



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

**“DETERMINACION DE ISOTERMAS DE SORCION  
EN HARINA DE MAIZ A TRES TEMPERATURAS Y  
SU AJUSTE A MODELOS MATEMATICOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN ALIMENTOS

Presenta:

LIC. EN N. MONICA RAMIREZ MIRANDA

Directores de Tesis

Dr. Ramón Juan Arana Errasquin

Dra. Irasema Anaya Sosa



México, D.F. Abril 2012



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 10 del mes de abril del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La E. N. C. B. para examinar la tesis titulada: Determinación de isotermas de sorción en harina de maíz a tres temperaturas y su ajuste a modelos matemáticos.

**Ramírez**

Apellido paterno

**Miranda**

Apellido materno

**Mónica**

Nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	1	1	9
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

**Maestría en Ciencias en Alimentos**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA  
Directores de tesis

Dra. Irasema Anaya Sosa

Dr. Ramón Juan Arana-Erasquín

Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla

M. en C. María del Carmen Beltrán Orozco

M. en C. Yoja Teresa Gallardo Navarro

M. en C. María Teresa Cruz y Victoria

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Manuel Jesús Piñón López



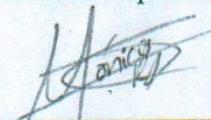


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

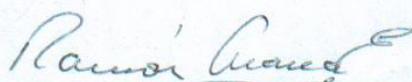
**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

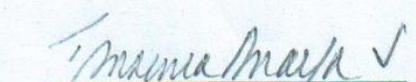
En la Ciudad de México, D.F., el día 16 del mes de Abril del año 2012, el (la) que suscribe Mónica Ramírez Miranda alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Alimentos con número de registro A100119, adscrito a la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ramón J. Arana Errasquin y la Dra. Irasema Anaya Sosa y cede los derechos del trabajo intitulado DETERMINACION DE ISOTERMAS DE SORCION EN HARINA DE MAIZ A TRES TEMPERATURAS Y SU AJUSTE A MODELOS MATEMATICOS, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: ramirez\_monica@hotmail.com, si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
L. en N Mónica Ramírez Miranda  
Nombre y firma alumno (a)

Vo. Bo  
Directores de Tesis:

  
Dr. Ramón J. Arana Errasquin

  
Dra. Irasema Anaya Sosa

Este proyecto de investigación fue realizado en el Laboratorio de Evaluación Sensorial de Alimentos perteneciente al Departamento de Graduados en Alimentos, de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional

Durante el desarrollo de la tesis se tuvo apoyo económico como Becario del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), con número de Becario: 239008

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por enseñarme el camino y darme la fortaleza y determinación para cumplir esta meta.

Al Dr. Ramón J. Arana Errasquín y a la Dra. Irasema Anaya Sosa, por su dirección y asesoría para la realización de este proyecto, su apoyo, disposición, consejos y enseñanza para la culminación de esta investigación.

A la comisión Revisadora de esta tesis por sus consejos y observaciones realizadas a este trabajo: Dr. Guillermo I. Osorio Revilla, M. en C. María Teresa Cruz y Victoria, M. en C. María del Carmen Beltrán Orozco, M. en C. Yoja Teresa Gallardo Navarro.

A mi familia por apoyarme y alentarme a alcanzar esta meta.

A mis amigos por su apoyo y consejos para la realización de este proyecto.

## INDICE GENERAL

INDICE DE CUADROS.....	VII
INDICE DE FIGURAS.....	IX
NOMENCLATURA.....	XII
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
I. INTRODUCCION .....	1
II. ANTECEDENTES.....	3
II.1 Maíz .....	3
II.1.1 El cultivo de maíz .....	4
II.1.2 El maíz en México .....	6
II.1.3 El grano de Maíz .....	7
II.1.4 Composición Química del Grano de Maíz .....	8
II.2 Nixtamalización .....	10
II.2.1 Harina Nixtamalizada .....	12
II.2.2 Proceso para la obtención de harina de maíz nixtamalizada .....	12
II.3 Actividad acuosa y su relación con el almacenamiento .....	16
II.3.1 Actividad Acuosa .....	18
II.3.1.1 Actividad acuosa ( $a_w$ ) y estabilidad de los alimentos.....	19
II.3.2 Isotermas de sorción.....	21
II.3.2.1 Determinación de datos de equilibrio para construir las isotermas.....	22
II.3.2.2 Representación grafica de las Isotermas de sorción .....	23
II.3.2.3 Representación de las isotermas de sorción en forma de ecuaciones ... ..	26
a) Modelo de BET .....	26
b) Modelo de GAB .....	27
c) Modelo de Henderson.....	28
d) Modelo de Caurie .....	29
II.3.2.4 Propiedades termodinámicas .....	30
II.3.2.5 Energía de Activación.....	32

II.4	Investigaciones previas .....	33
III.	JUSTIFICACION. ....	35
IV.	OBJETIVOS .....	36
IV.1	Objetivo General .....	36
IV.1	Objetivos Particulares .....	36
V.	MATERIALES Y METODOS.....	37
V.1	Materia Prima .....	37
V.2	Reactivos .....	37
V.3	Equipo .....	37
V.4	Programas Computacionales .....	38
VI.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
VI.1	Análisis proximal de la harina de Maíz.....	40
VI.1.1	Métodos .....	40
A.	Determinación de Tamaño de Partícula: Bedolla y Rooney (1984).....	40
VI.2	Acondicionamiento .....	41
VI.3	Construcción de las isothermas: Método PEC (Lang <i>et al.</i> 1981).....	42
VI.4	Modelado de la isoterma de sorción.....	43
VI.5	Análisis termodinámico.....	46
VI.6	Energía de activación .....	47
VII.	RESULTADOS Y DISCUSION .....	49
VII.1	Análisis proximal de la harina de maíz .....	49
VII.2	Determinación de tamaño de partícula.....	51
VII.3	Acondicionamiento .....	52
VII.4	Construcción de las isothermas por el método de PEC.....	52
VII.5	Modelado de las isothermas .....	55
VII.5.1	Modelo de GAB .....	55
VII.5.2	Modelo de BET .....	60
VII.5.3	Modelo de Henderson .....	64
VII.5.4	Modelo de Caurie.....	69
VII.5.5	Comparación de los modelos matemáticos.....	73
VII.6	Propiedades termodinámicas .....	79
VII.6	Energía de Activación .....	82

VIII. CONCLUSIONES .....	87
IX BIBLIOGRAFIA .....	88
X GLOSARIO .....	98
XI ANEXO.....	99

## INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Producción de Maíz 2006-2009.....	5
Cuadro 2. Proyecciones de oferta y demanda mundial de Maíz para el ciclo 2010/2011.....	5
Cuadro 3. Estándares de calidad que debe reunir el maíz en México para su consumo .....	6
Cuadro 4. Principales usos del maíz en México (2004-2006).....	6
Cuadro 5. Composición química proximal de las partes principales de los granos de maíz (%)......	8
Cuadro 6. Antioxidantes en el aceite de maíz.....	10
Cuadro 7. Parámetros de calidad establecidos por la NOM NMX-F-046-S-1980 y NOM-147-SSA1 para harina de maíz nixtamalizada .....	14
Cuadro 8. Plantas de harina de maíz nixtamalizada existentes en México, Centroamérica y Estados Unidos * Millones ton/año.....	15
Cuadro 9. Determinación de Isotermas en el área de alimentos.....	33
Cuadro 10. Actividad acuosa de soluciones saturadas de las sales utilizadas Para la isoterma.....	43
Cuadro 11. Ecuaciones a utilizar para el modelado de las isotermas de la harina de maíz nixtamalizada.....	45
Cuadro 12. Valores obtenidos del Análisis Proximal de la harina de Maíz.....	49
Cuadro 13. Tamaño de partícula para la Muestra Harina Nixtamalizada Industrial....	51
Cuadro 14. Contenido de humedad inicial de las muestras de harina de maíz nixtamalizada por temperaturas.....	52
Cuadro 15. Constantes obtenidas por el Modelo de GAB para harina nixtamalizada Industrial y Tradicional.....	56
Cuadro 16. Constantes obtenidas por el Modelo de BET .....	60
Cuadro 17. Constantes obtenidas por el Modelo de Henderson.....	65
Cuadro 18. Constantes obtenidas por el modelo de Caurie.....	69
Cuadro 19. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 24°C.....	77
Cuadro 20. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 30°C.....	77
Cuadro 21. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 30°C.....	78

Cuadro 22. Valores de $\Delta H$ , $\Delta S$ y $\Delta G$ calculados para Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	79
Cuadro 23. Valores de $\Delta H$ , $\Delta S$ y $\Delta G$ calculados para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	80
Cuadro 24. Energía de activación de las Constantes $X_m$ (GAB), $X_m$ (BET) y $X_s$ (Caurie) para harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	82
Cuadro 25. Energía de activación de las Constantes $X_m$ (GAB), $X_m$ (BET) y $X_s$ (Caurie) para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	84
Cuadro 26. Temperaturas medias para localidades en las que se almacena El maíz en México.....	99

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Corte transversal del grano de maíz .....	7
Figura 2. Procesamiento industrial de la harina de maíz nixtamalizada Fuente: Grupo Minsa 2004.....	13
Figura 3. Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la $a_w$ (Labuza, 1971)....	20
Figura 4. Método estático (Martínez <i>et al.</i> , 1999) .....	23
Figura 5. Isoterma típica de sorción de humedad en alimentos (Multon 1980).....	24
Figura 6. Tipos de isotermas de acuerdo a la clasificación de S.Brunauer .....	25
Figura 7. Diagrama de la secuencia experimental para la determinación de las isotermas de desorción de harina de maíz nixtamalizada tradicional e industrial.....	39
Figura 8. Contenido de humedad de equilibrio experimental de la HMNI para las Tres temperaturas de trabajo (Isoterma de adsorción).....	53
Figura 9. Contenido de humedad de equilibrio experimental de HMNT para las tres temperaturas de trabajo. (Isoterma de adsorción) .....	53
Figura 10. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de GAB.....	57
Figura 11. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de GAB.....	57
Figura 12. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de GAB.....	58
Figura 13. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de GAB.....	58
Figura 14. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de GAB.....	59
Figura 15. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de GAB.....	59
Figura 16. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de BET.....	61
Figura 17. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de BET.....	62

Figura 18. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de BET.....	62
Figura 19. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de BET.....	63
Figura 20. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de BET.....	63
Figura 21. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de BET.....	64
Figura 22. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de Henderson .....	66
Figura 23. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de Henderson.....	66
Figura 24. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de Henderson .....	67
Figura 25. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de Henderson.....	67
Figura 26. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de Henderson.....	68
Figura 27. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de Henderson.....	68
Figura 28. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de Caurie.....	70
Figura 29. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de Caurie.....	70
Figura 30. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de Caurie.....	71
Figura 31. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de Caurie .....	71
Figura 32. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de Caurie.....	72
Figura 33. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de Caurie .....	72

Figura 34. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de BET, GAB, Henderson y Caurie.....	73
Figura 35. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.....	74
Figura 36. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.....	74
Figura 37. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.....	75
Figura 38. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.....	75
Figura 39. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.....	76
Figura 40. Variación del $\Delta H$ diferencial, $\Delta G$ y $\Delta S$ para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	79
Figura 41. Variación del $\Delta H$ diferencial, $\Delta G$ y $\Delta S$ para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	80
Figura 42. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_m$ del modelo de GAB de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	82
Figura 43. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_m$ del modelo de BET de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	83
Figura 44. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_s$ del modelo de Caurie de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.....	83
Figura 45. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_m$ del modelo de GAB de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	84
Figura 46. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_m$ del modelo de BET de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	85
Figura 47. Gráfica de Arrhenius para la constante $X_s$ del modelo de Caurie de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.....	85

## NOMENCLATURA

$a_w$	Actividad acuosa
C	Constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.
$D_0$	Factor de Arrhenius
$E_a$	Energía de Activación
EMR	Error medio relativo
K	Factor de correlación relacionado con el calor de sorción de la multicapa.
$n$ y $f$	Parámetros característicos del producto.
$r$	Constante característica del material
R	Constante universal de los gases
$R^2$	Coefficiente de determinación
T	Temperatura absoluta
$W_e$	humedad de equilibrio
$X_m$	Humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua absorbida.
$X_s$	Contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento (kg agua/kg solido seco).
$\Delta H$	Calor diferencial de adsorción
$\Delta S$	Entropía de adsorción
$\Delta G$	Energía libre de Gibb's

## RESUMEN

En México, la harina de maíz nixtamalizado se produce, almacena y distribuye en grandes volúmenes por empresas de clase mundial, así como por molineros en centros de acopio locales que se encuentran por todo el país. No obstante la importancia económica de este producto, se carece de la valiosa información que aporta el conocimiento de los parámetros termodinámicos y de humedad de monocapa, que describen el comportamiento de la harina durante su distribución y almacenamiento; así como de los valores de humedad seguros que se deben alcanzar para lograr un almacenamiento exitoso. Por ello esta investigación aporta estos datos, utilizando como materia prima las harinas nixtamalizadas por las grandes empresas (industrial), así como las obtenidas por los pequeños productores (tradicional). Para esto se construyeron isotermas de sorción a tres temperaturas (24, 30 y 35°C), en un intervalo de actividad acuosa de 0.074 a 0.970 por el Método de Celda en Equilibrio (PEC). Las isotermas obtenidas, para ambas muestras, presentan una forma de tipo II, de las cinco establecidas por Brunauer. Se determinó el valor de monocapa con las ecuaciones de GAB y BET cuyos valores se ubicaron entre 0.06-0.14 (g de H<sub>2</sub>O/g de sólido seco) para harina nixtamalizada industrial y 0.11-0.15 (g de H<sub>2</sub>O/g de sólido seco) para harina nixtamalizada tradicional. Se determinó el contenido de humedad de seguridad ( $X_s$ ), que indica el contenido de humedad al cual se lograría la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento con la ecuación de Caurie cuyos valores se ubicaron entre 0.03 y 0.04 (g de H<sub>2</sub>O/g de sólido seco). Finalmente se evaluó el calor isostérico de sorción requerido por la Harina de Maíz Nixtamalizada para alcanzar el equilibrio, mediante la ecuación de Clausius – Clapeyron. Los valores de la energía libre de Gibbs están en un intervalo de  $-386 \pm 3.61$  para harina nixtamalizada industrial y de  $-161 \pm 1.22$  para harina nixtamalizada tradicional, por lo que se concluye que el proceso es espontáneo; los valores de entalpía indican que existen fuerzas atractivas en el proceso de sorción y los valores están comprendidos de  $-16.9 \pm 1.2$  para harina nixtamalizada industrial y de  $-15.06 \pm 0.6$  para harina nixtamalizada tradicional; los valores de entropía están en un intervalo de  $13.15 \pm 4.6$  para harina nixtamalizada industrial y de  $5.09 \pm 1.3$  para harina nixtamalizada tradicional, lo que indica que el proceso de sorción en la interfase agua-soluto es no estructurado o de alto desorden, debido a que al someterlo a un cambio de estado, este rompe su equilibrio inicial y ocurre un desorden en el sistema.

## ABSTRACT

Nixtamalised corn flour is produced, stored and distributed in big volumes in Mexico by world class companies, as well as by millers in local stockpile centres all over the country. Despite the economic importance of this product, valuable information derived from knowing the thermodynamic parameters and the water monolayer is lacking. Such parameters describe flour performance during distribution and storage, as well as safe moisture content values for successful storage. This is why this research provides such data, using as raw material flour nixtamalised by big companies (industrial), as well as that obtained from artisanal producers (traditional). The process included determining the sorption isotherms at three temperatures (24, 30 and 35°C) in a water activity interval of 0.074 - 0.970 using the Proximity Equilibrium Cell (PEC) method. The resulting isotherms for both samples show a type II shape, from the five shape classification by Brunauer. The monolayer value was determined using the GAB and BET equations resulting in values between 0.06-0.14 (grams H<sub>2</sub>O per gram of dry solid) for industrial nixtamalised flour and 0.11-0.15 (grams H<sub>2</sub>O per gram of dry solid) for traditional nixtamalised flour. Safe storage moisture content values (X<sub>s</sub>) were also determined using the Caurie equation. Such values indicate moisture content levels at which maximum stability would be reached during flour storage. The resulting value was 0.03 - 0.04 (grams H<sub>2</sub>O per gram of dry solid). Finally, the isosteric heat of sorption required by nixtamalised corn flour to reach equilibrium was determined using the Clausius – Clapeyron equation. Values of Gibbs free energy are  $-386 \pm 3.61$  for industrial nixtamalised flour and  $-161 \pm 1.22$  for traditional nixtamalised flour. Hence: the process is spontaneous; enthalpy values indicate that attraction forces exist in the sorption process with values of  $-16.9 \pm 1.2$  for industrial nixtamalised flour and  $15.06 \pm 0.6$  for traditional nixtamalised flour; and entropy values are  $13.15 \pm 4.6$  for industrial nixtamalised flour and  $5.09 \pm 1.3$  for traditional nixtamalised flour. These results imply that the sorption process in the water-solute interface is unstructured or highly disordered.

## I. INTRODUCCION

Muchos pueblos han desarrollado su propio sistema culinario alrededor de un alimento básico. En el caso de México, este alimento siempre ha sido el maíz. En la época prehispánica, el maíz proporcionaba 80% del insumo calórico de la población y aún hoy en día, suministra el 50% de las calorías consumidas por el pueblo (Ortega y Ochoa, 2004). Un aprovechamiento tan completo del maíz no hubiera sido posible sin la invención del proceso de la nixtamalización. En la actualidad se calcula que 16.6% de la producción nacional de tortillas se hace con harina (masa nixtamalizada y deshidratada industrialmente) y el resto con masa elaborada en molinos de nixtamal (fabricación a pequeña escala)(González, 2009). El maíz nixtamalizado que se utiliza para la elaboración de las tortillas, es un cereal cuyas mazorcas están formadas por granos blancos, amarillos o rojizos, los cuales son ricos en almidón, están unidos a una coronta y protegidos por múltiples capas de hojas fibrosas (PRONASE, 1994) .

Algunos factores que influyen sobre la estabilidad de los componentes durante el almacenamiento de la harina de maíz son: temperatura, contenido de humedad, presencia o ausencia de luz, pH, presencia de oxígeno y duración del almacenamiento (Quintero, 2008). Por lo tanto es fundamental conocer el dato del valor adecuado de humedad final a la que la harina nixtamalizada debe almacenarse, así como el intervalo de humedades relativas para su almacenamiento. Para obtener esta información, se requiere de la elaboración de las isotermas de sorción, que son curvas que relacionan, a una temperatura constante, el contenido e humedad de equilibrio con la actividad termodinámica del agua en el producto, en un intervalo dado de humedad o actividad. El análisis de estas curvas permite analizar el grado de interacción del agua con el sustrato.

Las isotermas de sorción tienen una utilidad con fines básicos pero también con fines prácticos. Los aspectos básicos involucran información relacionada con la cantidad de agua ligada, a través de la determinación del contenido de humedad de la capa monomolecular (monocapa), con la fuerza con la que está ligada esa agua, a través de

la evaluación de las entalpías de adsorción-desorción. Su aplicación en investigaciones estructurales de los sólidos al abordar la “cristalinidad” que será función de la disponibilidad de las moléculas para organizarse formando cristales. Adicionalmente, en la parte de aplicación práctica, las isothermas están relacionadas con el procesamiento de alimentos en operaciones de secado, mezclado, envasado y almacenamiento (Martínez *et al.*, 1998).

En este trabajo se aborda el estudio de los fenómenos de sorción de la harina de maíz nixtamalizada obtenida industrialmente y obtenida en un molino tradicional. Se presentan y describen las isothermas de sorción, se obtienen los valores de humedad de monocapa, datos termodinámicos (entalpías de sorción, energía libre de Gibbs, entropía de sorción), así como datos de humedad más segura para el almacenamiento.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 MAÍZ

El maíz, cuyo nombre científico es *Zea mays*, junto con el trigo y el arroz son los cereales más importantes a nivel mundial ya que suministran elementos nutritivos tanto a los seres humanos como a los animales. El uso principal del maíz es alimentario pero también es utilizado como materia prima básica en la industria, extrayéndose de él almidón y aceite (FAO, 1993).

La mazorca de maíz más antigua de que se tiene conocimiento fue descubierta 3,000 años a. C. en el Valle de Tehuacán, en México. Sin embargo el origen del maíz hasta hoy es muy discutido. El pariente más cercano del maíz, es el teosinte, que es una gramínea anual originaria de México y de Guatemala. Para algunos científicos el maíz proviene de la selección hecha por el hombre a partir del teosinte, pero otros defienden la hipótesis de que el maíz y el teosinte se derivaron de un mismo ancestro común (Miranda, 2002).

Hasta hoy se conocen cinco principales tipos de maíz: palomero, duro, dentado, harinoso y dulce, los que ya existían en América desde su descubrimiento. Actualmente son identificadas más de 250 razas, sin embargo todas tuvieron sus orígenes directa o indirectamente en los trabajos de las civilizaciones precolombinas (Miranda, 2002).

Somos lo que comemos, dice el dicho, nunca mejor aplicado que con relación al maíz y los mexicanos. El maíz es una planta humana, cultural en el sentido más profundo del término, porque no existe sin la intervención inteligente y oportuna de la mano; no es capaz de reproducirse por sí misma. Más que domesticada, la planta de maíz fue creada por el trabajo humano (Bonfil, 2007).

Al cultivar el maíz, el hombre también se cultivó. Las grandes civilizaciones del pasado y la vida misma de millones de mexicanos de hoy, tienen como raíz y fundamento el generoso maíz (Bonfil, 2007).

Ha sido un eje fundamental para la creatividad cultural de cientos de generaciones; exigió el desarrollo de innumerables técnicas para cultivarlo; permitió la elaboración de un arte culinario de sorprendente riqueza, y se convirtió en la referencia necesaria para entender formas de organización social, maneras de pensamiento y conocimiento y estilos de vida de las más amplias capas populares de México. Por eso, en verdad, el maíz es el fundamento de la cultura popular mexicana (Bonfil, 2007).

El maíz es el único cereal importante originario del hemisferio occidental. Nativo de México, se extendió al norte hacia Canadá, y al sur hasta Argentina. Después del descubrimiento de América, se diseminó rápidamente a Europa, África y Asia. A nivel mundial este cereal es la mayor fuente de alimento humano y animal, y ocupa el primer lugar con una producción estimada de 688 millones de toneladas para el período 2006-2007 (González, 2009).

El maíz presenta el siguiente perfil taxonómico:

- Reino **Plantae**
- División **Magnoliophyta**
- Clase **Liliopsida**
- Orden **Poales**
- Familia **Poaceae**
- Género **Zea**
- Especie **Zea mays L. ssp.**
- Subespecies: **Huehuetenangensis, Mexicana. Parviglumis, Mays**

### **II.1.1 El cultivo del maíz**

En el mundo se cultivan cerca de 150 millones de hectáreas de maíz, con una producción que oscila entre 550 y 580 millones de toneladas. Los principales productores de maíz en el mundo son los Estados Unidos, China, Brasil, Latinoamérica (principalmente México), Francia, Argentina e India (Cuadro 1). Los Estados Unidos son los responsables por el 25% del área cultivada, el 40% de la producción 30% del consumo y el 70% de las exportaciones. Los países asiáticos - Japón, Corea y Taiwan, seguidos de México y Egipto son los mayores importadores (Miranda, 2002).

**Cuadro 1. Producción de Maíz 2005-2009. Millones de toneladas.**

País	2005	2006	2007	2008	2009
E.U	282.3	267.6	332.1	307.0	335.0
China	133.0	145.5	145.0	145.0	148.0
R. Asia Oriental	38.5	42.3	45.4	45.3	46.3
Latinoamérica	87.2	106.7	110.2	114.5	120.0
África	41.5	45.2	48.5	50.5	51.5
UE 27	49.2	55.2	47.6	50.0	52.1
Otros	49.8	36.2	39.5	41.2	41.7
Total	681.5	698.7	768.3	763.5	795.0
% Variación	-3.6	2.5	10.0	-0.6	4.1

Fuentes IGC, DAEU, Economist Intelligence Unit. (González, 2009)

La producción mundial de estas semillas alcanzó los 880 millones de toneladas en el año 2007. Comparando con los 600 millones de toneladas de trigo o los 650 millones de arroz, se comprende la importancia básica a nivel mundial del maíz, no sólo económicamente sino a todos los niveles. En el Cuadro 2 se puede apreciar las proyecciones de oferta y demanda mundial de Maíz para el ciclo de 2010 a 2011 de acuerdo a la SAGARPA, publicada en la revista Claridades Agropecuarias en Febrero de 2011.

**Cuadro 2. Proyecciones de oferta y demanda mundial de Maíz para el ciclo 2010/2011 (Millones de toneladas métricas)**

Países	Oferta			Demanda			Inventario final
	Inventario Inicial	Producción	I*	Forrajera	Total	E*	
EE UU	43.38	316.17	0.51	132.09	291.61	49.53	18.92
Sudafrica	5.16	12.50	0.03	5	10.70	2.50	4.48
México	1.39	24.50	8.10	15	31.10	0.30	2.59
China	53.31	168	1	113	162	0.20	60.11

Fuente: SAGARPA, 2011. E\*: Exportaciones, I\*: Importaciones

### II.1.2 El maíz en México

El maíz en México es el producto agrícola más importante, durante el periodo 1996-2006 ocupó el 51% de la superficie sembrada y cosechada total en promedio anual. Generó el 7.4% del volumen de producción agrícola total representando el 30% del valor total de la producción. La calidad del maíz en México para su consumo se puede apreciar en el Cuadro 3.

**Cuadro 3. Estándares de calidad que debe reunir el maíz en México para su consumo.**

Grado	Humedad (porcentaje)	Impurezas (porcentaje)	Granos dañados (%)			Grano quebrado (%)
			Calor	Insecto	Total	
México	12-14	1.0	≤ 4.0	≤ 5.5	5-10	1-2
Bonificación	1.16 kg/ton/decima <12.0	1.01 kg/ton/decima <1.0				
Deducción	1.16 kg/ton/decima >14.0	1.01 kg/ton/decima >1.0				
Muestra no clasificada	Es el maíz que excede las tolerancias establecidas para el grado de calidad México, o que presenta olor a moho, fermentación, putrefacción o cualquier olor objetable comercialmente; que contenga piedras, vidrios, excretas de roedores o por cualquier otro concepto que baje su calidad. Este producto podrá ser comercializado libremente en el territorio nacional, mediante acuerdo entre ambas partes sobre la calidad del mismo.					

Fuente: Secretaría de Comercio, 1982.

El principal uso del maíz es alimentario pero éste también es utilizado como materia prima en la industria. En el Cuadro 4 se presentan los principales usos del maíz en México (S.I.A.P., 2011).

**Cuadro 4. Principales usos del maíz en México (2004-2006)**

Usos del maíz	Consumo anual (millones de toneladas)		
	2004	2005	2006
Harina	3.5	3.2	3.7
Tortilla tradicional <sup>1</sup>	3.3	3.0	3.4
Consumo humano en sector rural <sup>2</sup>	3.4	3.1	3.5
Consumo humano	10.2	9.4	10.6
Consumo animal	2.1	1.9	2.2
<b>Total maíz blanco</b>	<b>12.3</b>	<b>11.3</b>	<b>12.8</b>
Almidón y sus derivados	2.6	2.4	2.7
Cereales y botanas	0.5	0.4	0.5
Sector pecuario plantas integradas	4.6	4.2	4.8
Sector pecuario plantas independientes	2.6	2.4	2.7
Otros consumos del sector pecuario	4.6	4.2	4.8
Suma para sector pecuario	11.7	10.8	12.2
<b>Total maíz amarillo</b>	<b>14.7</b>	<b>13.6</b>	<b>15.3</b>
<b>Demanda total aparente para maíz a nivel nacional</b>	<b>27.0</b>	<b>24.9</b>	<b>28.2</b>

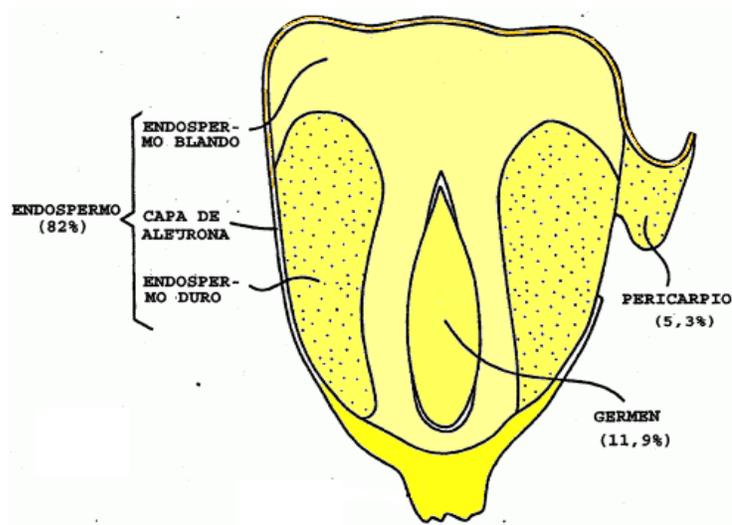
<sup>1</sup> Industria de masa y tortilla (método tradicional)

<sup>2</sup> Tortilla tradicional en el sector rural

Fuente: SIAP, 2011

### II.1.3 El grano de maíz

El grano de maíz es producto de una doble fecundación y la planta, a través del proceso de fotosíntesis, transforma el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbón en presencia de la luz y los almacena en el grano. El peso promedio del grano es de 350 mg y está integrado por 3 partes principales: endospermo, germen y cascarilla o pericarpio Figura 1 (FAO, 1993).



**Figura 1. Corte transversal del grano de maíz.**

El endospermo está conformado por el almidón y el gluten, constituye el órgano de reserva, para el proceso de germinación de la planta de maíz y/o la materia prima para procesos industriales. El endospermo contiene 87.6% del almidón, 8.0% de las proteínas, 3.2% de las fibras y 0.8% de las grasas. Representa en promedio 82.9% del peso seco del grano (Watson, 1987). El endospermo es muy variable y le da al grano distintas apariencias, lo que resulta en los diferentes tipos de maíz (FAO, 1993).

El germen se encuentra en el extremo más bajo del grano ocupando alrededor del 9 al 12% del volumen total del grano. Contiene 84.3% de las grasas (del cual 98% está en forma de triglicéridos), 83.5% de las cenizas, 65.3% de los azúcares y 22.2% de las proteínas contenidas en el grano de maíz (González, 2009).

El germen es industrializado para la obtención del aceite de maíz. Los “cuerpos de aceite” o ferosomas constituyen el 33% del germen. De este porcentaje el 43%

corresponde al ácido linoleico, el 36% al oleico, el 16% al palmítico y el 1% restante al ácido esteárico, linolénico, araquídico y mirístico. Las paredes del escutelo son gruesas y contienen numerosos orificios y espacios intercelulares que facilitan el movimiento de material entre las células (Serna-Saldivar, 1988; Watson, 1987).

El Pericarpio o cascarilla es la capa exterior y funciona como cubierta protectora; está constituida principalmente por fibra cruda, alrededor del 87% y esta a su vez contiene fundamentalmente hemicelulosa (67%), celulosa (23%) y lignina (0.1%). (Serna-Saldivar., 1988b; Watson, 1987). Las funciones primordiales del pericarpio son proteger al grano contra agentes bióticos externos como los insectos y microorganismos, impedir la pérdida de humedad y conducir y distribuir agua y otros nutrientes durante la germinación (Serna-Saldivar, 1988).

#### II.1.4 Composición Química del Grano de Maíz

Como se muestra en el Cuadro 5, las partes principales del grano de maíz difieren considerablemente en su composición química. La cubierta seminal o pericarpio se caracteriza por un elevado contenido de fibra cruda, aproximadamente el 87 por ciento, la que a su vez está formada fundamentalmente por hemicelulosa (67 por ciento), celulosa (23 por ciento) y lignina (0,1 por ciento) (Burge y Duensing, 1989). El endospermo, en cambio, contiene un nivel elevado de almidón (87 por ciento), aproximadamente 8 por ciento de proteínas y un contenido de grasas crudas relativamente bajo (FAO, 1993).

**Cuadro 5. Composición química proximal de las partes principales de los granos de maíz (%)**

<b>Componente químico</b>	<b>Pericarpio</b>	<b>Endospermo</b>	<b>Germen</b>
Proteínas	3.7	8.0	18.4
Extracto etéreo	1.0	0.8	33.2
Fibra cruda	86.7	2.7	8.8
Cenizas	0.8	0.3	10.5
Almidón	7.3	87.6	8.3
Azúcar	0.34	0.62	10.8

Fuente: Watson, 1987.

El almidón es el componente químico principal del grano de maíz (que es la forma en que los cereales almacenan energía en el grano) al que corresponde hasta el 72 o 73% del peso del grano. Otros hidratos de carbono contenidos en el grano son azúcares sencillos en forma de glucosa, sacarosa y fructosa, en cantidades que varían del 1 al 3% (González, 2009).

Las proteínas del maíz son una mezcla de varios tipos de proteínas solubles e insolubles y están distribuidas en mayor grado en el endospermo. Parte de esta proteína es disuelta durante la industrialización húmeda del maíz (cocimiento ácido), por lo que el agua de cocimiento deshidratada contiene entre 35 a 45% de proteína en base seca. La parte no disuelta es concentrada y secada para formar gluten con 58 a 60% de proteína en base comercial. En el maíz común son patentes las carencias de lisina y triptófano. Pero también es importante su elevado contenido de leucina de este maíz. (FAO, 1993)

Los carotenos son un grupo de pigmentos importantes económicamente, ya que el beta-caroteno es el más abundante y es el precursor de la vitamina A. Es el responsable del color amarillo del grano de maíz y está asociado a la proteína del endospermo. Su concentración varía de 20 a 35 mg/kg, Quackenbush *et al.*, citados por Watson (1987), indican un valor entre 5.7 a 57.9 mg/kg y durante la molienda húmeda del maíz, se concentran en el gluten.

El maíz tiene propiedades alimentarias similares a las de los otros cereales. El contenido de carbohidratos totales del maíz es ligeramente menor que el del arroz y el trigo, pero presenta mayor proporción del aceite. (FAO, 1993).

El contenido de lípidos varía de acuerdo a la proporción de germen presente en el grano y su contenido de aceite. En general, el grano contiene 4.5% de lípidos de ese total el 85% están presentes en el germen, el cual es la fuente comercial del aceite de maíz. Estos lípidos se encuentran principalmente como triglicéridos de ácidos grasos, además de fosfolípidos, esteroides y tocoferoles (Watson, 1987).

El principal ácido graso presente en el maíz es el ácido linolénico (50%), además del ácido oléico (35%), el ácido palmítico (13%), el ácido esteárico (<4%) y el ácido

linolénico (<3%). El extracto etéreo está formado por aceite y otros compuestos liposolubles. Los lípidos en el grano se subdividen en polares y no polares y se localizan principalmente en el germen (Watson, 1987).

Además, el aceite de maíz es relativamente estable, por contener niveles elevados de antioxidantes naturales (Cuadro 6). El aceite de maíz goza de gran reputación a causa de la distribución de sus ácidos grasos, fundamentalmente ácidos oleico y linoleico (Cabrerizo, 2003)

**Cuadro 6. Antioxidantes en el aceite de maíz.**

<b>Antioxidantes</b>	<b>% Maximo</b>
Tocoferoles	0.03
Galato de propilo (GP)	0.01
Galato de octilo	0.01
Terbutil hidroquinona (TBHQ)	0.02
Acido tioldipropiónico y sus ésteres	0.01
Butirato de hidroxianisol (BHA)	0.01
Butirato de hidroxitolueno (BHT)	0.02
Palmitato de ascorbilo	0.02
Resina de guayaco	0.01

NMX-F-030-1985. Alimentos. Aceite comestible puro de maíz.

## **II.2 NIXTAMALIZACIÓN**

La palabra nixtamalización castellanizada, del náhuatl (*nextli*: cal de cenizas y *tamalli*: masa cocida de maíz) significa maíz cocido con cal (Cabrera, 1972). La nixtamalización es un proceso desarrollado en Mesoamérica para la elaboración de tortilla y otros productos derivados del maíz que ha sobrevivido a través del tiempo hasta nuestros días (Bello-Pérez *et al.*, 2002). Durante este proceso el maíz se hierve con agua en una proporción de 1:3 (peso/volumen) al cual se le añade 1 a 3% de cal, con lo que se alcanza un pH de 11 a 13; el tiempo de cocimiento fluctúa entre 20 a 40 minutos, dependiendo de la variedad que se trate: las de endospermo suave requieren menos tiempo, comparado con las de endospermo duro. Después del periodo de ebullición, se

corta el suministro de calor y se deja reposar de 10 a 14 horas, lapso en el cual se alcanza la temperatura ambiente. El agua de cocción, llamada *nejayote*, se elimina y se procede posteriormente al lavado, eliminando el exceso de cal (Trejo *et al.*, 1982). Al producto final de este proceso se le denomina *nixtamal* y es una mezcla de amilosa y amilopectina (polímeros de almidón), gránulos de almidón parcialmente gelatinizados, gránulos intactos, parte de endospermo y lípidos (Bello-Pérez *et al.*, 2002).

Durante el proceso de nixtamalización se logra la biodisponibilidad de vitaminas, proteínas y aminoácidos tales como: la lisina, gluteínas, triptófano y niacina, pero otros se destruyen. En el *nejayote* se solubilizan minerales, grasas, globulinas y albúminas. La destrucción de la leucina hace que la relación de este aminoácido con la isoleucina mejore considerablemente. Bressani *et al.* (1958) evaluaron los cambios químicos del maíz durante la nixtamalización y observaron el incremento en los valores de calcio, y la pérdida del 10% de nitrógeno, así mismo Pflugfelder *et al.* (1988) y Bressani (1990) publicaron que en el proceso térmico alcalino existen pérdidas importantes de nutrientes, estas varían de 9.21 a 14,4% e incluyen fibra, almidón, proteínas y aminoácidos esenciales. Por otra parte, Gómez *et al.* (1996) observaron pérdida de vitaminas (tiamina 60 a 65%, riboflavina 22-53%, niacina 31-32%).

Asimismo, el proceso de nixtamalización provee beneficios entre los cuales se encuentra la alta disponibilidad de calcio, fenómeno importante para evitar el desarrollo de pelagra y osteoporosis (González – Hernández *et al.*, 1997). La cal, en la nixtamalización, facilita la remoción del pericarpio durante la cocción y el remojo, controla la actividad microbiana, tiene un efecto en el sabor, color, vida de anaquel y el valor nutritivo del maíz (Rooney, 1996).

Urizar y Bressani, (1997) realizaron un estudio para evaluar el efecto de la cal y el remojo durante la nixtamalización, los parámetros evaluados fueron el contenido de ácido fítico, calcio, además de hierro total y disponible, encontraron que hubo reducción en la concentración de ácido fítico, por lo tanto, mejora la disponibilidad del hierro y no existe influencia en el tiempo de remojo.

## **II.2.1 Harina nixtamalizada**

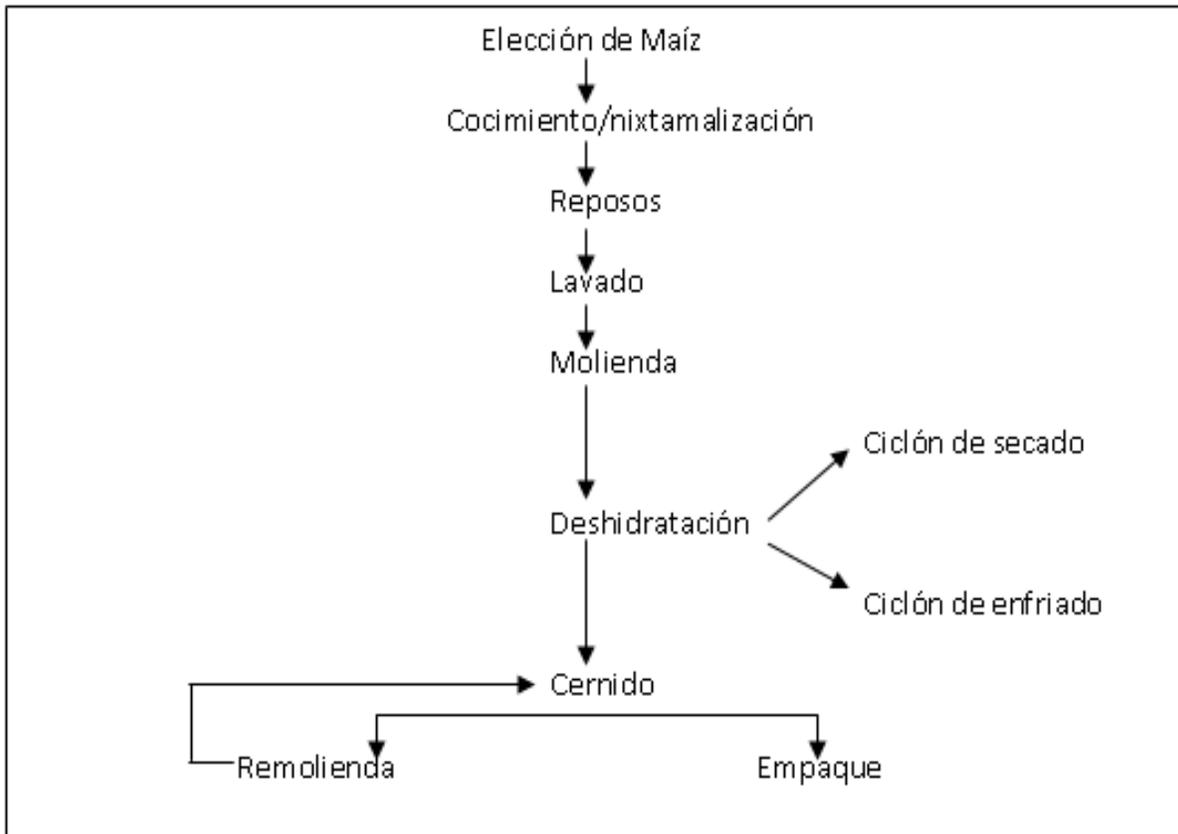
Además de comer los granos secos o tiernos de maíz o utilizar la mazorca para comer como una hortaliza fresca, la molienda de maíz permite extraer la harina de maíz con la que se elaboran muchos preparados alimenticios. La harina de maíz nixtamalizada es el polvo, más o menos fino, que se obtiene de la molienda del grano seco de maíz nixtamalizado (NOM NOMX-F-046-S-1980).

La harina nixtamalizada es un polvo fino, seco, blanco o amarillento que tiene el olor característico de la masa de maíz. Dicha harina, mezclada con agua, proporciona una masa adecuada para elaborar tortillas, tamales, atoles y otros alimentos. En México todas las harinas de maíz deben fabricarse conforme a las instrucciones dictadas por el Departamento de Normas y Reglamentos (Rosas, 2005).

Además de los actuales cuatro grandes fabricantes de harina de maíz -Maseca, Minsa, Agroinsa y Hamasa- existen agricultores que muelen maíz propio. Se calcula que en el país hay entre 10 mil y 12 mil molinos de nixtamal, la mayor parte se trata de microempresas y en conjunto elaboran la masa con la que se produce 54 por ciento de las tortillas que se consumen en el país, aproximadamente. El resto del mercado corresponde a la industria harinera, en la que Maseca asegura participar con el 71 por ciento (Rosas, 2005).

## **II.2.2 Proceso para la obtención de harina de maíz nixtamalizada**

El proceso incluye básicamente las etapas de recepción, selección, limpieza, almacenamiento del grano y cocimiento alcalino o nixtamalización. La masa obtenida es deshidratada, molida y envasada (Figura 2). (Martínez-Bustos, 2011)



**Figura 2. Procesamiento industrial de la harina de maíz nixtamalizada Fuente: Grupo Minsa 2004 (González, 2009).**

Las harinas de maíz obtenidas deben cumplir con los parámetros de calidad establecidos por la NOM NMX-F-046-S-1980 y NOM-147-SSA1 (Cuadro 7) de harina de maíz nixtamalizada para su comercialización.

En México el proceso de fabricación industrial de la harina de maíz nixtamalizada inicio en el año de 1949 en Cerralvo, Nuevo León con la instalación de la primera planta de Gruma (Grupo Maseca) que actualmente tiene 17 plantas operando en México, con una participación en el mercado del orden de 67%.

El grupo Minsa es el segundo productor más importante de harina de maíz nixtamalizada en la República Mexicana con seis plantas operando en el país y con una participación en el mercado del 25%.

**Cuadro 7. Parámetros de calidad establecidos por la NOM NMX-F-046-S-1980 y NOM-147-SSA1 para harina de maíz nixtamalizada.**

<b>PARÁMETROS</b>	<b>ESPECIFICACIONES</b>
<b>Sensoriales</b>	
Color	Blanco amarillento o característico de la variedad de maíz usado.
Olor	Característico, libre de rancidez u otro extraño
Sabor	Característico, libre de sabor extraño
<b>Físicos y químicos</b>	
Humedad (%)	≤ 11.0
Proteína (%)	≥ 8.0
Ceniza (%)	≤ 1.5
Extracto etéreo (%)	≥ 4.0
Fibra cruda (%)	≤ 2.0
Aspecto	Granuloso; 75% como mínimo debe pasar un tamiz de 0.250mm de abertura (Malla -60 U.S.)
<b>Microbiológicos</b>	
Microorganismos patógenos	Libre
Hongos (colonias/g)	≤ 1000
<b>Contaminantes químicos</b>	
Plaguicidas	Libre de residuos de pesticidas en cantidades que puedan representar un riesgo para la salud.
Arsénico (ppm)	0.3 máximo
Aflatoxinas (ppm)	≤ 20
<b>Ingredientes básicos</b>	
Maíz, agua y cal.	
<b>Otros</b>	
Libre de aditivos, conservadores y colorantes.	
<b>Materia extraña objetable</b>	
Libre de fragmentos de insectos, pelos y excretas de roedores, fuera de los límites permitidos por la S.S.A.	

El tercer lugar lo ocupa la empresa Agroinsa, con dos plantas en operación. En el Cuadro 8 se puede visualizar el número de plantas de harina de maíz nixtamalizada existentes en México, Centroamérica y Estados Unidos.

Según Turner y Tirado (2003), la harina de maíz nixtamalizada se emplea para producir 45% de las tortillas consumidas en México, y el remanente 55% es hecho con masa nixtamalizada.

**Cuadro 8. Plantas de harina de maíz nixtamalizada existentes en México, Centroamérica y Estados Unidos \* Millones ton/año.**

Empresas	México	Centroamérica	Estados Unidos	Año de inicio	Participación de mercado	Producción*
Gruma	17	3	2	1949	67%	1.26
Minsa	6	1	2	1993	25%	0.47
Agroinsa	2			1970-1998	8%	0.15
Harimasa	1			N.D.		
MasaMex	1			N.D.		
Hamasa	1			N.D.	N.D.	N.D.

(González, 2009)  
N.D.- No disponible

Según Harimasa el consumo per cápita de tortilla en el país es de aproximadamente 290g/día en zonas urbanas y 375g/día en las zonas rurales, lo que equivale a un consumo nacional de 10 millones de toneladas de tortillas/año.

Las dieta de las personas de bajos ingresos de México y Centroamérica, consiste principalmente de tortillas y frijoles, el consumo per cápita promedio es de 5 a 8 tortillas/día; el Grupo Minsa (2004), reporta un consumo per cápita de 12 tortillas/día.

Para la realización de este trabajo se utilizó una harina de maíz nixtamalizada industrial de marca comercial y una harina de maíz nixtamalizado de forma tradicional obtenida de un molino ubicado en Tláhuac.

El Sr. Manuel Bautista del molino La Reina ubicado en Calle Lince, Col. Los Olivos, Tláhuac explica el proceso llevado a cabo para la obtención de la harina nixtamalizada tradicional, el cual consiste en nixtamalizar el maíz, lavarlo, escurrirlo aproximadamente 24 h, se muele, se extiende la harina obtenida, se deja reposar de 3 a 4 h y se cierne. Se puede inferir que al dejar la harina reposar, el calor del molino permite la evaporación de agua, lo cual hace que está harina alcance una humedad de 11% aproximadamente.

### II.3 ACTIVIDAD ACUOSA Y SU RELACIÓN CON EL ALMACENAMIENTO.

El agua es usualmente el componente mayoritario de los alimentos. El contenido y/o estado físico del agua influye tanto en las propiedades sensoriales y de textura de un alimento como en su estabilidad microbiológica y físico – química (Pilosof *et al*, 1982).

Debido a sus propiedades termodinámicas, se piensa que no existe otro compuesto que pueda asumir el papel central del agua como sustancia vital. Las marcadas propiedades del agua como ser el mejor de los solventes, en combinación con su inusual alto calor específico, entalpia de cambio de fase, constante eléctrica y tensión superficial la hacen excepcionalmente apta para soportar procesos biológicos bajo condiciones adversas.

Desde el punto de vista de sus propiedades funcionales, el agua es uno de los componentes más importantes de los cereales y sus derivados. De hecho, en estos alimentos, el agua juega el papel de reactante y de medio de difusión y disolvente (Seañez, 1981)

El agua, que toma parte de los procesos detereorativos en los alimentos, está caracterizada por su actividad de agua ( $a_w$ ) la cual representa uno de los factores primordiales a controlar en la conservación de alimentos, por permitir reducir la posibilidad de que se lleven a cabo diferentes tipos de reacciones bioquímicas y el crecimiento de microorganismos que produzcan alteraciones en el mismo o que sean patógenos (Sandoval et al.,2002)

El conocimiento de las propiedades termodinámicas sobre el comportamiento de la sorción de agua es importante para la deshidratación en varios aspectos. Primero, las propiedades de los alimentos relacionan la concentración de agua en el alimento con su presión parcial la cual es crucial para el análisis de los fenómenos de transporte de masa y calor durante la deshidratación. Segundo, ellas determinan el punto final en el cual los alimentos pueden ser deshidratados para obtener un producto estable con un contenido óptimo de humedad. Tercero, la entalpia de sorción proporciona una aproximación de la cantidad mínima de energía (teórica) requerida para remover cierta

cantidad de agua de los alimentos. Finalmente, en un aspecto fundamental, el conocimiento de las propiedades termodinámicas puede proporcionar cierto entendimiento de la microestructura asociada al alimento. (Rao y Rizvi, 1986)

El agua como humedad es uno de los factores que determinan la calidad y textura de los alimentos. Las propiedades de hidratación están vinculadas a la interacción de las proteínas con el agua e influyen en diversos aspectos inherentes a la formulación, procesamiento y almacenamiento de alimentos (Pilosof, 1982)

Los términos de agua absorbida, adsorbida, ligada y retenida han sido utilizados para describir el agua asociada a los alimentos o sus componentes, sin embargo cada término se refiere a diferentes fenómenos.

**Adsorción:** Indica la capacidad de un material para adsorber en su superficie agua en forma espontánea, cuando se le expone a una atmosfera de humedad relativa constante. Si la extensión de la hidratación es muy importante, puede ocurrir absorción en el interior, hinchamiento y eventualmente la solubilización.

**Absorción:** Indica la capacidad de un material para embeber agua en su estructura cuando se le pone en contacto con agua a través de una superficie que se mantiene húmeda o por inmersión.

**Retención:** Indica la habilidad de un material hidratado para impedir la salida de agua frente a la acción de una fuerza externa de gravedad, centrífuga o de compresión.

**Agua ligada:** El agua está presente también en la porción principal del alimento, en donde se adhiere, por acción capilar, a las partículas del mismo. Se encuentra en los alimentos como agua de cristalización (en los hidratos) o enlazada a las proteínas (Fennema, 1996).

### II.3.1 Actividad Acuosa

La herramienta más usada para relacionar el contenido de agua y las propiedades de un alimento es la actividad acuosa..

La actividad del agua ( $a_w$ ) es un concepto introducido por Lewis y Randall en 1923, el cual empezó a aplicarse a los sistemas biológicos por Scott en 1953. Aunque se dice que los primeros que mencionaron la actividad de agua fueron Mossel y Westerdijk en 1949, en el estudio que realizaron describiendo la actividad de agua como característica de el sustrato y como un factor esencial en el desarrollo de microorganismos en los alimentos (Multon, 1980).

El concepto de actividad de agua fue incorporado a las legislaciones de la FDA en 1979 estableciendo que “Una actividad de agua ( $a_w$ ) será considerada segura si se demuestra por los mecanismos adecuados para ello que a dicha  $a_w$  no hay desarrollo de microorganismos”. A demás del efecto de la actividad acuosa sobre el desarrollo de microorganismos, ésta también juega un papel muy importante en la estabilidad química y en la calidad de los alimentos.

Las reacciones de oxidación de lípidos, degradación de vitaminas y pigmentos, y cambios enzimáticos dependen en gran medida del contenido de humedad y la actividad de agua de los sistemas alimenticios. Las propiedades de textura de los alimentos deshidratados están también relacionadas a la adsorción de vapor de agua.

La  $a_w$  que es derivada de los principios fundamentales de termodinámica y física-química; se define como la razón de la presión parcial de vapor del agua ( $P$ ) de un alimento sobre la presión de vapor del agua pura ( $P_o$ ) a una temperatura dada (Labuza, 1980). Lo anterior se expresa a través de valores comprendidos entre 0 y 1, donde en general entre más bajo sea la  $a_w$ , el alimento será más estable a la mayoría de los cambios que ocurren como consecuencia del almacenamiento. La actividad acuosa hace referencia a la disponibilidad de agua en los alimentos, y se define como el cociente que existe entre la presión de vapor de agua ejercida por el alimento y la presión de vapor de agua pura a la misma temperatura. Este parámetro es equivalente

a la humedad relativa en equilibrio (HRE) que es la humedad a la cual se igualan la presión de vapor de humedad del alimento (relación entre el agua y los sólidos) y la presión parcial de humedad del aire ambiente, es decir, que un alimento no ganaría ni perdería humedad (Troller, 1978). La definición de  $a_w$  (Ecuación 1) tiene su fundamento en el equilibrio asumido entre el alimento y su entorno gas, por el cual los valores  $a_w$  deben ser iguales en ambas fases a temperatura (T) y presión (P) constantes (Martínez *et al.*, 2000).

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} = \frac{\text{HRE}}{100} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$P_w$  = presión de vapor del agua en equilibrio con el alimento

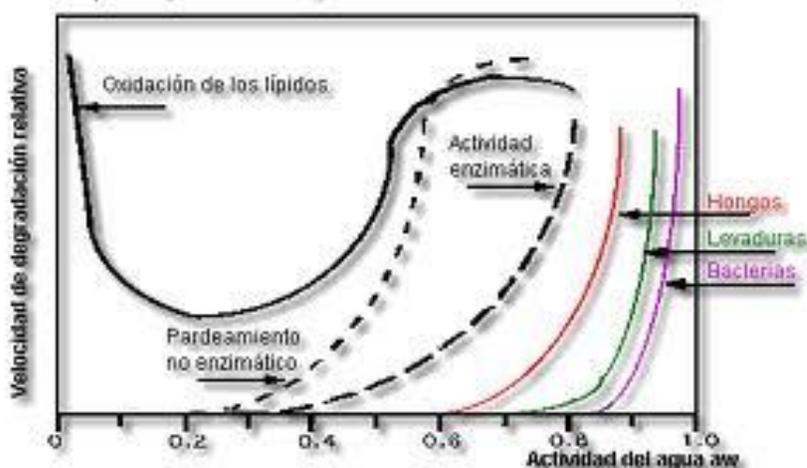
$P_w^0$  = presión de vapor de agua pura a la misma temperatura.

La actividad acuosa es una propiedad intrínseca y se relaciona con el contenido de humedad por medio de las curvas o isotermas de adsorción y desorción (deshidratación del sólido) (Multon y Bizot, 1980). El valor de la actividad acuosa da una idea de la cantidad de agua disponible metabólicamente para que un microorganismo se desarrolle (Badui, 1982).

### **II.3.1.1 Actividad acuosa ( $a_w$ ) y estabilidad de los alimentos**

Desde hace tiempo ya se ha aceptado que la actividad de agua está ampliamente relacionada con las propiedades físicas, químicas y biológicas de los alimentos y de otros productos naturales más que su contenido total de agua (Rockland, 1987). Existen cambios de color, aroma, sabor, textura, estabilidad y aceptabilidad de los productos alimenticios naturales y procesados y han sido asociados con intervalos de actividad de agua relativamente estrechos (Salazar *et al.*, 1994). Si bien es el  $a_w$  y no el contenido total de agua de los alimentos el parámetro que influye más en la estabilidad de los

alimentos, se puede establecer una clasificación orientativa de los alimentos en función de su contenido de agua. (Sastre Gallego, 1999) Los cambios deteriorativos que acontecen en los alimentos dependen fuertemente de la actividad acuosa. Estos cambios incluyen el del colapso de la estructura física, crecimiento microbiano, reacciones enzimáticas, oscurecimiento no enzimático y per oxidación de lípidos. El "mapa" de estabilidad de los alimentos, propuesto por Labuza (1971) resume estos cambios (Figura 3), En ese mapa se aprecia que el punto de máxima estabilidad de cualquier alimento es el de la monocapa (este concepto se explica más adelante).



**Figura 3. Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la  $a_w$  (Labuza, 1971)**

Existen muy buenas razones teóricas y empíricas, así como conclusiones de muchos trabajos en que la  $a_w$  es un factor limitante para el crecimiento microbiano debido a que esta determina el estrés osmótico sobre el microorganismo. Las diferencias en  $a_w$  pueden indicar el tipo de microorganismos que se pueden presentar en cierto alimento. En general conforme la  $a_w$  disminuye el desarrollo microbiano se ve disminuido. Esta disminución no mata a las células microbianas, sino que solo retarda o reduce la velocidad de crecimiento (Troller, 1980). El concepto de  $a_w$  ha sido muy útil en la preservación de muchos productos. Sin embargo también se reconoce que la respuesta microbiana difiere si la  $a_w$  es determinada con diferentes solutos (Chirife y Del Pilar, 1996).

### II.3.2 ISOTERMAS DE SORCION

La isoterma de sorción se define como la relación entre la actividad de agua (o la humedad relativa de equilibrio de aire circundante) y el contenido de humedad de un material en equilibrio a temperatura constante, la cual se obtiene cuando el proceso de equilibrio parte de una muestra húmeda o seca, y a esta se le permite equilibrarse con la humedad del aire circundante perdiendo o ganando humedad, reflejando así, la forma como el agua se liga al sistema (Fuentes, 1996). La relación entre el contenido de agua y la actividad acuosa o la presión de vapor relativa es conocida como isoterma de sorción (Badui, 1982)

Su importancia para la ciencia de los alimentos se basa en la capacidad para predecir potenciales cambios en la estabilidad de los productos, a la vez de ser útiles para seleccionar empaques e ingredientes por predecir la humedad máxima a permitir durante el almacenamiento (Madigan et al.,2003)

La adsorción de agua ocurre inicialmente por formación de una monocapa en la superficie del producto seguida de una adsorción en multicapa. La adsorción en multicapa de agua consiste en la captación de agua en los poros y espacios capilares, disolución de solutos, y finalmente en el atrapamiento mecánico de agua. Estas fases pueden traslaparse y difieren entre los distintos tipos de alimentos, dependiendo de su composición y estructura. (Barbosa, 1997)

Las isotermas de sorción de alimentos se construyen para conocer la actividad de agua de cada alimento a una determinada temperatura según su contenido en humedad. Una isoterma es la expresión de la relación funcional existente entre el contenido de humedad de un alimento (expresado como gramos de agua por 100 gramos de sólidos secos) y la actividad acuosa del mismo alimento. La isoterma se puede presentar en forma gráfica o bien en forma de ecuación.

En las isotermas de sorción se pueden observar tres fases:

1. Actividad de agua entre 0 y 0.2. Es el agua que se encuentra fuertemente ligada en el alimento, esta forma una capa monomolecular, es decir, una sola capa de

moléculas de agua que cubre la totalidad de la superficie del alimento, también llamada “monocapa”.

2. Actividad de agua entre 0.2 y 0.8. Es agua débilmente ligada en forma de multicapa que esta interaccionando con la monocapa por puentes de hidrógeno.
3. Actividad de agua superior a 0.8. Es agua disponible y de gran movilidad. Esta se puede intercambiar con el agua multicapa. Se denomina agua de la fase masiva y existen dos tipos: agua desligada y agua atrapada (Fennema, 1996).

Otra característica de las isotermas es su variación con respecto a la temperatura. En la generalidad de los casos, aumentando la temperatura, se representa una disminución en el contenido de humedad cuando la  $a_w$  permanece constante, la higroscopicidad del producto disminuye, es decir, el incremento en la temperatura repercute en un cambio descendente en la isoterma de sorción; lo que se puede apreciar como un acercamiento de la isoterma hacia el eje de  $a_w$  (Fennema, 1996).

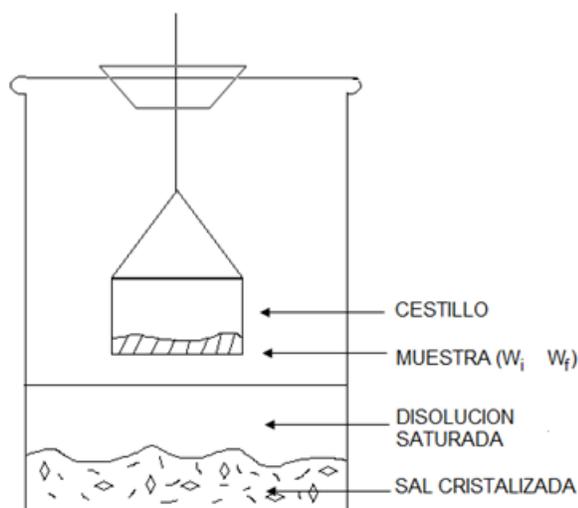
### **II.3.2.1 Determinación de datos de equilibrio para construir las isotermas.**

Los datos de equilibrio se pueden determinar utilizando dos técnicas diferentes:

- a) Técnicas manométricas o higrométricas, basadas en la determinación directa de la presión del vapor de agua o la humedad relativa de la interfase de un sólido de contenido de humedad conocido.
- b) Técnicas gravimétricas, basadas en la determinación del contenido de humedad de la muestra después de que ésta ha alcanzado el equilibrio con un aire de humedad relativa conocida. Este procedimiento se puede desarrollar por métodos estáticos o dinámicos (Martínez *et al.*, 1999).

En este trabajo va a profundizarse sobre la técnica gravimétrica realizadas por método estático, ya que son las de uso más frecuente cuando se trata de construir la isoterma de un determinado producto, y la que será utilizada para la realización de este trabajo. Las técnicas gravimétricas realizadas por método estático consisten en colocar dentro de una cámara herméticamente cerrada una disolución saturada de una sal con una  $a_w$  conocida (Figura 4). En el espacio libre que queda por encima de la disolución se

origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura determinada será exactamente la  $a_w$  de la sal a esa misma temperatura. Si en el interior de la cámara se coloca también la muestra, ésta irá ganando o perdiendo agua hasta quedar en equilibrio con el ambiente (peso constante). El equilibrio se considera en el momento en que la diferencia de peso de dos pesadas consecutivas es menor de 1mg/g (Labuza *et al.*, 1985). La  $a_w$  de la muestra en ese momento será la de equilibrio con la sal. Puesto que al estar saturada la solución de la sal, ésta absorbe las variaciones de humedad de manera que la humedad relativa del ambiente permanece constante. La humedad puede determinarse experimentalmente o calcularse conociendo la humedad inicial de la muestra, así como pesos inicial y final.



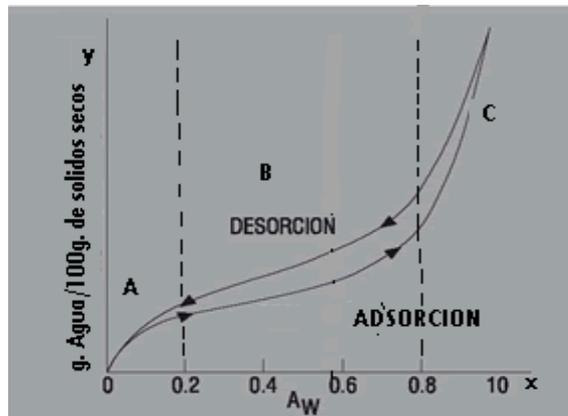
**Figura 4. Método estático (Martínez *et al.*, 1999)**

El mismo procedimiento realizado con diferentes sales, de diferentes  $a_w$  puede permitir obtener la isoterma completa del producto. Si lo que se pretende es construir la isoterma de adsorción, previamente tendrá que secar completamente el producto, mientras que si se quiere la isoterma de desorción, habrá que humectarlo al máximo. (Labuza, 1984b).

### **II.3.2.2 Representación grafica de las Isotermas de sorción.**

Una vez determinados los datos de equilibrio se puede construir las isotermas que se representan gráficamente de la siguiente manera (Figura 5):

- En el eje de las X está representada la actividad de agua del alimento.
- En el eje de las Y está representado el contenido de humedad base seca del alimento.



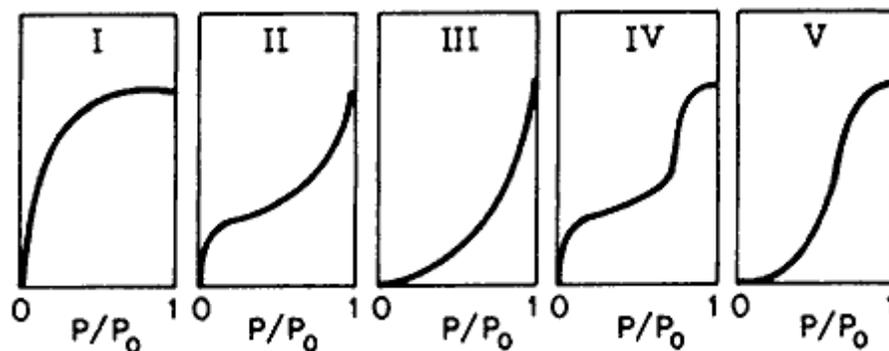
**Figura 5. Isoterma típica de sorción de humedad en alimentos (Multon y Bizot 1980).**

Se debe enfatizar que cada punto sobre estas curvas corresponde a un estado de equilibrio: una muestra previamente secada (proceso de adsorción) o una muestra previamente humedecida (proceso de desorción) está localizada en una atmósfera en la cual la humedad relativa permanece constante; hay entonces una transferencia de agua desde la atmósfera al producto (adsorción) o desde el producto a la atmósfera (desorción), hasta que es alcanzado el equilibrio (Multon y Bizot, 1980).

- La Zona A: agua monocapa.  $a_w=0-0,2$
- La Zona B: agua multicapa.  $a_w=0,2-0,8$
- La Zona C: agua desligada  $a_w=0,8-1$ . corresponde a la condensación de agua, en forma líquida, dentro de los poros capilares del alimento. En ésta se produce la disolución de los microsolutos del alimento.

La isoterma de sorción permite conocer el contenido de humedad de equilibrio en un alimento que se halla expuesto a un ambiente de humedad relativa y temperatura conocidas.

Con muy pocas excepciones las isothermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer (Figura 6) (Martínez, 2000):



**Figura 6. Tipos de isothermas de acuerdo a la clasificación de S. Brunauer**

**Tipo I:** denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con  $P$  hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento total de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de fisisorción.

**Tipo II:** es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

**Tipo III:** corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

**Tipos IV y V:** corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación). (Martínez, 2000)

### II.3.2.3 Representación de las isotermas de sorción en forma de ecuaciones

Más de 200 ecuaciones de isotermas han sido propuestas para materiales biológicos (Van der Berg y Bruin, 1981). Algunas de ellas están basadas en modelos de adsorción como la ecuación de BET. Otras, sin embargo, son simplemente ecuaciones empíricas con dos o tres parámetros ajustables. En realidad, algunas de las ecuaciones de isotermas aparentemente diferentes presentan la misma forma después de una reorganización de los datos. Las ecuaciones empíricas son útiles en las propiedades de adsorción del agua en los alimentos, aunque proporcionan información acerca de interacciones con otros componentes (Martínez *et al.* 2000). Debido al gran número de ecuaciones de isotermas presentes en la literatura, sólo cuatro de ellas, de amplio uso en el ámbito de los alimentos, han sido seleccionadas para su presentación en este trabajo, las cuales se describen a continuación:

#### a) Modelo molecular de adsorción. Modelo de B.E.T.

La teoría de Brauner, Emmett y Teller (B.E.T.) de 1938 constituye el modelo básico de la fisorción. Este modelo es probablemente también el más popular en la caracterización de la sorción de agua en alimentos (Ecuación 2). Este modelo se ha desarrollado bajo la consideración de que la velocidad de condensación sobre la primera capa es igual a la velocidad de evaporación de la segunda capa (Martínez, *et al.* 2000). BET (Brunawer–Emmett–Teller) han definido una capa molecular como la cantidad de disolvente (agua) por gramo de sólido que puede cubrir una molécula del producto, la cual está fuertemente unida al sólido, su fugacidad es baja, y por lo tanto su presión de vapor es reducida, generando una actividad acuosa baja. Este concepto es importante ya que se puede relacionar con diferentes aspectos físicos y químicos que deterioran los alimentos. Adicionalmente, mediante el cálculo de la monocapa de BET se puede determinar la cantidad de agua límite para especificar los sitios polares en sistemas de alimentos deshidratados (Rahman, 1995).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X_m} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{X_m \cdot C} \cdot a_w \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$X_m$  = humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua absorbida (en las mismas unidades que  $W_e$ )

$C$  = constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

La ecuación de B.E.T. puesta en la forma de la Ecuación 3, permite la linealización de los datos experimentales al representar los valores del término  $a_w/(1 - a_w)x_m$  frente a la actividad de agua. Los datos de la isoterma pueden así expresarse en forma linealizada. De la pendiente (igual a  $(C-1)/(X_m C)$ ) y la ordenada en el origen (igual a  $1/(X_m C)$ ) de las rectas ajustadas puede calcularse el valor de la capacidad de la monocapa y del parámetro  $C$  (Díaz y Roig, 1976).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X_m} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C-1)}{X_m C} a_w \quad (\text{Ecuación 3})$$

El modelo de B.E.T. supone una herramienta muy útil para el análisis de isotermas de sorción y en particular de adsorción de agua en alimentos. No obstante la Ecuación 3 se desvía de la linealidad cuando  $a_w$  es superior a 0.3-0.5. Esto es debido, fundamentalmente, a que a partir de esos niveles de  $a_w$ , los fenómenos que describen mayoritariamente las interacciones del agua en el alimento no son de sorción, sino más bien del tipo soluto-disolvente y el agua empieza a estar presente en el sistema movilizándolo los solutos en forma de fase líquida (Martínez *et al.*, 1999).

#### **b) Modelo de Guggenheim Anderson de Boer (GAB)**

Es una extensión de la ecuación de BET, teniendo en cuenta las propiedades modificadas del agua adsorbida en la región multicapas (Ecuación 4) (Martínez, 2000), siendo el modelo que mejor ajusta los datos de isotermas de adsorción para la mayoría de los alimentos y muy utilizado para predecir datos de niveles de actividad de agua de aproximadamente 0,9. (Van den Berg y Bruin, 1981).

$$x_m = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

$x_m$  = humedad de equilibrio, humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua.

$C$  = constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de sorción de la monocapa.

$K$  = factor de correlación relacionado con el calor de sorción de la multicapa.

La ecuación de GAB reorganizada de otra forma resulta en un polinomio de segundo grado (Ecuación 5):

$$\frac{a_w}{x_m} = \frac{1}{X_m \cdot C \cdot K} + \frac{C - 2}{X_m \cdot C} \cdot a_w + \frac{K(1 - C)}{X_m \cdot C} \cdot a_w^2 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Este modelo es adecuado para alimentos ricos en carbohidratos, tal como es el caso de este trabajo.

### c) Modelo de Henderson

La ecuación de Henderson es también una de las características de gran difusión en el campo de la tecnología de alimentos. Esta ecuación empírica, con una base termodinámica y que fue propuesta para todo el intervalo de humedades relativas, tiene la expresión (Ecuación 6):

$$W_e = 0,01 \left[ \frac{-\log(1 - a_w)}{10^f} \right]^{1/n} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

$W_e$  = humedad de equilibrio

$n$  y  $f$  = parámetros característicos del producto.

Se trata de un modelo empírico, cuya ecuación se puede expresarse también en forma linealizada (Ecuación 7):

$$\log \left[ \log \left( \frac{1}{1-a_w} \right) \right] = f + n \cdot \log(100 \cdot w_e) \quad (\text{Ecuación 7})$$

La ecuación de Henderson reproduce bastante bien las isotermas de equilibrio para valores de  $a_w$  entre 0.10 y 0.75 (Labuza, 1984).

#### d) **Modelo de Caurie**

Caurie estudio los alimentos deshidratados como si se tratara de soluciones de elevada concentración, y considerando que el máximo contenido de humedad en relación con la estabilidad de los alimentos deshidratados es aproximadamente el 22%, logró establecer un modelo matemático (Ecuación 8) que relacionaba  $a_w$  con el contenido de humedad de equilibrio (Caurie, 1970):

$$x_m = \exp \left[ a_w \cdot \ln(r) - \frac{1}{4.5 \cdot X_s} \right] \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

$r$  = constante característica del material

$X_s$  = contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento (kg agua/kg solido seco).

La forma linealizada sería (Ecuación 9):

$$\ln \frac{1}{x_m} = \frac{1}{4,5 \cdot x_s} - \ln(r) a_w \quad (\text{Ecuación 9})$$

La ecuación de Caurie se adapta bastante bien a las isothermas de humedad de equilibrio de numerosos alimentos, para valores de  $a_w$  entre 0 y 0.85 (Labuza, 2000).

#### II.3.2.4. Propiedades termodinámicas

La comprensión de las propiedades termodinámicas del agua en un sistema biológico en equilibrio con sus alrededores a determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa, permite obtener información relacionada con la afinidad del sorbente con el agua, la espontaneidad de los procesos de adsorción y desorción y definir el concepto de orden y desorden entre el agua, el sorbente y el sistema. Los parámetros termodinámicos son de importancia practica para las operaciones de deshidratación y almacenamiento (McMinn *et al*, 2005).

El conocimiento de los datos de sorción del agua a diferentes temperaturas hace posible un análisis termodinámico del sistema alimento-vapor de agua. La aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron deducida para equilibrio de vapor – liquido (Ecuación 10), aplicada a los datos temperatura-presión de vapor del producto, permite calcular, para diferentes niveles de humedad, el cambio de entalpía asociado al proceso de sorción (calor isostérico de sorción)(Ecuación 10 y 11),  $\Delta H$  mide los cambios de energía ocurridos durante el proceso de sorción y es indicativo del nivel de fuerzas atractivas o repulsivas del sistema ( $\Delta H < 0$  implica la existencia de fuerzas atractivas involucradas en el proceso)(Martínez *et al.*,1999).

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Constante} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\Delta H = \Delta H_v + Q_s \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$\Delta H$ = calor diferencial de adsorción,

$\Delta H_v$ = calor de evaporación del agua

$Q_s$ = calor neto de sorción

$P$ = presión de vapor de agua en equilibrio con el material a una temperatura determinada, ( $P=P_w^\circ \cdot a_w$ )

$T$ = temperatura de adsorción

$R$ = constante universal de los gases

La presión de vapor de agua del producto puede calcularse para una humedad y temperatura dadas, a partir del valor de la  $a_w$  y de la presión de vapor del agua pura ( $P_w^\circ$ ) a la misma temperatura.

La energía libre de Gibb's, relacionada con la espontaneidad del proceso ( $\Delta G < 0$ : proceso espontáneo), puede ser calculada para el proceso de adsorción aplicando la Ecuación 12 (Martínez, 1999):

$$\Delta G = RT \ln \left[ \frac{P}{P^\circ} \right] = RT \ln [a_w] \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

$P$ =presión de vapor de agua en equilibrio con el material hidratado

$P^\circ$ = presión de vapor del agua pura.

La entropía de sorción ( $\Delta S$ ) puede calcularse mediante la Ecuación 13(Martínez, 2000):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

$\Delta H$ = calor diferencial de adsorción,

T= temperatura de adsorción

### II.3.2.5 Energía de Activación

La energía de activación ( $E_a$ ), que representa la energía necesaria para unir o romper la primera monocapa de agua entre el sistema sólido-agua, donde la formación del enlace sólido-agua (adsorción) requiere de mayor energía que romper tal unión (desorción) (Soekarto *et al.*,1981) se determina con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 14):

$$\ln K = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde:

K =constantes fisicoquímicas más importantes ( $X_m$  =Valor de monocapa de BET y GAB  
y  $X_s$  = contenido de humedad de seguridad de Caurie)

$D_0$  =factor de Arrhenius

$E_a$  =energía de activación (kJ/mol)

R= constante universal de los gases

T= temperatura absoluta (K)

## II.4. INVESTIGACIONES PREVIAS

Las isotermas de sorción han sido determinadas exitosamente en el área de alimentos. En el Cuadro 9 se presentan algunos ejemplos.

Cuadro 9. Determinación de Isotermas para cereales y leguminosa en el área de alimentos.

Autor	Trabajo
Vega <i>et al.</i> (2006)	Isotermas de sorción en maíz ( <i>Zea mays</i> L.)
Prieto G. Fco. et al. (2006)	Evaluación de isotermas de sorción en cereales para el desayuno.
Arana e Iturbe (1987)	Determinación de isotermas de sorción a tres temperaturas en dos variedades de maíz y trigo, su ajuste a modelos matemáticos y el estudio preliminar de las condiciones de almacenamiento.
Nava (2001)	Elaboración de isotermas de sorción para <i>Phaseolus vulgaris</i> .
Fernández (1999).	Determinación de las condiciones óptimas de almacenamiento en 4 variedades de frijol ( <i>Phaseolus vulgaris</i> ).
	Determinación de isotermas de adsorción de humedad de la harina de arroz usando una técnica dinámica de sorción de vapor
Entre otros	

A pesar de existir numerosas investigaciones sobre Isotermas de sorción de diferentes cereales, no se han reportado trabajos donde determinen las Isotermas de adsorción para Harina de Maíz Nixtamalizado.

Los únicos antecedentes encontrados son un estudio sobre Isotermas de sorción en Maíz realizado por Antonio Vega *et al.* (2006) donde encontró que los modelos que mejor se ajustan son los de GAB, BET y Henderson y otro de Determinación de isotermas en 2 variedades de maíz y trigo y su ajuste a modelos matemáticos realizado por Arana, E.R. e Iturbe G.A. (1987) donde encontraron que los modelos que mejor se

ajustan son los de BET, Caurie y GAB. Por lo que se decidió utilizar estos 4 modelos para el presente estudio (GAB, BET, Henderson y Caurie).

### III. JUSTIFICACION

México, que tiene más de 100 millones de habitantes, contiene el mayor consumo *per cápita* de maíz en el mundo. Los productos derivados del maíz, son los más consumidos entre la población mexicana, donde más del 94% de la población la incluye en su alimentación. El consumo de harina de maíz nixtamalizado en México llega a ser de 3.7 millones de toneladas por año (SIAP, 2011).

Debido a la cuantía en México de la harina de maíz nixtamalizado para la elaboración de tortillas, es importante conocer los valores de humedad de almacenamiento de este producto.

El almacenamiento de harina de maíz nixtamalizado es una etapa común en el proceso de elaboración de tortillas. Durante el periodo de almacenamiento y debido a su composición, la harina es susceptible a deterioro, si se le maneja inadecuadamente. Es decir en valores lejanos al de monocapa y en condiciones de humedad relativa muy variables.

Es recomendable que toda industria manufacturera de alimentos, en general y en particular de la industria de la harina de maíz nixtamalizada, conozca las isotermas de sorción de humedad de cada uno de sus productos y de las materias primas utilizadas, para así reducir principalmente las pérdidas durante su almacenamiento.

Es importante mencionar que aunque el empleo de la harina de maíz nixtamalizado ya se maneja incluso en grandes volúmenes, no se encontraron datos de los valores de humedad de almacenamiento más seguros, ni valores de humedad de monocapa. Por lo tanto y con la idea de aportar esta información, como resultado de este estudio se presentan los valores termodinámicos y de humedad monocapa para harinas de maíz nixtamalizadas obtenidas de dos fuentes. Una muestra de un molino local (tradicional) y la obtenida en un centro comercial (industrializada).

## **IV. OBJETIVOS**

### **IV.1 Objetivo General**

Determinar los valores de humedad de monocapa de harina de maíz nixtamalizada tanto obtenida del proceso tradicional en molinos de nixtamal, como la harina nixtamalizada industrializada, a través de la construcción de las isothermas de adsorción a tres temperaturas.

### **IV.2 Objetivos Particulares**

-  Evaluar la composición de las harinas nixtamalizadas tradicional e industrial a través del análisis químico proximal y comparar su composición con la norma oficial mexicana.
-  Evaluar el comportamiento fisicoquímico de las harinas nixtamalizadas a través de la construcción de las isothermas de adsorción de humedad.
-  Conocer los valores de humedad de monocapa y de humedad más segura para al almacenamiento de las harinas nixtamalizadas tradicional e industrial a través del ajuste con los modelos matemáticos BET, GAB, Henderson y Caurie.
-  Caracterizar termodinámicamente, el fenómeno de adsorción de la harina de maíz nixtamalizada.

## **V. MATERIALES Y METODOS**

### **V.1 Materia Prima**

- ✓ Harina Nixtamalizada Industrial marca Minsa
- ✓ Harina Nixtamalizada Tradicional del molino Las Maravillas de Jesús en Tecomitl, Milpa Alta

### **V.2 Reactivos**

- ✓ Cloruro de litio (marca Merck No. de Cat.105679)
- ✓ Acetato de potasio (marca Merck No. de Cat.104830)
- ✓ Cloruro de magnesio hexahidratado (marca Merck No. de Cat.105833)
- ✓ Bromuro de Sodio (marca Merck No. de Cat.106363)
- ✓ Cloruro de potasio (marca Merck No. de Cat.104938)
- ✓ Sulfato de potasio (marca Merck No. de Cat.105152)
- ✓ Agua destilada
- ✓ Acido sulfúrico 95-97% (marca Merck No. de Cat.100732)
- ✓ Alcohol etílico al 96% (marca Merck No. de Cat.100971)
- ✓ Hidroxido de sodio 1N (marca Merck No. de Cat.109956)
- ✓ Yodo (marca Merck No. de Cat.104761)
- ✓ Yoduro de potasio (marca Merck No. de Cat.105043)

### **V.3 Equipo**

- ✓ Estufa de vacío Equatherm modelo 299-751
- ✓ Cámara ambiental marca Hot-pack Corp. Modelo 317530
- ✓ Balanza de precisión marca Mettler modelo AE/100
- ✓ Higrómetro marca Aqualab modelo CX-2T
- ✓ Termobalanza
- ✓ Desecador
- ✓ Pesafiltro

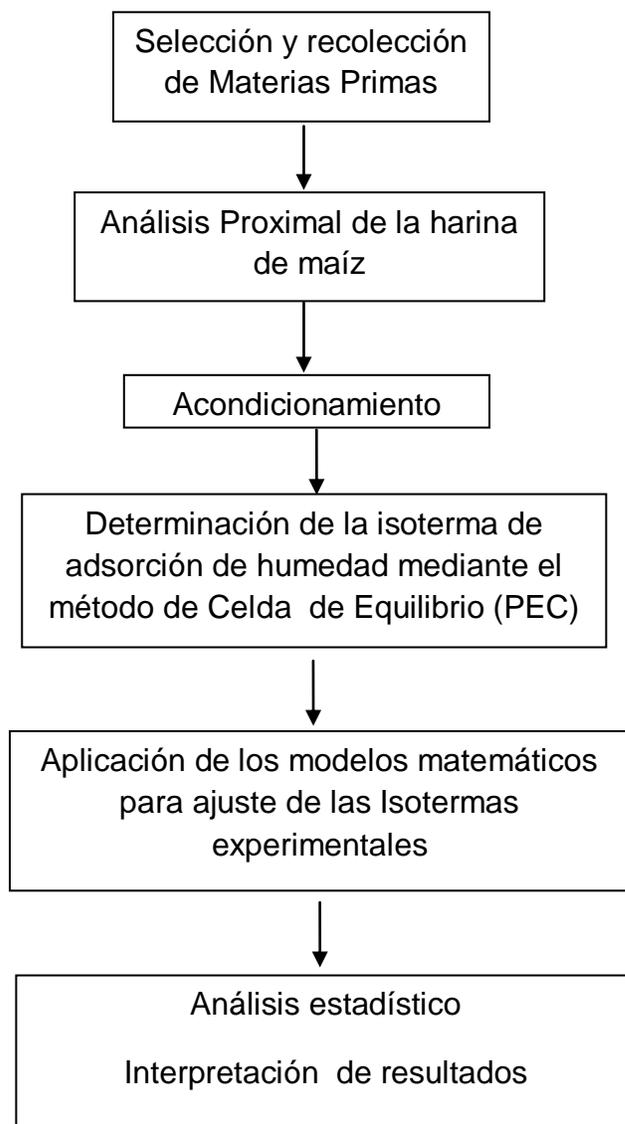
- ✓ Aros metálicos con fondo de malla de tejido holandés de alambre de diámetro 0.1-0.76mm (material AISI 304, con un área de intercambio circular de 1.125 pulgadas de diámetro)
- ✓ Recipientes de vidrio.
- ✓ Material de uso común de laboratorio

#### **V.4 Programas Computacionales**

- Microsoft Office Excel , Windows 2007
- Water Analyser Series, Windows 98. Knowledge Revolution Basada en Excel.
- Programa computacional en Excel Windows 97, proporcionado por el Dr. Jorge Welti.

## VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 7 se representa la secuencia experimental para la determinación de la isoterma de sorción de humedad y condiciones óptimas de almacenamiento para harina de maíz nixtamalizado mediante el Método de Celda en Equilibrio PEC (Lang *et al.*1981).



**Figura 7. Diagrama de la secuencia experimental para la determinación de las isotermas de adsorción de harina de maíz nixtamalizada tradicional e industrial.**

## VI.1 Análisis proximal de la harina de Maíz

Como un paso anterior a la determinación de las isothermas de sorción se hizo un análisis proximal a las harinas de maíz para determinar: humedad, cenizas, extracto etéreo y proteína conforme a los métodos del A.O.A.C. así como granulometría método de Bedolla y Rooney (1984), dichas determinaciones se hicieron por triplicado.

### VI.1.1 Métodos

- 🌿 Determinación de Proteínas Método 979.09 Kjeldahl AOAC (1990)
- 🌿 Determinación de Humedad: Método 44-19 de AOAC (1995)
- 🌿 Determinación de Cenizas: Método 08-01AACC (1995)
- 🌿 Determinación de Extracto etéreo: Método 30-10 AACC (1995)
- 🌿 Determinación de Carbohidratos por diferencia.
- 🌿 Determinación de Tamaño de Partícula: Se utilizaron los procedimientos y sugerencias descritos por Bedolla y Rooney (1984)
- 🌿 Construcción de las isothermas: Método PEC (Lang *et al.*1981)
- 🌿 Análisis termodinámico: Ecuación de Clausius-Clapeyron

### Determinación de tamaño de partícula (Granulometría)

Para determinar la granulometría de las harinas se utilizaron los procedimientos y sugerencias descritos por Bedolla y Rooney (1984). Se pesaron muestras de 100g de harina y se agitaron en el equipo de tamizado Sieve Shaker Modelo Rx86 W.S. Tyler, USA durante 15 minutos, al término del tiempo se separaron y pesaron las fracciones retenidas en cada malla. Las mallas utilizadas fueron los siguientes números: 10, 25, 70, 80, 100, 120 y charola. El valor del porcentaje retenido en cada malla se determinó por la siguiente fórmula:

$$\%R_{mn} = \frac{100 * P_n}{P_1}$$

Donde:

%R<sub>n</sub>= Porcentaje retenido en la malla n.

P<sub>n</sub>= Peso del producto retenido en la malla n.

P<sub>i</sub>= Peso de la muestra inicial.

El diámetro promedio de partícula, se calculo con el valor de tamaño medio reciproco (Mathur y Epstein, 1974) y se determinó con la siguiente fórmula:

$$dp = \frac{1}{\sum \left( \frac{X_i}{dP_i} \right)}$$

Donde:

dp= diámetro recíproco medio.

X<sub>i</sub>= Fracción en peso retenida entre las dos mallas adyacentes

dp<sub>i</sub>= promedio de abertura de las mallas que retienen la fracción X<sub>i</sub>.

## **VI.2 Acondicionamiento**

Para poder construir las isotermas de adsorción Labuza (1984b), menciona que se debe secar completamente la muestra por lo que se colocó 100g de muestra en un desecador con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aproximadamente 15 días. Verificando humedad en termobalanza hasta alcanzar la humedad mínima de las muestras.

### **VI.3 Construcción de las isotermas: Método de Celda en Equilibrio PEC (Lang *et al.*,1981).**

Una vez estabilizada la humedad de las muestras se construyeron las isotermas, las cuales se realizaron a tres temperaturas de trabajo (24, 30 y 35 °C). Las que se determinaron de acuerdo al promedio de temperaturas utilizadas para almacenar la harina de maíz en la República Mexicana (Anexo 1). La metodología consistió en dejar hasta alcanzar el equilibrio una masa conocida de muestra con su atmósfera de humedad relativa controlada, en un recipiente cerrado herméticamente, el cual contiene un vaso con disolución saturada de sal de actividad de agua conocida (Cuadro 11). A partir de ese momento se controló el peso de la muestra cada 10 días, hasta que se llegó a peso constante (condición de equilibrio). El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio varió entre 3 y 4 semanas. Las isotermas se realizaron por triplicado y el valor que se reporta es el promedio de las 3 repeticiones con un error máximo del 6%. A los recipientes que contenían sal con HR mayor a 75% se les adicionó Thymol en una placa Petri pequeña, para evitar el desarrollo microbiano, especialmente el enmohecimiento.

Las lecturas de variación de peso se realizaron por medio de una balanza analítica de precisión 0.0001g marca Mettler modelo AE100. Se realizaron los cálculos de peso ganado, contenido de humedad en base seca en cada atmósfera para construir las isotermas correspondientes.

Para la lectura de las  $a_w$  se emplean un Higrómetro Aqualab CX-2T que se basa en el método de punto de rocío por lo que es de lectura rápida (10-15 min); con una precisión de 0.001 unidades de  $a_w$  y variabilidad menor a 0.003 por grado centígrado.

En el Cuadro 10 se muestra la actividad acuosa de las soluciones saturadas de las sales empleadas para lograr las atmósferas de humedad relativa conocida.

**Cuadro 10. Actividad acuosa de soluciones saturadas de las sales utilizadas para la isoterma.**

Nombre	Nomenclatura	Aw teórica 30°C	Aw en Aqualab
Hidróxido de potasio	KOH	0.074	0.079
Cloruro de litio	LiCl	0.113	0.107
Acetato de potasio	CH <sub>3</sub> COOK	0.216	0.250
Cloruro de magnesio	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.324	0.329
Carbonato de potasio	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.432	0.427
Nitrato de magnesio	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.514	0.535
Yoduro de potasio	KI	0.679	0.687
Cloruro de sodio	NaCl	0.751	0.753
Cloruro de potasio	KCl	0.836	0.847
Sulfato de potasio	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.970	0.973

Fuente: Labuza *et al.*, 1985.

La literatura no llega a un acuerdo en el valor exacto de la aw de cada sal en solución saturada y el efecto de la temperatura, por estas razones se decidió medir la actividad acuosa de las sales después de la preparación de las mismas y una vez atemperadas no encontrándose diferencias significativas entre las obtenidas en el laboratorio y las reportadas en la literatura.

#### **VI.4 Modelado de la isoterma de sorción**

Los datos experimentales se modelaron con las ecuaciones: GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer), BET (Brunauer, Emmett y Teller), Henderson, y Caurie las que se presentan en el Cuadro 11.

La calidad del ajuste de los modelos propuestos se evaluó por medio del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), para conseguir un buen modelado de los datos experimentales y por el porcentaje de error medio relativo (%E) parámetro estadístico ampliamente

utilizado en isotermas de alimentos (Toloaba *et al.*, 2004) por medio de la siguiente ecuación:

$$(\%)E = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{X_{ei} - X_{ci}}{X_{ei}}$$

Donde:

$X_{ei}$  = es el contenido de humedad experimental (g agua/ g m.s.);

$X_{ci}$  = es el contenido de humedad calculada a partir de cada modelo (g agua/g m.s.);

n= es el número de observaciones.

La resolución de las ecuaciones de los modelos matemáticos para el cálculo de los diferentes parámetros se utilizó el programa Excel - Water Analyser Series, para Windows 98. Este programa está diseñado para producir isotermas y calcular los parámetros de GAB Y BET sobre la base de datos obtenidos experimentalmente de la humedad y actividad de agua de los alimentos u otras sustancias. Y el programa computacional en Excel Windows 97, proporcionado por el Dr. Jorge Welti. El programa permite calcular isotermas a tres temperaturas utilizando cinco a diez actividades de agua para los modelos BET, GAB, Henderson y Caurie.

**Cuadro 11. Ecuaciones a utilizar para el modelado de las isotermas de la harina de maíz nixtamalizada.**

Modelo	Ecuación	Parámetros
GAB	$X_m = \frac{x_m * C * k * a_w}{(1 - ka_w)(1 + (C - 1)ka_w)}$	<p>X<sub>m</sub>, es la humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua.                      C, es la constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa.                      k, es un factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa.</p>
BET	$X_m = \frac{x_m * C * a_w}{(1 - a_w) * (1 + (C - 1) * a_w)}$	<p>X<sub>m</sub>, es la humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua adsorbida                      C, constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción</p>
HENDERSON	$x_w = 0,01 \left[ \frac{-\log(1 - a_w)}{10'} \right]$	<p>n y f, son parámetros característicos del producto</p>
CAURIE	$X_m = \exp(a + ba_w)$	<p>v, es una constante característica del material.                      X<sub>S</sub>, contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento</p>

## VI.5 Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico se realizó con los datos obtenidos de temperatura-presión de vapor de las harinas analizadas, y se graficó el  $\ln a_w$  versus  $1/T$  (K) se obtiene una línea recta de cuya pendiente ( $\Delta H/R$ ) se puede calcular la entropía de adsorción ( $\Delta S$ ) y permite calcular, para diferentes niveles de humedad, el cambio de entalpía asociado al proceso de sorción (calor isostérico de sorción)(Ecuación 10 y 11).

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Constante} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\Delta H = \Delta H_v + Q_s \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$\Delta H$ = calor diferencial de adsorción,

$\Delta H_v$ = calor de evaporación del agua

$Q_s$ = calor neto de sorción

$p$ = presión de vapor de agua en equilibrio con el material a una temperatura determinada, ( $p=p_w^o \cdot a_w$ )

$T$ = temperatura de adsorción

$R$ = constante universal de los gases

La energía libre de Gibb's, se calculó para el proceso de adsorción aplicando la Ecuación 12:

$$\Delta G = RT \ln \left[ \frac{p}{p^o} \right] = RT \ln a_w \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

P=presión de vapor de agua en equilibrio con el material hidratado

P°= presión de vapor del agua pura.

La entropía de sorción ( $\Delta S$ ) se calculó mediante la Ecuación 13:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta S}{T} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

$\Delta H$ = calor diferencial de adsorción,

T= temperatura de adsorción

## VI.6 Energía de Activación

Para obtener la Energía de activación se utilizó el método estándar que es a partir de una grafica de  $\ln K$  vs  $1/T$ . La pendiente corresponde a  $E_a/R$ , donde  $R=8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Entonces el valor de la pendiente es  $m= E_a/R$  y se despeja  $E_a$  quedando:

$$E_a = R * m \quad (\text{Ecuación 15})$$

La energía de activación ( $E_a$ ) se evaluó con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 14) con las constantes de monocapa ( $X_m$ ) de GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer, 1984) Valor de monocapa ( $X_m$ ) de BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) y contenido de humedad de seguridad ( $X_s$ ) de Caurie (1970)

$$\ln K = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde:

K es la constante en estudio

$D_0$  es el factor de Arrhenius

$E_a$  es la energía de activación (kJ/mol)

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura absoluta (K)

## VII. RESULTADOS Y DISCUSION

### VII.1 Análisis proximal de la harina de Maíz

En general los valores del análisis químico proximal de las harinas de maíz nixtamalizado tanto la industrial como la tradicional (Cuadro 12), se encuentran dentro de los límites permitidos por las normas oficiales mexicanas (NMX-F-046-S-1980 y NOM-147-SSA1), y son similares para ambas muestras.

**Cuadro 12. Valores obtenidos del Análisis Proximal de la harina de Maíz**

Muestra	% Humedad	% Cenizas	%Extracto etéreo	%Proteínas	% CHO
Harina Nixtamalizada Industrial	9.36±0.07	0.98±0.05	4.48 ± 0.1	8.11 ± 0.02	77.13±0.06
Harina Nixtamalizada Tradicional	10.83±0.06	1.48±0.02	4.62 ± 0.04	8.19 ± 0.18	74.88± 0.07
Valor máximo permitido por la NOM	≤11.0	≤1.5	≥4.0	≥8.0	75.5*

Los datos reportados son el promedio de tres repeticiones ±desviación estándar.

\*No reportado por la NOM. Reportado por Serna-Saldivar *et al.*, 1988.

De acuerdo a la literatura, los valores de humedad que se han encontrado para harinas Nixtamalizadas tradicionalmente van de 10.1 a 12% (Gómez *et al.*, 1992), las harinas comerciales presentan valores de 9.2 a 10.1 (Flores *et al.*, 2002)

El parámetro humedad es importante, porque está relacionado con la vida de anaquel de las harinas. Cuando estas tienen un contenido de humedad del 10 al 12%, son estables frente a la contaminación microbiana; si esta humedad supera el 12% del producto es atacado fácilmente por mohos y levaduras (Méndez *et al.*, 2004). Por otro lado, la baja humedad de la harina puede contribuir a la conservación fisicoquímica de la misma, porque retarda la rancidez de los lípidos y reduce la actividad enzimática, manteniendo sus características estables por mayor tiempo. (Flores *et al.*, 2002). El

contenido de cenizas se usa como índice de calidad, en el caso de las harinas revela el tipo de refinamiento y molienda.

Para el parámetro de extracto etéreo se observa que los valores se encuentran dentro de los parámetros de calidad establecidos para la harina de maíz nixtamalizada donde el porcentaje de extracto etéreo debe ser  $\geq 4.0$ . En el caso de proteínas se observa que los valores no presentan diferencias significativas y se encuentran dentro de los parámetros de calidad establecidos para la harina de maíz nixtamalizada donde el porcentaje de proteína debe ser  $\geq 8.0$ , cabe mencionar que durante el proceso de nixtamalización se pierde alrededor de un 10% de nitrógeno, que se elimina en el nejayote según lo reportado por Bressani et al., (1958). El contenido de proteínas se relaciona con la dureza del grano, esto es cuando se utilizan granos más duros, el contenido de este parámetro es mayor.

Para el caso de carbohidratos no se encontró el valor permitido por la Norma Oficial. Sin embargo Serna-Saldivar et al.,(1988) realizaron un trabajo sobre usos del Maíz donde comparan harina de maíz con otros productos y determinaron que el contenido de carbohidratos esta alrededor del 75% por lo que se considera que está dentro de los límites adecuados para harinas.

## VII.2. Determinación de tamaño de partícula (Granulometría)

En el Cuadro 13 se muestran los valores de la determinación del tamaño de partícula, así como el diámetro medio recíproco de la harina de maíz nixtamalizada industrial y tradicional.

**Cuadro 13. Tamaño de partícula para las muestras analizadas**

Tamiz	Harina Nixtamalizada de Maíz Industrial		Harina Nixtamalizada de Maíz Tradicional	
	Promedio	%	Promedio	%
#18 (1.000mm)	4.68 ± 0.5	4.34	5.93 ± 0.65	1.96
#25 (0.750mm)	7.43 ± 0.3	3.71	7.87 ± 0.60	2.93
#70 (0.250mm)	143.46 ± 2.3	76.93	137.7 ± 3.8	78.85
#80 (0.180mm)	51.85 ± 1.5	11.92	58.99 ± 3.9	14.49
#100 (0.150mm)	9.05 ± 1.7	2.52	10.77 ± 0,3	5.38
#120 (0.125mm)	3.18 ± 1.9	1.59	2.97 ± 0,17	1.48
dp	0.84 $\mu$ m		0.81 $\mu$ m	

dp= diámetro medio recíproco

Es importante recordar que el tamaño de partícula en las harinas se relaciona con su capacidad de hidratación y formación de una masa con buenas cualidades reológicas (González, 2009).

Tanto la harina nixtamalizada industrial como la nixtamalizada tradicional presentan más del 70% en tamiz fino, lo cual habla de harinas muy finas, que pueden ser susceptibles a deterioro por oxidación de lípidos. De acuerdo a la NMX-F-046-S-1980 la harina de maíz debe ser granulosa con una finura tal que el 70% como mínimo pase a través de un tamiz de 0.250 mm de abertura de malla, tamiz NOM No. 24 M.-70 US. Se puede observar en el Cuadro 13, que tanto la harina nixtamalizada tradicional que el 78.85% paso a través del tamiz de 0.250mm, como para harina nixtamalizada industrial que el 76.96% paso a través del tamiz de 0.250mm; caen dentro de lo establecido por la NMX-F-046-S-1980.

Por otro lado el Cuadro 13 muestra el diámetro medio recíproco que es de 0.84  $\mu\text{m}$  para harina de maíz nixtamalizado industria y de 0.81  $\mu\text{m/g}$  para harina nixtamalizada tradicional. Cabe mencionar que este valor no se ha reportado en trabajos previos, por lo que se puede considerar como un aporte de este trabajo.

### VII.3 Acondicionamiento.

La humedad después de someter a secado en desecador con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , las muestras de harina de maíz, se muestra en el Cuadro 14.

**Cuadro 14. Contenido de humedad, después de su acondicionamiento en desecador con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de las muestras de harina de maíz nixtamalizada por temperaturas.**

Muestra	Temperatura °C	%Humedad inicial (b.s.)
HMNI	24°C	3.9
HMNT	24°C	3.9
HMNI	30°C	3.4
HMNT	30°C	2.9
HMNI	35°C	2.3
HMNT	35°C	2.1

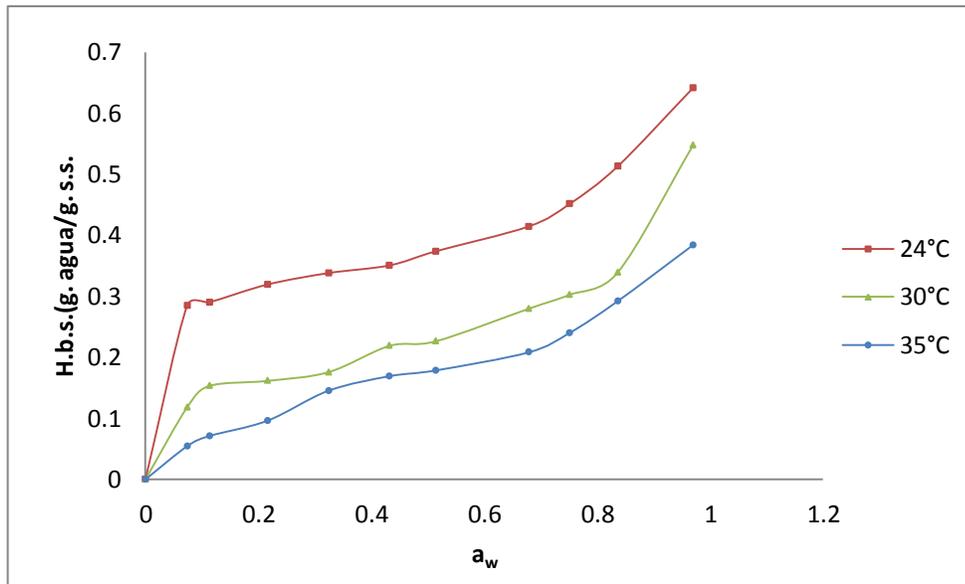
HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

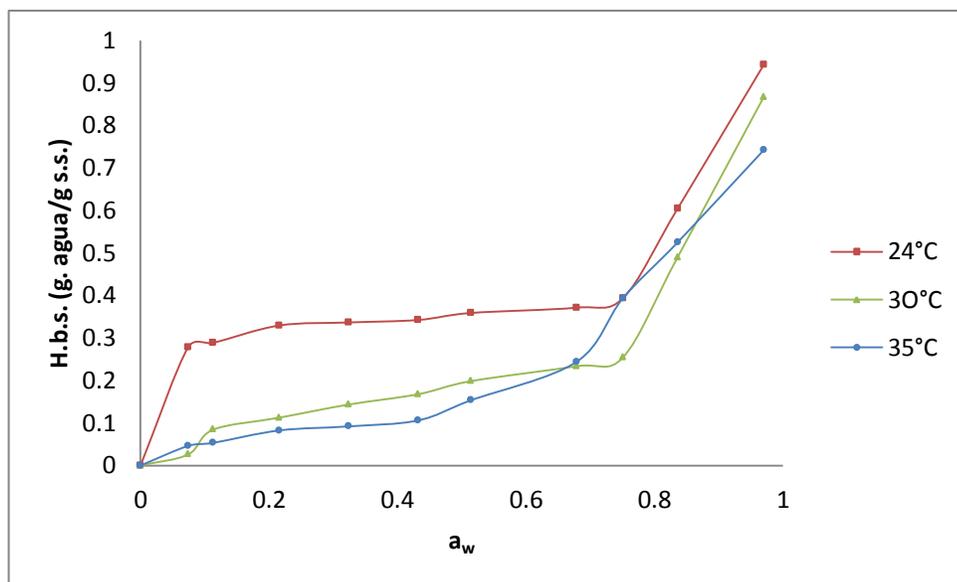
### VII.4 Construcción de las isothermas por el método de PEC

Las Figuras 8 y 9 muestran los datos de humedad experimental obtenidos en el equilibrio, en función de la actividad de agua para tres temperaturas de trabajo (24, 30 y 35 °C) se puede observar que se obtuvieron isothermas de sorción de tipo II de forma sigmoidea o tipo S, que es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas la cual exhibe una

tendencia de dependencia con la temperatura cuando más se acerca el valor máximo de actividad acuosa.



**Figura 8. Contenido de humedad de equilibrio experimental de la harina de maíz nixtamalizada industrial para las tres temperaturas de trabajo (Isoterma de adsorción)**



**Figura 9. Contenido de humedad de equilibrio experimental de la harina de maíz nixtamalizada tradicional para las tres temperaturas de trabajo. (Isoterma de adsorción)**

La isoterma de tipo II pertenece a las cinco establecidas por S. Brunauer, la cual es la más frecuente en alimentos como frutas y verduras (Martínez *et al.*, 1999 y Debnath *et al.*, 2002). Estas (tipo II) presentan una pendiente leve a baja  $a_w$  formando un punto de inflexión y un incremento exponencial a alta  $a_w$  (Chen y Lai, 2008).

En la Figura 9 se puede observar que no hay entrecruzamientos en todo el intervalo de actividad acuosa en las 3 temperaturas de trabajo, esto puede deberse al cuidado que se da en la producción industrial en todos sus parámetros y a los aditivos que se agregan a las harinas para su conservación por más tiempo. Sin embargo se puede observar que a partir de una  $a_w$  de 0.75, la pendiente de la curva se incrementa, lo que significa que la adsorción de agua es mayor si la harina se almacenara a valores de humedad relativa por arriba de 75%.

En el caso de la harina de maíz nixtamalizada tradicional, se puede observar que el contenido de humedad de equilibrio presenta una dependencia con la temperatura para casi todo el intervalo de actividad de agua en estudio (Foster *et al.*, 2005), y solo después de una  $a_w$  mayor a 0.75 se aprecia un entrecruzamiento de las curvas para las temperaturas de 30 y 35°C, es decir, la dependencia de la actividad de agua con las temperaturas de trabajo, no es tan evidente. El entrecruzamiento de las isotermas alrededor de 0.75 de  $a_w$ , se podría deber a que la temperatura es un factor clave en los cambios físicos y químicos de las moléculas que conforman a la harina de maíz, y la naturaleza compleja de su estructura puede verse afectada por el hinchamiento en el proceso de adsorción (Lagoudaki *et al.*, 1993). Por otra parte Foster *et al.* en 2005 mencionan que debido a que la harina de maíz está constituida por un alto porcentaje (75%) de almidón, es probable que residuos de glucosa presentes en éste, como algunas fracciones amorfas libres, podrían solubilizarse con el incremento de la  $a_w$  y de la temperatura, lo que incrementaría la disponibilidad de sitios activos en el material y por consiguiente un aumento su higroscopicidad, lo que explicaría también el entrecruzamiento de las isotermas en la zona de alta humedad.

Por otra parte, de estas figuras se puede inferir que sobre un valor de actividad acuosa de 0.75, existe un aumento de la actividad enzimática y del movimiento entre

moléculas de agua, carbohidratos y proteínas (Zona II en el mapa de Labuza). Por lo que es recomendable en ambos casos, que el almacenamiento de estos materiales, se lleve a cabo en ambientes de humedad relativa menores a 75%.

También se puede observar que las muestras presentaron una isoterma más baja a las temperaturas más altas, debido al carácter exotérmico del fenómeno de adsorción (Martínez et al, 1999) Por lo general, para alimentos en polvo el contenido de humedad a una cierta actividad de agua, decrece a medida que aumenta la temperatura (Erba, 2005), lo que se observa en esta investigación con la harina nixtamalizada industrial y tradicional.

## **VII.5 Modelado de las isotermas**

### **VII.5.1 Modelo de Guggenheim Anderson de Boer (GAB)**

En los Cuadros 15 a 18 se presentan los resultados obtenidos con sus respectivas constantes para los modelos propuestos evaluados por el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y error medio relativo (EMR), calculados con el Software Water Analyser Series, basado en Excel Microsoft Windows 98.

En el Cuadro 15 se puede observar que el modelo de GAB ajusta bien con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) mayor del 0.99% y una dependencia con la temperatura donde el valor de monocapa disminuye al aumentar la temperatura. En algunos estudios se ha encontrado cierta dependencia de los parámetros de la ecuación de G.A.B. respecto a la temperatura. Teóricamente estos parámetros están relacionados con la entalpía de adsorción y la temperatura. La ecuación de G.A.B. se ajusta bien a los puntos experimentales para  $a_w$  entre 0 y 0.90 (Martínez *et al.*, 2000).

Para el modelo de GAB, el valor de C o constante de Guggenheim, aumentó con el aumento de la temperatura. El parámetro que representa el agua de la monocapa ( $X_m$ ) mostró una disminución con el aumento de la temperatura indicando que a mayor

temperatura, decrece la energía de unión de la primera capa adsorbida, (las interacciones adsorbente-adsorbato, son exotérmicas).

**Cuadro 15. Constantes obtenidas por el Modelo de GAB para harina nixtamalizada Industrial y Tradicional.**

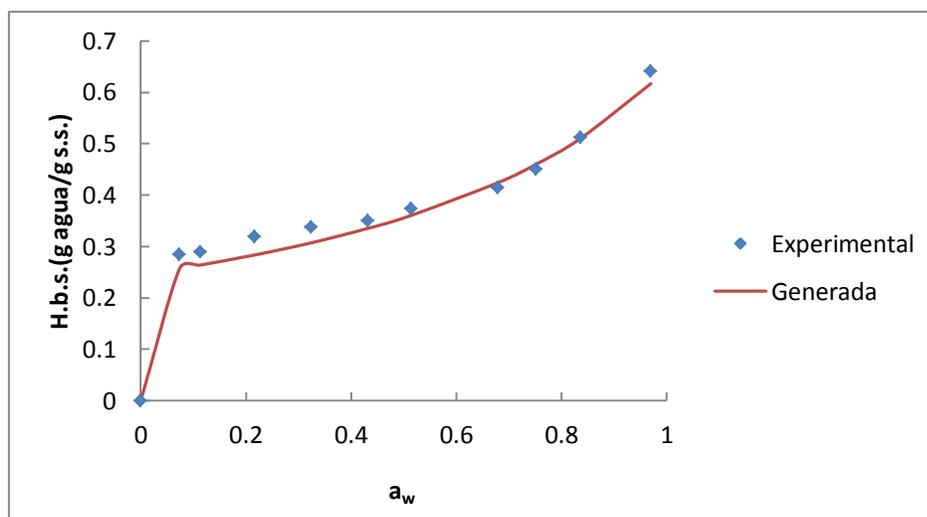
Muestra	Xm (b.s.)	C	k	R <sup>2</sup>	%EMR
HMNI 24 <sup>0</sup> C	0.134	95.6	0.62	0.9941	4.4
HMNT 24 <sup>0</sup> C	0.118	101.4	0.63	0.9939	4.3
HMNI 30 <sup>0</sup> C	0.112	147.9	0.74	0.9943	3.2
HMNT 30 <sup>0</sup> C	0.107	144.1	0.78	0.9931	2.3
HMNI 35 <sup>0</sup> C	0.089	189.1	0.51	0.9934	3.4
HMNT 35 <sup>0</sup> C	0.067	161.09	0.53	0.9953	2.1

Xm=Valor de monocapa, C y k=constantes para el modelo %EMR=Error medio relativo  
 HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.  
 HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.  
 R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación

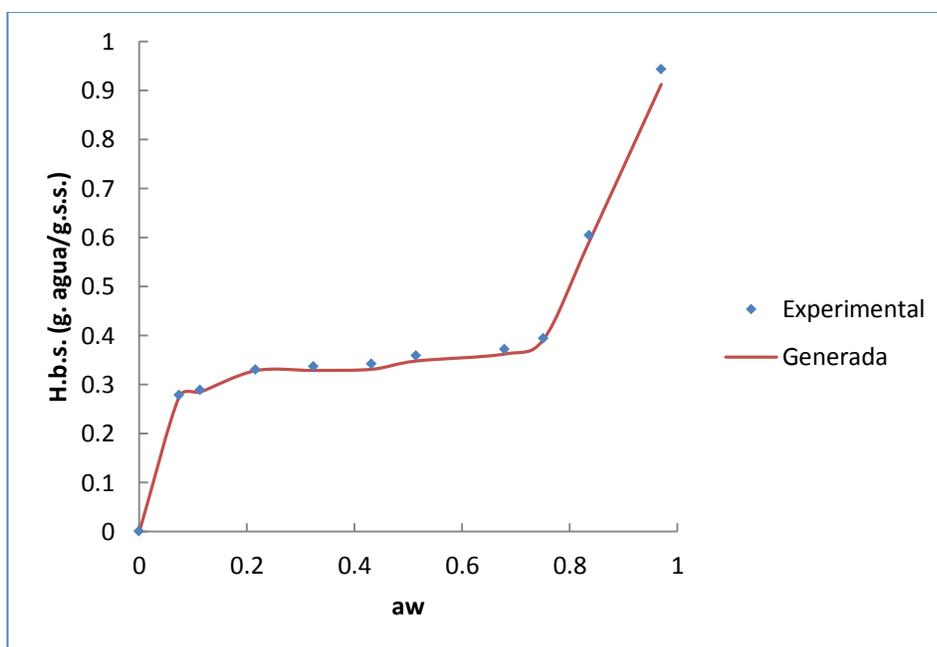
Para todos los casos, el valor del parámetro C del modelo de GAB, es mucho mayor que 1 (varía entre 95.6 y 161.09) y la constante K tiene valores menores que 1 (varía entre 0.51 y 0.78). K considera las propiedades modificadas del sorbato en la región de la multicapa y las propiedades del líquido. Para valores de K menores que la unidad, la adsorción es más baja que la predicha por el modelo de BET y la isoterma de GAB es buena para valores por encima de 0,9 de  $a_w$  (Rahman, 1995). Galvez y col., 2006 obtuvieron resultados similares en su trabajo sobre isotermas de adsorción en harina de maíz.

También se puede observar (Figuras 10 a 15) que a valores de  $a_w$  superiores a la monocapa se da un incremento en la pendiente de las isotermas de adsorción lo que se traduce como una fuerte adsorción de agua. La adsorción de agua está asociada a los fenómenos de condensación a nivel de poro, de fisuras y de los capilares de las partículas que entran en un hinchamiento parcial y desenmascarando nuevos sitios polares. Estos comportamientos de las isotermas son similares a los señalados por Labuza *et al.*, 1985.

En las Figuras 10 y 11 se puede observar que el modelo de GAB, predice en un alto índice a la isoterma realizada a 24°C para Harina Nixtamalizada Industrial. En el caso de la Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional la predice hasta una actividad acuosa de 0.75 donde se observa un aumento en la higroscopicidad en la isoterma.

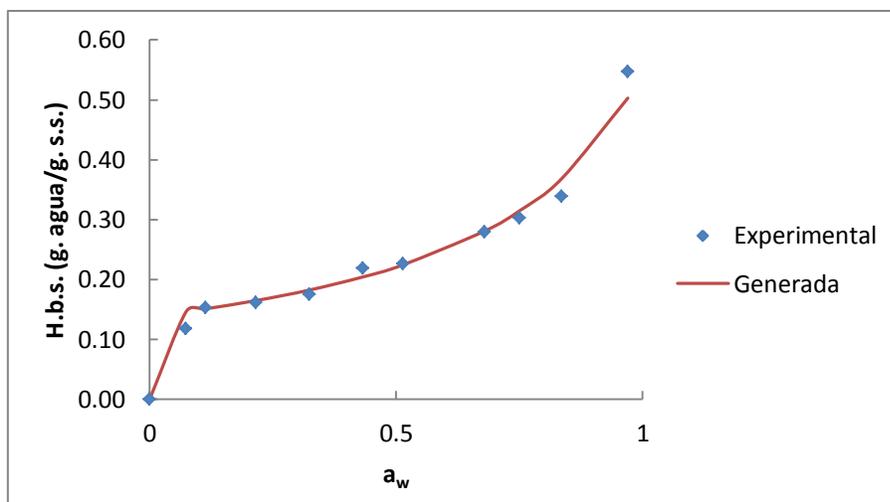


**Figura 10. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de GAB**

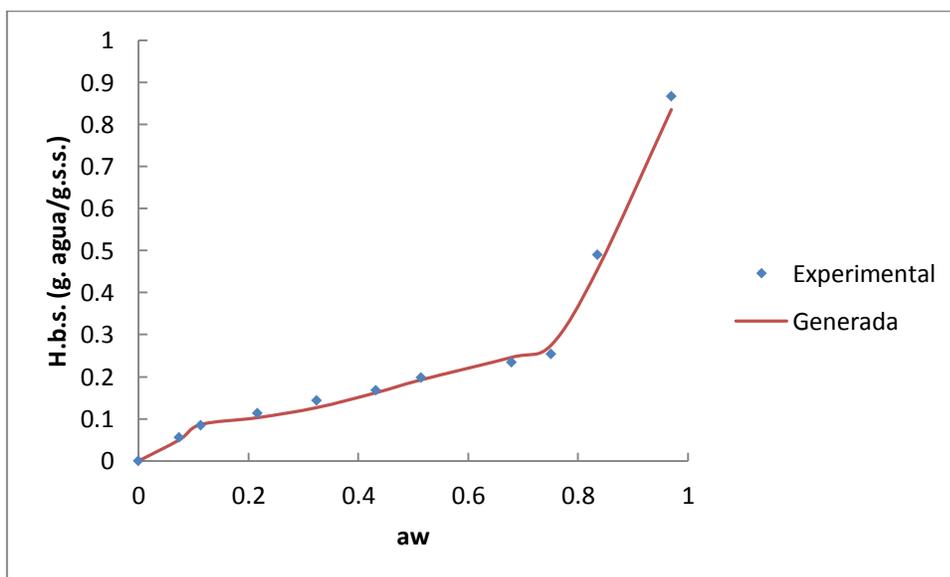


**Figura 11. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de GAB.**

Para las isotermas experimentales a 30°C (Figuras 12 y 13) en ambas muestras se observa que el modelo de GAB las predice en un alto grado aunque es más notorio en el caso de la Harina Nixtamalizada Industrial.

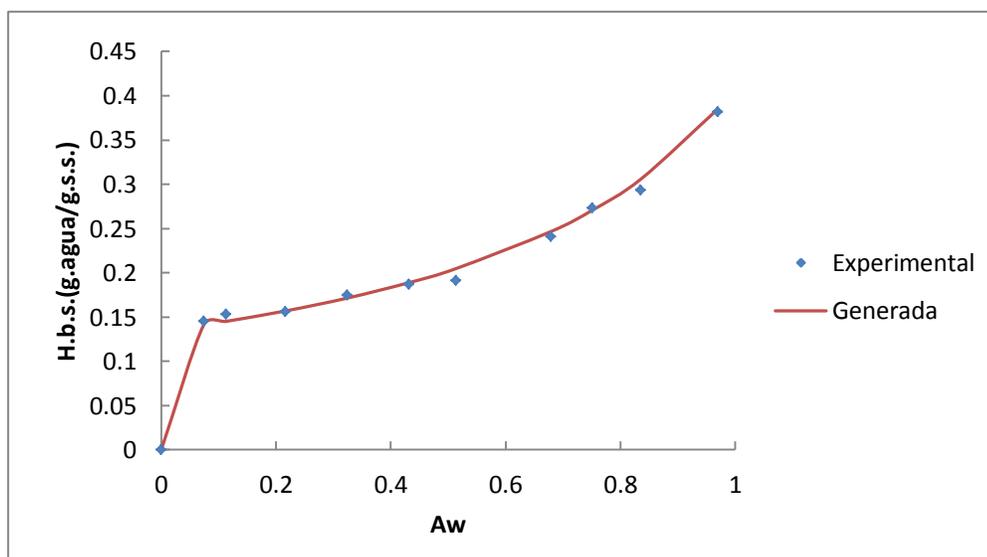


**Figura 12. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de GAB**

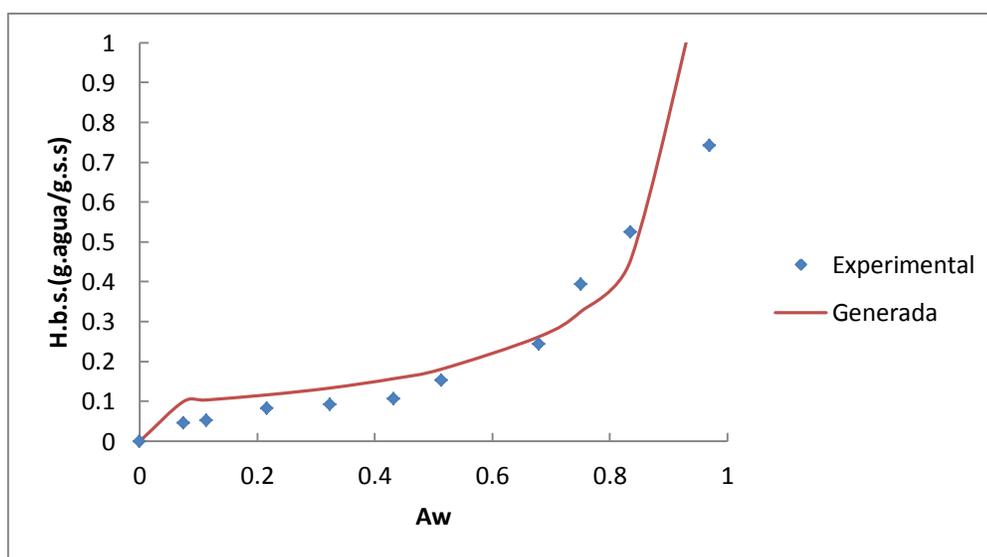


**Figura 13. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de GAB.**

Para el caso de las isotermas a 35°C (Figuras 14 y 15) el modelo tiene una mejor predicción para la Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional, sin embargo también predice la isoterma para harina de maíz Nixtamalizado Industrial aunque en menor grado.



**Figura 14. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de GAB**



**Figura 15. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de GAB.**

## VII.5.2 Modelo de Brauner, Emmett y Teller (BET)

Como se muestra en el Cuadro 17, los valores obtenidos para la humedad de la monocapa de la ecuación de BET son mayores con respecto a los obtenidos con la ecuación de GAB; resultados similares obtuvieron Sopade & Ajiserigi (1994) y Timmermann *et al.*, (2001), para granos y cascarilla de maíz, respectivamente, y Galvez y col., (2006) en harina de maíz, reportando que la humedad de la monocapa para los modelos GAB y BET no son similares.

**Cuadro 16. Constantes obtenidas por el Modelo de BET**

Muestra	X <sub>m</sub> (b.s.)	C	R <sup>2</sup>	%EMR
HMNI 24 <sup>0</sup> C	0.157	7.87	0.9953	4.6
HMNT 24 <sup>0</sup> C	0.153	8.01	0.9927	4.2
HMNI 30 <sup>0</sup> C	0.127	5.65	0.9948	6.4
HMNT 30 <sup>0</sup> C	0.124	6.38	0.9911	4.5
HMNI 35 <sup>0</sup> C	0.123	8.10	0.9922	4.1
HMNT 35 <sup>0</sup> C	0.119	8.04	0.9979	5.5

X<sub>m</sub>=Valor de monocapa, C=constante para el modelo %EMR=Error medio relativo

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

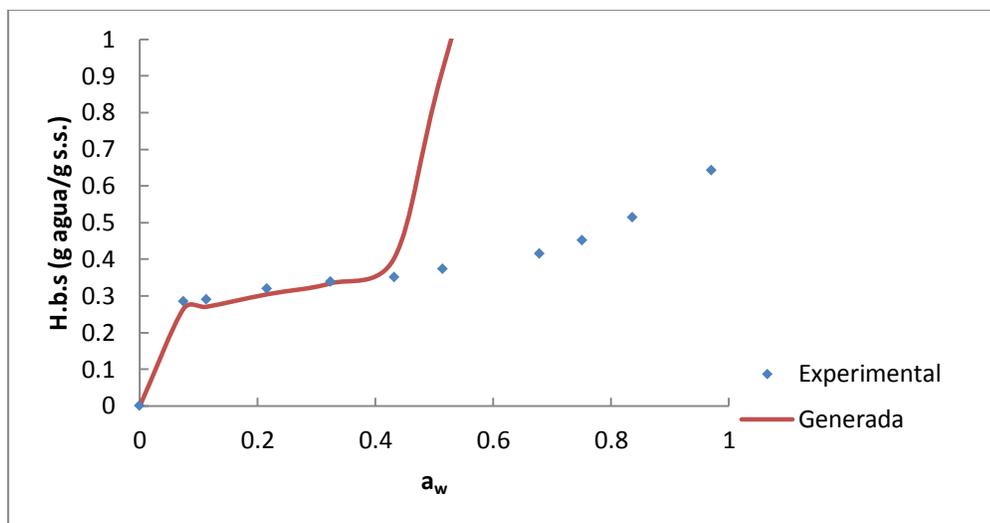
HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

Por otra parte, en el Cuadro 16 se muestra la tendencia a disminuir del contenido de humedad de la monocapa (X<sub>m</sub>) al aumentar la temperatura, lo que puede deberse a la menor disponibilidad de los sitios activos (o enlaces de hidrógeno) en los polímeros de almidón para la unión con el agua (Westgate y Ladish 1992).

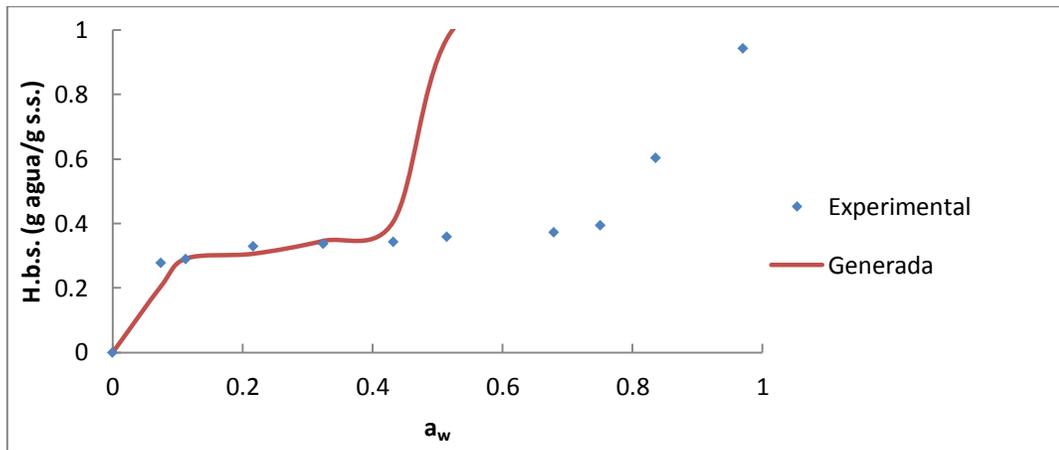
En el Cuadro 17 se muestran los valores de la constante C, esta constante indica el tipo de isoterma ya que el punto de inflexión de la isoterma solo aparece para valores de C>2. Debido a que los valores obtenidos para C son >2, las isotermas se clasifican como del tipo II.

El modelo de BET presenta un factor de correlación lineal por arriba de 0.99 y un error medio relativo por debajo del 10% por lo que se modelo y se muestra en las figuras 16 a 21.

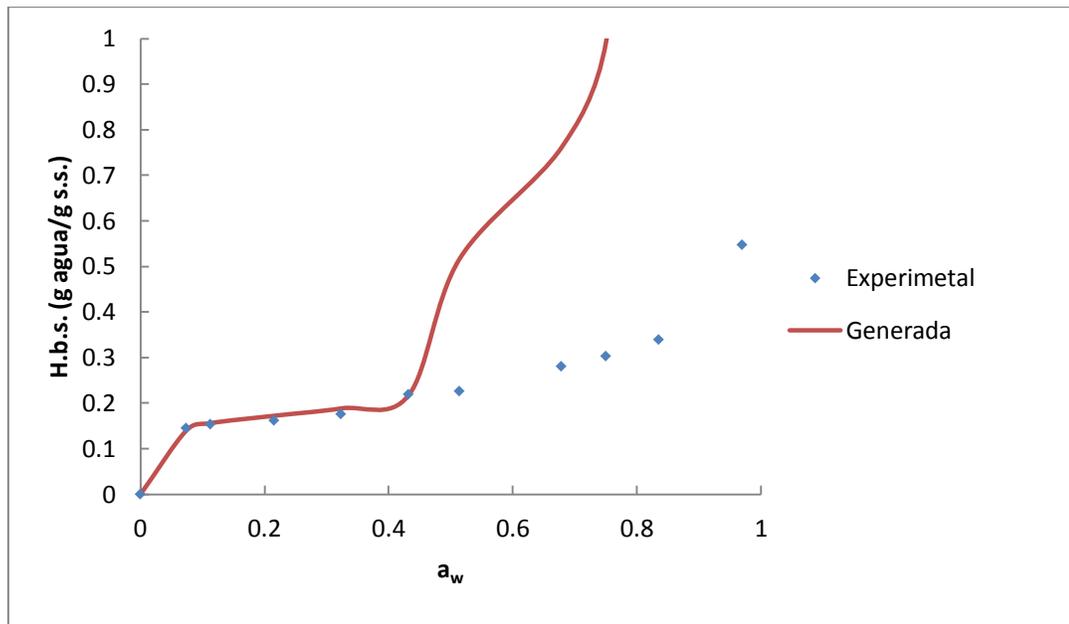
Se puede observar en las figuras 16 a 21 que el modelo ajusta hasta una  $a_w$  de 0.432, porque el modelo de BET es una ecuación valida en intervalos de actividad acuosa de 0.1 a 0.5 supone que existe un número fijo de sitios activos y que no hay interrelación de una molécula con las otras adyacentes a ella, además supone que la segunda y demás capas superiores de agua se comportan como líquido puro. Este comportamiento se puede observar claramente en las tres temperaturas tanto para la muestra de harina de maíz nixtamalizada industrial como para la tradicional.



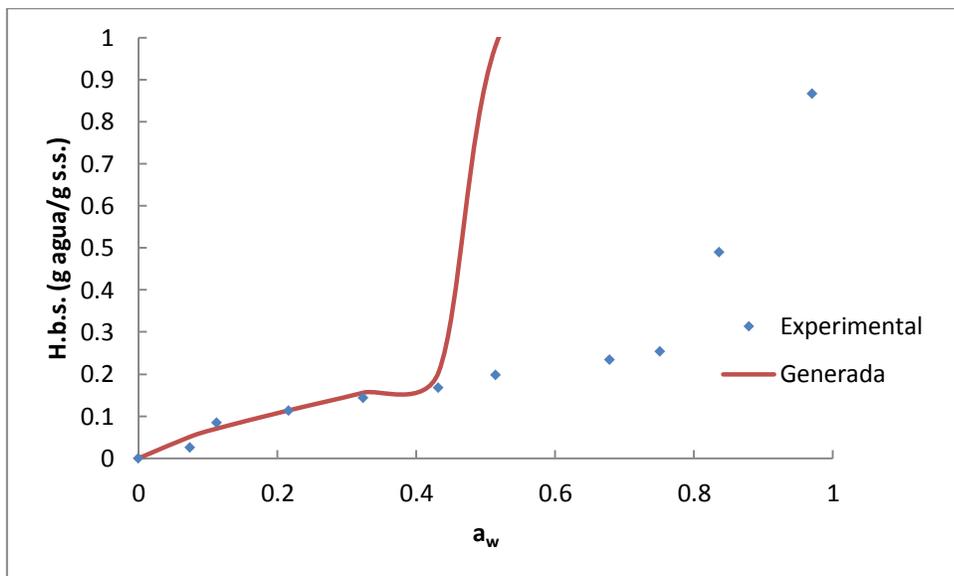
**Figura 16. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de BET**



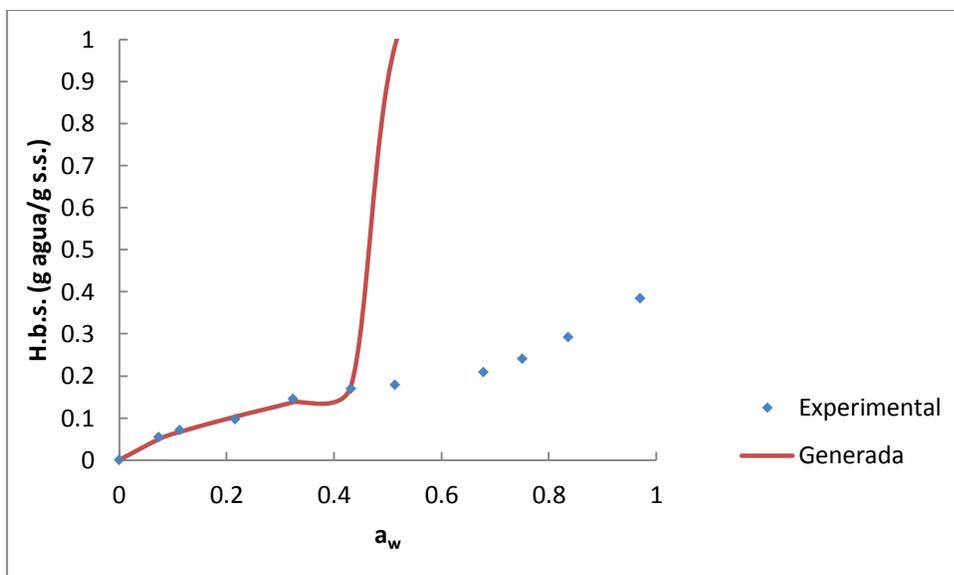
**Figura 17. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de BET**



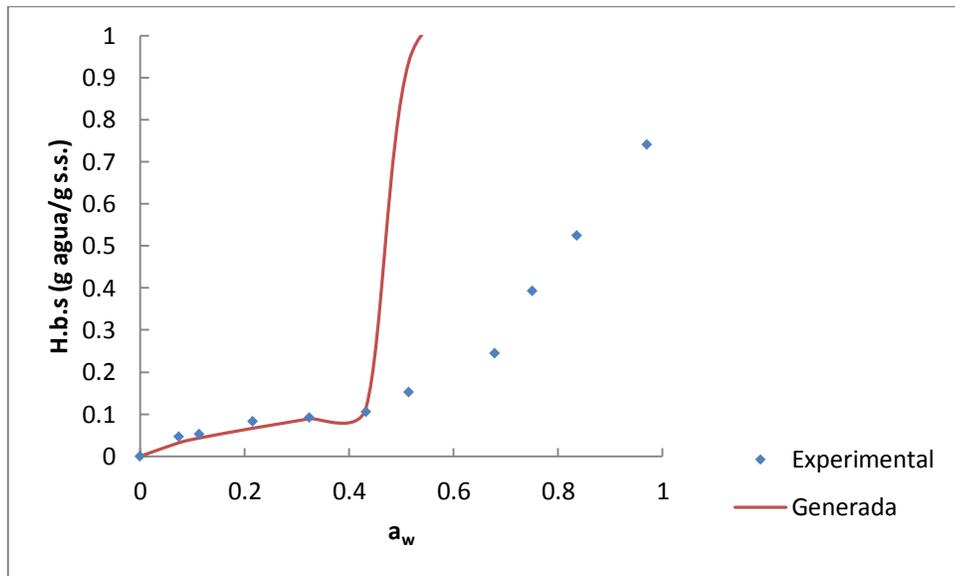
**Figura 18. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de BET.**



**Figura 19. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de BET**



**Figura 20. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de BET**



**Figura 21. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de BET**

### 5.3 Modelo de Henderson

La utilización del modelo de Henderson es adecuada para alimentos con alto contenido de almidón (Sopade, 1994). Como se muestra en el Cuadro 18, la ecuación de Henderson ajustó los datos de humedad experimental con una  $R^2$  de  $0.95 \pm 0.024$  y un %EMR menor a 10% para la muestra de harina de maíz nixtamalizado industrial, no así para la tradicional donde se puede observar que presenta una  $R^2$  de  $0.93 \pm 0.026$  y un %EMR por arriba del 10%

**Cuadro 17. Constantes obtenidas por el Modelo de Henderson**

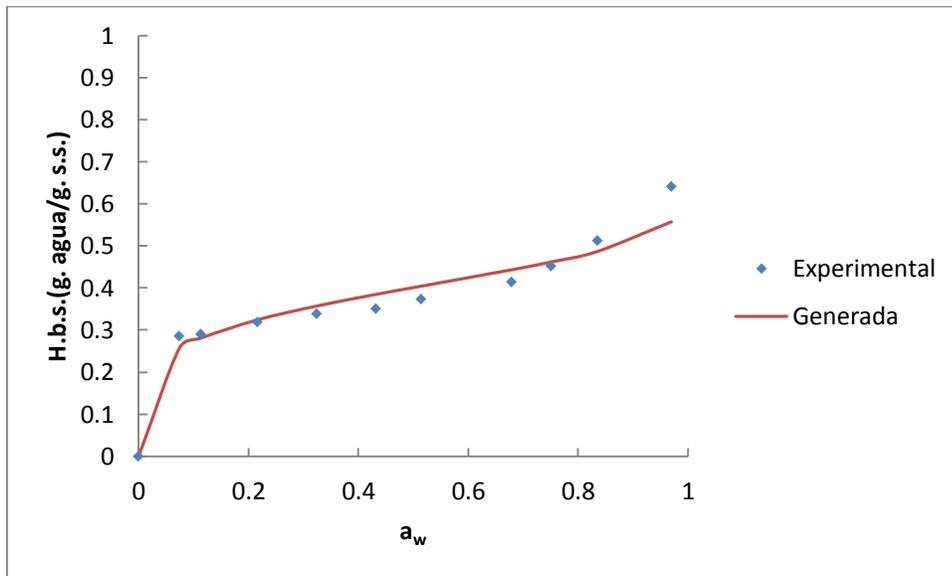
<b>Muestra</b>	<b>n</b>	<b>F</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>%EMR</b>
HMNI 24 <sup>0</sup> C	4.924	62.392	0.9045	6.5
HMNT 24 <sup>0</sup> C	3.887	21.233	0.7015	16.3
HMNI 30 <sup>0</sup> C	3.058	52.166	0.9629	5.8
HMNT 30 <sup>0</sup> C	1.541	7.148	0.9234	13.3
HMNI 35 <sup>0</sup> C	1.970	23.785	0.9922	3.9
HMNT 35 <sup>0</sup> C	1.296	6.112	0.9351	12.1

F y n, son parámetros característicos del producto, %EMR=Error medio relativo  
HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial  
HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

Debido a que el modelo de Henderson tuvo un coeficiente de determinación por arriba del 0.90 se comparó con las isotermas obtenidas experimentalmente como se muestra en las Figuras 22 a 27.

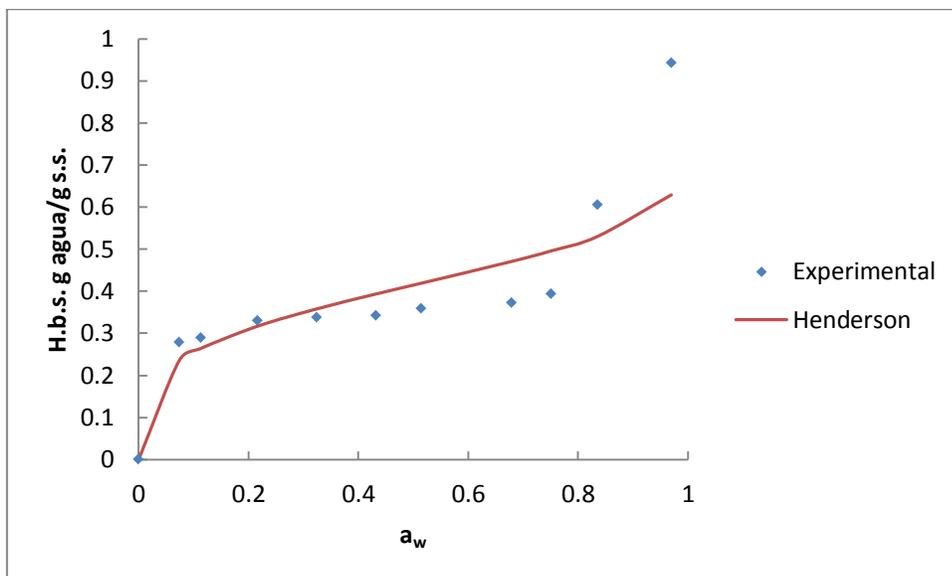
El modelo de Henderson reproduce bastante bien las isotermas en un intervalo de 0.1 a 0.75 (López, 1963) para la muestra de Harina Nixtamalizada Industrial. Resultados similares obtuvieron Gálvez y col., (2006) para harina de maíz no nixtamalizado donde se puede observar que a mayor temperatura mejor es el ajuste.

En la figura 22 se pueden observar que el modelo predice en alto grado a la isoterma obtenida a 24<sup>0</sup>C para la muestra de harina nixtamalizada industrial hasta una actividad acuosa de 0.75 comprobando lo que menciona López (1964).



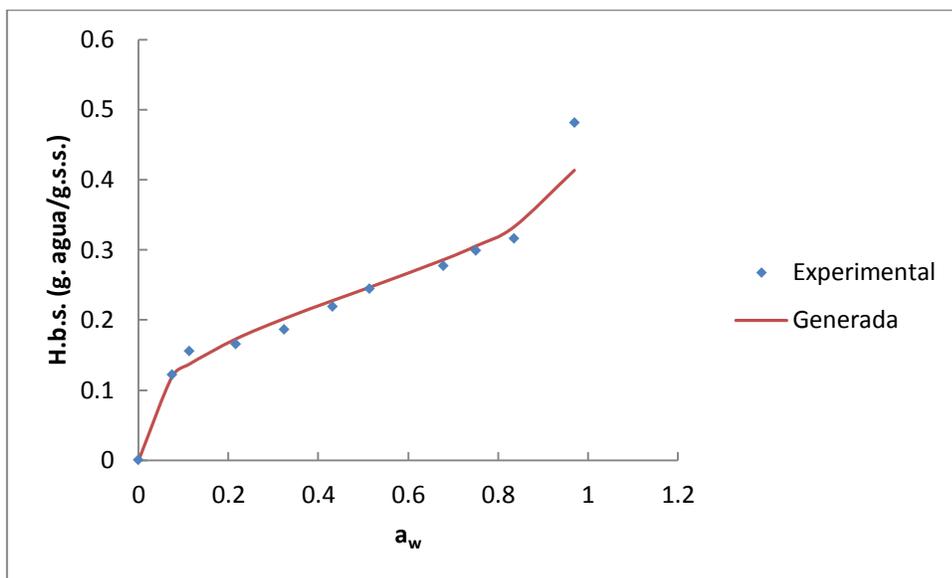
**Figura 22. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de Henderson**

En la figura 23 se observa que para el caso de harina nixtamalizada tradicional no ajusta el modelo de Henderson

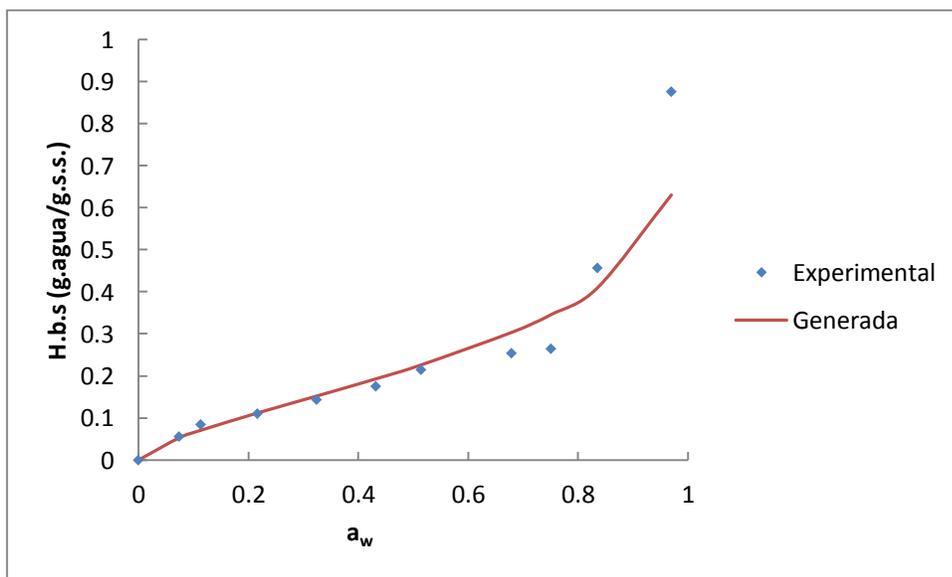


**Figura 23. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de Henderson**

Para el caso de las isoterms a 30°C se observa un comportamiento similar al encontrado para las isoterms a 24°C donde se puede apreciar que el modelo de Henderson predice las isoterms hasta una actividad acuosa de 0.75.

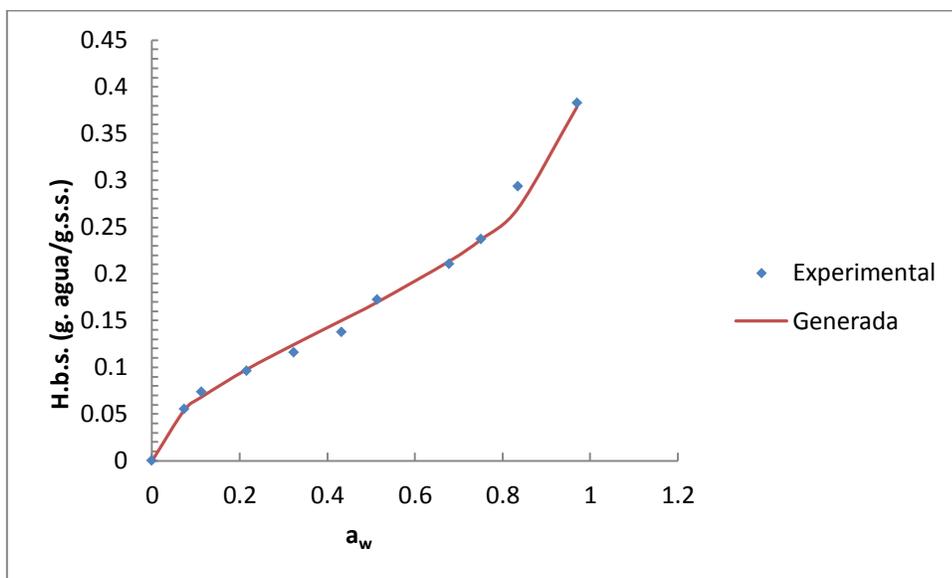


**Figura 24. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de Henderson**

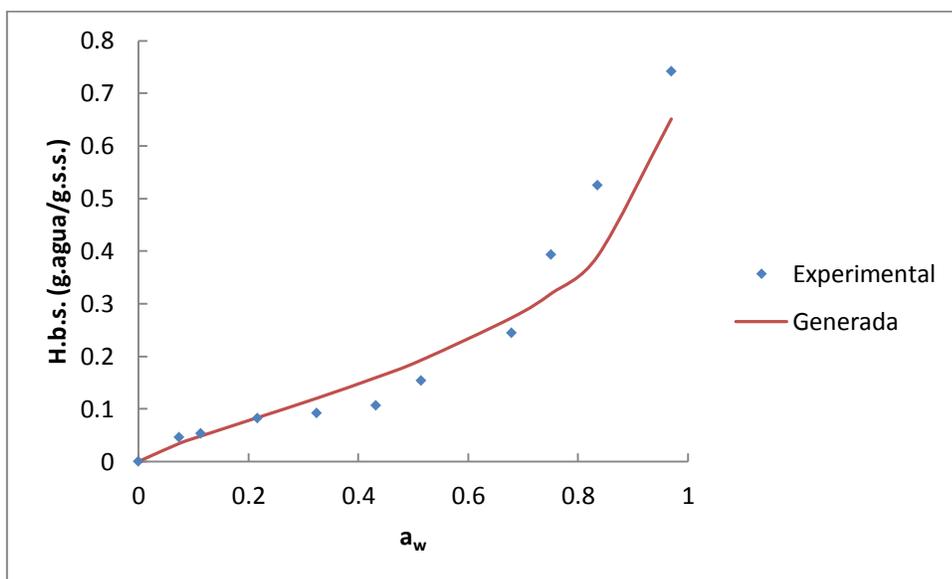


**Figura 25. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de Henderson**

Para las isotermas obtenidas a 35°C (Figuras 26 y 27) se observa que en el caso de Harina Nixtamalizada Industrial el modelo de Henderson predice todo el intervalo de actividad acuosa, no así para la Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.



**Figura 26. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de Henderson**



**Figura 27. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de Henderson**

#### VII.5.4 Modelo de Caurie

En el Cuadro 18 se muestran las constantes obtenidas por el modelo de Caurie, donde se puede observar que tiene una  $R^2$  de  $0.96 \pm 0.08$  lo cual es considerado un buen ajuste.

La utilización de la ecuación de Caurie es de importancia en el modelado de isotermas de alimentos deshidratados, ya que entrega el parámetro llamado "contenido de humedad de seguridad" ( $X_s$ ), que indica el contenido de humedad al cual se lograría la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento.

**Cuadro 18. Constantes obtenidas por el modelo de Caurie**

Muestra	$X_s$	$v$	$R^2$	%EMR
HMNI 24 <sup>0</sup> C	0.047	5.464	0.9642	9.6
HMNT 24 <sup>0</sup> C	0.036	4.904	0.9542	10.0
HMNI 30 <sup>0</sup> C	0.049	6.491	0.9762	8.6
HMNT 30 <sup>0</sup> C	0.037	4.597	0.9657	9.1
HMNI 35 <sup>0</sup> C	0.046	5.744	0.9721	8.2
HMNT 35 <sup>0</sup> C	0.034	4.774	0.9762	8.1

$X_s$ =Contenido de humedad de seguridad,  $v$ =constante para el modelo,

%EMR=Error medio relativo

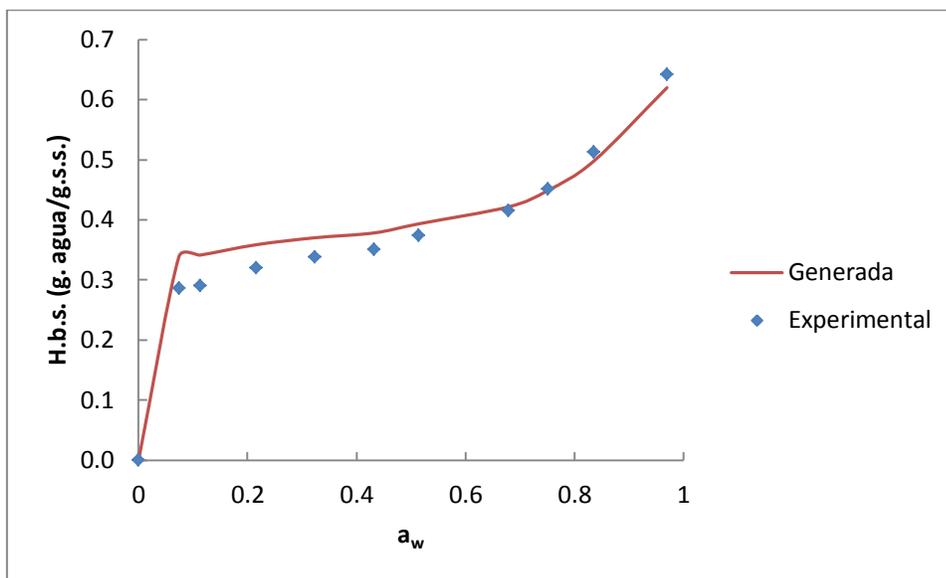
HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

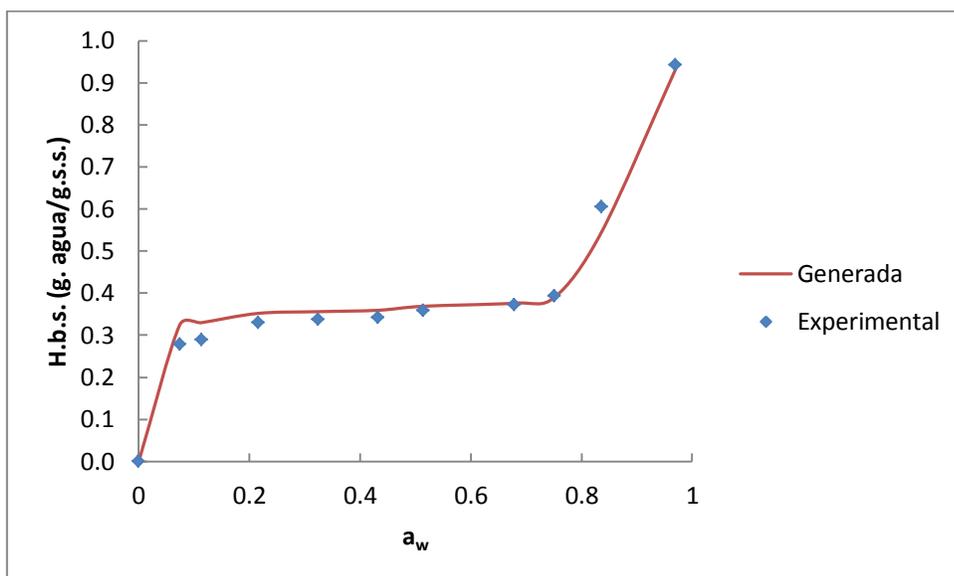
Los resultados de este modelo dice que la  $X_s$  para Harina Nixtamalizada Industrial está entre el  $4.75 \pm 0.21\%$  y para la Harina Nixtamalizada Industrial es de  $3.55 \pm 0.21\%$ .

El modelo de Caurie muestra un coeficiente de determinación por arriba de 0.95 y un error medio relativo de 10% o menos, por lo que se generó un modelo y se comparó con las isotermas obtenidas experimentalmente (Figuras 28 a 33).

En las Figuras 28 y 29 se puede observar que el modelo de Caurie predice de manera muy precisa, todo el rango de actividad acuosa de las isothermas para ambas muestras de harina a 24°C.

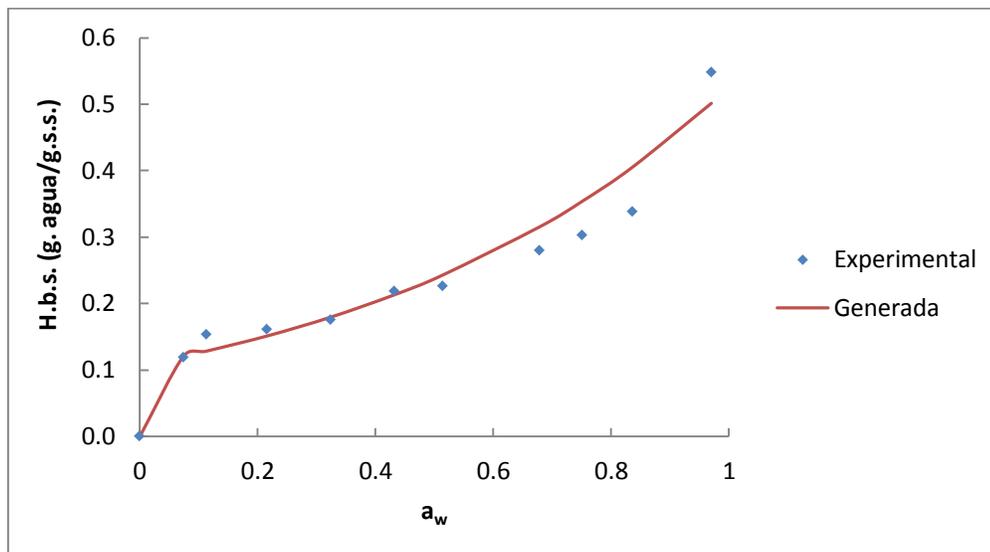


**Figura 28. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de Caurie**

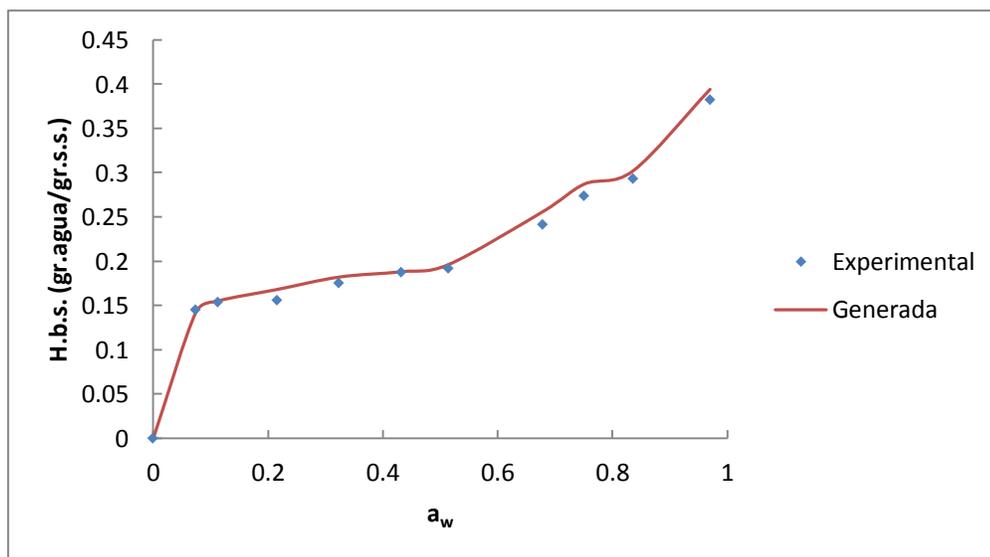


**Figura 29. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de Caurie**

En la figura 30 se puede apreciar una muy buena predicción del modelo de Caurie de la isoterma a 30°C para Harina de Maíz Industrializada. En la figura 31 se puede observar que el modelo predice la isoterma de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional, de manera no tan precisa como la industrial.

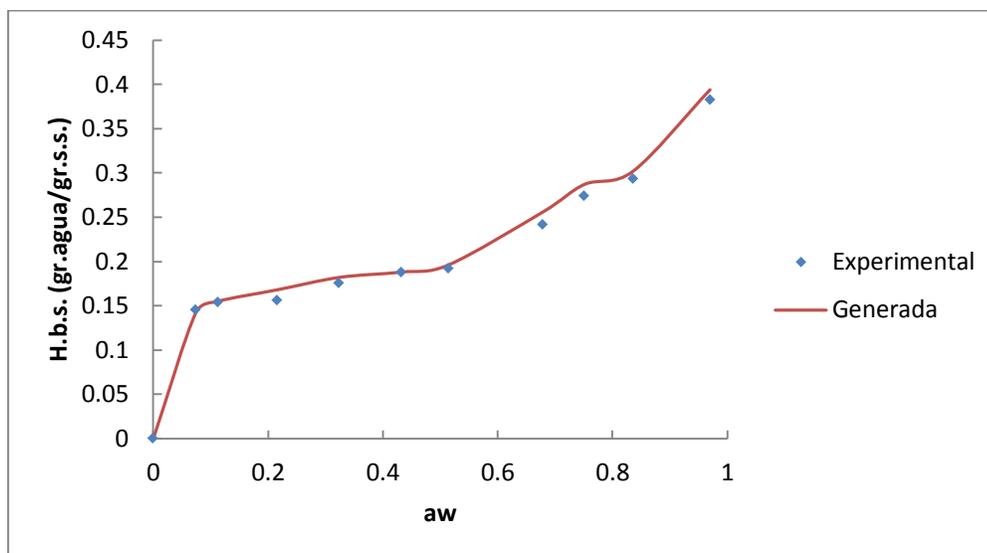


**Figura 30. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de Caurie**

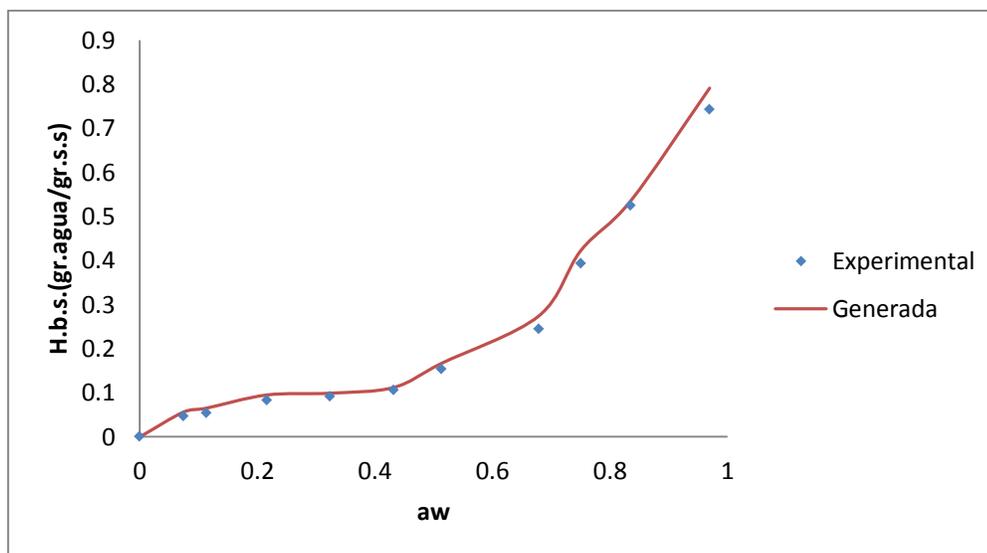


**Figura 31. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de Caurie**

En las figuras 32 y 33 puede observarse que el modelo de Caurie predice las isotermas para ambas muestras, en un muy buen grado, para todo el intervalo de actividad acuosa.



**Figura 32. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de Caurie**

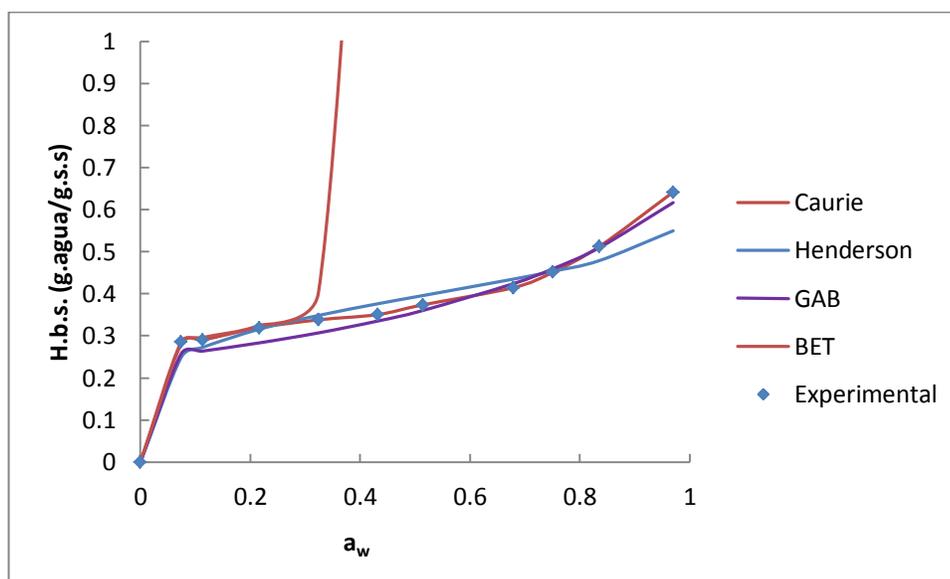


**Figura 33. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de Caurie**

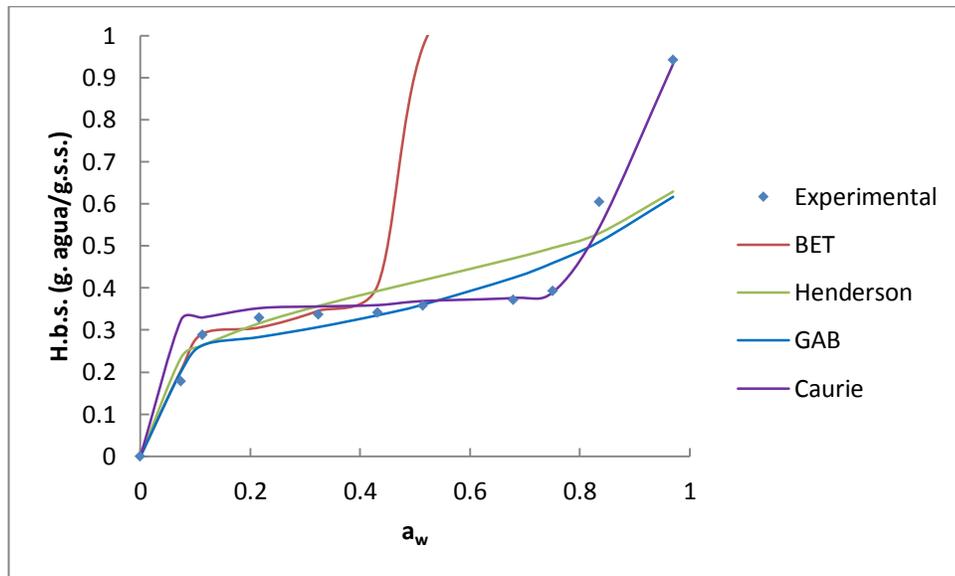
En este estudio se obtuvieron valores de  $X_m$  de 0.06 a 0,18 g agua/g m.s., observándose además una dependencia de este parámetro con la temperatura. En función de los valores del  $R^2$  y %EMR, las ecuaciones propuestas por BET y GAB demostraron ser las que mejor se ajustan a la hora de modelar la isoterma de adsorción de Harina de Maíz Nixtamalizada de forma tanto Industrial como Tradicional.

### VII.5.5 Comparación de los modelos matemáticos.

En las figuras 34 a 39 se muestra una comparación de los modelados con las constantes obtenidas por los modelos matemáticos BET, GAB, Caurie y Henderson para las muestras de Harina Nixtamalizada Industrial (HMNI) y tradicional (HMNT) a las tres temperaturas de trabajo.

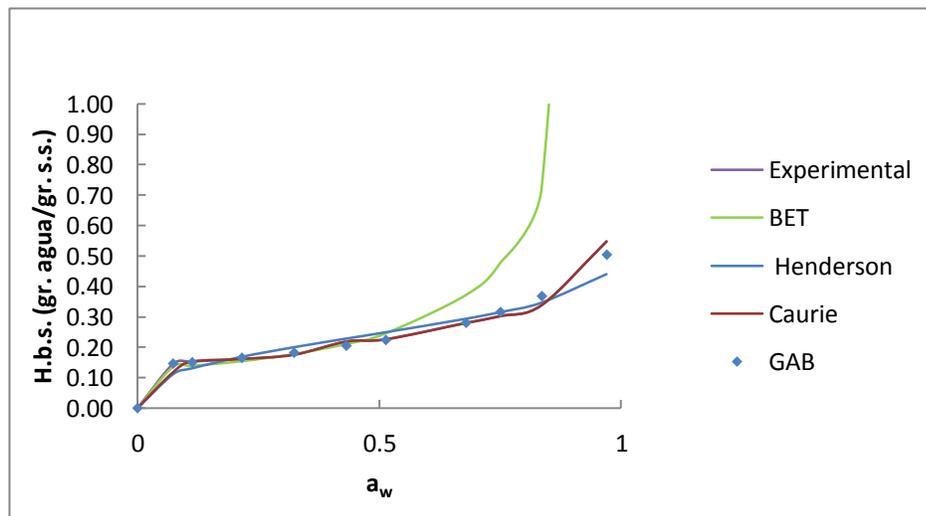


**Figura 34. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 24°C por el modelo de BET, GAB, Henderson y Caurie.**

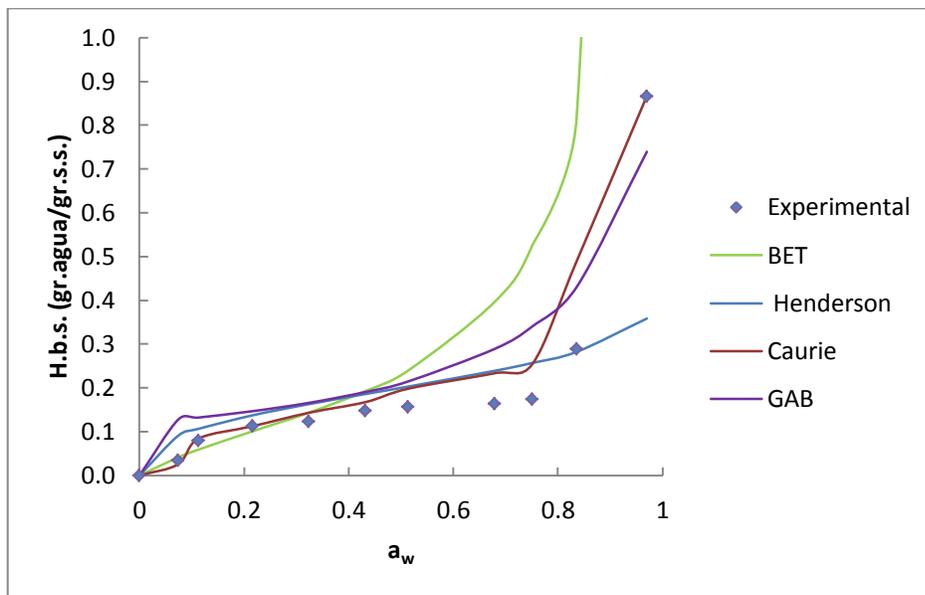


**Figura 35. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 24°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson.**

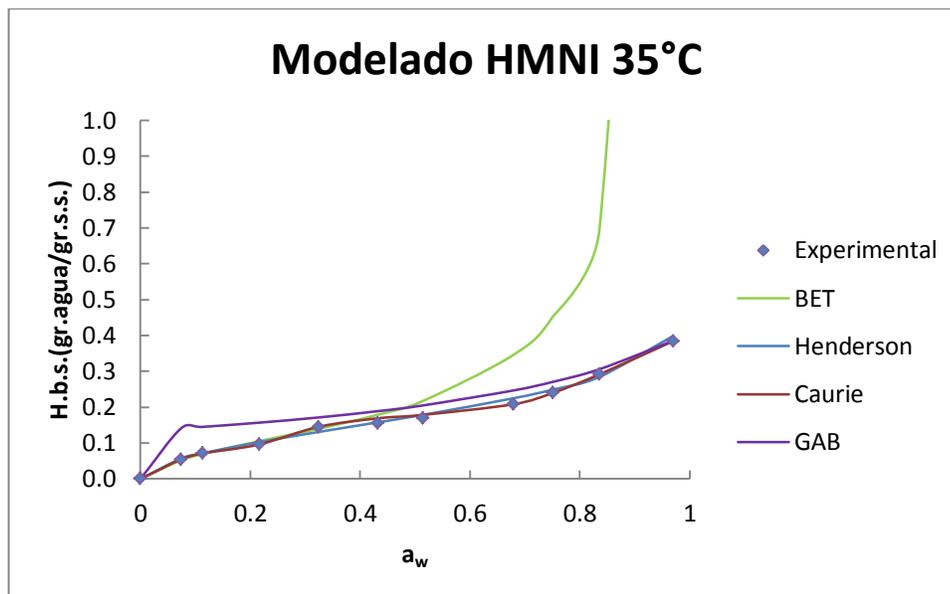
En las figuras 34 a 39 se puede observar los diferentes modelos que describen la generalidad del comportamiento de las isothermas y se acercan mucho a los datos experimentales. Es de gran relevancia que todos los modelos para el caso de Harina de maíz nixtamalizado tradicional se ajustan hasta 0.75 que se aprecia por un incremento en la pendiente a partir de esta  $a_w$ , excepto el modelo de BET que como ya se menciono antes solo ajusta a actividades acuosas de 0.1 a 0.5.



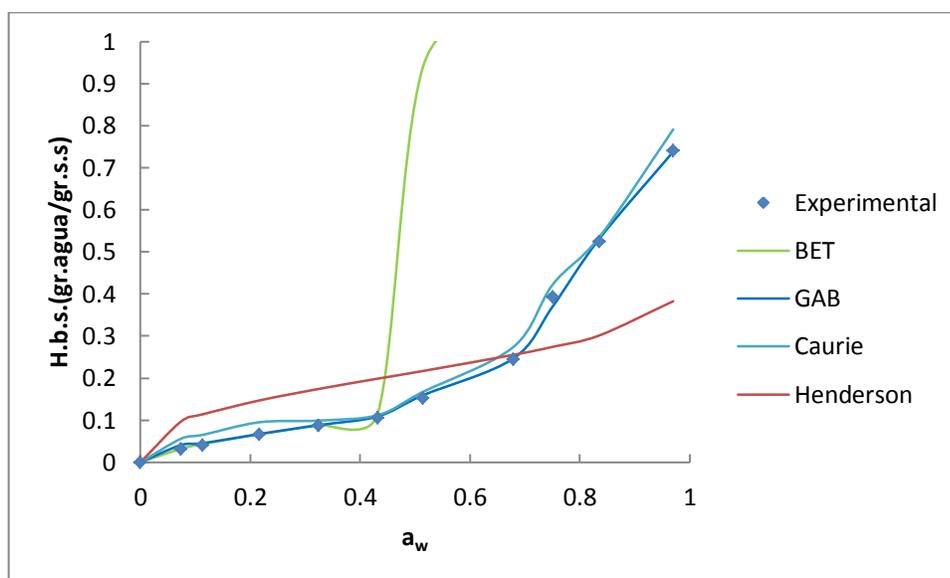
**Figura 36. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 30°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson**



**Figura 37. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 30°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson**



**Figura 38. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial a 35°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson**



**Figura 39. Modelado de datos experimentales de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional a 35°C por el modelo de BET, GAB, Caurie y Henderson**

**Cuadro 19. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 24°C**

MUESTRA	TEMPERATURA	MODELO	INTERVALO DE $a_w$	CONSTANTES	$R^2$	%EMR
HMNI	24°C	GAB	0.074-0.970	$X_m = 0.134$ $C = 95.6$ $k = 0.62$	0.9941	4.4
		BET	0 -0.432	$X_m = 0.157$ $C = 7.87$	0.9953	4.6
		HENDERSON	0.074-0.970	$n = 4.92$ $F = 62.41$	0.9045	6.5
		CAURIE	0.074-0.970	$X_s = 0.047$ $V = 5.46$	0.9642	7.06
HMNT	24°C	GAB	0.074-0.970	$X_m = 0.118$ $C = 101.4$ $k = 0.63$	0.9939	4.3
		BET	0 -0.432	$X_m = 0.153$ $C = 8.01$	0.9927	4.2
		HENDERSON	0.074-0.970	$n = 3.887$ $F = 21.233$	0.7015	16.3
		CAURIE	0.074-0.970	$X_s = 0.036$ $V = 4.90$	0.9542	10

**Cuadro 20. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 30°C**

MUESTRA	TEMPERATURA	MODELO	INTERVALO DE $a_w$	CONSTANTES	R <sup>2</sup>	%EMR
HMNI	30°C	GAB	0.074-0.970	X <sub>m</sub> =0.112 C =147.9 k =0.74	0.9943	3.2
		BET	0 -0.432	X <sub>m</sub> =0.127 C=5.65	0.9948	6.4
		HENDERSON	0.074-0.970	n=3.058 F=52.166	0.9629	8.8
		CAURIE	0.074-0.970	X <sub>s</sub> =0.049 V=6.49	0.9762	8.6
HMNT	30°C	GAB	0.074-0.970	X <sub>m</sub> =0.107 C =144.1 k =0.78	0.9931	2.3
		BET	0 -0.432	X <sub>m</sub> =0.124 C=6.38	0.9911	4.5
		HENDERSON	0.074-0.970	n=1.541 F=7.148	0.9234	13.3
		CAURIE	0.074-0.970	X <sub>s</sub> =0.037 V=4.59	0.9657	9.1

**Cuadro 21. Constantes obtenidas de los modelos propuestos a 35°C**

M UESTRA	TEMPERATURA	MODELO	INTERVALO DE $a_w$	CONSTANTES	R <sup>2</sup>	%EMR
HMNI	35°C	GAB	0.074-0.970	X <sub>m</sub> =0.089 C =189.1 k =0.51	0.9954	3.4
		BET	0 -0.432	X <sub>m</sub> =0.123 C=8.10	0.9922	4.1
		HENDERSON	0.074-0.970	n=1.969 F=23.785	0.9860	5.4
		CAURIE	0.074-0.970	X <sub>s</sub> =0.046 V=5.74	0.9721	8.2
HMNT	35°C	GAB	0.074-0.970	X <sub>m</sub> =0.067 C =161.09 k =0.53	0.9953	2.1
		BET	0 -0.432	X <sub>m</sub> =0.119 C=8.04	0.9979	5.5
		HENDERSON	0.074-0.970	n=1.296 F=5.078	0.9351	12.1
		CAURIE	0.074-0.970	X <sub>s</sub> =0.034 V=4.77	0.9762	8.1

Los cuadros 19, 20 y 21 muestran que los modelos matemáticos que presentan un mejor ajuste ( $r^2 > 0.99$ ), son los de BET y GAB para las harinas de maíz nixtamalizada industrial y tradicional. Por lo anterior, estos modelos para el caso de las harinas estudiadas, son lo recomendados para el modelamiento y predicción de valores de humedad monocapa. Este último mostró valores similares para todas las muestras.

Es importante señalar que los modelos de BET y GAB, mostraron un mejor ajuste a medida que los valores de temperatura se incrementaron. Por otra parte, también se puede observar que el valor de monocapa ( $X_m$ ) mostró una disminución con el aumento de la temperatura, lo que indica que a mayor temperatura decrece la energía de unión de la primera capa absorbida; por lo que se puede inferir que ambos modelos matemáticos son de gran utilidad en la determinación de isothermas de adsorción de harina de maíz nixtamalizada.

En el caso del modelo de Caurie se obtuvieron ajustes con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) por arriba de 0.95 y un error medio relativo del 10% o menor para ambas muestras. El modelo de Caurie entrega el parámetro  $X_s$  que es el contenido de humedad de seguridad, que indica el contenido al cual se lograría la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento; se obtuvieron valores muy similares para todas las muestras, donde se observa un valor ligeramente mayor para el caso de Harina Nixtamalizada Industrial, lo cual se puede suponer es debido al uso de aditivos, práctica muy común en la Industria.

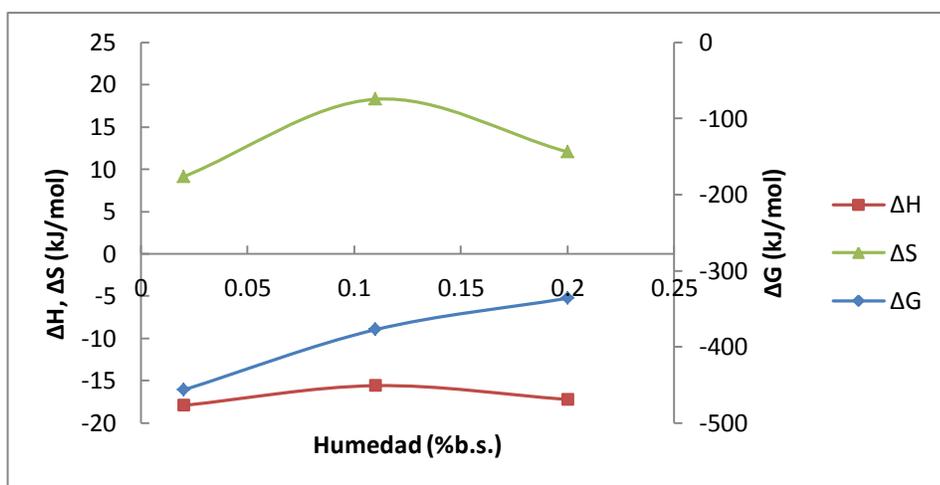
De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, de acuerdo a las condiciones ensayadas, se podría considerar como posibles condiciones de almacenamiento de harina de maíz una humedad relativa menor al 75% y la temperatura inclusive superior a 24 °C, para prevenir reacciones enzimáticas de deterioro de carbohidratos, proteínas, vitaminas, etc. Cabe mencionar que Martínez y *col.* (1999) reportan datos similares para maíz.

## VII.6 Propiedades termodinámicas

El conocimiento de los parámetros termodinámicos en procesos de adsorción proporciona información sobre el estado del agua en su interacción con la fase sólida del alimento y, por tanto, una medida de la estabilidad física, química y microbiológica de los alimentos a unas condiciones determinadas en el almacenamiento. En los Cuadros 22 y 23 se muestran los diferentes parámetros termodinámicos calculados; Calor diferencial de adsorción ( $\Delta H$ ), entropía de adsorción ( $\Delta S$ ) y energía libre de Gibb's ( $\Delta G$ ), con sus graficas correspondientes (Figuras 41 y 42), de tal forma que a cada una de las temperaturas dadas se les asignan tres datos de humedad correspondientes a cada una de las isotermas.

**Cuadro 22. Valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  calculados para Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**

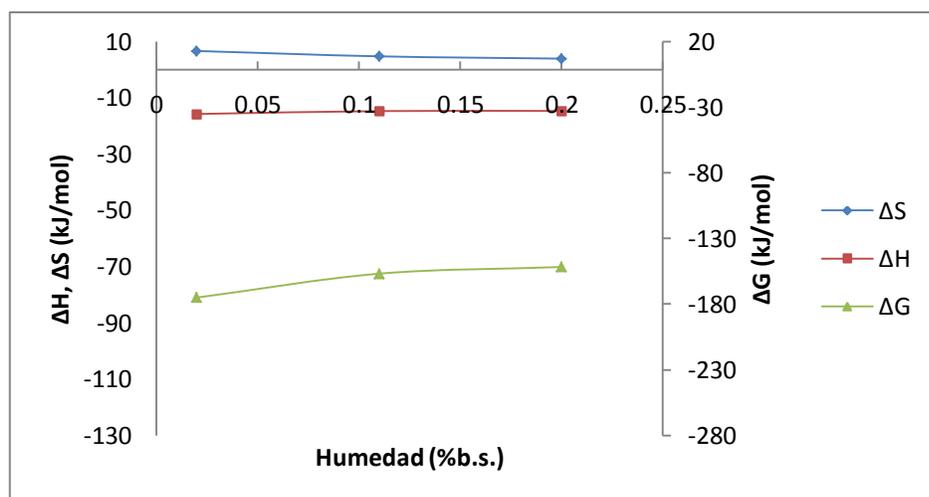
Humedad b.s.	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
0.02	-17.92±0.01	9.11±0.8	-426.61±0.5
0.11	-15.58±0.02	18.28±0.3	-377.38±0.5
0.2	-17.21±0.003	12.06±0.2	-356.08±0.5



**Figura 40. Variación del  $\Delta H$  diferencial,  $\Delta G$  y  $\Delta S$  para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**

**Cuadro 23. Valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  calculados para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**

Humedad b.s.	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
0,02	-15.77±0.33	9.63±1.2	-175.04±2.11
0,11	-14.73±0.35	16.73±0.9	-156.84±2.22
0,2	-14.68±0.35	13.91±1.3	-151.74±4.37



**Figura 41. Variación del  $\Delta H$  diferencial,  $\Delta G$  y  $\Delta S$  para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**

Las variaciones de entalpía ( $\Delta H$ ) se muestran en los cuadros 22 y 23 donde se observó que a los niveles de humedad donde se obtiene el incremento de  $\Delta H$  coincide con el valor de la monocapa de la harina nixtamalizada en estudio, representando la cantidad de agua que cubre los sitios polares primarios de la monocapa. Este comportamiento ha sido estudiado por Bettleheim *et al.* (1970) que atribuyeron esta observación experimental a que las moléculas de agua son inicialmente absorbidas sobre los sitios activos más accesibles los cuales tienen baja densidad relativa de polímero, posteriormente las moléculas de agua se empiezan a localizar sobre los sitios más densos, esto causa que el calor de adsorción se incremente con el contenido de humedad, finalmente el vapor de agua es absorbido por los sitios activos localizados en

las regiones menos accesibles cuya densidad de polímero es muy alta, por ello se encuentra un valor de calor de adsorción máximo justo después de que se satura la monocapa.

Se puede observar que en ambas muestras de harina, los valores de energía libre ( $\Delta G$ ) indican que la adsorción es espontánea ya que su valor es negativo, mientras que los valores de calor de adsorción ( $\Delta H$ ) dan indicios de que dicha adsorción es física, ya que los valores de este son menores que los de una reacción química cuyo valor está alrededor de 400KJ, aproximadamente 1600K calorías (Castellán, 1983).

Los cambios de entropía pueden estar asociados con los reordenamientos espaciales ocurridos en la interfase agua- soluto. Uno de los conceptos más simples de la entropía es el que se refiere al grado de desorden que presenta un sistema. Así, el estado gaseoso es el que tiene un grado de desorden mayor que el estado condensado líquido y este a su vez tiene un grado de desorden mayor que el estado sólido (Rao, 1986). Un Valor de  $\Delta S < 0$  describe un sistema más estructurado entre los cambios de energía ocurridos (Martínez, 1998). En este caso de adsorción el  $\Delta S > 0$  por lo que se puede decir que el sistema no es estructurado es decir hay un desorden a nivel molecular. Cuando a un sistema se somete a un cambio de estado, éste tiende a romper su estado de equilibrio inicial y ocurre un cierto grado de desorden en el sistema.

Como se puede observar, en las muestras de harina tanto industrial como nixtamalizada; el calor de adsorción aumenta conforme el contenido de humedad aumenta. De acuerdo con Rizvi (1995), a bajos contenidos de humedad, el agua está fuertemente unida a sitios de enlace sobre la superficie externa del sólido, conforme la humedad decrece, el polímero se expande abriendo nuevos sitios de energía de enlace con el agua, esto es, el calor de adsorción se incrementa conforme aumenta la humedad.

## VII.7 Energía de Activación

La dependencia con la temperatura de las constantes fisicoquímicas más importantes ( $X_m$  de GAB,  $X_m$  de BET y  $X_s$  de Caurie) se evaluaron con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2). Obteniendo así la energía de activación ( $E_a$ ).

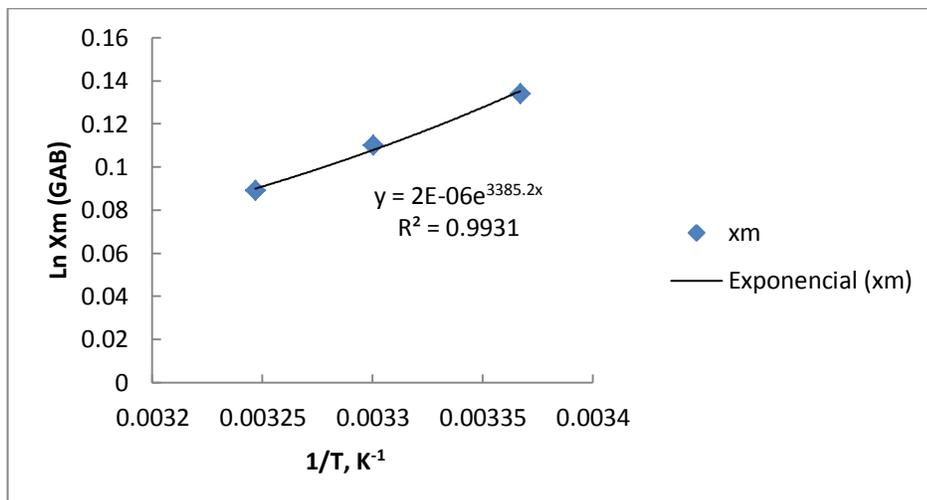
$$\ln K = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Se realizó una relación de una serie de datos de Temperatura versus constantes analizadas. Calculando X e Y y realizando regresión lineal se obtienen los valores buscados Figuras 41 a 46.

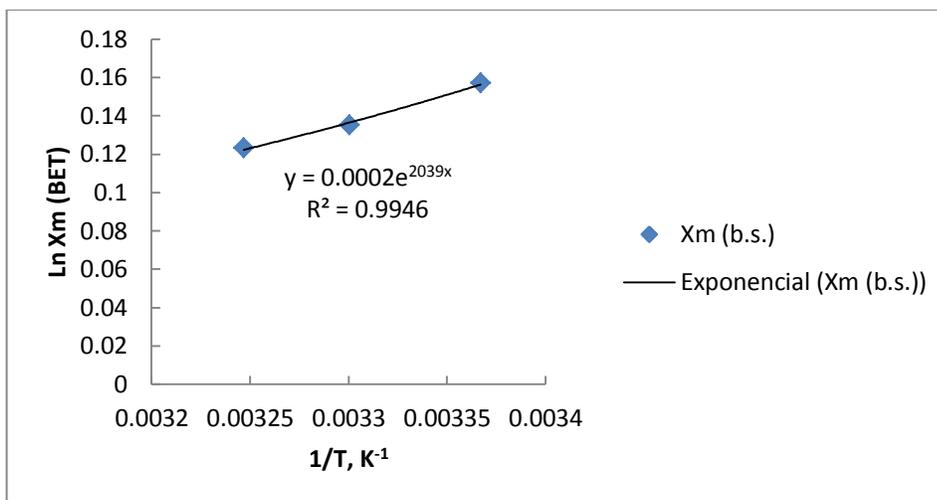
En el Cuadro 24 y 25 se resumen los valores de energía de activación ( $E_a$ ) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenidos para las constantes analizadas que presentaron dependencia con la temperatura para Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial y Tradicional respectivamente.

**Cuadro 24. Energía de activación de las Constantes  $X_m$  (GAB),  $X_m$  (BET) y  $X_s$  (Caurie) para harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**

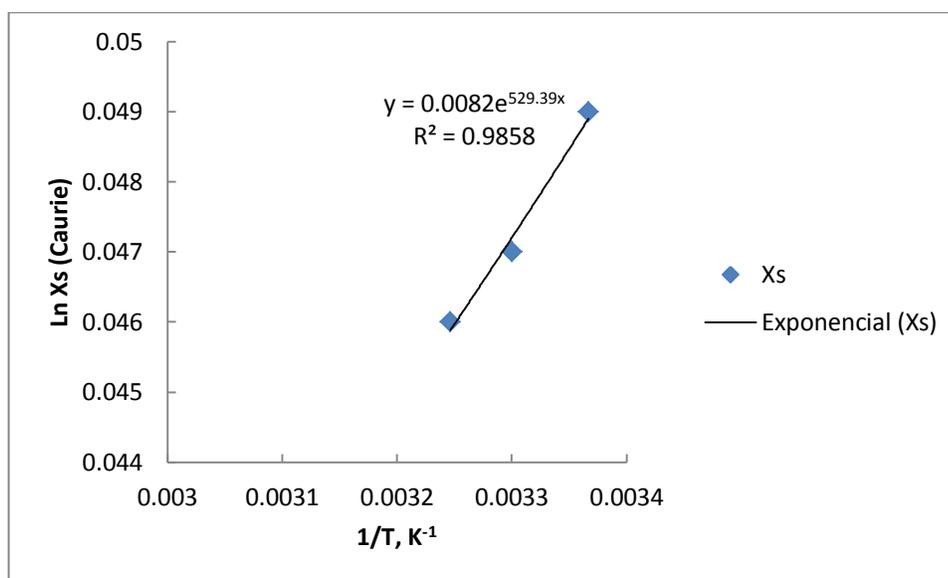
<b>Modelo</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>E_a/R</math></b>
$X_m$ (GAB)	28.14	0.9931	3374
$X_m$ (BET)	16.90	0.9946	2039
$X_s$ (Caurie)	4.40	0.9858	529.3



**Figura 42 Gráfica de Arrhenius para la constante Xm del modelo de GAB de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**



**Figura 43. Gráfica de Arrhenius para la constante Xm del modelo de BET de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**

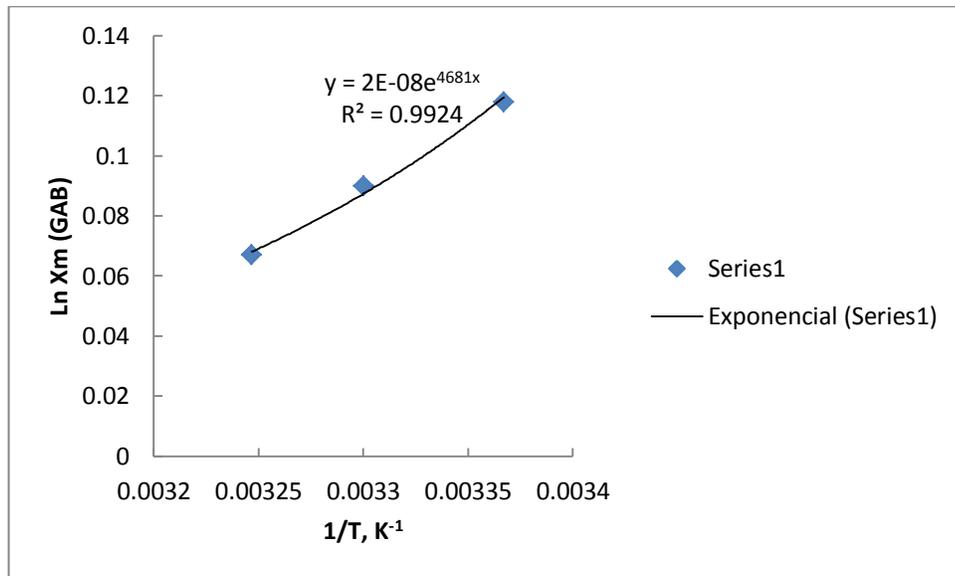


**Figura 44. Gráfica de Arrhenius para la constante Xs del modelo de Caurie de Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.**

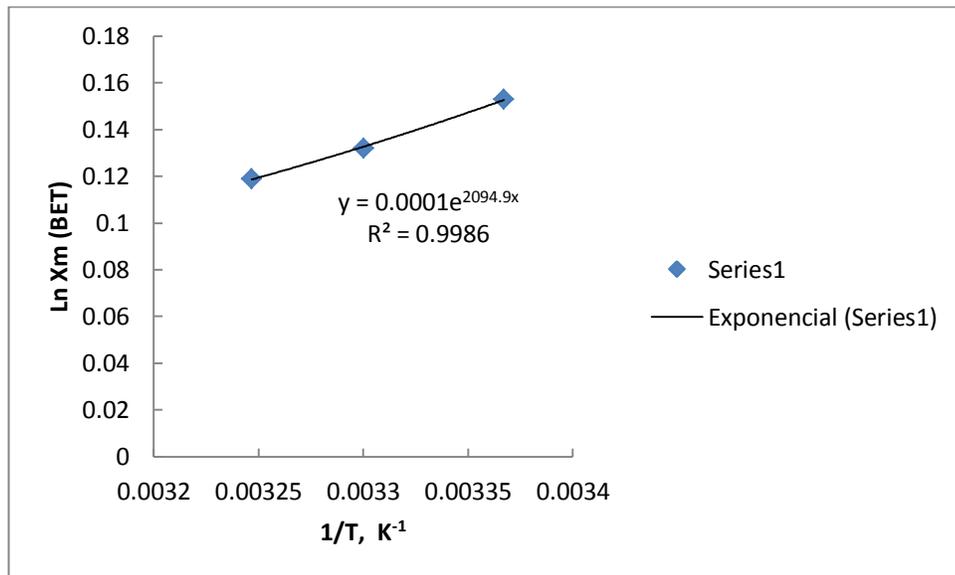
Las constantes analizadas fueron valor de monocapa ( $X_m$ ) por el modelo de GAB y BET y el valor de humedad máxima permitida para el almacenamiento de Caurie ( $X_s$ ). En ellos se observa que las tres constantes presentan una dependencia con la temperatura para ambas muestras. En el caso de la Harina Nixtamalizada se muestra que la tradicional requiere un más de energía para su activación que la Industrial.

**Cuadro 25. Energía de activación de las Constantes  $X_m$  (GAB),  $X_m$  (BET) y  $X_s$  (Caurie) para Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**

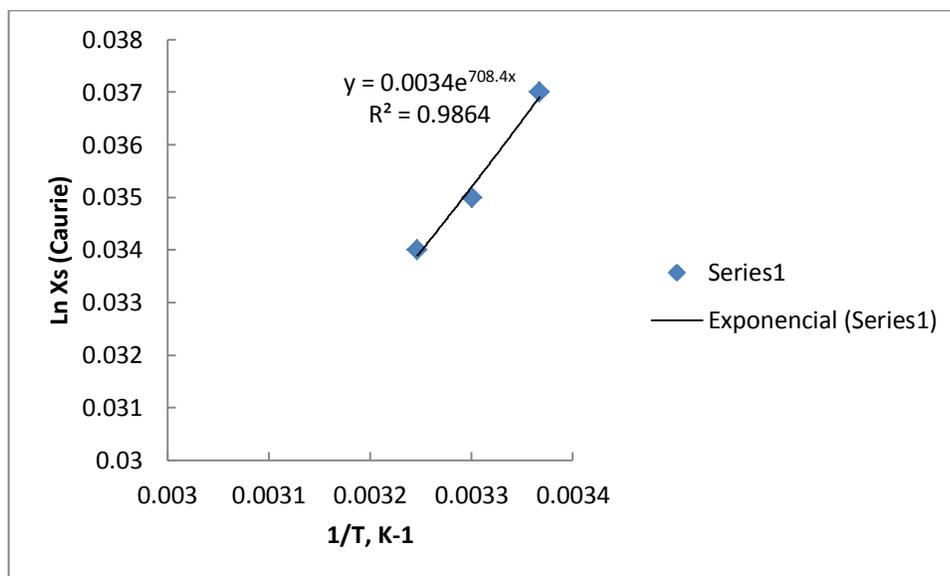
Modelo	Ea (kJ/mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Ea/R
$X_m$ (GAB)	38.92	0.9924	4681
$X_m$ (BET)	17.41	0.9986	2094.9
$X_s$ (Caurie)	5.88	0.9864	708.4



**Figura 45. Gráfica de Arrhenius para la constante Xm del modelo de GAB de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**



**Figura 46. Gráfica de Arrhenius para la constante Xm del modelo de BET de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**



**Figura 47. Gráfica de Arrhenius para la constante Xs del modelo de Caurie de Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.**

Un parámetro importante que se describe en los Cuadros 21 y 22 fue el contenido de humedad de seguridad ( $X_s$ ) del modelo de Caurie, el cual, en ambos casos requiere menos energía para su activación que los otros dos parámetros. Vega, *et al*, 2006 reporta valores similares para harina de maíz no nixtamalizada donde encontraron que la energía de activación de el contenido de humedad de seguridad ( $X_s$ ) del modelo de Caurie, requiere menos energía para su activación con un valor de  $X_s$  (Caurie) 3,34 con  $R^2$  de 0,99 y para las constantes  $X_m$  (GAB) es de 15,09 con un  $R^2$  de 0.99 y  $X_m$  (BET) 12,09 con una  $R^2$  de 0,97.

## VIII. CONCLUSIONES

- El análisis químico proximal mostró que las muestras de Harina Nixtamalizada Industrial y Harina Nixtamalizada Tradicional cumplen con los valores de la NOM NMX-F-046-S-1980 y NOM-147-SSA1.
- Las isothermas de desorción de ambas muestras tuvieron un comportamiento de tipo II de las cinco establecidas por Brunauer, lo cual se corroboró con el parámetro C del modelo de BET. Se encontró que los modelos que presentan un mayor valor de correlación son los de B.E.T y G.A.B.
- Se encontró que el valor humedad de monocapa de GAB y BET se ubica entre 0.06-0.14 y 0.11-0.15 (g de H<sub>2</sub>O/g de sólido) respectivamente.; el valor de humedad relativa de almacenamiento debe ser menor a 75% a una temperatura mayor de 24°C. Se determinó el contenido de humedad de seguridad ( $X_s$ ), que indica el contenido de humedad al cual se lograría la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento con la ecuación de Caurie cuyos valores se ubicaron entre 0.03 y 0.04 (g de H<sub>2</sub>O/g de sólido seco).
- Se encontraron valores termodinámicos que indican que el fenómeno de adsorción para las harinas nixtamalizadas es espontánea debido a los valores de energía libre de Gibbs; que el fenómeno de sorción es exclusivamente físico debido a los valores de la entalpía y como consecuencia del proceso de nixtamalización los valores de entropía señalan que el ordenamiento molecular se puede considerar no estructurado y que la mayor estabilidad es en el valor de la monocapa.
- Con este trabajo se aporta al conocimiento los valores de humedad de monocapa, de humedad relativa de almacenamiento y de caracterización termodinámica, de un producto de amplia utilización en dos contextos, en el del proceso llevado a cabo en un molino tradicional y el que elaboran industrialmente a gran escala.

## IX. BIBLIOGRAFIA

- A. O. A. C. (1990) *Official Method of Analysis*: Métodos 979.09, 44-19, 08-01, 30-10 Association of Official Analytical Chemists, N° 934.06, Arlington, Va.
- Al-Muhtaseb, A. H.; Mchirn, W. A. M.; Magee, T. R. A. (2004a) *Water Sorption Isotherm of Starch Powders Part 1: Mathematical Description of Experimental Data*. Journal of Food Engineering, Vol. 61, N. 3: 297-307.
- Al-Muhtaseb, A. H.; Mchirn, W. A. M.; Magee, T. R. A. (2004b) *Water Sorption Isotherm of Starch Powders Part 2: Thermodynamic Characteristics*. Journal of Food Engineering, Vol. 62, N. 2:135-142.
- Arana, E.R. e Iturbe G.A. (1987) Determinación de isotermas de sorción a tres temperaturas en dos variedades de maíz y trigo, su ajuste a modelos matemáticos y el estudio preliminar de las condiciones de almacenamiento. *Tecnología Alimentos (México)* Vol.24 No.1: 3-13
- Badui, Salvador (1982) *Química de los Alimentos*. Alhambra Mexicana, Editorial, S.A. de C.V p. 29
- Barbosa, (1997) *Manual de Laboratorio de Ingeniería en Alimentos*. Editorial Acriba, S.A. Zaragoza, España. p. 71-88
- Barbosa, G.V. y Vega H. (2000) *Deshidratación de Alimentos*. Editorial Acriba, S.A. Zaragoza, España. p. 296
- Bedolla S, L.W. Rooney (1984) Characteristics of US and Mexican instant maize flours for tortilla and snack preparation. *Cereal Foods World* 29(11): 732-735
- Bello-Pérez L.A, Osorio-Díaz P., Agama-Acevedo E., Nuñez-Santiago C., Paredes-López O. (2002). Propiedades Químicas, Fisicoquímicas y Reológicas de Masas y Harinas de Maíz Nixtamalizado. *Revista de Agrociencia*, Vol.36: 187-194

- Bettelheim, F.A., Block, A. and Kaufman, L.J (1970) Heat of Water Vapor Sorption in Swelling Biopolymers. *Biopolymers* 9 p. 1531
- Bonfil, G., Esteva, G. y Marielle, C. (2007) *Sin Maíz No Hay País, Consejo Nacional para la Cultura y las Artes* p. 11
- Bressani, R., Paz, R. P. and Scrimshaw, N.S. (1958). Chemical Changes in Corn During Preparation of Tortilla, *Journal of Agriculture Food Chemistry* (6): 770-774.
- Bressani, R. (1990) Chemistry, Technology and Nutritive Value of Corn Tortilla. *Food Rev. Ind.* (6), p. 225-269.
- Brunauer, S. Emmett, P.H. and Teller, E. (1938); Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal American Chemistry Society*. N.60: 309-319
- Burge, R.M. y Duensing, W.J. (1989). Processing and Dietary Fiber Ingredient Applications of Corn Bran. *Cereal Foods World* V.34: 535-538.
- Cabrera, L. (1972) *Diccionario de Aztequismos*. Colofón, S.A. Primera Edición, México. p. 99
- Cabrerizo, I. C. (2003) *El Maíz en la Alimentación Humana, Nutrición y Dietética*, Facultad de Farmacia. Ucm. España. Fao p. 64
- Castellan, G.W., (1983). *Physical Chemistry*. 3rd Edición, Addison Wiley Publishing Company, London, p. 832-839.
- Caurie, M. (1970). *A New Model Equation for Predicting Safe Storage Moisture Levels for Optimum Stability of Dehydrated Foods*. *Journal of Food Technology* V.5: 301-307
- Cheftel, JC, Cheftel H. (1984) *Introducción a la Bioquímica y Tecnología de Alimentos*, España, Ed, Acribia, p. 1-30.

- Chen, C., & Lai, L. (2008). Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Tapioca Starch/Decolorized Hsian-Tsao Leaf Gum Films in the Presence of Plasticizer. *Food Hydrocolloids* 22: 1584 -1595.
- Chirife, Jorge; Del Pilar Buera Maria (1996) *Water Activity, Water Glass Dynamics, And The Control Of Microbiological Growth In Foods*. p. 465-513
- Debnath, S; Hemavathy, J; Bhat, K. K. (2002) *Moisture Sorption Studies on Onion Powder*. *Food Chemistry*, V. 78, N. 4: 479-482
- Díaz, M.; Roig, A. (1976). *Química – Física*. Vol. II. Alhambra. p. 316-322
- Doymaz, I.; Pala, M. (2003) *The Thin – Layer Drying Characteristics Of Corn*. *Journal of Food Engineering*, V. 60, N. 2: 125-130.
- Erba, M.; Ertugay, M. F.; (2005) *Certel, M. Moisture Adsorption Behaviour Of Semolina And Farina*. *Journal of Food Engineering*, V. 69, N. 2: 191-198
- FAO, (1993) *El Maíz En La Nutrición Humana*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, 1993. p. 7-11
- Fennema, Owen R. (1996) *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia, S.A. p.36, 48, 54-57.
- Fernández, H.A. (1999). Determinación de las Condiciones Optimas de Almacenamiento en 4 variedades de Frijol (*Phaseolus vulgaris*). Tesis para obtención de grado de Maestro en ciencias de los alimentos, ENCB, IPN México p. 17-29
- Flores, Farias R.; Martínez, Bustos F.; Salinas, Moreno Y.; Rios, Elvira; 2002 Caracterización de Harinas Comerciales de Maíz Nixtamalizado. Colegio de postgraduados, Texcoco Méx Agrociencia, Septiembre-Octubre, Vol. 36 N.005: 559-562.

- Foster, K. D.; Bronlund, J. E.; Paterson, A. H. J. (2005). *The Prediction Of Moisture Sorption Isotherm For Dairy Powder*. International Dairy Journal, V. 15, N. 4, p. 411-418.
- Fuentes, A. (1996). *Predicción de la Actividad de Agua en Harinas Precocidas de Quinchoncho (Cajanus cajan L. millsp) y Habas (Canavalia ensiformis) y Sus Mezclas*". Trabajo De Grado Maestría. Udo Venezuela. p.12
- Gómez A., Martínez, B.F., Figueroa J.D.C. y González, Hernández, J. (1996). *Cambios en Algunos Componentes Químicos y Nutricionales Durante la Preparación de Tortillas de Maíz Elaboradas con Harinas Instantáneas Obtenidas por Extrusión Continua*. Archivos Latinoamericanos De Nutrición V.46 N.4: 315-319.
- Gómez, MH, Lee Lk, Mcdonough Cm, Waniska, Rd And Rooney Lw. (1992). *Corn Starch Changes During Tortilla And Tortilla Chip Processing*. Cereal Chem.; V.69 N.3: 275-279.
- Gómez, MH, Waniska Rd And Rooney Lw. (1990) *Effects Of Nixtamalization And Grinding Conditions On The Starch In Masa*. V.42 N.12: 475-482.
- González, A. Ubaldo, (2009). *El Maíz y los Productos de su Industrialización*, Ed. Trillas, p. 104
- González – Hernández, J., Figueroa. J.D.C., Sánchez, S.F., Martínez, D.L.J., Ruíz, T.M. (1997). *Technological Modernization of the Alkaline Cooking Process for the Production of Masa and Tortilla*. Eds. Gazzinelli, R. Moreira, R.L., Rodríguez, W.N. World Scientific Publishing Co. Pte. LTD Singapore, London p.162-179.
- Grupo Minsa, (2004). *Reporte anual que se presenta de acuerdo a las disposiciones de carácter general aplicables a las emisoras de valores y otros participantes del mercado*. México. p. 7,8,19 y F6.
- Haros, M.; Toloba, M. P; Suarez, C. (2003). *Influence Of Corn Drying On Its Quality For The Wet – Milling Process*. Journal Of Food Engineering, V. 60, N. 2: 177-184.

- Iturbe, González, A.C.- (1987). *Determinación de las isotermas de sorción en dos variedades de maíz y trigo, su ajuste a modelos matemáticos y el estudio preliminar de las condiciones de almacenamiento*. Tesis de Lic. en Nutrición y Ciencia de los Alimentos. Universidad Iberoamericana, México, p. 36-39
- Labuza, T. P. (1971). *Properties Of Water and the Keeping Quality Of foods*. Memorias del III Congreso International de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Washington, D.C., EUA. SOS/70 p. 618-635
- Labuza, T.P. (1980). *Influence Of Relative Humidity of the Physicochemical State of Lactose in Spray-Dried Sweet Whey Powders*. Journal of Food Processing and Preservation V.45, N.5: 1231-1236
- Labuza T. P., (1984). *Moisture Sorption*, Paperback, Editors. American Association of Cereal Chemists. V.29 N.1 P.92
- Labuza T. P., (1984b) *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm, Measurement and Use*, Editors. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, p.149.
- Labuza, T. P.; Kaanane, A.; Chen, J. Y. (1985). *Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherm and Water Activity Shift of Two Dehydrated Food*. Journal Food Science, V. 50, N. 2: 392-396.
- Labuza, T.P., Schmidl M.K, (2000). *Essentials of Functional Foods*. p. 49-53
- Lagoudaki, M.; Demertzis, P. G.; Kontominas, M. G. (1993). *Moisture Adsorption Behaviour of Pasta Products*. Lebensmittel – Wissenschaft Und Technologi, V. 26, N. 6: 512-516.
- Lang, K. W., McCune, T. D., and Steinberg, M. P. (1981). Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. Journal Food of Science. V. 46: 936-938.
- López, L.C., (1964). *Influencia del Contenido de Humedad, Microflora y Tiempo de Almacenamiento Sobre la Viabilidad y Aspecto Exterior de las Semillas*. Agricultura Técnica En México Vol. 3 p.3.

- Madigan (2003). *Brock: Biología De Los Microorganismos*. (10ª Edición). Ed. Pearson-Prentice-Hall, Madrid. p. 1-20
- Martínez, N.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito, P. (1998). *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. Servicio De Publicaciones, Universidad Politécnica De Valencia. Ref. 98.4034. p.170-198
- Martínez-Bustos F. (2011). *Desarrollo de un método rápido y ecológico utilizando molienda de alta energía para obtención de harinas nixtamalizadas de maíz para tortillas y derivados*. Patente en trámite, SECOFI 2011. Memorias del Simposium Internacional sobre Tecnologías Convencionales y Alternativas en el Procesamiento de Maíz Chihuahua, Chihuahua. México. 3-5 de Agosto de 2011. ISBN: 978-607-7691-88-4 p. 10-17
- Martínez, Navarrete, N.; Andrés Grau, A.; Chiralt Boix, A. y Fito Maupoey, (1999). *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. España: Editorial Universitaria Politécnica De Valencia, Servicio De Publicaciones. p. 155-160
- Mathur, K.B. and Epstein, N. (1974). *Spouted beds*. Academic Press. USA. p. 111-191.
- Mclaughlin, C. P.; Magee, T. R. A. (1998). *The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes*. Journal of Food Engineering, V. 35, N. 3: 267-280.
- Mcminn, W. A. M., Al-Muhtaseb, A. H., & Magee, T. R. A. (2005). *Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena of Starch Materials*. Food Reserch International 38, P.505-510.
- Méndez-Albores, A., G. Arámbula-Villa., G. Loarca-Piña., J. González-Hernández., E. Castaño-Tostado y E. Moreno-Martínez (2004), *Aflatoxin's fate during the nixtamalization of contaminated maize by two tortilla-making processes*, Journal of Stored Products Research, N.40: 87-94.
- Miranda P. (Mar/Abr. 2002). *Cultivo de Maíz*, Seed News, Revista Internacional de Semillas. Vol. 2 p. 3-6

- Multon, J.L., Bizot H. (1980). *Water Adsorption in Cereal Food and Water Activity Measurement*. p.97-119
- Nava, D.A. (2001). Elaboración de isothermas de sorción para *Phaseolus vulgaris*. Tesis para obtener grado de Ingeniero Bioquímico. ENCB, IPN México p. 11-20
- Ortega, R.C. y Ochoa B.R. (2004) *Revista Claridades Agropecuarias* No.127 Marzo 2004 p.44
- Pflugfelder, R.L., Rooney, L.W. and Waniska, R.D. (1998). Dry Matter Losses in Commercial Corn Masa Production. *Cereal Chem* 65(2): 127-132
- Pilosof, A.M.R. Bartholomai, G.B. , Chirife, J. Boquet, R. (1982). *Effect Of Heat Treatment on Sorption Isotherms and Solubility of Flour and Protein Isolates from Bean Phaseolus\_Vulgaris*. *Journal of Food Science* Vol.47 N.4: 1288-1290
- Prieto, G. Fco. et al. (2006) *Superficies y Vacío*. Marzo de 2006 ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Pachuca, Hidalgo, México Vol.19 N.1: 12-19
- Pronase (1994). *El Maíz: Fundamento de la Cultura Popular Mexicana*. Editorial Aguilar, Altea y Taurus Alfaguara p.10-25
- Quintero, Fidelina D. (Junio de 2008). *Determinación de las condiciones de manejo del producto terminado de harina Nixtamalizada y Fortificada*. Instituto Tecnológico Superior de Ciudad Serdán, Ciudad Serdán Puebla. p.78-82
- Rahman, S. (1995). *Food properties handbook*. Florida: CRC Press, Inc. p.34
- Rao, M.A., Rizvi, S.S.H (1986). *Engineering Properties Of Foods*. Editorial Marce Dekker Inc. New York. p.133-214
- Rizvi, S. S. H. (1995). *Thermodynamics Properties of Food in Dehydration*. In M. A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds); *Engineering Properties of Foods*. New York: Marcel Dekker Inc, Cap. 3. p. 223-309.

- Rockland, Louis B., Beuchat Larry R. Editores (1987). *Water Activity. Theory And Applications To Food*. Marcel Dekker, New York, Basel. p.111
- Rooney, L.W. (1996). Tortilla y Alimentos Tipo Botana de Maíz Nixtamalizado. Soya Noticias Oct-Dic. p. 1-7.
- Rosas, Peña, Ana María (2005). Un mercado hecho bolas. [www.jornada.unam.mx/](http://www.jornada.unam.mx/).(Consultado 20/01/2012)
- Salazar E, Hernández C.H., Olivier U.M., Zambrano M. (1994) Revista *Cit, Información Tecnológica*. Vol. 5 No.1: 58.
- Sandoval, A.; Barreiro, J; Tovar, X. y Angueira, M. (2002). *Características de Sorción del Cacao Fermentado en Polvo (Theobroma Cacao)*. Revista Técnica Ingeniería. Universidad de Zulia. V.25 N.1: 1-7
- Sandoval-Aleida, Barreiro-José A., Müller-Alejandro J. “Determinación de isothermas de adsorción de humedad de la harina de arroz usando una técnica dinámica de sorción de vapor”. *Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América*, ISSN 0378-1844, Vol. 36, N°. 11, 2011 , págs. 848-852
- Sastre, Gallego A. (1999) *Tratado De Nutrición* p.139
- Seañez (1981). *Principios Básicos Sobre Manejo, Almacenamiento y Conservación de Granos*. Tesis Escuela Nacional De Ciencias Biológicas, México.
- Secretaría de Comercio (1982), Norma Oficial Mexicana. NOM-FF-34-1982. Productos alimenticios no industrializados para uso humano. Cereales – maíz (*Zea maíz L.*). Dirección General de Normas Comerciales, en Diario Oficial, 3 de Febrero, 2ª sección, p.20-26.
- Serna-Saldivar, S. O., Knabe, D. A., Rooney, L. W., Tanksley, T. D., Jr., And Sproule, A. M. (1988). *Nutritional Value of Sorghum and Maize Tortillas*. *Journal of Cereal Science* V.7:83-94.

- S.I.A.P, Servicio de información agroalimentaria y pesquera. (2011). *Situación actual y perspectivas del maíz en México 1996-2012*. Disponible en [http://www.campomexicano.gob.mx/portal\\_siap/Integracion/EstadisticaDerivada/ComercioExterior/Estudios/Perspetivas/maiz96-12.pdf](http://www.campomexicano.gob.mx/portal_siap/Integracion/EstadisticaDerivada/ComercioExterior/Estudios/Perspetivas/maiz96-12.pdf) (Consultado 13/01/2012)
- Soekarto, S. T.; Steinberg, M. P. (1981) *Determination Of Binding Energy For The Three Fractions Of Bounds Water*. In. *Water Activity: Influences On Food Quality*, (L. B. Rockland And G. F. Stewart, Ed), Academic Press, New York, p. 265-279
- Sopade, P. A.; Ajisegiri, E. S. (1994). *Moisture Sorption Study on Nigerian Foods: Maize and Sorghum*. *Journal of Food Process Engineering*, V. 17, N. 1: 33-56.
- Timmermann, E. O.; Chirife, J.; Iglesias, H. A. (2001). *Water Sorption Isotherm Of Foods And Foodstuffs: Bet Or Gab Parameters*. *Journal of Food Engineering*, V. 48, N. 1: 19-31.
- Toloaba, M. P.; Peltzer, M.; Enriquez, N.; Pollio, M. L. (2004). *Grain Sorption Equilibrium of Quinoa Grains*. *Journal of Food Engineering*, V. 61, N. 3: 365-371.
- Torres S. G. Y Morales I. M. (1997), *Maíz-Tortilla, Políticas y Alternativas*. Universidad Nacional Autónoma De México. Programa Universitario p. 141-143
- Trejo, G.A, Feria, M.A and Altamirano, W.C. (1982). *The role of lime in the alkaline treatment of corn for tortilla preparation. In modification of proteins: Foods, nutritional and pharmacological aspects*. Feeney R.E.& Whitaker, JR (Eds). *Adv. Chem. Ser No.198 American Chemical Society, Washington D.C.* p. 245-262.
- Troller J. A. (1980). *Influence Of Water Activity On Microorganisms In Foods*. *Food Technology*, V.34, p.76-82.
- Turner, E. y A. Tirado, (2003) *The Promise and Challenge of Corn Masa Flour Fortification in World Grains*, V. 21 N.2: 54-63.

- Urizar H.A. y Bressani, R. (1997). *Efecto de la Nixtamalización del Maíz sobre el Contenido de Ácido Fólico, Calcio y Hierro Total y Disponible*. Archivo Latinoamericano de Nutrición, V.47 N.7 P. 324-328
- Van Den Berg, C., Bruin, S. (1981). *Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects*. In *Water activity: influences on food quality*. L.B. Rockland and G.F. Stewart (ed). Academic Press, New York. p. 1-43.
- Vega Gálvez, Antonio; Lara Aravena, Elena; Lemus Mondaca, Roberto (Oct./Dec. 2006) *Isotermas De Adsorción En Harina De Maíz (Zea Mays L.)*. Ciência y Tecnología de Alimentos. Vol.26 No.4 Campinas
- Watson, S.A. (1987). *Structure And Composition In Corn: Chemistry And Technology*, Watson S.A. And P.E. A.M Assoc. Cereal Chem St. Paul Mn p.53-82.
- Westgate, N.; Lee, J. Y.; Ladisch, M. R. (1992). *Modelling Of Equilibrium Sorption of Water Vapour on Starchy Materials*". American Society of Agricultural Engineers, V. 35, N. 1, p. 213-219.
- Zhang, X., Xiel Liu, De-Xiang Gu, Wei Zhou, Renling, Wang, Pen, Liu; (1996) *Desorption Isotherms Of Some Vegetable*. Journal Science Food Agriculture. V.70, N.3: 303-306.

## X. GLOSARIO

**Actividad acuosa** Relación que existe entre la presión de vapor del alimento, en relación con la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

**Adsorción (Sorción)** Acción de atraer y/o retener en la superficie de un cuerpo, moléculas o iones de otro cuerpo.

**Enlace** Unión de dos átomos de un compuesto químico, debida a la existencia de fuerzas de atracción entre ellos. Entre algunos enlaces se encuentra el Enlace iónico (el que tiene lugar entre átomos por cesión y captura de electrones), Múltiple (el que tiene lugar entre átomos cuando comparten dos o tres pares de electrones) y Sencillo (el que tiene lugar entre átomos cuando comparten un solo par de electrones)

**Equilibrio** Estado de un cuerpo cuando fuerzas encontradas que obran en él, se compensan destruyéndose mutuamente.

**Higroscopicidad** Propiedad de algunas sustancias de absorber y exhalar la humedad, según el medio en que se encuentran.

**Humedad** Agua de que está impregnado un cuerpo o que, vaporizada, se mezcla con el aire.

**Humedad relativa** (H.r.) muestra la relación entre la humedad absoluta (la que realmente hay) y la cantidad de humedad en condiciones de saturación.

**Isoterma** Curva que mantiene la temperatura constante. Representación de la humedad de un producto (x) en función de la actividad de agua, es decir, en función de la humedad relativa del aire que envuelve al producto, cuando se ha alcanzado el equilibrio, a una temperatura constante. Variación de la presión y el volumen a temperatura constante.

## XI. ANEXO

Cuadro 26. Temperaturas medias para localidades en las que se almacena el maíz en México

Localidades	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	PROM
Campeche	23.1	24	25.6	27.3	28.1	28.2	27.5	27.6	25.4	26.4	24.6	23.6	26.1
Colima Col.	22.6	23.1	23.7	25.2	26.3	26.5	26.	25.7	25.2	25.4	24.4	23.1	24.8
ano, Gro.	25.6	27	29	30.5	31.9	28.7	27.8	27.5	27.6	27.5	27.2	25.1	28
Chilpancingo, Gro.	19.7	20.5	21.8	22.9	23.5	22.5	21.8	21.9	21.4	21.5	20.9	19.9	21.5
Tepalcingo,	19.7	21.8	24.7	26.7	26.9	25.5	24.4	24.1	23.7	23.3	22.2	20.6	30.6
Mor. Briseñas, Mich.	16.7	18	19.4	20.9	22.8	23.2	22.3	22.2	22	21.3	19.2	17.2	20.4
Apatzingan, Mich.	25.3	26.9	28.6	30.4	31.7	30.6	25.5	28.4	28.2	28.2	27.1	25.7	30.1
Santiago Ixc. Nay.	22.7	22.8	23.5	25.4	27.4	29.1	28.8	29	29	28.3	26.5	23.8	35.4
Tehuantepec,	26.1	26.6	27.3	28.6	29.7	29.1	29.5	29.6	28.7	28.3	27.5	26.3	35.2
Oax Culiacán, Sin.	13.9	15.5	18	19.4	19.5	18.8	17.9	18.3	17.6	17	15.7	14.1	17.1
Los Mochis, Sin.	19.2	20.5	21.7	24.1	26.8	29.2	29.1	28.5	28.2	27.2	23.4	20.3	24.9
Cd. Victoria, Tams	18.7	19.9	22.4	25.6	27.7	29.3	29.5	29.8	28	24.4	20	18	35.4
Cd. Mante, Tams	18.4	20.6	22.7	25.9	27.7	28.3	27.5	28	27	24.8	28.9	18.9	24.2
Rio Bravo, Tams	15.6	17.1	19.6	23.8	27	28.8	29.7	30.2	27.9	23.2	18	15.5	23
Tierra Blanca,	22.2	23.5	26.1	28.1	30	30	28	28.4	27.7	27	24.9	23.2	26.5
Ver. Perote, Ver.	9.5	11.1	13.6	14.7	14.9	14.6	14.1	14.1	13.6	11.9	10.9	9.6	12.7
Tuxtla Gtez. Chis.	22	23.1	25.2	26.8	27.6	26.1	25.6	25.7	25.3	24.3	22.9	22.1	24.7
Villahermosa, Tab.	23.1	24.6	26.2	35	35	29	28.6	28.9	28.1	26.8	25.3	23.5	26.8
Merida, Yuc	23	23.8	25.6	27.1	28	27.8	27.5	27.6	27.3	26.1	24.2	23.4	26

