

Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794–9165

Volumen 7, número 14, julio-diciembre de 2011, páginas 119–142

Estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz producidas por tratamiento térmico-alkalino

Estudo das propriedades térmicas de farinha de milho, produzido por tratamento térmico-alkalino

Study of the thermal properties of corn flours produced by thermal-alkaline treatment

P. Pineda-Gómez¹, D.F. Coral², D. Ramos-Rivera³ y A. Rosales-Rivera⁴

Recepción: 23-ene-2011/Modificación: 10-may-2011/Aceptación: 05-nov-2011

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Se presenta el diseño de un sistema de cocción controlado (SCC) para la producción de harinas de maíz trillado. El sistema permite la reproducibilidad en la elaboración de las muestras a través del control de tiempo y temperatura. El tratamiento del maíz se realizó con un tiempo de cocción de 120 minutos a 92.5°C, adicionando concentraciones de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) entre

¹ Magíster en Física, ppinedag@unal.edu.co, profesora, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Caldas–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Manizales–Caldas–Colombia.

² Magíster en Física, dforalc@unal.edu.co, estudiante, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Manizales–Caldas–Colombia.

³ Ingeniero Físico, dramosr@unal.edu.co, estudiante, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Manizales–Caldas–Colombia.

⁴ Ph.D en Física, arosalesr@unal.edu.co, profesor, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Manizales–Caldas–Colombia.

0 y 0.5% con relación a la masa de maíz. El proceso de cocción fue monitoreado con medidas de humedad en el grano y pH de la solución. Las harinas fueron fabricadas adicionando operaciones de molienda húmeda, deshidratación, molienda seca y tamizado. Las muestras obtenidas fueron analizadas usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar tanto la estabilidad térmica de la harina como sus variables físicas: intervalo de gelatinización (ΔT), entalpía de gelatinización (ΔH), cambio en la capacidad calorífica (ΔC_p), temperatura de máxima tasa de descomposición (T_{md}) y residuo después de la descomposición (R_s). Los análisis TGA muestran que la adición de hidróxido de calcio mejora la estabilidad térmica de la harina, puesto que la temperatura de degradación se desplaza a mayores temperaturas a medida que la cantidad de hidróxido de calcio aumenta. MDSC y TGA permitieron observar que la adición $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produce un desplazamiento de gelatinización y de la máxima tasa de descomposición hacia mayores temperaturas. Los resultados fueron comparados con los mismos análisis realizados sobre maíz sin procesar. Con este estudio se propone un método experimental, incluyendo un sistema de cocción controlada para la producción de harinas enriquecidas con calcio, las cuales podrían tener un alto impacto en el campo de la nutrición.

Palabras claves: Harina de maíz, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Tratamiento térmico-alcálineo, Gelatinización.

Resumo

Um projeto de um sistema de cozimento controlado (CCS) para a produção de farinhas de milho é apresentado. O sistema permite a reprodutibilidade na preparação de amostras com o controle do tempo e da temperatura. O tratamento de milho foi realizada com um tempo de cozedura de 120 minutos a $92,5^\circ\text{C}$, por adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na concentração de entre 0 e 0,5% em relação ao peso de milho. O processo de cozimento foi monitorizada através de medidas de humidade absorvida pelos grãos de milho e pH da solução. As amostras foram fabricados por etapas da operação, como moagem, desidratação, moagem a seco e peneiramento. As amostras foram analisadas usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) e análise termogravimétrica (TGA). O análises foram conduzidas para estudar a estabilidade térmica e as variáveis físicas: faixa de gelatinização (ΔT), entalpia (ΔH), alteração da capacidade de calor (ΔC_p), temperatura de decomposição, taxa de decomposição máxima (T_{dm}) e do residuo após a decomposição (R_s). A adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produz um deslocamento do pico de gelatinização ea velocidade de decomposição a temperaturas mais elevadas. A análise TGA mostrou que a adição de hidróxido de cálcio melhora a estabilidade térmica da farinha, uma vez que a temperatura de degradação desloca-se para temperaturas mais elevadas como aumenta a quantidade de hidróxido de cálcio. Os resultados foram comparados com a mesma análise realizada em milho cru. Este estudo propõe um método experimental, incluindo um sistema

de cozimento controlada para a produção de farinha enriquecido com cálcio, o que poderia ter um grande impacto no campo da alimentação.

Palavras chaves: farinha de milho, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tratamento térmico-alcálico, gelatinização.

Abstract

A design of a controlled cooking system (CCS) for corn flours production is presented. The system allows reproducibility in the samples preparation with control of the time and the temperature. The treatment of corn was performed with a cooking time of 120 minutes at 92.5°C , by adding calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in concentration between 0 and 0.5% compared to the corn weight. The cooking process was monitored via measures of moisture absorbed by the corn kernels and pH of the solution. The samples were manufactured by operation steps like wet milling, dehydration, dry milling and sieving. The samples were analyzed using modulated differential scanning calorimetry (MDSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques, which were focused in the thermal stability of the flours and their physical variables: gelatinization range (ΔT), enthalpy (ΔH), change in heat capacity (ΔC_p), temperature decomposition of maximum decomposition rate (T_{md}) and residue after decomposition (R_s). The adding of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ moves the peak gelatinization and the maximum peak of decomposition towards higher temperature. The TGA analysis showed that the addition of calcium hydroxide improves the thermal stability of the flour, since the degradation temperature shifts to higher temperatures as the amount of calcium hydroxide increases. The results were compared with the same analysis performed on raw corn. This study proposes an experimental method, including a controlled cooking system for the production of flour enriched with calcium, which could have a major impact in the field of nutrition.

Key words: corn flour, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, thermo-alkaline treatment, gelatinization.

1 Introducción

El maíz es uno de los cereales mayormente cultivados en el mundo y su producción se destina tanto para la alimentación como para la producción de aceites y de combustibles. En la industria alimenticia, la producción de harinas instantáneas es uno de los principales productos que se obtienen del maíz. Un seguimiento de los procesos físicos y químicos que en ésta industria se realizan es importante para asegurar una producción sin mayores pérdidas y de óptimas condiciones, permitiendo al consumidor final disponer de un producto alimenticio funcional para su desarrollo metabólico [1].

En algunos países como México, los procesos industriales del maíz incluyen en la producción de harinas para tortillas y otros derivados, pequeñas cantidades de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para modificar las propiedades físicas del almidón. Este proceso se conoce como nixtamalización en México y Centroamérica. El agregado alcalino actúa como agente activo y forma enlaces químicos tipo cross-linking entre las cadenas poliméricas de almidón por medio de iones de Ca^{2+} , lo cual hace que el almidón de las harinas cambie sus propiedades físicas en especial las que tienen que ver con estructura del gránulo durante su gelatinización [2]. Si bien el tratamiento termo alcalino está orientado principalmente a degradar la estructura del pericarpio o película envolvente para permitir la entrada de agua al grano, se obtiene como resultado un aumento del contenido de calcio lo cual con lleva a mejorar las propiedades nutricionales del maíz. En el presente estudio se utiliza maíz trillado, un grano al cual se le han quitado parcialmente pericarpio y germen, por lo cual la dinámica de incorporación de calcio difiere del proceso que ocurre en granos de maíz entero.

La gelatinización es una transición irreversible que sufren los gránulos de almidón cuando son sometidos a calentamiento en presencia de altos contenidos de agua ($>35\%$ p/p). Su importancia radica en que transforma la estructura semicristalina del gránulo de almidón en una estructura mayoritariamente amorfa que es más fácil de digerir por el organismo humano. Esta transición puede ser estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se caracteriza por un pico endotérmico en el termograma en un rango de temperatura entre 60 y 75°C dependiendo de la fuente botánica del almidón [1, 3].

Para transformar los granos de maíz en masa para harinas, se desarrolló un sistema de cocción controlada (SCC), que permite un control sobre las variables del proceso (temperatura y tiempo de cocción), para así garantizar repetitividad en las muestras. El avance del agua incorporada en el grano de maíz durante la cocción, es una de las variables más importantes a tener en cuenta, pues indica el punto óptimo que asegura las mejores propiedades de los productos derivados del maíz [4].

El estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz se ha realizado principalmente sobre sus componentes mayoritarios, en especial sobre el almidón y su interacción con otros componentes involucrados en la producción, y con el agua presente en el proceso [5]. Las modificaciones termo-

alcalinas han sido ampliamente analizadas desde el punto de vista físico y químico y los resultados se han enfocado hacia el aumento de calcio en la ingesta de productos alimenticios a partir de harinas de maíz especialmente en el proceso de nixtamalización del grano de maíz integral [2, 6, 7, 15]. Hasta el presente, no se encuentra reportados estudios sobre el tratamiento térmico-alcálico del maíz trillado usado en Colombia.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar algunos aspectos del comportamiento del almidón y las harinas obtenidas con maíz trillado por medio de un tratamiento térmico-alcálico sobre un rango concentraciones entre 0 y 0.5 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p/p). Se planteó obtener un mejor entendimiento del papel del hidróxido de calcio sobre propiedades del almidón en el maíz trillado como la gelatinización y la estabilidad térmica del sistema. El aumento de calcio absorbido durante el proceso de cocción en el maíz podría representar un beneficio alimenticio y aplicarse en la prevención de enfermedades relacionadas con la falta de calcio como la osteoporosis.

2 Metodología

2.1 Sistema de Cocción Controlada (SCC)

Para la producción de las muestras se desarrolló un sistema de cocción controlado por computador que permite el control de las variables del proceso de cocción y una trazabilidad metrológica en los análisis que se realicen sobre las harinas. Un diagrama de bloques del SCC se presenta en la figura 1.

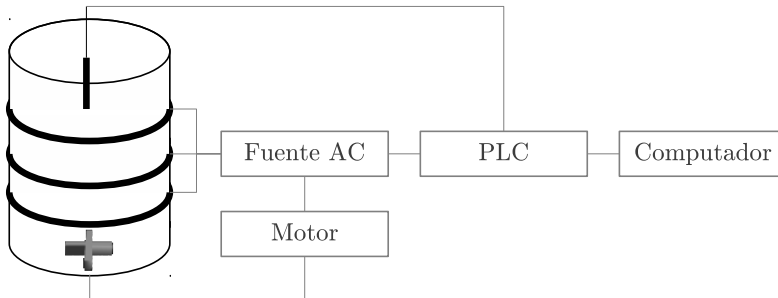


Figura 1: Diagrama de bloques del sistema de cocción controlado para la producción de harinas de maíz.

El sistema consta de un controlador PLC programado para controlar la temperatura y el tiempo de cocción de la mezcla (maíz-solución alcalina). El contenedor está construido en acero inoxidable, rodeado por tres resistencias de alta potencia en una configuración que permiten que el calor se transmita lateralmente al recipiente y a la mezcla durante la cocción. La ubicación de las resistencias permite que el calor fluya con mayor facilidad y de forma homogénea en todo el espacio disponible, evitando gradientes de temperatura en el fondo del recipiente, donde por efecto gravitatorio, se acumula el maíz. La temperatura es medida por una termocupla que permite una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Adicionalmente el SCC tiene incorporado un sistema de agitación por rotación que permite homogenizar la temperatura.

2.2 Producción de Muestras

Para la producción de harinas se utilizó maíz trillado blanco, variedad Valle Colombia, el cual fué adquirido en un granero en la ciudad de Manizales (Caldas Colombia) en marzo de 2010. El proceso de trillado industrial retira entre el 80 y el 100 % del pericarpio. Inicialmente el maíz fue lavado para eliminar posibles impurezas. Para el tratamiento térmico-alcálico, se mezcló 1.0 kg de maíz con 4.0 L de agua potable o de solución alcalina y se calentó hasta 92.5°C , la temperatura de ebullición del agua en el sitio de la preparación de las muestras. La mezcla en el contenedor fue calentada desde temperatura ambiente hasta el punto de ebullición a través de una rampa controlada y se utilizó una isoterma durante 120 minutos para la cocción. La solución alcali-

na fue preparada adicionando hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , de 0, 0.1, 0.3, 0.4 y 0.5 % con relación al peso del maíz trillado. Posteriormente, los granos de maíz cocidos se sometieron a un proceso de molienda húmeda con un molino convencional de discos para obtener masa gruesa. A continuación, la masa fue deshidratada en un horno convencional a 50°C durante 12 horas. La muestra deshidratada fue pulverizada utilizando un molino de discos y después fue tamizada en mallas número 60 y 80 U.S. para homogeneizar el tamaño de partícula. La muestra control (maíz crudo) se pulverizó en un molino convencional de discos y se tamizó en la malla número 80 U.S. Las muestras se identificaron como se relacionan en la tabla 1.

Tabla 1: Identificación y características de las muestras.

| Muestra | % de Ca(OH)_2 | Característica |
|---------|------------------------|---|
| A0 | 0.0 | Harina de maíz sin Ca(OH)_2 . |
| A1 | 0.1 | Harina de maíz con 0.1 % de Ca(OH)_2 . |
| A2 | 0.3 | Harina de maíz con 0.3 % de Ca(OH)_2 . |
| A3 | 0.4 | Harina de maíz con 0.4 % de Ca(OH)_2 . |
| A4 | 0.5 | Harina de maíz con 0.5 % de Ca(OH)_2 . |
| Control | – | Maíz trillado blanco sin cocción. |

2.3 Análisis de Humedad y pH Durante el Tratamiento

Para determinar la alcalinidad de la solución de cocción, se utilizó un pH-metro Handylab pH 11 de Schott, el cual posee una exactitud de $\pm 0,01$ unidades. El pH-metro fue calibrado usando dos valores de pH de soluciones estándar (7,00 y 4,00) a temperatura de 25°C . Las medidas de pH se realizaron sobre la solución de cocción en muestras que fueron tomadas cada 15 minutos en el contenedor del proceso térmico-alcálico. Las muestras de solución se dejaron reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente y en este punto se realizó la lectura de pH.

La humedad del grano originada por la incorporación del agua durante el proceso de cocción se determinó mediante una termo-balanza Shimadzu MOC-120H. Este instrumento tiene una precisión de $\pm 0.1\%$ en el porcentaje de humedad y $\pm 0.001\text{g}$ en la masa de la muestra. La masa para la evaluación de humedad fue entre 3.00 y 3.80 g. Para la muestra, se coleccionaron los

granos de maíz extrayéndolos del contenedor durante el proceso de cocción cada 15 min. A continuación fueron molidas en un molino de cuchillas para disminuir el tamaño de partícula y homogeneizarlas. La rutina de evaluación de humedad se llevó a cabo a una temperatura constante de 105°C durante 15 minutos e inmediatamente la temperatura se aumentó a 118°C y se mantuvo constante por el tiempo necesario para registrar pérdidas de masa menores al 0,01 %.

2.4 Estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para determinar la temperatura de gelatinización (T_p), entalpía de gelatinización (ΔH) y cambio en la capacidad calorífica (ΔC_p) se utilizó un calorímetro DSC Q100 de TA Instruments previamente calibrado con indio de 99.99 % de pureza.

El calorímetro se calibró para análisis modulado (MDSC) con un periodo de 60s, una amplitud de modulación de 0.796 °C y una velocidad de calentamiento promedio de 5 °C/min. Las muestras fueron analizadas en cápsulas de aluminio herméticas y la medida se realizó comparando con el flujo de calor de una cápsula similar y vacía. La masa de la muestra fue de 10.0 ± 0.1 mg, de los cuales el 80 % corresponde a agua y el restante 20 % corresponde a la harina. Después de sellar la cápsula la muestra se dejó reposar por 30 minutos para homogeneizar la mezcla. El calentamiento se realizó controladamente desde 25°C hasta 100°C [3].

El método MDSC permite separar el flujo de calor en sus contribuciones: reversible y no-reversible, lo cual permite un análisis discriminado del flujo de calor y además conocer la capacidad calorífica de la muestra. Los termogramas fueron analizados mediante el software Universal Analysis 2000 de TA Instruments.

2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis de termogravimetría se realizaron para determinar la estabilidad térmica de las harinas. Los análisis fueron hechos teniendo en cuenta los procedimientos estándar de mediciones TGA ASTM E1131-03 [8]. Se utilizó un equipo TGA Q500 de TA Instruments, previamente calibrado con níquel de

alta pureza. La masa de la muestra fue de 10.0 ± 0.1 mg, y se analizaron en platillos de platino para TGA. El calentamiento se realizó controladamente desde 25°C hasta 800°C a una velocidad constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de nitrógeno. El porcentaje de humedad (H_m), porcentaje de carbohidratos (Etapa 1 y Etapa 2) y cantidad final de residuos (R_s) en cada una de las muestras se determinó utilizando el software Universal Analysis 2000 de TA Instruments. Con el análisis de termogravimetría se pretende estudiar la influencia del hidróxido de calcio en la descomposición de la harina después del proceso de descomposición.

2.6 Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La concentración de calcio en las muestras fue determinada por el procedimiento de reducción a cenizas (AOAC-968.08) [9]. Los análisis de absorción atómica se realizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3110, previamente calibrado con una curva patrón de una sustancia de concentración conocida, el cual presenta una linealidad entre 0,5 y 2 ppm y tiene una precisión en absorción de 0,001 ppm. Para este análisis se utilizaron 0,5 g de muestra, los cuales fueron calcinados en un horno a 500°C durante 2 horas. El resultado de la calcinación se mezcló con 2 mL de HCl, la mezcla se llevó a un matraz de 100 mL, donde se agregó agua destilada para completar el volumen de balón. Esta mezcla se llevó al espectrofotómetro para determinar la cantidad de calcio en cada una de las muestras. Esta técnica permite cuantificar la cantidad de calcio absorbido por las harinas después del proceso de cocción.

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis de Humedad y pH Durante el Tratamiento

El registro constante de la humedad del grano y el monitoreo del pH en el líquido de cocción, permiten controlar las propiedades fisicoquímicas de las harinas. En la figura 2, se presenta la medida de pH en la solución de cocción con concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 0.0, 0.1 0.3 y 0.5% (p/p). Se puede observar para la muestra sin hidróxido de calcio, que el pH se mantiene

en un valor estable y cercano a la neutralidad, con una variación de 1.08 unidades desde el inicio de la cocción hasta el final de la misma. Los cambios en el pH para las soluciones en los tratamientos termo-alcálicos presentan una tendencia de pérdida rápida en los 60 minutos iniciales de cocción y posteriormente disminuyen con menor celeridad. Si embargo para el caso de 0,5 % de hidróxido de calcio, la variación fue moderada. La rápida disminución del pH en la primera etapa del proceso puede ser atribuida a la pérdida de alcalinidad debida a la interacción de los iones inicialmente con residuos de pericarpio y posteriormente a la incorporación de iones de calcio $\text{Ca}^{(2+)}$ en el grano. Esta incorporación ocurre inicialmente en mayor cantidad en el pericarpio que aun conservan los granos y posteriormente se transportan al interior. Para el mismo rango de tiempo, la mayor variación se obtuvo para la muestra con 0.3 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y fue de 4.29 unidades de pH. Para el caso en que el tratamiento se llevó a cabo a 0,5 % de concentración de hidróxido de calcio, la variación moderada de pH indica que en estas condiciones la solución está cerca a la saturación.

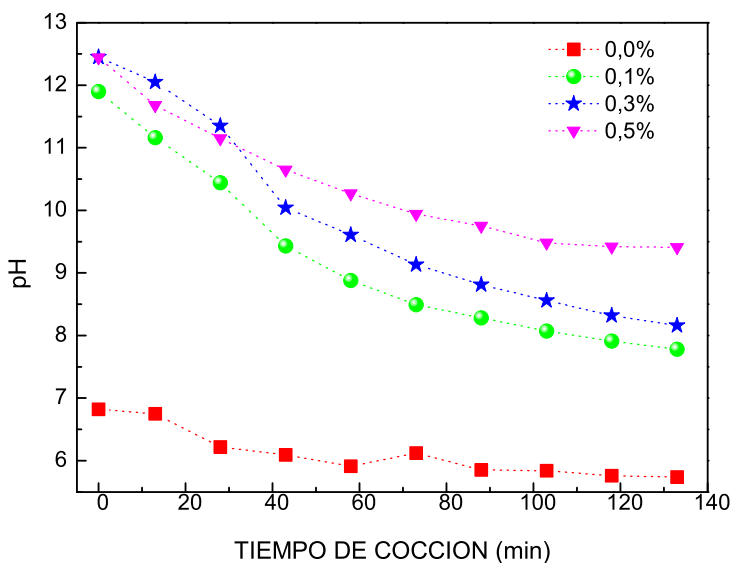


Figura 2: Variación de pH de la solución de cocción con respecto al tiempo de cocción del maíz.

La humedad del grano durante el proceso térmico-alcálico, es el parámetro cuantificable para determinar el tiempo adecuado de cocción del grano para la transformación de maíz en harinas con alto grado de gelatinización.

En la figura 3 se presenta el comportamiento del grano humectado por efecto de temperatura y condición alcalina durante el tiempo de tratamiento.

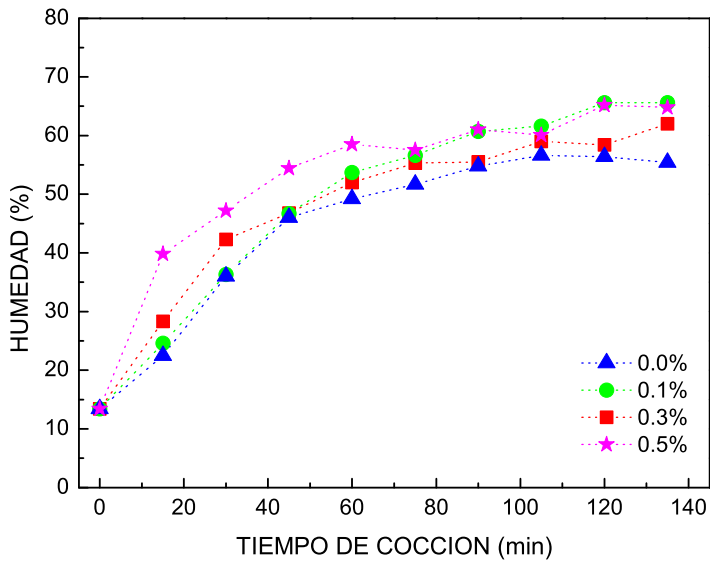


Figura 3: Variación de la humedad en el grano de maíz con respecto al tiempo de cocción con diferentes concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se puede observar que hay un aumento en el porcentaje de humedad del grano de maíz el cual ocurre más rápido en la etapa inicial del proceso (0 a 53 min) y tiene una tendencia a la saturación en la etapa final. La tendencia exponencial en el incremento de la humedad dentro del grano de maíz en este tratamiento concuerda con la forma de las curvas de humedad medidas durante el remojo de los granos cereales [10, 11]. Se observa que a mayor concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hay una tendencia a una mayor absorción de solvente en los granos. Este comportamiento también fue encontrado por Fernández-Muñoz et al. (2011) [12] al analizar la cinética de la difusión del agua en granos de maíz integral durante la cocción alcalina a diferentes temperatura

y cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esto está asociado a la efectividad de la solución alcalina para acortar los tiempos de cocción como fue reportado por Quintanar et al. (2009) [13]. La cantidad de agua absorbida por el grano depende del tiempo de remojo, la clase de solución usada y las condiciones del proceso tal como la temperatura [12].

Una tendencia singular se puede observar para la muestra con 0.5 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donde hay un aumento acelerado de la entrada de agua comparado con las otras concentraciones de hidróxido en los primeros 13 min. Según Gutiérrez-Cortez et al. (2010) [15], el tratamiento termo-alcálico promueve la remoción de la fina capa cerosa lo cual permite la entrada simultánea de agua y calcio al pericarpio al inicio del proceso de nixtamalización en el grano integral. Para el caso del maíz trillado, algunos residuos de pericarpio están presentes y por la acción del álcali éstos son permeados y removidos. Así, para mayor concentración $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el líquido de cocción, algunas zonas de la superficie del grano se hacen permeables dejando por lo tanto mayor área superficial disponible para la entrada de los solventes hacia el interior del grano y consecuentemente mayor humedad es alcanzada.

La figura 3 se puede analizar teniendo en cuenta dos etapas: en la primera se da la absorción de agua en las partes superficiales del grano. Avanzado el proceso en el tiempo, el agua entra a las zonas más internas del grano provocando su hinchamiento y posterior gelatinización. Esta etapa se da entre 0 y 73 minutos para el almidón de las partes más externas. Más adelante se verá que terminado el proceso de cocción aun quedan gránulos de almidón sin gelatinizar hecho que se evidencia en las curvas DSC que detectan un pequeño pico endotérmico para muestras de harina del maíz que ha atravesado el tratamiento termo-alcálico.

Al comparar las figuras 2 y 3, se puede observar que la saturación de humedad en el grano inicia cuando las medidas de pH tienden a estabilizarse en el valor más bajo. Este fenómeno se observa después de los 60 minutos de cocción.

3.2 Estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Al conocer el proceso de gelatinización, se puede determinar la cantidad de almidón que está disponible para el consumo humano, puesto que el almidón

gelatinizado es mejor digerido por el organismo, además se puede evidenciar el cambio en los parámetros de este fenómeno cuando existe la cocción alcalina.

La figura 4 presenta un termograma MDSC, en el cual se aprecia el flujo total de calor para la muestra de maíz blanco trillado. Además se presenta las contribuciones del flujo de calor reversible y no reversible.

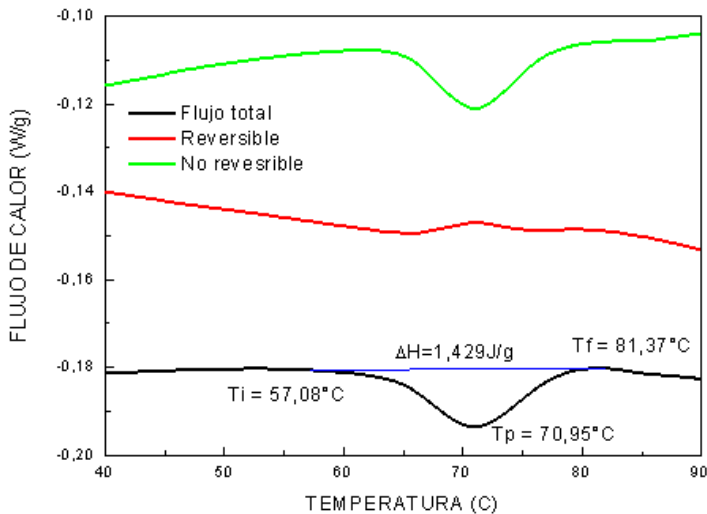


Figura 4: Flujo total de calor de la muestra control obtenido por MDSC.

La transición de gelatinización se puede observar como un pico endotérmico en la curva del flujo total de calor, con un mínimo en T_p de 70.95°C . Los resultados muestran además que esta transición ocurre en un intervalo de temperatura ($\Delta T = T_f - T_i$) de 24.29°C . La entalpía, calculada con el área bajo la curva del pico, que representa la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de gelatinización, es de 1.429J/g . Los valores de la entalpía y temperatura de gelatinización para todas las muestras examinadas se pueden ver en la tabla 2. En cuanto a las contribuciones reversible y no reversible del flujo total de calor en la figura 4, se puede apreciar que la gelatinización es visible en la contribución no reversible del flujo total, lo cual indica que es predominantemente un proceso que depende de la temperatura y el tiempo y no de la capacidad calorífica del material (expresado en la componente reversible),

es decir es un proceso cinético [14].

En la figura 5 se puede observar para la misma muestra, el comportamiento de la señal de capacidad calorífica en función de la temperatura durante la transición de gelatinización. El cambio en la capacidad calorífica se mide entre T_i y T_f . Para esta muestra el cambio fue de $8.516 \times 10^{-4} \text{ J/g}^\circ\text{C}$. Cuando el proceso de gelatinización ocurre, se presenta una transición dependiente de la temperatura y el tiempo y no de la capacidad calorífica de forma que no existe un cambio significativo la línea base terminada la transición. Esta es una característica que identifica las transiciones de fase de primer orden [14, 16].

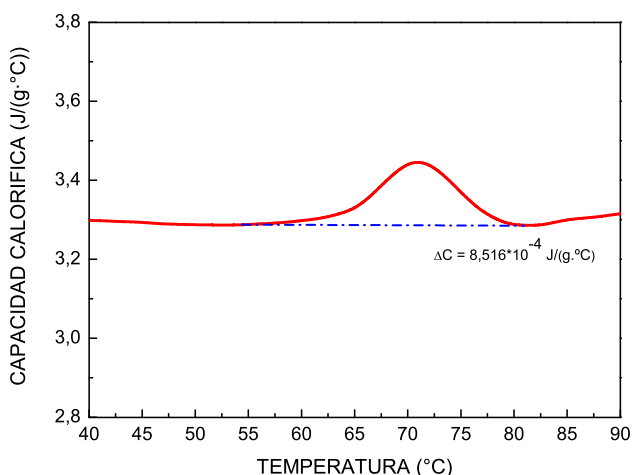


Figura 5: Variación de la capacidad calorífica de la muestra control obtenida por MDSC.

Las muestras de harina fueron también analizadas por MDSC y los parámetros medidos se presentan en la tabla 2. Se puede observar que la temperatura del pico (T_p) de gelatinización es mayor para las muestras con tratamiento termo-alcálico desplazándose hacia mayores temperaturas conforme aumenta el contenido de hidróxido de calcio utilizado en el proceso. De otro lado, el intervalo en el cual ocurre la transición es menor para las muestras con tratamiento termo-alcálico en comparación a la muestra control.

Tabla 2: Resultado de MDSC obtenidos del maíz sin tratar y las harinas de maíz trillado.

| Muestra | $T_i(^{\circ}\text{C})$ | $T_f(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H(\text{J/g})$ | $\Delta C_p(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| A0 | 67.31 | 78.38 | 18.70 | 0.136 | 3.233×10^{-3} |
| A1 | 68.54 | 79.51 | 19.91 | 0.223 | 2.646×10^{-3} |
| A2 | 72.78 | 80.61 | 15.32 | 0.187 | 7.225×10^{-2} |
| A3 | 69.81 | 81.08 | 16.24 | 0.273 | 2.005×10^{-1} |
| A4 | 71.47 | 80.58 | 18.96 | 0.345 | 3.084×10^{-2} |
| Control | 57.08 | 70.95 | 24.29 | 1.429 | 8.516×10^{-4} |

Como indican los valores de la tabla 2, hay una entalpía de gelatinización asociada a las harinas lo cual indica que la gelatinización del almidón en los granos de maíz no fue completa durante la cocción dejando una pequeña cantidad para ser gelatinizada en el experimento DSC. El almidón en los granos de maíz no gelatiniza completamente durante el tratamiento termo-alcálico debido posiblemente a que el agua y el flujo de calor no se distribuyen uniformemente en todo el grano ni en todos los granos, produciendo una gelatinización parcial a pesar del tiempo largo en que se sostuvo la isoterma del tratamiento. Los valores de la entalpía en las harinas son mucho menores que el valor encontrado para el maíz trillado, lo cual es consecuencia del proceso de modificación. Ratnayake et al. (2007) [17] reportaron valores de entalpía medidas por DSC para masas y almidón no-tratado del mismo maíz (integral) de 8.6 y 15.8 J/g respectivamente. Bello et al., (2003) [18] reportaron valores entre 2.7 y 9.8 J/g para harinas de maíz integral procesadas con diferentes concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Al comparar estos valores con los encontrados para la entalpía en el presente trabajo, esta medida es mucho menor que la reportada por dichos autores. La entalpía determina cuánta energía es requerida para producir la disrupción de la estructura del almidón [19] y depende de factores como el tipo de almidón, el tipo de solvente la humedad durante su determinación [19, 20] y adicionalmente de la integridad granular y procedimientos a los que son sometidos antes de la determinación en DSC [21]. Una posible explicación para la pequeña entalpía registrada, es que el maíz trillado probablemente presenta una estructura menos ordenada en comparación con otros tipos de maíz integral debido tanto a la fuente botánica, como al proceso mecánico de trillado al que se le ha sometido para retirar su peri-

carpio y germen. Consecuentemente el almidón de las harinas derivadas de su tratamiento presenta entalpía bastante baja en virtud de la modificación por tratamiento térmico-alcálico y molienda. No obstante, las harinas que se derivaron del tratamiento con mayores concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.4 y 0.5 %) presentaron una mayor entalpía que aquellas con concentraciones menores que 0.4 %.

Por otro lado, el almidón gelatinizado es un material mayoritariamente amorfo con un posible entrecruzamiento físico (physical crosslinking) entre los componentes del gránulo. El entrecruzamiento físico agrega rigidez a las regiones amorfas y tienen un efecto similar que el crosslinking químico [22]. En el caso del almidón gelatinizado en solución alcalina de hidróxido de calcio, los iones de Ca^{2+} podrían también participar de dicho entrecruzamiento [2]. La existencia de este entrecruzamiento físico se refleja en el desplazamiento hacia mayores temperaturas tanto del pico de gelatinización (T_p) (medido por DSC) como del pico de máxima rata de descomposición (T_{md}) (medido por TGA) como se verá más adelante.

Durante el tratamiento térmico-alcálico del maíz la gelatinización del almidón puede ser influenciada también por interacciones electrostáticas. Los iones que portan grandes densidades de carga eléctrica tienen fuertes interacciones electrostáticas con el agua e inducen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua [23, 24, 25]. Estas interacciones electrostáticas con el agua incrementan la viscosidad de la solución lo cual a su vez disminuye la rata de difusión de la solución dentro de los gránulos de almidón limitando la gelatinización a la superficie de los gránulos. Esto hace posible que con altas concentraciones se produzca un efecto protector de la estructura y el almidón resulta menos gelatinizado. Esto puede explicar porqué las muestras tratadas con $>0.3\%$ presentan una mayor entalpía que las tratadas con concentraciones menores a 0.3 %. Para el tratamiento térmico-alcálico del maíz trillado podría interpretarse que la concentración de 0.3 % produciría un máximo de gelatinización. Estos resultados concuerdan con los hallazgos de Bryant et al. (1997) [26], quienes estudiaron el efecto de la cal sobre la gelatinización en harinas de maíz y almidón y postularon que para cuando lo niveles de cal sobrepasaban 0.4 %, la envoltura de los gránulos se ve estabilizada por las interacciones calcio-almidón produciendo un gránulo más rígido y fuerte con un menor grado de gelatinización.

A todas las harinas también se les determinó el cambio en la capacidad

calorífica ΔC_p (ver tabla 2); los valores son próximos a cero, ese fenómeno es visible en los procesos cinéticos que son dependientes del tiempo y la temperatura y no están acompañados de un cambio en la capacidad calorífica [27].

En la tabla 3 se presentan el promedio y la desviación estándar de la temperatura pico y el intervalo de gelatinización para las muestras de harina.

Tabla 3: Valores de la Desviación estándar en la medición de la temperatura pico y del intervalo de temperatura (ΔT) de las muestras de harina con tratamiento térmico-alcálico.

| Parámetro | Promedio(°C) | SD(°C) |
|---|--------------|------------|
| Temperatura de Pico (T_p) | 80.03 | ± 1.09 |
| Intervalo de Temperatura (ΔT) | 17.83 | ± 1.95 |

Los valores obtenidos para la desviación estándar de estos dos parámetros de la gelatinización indican que la T_p para las muestras asume un valor medio de 80.03 ± 1.09 °C y ΔT toma un valor medio de 17.83 ± 1.95 °C. Estos valores promedio difieren significativamente de los mismos parámetros obtenidos para la muestra control. La diferencia se atribuye tanto al proceso de cocción como a la adición de hidróxido de calcio.

3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Absorción Atómica.

La figura 6 presenta un termograma de descomposición térmica de la muestra control (maíz trillado crudo) obtenido por TGA. Se puede observar que la muestra presenta dos pérdidas importantes de peso. La primera fase corresponde a la pérdida de humedad presente en la muestra (H_m). Para la muestra control, este valor fue de 13.27%. La segunda fase corresponde a la descomposición de los carbohidratos, en su mayoría almidón, presentes en la muestra (Etapa 1), estos compuestos se descomponen entre 178.70 y 387.45 °C y corresponden al 68.61% del peso total de la muestra. Los productos volátiles de la descomposición en esta etapa serían principalmente agua ligada, CO y CO₂. Para la etapa 2, los gases de descomposición de los carbohidratos en la etapa 1 reaccionan con los compuestos inorgánicos de la muestra ocasionando una segunda descomposición (etapa 2) entre 387.45 y 627.76 °C [28]. Finalmente

se calcula el residuo (R_s), que son los compuestos inorgánicos que quedan después de la descomposición a 800°C y corresponden al 1.88 % del peso de la muestra control.

La curva derivada DTG, en la figura 6, representa la velocidad de pérdida de peso medida en %/min. Los picos en esta curva identifican los tres eventos de descomposición y la señal máxima representa la temperatura para la cual el cambio es más rápido. La temperatura del máximo de la curva se tomará como la temperatura T_{md} de la muestra.

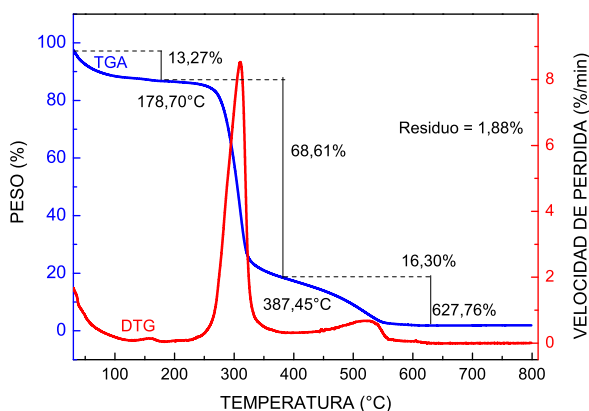


Figura 6: Termograma de descomposición para la muestra control obtenido por TGA.

Los resultados de descomposición térmica de todas las muestras se presentan en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de TGA obtenidos de las harinas de maíz.

| MUESTRA | H_m (%) | Et.1(%) | Et.2(%) | R_s (%) | T_{md} ($^{\circ}\text{C}$) |
|---------|-----------|---------|---------|-----------|---------------------------------|
| A0 | 9,31 | 67,97 | 18,96 | 1,52 | 313,32 |
| A1 | 9,38 | 68,27 | 20,81 | 1,62 | 319,03 |
| A2 | 8,26 | 70,53 | 17,56 | 3,92 | 319,47 |
| A3 | 7,82 | 73,00 | 16,44 | 2,68 | 321,25 |
| A4 | 9,56 | 71,30 | 16,69 | 2,51 | 323,23 |
| CONTROL | 13,27 | 68,61 | 16,30 | 1,88 | 310,26 |

Los resultados indican que la cantidad de humedad (H_m) presente en cada muestra es menor a la que presenta la muestra control, lo cual es debido al que las harinas se sometieron a un proceso de secado que eliminó una gran parte del agua. De igual forma la muestra control, por ser un producto vegetal, presenta la mayor humedad. En la Etapa 1 de descomposición no se observa una tendencia particular en el porcentaje de peso perdido con respecto a la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la muestra. Esto significa que los carbohidratos en la muestra corresponden al $69.94 \pm 1.99\%$ del peso total de la muestra, independientemente si está o no tratada con hidróxido de calcio. El mismo comportamiento se presenta para la Etapa 2 de descomposición con un porcentaje promedio de $17.79 \pm 1.78\%$ del peso total de la muestra. La descomposición de la Etapa 1, en su mayoría corresponde a almidón de maíz, puesto que este grano posee alrededor del 70% de su peso en almidón. El porcentaje restante corresponde a fibra y en menor proporción a proteínas y otros compuestos orgánicos [28]. Se puede apreciar que los carbohidratos se descomponen en dos fases, lo cual podría explicarse si existe una recombinación química entre los productos de la descomposición y los productos restantes. Por otro lado, el residuo (R_s) en cada muestra, presenta un aumento hasta que la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alcanza 0.3% y disminuye después de este valor hasta la concentración de 0.5%.

Para comprender mejor el comportamiento de los residuos que representa los restos inorgánicos en la muestra según el análisis TGA, se realizó un análisis del calcio incorporado a los granos durante el tratamiento mediante espectroscopia de absorción atómica. La figura 7 presenta dichos resultados, y se evidencia que el contenido de calcio se incrementa conforme aumenta la concentración de hidróxido de calcio hasta un valor de 0,3% para luego disminuir en 0,4 y 0,5%. Esta tendencia es corroborada por los resultados en los residuos TGA de la tabla 4 y puede ser explicada teniendo en cuenta que a mayor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución de cocción, el efecto alcalino actúa liberando parte de la masa de los granos hacia el licor de cocción haciendo que una fracción del calcio que se había incorporado a los granos en secciones del pericarpio y superficie externa, se trasladen al agua y por consiguiente se mida menos cantidad de calcio incorporado por A.A. Los resultados indican que para efecto de mejoramiento de calidad nutricional con base en calcio, los tratamientos por 120 minutos con concentraciones mayores a 0,3% de hidróxido de calcio no son viables.

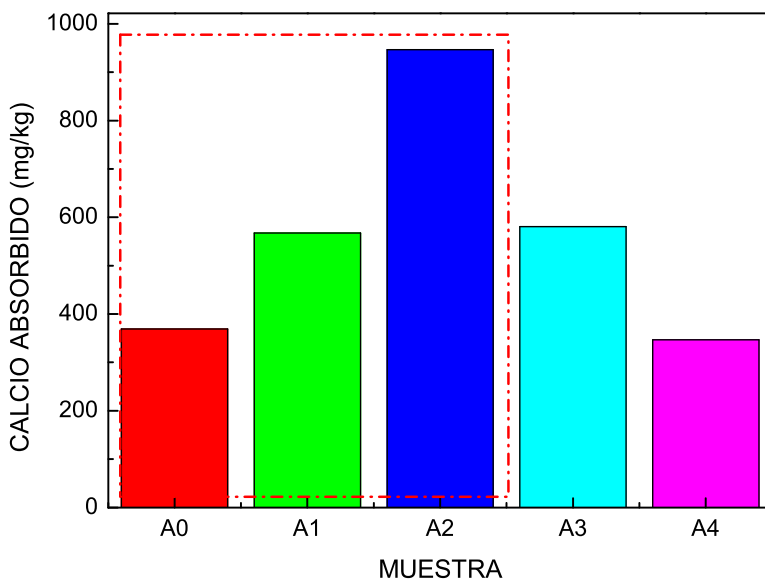


Figura 7: Cantidad de calcio absorbido para cada harina, medida por absorción atómica.

Adicionalmente, se puede observar que a medida que la cantidad de hidróxido de calcio aumenta en la cocción, la temperatura de máxima rata de descomposición (T_{md}) también aumenta desde 310.26°C para la muestra control, hasta 323.23°C para la muestra cocida con 0.5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este aumento está ligado tanto al proceso térmico como al proceso alcálico, por lo cual se puede concluir que tanto la adición de componentes alcálicos como el proceso de cocción mejoran la estabilidad térmica de la harina, produciendo que sus temperaturas de descomposición sean mayores con relación a la muestra tratada sin el agente alcálico. Este aumento en la temperatura también podría dar razón de un cambio en la estructura molecular de la harina, puesto que la absorción de calcio promueve la formación de puentes entre los grupos hidroxilos de los monómeros de glucosa con el calcio, lo que conlleva a una estructura más compleja que necesita de mayor temperatura para descomponerse [2]. Esta temperatura se debe tener en cuenta al momento de realizar

la producción y conservación del producto.

4 Conclusiones

Se diseñó un sistema de cocción controlada para la producción de harinas de maíz, que permite el control sobre las variables de temperatura y tiempo de cocción. Este sistema permite producir de la misma forma harinas de maíz modificadas, además su diseño permite una cocción controlada apropiada para la adición de calcio en las muestras. El procedimiento térmico-alcálico hace que las harinas absorban calcio, el cual se liga a su estructura molecular. Se evidenció mediante la técnica de MDSC que la transición de gelatinización que sufre el almidón es una transición de primer orden y dependiente de el tiempo y la temperatura y no implica un cambio en la capacidad calorífica. También se demostró que la adición de pequeños porcentajes de hidróxido de calcio hace más eficiente la ganancia de humedad en los granos de maíz lo cual implica que pueden ser usados tiempos menores de cocción y ahorro en costos de producción. La adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mejora la estabilidad térmica las harinas y no afecta el porcentaje de almidón degradado en el proceso. El análisis de residuos por TGA, junto con los resultados de absorción atómica mostraron que la mayor cantidad de calcio se absorbe para concentraciones de 0.3 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y que a concentraciones mayores a 0,3 % se registra una disminución del calcio incorporado por pérdidas de masa del grano.

Agradecimientos

Agradecimientos a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales (DIMA) por el apoyo económico, al Laboratorio de Química de la Universidad Nacional sede Manizales por los análisis de calcio, a la Universidad Nacional Autónoma de México por el aporte científico y a la empresa de refrigeradores *Mabe* por el apoyo en el diseño y construcción del sistema de cocción controlado.

Referencias

- [1] D.F. Coral, P. Pineda-Gómez, A. Rosales-Rivera and M.E. Rodríguez-García. *Determination of the Gelatinization Temperature of Starch Presented in Maize*

- Flours*, Journal of Physics: Conferences Series, ISSN 1742-6596, **167**, 012057-012061 (2009). doi:10.1088/1742-6596/167/1/012057. Referenciado en 121, 122
- [2] M.E. Rodríguez, J.M. Yáñez-Limón, J.J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Ángel, F. Sanchez-Sinencio, H. Vargas, F. Figueroa, F. Martínez-Bustos, M.D. Silva, J. González-Hernández and L. Miranda. *Influence of the Structural Changes during Alkaline Cooking on the Thermal, Rheological and Dielectric Properties of Maize Tortillas*, Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **73**(5), 593-600 (1996). Referenciado en 122, 123, 134, 138
- [3] W.S. Ratnayake and D.S. Jackson. *A New Insight Into the Gelatinization Process of the Native Starches*, Carbohydrate Polymers, ISSN 0144-8617, **67**, 511-529 (2007). Referenciado en 122, 126
- [4] D. Fessas and A. Schiraldi. *Water Properties in Wheat Flour Dough II: Classical and Knudsen Thermogravimetry Approach*, Food Chemistry, ISSN 0308-8146, **90**, 61-68 (2005). Referenciado en 122
- [5] K.A. Rosentrater. *A Review of Corn Masa Processing Residues: Generation, Properties and Potential Utilization*, Waste Management, ISSN 0956-053X, **26**, 284-292 (2006). Referenciado en 122
- [6] M. Borda-Cardoso, J.L. Putaux, D. Samios and N. Pesce da Silveira. *Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch*, Carbohydrate Polymers, ISSN 0144-8617, **70**, 160-165 (2007). Referenciado en 123
- [7] G. Mendez-Montealvo, M.M. Sanchez-Rivera, O. Paredes-López and L.A. Bello-Pérez. *Thermal and rheological properties of nixtamalized maize starch*, Biological Macromolecules, ISSN 0141-8130, **40**(1), 59-63 (2006). Referenciado en 123
- [8] ASTM International. *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*, E 1131-03, (2003). Referenciado en 126
- [9] Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*, 16th ed. Official Method 968.08: Association of Official Analytical Chemists, Maryland, USA, 1998. Referenciado en 127
- [10] G. Ramos, M. Pezet-Valdez, A. O'Connor-Sánchez, C. Placencia and R.C. Pless. *Hydration Rates for Various Types of Mexican Maize Based on Single-Kernel Measurements*, Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **81**(3), 308-313 (2004). Referenciado en 129
- [11] A. Gowen, N. Abu-Ghannam, J. Frias and J. Oliveira. *Modeling the water absorption process in chickpeas (Cicer arietinum L.)-The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics*, Journal of Food Engineering, ISSN 0260-8774, **78**, 810-819 (2007). Referenciado en 129

- [12] J.L. Fernández-Muñoz, A.A. Acosta-Osorio, M.A. Gruintal-Santos and O. Zelaya-Ángel. *Kinetics of water diffusion in corn grain during the alkaline cooking at different temperatures and calcium hydroxide concentration*. Journal of Food Engineering, ISSN 0260-8774, **106**, 60-64 (2011). Referenciado en 129, 130
- [13] A. Quintanar-Guzmán, M.E. Jaramillo-Flores, R. Mora-Escobedo, L. Chel-Guerrero, and J. Solorza-Feria. *Changes on the structure, consistency, physicochemical and viscoelastic properties of corn (Zea mays sp.) under different nixtamalization conditions*, Carbohydrate Polymers, ISSN 0144-8617, **78**, 908-916 (2009). Referenciado en 130
- [14] A. Santoveña, M.J. Piñero and M. Llabrés. *Comparison between DSC and TMD-SC in the investigation into frozen aqueous cryoprotectants solutions*, Drug Development and Industrial Pharmacy, ISSN 0363-9045, **36**(12), 1413-1421 (2010). Referenciado en 132
- [15] E. Gutiérrez-Cortez, I. Rojas-Molina, A. Rojas, J. L., Arjona, M. A. Cornejo-Villegas, Y. Zepeda-Benítez, R. Velázquez-Hernández, C. Ibarra-Alvarado and M. E. Rodríguez-García. *Microstructural changes in the maize kernel pericarp during cooking stage in nixtamalization process*, Journal of Cereal Science, ISSN 0733-5210, **51**, 81-88 (2010). Referenciado en 123, 130
- [16] J.M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Primera Edición, ISBN-10 0198517300. Oxford University Press, New York, 1992. Referenciado en 132
- [17] W.S. , A.B. Wassinger and D.S. Jackson. *Extraction and characterization of Starch from alkaline cooked corn masa*, Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **84**(4), 415-422 (2007). Referenciado en 133
- [18] L.A. Bello-Pérez, P. Osorio-Díaz, E. Agama-Acevedo, J. Solorza-Feria, J.F. Toro-Vázquez and O. Paredes-López. *Chemical and physicochemical properties of dried wet masa and dry masa flour*, Journal of the Science of Food and Agriculture, ISSN: 1097-0010, **83**(5), 408-412, (2003). Referenciado en 133
- [19] I. Tan, C.C., Wee, P.A., Sopade and P.J. Halley. *Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water-glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry*, Carbohydrate Polymers, ISSN 0144-8617, **58**, 191-204 (2004). Referenciado en 133
- [20] P. Pineda-Gómez, D.F. Coral, M.L. Arciniegas, A.Rosales-Rivera and M.E. Rodríguez-García. *Papel del Agua en la Gelatinización del Almidón de Maíz: Estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido*, Revista Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165, **6**(11), 129-141 (2010). Referenciado en 133

- [21] K.D. Nishita and M.M. Bean. *Grinding methods: Their impact on rice flour properties*, Cereal Chemistry, ISSN 0009-0352, **59**, 46-49 (1982). Referenciado en 133
- [22] X. Jin, T.S Ellis and F.E. Karasz. *The effect of the crystallinity and crosslinking on the depression of the glass transition temperatura in nylon 6 by water*, Journal Polymer Science, ISSN 1099-0518, **22**, 1701-1717 (1984). Referenciado en 134
- [23] B. M. Gough and J. N. Pybus. *Effect of metal cations on the swelling and gelatinization behaviour of large wheat starch granules*, Starch/Staerke, *25*, 123-130 (1973). Referenciado en 134
- [24] B. J. Oosten. *Explanation for the phenomena arising from starch electrolytes interactions*, Starch/Staerke, ISSN 0038-9056, **35**, 166-169 (1983). Referenciado en 134
- [25] J. Jane. *Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions*, Starch/Staerke, ISSN 0038-9056, **45**, 161-166 (1993). Referenciado en 134
- [26] C.M., Bryant and B.R. Hamaker. *Effect of Lime on Gelatinization of Corn Flour and Starch*. *Cereal Chemitry*, Cereal Chemitry, ISSN 0009-0352, **74**(2), 171-175 (1997). Referenciado en 134
- [27] L. C. Thomas. *Characterization of melting phenomena in linear low density polyethylene by modulated DSCTM*, T. A. Instruments. 2007. Referenciado en 135
- [28] P. Aggarwal and D. Dollimore. *The Effect of Chemical Modificacation on Starch Studied Using Thermal Analysis*, Thermochemica Acta, ISSN 0040-6031, **324**, 1-8 (1998). Referenciado en 135