno, una hoja de aluminio de 12 µm de espesor. De esta manera, únicamente se utilizan ondas térmicas para detectar las variaciones de presión que se llevan a cabo en la celda fotoacústica. El lado opuesto de la celda es cerrado con la muestra bajo estudio. El lado externo de la muestra es expuesto a un recipiente de PVC que contiene una solución salina sobresaturada, proporcionando una humedad relativa (HR) constante. La Tabla 1 presenta las sales usadas para generar humedades relativas específicas.

Las fluctuaciones de presión producidas en la cámara fotoacústica como consecuencia del calentamiento periódico de la hoja de aluminio, causado por la absorción del haz de luz incidente, son detectadas por un micrófono de electreto acoplado a la celda a través de un canal fino. El voltaje de salida del micrófono es conectado a un amplificador lock-in, y la señal resultante es finalmente almacenada en una PC.

2.3. Análisis Microscópico

Para este análisis se utilizó un microscopio óptico metalográfico (marca Kyowa) en donde los pericarpios nixtamalizados fueron observados después de ser medidos

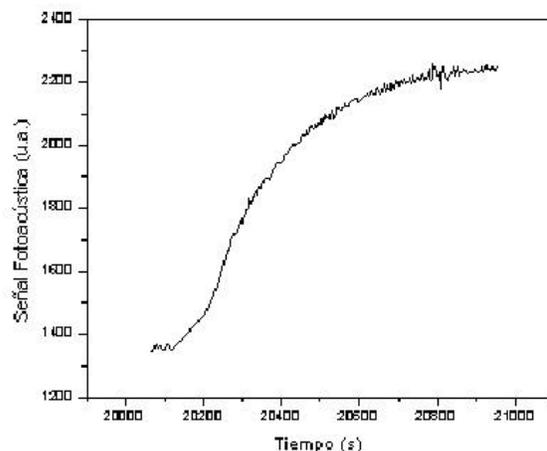


Figura 2. Evolución de la amplitud de la señal fotoacústica correspondiente a un pericarpio expuesto a un cambio de humedad relativa del 33% al 71%.

en el sistema fototérmico de medición. La ampliación utilizada para ambas muestras fue de 600x.

3. Resultados y Discusiones

En la Figura 2 se muestra un resultado experimental típico de detección de permeabilidad al vapor de agua. Este corresponde a un pericarpio de maíz nixtamalizado el cual está expuesto a una atmósfera de 33 % de HR. La amplitud fotoacústica fue monitoreada hasta que se observó su estabilización; posteriormente, se realizó un cambio rápido en el depósito, sustituyendo la solución salina sobresaturada por otra que provee una humedad relativa de 71 % (Tabla 1). Como resultado de la exposición del pericarpio a una atmósfera con mayor HR se observó un incremento en la amplitud fotoacústica, antes de alcanzar un nuevo equilibrio; este proceso normalmente se llevó a cabo en un tiempo de 15 minutos.

El efecto anterior puede explicarse de la siguiente manera. Cuando el depósito contiene una atmósfera con una HR mayor que la anterior, el vapor de agua excedente en el depósito se difunde hacia la cámara a través del pericarpio de maíz hasta alcanzar el equilibrio; consecuentemente, la concentración molar del gas contenido en la cámara fotoacústica aumenta proporcionalmente a la cantidad de vapor de agua difundido, incrementando la señal fotoacústica. Recíprocamente, cuando la HR en el depósito es menor que la HR en la cámara, se experimenta una difusión inversa de moléculas de vapor de agua hacia el depósito, a través del pericarpio; en este caso, se encuentra una disminución de la concentración molar del gas en la cámara.

Suponiendo la ley del gas ideal, las fluctuaciones de presión en la cámara fotoacústica, δP , producidas por la difusión periódica del calor generado en la hoja de aluminio, pueden expresarse como ⁶:

$$\delta P = P_0 (1 + P_v / P_0) \langle T \rangle / T_0, \tag{1}$$

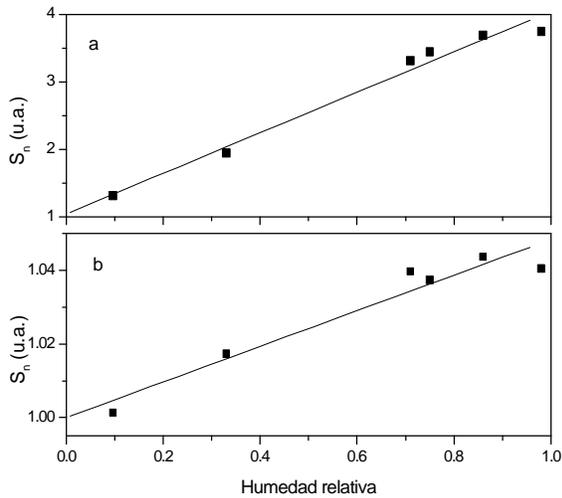


Figura 3. Amplitud de la señal fotoacústica en función de las humedades relativas. (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

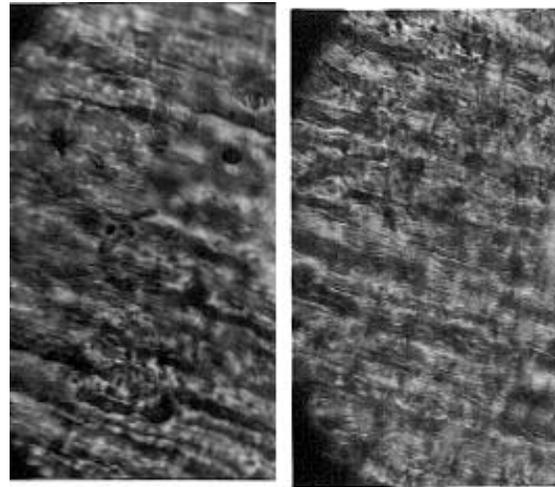
donde P_v denota la presión del vapor de agua difundido, P_0 y T_0 son la presión y temperatura en ambiente seco y $\langle T \rangle$ es la fluctuación de temperatura promediada espacialmente en la celda fotoacústica. $\langle T \rangle$ puede ser calculada usando el modelo de difusión térmica de Rosencwaig-Gersho⁷ para la producción de la señal fotoacústica. Considerando que la hoja de aluminio es térmicamente fina, la ecuación (1) puede ser escrita como:

$$\delta P = P_0 (1 + P_v / P_0) [\beta' I_0 / (T_0 l_g \sigma_g \kappa_w \sigma_w)], \quad (2)$$

donde β' es el coeficiente de absorción superficial de la hoja de aluminio, I_0 es la intensidad del haz incidente, l_g indica el espesor de la cámara fotoacústica y κ_w es la conductividad térmica de la ventana (donde se adhiere la hoja de aluminio). $\sigma_i = (1 + j) (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$ y α_i son el coeficiente complejo de difusión térmica y la difusividad térmica del i -ésimo material, respectivamente, con $i = g$ denotando el gas transductor e $i = w$ la ventana; $j = (-1)^{1/2}$ y f es la frecuencia de modulación del haz incidente. Como el único factor dependiente de la humedad relativa en la Ecuación (2) es $(1 + P_v / P_0)$, se espera entonces una dependencia lineal de la señal fotoacústica en función de la humedad relativa.

En la Figura 3 se muestra la amplitud de la señal fotoacústica en función de la humedad relativa. La muestra fue expuesta secuencialmente a seis diferentes atmósferas, con HR que van de 9.6% a 98 %. Los datos mostrados representan los valores promedio de la amplitud, una vez que ésta ha alcanzado la estabilización. Se observa que, efectivamente, la amplitud fotoacústica presenta una dependencia lineal con la humedad relativa, en el intervalo estudiado. La amplitud puede entonces ser escrita como:

$$S_n = 1 + 3 x, \quad (3)$$



(a) (b)

Figura 4. (a) Imagen del pericarpio de maíz con mayor degradación (muestra 1). (b) Imagen del pericarpio de maíz con menor degradación (muestra 2). Ambos pericarpios fueron nixtamalizados al 1% de Ca(OH)_2 . La magnificación en ambas fotografías fue 600x.

donde S_n es la amplitud normalizada, al valor promedio de la señal fotoacústica para la menor humedad relativa, y x denota el porcentaje de la humedad relativa. El valor extrapolado de S_n para $x = 1$ es 4, correspondiendo al valor esperado cuando se tiene una atmósfera saturada, $1 + P_s / P_0$, donde P_s es la presión de vapor de agua saturada a temperatura ambiente.

Este experimento fue repetido usando otra muestra de pericarpio de maíz nixtamalizado, preparado bajo condiciones similares. La amplitud fotoacústica mostró también una dependencia lineal en función de la humedad relativa, dada por

$$S_{n2} = 1 + 0.05 x \quad (4)$$

En la expresión normalizada, S_n , se observó una variación del coeficiente de x , comparado con el del primer experimento. Puesto que ambas muestras fueron nixtamalizadas con el mismo porcentaje de Ca(OH)_2 , se infiere que la variación de este coeficiente está relacionada con el nivel de degradación ocasionado en las mismas y, por lo tanto, con las características iniciales propias de cada muestra. La degradación del pericarpio por nixtamalización produce la ruptura de la estructura celulosa-hemicelulosa-lignina. El 67% de la masa del pericarpio está formado por hemicelulosa⁸ y la pérdida de ésta, ocurrida durante el proceso alcalino, se debe básicamente a su disolución en el pericarpio⁹. Además, durante la nixtamalización, la capa cerosa del pericarpio (cutícula) es afectada, lo que tiende a aumentar su permeabilidad. Dependiendo de la concentración de cal utilizada, se observan una mayor o total destrucción en las capas más externas del pericarpio, específicamente, en la cutícula y la epidermis³.

Tabla 1. Sales y humedades relativas correspondientes

Sales	Actividad del agua
NaOH	.096
MgCl-6H ₂ O	.33
KI	.71
NaCl	.75
KCl	.86
K ₂ SO ₄	.98

Por lo anteriormente expuesto, un pericarpio sometido a un proceso alcalino tendería hacia un aumento de su porosidad. Sin embargo, la exposición a diferentes humedades relativas, donde su adsorción de agua varía ¹⁰, puede conducir a una retrogradación o disolución de la hemicelulosa, ocasionando un nuevo cambio de su porosidad. Estos hechos se reflejarían en el valor de la pendiente del modelo matemático (Ec. 2). Cabe mencionar que el nivel de degradación fue también analizado por medio de microscopía óptica.

En la Figura 4 se presentan las fotografías de ambos pericarpios, de donde se observan diferencias en lo que respecta a su degradación. En la fotografía 4(a), correspondiente a la muestra con mayor cambio de la amplitud fotoacústica en función de la humedad relativa, se observa una mayor degradación, en comparación con la segunda muestra, imagen 4(b). En 4(a) podemos observar varios orificios, del orden de 6 µm, por donde las moléculas de agua pueden cruzar del depósito a la cámara fotoacústica, incrementando la presión interior en esta última. En la fotografía 4(b), no se perciben orificios de esta magnitud, por lo que la difusión de las moléculas a través de la película es menor. Este análisis microscópico confirma que la diferencia en las pendientes de la amplitud fotoacústica, en función de la humedad relativa, está estrechamente relacionado con el nivel de degradación del pericarpio.

4. Conclusiones

En este artículo se muestra la utilidad de una configuración fototérmica recientemente propuesta para el

estudio de la permeabilidad al vapor de agua de películas biopoliméricas de pericarpio de maíz nixtamalizado. La amplitud de la señal fotoacústica normalizada tiene un comportamiento lineal en función de las diferentes humedades relativas. La pendiente de los modelos de regresión ajustados a la señal fotoacústica varía en función del grado de degradación de los pericarpios, observándose mayor pendiente para el de mayor degradación. La intensidad en la degradación fue corroborada por las microfotografías de los pericarpios.

Agradecimientos

Agradecemos a la Ing. Patricia Rodríguez y a la Ing. Esther Ayala del Departamento de Física del CINVESTAV-IPN por su apoyo técnico en el análisis microscópico de las muestras y por su asistencia técnica respectivamente.

Referencias

- [1] Paredes López, O., Saharapulus M. E., J. Food Technol. **17**, 687 (1992).
- [2] Martínez-Bustos; Martínez-Flores; H.E.; San Martín-Martínez, E. Sánchez- Sinencio, F. Chang, Y.K. Barrera-Arellano, D. and Rios E. J. Sci. Food Agric. **81**, 1 (2001).
- [3] Cruz-Orea, A, Sánchez Sinencio, F., Falcony, C., Muñoz-Hernández, R.A., Calderón, A., Tomás, S.A., Mendoza-Barrera, C., AIP Conference Proceedings **463**, 634 (1999).
- [4] Muñoz-Hernández R.A., Calderón, A., Cruz-Orea, A., Tomás, S.A., Sánchez, F., Peña, G., High Pressures-High Temperatures **32**, 379 (2000).
- [5] Ponce-Parra, C., Tomás, S.A., Cruz-Orea, A., López-Bueno, G., Sanmartín, E., Sánchez, F., Anal. Sci. **17**, 538 (2001)
- [6] Tomás SA, Sanmiguel RE, Cruz Orea A, Gomes da Silva M, Sthel MS, Vargas H, Miranda LCM, Meas. Sci. Technol. **9**, 803 (1998).
- [7] Rosencwaig, A., Gersho, A., J. Appl. Phys. **47** (1976) 64
- [8] Watson, S.A.; Ramstad P. E. Corn chemistry and technology Chapter 3 American Association of Cereal Chemist, Inc St. Paul Minnesota, USA (1987).
- [9] Martínez R.; Mendoza. S.; Reguera E.; Ortiz P. And J.L. Martínez. Cereal Chemistry **78**(2), 107 (2001).
- [10] L. D. Alvarado-Jardines, I. Anaya-Sosa, H. Y. Hernández-Unzón, Determinación de Isotermas de Sorción de la Cascarilla de Maíz, Temas de Tecnología de Alimentos. IPN, México DF, **2**, 61 (1998).