

## Modelo matemático de la cinética y velocidad de hidratación del grano de maíz blanco dentado durante la cocción alcalina

J. L. Fernández-Muñoz\*, M. A. Gruintal-Santos, I. Hernández-Osorio, E. San Martín Martínez, A. Calderón, J. A. I Díaz-Góngora, M. A. Aguilar-Méndez

CICATA-IPN Unidad Legaria

Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, Z. P. 11500 México, D. F., México.

(Recibido: 2 de julio de 2006; Aceptado: 3 de septiembre de 2007)

Se reporta la cinética de hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización, a diferentes temperaturas y tiempo de cocción, y concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Las muestras se prepararon a un tiempo de cocción de 0 a 120 minutos, con temperaturas de cocción de 62, 72, 82, y 92 °C, y concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 0.0, 0.8, 1.0, y 2.0 % en relación a la masa de los granos de maíz. Cada experimento se realizó por triplicado. De acuerdo con el ajuste por la ecuación de Michaelis-Menten a los datos experimentales se obtiene un valor alto de determinación de  $R^2$  de 0.9954 a 0.9999 con  $P \leq 0.05$ , se puede señalar que esta ecuación es adecuada para predecir y modelar las cinéticas de hidratación de los granos de maíz durante la cocción alcalina con diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Este modelo matemático predice adecuadamente para tiempos cortos ( $t \rightarrow 0$ ) y tiempos largos ( $t \rightarrow \infty$ ) la hidratación y velocidad de hidratación (a través de la primera derivada de la ecuación de Michaelis-Menten) del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización. Además mediante este modelo propuesto, se puede predecir para tiempos cortos que la velocidad es máxima y tiende a cero para tiempos largos alcanzando la saturación del grano. Se concluye que la hidratación y la velocidad de hidratación depende significativamente de la temperatura del agua de cocción ( $P < 0.005$ ) y de la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para el maíz blanco dentado.

*Palabras clave:* Maíz Nixtamalizado; Hidratación; Velocidad de Hidratación; Modelo Matemático; Michaels-Menten

The kinetics of corn grain hydration during the nixtamalization process are described for different temperatures, cooking times and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentrations. Samples were prepared in triplicate with cooking times from 0 to 120 minutes, cooking temperatures of 62, 72, 82, and 92 °C, and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentrations of 0.0, 0.8, 1.0, and 2.0 % relative to the mass of corn grains. Fitting the experimental data to the Michaelis-Menten equation gave a determination coefficient of  $R^2$  from 0.9954 to 0.9999 with  $P \leq 0.05$ . We were obtained the rate of corn grain hydration for each experimental condition using the derivative of the Michaelis-Menten equation. This mathematical model accurately predicts the hydration and hydration rate of the corn grains during the process of nixtamalization for short ( $t \rightarrow 0$ ) and long ( $t \rightarrow \infty$ ) periods. Furthermore, with this proposed model, it possible to predict that for short times the rate reaches its maximum and falls to zero as the saturation of the grain is reached. It is concluded that hydration and hydration rate of white corn grains depends significantly of the cooking temperature and cooking water lime concentration ( $p < 0.005$ ).

*Key words:* Nixtamalization; Hydration and hydration rate; Mathematical model; Michaels-Menten

### 1. Introducción

La hidratación del grano de maíz durante el proceso de cocción alcalina es importante debido a que es el medio por el cual se incorporan los iones de calcio al interior del grano de maíz, durante las fases de cocción y reposo del proceso de la nixtamalización. En las fases de cocción y reposo alcalino, ocurre de manera simultánea la hidratación y el proceso de gelatinización parcial de los almidones del grano de maíz, de manera paralela también se tiene el proceso de difusión de los iones de calcio que van a determinar las propiedades fisicoquímicas y sensoriales del producto final. El proceso de hidratación de los granos de maíz ha sido investigado por diversos autores, donde calcularon la hidratación del grano de maíz variedad palomero reventador toluqueño con un periodo de calentamiento de 13 minutos a 92 °C como función del tiempo [1]. Demostrando que la hidratación en función del tiempo sigue un patrón no lineal a medida que se

incrementa el tiempo de reposo. Otros autores concluyeron que los experimentos de hidratación sin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dependen del tamaño de grano, porcentaje de granos quebrados, variedad y temperatura de cocción [2]. Mencionaron que la hidratación del grano de maíz durante el proceso de cocción y reposo ocurre predominantemente por la punta del pericarpio (tip cap) para tiempos cortos. En cambio encontraron que el comportamiento de la cinética de hidratación está gobernado durante el proceso de nixtamalización por los cambios fisicoquímicos en los componentes del grano de maíz y la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [3]. Analizaron a los datos experimentales con un modelo matemático de la hidratación del grano de maíz amarillo con un alto valor de correlación [4]. Concluyeron que la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización depende de la velocidad y del grado de gelatinización. El objetivo de este trabajo de investigación es encontrar la dependencia del tiempo y temperatura del agua de cocción, en la hidratación y velocidad de

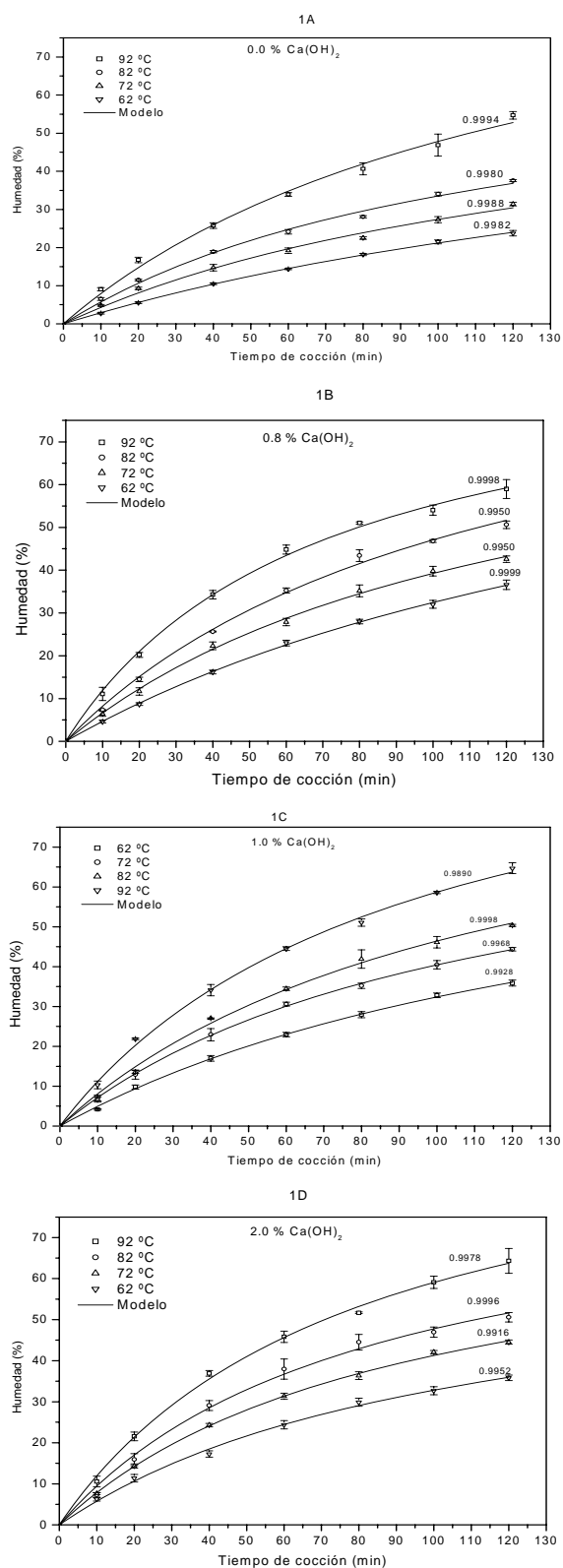


Figura 1A, 1B, 1C y 1D. Los perfiles de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas y concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub> en función del tiempo de cocción.

hidratación, además diferentes concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub>. Conjuntamente establecer un modelo matemático de la hidratación y de la velocidad de hidratación en función del tiempo, mediante la adecuación de parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten.

## 2. Materiales y Métodos

### Preparación de muestras

El proceso de nixtamalización se realizó manteniendo la proporción de 3:1(v/w) de agua en relación al grano de maíz. Utilizando muestras de 45g de maíz blanco con 14.54% de humedad endógena, cada experimento se realizó por triplicado. Las muestras de maíz fueron cocidas a diferente temperatura del agua (62, 72, 82, 92 °C) con diferente concentración de Ca(OH)<sub>2</sub> (0.0, 0.8, 1.0, 2.0 % en relación al peso del maíz) y diferentes tiempos de cocción en un intervalo 0 a 120 minutos. Posteriormente las muestras fueron drenadas y deshidratadas a una temperatura de 100°C por 24 horas.

## 3. Modelo matemático

### a) Hidratación

Se utilizó la ecuación (1) propuesta por Michaelis-Menten en 1913 que describe el consumo del sustrato por una enzima. La teoría propone que la enzima E se combina en primer lugar con el sustrato S para formar el complejo enzima-sustrato ES; a continuación este se escinde en una segunda etapa, para formar enzima libre y producto P. Se supone que estas reacciones son reversibles. Posteriormente Briggs-Haldane desarrollaron la teoría que es fundamental para el análisis cuantitativo de todos los aspectos de la cinética de las enzimas.

$$V_0 = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \tag{1}$$

Donde: [S] es la concentración de sustrato, V<sub>0</sub> es la velocidad con que la enzima consume al sustrato para cualquier [S], K<sub>M</sub> es la constante de Michaelis-Menten y V<sub>max</sub> es la velocidad máxima la cual se tiene a alta concentración de sustrato [5]. Haciendo un cambio de parámetros de la ecuación (1) de S por t, donde t es el tiempo de hidratación, V<sub>max</sub> por A y K<sub>M</sub> por B. Donde A con unidades de porcentaje de hidratación y B con unidades de tiempo. Se forma la siguiente expresión: la ecuación empírica de Michaelis-Menten (1b), transformada para los propósitos de esta investigación se propone para predecir la hidratación del grano de maíz como una función del tiempo de cocción haciendo el cambio de parámetros queda de la siguiente forma:

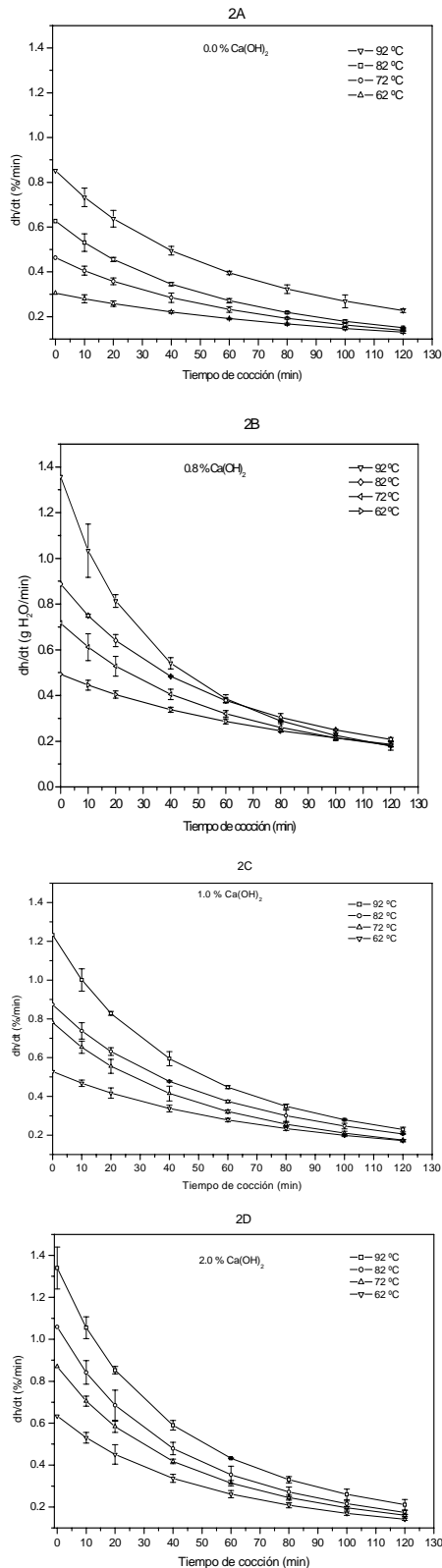


Figura 2A, 2B, 2C y 2D. Los perfiles de la velocidad de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas de cocción y concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub> en función del tiempo de cocción.

$$h(t) = \left[ \frac{m_t - m_0}{m_0} \right] * 100 = \frac{A * t}{B + t} \tag{1b}$$

donde h(t): es el porcentaje de hidratación del maíz a un tiempo t, m<sub>t</sub>: masa del grano hidratado a un tiempo t, m<sub>0</sub>: masa de grano de maíz nativo, t: es el tiempo de hidratación, A y B constantes. Las condiciones iniciales (2) que debe cumplir la ecuación (1) son:

$$h(t) = \begin{cases} 0 & \Leftrightarrow t \rightarrow 0 \\ h_{sat} & \Leftrightarrow t \rightarrow \infty \end{cases} \tag{2}$$

Estas condiciones de frontera se determinaron con base a lo observado experimentalmente, donde: h(t) = 0 significa que sólo se encuentra presente en el grano la humedad endógena, es decir el grano no ha empezado a hidratarse; h(t) = h<sub>sat</sub> es la humedad que tendría el grano de maíz si se hidratara por un tiempo infinito, h<sub>sat</sub> es la humedad de saturación (o humedad de equilibrio como la llama Peleg, 1988) donde el grano no tiene cambios en la hidratación significativamente a medida que el tiempo de hidratación transcurre. Evaluando las condiciones iniciales (2) en (1) obtenemos lo siguiente:

$$\lim_{t \rightarrow 0} h(t) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{A * t}{B + t} = 0 \tag{3}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A * t}{B + t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A * t}{t} = A = h_{sat} \tag{4}$$

Entonces (1) toma la siguiente forma:

$$h(t) = \frac{h_{sat} * t}{B + t} \tag{1c}$$

Haciendo un análisis del parámetro B (tiene unidades de tiempo), cuando B → 0 y a B → ∞ de la ecuación (1c):

$$\lim_{B \rightarrow 0} h(t) = \lim_{B \rightarrow 0} \left( \frac{h_{sat} t}{B + t} \right) = h_{sat} \tag{5}$$

$$\lim_{B \rightarrow \infty} h(t) = \lim_{B \rightarrow \infty} \left( \frac{h_{sat} t}{B + t} \right) = 0 \tag{6}$$

$$\lim_{t \rightarrow B} h(t) = \lim_{t \rightarrow B} \left( \frac{h_{sat} t}{B + t} \right) = \frac{h_{sat}}{2} \tag{7}$$

Entonces el parámetro B es como un tiempo de retardo en la hidratación de las muestras, donde influirá en alcanzar el punto de saturación (h<sub>sat</sub>). Cuando B → 0 nos aproximamos rápidamente a h<sub>sat</sub> y mientras B → ∞ la muestra no se hidrataría.

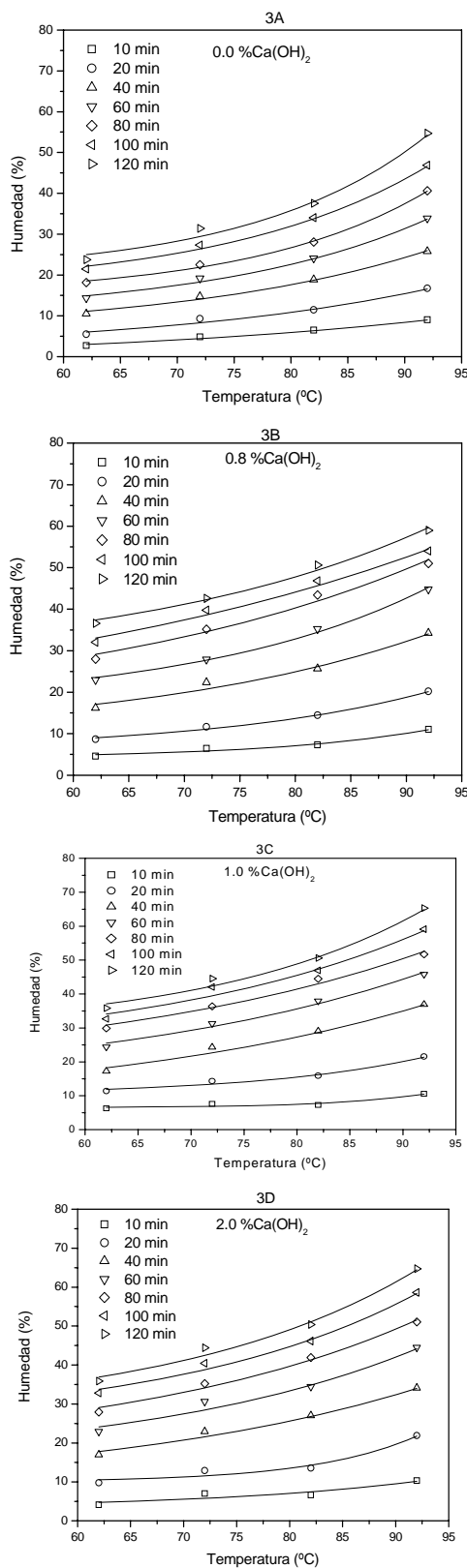


Figura 3A, 3B, 3C, 3D. Los perfiles de hidratación de los granos de maíz como una función de la temperatura de cocción a diferentes concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub>.

b) Velocidad de hidratación

Para determinar la velocidad de hidratación del grano de maíz se obtiene derivando la ecuación (1c) y como resultado obtenemos:

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{h_{sat}B}{(B+t)^2} \tag{7}$$

Condiciones de frontera que debe cumplir (8) son:

$$V = \frac{dh}{dt} = \begin{cases} V_{max} \Leftrightarrow t \rightarrow 0 \\ 0 \Leftrightarrow t \rightarrow \infty \end{cases} \tag{8}$$

La velocidad es máxima para cuando  $t \rightarrow 0$  debido a que se tienen mayor capacidad de absorción de moléculas de agua en los espacios disponibles en el interior del grano, y para cuando  $t \rightarrow \infty$  los espacios receptores de las moléculas de agua tiende a disminuir y como consecuencia la velocidad tiende a cero. Sustituyendo las condiciones de iniciales (8) en (7):

$$\lim_{t \rightarrow 0} V = \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{h_{sat} \cdot B}{(B+t)^2} \right) = \frac{h_{sat} \cdot B}{B^2} = \frac{h_{sat}}{B} = V_{max} \tag{9}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{h_{sat} \cdot B}{(B+t)^2} \right) = 0 \tag{10}$$

Hemos encontrado la velocidad máxima cuando  $t \rightarrow 0$  y su valor es  $V_{max} = h_{sat} / B$ . Además con las ecuaciones (1a) y (7) podemos predecir la hidratación y velocidad de hidratación de las muestras de maíz apropiadamente para todo tiempo. El comportamiento asintótico de la velocidad de hidratación cuando  $t \rightarrow \infty$  y que su valor tiende a cero debido a que ya no se existe vacancias en el interior del grano de maíz donde se pueda incorporar las moléculas de agua.

4. Análisis estadístico

Todos los tratamientos fueron realizados aleatoriamente y los datos de hidratación y de velocidad de hidratación se analizaron estadísticamente usando el SAS Systems for Windows software, versión 6.12 TS020 (SAS, Statistical Analysis System, Institute Inc., Cary, NC, 1996). El análisis de variancia y F-tests se usó para determinar las diferencias significativas entre los tratamientos térmicos a una  $P \leq 0.05$ . Las comparaciones múltiples de medias fueron hechas a través de la diferencia mínima significativa (LSD).

5. Resultados y discusión

En la figura 1A, 1B, 1C, 1D podemos observar los perfiles de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas y concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub> en función del

tiempo de cocción. El modelo matemático predice que la hidratación del grano de maíz, para  $t \rightarrow 0$  es cero y para  $t \rightarrow \infty$  tiende asintóticamente a un valor de saturación o humedad de equilibrio ( $h_{sat}$ ) [4]. Este comportamiento asintótico nos pronostica que toda muestra tratada hidrotérmicamente tiene una capacidad límite de hidratarse. Igualmente se observan que incrementos de la temperatura del agua de cocción, que la hidratación se observa más alta tendiendo a un punto de saturación, estos resultados están de acuerdo con el modelo matemático que se propone a través de la ecuación de Michaelis-Menten. Se puede afirmar que el incremento de la temperatura del agua de cocción al agregarle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  produce una mayor hidratación del grano de maíz de manera significativa comparando con muestras sin adición de cal. Las curvas de hidratación a 62, 72, 82, y 92 °C exhiben un comportamiento típico de la hidratación del grano de maíz de acuerdo con Martínez-Herrera et al, (1979) [6]. La pérdida de materia seca no influye de manera significativa en los perfiles de hidratación del grano de maíz durante el proceso de cocción según lo publicado previamente por Resio et al (2006) [7]. Entonces la hidratación del grano de maíz durante el proceso de cocción va a estar determinado por la temperatura y tiempo de cocción.

Estos resultados están de acuerdo con lo publicado previamente, en el cual demostraron que la incorporación de agua al interior del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización sigue un proceso no lineal con el incremento del tiempo de reposo [1]. Esto pareciera contradictorio ya que en este trabajo se alcanza una hidratación del 65%, demostrando que la hidratación del grano de maíz depende del tiempo de cocción y de la temperatura del agua de cocción [4]. Como se muestra en el trabajo recientemente publicado donde se demostró que durante la hidratación en la fase de cocimiento alcanza la saturación del grano en menor tiempo a mayor temperatura y concentración de cal [9]. Entonces podemos mencionar que el punto de saturación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización dependerá del tiempo de cocción y de la temperatura del agua de cocción con o sin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . De acuerdo con los trabajos publicados encontraron que el tiempo óptimo de cocción a 92°C es de 40 minutos y para 72°C es de 100 minutos, entonces el tiempo de cocción recomendable depende de la temperatura del agua de cocción y de la concentración del hidróxido de calcio como se observa en este trabajo de investigación [4].

El porcentaje de hidratación que alcanza el grano de maíz durante el proceso de cocción alcalina de 2% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 40 minutos es aproximadamente del 35% a 92°C, por lo tanto el tiempo recomendable para una cocción a 82°C podría fluctuar de 60 a 65 minutos, y para una cocción a 72°C alrededor de 100 minutos [9]. Estos resultados están de acuerdo con lo previamente reportado donde encontraron que al disminuir la concentración del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el agua de cocción se incrementa el tiempo de cocción. Existiendo una relación entre el tiempo de cocción óptimo

y la concentración del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el agua de cocción [10]. En las figuras 2A, 2B, 2C, y 2D se puede observar la velocidad de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas de cocción y con diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en función del tiempo de cocción. La velocidad de hidratación incrementa con el aumento de la temperatura de cocción y concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , observando que velocidad máxima para tiempos cortos cuando  $t \rightarrow 0$  y alcanzado una velocidad mínima para tiempos largos cuando  $t \rightarrow \infty$ . Este comportamiento puede ser modelado derivando la ecuación de Michaelis-Menten con respecto del tiempo. Los altos valores de la velocidad de hidratación para cuando  $t \rightarrow 0$  se deben a la naturaleza de la capilaridad presentes en la superficie del grano de maíz. Cuando estas capilaridades son expuestas a las moléculas de agua, se activa la succión las mismas capilaridades dando origen al gradiente de hidratación causando una rápida hidratación de los granos de maíz [4]. Los valores de la velocidad de la hidratación dependen del tiempo, la temperatura del agua de cocción y de la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Podemos observar que la velocidad de hidratación decrece al disminuir la temperatura de cocción y el hidróxido de calcio. La dependencia de la temperatura del agua de cocción se puede modelar con la siguiente ecuación:

$$h(T) = h_0 + C e^{T/k}$$

donde  $h(T)$ : es el porcentaje de hidratación del maíz a una temperatura  $T$  y  $C$ : es una constante con unidades de hidratación,  $k$ : es una constante con unidades de temperatura.

## 6. Conclusiones

- Se hace una predicción significativa, que la velocidad inicial de hidratación de las muestras para cuando  $t \rightarrow 0$  es máxima con un valor de  $V_{max} = h_{sat} / B$ .
- El comportamiento de la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización se puede modelar a través de la adecuación de parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten. Obteniendo valores del coeficiente de determinación muy altos, indicando que esta ecuación se ajusta muy bien a los datos experimentales.
- A través de la cinética de hidratación para diferente tiempo y temperatura, con varias concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se establece un modelo matemático que se ajusta para todo tiempo, dentro de los límites para tiempos cortos cuando  $t \rightarrow 0$  y para tiempos largos cuando  $t \rightarrow \infty$ ; así como también para la velocidad de hidratación. Se observa un efecto de sinergia entre la temperatura de cocción y la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para los resultados de hidratación y de la velocidad de hidratación del grano de maíz.

### **Agradecimientos**

Al apoyo financiero de la SIP-IPN a través de proyectos 20060036, 20070645.

### **Referencias**

- [1] S. Bedolla, M. G. Palacios, L. W. Rooney, K. C. Diehl, M. N. Khan, *Cereal Chemistry*, **60**, 263 (1983).
- [2] L. T. Fan, P. S. Chu, J. A. Shellenberger, *Cereal Chemistry*, **40**, 303 (1963).
- [3] J. L. Fernández-Muñoz, R. C. Pless, H. E. Martínez-Flores, M. Leal, *Cereal Chemistry*, **79**, 162 (2002).
- [4] M. Peleg, *Journal of Food Science*, **53**, 1216 (1988).
- [5] A. L. Lehninger. *Bioquímica*, cap. 9, Ediciones Omega (Barcelona,1993).
- [6] M. Martínez-Herrera, P. A. Lanchance, *Journal Food Science*, **84**, 188 (1979).
- [7] C. A. Resio, R. J. Aguirre, C. Suarez, *Journal Food Engineering*, **72**, 247 (2006).
- [8] S. Noorbakhsh, L. Tabil, A. Ghazanfari, *Asian Journal Plant Science*, **5**, 805 (2006).
- [9] J. Laria, E. Meza, M. Mondragon, R. Silva, J. L. Peña, *Journal Food Engineering*, **78**, 451 (2005).
- [10] R. Ramos, M. Peset, C. O'Connor, C. R. Pless, *Cereal Chemistry*, **81**, 308 (2004).