

Caracterización Óptica de Centros Absorbentes en Películas Biopoliméricas Obtenidas de Pericarpio de Maíz

R. A. Muñoz Hernández y A. Calderón
 CICATA-IPN, Legaria 694 Col. Irrigación, México D. F.
 E-mail: calder@df1.telmex.net.mx

A. Cruz-Orea, S. A. Tomas y F. Sánchez Sinencio
 CINVESTAV-IPN. Apdo. Postal 14-740, 07000 México City, México

G. Peña Rodríguez
 ESFM-IPN., 07738 México City, México y Depto. de Física-UFPS, A.A 1055, Cúcuta, Colombia.

Presentamos un estudio, mediante la aplicación de la Espectroscopia Fotoacústica y la técnica de separación de la fase de análisis de datos, sobre la caracterización óptica de los centros absorbentes en los biopolímeros de pericarpio de maíz. Nuestros resultados muestran que el espectro de absorción en la región de 300-800 nm en estas películas esta constituido por la superposición de dos centros absorbentes, uno correspondiente a la absorción en la región UV de 300-350 nm por la celulosa en la epidermis y la otra en la región de 375-450 nm correspondiente a los pigmentos presentes en el pericarpio. Mostramos que estos pigmentos corresponden a glucósidos tipo flavonoides que se encuentran enlazados a los azúcares de la hemicelulosa. Observamos una separación espacial de los dos centros absorbentes que esta en función de la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usada en el proceso de nixtamalización y es debida a la disolución de hemicelulosa en las capas más externas de estos biopolímeros.

We present a study about the optical characterization of the absorption centers in corn pericarp biopolymers by means of the Photoacoustic Spectroscopy and Phase Resolved technique. Our results show that the 300-800 nm region of the absorption spectra of these films are constituted by two absorption centers superposition, one of these corresponding to the cellulose of the epidermis (300-350 nm UV region) and the other by pigments present in the hemicellulose of the pericarp (375-450 nm). We demonstrated that these kind of pigments correspond to o-glycosides flavonoids type, which are bound to hemicellulose sugars. We observed a spatial separation of the two absorption centers as a function of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration used in the nixtamalization process and this separation is due to the hemicellulose dissolution in the most external layers of these biopolymers.

PACS: 78.40.-q, 78.40.Me, 78.55.Kz, 82.80.Kq

Introducción

Antes de probar un alimento el consumidor es atraído esencialmente por dos factores; el olor y la apariencia física exterior, la cual incluye el color del producto. Los cambios químicos que toman lugar en el procesamiento de alimentos algunas veces son benéficos pero muchas veces dan como resultado la pérdida de calidad del producto. Ningún cambio es más aparente que uno que involucre un cambio en la pigmentación. Aún si el cambio en color es el único cambio, este podría ser suficiente para propiciar el rechazo del consumidor. La identificación de los pigmentos presentes en alimentos y el conocimiento de los mecanismos que tomen lugar en la degradación de los mismos por el almacenamiento o la acción de algún tipo de procesamiento tiene una importancia especial tanto desde el punto de vista científico como económico [1, 2].

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 [3]. 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 [4-7], 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, de color y textura) del producto final [8, 9]. 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 [10-13], la investigación en el pericarpio ha sido escasa [7, 14].

Se ha demostrado que la Espectroscopia fotoacústica (EFA) representa uno de los medios más efectivos para realizar estudios no destructivos en la materia [15, 16]. La EFA supera muchos de los obstáculos que se presentan cuando se utilizan las espectroscopías ópticas convencionales [17]. En esta técnica, el calor generado por los decaimientos no radiativos inducidos por la absorción

de la luz monocromática modulada incidente sobre la muestra se convierte en sonido, el cual es posteriormente detectado por un micrófono sensible. De esta forma, por ejemplo, al estudiar polvos, el problema de la luz dispersada, la cual afecta la proporción de luz transmitida o reflejada, no ofrece problemas en EFA debido a que solo la luz absorbida se convierte en sonido. Esto permite el estudio en sustancias, que mediante la aplicación de las técnicas convencionales de espectroscopía óptica sería en extremo difícil, por ejemplo, en la diversidad de materiales orgánicos e inorgánicos, como polvos, compuestos amorfos, aceites, etc. Además, con la EFA se tiene la posibilidad de analizar el espectro de absorción en la superficie y a profundidad en una muestra dada [16].

En este trabajo aplicamos la EFA, en combinación con la técnica de separación de la fase (TSF) para el análisis de datos [17], a la caracterización óptica de los centros absorbentes en los biopolímeros de pericarpio de maíz y al estudio de los cambios espectrales que se inducen bajo el proceso de cocido alcalino de nixtamalización en función de la concentración del hidróxido de calcio.

Resultados Experimentales

Los granos de maíz utilizados en nuestros experimentos son de la clase “Tabasco” y se sometieron al proceso tradicional de nixtamalización [4], en el cual, para cada caso se varió la concentración de Ca(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 Ca(OH)₂.

Tabla I. Características de elaboración de las muestras.

Muestra	Ca(OH) ₂ % peso	Estado	l (mm) ± 1
1	0	<i>in natura</i>	70
2	0	Cocido	69
3	1	Nixtamalizado	67
4	2	Nixtamalizado	63
5	3	Nixtamalizado	-

Las mediciones del espectro de absorción óptica se realizaron a temperatura ambiente en el rango de 300 a 700 nm mediante la EFA, en la fig. 1 se muestra el esquema experimental utilizado. 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 *l*, 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.

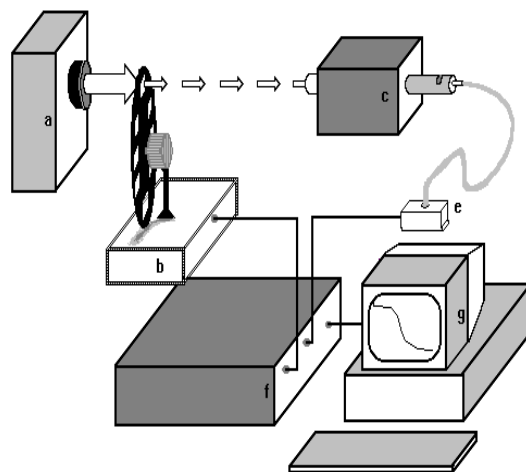


Fig.1 Montaje experimental de la espectroscopia fotoacústica (EFA). (a) Lámpara de Xenón, (b) modulador mecánico, (c) monocromador, (d) fibra óptica, (e) celda fotoacústica, (f) amplificador “lock-in” y (g) computadora.

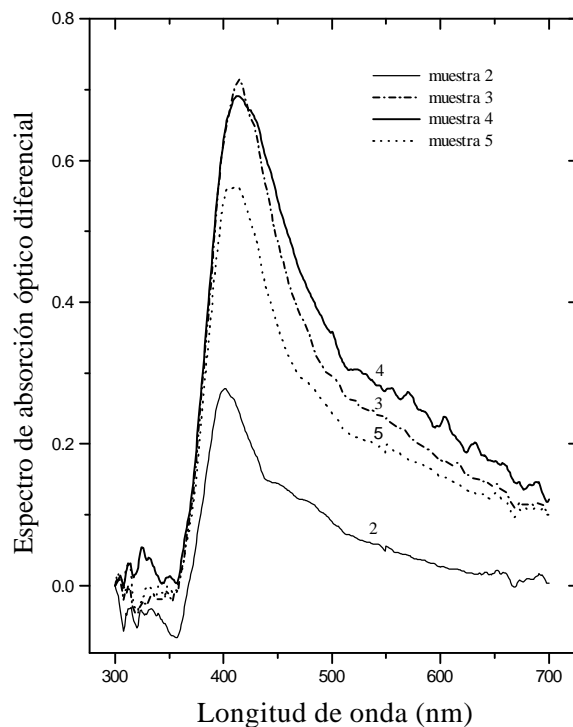


Fig. 2 Espectro de absorción óptica diferencial de las películas de pericarpio obtenidas de las muestras 2, 3, 4 y 5 respecto del espectro de absorción de la muestra 1.

En la Fig. 2 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 obtenido para el pericarpio de maíz *in natura*, muestra 1. En estas gráficas se observa la presencia de una marcada banda de absorción en el rango de 400-450 nm para las muestras que fueron sometidas al proceso alcalino de nixtamalización.

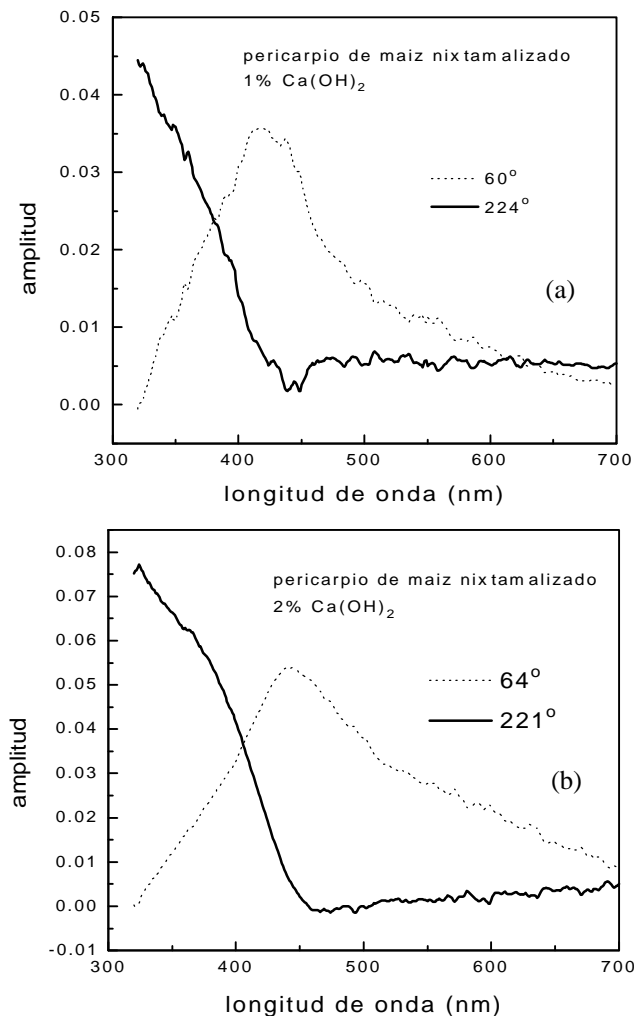


Fig. 3 Separación espectral de los centros absorbentes mediante la TSF sobre el espectro de absorción de: (a) muestra 3 y (b) muestra 4. La curva continua representa la contribución de la epidermis y la punteada corresponde a la de los pigmentos.

Es un hecho conocido que los pigmentos glucósidos presentan la propiedad de reversibilidad de coloración bajo soluciones ácidas y alcalinas [18]. Observamos que este es precisamente el comportamiento de las películas de pericarpio. Para esto, preparamos soluciones al 1% molar de HCl, KOH y NH₄, en las cuales fueron sumergidos los pericarpios *in natura* por un tiempo de 30 seg., tiempo suficiente para que estos cambiasen de color, emblanqueciendo en la solución ácida (HCl) y tomando un color más amarillo en las soluciones alcalinas y

recíprocamente. Los espectros de absorción ópticos presentan la misma forma de los espectros de la fig. 2 para las muestras sometidas a los medios alcalinos y desapareciendo la banda 400-450 nm al someterlos al medio ácido [19].

En general, el espectro de absorción óptico de una sustancia es la superposición de la respuesta de varios centros absorbentes. La aplicación de la TSF permite obtener la separación espectral de los centros absorbentes a partir del espectro de absorción obtenido mediante la EFA [17]. Como resultado de la aplicación de esta técnica sobre los espectros de absorción de nuestras muestras obtenemos que estos están constituidos por la superposición de dos centros absorbentes, uno correspondiente a la absorción en la región UV de 300-350 nm (epidermis) y el otro en la región de 375-450 nm (pigmentos). En la figura 3 se muestran la separación de las curvas de absorción de los dos centros de absorción para (a) la muestra 3 y (b) la muestra 4. Además, la TSF nos da información cuantitativa de la separación en fase de la respuesta de estos dos centros de absorción. En la tabla II se muestran los resultados del análisis de estos resultados. I_{max} representa la longitud de onda del máximo de absorción de los pigmentos, Df es la diferencia de fase entre la respuesta térmica de los centros de absorción, a es la difusividad térmica de las películas [7], $m=(a/pf)^{1/2}$ es la longitud de difusión térmica a la frecuencia de modulación f , de 20 Hz, y $d (=mDf)$ es la distancia de separación de los centros absorbentes en el pericarpio.

Tabla II. Resultados obtenidos de la aplicación de la TSF.

Muestras	I_{max} (nm)	Df (grados)	$a \times 10^{-4}$ (cm ² /s)	$m = (a/\pi f)^{1/2}$ (mm)	$d = mDf$ (mm)
1	375	16	2.4	19.5	5.4
2	393	16	2.7	20.7	5.8
3	418	16	3.6	23.9	6.7
4	426	23	9.0	38	15.3
5	412	22	-	-	-

Discusión

La presencia de la banda de absorción en el rango de 400-450 nm en los espectros de la fig. 2 muestra la sensibilidad de los pigmentos presentes en estos biopolímeros al cocido alcalino y es responsable de la coloración amarillenta característica en ellos. La posición de esta banda nos indica que el tipo de pigmentos responsables de la coloración pueden ser carotenoides [20] o flavonoides [2,18], 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 [21].

La propiedad de reversibilidad en coloración que presentan estos biopolímeros es característica de los pigmentos glucósidos [18] y no la presentan los pigmentos carotenoides [20], por lo cual los pigmentos en el pericarpio responsables de la coloración son glucósidos.

Estos pigmentos pueden ser del tipo de las antocianinas o de los flavonoides, sin embargo, las antocianinas presentan la banda de absorción de 475-560 nm [2] y no corresponde a la pigmentación amarillenta de estas muestras. Por consiguiente, los pigmentos presentes en los biopolímeros de pericarpio son glucósidos tipo flavonoides. 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 hidróxilo en sus anillos [18].

La aplicación de la TSF a la separación espectral de los centros absorbentes nos indica que el espectro de absorción de estos biopolímeros está constituido por la superposición de dos centros absorbentes, uno correspondiente a la absorción en la región UV de 300-350 nm (epidermis) y el otro en la región de 375-450 nm (pigmentos). El último corresponde a la absorción de los pigmentos flavonoides que se encuentran enlazados a los azúcares de la hemicelulosa y el primero corresponde a la absorción de la celulosa en la epidermis. En efecto, la celulosa absorbe la luz de longitud de onda de 300 a 340 nm y no absorbe en la región visible [22]. Se obtiene que, la longitud de onda de máxima absorción de los pigmentos se desplaza hacia el rojo con la concentración del Ca(OH)₂ utilizado en el proceso de nixtamalización, esto de acuerdo al comportamiento de los pigmentos flavonoides en un medio alcalino [18]. Obtenemos que la diferencia de fase de la respuesta de los dos centros absorbentes se incrementa desde 16° para las muestras 1 y 2 hasta 23° para la muestra 4. Esto es indicativo de una posible separación espacial de los dos centros de absorción, lo cual se verifica al determinar la distancia promedio *d* entre dichos centros, tabla II, que toma el valor de 5.4 μm para la muestra 1, a 15.3 μm para la muestra 4. El incremento de esta distancia *d* entre los centros de absorción se debe a que ocurre una intensa disolución de hemicelulosa en las capas externas del pericarpio durante la nixtamalización [7]. Estas capas externas quedan constituidas esencialmente por celulosa, la cual no es atacada por un medio alcalino, y origina que la posición de los pigmentos, los cuales se encuentran enlazados a los azúcares de la hemicelulosa, se separe de la epidermis.

Conclusiones

Hemos realizado un estudio no-destructivo, mediante la aplicación de la EFA y la TSF de análisis de datos, sobre la caracterización óptica de los centros absorbentes en los biopolímeros de pericarpio de maíz. Mostramos que el espectro de absorción en la región de 300-800 nm en estas películas está constituido por la superposición de dos centros absorbentes, uno correspondiente a la absorción en la región UV de 300-350 nm por la celulosa en la epidermis y la otra en la región de 375-450 nm correspondiente a los pigmentos presentes en el pericarpio que son sensibles a un medio alcalino. Hemos mostrado que estos pigmentos

corresponden a los glucósidos tipo flavonoides que se encuentran enlazados a los azúcares de la hemicelulosa. Observamos una separación espacial de los dos centros absorbentes que está en función de la concentración de Ca(OH)₂ usada en el proceso de nixtamalización y es debida a la intensa disolución de hemicelulosa en las capas externas de estos biopolímeros. Observamos que, la longitud de onda de máxima absorción de los pigmentos se desplaza hacia el rojo con la concentración del Ca(OH)₂ utilizado en el proceso de nixtamalización, lo cual está de acuerdo al comportamiento de los pigmentos flavonoides en un medio alcalino.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por CONACYT, México. Los autores agradecemos a M. Guerrero Cruz, P. Rodríguez Fragozo y E. Ayala Maycotte por su asistencia técnica.

Bibliografía

- [1]. T. Richardson and J. W. Finley Eds., *Chemical changes in food during processing*, The AVI Publishing Company, Westport, Connecticut (1985).
- [2]. L.W. Aurand y A.E. Woods, *Food Chemistry*, The AVI Publishing Company, Westport, Connecticut (1976).
- [3]. O. Paredes López and M. E. Saharopulos, *J. Food. Tec.* 687 (1982).
- [4]. 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).
- [5]. S. Bedolla and L. W. Rooney, *Cereal Foods World*, **27**, 219 (1982)
- [6]. M. N. Khan, M. C. DesRosiers, L. W. Rooney, R. G. Morgan and V. E. Sweatt, *Cereal Chem.* **59**, 279 (1982)
- [7]. R. A. Muñoz Hernández, A. Calderón, A. Cruz Orea, F. Sánchez Sinencio, S. A. Tomás and G. Gonzalez de la Cruz, *Superficies y Vacío* (por publicar).
- [8]. C. E. Choto, M. M. Morad and L. W. Rooney, *Cereal Chem.* **62**, 51 (1985)
- [9]. M. N. Khan, L. W. Rooney, D. T. Rosenov and F. R. Miller, *J. Food Sci.* **45**, 720 (1980)
- [10]. R. R. Robles, E. D. Murray and O. Paredes López, *International Journal of Food Science and Technology* **23**, 91-98 (1988)
- [11]. M. H. Gómez, R. D. Waniska and L. W. Rooney, *Cereal Chem.* **68**, 578-582 (1991)
- [12]. G. R. Ziegler, D. B. Thompson and J. Casasnovas, *Cereal Chem.* **70**, 247-251 (1993)
- [13]. C. M. Bryant and B. R. Hamaker, *Cereal Chem.* **74**, 171-175 (1997)
- [14]. M. J. Wolf, C. L. Buzan, M. M. MacMaster and C. E. Rist, *Cereal Chem.* **29**, 321 (1952).

- [15]. A. Mandelis and Peter Hess, Eds., *Progress in photothermal and photoacoustic science and technology: Life and Earth Sciences*, SPIE Optical Engineering Press, Washington USA (1997).
- [16]. A. Resencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic Spectroscopy*, Robert Krieg Publishing Company, Malabar Florida USA (1990).
- [17]. C. L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **55**, 3460 (1984).
- [18]. J.B. Harborne, T.J. Mabry y Helga Mabry, editores, *The Flavonoids Part I*, Academic Press, New York, USA (1975).
- [19]. R. A. Muñoz Hernández, PhD. Tesis de Doctorado. CINVESTAV-IPN, México D. F., México 1998.
- [20]. T. W. Goodwin, *The biochemistry of the carotenoids*, Vol. I, 2^o ed., Chapman & Hall, USA (1980).
- [21]. C. W. Blessin, J. D. Brecher and R. J. Dimler, *Cereal Chem.*, **40**, 582 (1963).
- [22]. K. C. Wikie, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, Vol. 3, p.113 (1979).