

Estudio de la composición química de pericarpio de maíz con las técnicas XPS y EDAX

P. Bartolo-Pérez,^{1,2,&} J.L. Peña,^{1,2} A. Cruz-Orea,^{2,3} A. Calderón²

¹CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada
Apartado Postal 73, Cordemex. 97310 Mérida, Yuc., México

[&]E-mail: pascual@kin.cieamer.conacyt.mx

²CICATA-IPN. Legaria 694 Col. Irrigación. 11500 México, D.F.

³CINVESTAV-IPN, Departamento de Física. Apartado Postal 14-740, 07000 México, D.F.

RESUMEN

Se utilizaron las técnicas de superficies XPS y EDAX para determinar la composición química de pericarpio de maíz crudo y maíz sometido a un proceso de nixtamalización tradicional variando el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. También se utilizó maíz con 1 y 2 % de NaOH y 1 % de KOH. Con XPS se observa que, el pericarpio crudo y cocido está compuesto principalmente de C y O. Además, el pericarpio crudo tiene una cantidad pequeña de N; mientras que el pericarpio cocido tiene cantidades pequeñas de Ca y N. Para el pericarpio crudo y cocido con 0, 2 y 3 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cantidad de C es mayor en la parte exterior comparada con la interior. En cambio, el pericarpio cocido con 4 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene mayor cantidad de C en la parte interior. Todas las muestras de pericarpio tienen cantidades de Si y Al cercanas al límite de detección de la espectroscopia XPS. En el pericarpio cocido con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el Ca forma el compuesto CaCO_3 . Mientras que en el pericarpio cocido con 1 y 2 % de NaOH y 1 % de KOH, el sodio y el potasio forman los compuestos Na_2CO_3 y KNO_3 , respectivamente. Por otro lado, los resultados EDAX muestran también, además de señales intensas de K, para el pericarpio crudo, y Ca, para el cocido, la existencia de picos pequeños de Si, P y S.

ABSTRACT

XPS and EDAX surface techniques were used to determine the chemical composition of pericarp of crude maize and maize submitted to a process of traditional nixtamalization varying the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Also maize with 1 and 2 % of NaOH and 1 % of KOH was used. With XPS it is observed that, pericarp crude and cooked are compound mainly of C and O. In addition, pericarp crude has a small amount of N; whereas pericarp cooked has small amounts of Ca and N. For pericarp crude and cooked with 0, 2 and 3 % of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the amount of C is greater in the outer part compared with the inner. However, pericarp cooked with 4 % of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has greater amount of C in the inner part. All the samples of pericarp have amounts of Si and Al near ones to its limits of detection of XPS spectroscopy. In pericarp cooked with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the Ca forms the compound CaCO_3 . Whereas in pericarp cooked with 1 and 2 % of NaOH and 1 % of KOH, sodium and potassium they form the compounds Na_2CO_3 and KNO_3 , respectively. On the other hand, results EDAX also show, besides of signals intense of K, for pericarp crude, and Ca, for the cooked, the existence of small peaks of Si, P, and S.

PACS: 68.55.Nq, 82.80.-d.

Keywords: XPS and EDAX spectroscopies, chemical composition, pericarp maize.

INTRODUCCIÓN

Actualmente en México, el maíz representa la componente más importante de la producción agrícola, ya que ocupa cerca de la mitad (47.2 %) de la superficie destinada a la agricultura, con 6.8 millones de hectáreas, que representan el 72.2 % del volumen de la producción agrícola. Para consumo humano se

somete al maíz al proceso de cocimiento en una solución alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que hace que la tortilla tenga mejor calidad nutricional.

El grano de maíz es el cereal más grande, con un peso de 250 a 300 mg cada uno. Este se compone de una cáscara delgada que encierra a la semilla. La cáscara forma una cubierta completa de la semilla, y está compuesta de la cofia y el pericarpio. El

pericarpio, que es la parte estructural más externa del grano, es una película cuyo espesor normalmente varía de 60 a 80 μm [1], el cual está formado por un tejido denso y correoso, cuya composición es 77.7 % fibra, 9.1 % proteína, 7.3 % almidón, 1 % grasa y 4.4 % de otras sustancias [2]. Empezando desde la región exterior, las partes del pericarpio son la cutícula (con grosor de 0.7 a 1 μm), la epidermis (con grosor de 4 a 6 μm), el mesocarpio, las celdas cruzadas y las celdas tubulares.

El contenido de Ca en el maíz es de apenas 30 ppm, esta cantidad es baja comparada con los requisitos mínimos necesarios para una alimentación adecuada; sabiendo sobre todo que el Ca es uno de los elementos principales en la composición de los huesos. Al utilizar el proceso tradicional para preparar masa y harinas instantáneas de nixtamal, ocurren pérdidas importantes de tiamina, niacina, riboflavina, grasa y fibra. La mayoría de estos nutrientes y otros componentes perdidos durante la nixtamalización se encuentran principalmente en las porciones externas del grano, como son el pericarpio y capas aleurónicas. En particular se ha visto que durante el cocimiento alcalino del maíz, la mayor parte del calcio es retenido en el pericarpio; por lo que es de primordial importancia el hecho de que cierta cantidad del pericarpio que no se desecha junto con el nejayote pasa a formar parte de la masa o de la harina. Además, el pericarpio tiene un peso de aproximadamente el 5 % del peso total del maíz, y se compone de hemicelulosa y en menor medida de celulosa, los cuales tienen importancia para la alimentación como fibra dietética.

Los análisis de superficie se usan como apoyo para resolver, o entender un poco más, una gran variedad de problemas en la ciencia de materiales. Los resultados del análisis se aplican en la industria para el control de calidad y de procesos, en el desarrollo de dispositivos y en otras áreas de la industria de semiconductores, metalúrgica, petroquímica y polímeros. En la actualidad existe una gran cantidad de técnicas de análisis de superficies que permiten estudiar una variedad de tipos de materiales sólidos. Cada técnica proporciona cierto tipo de información, y el uso combinado de varias de ellas permite obtener una caracterización más completa del problema que se desea resolver. Una de las técnicas de análisis de superficies que se utiliza con mucha frecuencia, posiblemente debido a la relación cercana entre la investigación básica y las aplicaciones industriales, es la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) [3,4]. Otra técnica complementaria de la anterior es el análisis de rayos X por dispersión de electrones (EDAX) [5]. En este trabajo se estudia la composición química de pericarpio de maíz con las espectroscopias XPS y EDAX. También se determina

el estado de oxidación del Ca.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizó maíz clase "Toluca" crudo y sometido a un proceso de nixtamalización tradicional [6,7], en el cual se varió el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal) en 0, 2, 3 y 4 %, con respecto al peso de maíz utilizado. También se utilizó maíz con 1 y 2 % de NaOH y 1 % de KOH. En la nixtamalización se usó una proporción de 3:1 de peso de agua destilada y maíz (agua:maíz). La temperatura final de cocido fue de 76 °C durante 15 minutos. Posteriormente los granos de maíz permanecieron en reposo en el nejayote durante 12 h, y a continuación el maíz fue lavado. Inmediatamente después de este proceso se desprendió el pericarpio de los granos de maíz. Las muestras de pericarpio que se obtuvieron fueron de aproximadamente 1 cm^2 .

Se analizó con la técnica XPS y EDAX la parte exterior e interior de pericarpio de maíz crudo y cocido. Los análisis XPS fueron realizados en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. La presión durante los análisis fue de 5×10^{-9} Torr. Los análisis se realizaron excitando con una fuente no monocromática de rayos X usando un ánodo de Al con energía de 1486.6 eV. Las muestras de pericarpio se colocaron en una posición de 60° con respecto a la fuente de rayos X. La región analizada en cada pericarpio es del orden de 3x3 mm. Los análisis se hicieron sin erosión con el cañón de iones de Ar para evitar posibles modificaciones a la superficie de las muestras. Primero se realizaron análisis XPS generales para determinar los elementos químicos presentes en la superficie. Posteriormente, para determinar los tipos de compuestos que se forman con el Ca, Na y K, se realizaron análisis con alta resolución tomando datos en las regiones de energía del Ca 2p y C 1s. Los análisis EDAX se realizaron en un equipo Jeol JMS-35C. Las muestras fueron bombardeadas con un haz de electrones con energía de 25 keV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan los espectros XPS generales (0-600 eV) de pericarpio de maíz crudo y cocido sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En estos espectros se observan picos intensos de C y O; así como picos pequeños de N y picos de Si (99) y Al (73 eV) cercanos al límite de detección de la técnica (~ 0.1 % at.). Además de estos elementos químicos detectados, se debe tomar en cuenta que con la espectroscopia XPS no se puede detectar la presencia de H. En la Fig. 2 se observa que el pericarpio de maíz nixtamalizado cocido con 2, 3 y 4 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, está formado principalmente de C y

O, así como concentraciones pequeñas de N y Ca y muy pequeñas de Si y Al. En la Fig. 3 se presentan los espectros XPS de pericarpio de maíz cocido con 1 % de KOH y 1 y 2 % de NaOH. Para determinar el tipo de compuesto que forma el Ca, se realizó un análisis XPS con alta resolución de la ventana de energía de Ca 2p_{3/2}. En la Fig. 4 se presenta el pico de Ca 2p_{3/2} para el pericarpio cocido con 3 % de Ca(OH)₂.

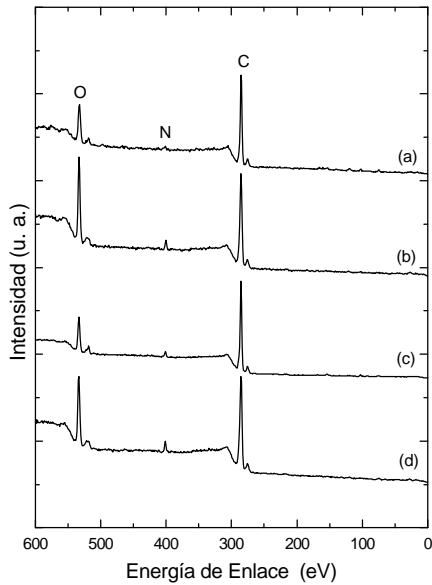


Figura 1. Espectro XPS de pericarpio crudo (a) exterior y (b) interior y cocido sin Ca(OH)₂ (c) exterior y (d) interior.

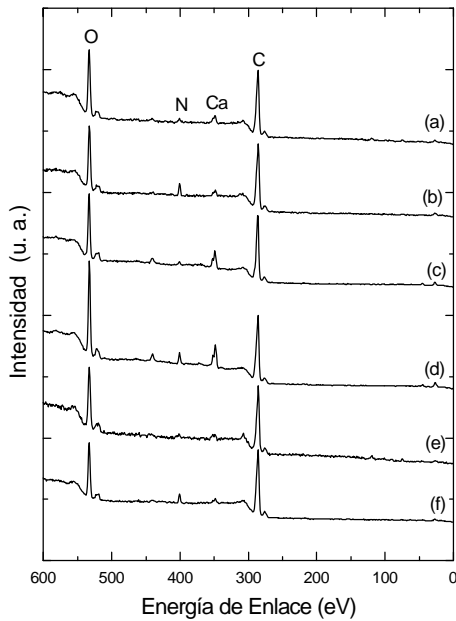


Figura 2. Espectros XPS de pericarpio cocido con Ca(OH)₂: 2 % (a) exterior y (b) interior, 3 % (c) exterior y (d) interior y 4 % (e) exterior y (f) interior.

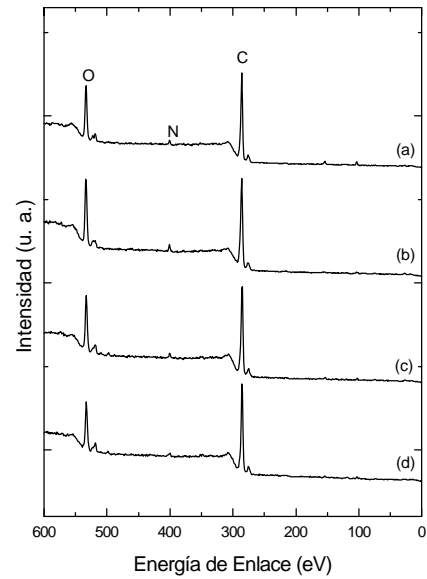


Figura 3. Espectros XPS de pericarpio cocido con 1 % de KOH (a) exterior y (b) interior y con NaOH (c) 1 % exterior y (d) 2 % exterior.

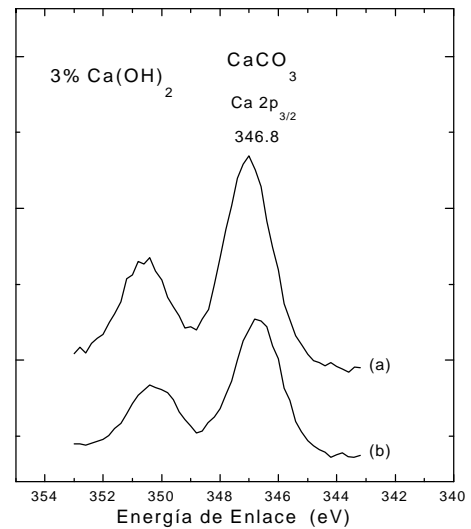


Figura 4. Picos XPS de Ca2p_{3/2} de pericarpio cocido con 3 % de Ca(OH)₂: (a) exterior y (b) interior.

Para determinar las concentraciones atómicas relativas se utilizó la siguiente expresión [4]:

$$C_x = \frac{(I_x / S_x)}{\sum_i (I_i / S_i)}$$

donde C_x es la concentración atómica relativa, I_x es el área debajo del pico de fotoelectrones, S_x es el factor de sensibilidad relativo y la *i* corre sobre todos los picos principales de los elementos químicos presentes

en el espectro XPS. Usando los factores de sensibilidad del software del equipo de análisis: $S_O = 0.67$, $S_N = 0.43$, $S_{Ca} = 1.56$ y $S_C = 0.25$, se obtienen las concentraciones atómicas presentadas en la Tabla I. Los factores de O, Ca y C son muy cercanos a los obtenidos a partir de calcita ($CaCO_3$) [8].

Tabla 1. Concentraciones atómicas porcentuales en pericarpio crudo y cocido.

| Pericarpio | C | O | N | Ca |
|----------------------------------|------|------|-----|-----|
| <i>Crudo</i> | | | | |
| Exterior | 80.4 | 16.7 | 3 | |
| Interior | 73.9 | 22.7 | 3.4 | |
| <i>0 % de Ca(OH)₂</i> | | | | |
| Exterior | 62.2 | 33.6 | 4.2 | |
| Interior | 54.3 | 42.5 | 3.2 | |
| <i>2 % de Ca(OH)₂</i> | | | | |
| Exterior | 71 | 25.6 | 2 | 1.5 |
| Interior | 69.5 | 23.9 | 5.5 | 1.2 |
| <i>3 % de Ca(OH)₂</i> | | | | |
| Exterior | 67.8 | 26.4 | 3.7 | 2.1 |
| Interior | 62.3 | 29.5 | 4.6 | 3.4 |
| <i>4 % de Ca(OH)₂</i> | | | | |
| Exterior | 67.9 | 27.9 | 2.1 | 2.1 |
| Interior | 73.7 | 21.2 | 4.6 | 0.5 |
| <i>1 % KOH</i> | | | | |
| Exterior | 77.2 | 20.6 | 2.2 | |
| Interior | 79.1 | 19.3 | 1.6 | |
| <i>1 % NaOH</i> | | | | |
| Exterior | 80.2 | 18.4 | 1.5 | |
| <i>2 % NaOH</i> | | | | |
| Exterior | 58.3 | 38.7 | 3 | |

Como se observa en la Tabla I, las muestras de pericarpio de maíz crudo y cocido sin $Ca(OH)_2$ presentan una cantidad de C mayor en la parte exterior que en la interior. Mientras que la cantidad de O es mayor en la parte interior. Por otro lado, el pericarpio cocido con 2 y 3 % de $Ca(OH)_2$ presentan una cantidad de C mayor en la parte exterior; en cambio el pericarpio cocido con 4 % de $Ca(OH)_2$ presenta una cantidad de C mayor en la parte interior. En el pericarpio cocido con 4 % de $Ca(OH)_2$, la cantidad de Ca tiende a disminuir, comparada con el pericarpio cocido con 3 % de $Ca(OH)_2$. Lo anterior puede ser debido a que para el pericarpio cocido con 4 % de $Ca(OH)_2$, la destrucción de la superficie es tan intensa que no se observa ya ninguna forma definida, se ha perdido totalmente la epidermis, y hay una notable destrucción del pericarpio en todo su volumen [9]. En la Tabla 1, también se presentan las concentraciones atómicas del pericarpio cocido con 1 % de KOH y 1 y 2 % de NaOH. Para esta última muestra solo se analizó la parte exterior, ya que la

muestra se fracturó al intentar analizarla en la parte interior.

De los análisis XPS de las ventanas de energía del pico $2p_{3/2}$ del Ca, y comparando con resultados experimentales previos [10], se observa que, en todas las muestras de pericarpio exterior e interior de maíznixtamalizado cocido con $Ca(OH)_2$, se forma el compuesto $CaCO_3$; es decir, el Ca aparece con valencia +2. Para determinar la posición exacta del pico $2p_{3/2}$ de Ca, se tomó como referencia el pico 1s de C en 284.6 eV. En el espectro XPS general del pericarpio cocido con 1 % de KOH no se puede determinar con certeza la existencia de K. Sin embargo al incrementar el tiempo de análisis y trabajando con alta resolución, se determina que el pico $2p_{3/2}$ de K y 1s de C se encuentran en 293.2 y 286.2 eV, respectivamente. Estos valores nos indican que en el pericarpio de maíz cocido con 1 % de KOH, el potasio forma el compuesto KNO_3 . Mientras que en el pericarpio cocido con 1 y 2 % de NaOH, el sodio forma el compuesto Na_2CO_3 [10].

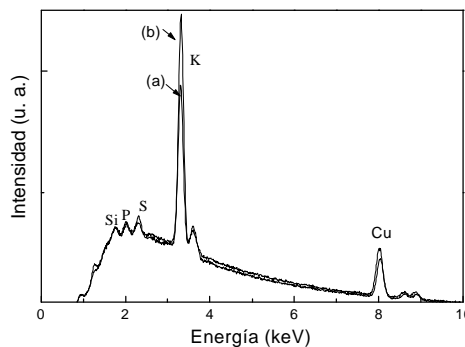


Figura 5. Espectros EDAX de pericarpio (a) crudo exterior y (b) cocido interior sin $Ca(OH)_2$.

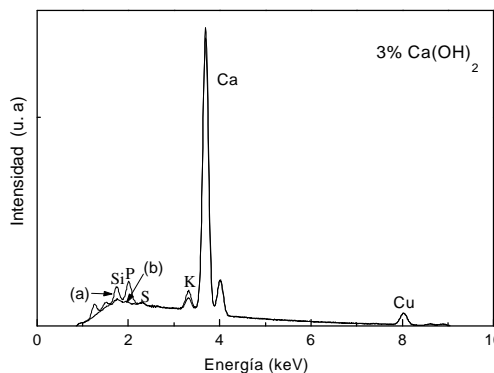


Figura 6. Espectros EDAX de pericarpio cocido con 3 % de $Ca(OH)_2$ exterior y (b) interior.

En la Fig. 5 se presentan los espectros EDAX del pericarpio de maíz crudo exterior y cocido interior

sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los espectros EDAX del pericarpio crudo interior y cocido exterior sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son similares a los presentados en la Fig. 5 (a) y (b), respectivamente. En esta figura se observa que además de los picos intensos de K, hay picos pequeños de Si, P y S. La señal de Cu que se observa proviene de la contaminación de las paredes del equipo de análisis. En la Fig. 6 se presenta los espectros EDAX del pericarpio de maíz cocido con 3 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las señales de Ca son similares para las partes exterior e interior. Por otro lado, las señales de Si, P y K son mayores en la parte exterior.

CONCLUSIONES

Con la espectroscopia XPS se observa que, el pericarpio de maíz (exterior e interior) crudo y cocido sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está formado principalmente de C y O; así como una cantidad pequeña (~ 4 % at.) de N. La concentración atómica de C es mayor en la parte exterior, comparada con la interior. El pericarpio de maíz cocido, mediante un proceso de nixtamalización tradicional, con 2, 3 y 4 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está formado principalmente de C y O; así como cantidades pequeñas de N y Ca. El pericarpio cocido con 2 y 3 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presenta una concentración de C mayor en la parte exterior, mientras que el pericarpio cocido con 4 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presenta una cantidad de C mayor en la parte interior. La muestra de pericarpio cocido con 3 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es la que presenta mayor cantidad de Ca. Mientras que en la cocida con 4 %, el Ca tiende a disminuir, debido posiblemente a que su superficie se ha destruido considerablemente por el proceso de cocimiento alcalino. En todas las muestras de pericarpio crudo y cocido se detectan señales de Si y Al cercanas al límite de detección de la técnica XPS. La presencia del Al puede ser debida a contaminación de la montura sobre la cual se coloca la muestra. La posición (346.8 eV) y forma del pico $2p_{3/2}$ de Ca en el pericarpio cocido con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indica que se forma el compuesto CaCO_3 . En el pericarpio cocido con 1% de KOH el potasio forma el compuesto KNO_3 . Mientras que en el pericarpio cocido con 1 y 2 % NaOH el sodio forma el compuesto Na_2CO_3 . Los espectros EDAX muestran también, además de las señales intensa de K para el pericarpio crudo y Ca para el cocido, la existencia de picos pequeños de Si, P y S.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ing. Wilian Cauich por su apoyo proporcionado en los análisis de superficies. Este trabajo fue financiado parcialmente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

REFERENCIAS

- [1] M.J. Wolf, C.L. Buzan, M.M. MacMasters, and C.E. Rist. *Cereal Chem.* **29**, 321 (1952).
- [2] Klaus J. Lorenz, Karel Kulp, and Marcel Dekker. *Handbook of Cereal Science and Technology*, Inc. New York, 1991.
- [3] T.L. Barr, *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1994).
- [4] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña, M.H. Farías. *Rev. Mex. Fis.* **44**, 9 (1998).
- [5] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Roming, C.E. Fiori, E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1992.
- [6] O. Paredes-López and M.E. Saharópulus. *J. Food Technol.* **17**, 687 (1982).
- [7] R.R. Robles, E.D. Murray, and O. Paredes-López. *Int. J. Food Sci. Technol.* **23**, 91 (1988).
- [8] D.R. Baer and J.F. Moulder. *Surf. Sci. Spectra* **2**, 349 (1993).
- [9] R.A. Muñoz-Hernández, A. Calderón, S.A. Tomás, A. Cruz-Orea, J.F. Aguilar-Gutierrez, F. Sánchez Sinencio. *Superficies y Vacío*, (en prensa 1999).
- [10] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Editor), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1979).