

Estudio de la Influencia del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las Películas de Pericarpio de Maíz Nixtamalizado mediante Técnicas Fototérmicas

R. A. Muñoz Hernández y A. Calderón
CICATA-IPN, Legaria 694 Col. Irrigación, México D. F.
E-mail: calder@dfi.telmex.net.mx

A. Cruz-Orea y F. Sánchez Sinencio
PMCATA, CINVESTAV-IPN. Apdo. Postal 14-740, 07000 México D. F.

S. A. Tomas y G. González de la Cruz
CINVESTAV-IPN, Depto. de Física. Apdo. Postal 14-740, 07000 México D. F.

Resumen

Presentamos un estudio de la influencia del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre las propiedades térmicas y ópticas de películas de pericarpio obtenidas de granos de maíz nixtamalizado utilizando técnicas fototérmicas. Además, investigamos la integración de calcio y los cambios morfológicos que toman lugar en estos biopolímeros utilizando análisis por difracción de rayos-x y microscopía óptica. El proceso de nixtamalización se realizó empleando soluciones alcalinas con concentraciones variables de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nuestros resultados revelan un notable incremento en la difusividad térmica de las películas de pericarpio en función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado en el proceso de nixtamalización, lo cual puede explicarse en virtud de los resultados que hemos obtenido de una penetración e integración de calcio en forma de microcristales de CaCO_3 en estos biopolímeros y principalmente la degradación que sufren sus capas por la acción del medio alcalino de disolución de hemicelulosa, en particular las capas más externas cutícula y epidermis. El análisis de los espectros de absorción ópticos revelan la presencia de pigmentos o-glucósidos del tipo flavonoides en el pericarpio que son sensibles al medio alcalino y se caracterizan por una notable banda de absorción entre 400-450 nm que proporciona la característica pigmentación amarillenta a estos biopolímeros.

Abstract

We present a study of the influence of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the thermal and optical properties on pericarp films obtained from nixtamalized corn grains using photothermal techniques. Besides this, we studied the calcium integration and the morphological changes in these biopolymers by using x-ray diffraction analysis and optical microscopy. The nixtamalization process was performed using alkaline solutions with different $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentrations. We obtained that the thermal diffusivity of the pericarp films has a remarkable increase with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration used in the nixtamalization process, which can be explain with our results of a calcium penetration and integration in form of CaCO_3 microcrystals in these biopolymers and mainly the degradation in its layers by the alkali medium action of hemicellulose dissolution, especially the most external layers: cuticle and epidermis. The analysis of optical absorption spectra show the presence of o-glycosides pigments type flavonoids in the pericarp which are sensitive to alkali medium and they are characterized by a remarkable absorption band between 400 and 450 nm which give the characteristic yellow pigmentation in these biopolymers.

PACS: 78.20.Hp; 44.50.+f

INTRODUCCION

Los productos cocidos en un medio alcalino (productos nixtamalizados) desempeñan un papel fundamental en la dieta de la población en América Latina y sur de los Estados Unidos. Sólo las tortillas proveen el 70% de las calorías y la mitad de la proteína de la dieta de buena parte de la población mexicana [1]. El entendimiento de los cambios físicos y químicos que sufren las distintas partes de los granos del maíz, en función de los parámetros que caracterizan el proceso de la nixtamalización [2-4], es fundamental para el mejoramiento del producto y la optimización en su elaboración.

La incorporación del pericarpio en la elaboración de harinas obtenidas de maíz nixtamalizado determina la

calidad (características organolépticas y de textura) del producto final [5, 6]. Sin embargo, no se dispone aún de un conocimiento de las propiedades físicas y químicas del pericarpio después del proceso alcalino de nixtamalización. A diferencia de la gran cantidad de estudios realizados acerca de las propiedades y transformaciones del almidón en el endospermo [7-10], la investigación en el pericarpio ha sido escasa [11].

El pericarpio es la parte estructural más externa del grano, excepto en un área relativamente pequeña de la base, cubierta por la cofia. Los tejidos del pericarpio y la cofia son continuos y forman una cubierta completa de la semilla [11]. El pericarpio es una película cuyo espesor generalmente varía de 60 a 80 μm y está formado por un tejido denso correoso cuya composición es 77.7% fibra,

9.1% proteína, 7.3% almidón, 1% grasa y 4.4% de otras sustancias [12].

En este trabajo se estudia la influencia de la concentración de hidróxido de calcio utilizado en el proceso de nixtamalización de granos de maíz sobre las propiedades térmicas y ópticas de las películas de pericarpio obtenidas de estos granos mediante la aplicación de las técnicas fototérmicas de espectroscopia fotoacústica [13-15] y la celda fotoacústica abierta [16-18]. Se investiga la penetración e integración del calcio en estas películas por la acción del cocido alcalino de la nixtamalización mediante difracción de rayos-x, y los cambios ocasionados en su morfología usando microscopía óptica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los granos de maíz utilizados en nuestros experimentos son de la clase "Tabasco" y se sometieron al proceso tradicional de nixtamalización [2], en el cual, para cada caso se varió la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución alcalina. En la Tabla I se dan los diferentes tipos de muestras elaboradas. Para las muestras 2-5 el proceso de cocimiento se suspendió en cada caso hasta antes de que iniciara la ebullición (~ 80 °C), después los granos se dejaron remojar durante 12 horas. Una vez concluido el tiempo de remojo, se eliminó el líquido residual (denominado "nexayote") y los granos se sometieron a dos lavados en agua destilada, posteriormente se retiró el pericarpio de los granos y se dejaron secar. La muestra 1 se obtuvo de grano de maíz sometido únicamente al remojo durante 12 Hrs, sin calor y sin $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla I. Características de elaboración, espesor, frecuencia de corte y difusividad térmica de las muestras.

Muestra	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ % peso	l (mm) ± 1	f_c (Hz) ± 0.1	a (cm^2/s) $\pm 0.2 \times 10^{-4}$
1	0 (crudo)	70	1.6	2.4
2	0 (cocido)	69	1.8	2.7
3	1 (Nixt.)	67	2.6	3.6
4	2 (Nixt.)	63	7.2	9.0
5	3 (Nixt.)	-	-	-
6	4 (Nixt.)	-	-	-

Difusividad térmica

Las mediciones de difusividad térmica se realizaron a temperatura ambiente utilizando la técnica fototérmica denominada celda fotoacústica abierta (CFA) [16-18]. Se usó un láser de He-Ne de 20 mW de potencia como fuente del haz luminoso, el cual fue modulado mediante un modulador mecánico de rapidez variable (SRS-modelo 540). El voltaje de salida de la celda se registró mediante un amplificador lock-in (SRS-modelo 850) y la adquisición de datos se controló a través de un computador.

De acuerdo al modelo de difusión térmico para el efecto fotoacústico, la amplitud de la señal fotoacústica (FA) medida está dada por [18],

$$S = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2\sqrt{f/f_c}) - \cos(2\sqrt{f/f_c})}} \quad (1)$$

donde C_0 es una constante relacionada a las propiedades térmicas del aire, la intensidad de la luz y las características geométricas de la celda, f es la frecuencia de modulación y $f_c (=a/pl^2)$ es un parámetro denominado frecuencia de corte y representa el valor de la frecuencia de modulación para el cual la longitud de difusión térmica $m (= \sqrt{a/pf})$ es igual al espesor l de la muestra.

Fig.1 Amplitud de la señal FA en función de f para las muestras 1, 3 y 4 y curvas de ajuste con la Ec. (1).

El valor de la difusividad térmica a de la muestra en estudio se obtiene mediante el ajuste de la expresión (1) a los datos experimentales de la amplitud de la señal fotoacústica, manteniendo como parámetro de ajuste a la f_c . En la figura 1 se muestran los puntos experimentales de la amplitud de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para las muestras 1, 3 y 4 obtenidas mediante esta técnica, y las correspondientes curvas de ajuste. Los puntos experimentales y la curva de ajuste, correspondiente a la muestra 2, se omitieron por claridad en esta gráfica debido a que se superponen a los de la muestra 1. En la tabla I se presentan los valores obtenidos de la frecuencia de corte y la difusividad térmica para las muestras 1, 2, 3 y 4. Para las muestras 5 y 6 no se realizó la determinación de a debido a que el alto grado de destrucción que presentan en su volumen

da lugar a una razón ruido señal tan alta que impide obtener ajustes confiables a la ecuación (1).

De los valores dados en la tabla I se observa que la difusividad térmica de las películas de pericarpio es notablemente mayor para las muestras nixtamalizadas, y que este aumento depende de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado en el proceso de nixtamalización ($\alpha_3=1.5\alpha_1$ y $\alpha_4=3.7\alpha_1$). Puesto que a es una propiedad volumétrica del material, el incremento de a indica que hay una modificación en su estructura o composición que aumenta con la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado en el proceso de nixtamalización.

Difracción de rayos x.

Las muestras con las distintas características de elaboración indicadas en la tabla I se sometieron a un desecado, se congelaron en nitrógeno líquido y se pulverizaron en un mortero. Con las muestras tratadas de esta manera se obtuvieron los difractogramas de rayos x que se muestran en la figura 2. El análisis de estos

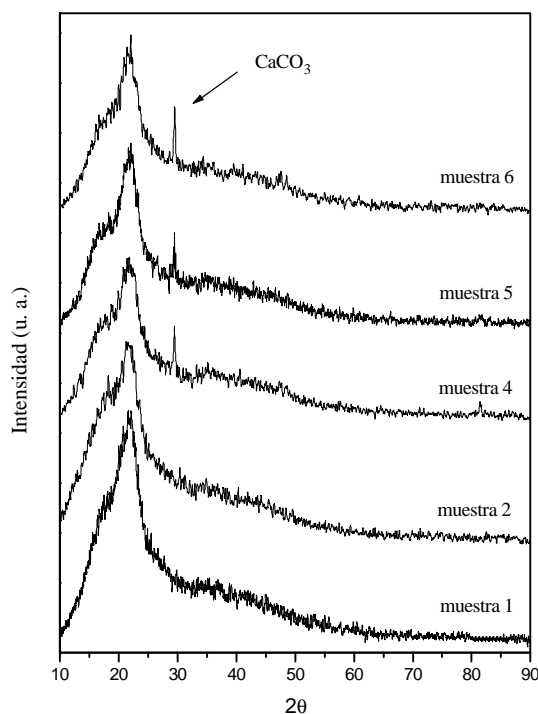


Fig. 2. Difractogramas de rayos x.

difractogramas indica la presencia de una fase cristalina de CaCO_3 , en las muestras nixtamalizadas. Este resultado muestra que existe una penetración de iones de Ca^+ a través del pericarpio en el proceso de nixtamalización los cuales quedan integrados al mismo en la forma de una fase de microcristales de CaCO_3 . Podemos observar que la forma característica de la matriz de celulosa aparece en todos los casos esencialmente sin cambio, debido a que la celulosa no resulta afectada en un medio alcalino.

Análisis microscópico

Las fotografías de las figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, las vistas superficiales y transversales del pericarpio, observados mediante un microscopio óptico metalográfico, de algunas de las muestras dadas en la tabla I. En estas pueden apreciarse, a diferentes magnificaciones, los cambios morfológicos que sufre el pericarpio en los diferentes procesos de nixtamalización.

Para las muestras 1 y 2 se observa en la superficie del pericarpio, que bajo la cutícula se transparenta la forma fibrosa de las celdas que componen la epidermis, figura 3(a). La cutícula es una película semitransparente de 0.7 a 1.0 μm de espesor y relativamente impermeable al agua. Forma una cubierta continua sobre la superficie externa de la epidermis. La epidermis es la capa más externa del pericarpio, tiene de 4 a 6 μm de espesor, y esta formada por celdas alargadas (celdas epidérmicas) compuestas fundamentalmente por hemicelulosa y tubos de celulosa [11].

En la vista superficial de la muestra 3, figura 3(b), observamos una mayor definición de las paredes fibrosas de las celdas epidérmicas, lo cual indica una destrucción parcial de la cutícula. En la figura 3(c), correspondiente a la vista superficial de la muestra 4 se observa ya una marcada erosión en la epidermis, de manera que la cutícula ha desaparecido. Finalmente, en la figura 3(d) que corresponde a la superficie de la muestra 5 se observa que se ha perdido la forma, debido al alto grado de erosión que ha sufrido la superficie.

La figura 4(a) muestra la vista del corte transversal del pericarpio de un grano crudo. Puede observarse la forma continua que presenta el pericarpio. También se observan debajo del pericarpio las celdas (celdas aleuronales) que componen la capa aleuronal y después el endospermo corneo. La capa aleuronal es la parte más externa del endospermo, y su superficie externa está en contacto con el pericarpio. Como puede observarse en esta figura, el pericarpio y la capa aleuronal presentan una unión continua.

En la vista transversal de la muestra 4, figura 4(b), se observa que el pericarpio aún presenta una estructura continua y densa, excepto en la epidermis que aparece dañada. En la superficie interna del pericarpio se observa parte de la capa aleuronal, la cual fue destruida en el proceso de cocimiento alcalino, de manera que el pericarpio se ha desprendido del endospermo.

Finalmente, en la figura 4(c) se muestra la vista transversal de la muestra 5. Se observa claramente que el pericarpio ya no presenta la estructura continua y densa de los casos anteriores, apareciendo sumamente dañado en todo su volumen.

Espectro de Absorción óptico

Las mediciones del espectro de absorción óptico se realizaron a temperatura ambiente en el rango de 300 a 700 nm , mediante la técnica denominada "espectroscopía

fotoacústica” (EFA) [13-15]. El haz de luz emitido por una lámpara de Xenón se interrumpe periódicamente mediante un modulador mecánico de frecuencia fija. El haz de luz modulado se hace pasar a través de un monocromador, y la luz emergente, de longitud de onda λ , se dirige mediante una fibra óptica hacia la ventana de la celda FA, de manera que incida sobre la muestra bajo estudio. La señal FA generada en la celda se registra mediante un amplificador lock-in y la adquisición de datos se controla por medio de un computador.

En la Fig. 5 se muestran los espectros de absorción ópticos diferenciales (diferencia de espectros) de las muestras dadas en la tabla I. En cada caso, el espectro diferencial fue obtenido usando como referencia el espectro de absorción óptico del pericarpio de maíz *in natura*, muestra 1. En estas gráficas se observa la presencia de una marcada banda de absorción en el rango

Fig.3 Vista superficial de la cara externa del pericarpio. Magnificación: 800X. De arriba hacia abajo : (a) muestra 2, (b) muestra 3, (c) muestra 4 y (d) muestra 5.

400-450 *nm* para las muestras que fueron sometidas al proceso alcalino de nixtamalización. Este resultado es indicativo de la sensibilidad de los pigmentos presentes en estos biopolímeros al cocido alcalino y es responsable de la coloración amarillenta característica en estos. Esta banda de 400 a 450 *nm* en el espectro de absorción, nos indica que el tipo de pigmentos responsables de la coloración pueden ser carotenoides [19] o flavonoides

Fig.4 Vista transversal del pericarpio y capa aleuronal. Magnificación: 400X. De arriba hacia abajo : (a) muestra 1, (b) muestra 4 y (c) muestra 5.

[20, 21], sin embargo, es conocido que las pequeñas cantidades de carotenoides (1%), esencialmente xantofilas, presentes en el pericarpio no explica la coloración amarillenta característica en estos biopolímeros [22].

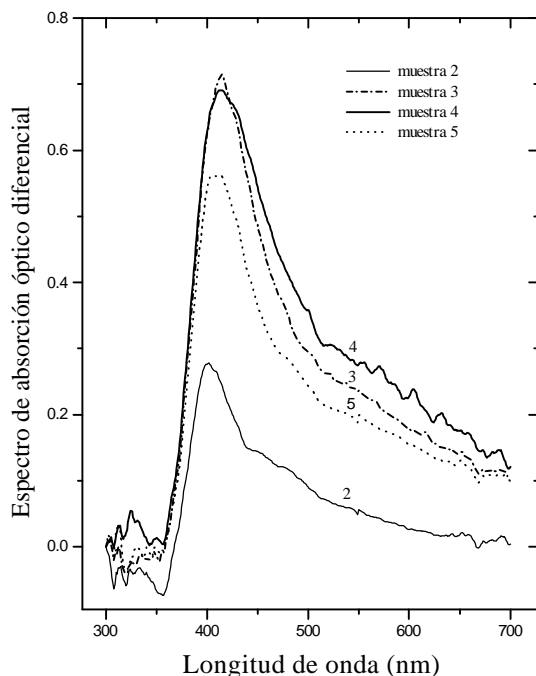


Figura 5 Espectro de absorción óptico diferencial de las películas de pericarpio obtenidas de las muestras 2, 3, 4 y 5 respecto del espectro de absorción de la muestra 1.

CONCLUSIONES

Hemos presentado un estudio acerca de la influencia del hidróxido de calcio sobre las propiedades ópticas y térmicas de las películas de pericarpio obtenidas de granos de maíz sometidos al proceso de nixtamalización con concentraciones variables de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, así como la

forma de integración del calcio en estos biopolímeros y los cambios morfológicos en su estructura.

Los resultados obtenidos para la difusividad térmica de las muestras estudiadas revelan un notable incremento en su valor para las muestras nixtamalizadas que esta en función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este incremento en α puede explicarse en virtud de los resultados que hemos obtenido de los análisis de difracción de rayos-x y microscopía óptica. Esto es, existe una penetración e integración de iones Ca^+ en el pericarpio en la forma de una fase de microcristales de CaCO_3 y principalmente a la ocurrencia de una degradación sobre las capas del pericarpio por la acción del medio alcalino de disolución de hemicelulosa, en particular las capas más afectadas son las externas: cutícula y epidermis. *In natura*, estas capas no porosas forman una cubierta semi-impermeable que proporciona protección térmica y contra la radiación UV al interior del grano de maíz.

El análisis de los espectros de absorción ópticos de las muestras estudiadas revelan la presencia de pigmentos o-glucósidos tipo flavonoides en el pericarpio que son sensibles a la acción del cocimiento alcalino y que se caracterizan por una banda de absorción entre 400-450 nm que proporcionan la característica coloración amarillenta a estos biopolímeros. En un medio neutro o ácido el pigmento flavonoide tiene la estructura del flavón (el cual es incoloro). Bajo la acción de un medio alcalino el flavón adquiere la estructura del flavonol (de color amarillento) debido a la sustitución de grupos hidroxil en sus anillos [23].

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACYT, México. Los autores agradecemos a Marcela Guerrero Cruz, Patricia Rodríguez Fragoso y Esther Ayala Maycotte por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

- [1] O. Paredes López and M. E. Saharopulos, *J. Food. Tec.* 687 (1982)
- [2] A. Trejo González, A. Feria Morales and C. Wild Altamirano, R. E. Feeney and J. R. Whitaker, eds. *Adv. Chem. Ser., Am. Chem. Soc. Washington, D.C.*, **198**, 247 (1982).
- [3] S. Bedolla and L. W. Rooney, *Cereal Foods World*, **27**, 219 (1982)
- [4] M. N. Khan, M. C. DesRosiers, L. W. Rooney, R. G. Morgan and V. E. Sweatt, *Cereal Chem.* **59**, 279 (1982)
- [5] C. E. Choto, M. M. Morad and L. W. Rooney, *Cereal Chem.* **62**, 51 (1985)
- [6] M. N. Khan, L. W. Rooney, D. T. Rosenov and F. R. Miller, *J. Food Sci.* **45**, 720 (1980)
- [7] R. R. Robles, E. D. Murray and O. Paredes López, *International Journal of Food Science and Technology* **23**, 91-98 (1988)
- [8] M. H. Gómez, R. D. Waniska and L. W. Rooney, *Cereal Chem.* **68**, 578-582 (1991)
- [9] G. R. Ziegler, D. B. Thompson and J. Casasnovas,

- Cereal Chem. **70**, 247-251 (1993)
- [10] C. M. Bryant and B. R. Hamaker, Cereal Chem. **74**, 171-175 (1997)
- [11] M. J. Wolf, C. L. Buzan, M. M. MacMasters and C. E. Rist, Cereal Chem. **29**, 321 (1952)
- [12] Klaus J. Lorenz and Karel Kulp, Marcel Dekker, *Handbook of Cereal Science and Technology*, Inc. New York 1991.
- [13] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl.Pys.* **47**, 64 (1976)
- [14] A. Rosencwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973)
- [15] H. Vargas and L. C. M. Miranda, Phys. Rep. **161**, 43-101 (1988)
- [16] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. **62**, 2955 (1987)
- [17] M. V. Marquezini, N. Calla, A. M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Means. Sci Tecnol.* **2**, 396 (1991).
- [18] A. Calderón, R. A. Muñoz Hernández, S. A. Tomas, A. Cruz Orea and F. Sánchez Sinencio, *J. App. Phys.* **84**, 6327-6329 (1998).
- [19] T. W. Goodwin, "The biochemistry of the carotenoids", Vol. I, 2^o Ed., Chapman & Hall (1980) USA.
- [20] L. W. Aurand and A. E. Woods, "Food chemistry", The AVI Publishing Company, Wesport, Connecticut (1973).
- [21] R. A. Muñoz Hernández, PhD. Thesis. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, México D. F., México 1998.
- [22] C. W. Blessin, J. D. Brecher and R. J. Dimler, *Cereal Chem.*, **40**, 582 (1963).
- [23] J. B. Harborne, T. J. Mabry and Helga Mabry, "The flavonoids", Part 1, Academic Press, New York (1975).