



DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN Y LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE HARINA DE MAÍZ NIXTAMALIZADA

DETERMINATION OF MOISTURE SORPTION ISOTHERMS AND THEIR THERMODYNAMICS PROPERTIES OF NIXTAMALIZED MAIZE FLOUR

M. Ramírez-Miranda¹, M.T. Cruz y Victoria¹, M.G. Vizcarra-Mendoza² e I. Anaya-Sosa^{1*}

¹Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Graduados en Alimentos, Santo Tomas C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo México, D.F.

²Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina C.P.09340 Del. Iztapalapa México D.F.

Received 12 de Marzo, 2013; Aceptado 8 de Noviembre, 2013

Resumen

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). Se obtuvieron isotermas tipo II. La predicción de las curvas con los modelos de B.E.T., G.A.B. y Henderson, se realizaron utilizando análisis de regresión no lineal. Los modelos de G.A.B. y Henderson fueron los de mayor ajuste (error relativo medio <4.4%). Los valores de calor isostérico (Qs) y la entropía (ΔS) evaluados como una función del contenido de humedad, disminuyeron cuando el contenido de humedad de la harina de maíz nixtamalizado aumentó.

Palabras clave: harina de maíz, nixtamalización, isotermas de adsorción, modelos matemáticos, propiedades termodinámicas.

Abstract

The water sorption isotherms of nixtamalized maize flour were determined at three different temperatures (24, 30, 35 ° C) and water activity range of 0.074 to 0.970 by using the method of equilibrium cell (PEC). The sorption isotherms exhibited type II behavior. The BET, GAB and Henderson models were tested to fit the experimental data by using nonlinear regression analysis. The GAB and Henderson models satisfactorily described the sorption isotherms (mean relative error < 4.4%) The isosteric heat (Qs) and the entropy (ΔS), estimated as functions of the moisture content, decreased as the nixtamalized maize flour increased

Keywords: corn flour, nixtamalization, adsorption isotherms, mathematical models, thermodynamic properties.

1 Introducción

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.

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.

*Autora para la correspondencia. E-mail: i.anaya.sosa@yahoo.com.mx
Tel. 57-29-60-00, ext. 62464 Fax 57-29-60-00 ext. 62463

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 concepto más utilizado para relacionar el contenido de agua y las propiedades de un alimento es la actividad acuosa (a_w). Se ha demostrado que la a_w es un factor clave para el crecimiento microbiano, producción de toxinas y resistencia al calor de los microorganismos, también juega un papel importante en la estabilidad química y en la calidad de los alimentos. La isoterma de sorción de agua relaciona, a una temperatura constante, el contenido de humedad de equilibrio con la actividad termodinámica del agua en el producto, en un intervalo dado de humedad o actividad. En el equilibrio, la actividad de agua es igual a la humedad relativa del aire que rodea al producto a una temperatura determinada.

Las isothermas 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", 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 y col., 1999).

En este trabajo se aborda por primera vez, 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 adsorción, se obtienen los valores de humedad de monocapa (W_0), datos termodinámicos (entalpías de sorción, energía libre de Gibbs, entropía de sorción).

2 Antecedentes

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 (Saad, 2004). La 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; González en 2009 reportó un consumo *per cápita* de 12 tortillas/día.

Un aprovechamiento tan completo del maíz no hubiera sido posible sin la invención del proceso de nixtamalización. En la actualidad se calcula que 16.6% de la producción nacional de tortillas se hace con harina (masa nixtamalizada y deshidratada industrialmente según NOM-247-SSA1 y NOM NMX-F-046-S-1980 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).

Ikhu (2006) cita que la vida útil de productos empacados está influenciada por la temperatura y la humedad relativa de almacenamiento y por lo tanto de la actividad de agua (a_w) del producto. Otros (Sanni y col., 1997) manifiestan que la contaminación microbiana y el deterioro físico-químico de productos como la harina de maíz, están influenciados por la a_w . La a_w se puede definir como la fracción de contenido de agua de un producto que está libre y disponible para el crecimiento de microorganismos y para llevar a cabo diversas reacciones químicas que afectan a su estabilidad, y es el concepto comúnmente empleado para correlacionar el contenido de agua con la calidad de un alimento (Labuza, 1971). El conocimiento de la relación de la a_w y el contenido de humedad de equilibrio de los materiales alimenticios es importante para predecir los cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas que ocurren durante el almacenamiento y transformación (Moreira y col., 2008). Esta relación entre la a_w y el contenido de humedad de equilibrio a una temperatura constante es llamada isoterma de sorción de vapor de agua, que hace referencia a procesos de adsorción (hidratación o rehidratación) o de desorción (deshidratación). En el primer caso, la información obtenida es valiosa en

el caso de estudios de almacenamiento de productos secos; y para el caso de la desorción, se utiliza en trabajos de investigación de procesos de secado (Barbosa-Cánovas y Juliano, 2007). La isoterma de sorción tiene su aplicación en el análisis y diseño de varios procesos, como el secado, el mezclado y el envasado de alimentos, además sirve para determinar condiciones óptimas de almacenamiento, predicción de vida útil y selección del material de empaque adecuado.

El valor de a_w (en el intervalo de 0.2 a 0.3) donde se considera la humedad de monocapa (W_0), representa el contenido de humedad donde se minimizan las reacciones bioquímicas o de mayor estabilidad y es la región de la isoterma donde los alimentos tienen el valor máximo de vida de anaquel. Es esencial conocer las isotermas de desorción para establecer los contenidos de humedad críticos en los alimentos y así predecir los cambios potenciales que suceden durante su almacenamiento. Se han desarrollado modelos matemáticos con dos o más parámetros y más de 270 ecuaciones para describir las isotermas de sorción de alimentos. Estos modelos se clasifican en teóricos, semiempíricos o empíricos (Labuza y Altunakar, 2007).

El modelo más utilizado para determinar el valor del contenido de humedad de monocapa en alimentos, es la ecuación desarrollada, a partir de la isoterma de Langmuir, por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller (B.E.T.). Las dos constantes obtenidas del modelo de B.E.T. son el contenido de humedad de monocapa W_0 y la constante de energía, C_B . Ambas constantes derivadas de la ecuación de Langmuir a altos valores de presión. La ecuación de B.E.T. se muestra en la ecuación 1.

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)W_e} = \frac{1}{W_0C_B} + \frac{(C_B - 1)}{W_0C_B}a_w \quad (1)$$

Sin embargo, el modelo ajusta las isotermas dentro de un intervalo limitado de valores de a_w , no obstante, el concepto del valor de monocapa de B.E.T., se acepta como punto de referencia del contenido de humedad de mayor estabilidad para los alimentos secos (Labuza y Altunakar, 2007). El intervalo de a_w al que aplica este modelo es de 0 a 0.55.

Las limitaciones del modelo de BET a altos niveles de a_w , produjeron el desarrollo de otros modelos, como el que se presenta en la ecuación 2, de Guggenheim, Anderson y De Boer (G.A.B.), para la región de multicapas.

$$\frac{a_w}{W_e} = \frac{1}{W_0C_GK_G} + \frac{C_G - 2}{W_0C_G}a_w + \frac{K_G(1 - C_G)}{W_0C_G}a_w^2 \quad (2)$$

El modelo de GAB tiene un número razonablemente reducido de tres parámetros, W_0 , C_G y K_G , y representa adecuadamente los datos experimentales en un intervalo de a_w de 0 a 0.95 para la mayoría de los alimentos, de interés práctico. Ambas ecuaciones, B.E.T. y G.A.B., están basadas en los mismos principios de la monocapa, sin embargo el modelo de G.A.B. introduce un grado de libertad adicional (la constante K_G) que le otorga gran versatilidad, ya que en el modelo de B.E.T. asume que la adsorción física se localiza en las multicapas sin interacciones laterales. Con la incorporación del parámetro K_G , el modelo de G.A.B. asume que las moléculas en multicapas, tienen interacciones con el adsorbente en valores energéticos similares a los que tienen las moléculas de la monocapa (Labuza y Altunakar, 2007).

Sin embargo, los modelos mencionados no siempre son compatibles con el fenómeno de sorción, por lo que han surgido modelos empíricos para modelar las isotermas de sorción de alimentos, como lo es el modelo de Henderson que se presenta en la ecuación 3. Estos modelos requieren el cálculo de parámetros de ajuste que no tienen significado físico.

$$\log \left[\log \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) \right] = \log C_H + b \log(100W_e) \quad (3)$$

El modelo de Henderson fue desarrollado como un modelo con dos parámetros empíricos. No obstante, existen algunas contradicciones del modelo a la hora de aplicarlo a algunos alimentos, debido a que la recta que debe dibujarse en la curva que relaciona $\log(\log(1/(1-a_w)))$ vs. $\log(100 W_e)$, no siempre es posible (Labuza y Altunakar, 2007).

Se ha demostrado que las propiedades de sorción de alimentos se ven afectadas por la composición, las condiciones de procesamiento, la temperatura, presión y humedad relativa. La influencia de estos efectos tiene gran importancia en el procesamiento de los alimentos. Si se considera que la a_w es un concepto de equilibrio, cualquier efecto combinado en el procesamiento, puede cambiar los sitios de adsorción (Labuza y Altunakar, 2007). En la descripción de la isoterma de sorción, la temperatura afecta la movilidad de las moléculas de agua y el equilibrio dinámico entre el vapor y los componentes de los alimentos. Por lo tanto, el análisis de la relación alimento - vapor de agua, es posible cuando los datos de sorción se conocen a varias temperaturas. El calor isostérico de adsorción es de suma importancia en los fenómenos de adsorción y desorción, ya que resulta indicativo de la energía necesaria para vencer las fuerzas moleculares

entre el agua y la superficie del alimento (desorción) y para que el agua se ligue a la superficie del sólido en el caso contrario (adsorción). En la práctica, el calor isostérico de adsorción es importante para el modelado de varios procesos de la industria alimenticia y el almacenamiento de alimentos. Se utiliza para estimar requerimientos de energía en la deshidratación ya que provee información importante sobre el estado del agua libre o ligada en las superficies de los componentes del alimento (Gill, 2013). La ecuación de Clasius - Clapeyron (ec. 4) se utiliza para evaluar el cambio de entalpía asociado con el proceso de sorción a varios contenidos de humedad (calor isostérico de sorción) (Martínez y col., 1999). El contenido de humedad en un producto en el que el valor de calor isostérico de sorción es cercano al calor latente de vaporización del agua, proporciona una idea de la cantidad de agua ligada o de monocapa de un alimento.

$$\frac{d \ln a_w}{d(1/T)} = -\frac{Q_s}{R} \quad (4)$$

Los parámetros termodinámicos que describen la relación entre el agua y el alimento son útiles para evaluar los requerimientos energéticos en los procesos de concentración y secado en la predicción de las condiciones óptimas de almacenamiento para una máxima estabilidad de alimentos secos, como es el caso de la harina nixtamalizada. La evaluación de las características termodinámicas, entalpía, entropía, energía libre de Gibbs, calor de sorción, por ejemplo, este último parámetro importante en el diseño y optimización de secadores. Adicionalmente, algunos parámetros termodinámicos dependen del contenido de humedad y pueden utilizarse para describir y predecir el proceso de sorción a diferentes temperaturas (Welti-Chanes y col., 2007). La entropía de sorción (ΔS) puede estar asociada con los reordenamientos espaciales ocurridos en la interfase agua-soluto y es indicativo del nivel de fuerzas atractivas o repulsivas del sistema. El cambio de desorden (ΔS) aunado al cambio de energía influye en la espontaneidad de los procesos químicos. Cuanto más desordenado o aleatorio es un sistema, tanto más grande es su entropía. El cambio de entropía de un sistema, $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$, depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no del camino específico por el que el sistema cambia. Un valor positivo de ΔS indica que el estado final es más desordenado que el estado inicial. Este concepto se utiliza en los procesos de disolución y cristalización ($\Delta S < 0$ describe un sistema más estructurado) (Martínez y col., 1999).

No obstante la importancia de conocer los cambios que sufren los alimentos durante su almacenamiento, y la importancia que tiene para la industria del maíz en México, no se encontraron reportes sobre la caracterización termodinámica a través de la construcción de isothermas de sorción de la harina de maíz nixtamalizado. Aparte de la utilización con fines teóricos, como el cálculo de las entalpías de adsorción, la determinación del contenido de humedad de la capa monomolecular, existe cuatro campos concretos de aplicación práctica de las isothermas, como son el secado, el mezclado, el envasado y el almacenamiento. En el caso de harina de maíz nixtamalizado, ésta se comercializa seca así y si se parte del hecho que el secado de alimentos es una operación con un alto consumo de energía, cualquier ahorro puede tener una enorme importancia económica. El conocimiento de las isothermas, permite la elección apropiada del punto final de la operación, el conocimiento de la humedad máxima permitida para el aire de secado, cuando el secado es convectivo (Martínez y col., 1999), como es el caso del secado de la harina de maíz nixtamalizado.

Por lo tanto, en este trabajo se aborda el estudio de los fenómenos de sorción de la harina de maíz nixtamalizado obtenida industrialmente y en un molino tradicional. Se presentan y describen las isothermas de adsorción a tres temperaturas, se obtienen los valores de humedad de monocapa mediante el ajuste de tres modelos matemáticos; se determinan los datos termodinámicos (calor isostérico de sorción, entalpía de sorción, energía libre de Gibbs, entropía de sorción), así como datos de humedad de monocapa (W_0), que indica el contenido de humedad al cual se lograría la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento.

3 Materiales y metodos

Se utilizó harina nixtamalizada industrial de marca comercial (HMNI) y harina nixtamalizada de forma tradicional adquirida de un molino en Milpa Alta (HMNT) a las que se les hizo el análisis proximal. Proteína (método 979.09 Kjeldahl, A.O.A.C. . 1990); cenizas (método 08-01 A.A.C.C., 1995); extracto etéreo (método 30-10 A.A.C.C., 1995); humedad (método 934.06, A.O.A.C, 1990). Todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

Para la evaluación de la granulometría se utilizó la metodología reportada 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 con la ecuación 5:

$$\%Rmn = \frac{100P_n}{P_i} \quad (5)$$

El valor de tamaño medio recíproco (Mathur y Epstein, 1974) se determinó con la ecuación 6.

$$dp = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{dp_i} \right)} \quad (6)$$

Con base en los resultados del estudio de granulometría y con el objetivo de alcanzar de manera más eficiente el equilibrio de las muestras con el ambiente de humedad relativa controlado, se elaboraron unos aros con mallas de acero inoxidable con una apertura de 0.150mm (#100) para incorporarlos a las celdas de equilibrio, esta adaptación no ha sido reportada por ningún autor donde se llevó a cabo la determinación de isoterms por método estático de celda en equilibrio. Como tratamiento previo, las muestras fueron colocadas en un desecador con H₂SO₄, hasta lograr un contenido de humedad en un intervalo de 1.9 a 3.9 g agua/g s.s. Se construyeron isoterms de adsorción a las temperaturas de 24, 30 y 35°C que se determinaron de acuerdo al promedio de temperaturas utilizadas para almacenar la harina de maíz en la República Mexicana. Para la determinación de las isoterms de adsorción se utilizó el método de celda de equilibrio (Lang y col., 1981) con el empleo de una balanza analítica marca CHYO Jex-120, con precisión de 0,0001 g y una estufa a vacío marca Linderberg Blue a temperatura controlada y tiempos variables, midiendo simultáneamente la actividad de agua de las muestras en un Aqualab, y, por diferencia de peso el contenido de humedad del producto. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

Se aplicaron los modelos matemáticos de B.E.T., G.A.B. y Henderson, para ajustar las isoterms experimentales y obtener isoterms teóricas, su coeficiente de determinación (R²), error estándar (%EMR) (Ecuación 7), el valor de monocapa (W₀) y los parámetros termodinámicos. El ajuste de las isoterms utilizando el modelo de B.E.T. se realizó mediante regresión lineal trazando una gráfica de $a_w / (1-a_w)W_e$ vs. a_w , donde el intervalo de valores

de humedad de equilibrio utilizados fueron los correspondientes a valores de a_w de 0 a 0.5; para los modelos de G.A.B. y Henderson, se utilizaron el intervalo de valores de humedad de equilibrio correspondientes a los valores de a_w de 0 a 1.0. Para el ajuste de las isoterms con los modelos de G.A.B. y Henderson se utilizaron los programas Water Analyzer Series, Windows 98. Knowledge Revolution Basada en Excel.

$$(\%)EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_{ei} - x_{ci}}{x_{ei}} \quad (7)$$

El conocimiento de los datos de sorción del agua a diferentes temperaturas hace posible un análisis termodinámico del sistema alimento-vapor de agua. Para obtener estos datos se procede como sigue: para conocer ΔH se construye la curva que relaciona el $\ln a_w$ con $1/T$ (K), cuya pendiente es la relación $\Delta H/R$ que corresponde a la ecuación de Clausius-Clapeyron (ec. 8); el calor de isostérico de sorción se evalúa con la ec. 9 y los valores de ΔH_v del agua a la temperatura de ensayo (dato de tablas de vapor); la energía libre de Gibb's que se relaciona con la espontaneidad del proceso, se calcula aplicando la Ecuación 10; con los datos anteriores y con la relación que indica la ec. 11, se calcula la entropía de adsorción (ΔS) (Martínez y col., 1999).

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + Constante \quad (8)$$

$$\Delta H = \Delta H_v + Q_s \quad (9)$$

$$\Delta G = RT \ln \left[\frac{p}{p^0} \right] = RT \ln a_w \quad (10)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (11)$$

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_0) a la misma temperatura.

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) definida por Soekarto y Steinberg (1981). (Ecuación 12)

$$\ln K = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Cuadro 1. Valores obtenidos del análisis proximal de la harina de maíz nixmalizado

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

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

Cuadro 2. Tamaño de partícula para las muestras analizadas

Tamiz	Harina de Maíz Nixtamalizado Industrial		Harina de Maíz Nixtamalizado 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	0.00084mm/g		0.00081mm/g	

dp = diámetro medio recíproco

Cuadro 3. Contenido de humedad inicial de las muestras de harina de maíz nixtamalizado

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	1.9
HMNI	35°C	2.3
HMNT	35°C	2.1

*Temperatura de la isoterma de adsorción.

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

Para obtener el valor de la energía de activación se utilizó el método estándar que es a partir de una gráfica de $\ln K$ vs $1/T$. La pendiente corresponde a E_a/R .

4 Resultados y discusión

El análisis químico proximal de las harinas de maíz nixtamalizado se presenta en el Cuadro 1. La muestra de HMNT presenta valores más altos en todos los parámetros evaluados experimentalmente, comparados con los obtenidos para la muestra HMNI.

Para ambas muestras, todos los valores del análisis proximal están dentro de los límites permitidos por la norma oficial mexicana NOM-147-SSA1). La norma NMX-F-046-S-1980 señala que 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. El cuadro 2 muestra que el porcentaje de las partículas de HMNI que pasa por la malla 0.250 mm es de 76.96% y para HMNT esta valor es de 78.85%.

Debido a que los valores de contenido de humedad para HMNI y HMNT son valores seguros para su almacenamiento (Gómez y col., 1992; Flores y col., 2002; Méndez y col., 2004), pero elevados para el estudio de isotermas de adsorción, las muestras se acondicionaron para alcanzar los valores de humedad que se muestran en el cuadro 3.

En las figs. 1 y 2 se muestran las isotermas de adsorción de las muestras HMNI y HMNT respectivamente, a las tres temperaturas de ensayo. Las isotermas muestran un comportamiento del tipo II de forma sigmoidea o tipo S, que es indicativo de una adsorción física en multicapas, este mismo comportamiento lo reporta Vega y col. (2006) para harina de maíz sin nixtamalizar. Destacan dos regiones en este tipo de isoterma, la primera alrededor de valores de a_w entre 0.2 y 0.4 y la otra a valores de

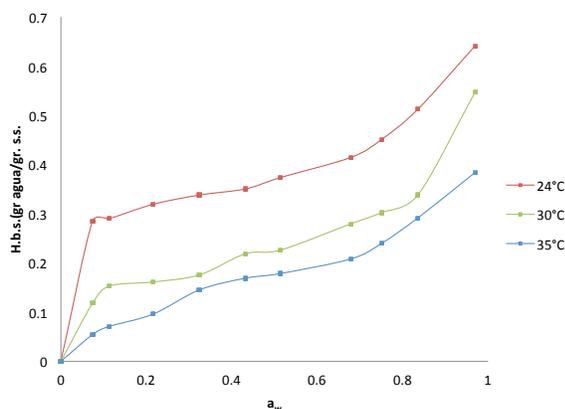


Fig. 1. Contenido de humedad de equilibrio experimental de harina de maíz nixtamalizado industrial para las tres temperaturas de trabajo (Isoterma de adsorción).

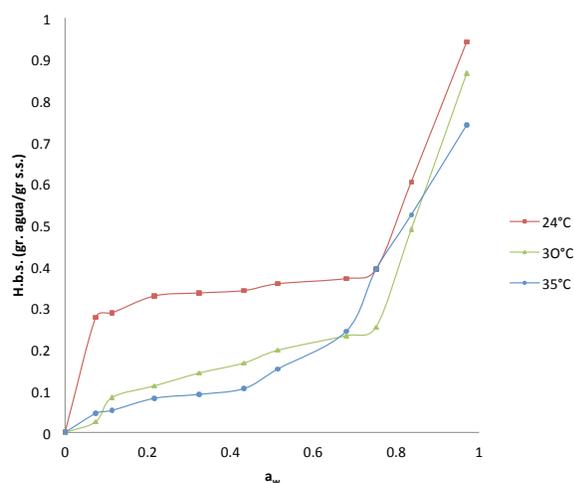


Fig. 2. Contenido de humedad de equilibrio experimental de harina de maíz nixtamalizado tradicional para las tres temperaturas de trabajo (Isoterma de adsorción).

0.6 y 0.7, como resultado en los cambios en magnitud que van de los efectos físicos a los químicos, como ejemplo sería el establecimiento de multicapas y el llenado de los poros pequeños en la región de valores bajos de a_w , seguido por el llenado de los grandes poros y la disolución de solutos en la región de altas a_w (Chen y Lai, 2008).

Con respecto al efecto de la temperatura, las figs. 1 y 2 muestran la dependencia de los fenómenos de sorción con la temperatura, es decir, el valor de pendiente de las curvas, disminuye con el aumento de la temperatura. Este comportamiento se atribuye a que las interacciones de los componentes con el agua se

reducen (menor energía de enlace) con la superficie de adsorción; el efecto de la temperatura con respecto al contenido de humedad, es mayor a menores contenido de humedad. Adicionalmente, a altos valores de a_w y temperatura, algunos solutos pueden disolverse causando entrecruzamientos (Labuza y Altunakar, 2007), como los que se observan en las curvas de HMNT. En el caso de la HMNT, el entrecruzamiento de las isothermas inicia justamente a un valor de a_w de 0.75. Lo que indica que la temperatura es un factor clave en los cambios físicos de las moléculas que conforman a la harina de maíz, la naturaleza compleja de su estructura puede verse afectada por el hinchamiento en el proceso de adsorción y/o a la menor disponibilidad de los sitios activos (o enlaces de hidrógeno) en los polímeros de almidón para la unión con el agua (Lagoudaki y col., 1993; Westgate y col., 1992). Vega y col. (2006) en un estudio de isothermas de adsorción para harina de maíz, muestran que a una a_w mayor a 0.75 se aprecia un entrecruzamiento de las curvas, es decir aunque existe una independencia entre las temperaturas de trabajo, sobre 0.75 podría suceder un aumento en la actividad enzimática y del movimiento entre las moléculas de agua, carbohidratos y proteínas. Otros estudios también reportan entrecruzamientos en función de la temperatura en actividades de agua por encima de 0.7 para productos con altos contenidos de azúcar (Bronlund y Paterson, 2004) como es el caso de frutas, las que se explican por un aumento en la solubilidad de azúcares motivadas por el aumento de temperatura (Soto y Candelas, 2007). En el caso de las isothermas de HMNI el entrecruzamiento de las curvas a valores altos de a_w no se presenta, debido probablemente a que los aditivos que emplea la industria alimentaria para incrementar la vida de anaquel de las harinas, al disminuir la actividad acuosa disminuyen también la movilidad molecular, es decir la actividad enzimática, las interacciones agua - carbohidratos y las interacciones agua - proteína, lo que evita el desorden molecular a altos valores de a_w , lo que provoca un efecto higroscópico que evita el entrecruzamiento por arriba de 0.8 (Cutberto y col., 2002).

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se pueden considerar como condiciones óptimas para el almacenamiento de harina de maíz nixtamalizado, una humedad relativa siempre por debajo de 70% para cualquier parte de la República Mexicana.

En los Cuadros 4 y 5 se muestran los valores de las constantes para las ecuaciones de B.E.T. con un

Cuadro 4. Constantes obtenidas por el modelo de B.E.T. para harina de maíz nixtamalizado industrial y tradicional

Muestra	W_0 (b.s.)	C	R^2	%EMR
HMNI 24°C	0.157	7.87	0.9953	4.6
HMNT 24°C	0.153	8.01	0.9927	4.2
HMNI 30°C	0.127	5.65	0.9948	6.4
HMNT 30°C	0.124	6.38	0.9911	4.5
HMNI 35°C	0.123	8.10	0.9922	4.1
HMNT 35°C	0.119	8.04	0.9979	5.5

W_0 =Valor de monocapa, C=constante para el modelo
%EMR=Error medio relativo

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

Cuadro 5. Constantes obtenidas por el modelo de G.A.B. para harina de maíz nixtamalizado industrial y tradicional.

Muestra	W_0 (b.s.)	C	K_G	R^2	%EMR
HMNI 24°C	0.134	3.03	0.62	0.9941	4.4
HMNT 24°C	0.118	8.27	0.63	0.9939	4.3
HMNI 30°C	0.112	8.41	0.74	0.9943	3.2
HMNT 30°C	0.107	5.92	0.78	0.9931	2.3
HMNI 35°C	0.089	8.24	0.51	0.9934	3.4
HMNT 35°C	0.067	8.87	0.53	0.9953	2.1

W_0 =Valor de monocapa, C y K_G =constantes para el modelo
%EMR=Error medio relativo

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.

R^2 : Coeficiente de determinación

intervalo de a_w de 0 a 0.5 y G.A.B en un intervalo de a_w de 0-1.0 respectivamente, así como el coeficiente de determinación (R^2) y el %EMR. Se puede observar que ambos modelos ajustan con un valor de coeficiente de determinación (R^2) por arriba de 0.99 y un valor de EMR menor al 10% para las tres temperaturas de trabajo. Los valores obtenidos para la humedad de la monocapa de la ecuación de B.E.T. (0.11 -0.15) están dentro del intervalo de valores de monocapa obtenidos con la ecuación de G.A.B. (0.067 - 0.134), con excepción del valor obtenido con la temperatura más alta. Vega y col. (2006) reportan valores de monocapa para harina de maíz sin nixtamalizar, menores a los obtenidos en este trabajo (0.042 - 0.115), donde los valores de monocapa son mayores cuando se modela con la ecuación de G.A.B. Sopade y Ajisehiri (1994) y Timmermann y col. (2001) llevaron a cabo estudios de modelamiento con estas mismas ecuaciones para maíz y alimentos ricos en proteína respectivamente, y

concluyeron que los valores que el modelo que predice mejor las isoterms, es el de G.A.B. La constante C del modelo de B.E.T. confirma que el tipo de isoterma es del tipo II debido a que su valor está en el intervalo de 50 a 200; las constantes del modelo de G.A.B. están dentro de los valores reportados, para esta ecuación K_G varía entre 0.7 y 1; C entre 1 y 20.

Los valores de las constantes del modelo de Henderson se muestran en el Cuadro 6. Se puede notar que los valores experimentales se ajustaron con un valor de correlación (R^2) de 0.95 ± 0.024 y un % EMR menor a 10%, por lo que se puede decir que su utilización es adecuada para alimentos con alto contenido de almidón (Sopade y Ajisehiri, 1994).

En las figs. 3 y 4 se muestran las curvas generadas con los modelos matemáticos de B.E.T., G.A.B. y Henderson para las muestras de HMNI y HMNT

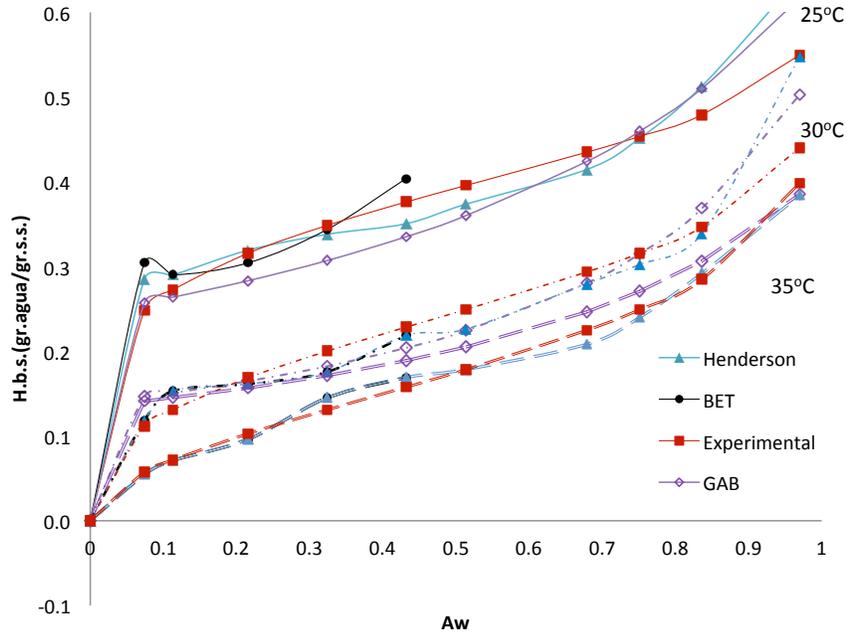


Fig. 3. Modelado de datos experimentales de harina de maíz nixtamalizado industrial a 24°C, 30°C y 35°C por los modelos de B.E.T., G.A.B. y Henderson.

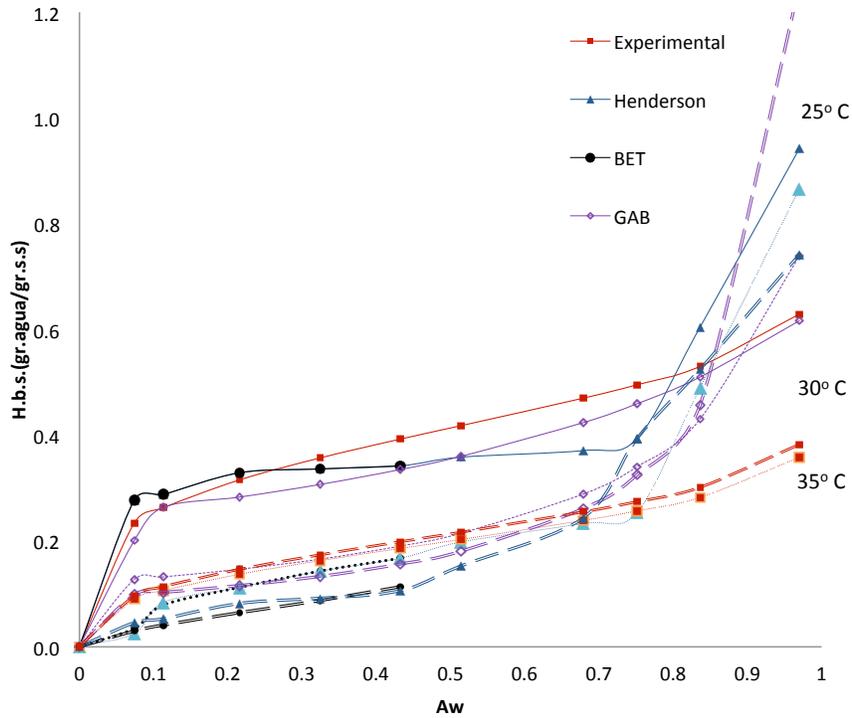


Fig. 4. Modelado de datos experimentales de harina de maíz nixtamalizado tradicional a 24°C, 30°C y 35°C por los modelos de B.E.T., G.A.B. y Henderson.

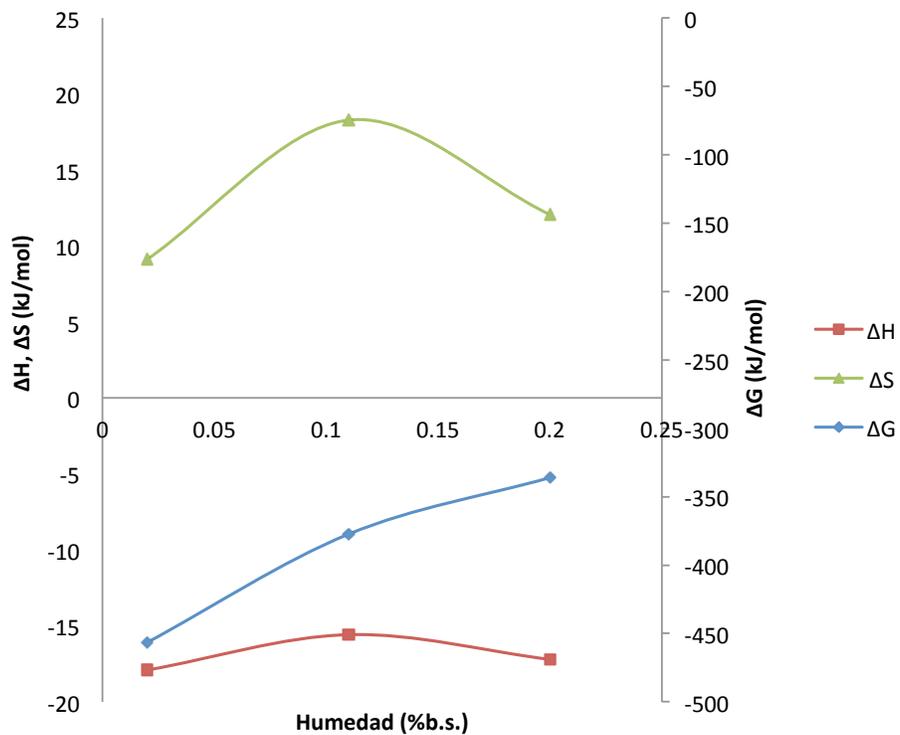


Fig. 5. Variación del ΔH , ΔG y ΔS para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para harina de maíz nixtamalizada tradicional.

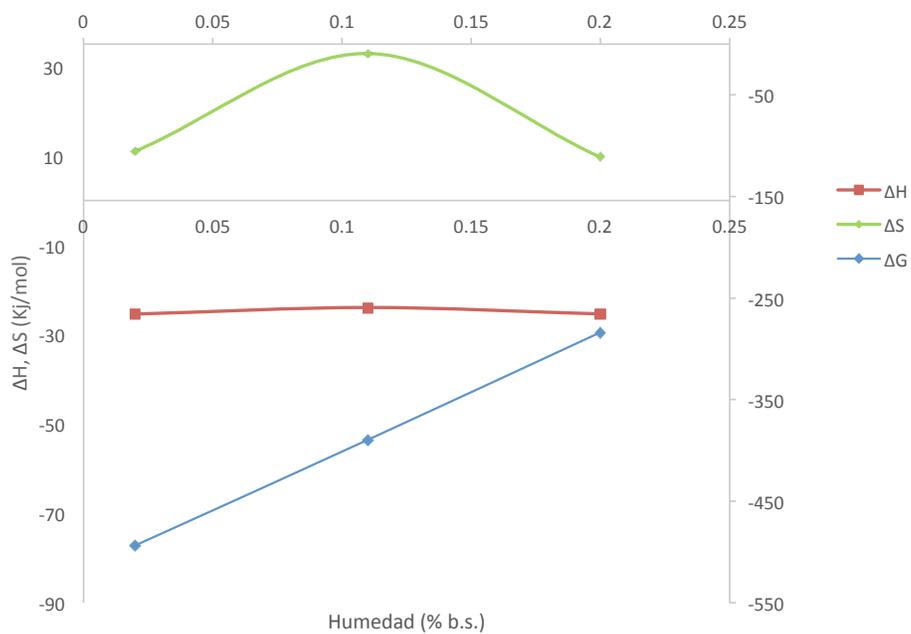


Fig. 6. Variación del ΔH , ΔG y ΔS para la adsorción de vapor de agua en función de la humedad para harina de maíz nixtamalizada industrial.

Cuadro 6. Constantes obtenidas por el modelo de Henderson para harina de maíz nixtamalizado industrial y tradicional.

Muestra	b	C	R ²	%EMR
HMNI 24°C	4.812	62.414	0.9185	5.8
HMNT 24°C	3.871	21.065	0.9718	5.3
HMNI 30°C	2.783	34.398	0.9391	8.4
HMNT 30°C	1.386	6.100	0.9450	8.02
HMNI 35°C	1.969	21.454	0.9860	5.4
HMNT 35°C	1.135	5.078	0.9687	5.9

b y C, son parámetros característicos del producto, %EMR=Error medio relativo

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

a las tres temperaturas de trabajo. De acuerdo a la evaluación de los datos experimentales, los modelos que arrojaron mejores ajustes fueron los dos primeros con coeficientes de determinación superiores a 0.99; lo que indica que estas ecuaciones son de gran utilidad en la predicción de las isothermas de adsorción de harina de maíz nixtamalizada en un intervalo de humedad comprendido entre 0.2 y 0.9 g de H₂O/ g de sólido seco.

Las figs. 5 y 6, muestran la forma en que los valores de ΔH , ΔG y ΔS varían con el contenido de humedad de las HMNI y HMNT respectivamente. Se observó que en el nivel de humedad donde se obtiene el incremento de ΔH y ΔS , coinciden con el valor de la monocapa de la harina nixtamalizada industrial y tradicional, lo que significa que la fuerza de unión de las moléculas de agua en adsorbidas es elevada en el valor de monocapa. Eim y col. (2011) reportan que este valor varía con el contenido de humedad del alimento, sin que se observe una relación similar, es decir en el caso de zanahoria ΔH aumenta con el aumento de la humedad, para ajo y camote disminuye el valor de ΔH con el aumento de contenido de humedad en intervalos de variación tan amplios que van de 99 a 1.8 J/molK, para el caso del camote. En este estudio no se observa diferencia en este parámetro ya que su intervalo de valores están entre 15.58 y 17.92 J/molK, lo que significa que las harinas de maíz nixtamalizadas son sistemas altamente estables en su valor de humedad de monocapa. Se puede observar que en ambas muestras de harina, los valores de energía libre (ΔG) indican que la adsorción es espontánea ya que su valor es negativo. El calor isostérico se determinó a partir de los valores experimentales evaluados con la ecuación de Clausius-Clayperon. En el Cuadro 7, se muestran los valores del calor isostérico (Q_s) se observa que este disminuye

desde 14.06 a 10.49 para HMNT y de 17.93 a 15.59

Cuadro 7. Calor isostérico a diferentes contenidos de humedad para harina de maíz nixtamalizado industrial y tradicional

Humedad (%b.s.)	Qs (HMNI)	Qs (HMNT)
5	17.93	14.06
10	17.22	11.21
15	15.59	10.49

Qs = Calor Isostérico de sorción (kJ/mol).

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial.

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional.

Cuadro 8. Energía de activación de los valores de monocapa de harinas de maíz nixtamalizado industrial y tradicional.

Modelo	Ea (kJ/mol ⁻¹)	R ²	Ea/R
HMNI			
W _o (GAB)	13.45	0.9995	1.61
W _o (BET)	8.6777	0.9998	1.043
HMNT			
W _o (GAB)	17.948	0.9989	2.158
W _o (BET)	8.8985	0.9991	1.070

W_o = Valor de monocapa

Ea = Energía de activación

R = Constante universal de los gases (kJ/mol K)

HMNI: Harina de Maíz Nixtamalizada Industrial

HMNT: Harina de Maíz Nixtamalizada Tradicional

kJ/mol para HMNI con un aumento de la humedad de 5 a 15 (%b.s.); Vega y col. (2006) encontraron que la Q_s decrecía rápidamente desde 21 a 6 kJ/mol con un aumento de la humedad de 7 a 21(%b.s.), por otro lado Erbas y col. (2005) obtuvieron un máximo de Q_s de 15.2 kJ/mol para un contenido de humedad de 6-7% en sémola y de 14.34 kJ/mol en harina de trigo. El valor de Q_s a un contenido de humedad en el equilibrio en procesos de adsorción, proporciona información sobre la interacción del agua con la fase sólida del alimento y por lo tanto es una medida de la estabilidad física, química y microbiológica de los alimentos a unas condiciones determinadas en el almacenamiento (McMinn y Magee, 2003).

En el Cuadro 8, se muestran los valores de la energía de activación que son similares con los que reporta Vega y col. (2006) para harina de maíz sin nixtamalizar. Se muestra que el valor de energía

encontrada con el modelo de G.A.B. es mayor, lo que se puede explicar debido a que el intervalo de valores de humedad que se emplean en este modelo, es mayor al que emplea el modelo de B.E.T., en el caso de ambas harinas.

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 isotermas 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 valores de humedad de monocapa están en un intervalo de 0.067 a 0.157 b.s., que son dependientes de la temperatura y que la predicción de las curvas con los modelos de B.E.T, G.A.B. y Henderson, tienen un valor de correlación por arriba de 0.99. Los parámetros termodinámicos son los característicos del sistema agua-harina que describen el fenómeno de sorción y demuestran la influencia del proceso de nixtamalización industrial y tradicional y que la mayor estabilidad es en el valor de la monocapa.

Lamentablemente no existe información experimental tabulada para diferentes alimentos que mencionen estos parámetros, por lo que no existe forma de comparar los resultados para una amplia gama de alimentos. Por lo anterior, este estudio aporta la información necesaria para predecir y lograr una mayor estabilidad en el almacenamiento de la harina de maíz nixtamalizado que se comercializa a nivel industrial y tradicional.

Nomenclatura

a_w	actividad acuosa
b	constante de la ecuación de Henderson
b.s.	base seca
C_B	constante de B.E.T característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.
C_G	constante de G.A.B característica del producto y relacionada con el calor de sorción de la monocapa.
C_H	constante empírica de Henderson
d_p	diámetro medio recíproco
dpi	promedio de abertura de las mallas que retienen la fracción X_i
D_o	factor de Arrhenius

EMR	error medio relativo (%)
HMNI	harina de maíz nixtamalizado industrial
HMNT	harina de maíz nixtamalizado tradicional
K	valor de monocapa correspondiente a cada modelo y temperatura
K_G	constante de la ecuación de G.A.B.
N	número de observaciones
Pn	peso del producto retenido en la malla n
Pi	peso de la muestra inicial
Q_s	calor isostérico de sorción (kJ/mol)
R	constante universal de los gases (kJ/mol K)
R^2	coeficiente de determinación
T	temperatura absoluta (K)
W_e	contenido de humedad en equilibrio (g agua/ g s.s.)
W_o	contenido de humedad de monocapa (g agua/ g s.s.)
Xei	contenido de humedad experimental (g agua/ g s.s.)
Xci	contenido de humedad calculada a partir de cada modelo (g agua/g s.s.);
x_i	fracción en peso retenida entre las dos mallas adyacentes
ΔG	energía libre (kJ/mol)
ΔH	entalpía (kJ/mol)
ΔS	entropía (kJ/mol)
%Rmn	porcentaje retenido en la malla n.

Agradecimientos

El primer autor tuvo el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) para cursar la Maestría en Alimentos en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

- A. O. A. C. (1990) Official Method of Analysis: Methods: 979.09, 934.06, *Association of Official Analytical Chemists*, N° 934.06, Arlington, Va.
- A.A.C.C. (1995) Approved Methods of Analysis. Methods: 08-01.01, 30-10.01. *American Association of Cereal Chemists*, St. Paul, Minneapolis, USA.
- Barbosa - Cánovas, G., Juliano, P. (2007) Desorption phenomena in food dehydration processes. In *Water Activity in Foods* Pp: 313-339, IFT Press, Blackwell Pu.

- Bedolla S., L.W. Rooney (1984). Characteristics of US and Mexican instant maize flours for tortilla and snack preparation. *Cereal Food World* 29, 732-735.
- Bello - Pérez, L.A, Osorio-D. P., Agama-A. E., Nuñez-S. C., Paredes-L.O. (2002). Propiedades químicas, fisicoquímicas y reológicas de masas y harinas de maíz nixtamalizado. *Revista de Agrociencia* 36, 187-194.
- Bronlund, J. y Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *International Dairy Journal* 14, 247-254.
- Chen, C., Lai, L. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids* 22, 1584 - 1595.
- Erbas, M., Ertugar, M.F., Certel, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering* 69, 191-198.
- Flores, F. R., Martínez, B. F., Salinas, M. Y., Rios, E. (2002) Caracterización de harinas comerciales de maíz nixtamalizado. *Agrociencia* 36, 557-567.
- Gill J., Muratonam S., Yacanto P., Soteris E.M., Abaca C., Susters M.G. (2013) Isothermas de Adsorción y Desorción de agua en leche descremada en polvo Water Adsorption And Desorption Isotherms On Non Fat Dry Milk. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 4, 51-59.
- Gómez, M. H., Lee, L.K., Mc Donough C. M., Waniska, R.D., Rooney, L. W. (1992). Corn starch changes during tortilla and tortilla chip processing. *Cereal Chemistry* 69, 275-279.
- González, A. U., (2009). *El maíz y los productos de su industrialización*. Ed. Trillas, Pp. 104
- Ikhu-Omoregbe, D.I.O. (2006) Comparison of the sorption isotherm characteristics of two cassava products. *International Journal of Food Properties* 9, 167-177.
- Labuza, T. P. (1971) Properties of water and the keeping quality of foods. *Memorias del III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, Washington, D.C., EUA.
- Labuza, T.P., Altunakar, B. (2007) Water prediction and moisture sorption isotherms. In *Water Activity in Foods*, Pp: 109-154, IFT Press, Blackwell Pu.
- Lagoudaki, M.; Demertzis, P. G.; Kontominas, M. G. (1993) Moisture adsorption behavior of pasta products. *Lebensmittel - Wissenschaft Und Technologi* 26, 512-516.
- Lang, K. W., McCune, T. D., Steinberg, M. P. (1981). Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science* 46, 936-938.
- Martínez, N.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito, P. (1999). *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. Universidad Politécnica de Valencia. Ed. Instituto Politécnico Nacional, México.
- Mathur, K.B. and Epstein, N. (1974). *Spouted beds*. Academic Press. USA. 111-191.
- McMinn, WAM, Magee, T.R.A (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering* 60, 157-165.
- Méndez-Albores, A., G. Arámbula-Villa., G. Loarca-Piña., J. González-Hernández., E. Castaño-Tostado, E. Moreno-Martínez (2004), Aflatoxin's fate during the nixtamalization of contaminated maize by two tortilla-making processes. *Journal of Stored Products Research* 40, 87-94.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D. and Vallejo, N. (2008) Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering* 88, 514-521.
- PRONASE (1994). *El Maíz: Fundamento de la cultura popular mexicana*. Pp 10-25. Editorial Aguilar, Altea y Taurus Alfaguara.
- Rao, M.A., Rizvi, S.S.H (1986). *Engineering Properties of Foods*. Editorial Marcel Dekker Inc. New York.
- Saad, I. (2004). Maíz y libre comercio en México. *Revista Claridades Agropecuarias* 127, 44
- Sanni, L.O., Atere, C. and KUYE, A. (1997) Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures. *Journal of Food Engineering* 34, 203-212.

- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (1982), NOM-FF-34-1982. *Harina de Maíz Nixtamalizado Norma Mexicana*. Exp. No. 231.1
- Secretaría de Salud (2008). *Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008, productos y servicios. Cereales y sus productos. Cereales y harinas de cereales, semolas o semolinas. Alimentos a base de: cereales, de semillas comestibles, harinas, semolas o semolinas o sus mezclas. Productos de panificación. Disposiciones y especificaciones sanitarias y nutrimentales. Métodos de prueba*.
- Soekarto, S. T.; Steinberg, M. P. (1981) Determination Of Binding Energy For The Three Fractions Of Bound 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* 17, 33-56.
- Soto, M.J.A., Candelas, C.M.G. (2007). Isotermas de Sorción a Diferentes Temperaturas para el Higo Variedad Misión. *IX Congreso de Ciencia de los Alimentos y V Foro de Ciencia y Tecnología de Alimentos*. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Juárez del Estado de Durango. 594-598.
- Timmermann, E. O., Chirife, J., Iglesias, H. A. (2001) Water sorption isotherm of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters. *Journal of Food Engineering* 48, 19-31.
- Vega, G.A., Lara, A.E, Lemus, M:R. (2006). Isotermas de adsorción de harina de maíz (*Zea mays* L). *Ciencia y Tecnología de Alimentos, Campinas*, 26, 821-827.
- Walti-Chanes, J., Pérez, E., Guerrero-Beltrán, J.A., Alzamora, S.M., Vergara-Balderas, F. (2007). Applications of Water Activity Management in the Food Industry. In *Water Activity in Foods*, Pp: 341-357, IFT Press, Blackwell Pu.
- Westgate, N., Lee, J. Y., Ladisch, M. R. (1992) Modelling of equilibrium sorption of water vapor on starchy materials. *American Society of Agricultural Engineers* 35, 213-219.