

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CINETICA DE DIFUSION ACUOSA Y REACCION DE GELATINIZACION EN LA NIXTAMALIZACION DEL MAIZ"

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
PRESENTA
MARIA MARGARITALOPEZ BERNAL

México, D.F.

1986





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

		INDICE			
			pág.		
I.	Intro	ducc1ón	1		
II.	Antecedentes históricos.				
	2.1.	Generalidades sobre el proceso de nixtam <u>a</u> lización.	3		
	2.2.	Métodos alternativos de cocción	7		
	2.3.	Transferencia de masa y reacción química.	16		
III.	Marco	teórico	18		
	3.1.	Modelo cinético de difusión de agua y gela tinización del almidón.	19		
	3.2.	Modelo de Centro y Coraza	23		
-	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		29		
IV.	Metodologia experimental.				
	4.1.	Materia prima.	. 29		
	4.2.	Procedimiento experimental	29		
	4.3.	Determinaciones analíticas.	30		
٧.	Resultados y discusión.				
	5.1.	Difusión de agua y reacción de gelatiniza- ción.	33		
	5.2.	Simulación del fenómeno real en molinos.	51		
VI.	Concli	JSiones	60		
VII.	Biblic	ografia	63		
Apénd	ice I.	Cálculo de los parámetros reacción química,			

	pag.
Apéndice II. Listado del programa Runge	-Kutta 75
Apéndice III. Variación del radio experi promedio con el tiempo.	mental 76
Apéndice IV. Listado del programa de re múltiple.	gresión 80
Apéndice V. Listado del programa Runge	-Kutta 85

I INTRODUCCION

A través de la historia ha sido visto como el cultivo del maíz es el hallazgo alimenticio que da la pauta para la evolución de la forma de vida que hasta entonces era conocida por el hombre desde su aparición; cambiando su vida nómada por la sedentaria, lo cual le permitiría establecerse y formar colonias, dejando en segundo término la caza y la pesca en lo que a su abasto se refiere y, dando así principio a la agricultura.

La intensificación de la agricultura del maíz fue interre lacionada con la subsecuente innovación en el proceso tecnológico del maíz: el tratamiento alcalino, específicamente con cal, llamado "Nixtamalización" (derivado del Náhuatl "Nextli": cenizas o cenizas de cal y "Tamalli": masa de maíz) que se le da al maíz para obtener una masa apta para la elaboración de tortila, tamales, atole, etc.

El proceso casero lo realizaba primitivamente la mujer, cociendo cada día el maíz que su familia consumiría al día siguiente. La nixtamalización constituyó, más adelante, la fuente de trabajo de algunas familias que cocían grandes cantidades de maíz en tinas, para un sector de población. En la actualidad, a pesar de su uso extenso, el proceso a nivel industrial es virtualmente una extrapolación del proceso casero. Se han hecho modificaciones al proceso tradicional con la finalidad de minimizar costos, reduciendo los períodos de cocción y reposo y la relación agua: grano, ó aumentando la relación cal: grano. Sin embargo, todos estos cambios han sido empíricos.

Se han realizado investigaciones sobre el efecto de las

relaciones cal: grano, agua: grano, los tiempos de cocción y reposo, y la variedad del grano en las modificaciones que sufren los carbohidratos del endospermo (Durán 1978 a, b: Trejo-González et al, 1982; Cabrera et al., 1984), en la matriz proteica, medida como la calidad de la masa (Bazúa et al., 1976), en las características finales del producto (Buendía, 1981; Cravioto et al, 1945; Martínez-Herrera y Lachance, 1979) y en métodos al ternativos de cocción (Bazúa et al, 1979; Bressani et al., 1979; Guerra et al, 1983; Jonhnson et al, 1980; Molina et al., 1977; Smith et al, 1979).

Otros estudios han sido conducidos hacia el análisis de la cinética de difusión de agua y grado de gelatinización mediante un modelo matemático que permite simular ambos fenómenos (Cabrera et al, 1984) y sobre el efecto de la concentración de cal en dichas cinéticas (Herrera et al, 1985).

Con base en algunos de estos resultados, el propósito de este trabajo fué estudiar el efecto de la variedad del grano del maíz en las cinéticas de difusión acuosa y gelatinización, duran te el cocimiento del maíz a diferentes temperaturas (90, 80, 70 y 60°C) y concentraciones de cal en el medio (1 y 2%). La determinación de los parámetros de velocidad de transporte y reacción química, permitirán simular los cambios físicos y químicos que ocurren en el grano de maíz durante los perfodos de cocción y reposo. A partir de esta información, será posible definir modificaciones a estas etapas que resulten en un proceso de nixtamalización óptimo técnica y económicamente.

II ANTECEDENTES HISTORICOS

2.1. Generalidades sobre el proceso de nixtamalización.

Desde tiempos precolombinos, el desarrollo de México ha estado intimamente relacionado con el cultivo y consumo del maíz, siendo éste el producto básico en la alimentación del pueblo mexicano.

El maíz es un cereal con un bajo contenido de proteínas y no tiene todos los aminoácidos esenciales para el consumo humano. Específicamente, es deficiente en los aminoácidos lisina y triptofano y en niacina, que es la vitamina que previene la pelagra y se sintetiza a partir del triptofano.

El tratamiento alcalino del maíz conocido como "nixtama lización" resultó en un beneficio nutritivo, que permitió el desarrollo de sociedades indígenas en Mesoamérica (Katz et al, 1974).

La nixtamalización es una técnica de lixiviación prehis pánica empleada para cocer el grano de maíz, el cual una vez molido puede ser transformado en una masa suave para ser consumido en diferentes alimentos tradicionales: tortillas, tama les, atole, etc.

En el proceso usado en los molinos urbanos el maíz se mezcla con el doble de su peso de agua y se agrega la cal en una relación entre 1 y 2% respecto del peso del maíz. La mez cla se calienta hasta aproximadamente 80°C al añadir agua proveniente de la caldera al maíz en la tina de nixtamalización.

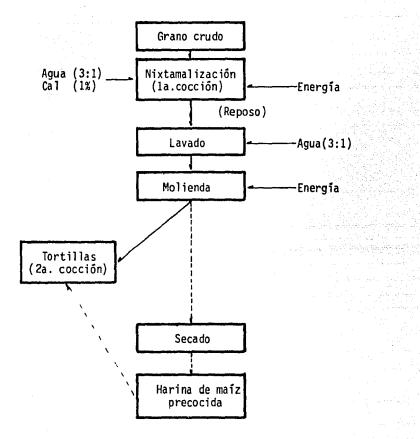
Esta etapa de cocimiento del grano se prolonga durante 20 a 45 minutos. Posteriormente, el grano se deja reposar en las tinas hasta el día siguiente (aproximadamente de 16 a 20 h.). Al finalizar el reposo, el pericarpio se encuentra parcialmente hidrolizado y separado del grano, y el endospermo está hinchado y suave.

Cuando el nixtamal ó grano cocido presenta estas características, se puede separar del nexayote o aguas de cocción de la operación (agua con cal) mediante dos formas: por simple extracción manual o bien por decantación y lavados. En general, se emplean dos lavados para eliminar el exceso de cal. El nixtamal lavado se muele en molinos que transforman el maíz cocido en masa.

A nivel industrial, se sigue un proceso similar aunque reduciendo considerablemente los tiempos de cocción y reposo. Adicionalmente, después ó en forma simultánea con la molienda se incluye una operación de secado.

El proceso de nixtamalización, tal como se lleva a cabo en la pequeña industria molinera, es altamente variable. Las variaciones están gobernadas por factores socioeconómicos y geo gráficos: el tipo de maíz, la proporción agua: grano, la concentración de cal, el tiempo de cocimiento y la temperatura son definidas de acuerdo a los hábitos de la familia o a las especificaciones de proceso. La localización geográfica, el precio y la disponibilidad del maíz, o las especificaciones de proceso determinan la variedad de maíz usado (Del Valle, 1972).

La Figura 2.1. muestra un diagrama esquemático del proceso de nixtamalización tradicional.



Tiempo total: 20 h

Consumo de agua: 6:1

Consumo de energía: la. y 2a. cocciones

Molienda (Secado)

Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de Nixtamalización (Bazúa y Guerra, 1980)

El proceso de nixtamalización ofrece las siguientes ventajas (Trejo-González et al, 1982):

- Desnaturalización de las proteínas del maíz, particularmen te de las glutelinas.
- El tratamiento con cal acrecienta la disponibilidad biológica de la lisina y el triptofano, dado que la mayor parte de estos dos aminoácidos esenciales está contenida en la fracción de glutelinas.
- 3. La niacina, que se encuentra formando un compuesto polipep tídico (niacitina) en el maiz, compuesto que la hace bioló gicamente indisponible, se libera de dicho polipéptido por hidrólisis alcalina. Además, se aumenta la disponibilidad de triptofano y consecuentemente, los consumidores de la tortilla tendrán un mayor aporte indirecto de esta vita mina.
- 4. A pH alcalino (12.4) se hidroliza la hemicelulosa del pericarpio y dado que forma las tres cuartas partes de éste se piensa que la fibra cruda se reduce debido a la pérdida parcial del pericarpio, haciendo de la tortilla un alimento con una textura suave que ayuda al proceso digestivo (Bressani, 1972).
- 5. El contenido de calcio en el grano nixtamalizado aumenta aproximadamente 4.5 veces con respecto al grano no tratado (640 y 140 mg/Kg, respectivamente). Esto suple más del 50% de las necesidades nutritivas de calcio que van de 800-1200 miligramos por día dependiendo de la edad, sexo, peso y estatura del individuo. Cabe apuntar que en las mujeres influye además el que estén o no embarazadas o en pe

ríodo de lactancia (Harper et al., 1977)

- 6. La presencia de algunas sales disminuyen la temperatura a la cual se inicia la gelatinización y la proporción en que se realiza la misma (Katz y Muschler, 1933). El almidón de maíz se gelatiniza en presencia de iones calcio en medio alcalino a temperatura ambiente; estos cambios determinan las principales propiedades mecánicas de la masa del maíz gelatinizado.
- 7. Durante la cocción y el reposo del maíz tienen lugar cambios físicos y químicos en el grano. Los cambios físicos facilitan la molienda ya que los granos suaves permiten que los molinos de atrición consuman menos energía. Los cambios químicos; tales como la gelatinización parcial de los almidones del endospermo y la desnaturalización de las proteínas del germen y el endospermo, resultan en una masa moldeable y fácil de manejar.

2.2. Métodos alternativos de cocción.

2.2.1. Extrusión.

Como una alternativa al cocimiento prehispánico tradicional del grano de maíz, se ha planteado el proceso de extrusión (Bazúa et al., 1976). La extrusión es una operación definida como el acto de texturizar o cocer un material al forzarlo a través de una boquilla o dado.

Actualmente, la extrusión ha adquirido un puesto relevante entre las operaciones unitarias usadas en la industria de alimentos aunque todavía encaminada, de manera substancial, más hacia la texturización que hacia la cocción como tal (Gue-rra, 1978).

En el caso del maíz, se ha pensado en esta operación como una alternativa al proceso de nixtamalización.

La Figura 2.2 esquematiza el proceso de extrusión.

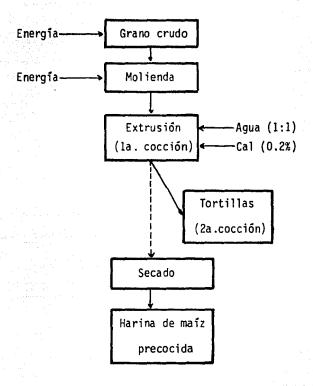
Las ventajas que presenta este proceso sobre el método tradicional (nixtamalización) son:

- 1. Ahorros considerables en el consumo de agua
- Ahorros considerables en el tiempo de proceso.
- 3. Ausencia de agua de desecho.
- 4. Posible mejoramiento de la calidad nutritiva del producto ya que no hay pérdidas de nutrimentos solubles en el agua de desecho y se tiene un corto tiempo de residencia en el extrusor.

Dentro de las desventajas se encuentran:

- Introducción de una nueva tecnología, lo cual no se logra fácilmente sobre todo en ciertos estratos sociales.
- No se ha comprobado que haya ahorros substanciales en los costos de energía.

Así pues, el objetivo de esta operación es el de cocer el maíz y producir una harina que tenga una vida de anaquel de



Tiempo total: 3 horas

Consumo de agua: (1:1)

Agua de desecho: Ninguna

Consumo de energía: la. y 2a. Cocciones

Molienda (Secado)

Figura 2.2. Diagrama esquemático del proceso de extrusión para el maíz (Bazúa y Guerra, 1980)

seis meses a un año y que presente las mismas propiedades al ser rehidratada que la masa obtenida por el proceso tradicional de cocción alcalina usado en México y Centroamérica, la nixtamalización.

De esta forma, en vez de almacenar el grano crudo se almacenaría una harina precocida con un contenido de humedad no mayor de 5% que estaría lista para ser usada, evitando así las pérdidas que se producen durante el almacenamiento del maíz (más de 25% de la producción) debido a la descomposición microbiológica, al ataque de insectos y roedores, etc.

Los experimentos realizados (Bazúa et al., 1979; Guerra et al, 1983) ofrecen amplias perspectivas para la producción de harinas precocidas de cereales que puedan ser utilizadas en la elaboración de productos tradicionales mexicanos (tortillas, tamales, etc.).

Los extrusores, han tenido su principal aplicación en el campo de los productos alimenticios de tipo instantáneo que requieren condiciones de operación de alta temperatura y baja humedad.

Se han realizado estudios con el propósito de producir harinas precocidas adecuadas para la elaboración de arepas ajustando las condiciones de trabajo en una extrusor comercial (Smith et al, 1979). Como resultado, se obtuvieron harinas precocidas que forman una masa consistente y moldeable. Además, durante el almacenamiento el comportamiento de estas harinas y arepas frescas elaboradas con dicha harina, fue igual o mejor que aquellas obtenidas por el proceso convencional ya

que no se encontraron cambios en cuanto a textura y propiedades sensoriales.

2.2.2. Secado con tambores

Aunque la producción industrial de harina precocida para la elaboración de tortillas en las regiones de América Central ha existido por casi dos décadas, la tecnología común usada en la industria ha sido una adaptación del método tradicional casero. La tecnología actual involucra dos operaciones que requieren de un elevado consumo de energía: el cocimiento del maíz y la deshidratación de la masa de maíz cocido. Estas operaciones son responsables de una gran proporción relativa de los costos de procesamiento de los productos (Gámez-Duch, 1972).

Molina et al., (1977) realizaron estudios con el fin de determinar la factibilidad de preparar una harina instantánea adecuada para la elaboración de tortillas a través de la aplicación de una nueva tecnología que permitiera disminuir los costos de producción. El proceso propuesto como alternativa es mediante un secador de tambor.

Como resultado, trabajando a las condiciones descritas en el diagrama de flujo (Figura 2.3), se obtuvo una harina instantánea para la elaboración de tortillas con características fisicoquímicas y organolépticas idénticas a aquellas muestras preparadas como referencia. En contraste, muestras comerciales de un producto similar resultaron ser diferentes tanto fisicoquímica como organolépticamente del estandar y

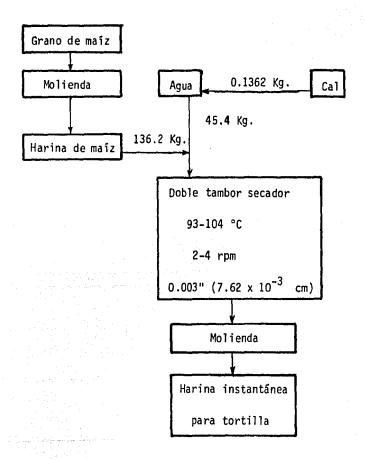


Figura 2.3. Diagrama de flujo del nuevo proceso designado para producción de harina instantánea para la elaboración de tortilla (Molina et al, 1977)

del producto obtenido con el secador de tambor.

Existe una diferencia en costos entre el nuevo proceso y el tradicional, la cual es atribuída a un ahorro de energía obtenido en el nuevo método. Económicamente, este nuevo proceso indica que además de ser factible, puede permitir la suplementación de la tortilla con otros nutrientes a nivel industrial

Una comparación entre estas dos tecnologías se presentan en el trabajo de Castillejos et al (1984).

2.2.3. Micronización.

La micronización es un proceso que involucra el uso de radiación infrarroja, produciendo un rápido calentamiento interno del grano provocando que haya un cocimiento originado en el interior del producto. Las semillas calentadas son posteriormente trituradas mediante rodillos de acero corrugado.

Este proceso requiere menos energía que otras técnicas de procesamiento tales como hojueleado con vapor, reventado y extrusión (Rusnak et al, 1980).

El empleo de la micronización para producir harina para la elaboración de tortillas, es un proceso más rápido y económico que el tradicional debido a que se evitan tanto el largo período de cocimiento y el tiempo de reposo, como el costo de la operación de secado del método actual de producción.

El efecto de sustituir sorgo perlado micronizado en harina comercial para la elaboración de tortillas fue estudiado por Johnson y colaboradores (1980). Ellos encontraron que el sorgo perlado micronizado se presta para ser usado en harinas instantáneas para tortillas por arriba de un nivel de sustitu

ción del 20%, sin pérdida excesiva de color y mejorando sabor y textura. Además, hay un incremento en la elasticidad de la tortilla.

Estos autores también determinaron que el maíz micronizado puede ser empleado para preparar tortillas de una calidad comparable con aquellas hechas con harina de maíz comercial. El color de las tortillas de maíz micronizado está relacionado con la cantidad de álcali adicionado al hacer la masa. Como la concentración de álcali se incrementa, el color se obscurece, el pH aumenta y la resistencia microbiana también aumenta.

2.2.4. Suplementación.

El maíz es un grano con una fracción proteínica muy baja (alrededor de un 10%) y además, considerada de baja calidad puesto que la porción que puede ser digerida (aproximadamente 50%) es deficiente en los aminoácidos esenciales lisina y trip tofano.

Con el propósito de compensar la deficiencia proteica del maíz se han hecho estudios para buscar variedades de maíz que pudieran ser excepcionalmente ricas en proteínas, encontrándose que en América Central no existen variedades con tal característica (Mertz y Bressani; 1957, 1958).

Otros estudios han sido conducidos hacia mejoras de tipo genético como es el caso del Opaco-2 (Mertz et al, 1964), adición de los aminoácidos esenciales o suplementación de proteínas (Bressani et al, 1972).

Muchas alternativas de suplementación de proteínas han sido probadas y, entre ellas, la adición de proteína de soya ha recibido mayor atención. (Cravioto y Cervantes, 1965; Del Valle y Pérez-Villaseñor, 1974; Del Valle et al, 1976).

Uno de los problemas de la implementación de este metodología es el hecho de que muchas poblaciones aún transforman el maíz en tortillas a nivel casero aunque industrialmente se produzca la harina para su elaboración.

Se han realizado una serie de experimentos a fin de estudiar el efecto de la suplementación de maíz con soya, median te un proceso discontinuo (por lotes) a nivel casero y en una operación industrial continua, en cuanto a composición química, presencia de sustancias antifisiológicas y calidad de proteínas en las tortillas (Bressani et al, 1979).

Los resultados obtenidos indican que el proceso alcalino puede llevarse a cabo a nivel casero tan bien como a nivel
industrial, mostrando asimismo, una completa inactivación de
los factores antifisiológicos presentes en la soya adicionada
al maíz. Además, se encontró que el enriquecimiento del maíz
con no menos del 8% de soya, incrementa el contenido de proteí
nas y la calidad de la misma así como el valor energético (calorías).

Otro estudio conducido por Rusnak (1980) ha propuesto el uso del sorgo en conjunción con o como un reemplazo del maíz en la elaboración de las tortillas; considerado que el maíz escasea y que el sorgo es más económico y puede cultivarse y producirse en un extenso intervalo de condiciones ambientales.

2.3 Transferencia de masa y reacción química.

Cabrera et al (1984), con el fin de definir condiciones de procesamiento que condujeran a la optimización del proceso tradicional de nixtamalización, realizaron estudios sobre la cinética de difusión de agua y grado de gelatinización durante el cocimiento del maíz a diferentes temperaturas y diferentes proporciones agua: grano, basándose en un modelo matemático que permite simular ambos fenómenos en función de la historia térmica del grano de maíz en el proceso.

La cinética de difusión de agua y gelatinización fue de terminada usando la solución de Danckwerts (Bakshi y Singh, 1980) que involucra ambos fenómenos: difusión acuosa y reacción química en una partícula de modelo esférico.

Los resultados obtenidos muestran que la difusividad de la masa y la constante de reacción son dependientes de la temperatura; que la relación agua: grano no afecta el fenómeno de absorción de agua y el grado de gelatinización en el intervalo de temperatura bajo estudio (70-90°C) por lo que el cocimiento del maíz puede llevarse a cabo usando una relación (2:1) ahorrando así energía y agua en el proceso. Estos autores concluyeron, con base al análisis cinético realizado que la cocción de maíz en agua es un proceso controlado por la velocidad de la reacción de gelatinización.

Herrera et al. (1985), con el propósito de estudiar el efecto de la concentración de cal sobre las cinéticas de difusión acuosa y gelatinización, por una parte y sobre la cinética de difusión de calcio por la otra, realizaron un estudio

basado en el modelo de centro y coraza (Suzuki et al, 1977) que explica los cambios geométricos del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización.

Los resultados obtenidos muestran la influencia de la temperatura y la concentración de hidróxido de calcio en la cinética del proceso y, se concluye que la velocidad de nixtamalización es controlada por la reacción química.

Por otra parte, la velocidad del transporte interno de calcio se incrementa con el aumento en la concentración de cal en las aguas de cocción.

III MARCO TEORICO

Los cambios fisicoquímicos del arroz y otros cereales han sido objeto de varias investigaciones. Roberts et al. (1954) fueron algunos de los primeros investigadores que estudiaron el efecto de las condiciones de procesamiento en arroz hervido parcialmente en cuanto a incremento de volumen, color y almidón soluble.

Posteriormente, estudios cualitativos similares fueron reportados por Mahadevappa y Desikachar (1968), Raghavendra y Juliano (1970), Indudhara-S et al (1971) y Gariboldi (1973).

Becker (1959, 1960), basándose en la ley de Fick de difusión molecular, correlacionó el incremento de peso de la semilla de trigo durante el remojo en agua. La solución de Becker fue usada por Bandyopadhyay y Roy(1976, 1977) para modelar el remojo del arroz.

Suzuki et al (1976, 1977) consideraron simultáneamente los mecanismos involucrados en el proceso de cocción del arroz: la difusión de agua y el grado de gelatinización mediante el modelo de centro y coraza.

Con el propósito de realizar un estudio cuantitativo sobre la cinética de difusión de agua y el grado de gelatinización, Bakshi y Singh (1980) describen un modelo matemático cuyos objetivos son:

 Modelar simultáneamente la difusión de agua y el grado de gelatinización durante el remojo.

- ii. Definir el coeficiente de difusión y la constante de velo cidad de reacción en función de la temperatura.
- iii. Definir la energia de activación en diferentes intervalos de temperatura.

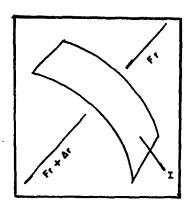
Dado que estos modelos involucran un proceso de cocción, las ecuaciones resultantes pueden ser aplicadas en otros casos, como es la nixtamalización del maíz.

A continuación se describen los modelos citados:

3.1 Modelo cinético de difusión de agua y gelatinización del almidón.

Bakshi y Sinhg (1980) han propuesto un modelo matemático que describe simultáneamente la difusión de agua y la gelatinización del almidón durante el proceso de cocción.

La ecuación que representa simultáneamente la difusión y la reacción química en una esfera se deduce a partir de:



Considerar una porción de una esfera donde

- Fr = flujo de masa al interior
- Fr + Δr = flujo de masa al exterior
- C = cambio en la concentración
- I = Porción de sustancia que puede difundirse inmóvil debido a una reacción de primer orden irreversible

En el equilibrio:

De acuerdo a la Ley de Fick,

donde; D Difusividad, m²/hr
A Area. m²

Por tanto:

$$4 \operatorname{Tr}^{2} \operatorname{D} \frac{\partial c}{\partial r} \left| r + \Delta r \right|^{2} \operatorname{D} \frac{\partial c}{\partial r} \left| r - \operatorname{Kc}(4 \operatorname{Tr}^{2}) - \frac{\partial c}{\partial r} (4 \operatorname{Tr}^{2}) \right|^{2}$$

Tomando limites △r ---- o

$$\frac{\partial}{\partial r}(4\pi r^2 D \frac{\partial c}{\partial r}) - Kc(4\pi r^2) = \frac{\partial c}{\partial r}(4\pi r^2)$$

Considerando D parámetro independiente de la concentración:

$$D = \frac{1}{r} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rc) - Kc \frac{\partial c}{\partial r}$$

Sustituyendo u = rc

$$D \frac{\partial^{2} u}{\partial r^{2}} - Ku = \frac{\partial u}{\partial r^{2}}$$
 (3.1.1.)

Esta ecuación representa simultáneamente la difusión y la reacción química (primer orden e irreversible) en una esfera.

Solución analítica.

Suposiciones:

- (a) La difusividad y la constante de reacción son independientes de la concentración (Becker, 1959; Kast y Jokisch, 1972 y Stefee, 1979).
- (b) La ley de Fick explica la difusión del agua que no reacciona
- (c) El cambio de volumen durante el remojo y el calentamiento es despreciable.
- (d) La particula puede ser considerada como una esfera (Suzuki et al., 1976, 1977).
- (e) La gelatinización del almidón es una reacción irreversible.de primer orden (Suzuki et al., 1976).

De acuerdo a Danckwerts (1951), la velocidad a la cual un soluto está siendo absorbido en una esfera, con saturación en la superficie en presencia de una reacción química, está dada por:

R= 8 îî aDc₀
$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{Ka^2 + Dn^2 \pi r^2 Exp \left[-t (K + \frac{Dn^2 n^2}{a^2}) \right]}{Ka^2 + Dn^2 \pi r^2}$$

donde:

- a es el radio esférico equivalente del grano, m
- D es la difusividad, m²/hr
- c_o es la concentración en la superficie, Kg/m²

La cantidad total de soluto absorbido a tiempo t está dada por:

Por tanto:

(ec 3.1.2)

$$Q = 8 \text{ Tr } a \text{ D } Co = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(Ka^2 + Dn^2m^2)Ka^2 t - Dn^2m^2a^8 \text{ Exp} \left[-t(\frac{Ka^2Dn^2m^2}{a^2})\right] + Dn^2m^2a^8}{(Ka^2 + Dn^2m^2)^2}$$

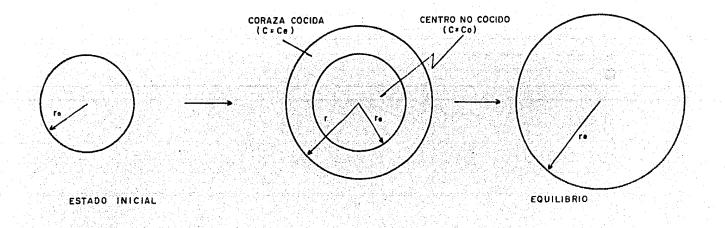
donde a, es el radio esférico al tiempo t, Co es la concentración en la superficie, D es la difusividad, y K es la constante de velocidad de reacción, h^{-1} .

3.2 Modelo de Centro y Coraza.

El modelo de centro y coraza (Suzuki K. et. al., 1977) ha sido propuesto para analizar la cinética de absorción de agua y reacción de gelatinización en el grano.

La Figura 3.1 esquematiza el modelo propuesto.

El modelo de centro y coraza supone que el grano de maíz presenta una geometría esférica y que durante el proceso de cocción aumenta de tamaño debido a la difusión interna de aqua.



		Robert Milya dalam ka	and the state of t		DO ABOUTH	t desident i kraft	Objective about	nan politicae espe	11115 L. C.	
. :		Secretary of the second	au automorphismosyna	g manana masa	s de en dezente en el	ma anni annifan de racion	e de la calendario de la companione de la c		property of the second	e no market franch is meneral in serv
	RADIO	ro'	g Markey (1916)			r			re guerre	10
	PESO .	Wo				w				We
						시 시 설명				
	VOLUMEN	Vo				V				Ve
	CONCENTRACION	Co				Co (CE	COST			Ce
	CONCENTRACION									
						Ce (COF	RAZA)			
		. Janjesanio		t (trans						

FIGURA 3.1 ESQUEMA DEL MODELO DE CENTRO Y CORAZA

En estos términos, a lo largo del proceso será posible identificar un centro no-cocido de radio $\mathbf{r}_{\mathbf{c}}$, y una concentración de humedad C, igual a la concentración inicial de humedad en el grano Co, y una coraza gelatinizada con una concentración de humedad, igual a la concentración de humedad en el equilibrio, Ce. El proceso continuará hasta que todo el grano haya sido cocido; esto es, hasta que se alcance el equilibrio.

La velocidad a la que tiene lugar el proceso de nixtamalización está dada por:

$$R = -4 \Re \epsilon^2 \left(\frac{d\epsilon}{d \cdot \bullet} \right) Q \qquad (3.2.1)$$

donde:

- de es la velocidad de disminución del radio del centro no-cocido
 - es la densidad del grano y está dada por e= (We - Wo)/Vo, g H₂O/cm³
 - R es la velocidad de absorción de agua, g H_2 0/min.

Suposición: la concentración de agua en la capa "cocida" es Ce.

i) Control de la reacción de gelatinización

Si la velocidad de cocimiento está limitada por la reac ción de gelatinización del almidón del grano con el agua en la "interfase", y el gradiente de la reacción es la diferencia de concentraciones a ambos lados de la interfase, R será:

Para una cinética de primer orden:

$$R = 4 \pi r_c^2 \text{ Kr}(Ce-Co) = \frac{4 \pi r^2 (Ce-Co)}{1 / \text{Kr}(r_c^2 / r^2)}$$
 (3.2.2.)

De tal forma que:

$$\frac{dr_{e}}{d\theta} = \frac{(r^{2}/r_{e}^{2}) (Ce - Co) e^{-1}}{1 / Kr(e^{2}/r^{2})}$$
(3.2.3.)

donde Kr es la constante de reacción química, cm/min.

ii) Control de la difusión de agua.

Si la velocidad de cocimiento está limitada por la velocidad de difusión de agua a través de la coraza gelatinizada y no tiene lugar acumulación de agua en la capa gelatinizada, R tiene que ser formulada como una función de r, y C:

$$R=4 \hat{I} r_i^2 Km \left(\frac{dC}{dr_i}\right)$$
 (3.2.4)

Donde r_i es la distancia de un punto arbitrario en la coraza al centro del grano. C = s la concentración de agua, gH₂0/cm 3

Km es el coeficiente de difusividad de agua, cm²/min.

Integrando esta ecuación de r_c a r, y de Co a Ce, se ti<u>e</u> ne:

$$R = \frac{4 \, \text{ft r} \, r_c}{r - r_c} \cdot \text{Km (Ce-Co)} = \frac{4 \, \text{ft r}^2 \, (\text{Ce - Co})}{(r - r_c) \, / \, \text{Km(r_c / r)}}$$
(3.2.5)

Por tanto, de las ecuaciones (3.2.1) y (3.2.5)

$$-\frac{dr_{c}}{d\theta} = \frac{(r^{2}/r_{c}^{2})(ce - co) e^{-1}}{\frac{(r - r_{c})}{Km(r_{c}/r)}}$$
(3.2.6)

Si el centro no-cocido no se hincha durante la cocción, r puede expresarse como:

$$r = \left[r_e^3 - \left\langle \left(\frac{r_e^3}{r_o^3} \right)^{-1} \right\rangle - r_c^3 \right]^{1/3}$$
(3.2.7)

o bien, en términos del radio del centro no cocido, $r_{\rm c}$:

$$\int_{c^{2}}^{c} \frac{\left|\frac{r^{3}}{6} - r^{3}\right|}{\frac{r^{3}}{6^{3}} - 1}$$
 (3.2.8)

Así pues, Kr y Km pueden deducirse de las ecuaciones (3.2.3), (3.2.6) y (3.2.7);

$$Kr = e \left[\frac{r_0}{r_0} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_0} \right) \right] \right] / (Ce - Co) \theta$$
(3.2.9)

$$Km = e^{\left[-\left(r_{0}^{2} - r_{e}^{3} - r_{0}^{2} + (r_{e}^{3} - r_{0}^{3})\right)\right]} - r_{0} \left(r_{0}^{3} - r_{e}^{3} + (3.2.10)\right)$$

$$= r_{0}^{3} (r_{e}^{3} - r_{0}^{3})^{2/3} \left[-2\Theta \left(Ce - Co\right) + (r_{e}^{3} - r_{0}^{3})\right]$$

iii) Control de la reacción de gelatinización y difusión de agua.

Como en el proceso de cocción, la reacción de gelatiniza ción y la difusión de agua ocurren al mismo tiempo, la velocidad de cocimiento es función de ambos fenómenos. Por lo tanto, los parámetros de transporte de masa y reacción química deben ser calculados para determinar cuál es el fenómeno que gobierna la velocidad del proceso. A partir de las ecuaciones (3.2.3) y (3.2.6) tenemos que:

$$-\frac{dr_{c}}{de} = \frac{(r^{2}/r_{c}^{2})(Ce-Co)}{\frac{1}{Kr(r_{c}^{2}/r^{2})}\frac{r-r_{c}}{Km(r_{c}/r)}}$$
(3.2.11)

Como lo señala esta ecuación, el cambio del radio esférico equivalente con el tiempo es directamente proporcional al gradiente de concentración en la interfase centro-coraza, e inversamente proporcional a la suma de resistencias a la reacción química de gelatinización y al transporte interno de aqua.

IV METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materia Prima

Para el desarrollo del presente trabajo fueron empleadas dos variedades comerciales de maíz:

- 4.1.1. Maiz Amarillo Americano, suministrado por CONASUPO.
- 4.1.2. Maiz Palomo, adquirido en Chalco, Edo. de México.

4.2. Procedimiento experimental.

Con el objeto de estudiar las cinéticas de difusión de agua al interior del grano y de reacción de gelatinización se llevaron a cabo corridas experimentales de nixtamalización a diferentes temperaturas (60,70,80 y 90°C) y diferentes concentraciones de hidróxido de calcio (1 y 2%). Las corridas se realizaron por duplicado.

12 muestras fueron preparadas para cada corrida en matraces Erlenmeyer de 250 ml.50 gramos de maíz (141 granos aproximadamente), 150 ml de agua destilada (relación grano: agua, 1:3) y 1.5 o 3.0 g de hidróxido de calcio, dependiendo de la concentración bajo estudio, eran colocados en cada matraz. Los matraces eran tapados con algodón y papel aluminio, para evitar la evaporación excesiva del agua de cocción, y sumergidos en un baño de salmuera previamente calentado a la temperatura de trabajo.

Los tiempos de muestreo fueron medidos a partir del momento en que la temperatura en el interior de los matraces igua

laba la temperatura de trabajo (5 min aproximadamente), y toma dos con base en los resultados reportados por Cabera et al. (1984), donde se subraya la dependencia del grado de gelatinización con la temperatura: para alcanzar aproximadamente el 72% de gelatinización a 90°C, son necesarias 4 h mientras que a 70°C después de 9 h solamente se obtiene un 43% de gelatinización.

A continuación se presentan los tiempos de muestreo: Temperatura: 90°C

Tiempo (h): 0.2, 0.4, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, 2.2, 2.4, 3.0, 3.2, 3.4 y 4.0

Temperatura: 80, 70 y 60°C

Tiempo (h): 0.2, 0.4, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0,

7.0 y 8.0

4.3 Determinaciones analíticas.

Los matraces eran retirados del baño y el agua de cocción drenada. Los granos de maíz se enfriaban y secaban superficialmente con papel para remover el exceso de humedad presente en la superficie. A continuación se indican las pruebas analíticas realizadas.

4.3.1. Radio del grano de maiz

El volumen aparente del grano se midió de la siguiente forma: una probeta de 25 ml se afora con el maíz (empacando suavemente los granos) y con la ayuda de una bureta, se adiciona a la probeta un líquido de menor densidad que la semilla

(petróleo) para llenar los espacios vacios. El líquido se adi ciona también hasta el aforo de la probeta y se toma la lectura de la bureta. De tal manera que:

Volumen = aforo total de la probeta - aforo de la bureta

A partir de este valor se estimó el volumen ocupado por cada grano de maiz. El radio equivalente fue calculado -supo niendo una geometría esférica- en función de la expresión que evalúa el volumen de una esfera, esto es:

$$V = 4/3 \quad \widehat{II} r^3$$

de donde,

$$V = 4/3$$
 $\hat{i} r^3$

$$r = (3/4 \frac{V}{\hat{i}})^{1/3}$$

4.3.2. Contenido de Humedad

Para determinar el contenido de humedad de cada muestra se llevó a cabo el siguiente procedimiento (A.O.A.C.):

- i) Pesar 12 gramos de muestra en un pesafiltro de aluminio con tapa previamente puesto a peso constante y secar la muestra a 40°C por 48 horas.
- ii) Retirar las muestras de la estufa, colocarlas dentro de un desecador (tomándolas cuidadosamente con pinzas para crisol), tapar, dejar enfriar y pesar tan pronto como se equilibre con la temperatura ambiente en una balanza ana litica.

iii) Calcular el % de humedad como se indica a continuación: (Peso charola + muestra) - Peso charola - Peso muestra se-(ca

(Peso muestra húmeda) - Peso muestra seca = Peso agua ab-(sorbida

% Humedad = <u>Peso agua absorbida X 100</u> Peso muestra húmeda (Base húmeda)

V RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Difusión de agua y reacción de gelatinización

El análisis de los fenómenos de absorción de agua y reacción de gelatinización se realizó a partir del cambio del radio esférico equivalente del grano de maíz con el tiempo. Para justificar esta interpretación se discutirán a continuación la dependencia entre el radio equivalente y el contenido de humedad del grano, y entre el radio equivalente y el grado de gelatinización.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se grafican los datos experimentales del radio esférico equivalente y el contenido de humedad correspondiente, para dos variedades diferentes de maíz: amarilo americano y palomo. Como se puede observar en ambos casos, la dependencia entre estas dos variables es lineal. La correlación lineal obtenida mediante la técnica de regresión por mínimos cuadrados fue la siguiente:

$$r = 0.390 + 2.03 \times 10^{-3}$$
 (%H) ($r^2 = 0.92$) (Maiz Amarillo Americano.

$$r = 0.461 + 2.82 \times 10^{-3}$$
 (%H) ($r^2 = 0.83$) (Maiz Palomo).

donde r es el radio esférico equivalente en cm y %H es el porciento de humedad del grano en base húmeda.

El grado de gelatinización del grano de maíz durante la nixtamalización ha sido medido mediante diferentes técnicas: dureza del grano (Martínez-Herrera y Lachance, 1979), visco-elasticidad de la masa resultante (Trejo-González, 1984) y so-

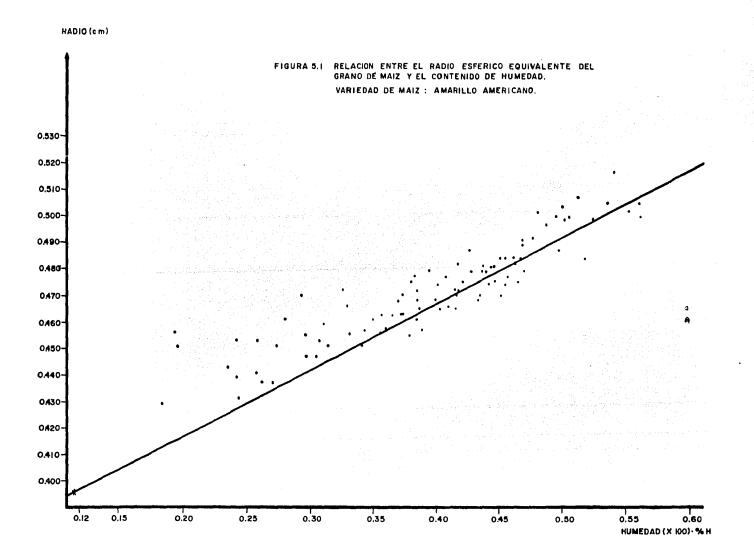


FIGURA 5.2 RELACION ENTRE EL RADIO ESFERICO EQUIVALENTE DEL GRANO DE MAIZ Y EL CONTENIDO DE HUMEDAD. RADIO (cm) VARIEDAD DE MAIZ : PALOMO. 0.610-0.600-0.590-0.580-0.570-0.560-0.550-0.540-0.530-0.520-0.51 0-0.500-0.490 0.09 0.15 0.30 0.20 0.25 0.35 0.40 0.45 050 HUMEDAD (X 100) = % H

lubilidad alcalina diferencial (Cabrera et al, 1984). Sin embargo, las técnicas propuestas exigen una manipulación compleja de la muestra. Uno de los propósitos de este trabajo fué de finir una variable que tuviera una alta correlación con los fenómenos que tienen lugar durante la nixtamalización y cuya medición fuese rápida.

Con base en los resultados reportados por Cabrera et al (1984) se analizó la dependencia del grado de gelatinización con el radio esférico equivalente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.3. Como se puede apreciar, se encontró una alta correlación entre estas dos variables. La ecuación li neal resultante del análisis de regresión por mínimos cuadrados fue la siguiente:

donde % gel es el porciento de almidón gelatinizado en el gr<u>a</u> no y r es el radio esférico equivalente en cm.

Para analizar la cinética de absorción de agua y reacción de gelatinización en el grano mediante el modelo de centro y coraza fue necesario definir la magnitud del radio esférico equivalente en equilibrio con las condiciones de temperatura y concentración de hidróxido de calcio bajo estudio.

Para ello se ajustó el modelo matemático de Langmuir (Smith, 1970) a los datos experimentales.

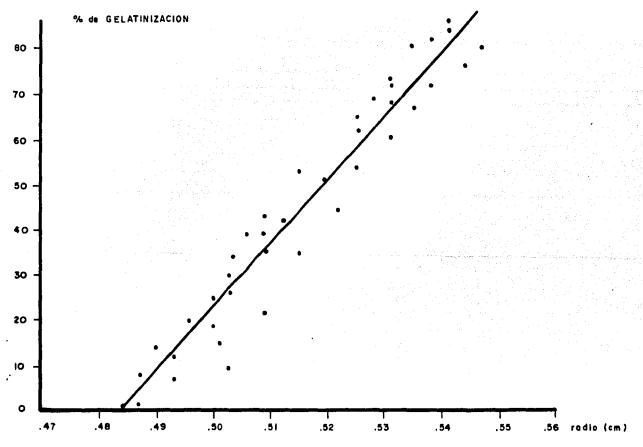


FIGURA 5.3 RELACION ENTRE EL RADIO ESFERICO EQUIVALENTE EN EL GRANO DE MAIZ Y EL GRADO DE GELATINIZACION.

$$r = r_{0} + \frac{At}{1 + \frac{A}{1 - 1}}$$

$$r_{e} = r_{0}$$
(5.1)

donde r_0 es el valor del radio inicial. A es una constante de la ecuación y $r_{\rm e}$ es el valor del radio esférico equivalente en el equilibrio.

La magnitud de los parámetros Kr y Km fue estimada a partir de las ecuaciones (3.2.9) y (3.2.10) que predicen el cambio del radio esférico equivalente con el tiempo cuando el proceso es controlado por la reacción química y la transferencia de masa, respectivamente. En el Apéndice I se indica el cálculo de estos coeficientes.

Una vez conocido el valor de estos parámetros, la ecuación diferencial que contempla la presencia de ambos fenómenos (Ec.3.2.11) fue resuelta mediante el método de Runge-Kutta. Para este propósito, se desarrolló un programa de computación, cuyo listado aparece en el Apéndice II.

En las Figuras 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7 se grafican los radios experimentales promedio contra el tiempo de nixtamalización para concentraciones de 1 y 2% de Ca(OH)₂ en ambas varie dades, Amarillo Americano y Palomo respectivamente. En cada gráfica se reportan los resultados obtenidos a las temperaturas bajo estudio. Las líneas continuas representan los radios teóricos obtenidos al resolver el modelo de centro y coraza

FIGURA 5.4 VARIACION DEL RADIO ESFERICO EQUIVALENTE CON EL TIEMPO PARA MAIZ

AMARILLO AMERICANO A UNA CONCENTRACION DE 1 % CQ(OH)₂

TEMPERATURAS DE TRABAJO:

60 °C (•), 70 °C (x), 80 °C(•)Y90 °C (A)

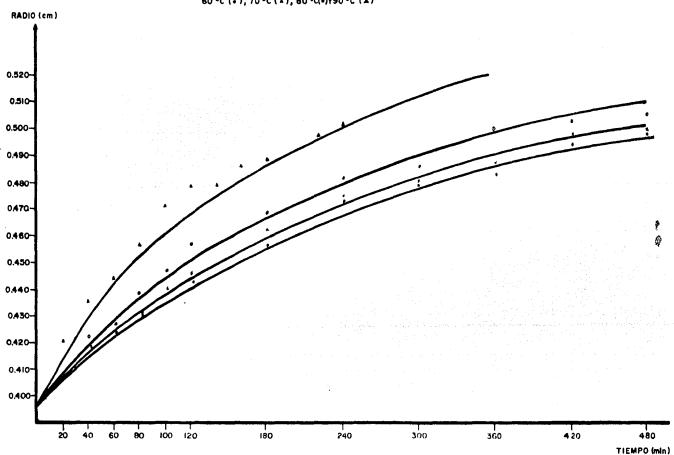


FIGURA 5.5 VARIACION DEL RADIO ESFERICO EQUIVALENTE CON EL TIEMPO PARA MAIZ AMARILLO AMERICANO A UNA CONCENTRACION DE 2% Co (OH)₂

TEMPERATURAS DE TRABAJO: 60°C (•),70°C (*),80°C (•) Y 90°C (4)

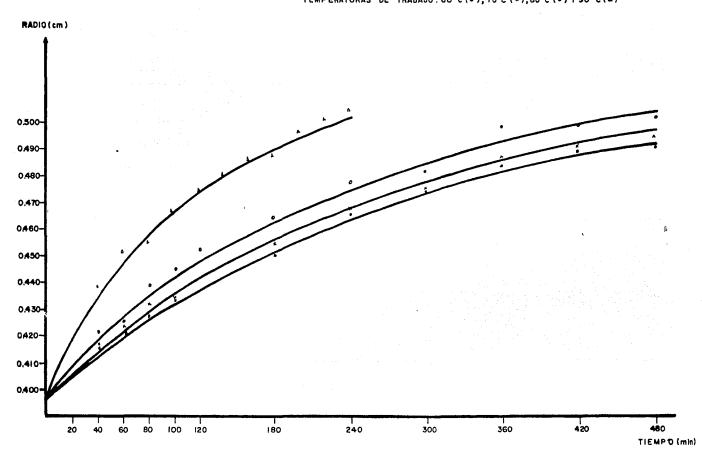


FIGURA 5.6 VARIACION DEL RADIO ESFERICO EQUIVALENTE CON EL TIEMPO PARA MAIZ PALOMO A UNA CONCENTRACION DE 1% Co (OH)2

TEMPERATURAS DE TRABAJO: 60°C (•), 70°C (*), 80°C (•) Y 90°C (•) RADIO(cm) 0.600-0.590 0.500 0.570-0.560-0.550 0.540-0.530-0.520

240

300

360

420

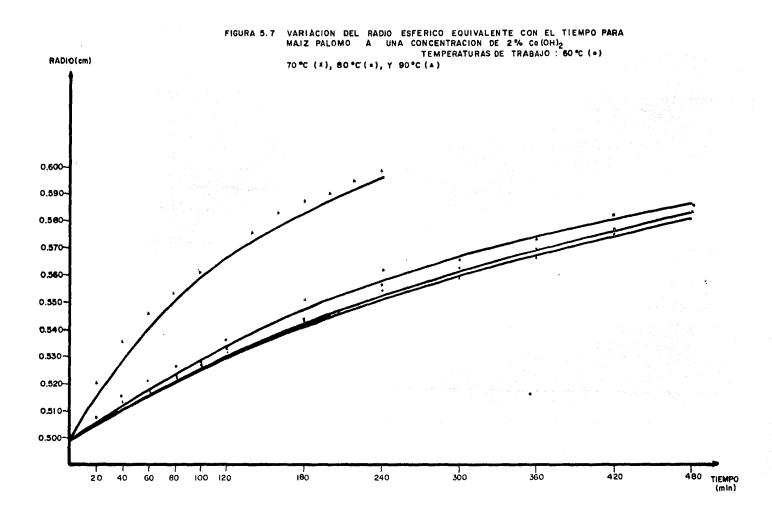
480 TIEMPO (min)

180

100

0.510

ည်



propuesto. En el Apéndice III se indican los valores de los radios experimentales promedio.

Como se puede observar, dada la correlación entre el radio esférico equivalente con el contenido de humedad y el grado de gelatinización del grano de maíz se puede afirmar que el modelo propuesto predice con corrección los cambios físicos y químicos que tienen lugar durante el proceso de nixtamalización.

Los valores calculados para los parámetros cinéticos de transporte de masa, Km, y reacción química, Kr, se presentan en los Cuadros 5.1 y 5.2.

Los resultados obtenidos subrayan la influencia de la temperatura en la cinética del proceso. Por el contrario, no se encontró una diferencia significativa entre los procesos llevados a cabo con concentraciones de hidróxido de calcio de 1 y 2% como se puede observar en las Figuras 5.4 y 5.5 para maíz amarillo americano y las Figuras 5.6 y 5.7 para maíz palomo.

Esta evidencia experimental fue corroborada al ajustar la dependencia de los parámetros de transporte y reacción química con la temperatura y la concentración de hidróxido de calcio mediante la técnica de regresión lineal múltiple cuyo listado aparece en el Apéndice IV. Las ecuaciones resultantes fueron las siguientes:

para Maiz Amarillo Americano:

$$Kr = 3.8895 \times 10^{-3} + 8.275 \times 10^{-5} \left[Ca(OH)_2 \right] * - 1.128 \times 10^{-4} T + 8.638 \times 10^{-7} T^2 \left(r^2 = 0.92 \right)$$

$$Km = 9.505 \text{Ci}^{-4} + 1.2 \text{X} 10^{-5} \left[\text{Ca}(\text{OH})_2 \right] -2.47 \text{X} 10^{-5} \text{T} + 1.8 \text{X} 10^{-7} \text{T}^2$$
 (r²=0.94)

para Maiz Palomo:

$$Kr = 4.6425 \text{ kic}^{-3} + 1.0525 \text{ X} 10^{-4} \quad \left[\text{Ca(OH)}_2 \right] -1.3808 \text{ X} 10^{-4} \text{T} + 1.036 \text{ X} 10^{-6} \text{ T}^2$$

$$\left(\text{r}^2 = 0.96 \right)$$

$$Km = 1.393 \times 10^{-3} + 5.8 \times 10^{-5} \left[Ca(OH)_2 \right] -3.7545 \times 10^{-5} T + 2.725 \times 10^{-7} T^2 \left(r^2 = 0.95 \right)$$

* concentración de hidróxido de calcio

	CONCENTRACION DE CO (OH)2							
TEMPERATURA	ı	%	2 %					
(°C)	Km (cm²/min)	Kr (cm / min)	Km (cm²/min)	Kr (cm / min)				
90 80	1.98 X 10 ⁻⁴ 1.29 X 10 ⁻⁴	7.31 X 10 ⁻⁴ 4.70 X 10 ⁻⁴	2.16 × 10 ⁻⁴ 1.39 × 10 ⁻⁴	10.1 X 10 ⁻⁴ 4.92 X 10 ⁻⁴				
70	1.27 X 10 ⁻⁴	3.76 X 10 ⁻⁴	1.37 X 10 ⁻⁴	3.98 X 10 ⁻⁴				
60	1.26 X 10 ⁻⁴	3.39 X 10 ⁻⁴	1.36 x 10 ⁻⁴	3.47 X 10 ⁻⁴				

Cuadro 5.1 Parámetros de transferencia de agua, km y reacción de gelatinización, Kr, del modelo de centro y coraza evaluados a las condiciones de temperatura y concentración de Ca(OH)₂ de trabajo.

Variedad de Maíz: Amarillo Americano.

	CONCENTRACION DE CO(OH)2							
TEMPERATURA		%	2 %					
(°C)	Km	Kr	Km	Kr				
	(cm²/min)	(cm /min)	(cm ² /min)	(cm / min)				
90	2.77 X 10 ⁻⁴	6.68 X 10 ⁻⁴	3.50 X 10 ⁻⁴	8.85 X 10 ⁻⁴				
80	1.79 X 10 ⁻⁴	3.69 X 10 ⁻⁴	2.30 X 10 ⁻⁴	3.43 X 10 ⁻⁴				
70	1.76 X 10 ⁻⁴	1.85 X 10 ⁻⁴	2.30 X 10 ⁻⁴	2.99 X 10 ⁻⁴				
60	1.76 X 10 ⁻⁴	1.78 X 10 ⁻⁴	2.30 X 10 ⁻⁴	2.94 X 10 ⁻⁴				

Cuadro 5.2 Parámetros de transferencia de agua, km y reacción de gelatinización, Kr, del modelo de centro y coraza evaluados a las condiciones de temperatura y concentración de Ca(OH), de trabajo.

Variedad de Maíz: Palomo

La magnitud de las resistencias a los dos fenómenos que intervienen durante el proceso de nixtamalización: reacción química ($R_1 = 1/(r_c/r)$). Kr) y transferencia de agua ($R_2 = (r-r_c)/(r_c/r)$ Km) son ilustrados en las Figuras 5.3, 5.9, 5.10 y 5.11 para ambas variedades de maíz.

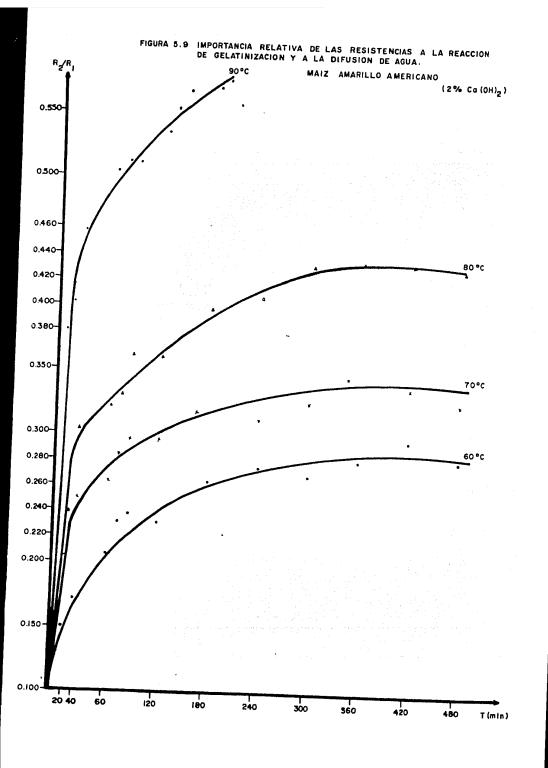
La primera observación al respecto es que la magnitud de la resistencia a la reacción de delatinización es más importante que la resistencia a la difusión acuosa durante todo el proceso. Estos resultados permiten concluir que la velocidad de nixtamalización es controlada fundamentalmente por la reacción química en el intervalo de temperatura bajo estudio.

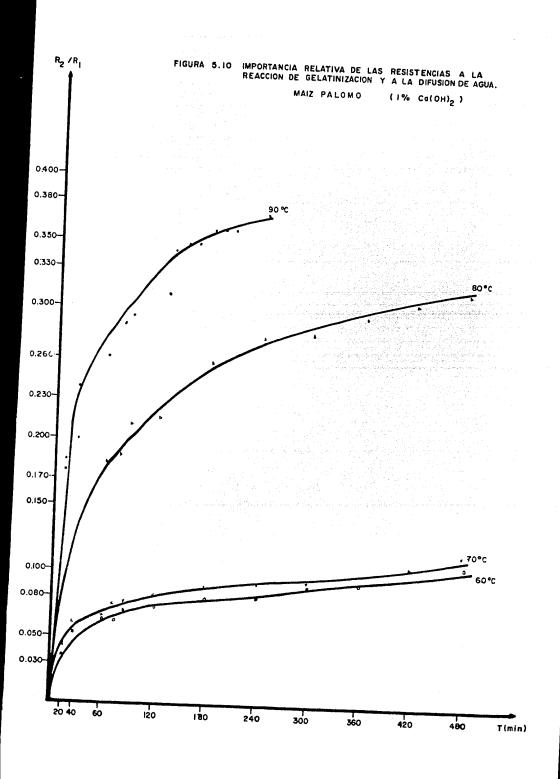
Por otra parte, al aumentar la temperatura se observa un incremento a la resistencia a la difusión. Este incremento es altamente notable puesto que a 90°C el valor de la resistencia es cuatro veces mayor que a 60°C.

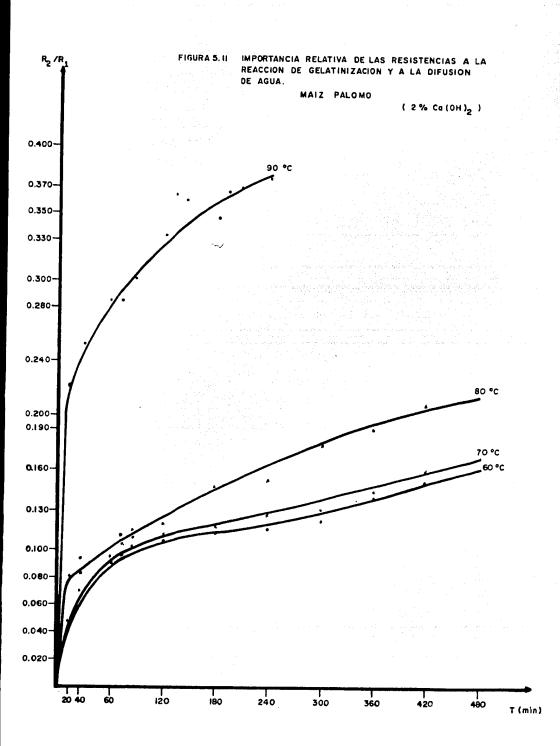
Además, es posible observar que la resistencia a la cransferencia de agua aumenta a medida que transcurre el tiempo debido a la formación de una coraza gelatinizada que disminuye la facilidad de difusión de agua al interior del grano. A pesar de ello, la velocidad sigue siendo controlada por la reacción química.

Con respecto a la concentración de hidróxido de calcic del medio, se observó que a las temperaturas de trabajo no hay diferencia significativa en la magnitud de las resistencias a ambos fenómenos al variar la concentración de 1 a 2%.

IMPORTANCIA RELATIVA DE LAS RESISTENCIAS A LA REACCION DE GELATINIZACION Y A LA DIFUSION DE AGUA. MAIZ AMARILLO AMERICANO (1% Ca(OH)2) 90°C 80 °C 0.45 0.40 0.37 7**0°**C 0.35 0.33 0.30-0.25 0.20-0.18 0:16 0.14 0.12 0.10-0.05 120 180 300 480 240 T (min) 20 40 420







Por otro lado, al comparar las dos variedades de maíz bajo estudio es posible apreciar una menor resistencia a la difusión en maíz palomo cuyo tamaño de partícula es mayor. Tal situación es debida a que a un mismo tiempo de cocción el espesor de la coraza gelatinizada será mayor para el caso de una partícula de menor diámetro.

5.2 Simulación del fenómeno real en molinos.

Con el objeto de seguir el comportamiento térmico del proceso en un molino de nixtamal, se realizaron mediciones de tempe ratura a diferentes tiempos. Las mediciones fueron hechas en las tinas de cocimiento de cinco molinos diferentes. En cada caso, se tomó la temperatura inicial del grano y, una vez inicia do el proceso y a lo largo de éste, se continuó midiendo la temperatura en diferentes intervalos de tiempo y en cinco puntos dispersos dentro de la tina (Fig. 5.2.1) con el objeto de prome diar las cinco lecturas obtenidas (Santin, 1985).

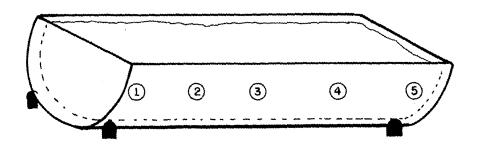


FIGURA 5, 2, 1

Por otro lado, al comparar las dos variedades de maíz bajo estudio es posible apreciar una menor resistencia a la difusión en maíz palomo cuyo tamaño de partícula es mayor. Tal situación es debida a que a un mismo tiempo de cocción el espesor de la coraza gelatinizada será mayor para el caso de una partícula de menor diámetro.

5.2 Simulación del fenómeno real en molinos.

Con el objeto de seguir el comportamiento térmico del proceso en un molino de nixtamal, se realizaron mediciones de tempe ratura a diferentes tiempos. Las mediciones fueron hechas en las tinas de cocimiento de cinco molinos diferentes. En cada caso, se tomó la temperatura inicial del grano y, una vez inicia do el proceso y a lo largo de éste, se continuó midiendo la temperatura en diferentes intervalos de tiempo y en cinco puntos dispersos dentro de la tina (Fig. 5.2.1) con el objeto de promediar las cinco lecturas obtenidas (Santin, 1985).

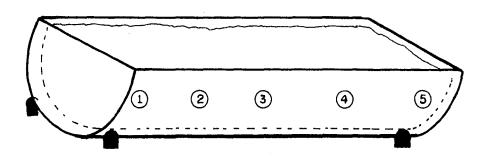


FIGURA 5.2.1

Las Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 y 5.17 representan el cambio de la temperatura del nixtamal en función del tiempo para los cinco molinos visitados.

Con base en estos resultados, se buscó un modelo que definiera dicho comportamiento. Para ello, las figuras ilustradas fueron divididas en dos secciones, de tal manera que cada una quedara definida por una ecuación. Las ecuaciones resultantes fueron las siguientes:

Para el ascenso de temperatura: T = a + bt (5.2.1)

Para el descenso de temperatura: T = a + b int (5.2.2)

Estas ecuaciones permitieron reproducir la historia térmica del grano en las tinas de nixtamal y a partir de esta información, las ecuaciones de transporte y reacción química; 3.2.9, 3.2.10, fueron resueltas mediante el método de Runge-Kutta. El listado de este programa aparece en el Apéndice V.

De esta forma, es posible predecir el comportamiento seguido por los granos de maíz en un molino de nixtamal; esto es, predecir el cambio en el radio del grano, y a partir de esta in formación simular, mediante las correlaciones originales, los cambios en la humedad y grado de gelatinización del producto.

En la Figura 5.18 se grafican los datos obtenidos del radio y el contenido de humedad con respecto al tiempo para el caso específico del molino Loreto. Los valores correspondientes a los otros molinos se indican en los Cuadros 5.3 y 5.4.

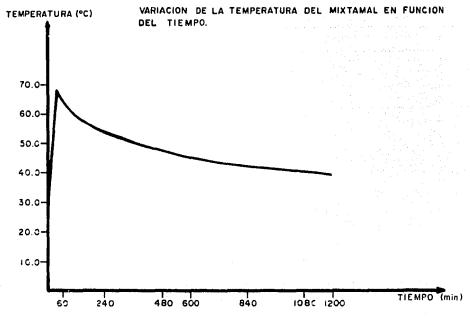


FIGURA 5.12 MOLINO EL SOL DEL OLIVAR (1)

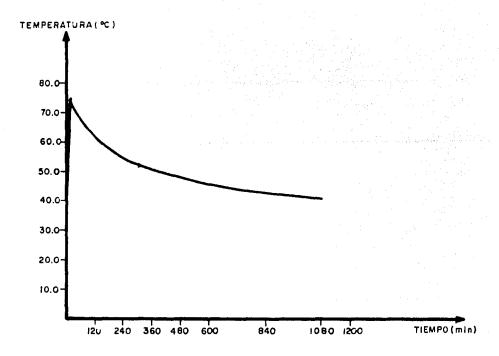
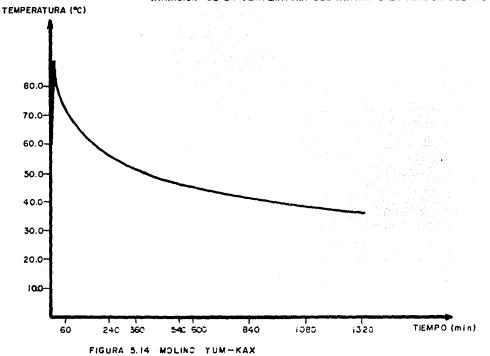
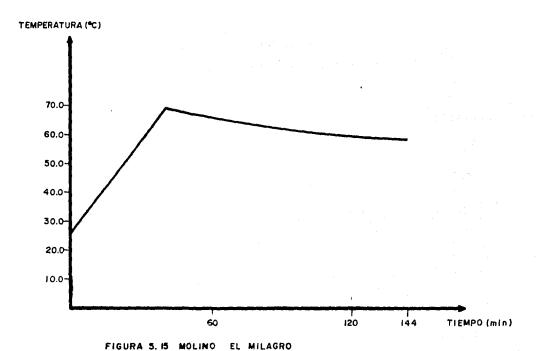
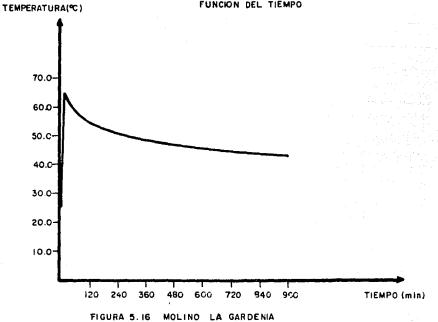


FIGURA 5.13 MOLINO EL SOL DEL OLIVAR (2)









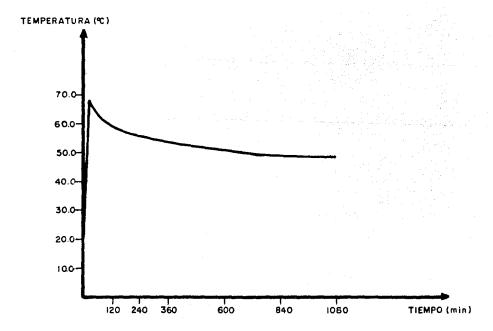
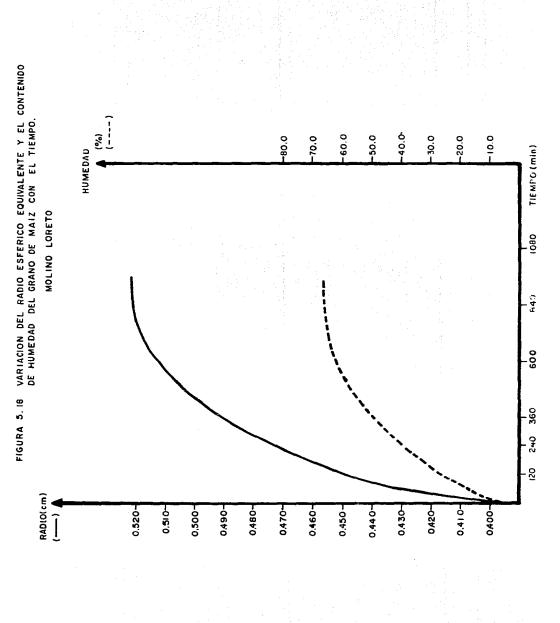


FIGURA 5.17 MOLINO LORETO



			М	0 L	I	N	0 S				
LORETO				YUM- KAX				EL MILAGRO			
tiempo (min.)	tempe ratura (° C)	radio (cm.)	% Humedad	tłempo (min.)	temp <u>e</u> ratura (° C)	radio (cm.)	% Humedad	t†empo (min.)	temp <u>e</u> ratura (°C)	radio (cm.)	% Humedad
0 15 30 60 90 120 180 240 300 360 450 555 720 840 960	20 48.8 66.4 62.8 60.8 59.3 57.3 55.8 54.7 53.7 52.6 51.5 50.2 49.4 48.8	0.3959 0.4191 0.4245 0.4329 0.4406 0.4478 0.4609 0.4724 0.4823 0.4908 0.5012 0.5102 0.5186 0.5211	11.8 14.7 19.2 23.3 27.2 34.2 40.3 45.6 50.2 55.7 60.5 65.0 66.4 66.6	0 15 45 60 90 120 150 180 210 240 315 360 435 540 690 825	25 81.4 75.9 72.5 67.7 64.3 61.7 59.5 57.7 56.1 52.9 51.3 49.1 46.5 43.6 41.5	0.3959 0.4099 0.4265 0.4316 0.4397 0.4466 0.4530 0.4591 0.4641 0.4705 0.4836 0.4907 0.5010 0.5119 0.5201	6.9 15.8 18.5 22.8 26.5 29.9 33.2 36.3 39.3 46.3 50.1 55.6 61.4 65.8 66.6	0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150	25 41.1 57.2 67.8 65.3 63.3 61.7 60.4 59.2 58.2 57.3	0.3959 0.4193 0.4277 0.4320 0.4360 0.4397 0.4433 0.4468 0.4503 0.4537 0.4571	11.9 16.4 18.7 20.9 22.8 24.8 26.6 28.3 30.3 32.1

Cuadro 5.3 Cambio de la temperatura, radio y contenido de humedad con respecto al tiempo durante el proceso de cocción alcalina del grano de maíz en pequeños molinos de nixtamal.

(min.) ratura (° C) (cm.) Humedad (min.) ratura (° C) (cm.) Humedad (min.) ratura (° C) Humedad (min.) ratura (° C) Humedad (М	0	l I	N	0 5	,			r,
(min.) ratura (° C) (cm.) Humedad 0 30 0.3959 0 25 0.3959 0 25 0.3959 0 0.4166 0.4166 0.4166 0.4166 0.4166 0.41466 0.4166	EL SOL DEL	L OLIVAR (1	1)	EL :	SOL DEL OL	IVAR (2)				
15 38.5 0.4159 10.1 15 61.5 0.4107 7.3 15 55 0.4146 64 45 67.1 0.4287 16.9 45 68.2 0.4216 13.1 45 60.8 0.4246 14	, rature	a /		1	ratura		1		ratura	l	% Humedad
90 61.1 0.4406 23.3 120 60.0 0.4422 24.2 105 55.9 0.4428 24 135 57.7 0.4515 29.1 165 57.3 0.4532 30.0 135 54.4 0.4512 25 150 56.8 0.4550 31.0 195 55.9 0.4600 33.7 150 53.8 0.4553 33 180 55.2 0.4619 34.7 255 53.6 0.4727 40.5 180 52.8 0.4628 35 225 53.3 0.4715 39.8 300 52.3 0.4811 44.9 225 51.5 0.4732 46 270 51.7 0.4803 44.5 360 50.7 0.4911 50.3 270 50.4 0.4824 45 330 50.0 0.4907 50.1 435 49.1 0.5014 55.8 315 49.6 0.4904 45 405 48.3 0.5015 55.9 525 47.5 0.5107 60.8 390 48.3	0 30 15 38.5 45 67.1 60 63.8 90 61.1 135 57.7 150 56.8 180 55.2 225 53.3 270 51.7 330 50.0 405 48.3 495 46.5 660 44.1	0.3959 0.4159 0.4287 0.4328 0.4406 0.4515 0.4550 0.4619 0.4715 0.4803 0.4907 0.5015 0.5111 0.5203	16.9 19.1 23.3 29.1 31.0 34.7 39.8 44.5 50.1 55.9 61.0 65.9	15 45 75 120 165 195 255 300 360 435 525 600 750	30 61.5 68.2 63.9 60.0 57.3 55.9 53.6 52.3 50.7 49.1 47.5 46.4 44.5	0.4107 0.4216 0.4304 0.4422 0.4532 0.4600 0.4727 0.4811 0.5014 0.5107 0.5161 0.5211	13.1 17.9 24.2 30.0 33.7 40.5 44.9 50.3 55.8 60.8 63.7 66.4	15 45 75 105 135 150 180 225 270 315 390 480 645	25 55 60.8 57.8 55.9 54.4 53.8 52.8 51.5 50.4 49.6 48.3 47.1 45.4	0.4146 0.4246 0.4339 0.4428 0.4512 0.4553 0.4628 0.4732 0.4824 0.4904 0.5013 0.5109 0.5200	9.4 14.8 19.7 24.5 29.0 31.2 35.2 40.7 45.7 49.9 55.8 60.9 65.8

Cuadro 5.4 Cambio de la temperatura, radio y contenido de humedad con respecto al tiempo durante el proceso de cocción alcalina del grano de maíz en pequeños molinos de nixtamal.

La simulación del porciento de gelatinización no se pudo efectuar debido a que la correlación del grado de gelatinización con el radio esférico equivalente no corresponde a la variedad de maíz empleado.

Comparando los resultados obtenidos al simular el proceso de nixtamalización con los datos experimentales a temperatura constante se encontró que si el cocimiento se realiza a una tem peratura de 90°C, el proceso requiere de 6 h para llegar a las condiciones de %humedad obtenidas al final del período de reposo con duración de 16 a 22 h . Para 80°C, el proceso requeriría de 11 h aproximadamente. La humedad obtenida en ambos casos es de 66%.

Esta evidencia sugiere que el molinero podría establecerlas condiciones de procesamiento de tal forma que el proceso de nixtamalización se llevara a cabo en el menor tiempo posible sin que se alteren las características finales de la masa para la elaboración de las tortillas.

VI CONCLUSIONES

Durante el proceso de nixtamalización tienen lugar dos fenómenos: difusión de agua y reacción de gelatinización.

En los períodos de cocción y reposo ocurren cambios físicos y químicos en el grano de maíz que pueden ser simulados por los parámetros de transporte y reacción química estimados. Esta información permitirá definir condiciones de procesamiento: relaciones de tiempo y temperatura que conduzcan a la optimización del proceso.

El análisis de las cinéticas de reacción de gelatinización y difusión acuosa se realizó mediante el uso de una variable de fácil medición al encontrar una alta correlación entre el grado de gelatinización del almidón presente en el endospermo y el contenido de humedad del grano con el radio esférico equivalente del grano de maíz.

El modelo de centro y coraza, modela matemáticamente el transporte de humedad y la reacción de gelatinización. Este mo delo supone que el grano de maíz presenta una geometría esférica; y, por lo tanto, sugiere que la nixtamalización puede ser interpretada a través del aumento en volumen del grano de maíz, en cuyo interior pueden diferenciarse durante el proceso un centro no gelatinizado con un contenido de humedad igual al contenido inicial de humedad y una coraza completamente gelatinizada con un contenido de humedad igual al contenido de humedad en el equilibrio. En este sentido, el proceso alcanzará el equilibrio cuando desaparezca la región central del grano.

Al analizar la influencia de la temperatura y la concentración de hidróxido de calcio sobre el transporte de materia y la reacción de gelatinización se concluye que la temperatura influye marcadamente en la cinética del proceso, mientras que la concentración de hidróxido de calcio no tiene un efecto significativo en el intervalo 1 - 2%.

La nixtamalización es un proceso controlado por la velocidad de la reacción de gelatinización en el intervalo de temperaturas bajo estudio: 60-90°C. Es decir, la resistencia a la difusión acuosa es menor que la resistencia a la reacción química. Aun cuando la velocidad es controlada por la reacción química durante todo el proceso, la resistencia a la difusión se incrementa a medida que transcurre el tiempo de cocción debido a la formación de una capa gelatinizada en la periferia interna del grano.

Finalmente, la estandarización de la metodología emplea da a diferentes variedades de maíz es relativamente sencilla de desarrollar, ofreciendo posibilidades para la simulación y optimización del proceso.

Siendo la nixtamalización un proceso tradicional, cabe hacer mención de la importancia que tiene el continuar realizando estudios que contribuyan a su optimización.

Este trabajo puede fungir como base teórica para el desarrollo de trabajos posteriores o de otros estudios relativos al tema.

Dentro de los estudios anexos a efectuar se proponen

los siguientes:

correspondiente.

1) Determinar para cada variedad de maíz la correlación entre el radio esférico equivalente y el % de gelatinización. Dado que en el presente trabajo surgió ese inconveniente durante el desarrollo de la simulación en el molino de nix tamal, dicha prueba conduce a la obtención del % de gelatinización para cada tipo de grano de maíz; el cual resulta de acuerdo a lo experimentado ser diferente para cada especie.

Asimismo, cabe mencionar las eventualidades que se pueden presentar durante la distribución del maíz, pudiendo darse el caso de ser heterogéneo. Esto basado en reportes por parte de la Asociación de Propietarios de Molinos de Nixtamal y Tortillerías del D.F. y Area Metropolitana referente a recibir de CONASUPO un producto en esas condiciones; en ocasiones maíz blanco de producción nacional revuelto con maíz amarillo de importación ó de otras variedades. Por tanto, considerando que cada una de las variedades de maíz tienen diferentes propiedades físicas y químicas, en especial la dureza que determina el tipo de endospermo y que influye en el comportamiento del grano durante el proceso de cocción, resulta interesante experimentar con mezclas de posibles combinaciones de tipo de endospermo con la finalidad de determinar para cada una de ellas el % de gelatinización

 Realizar trabajos a temperatura constante, pretendiendo con ello reducir el tiempo en que se lleva a cabo el proceso y evitar las pérdidas en energía que llegan a ser hasta de un 74% (Santín, 1985).

VII BIBLIOGRAFIA

- (1) A.O.A.C. 1980. "Official and Tentative Methods of Analysis" 11 th Ed. Association of Official Analytical Chemist. Washington, D. C.
- (2) Bakshi, A. S. y Sinhg, R.P. (1980). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. J. Food Sci., 45: 1387-1392.
- (3) Bandyophadhyay, S. y Roy, N. C. (1976). Kinetics of absorption of liquid water by paddy grains during parboiling. Indian J. Technol., 14 (1): 27.
- (4) Bandyophadhyay, S. y Roy, N. C. (1977). Studies on swelling and hydration of paddy by hot soaking. J. Food Sci. Technol., 14 (3): 95
- (5) Bazúa C. D. de; Guerra, R. y Rodríguez, A. (1976). Extrusión of high lysine corn and applications in Mexican foods. Presentado en el First Internacional Congress of Engineering and Food. Boston, MA. Agosto 9-13.
- (6) Bazúa, C. D. de; Guerra, R. y Sterner, M.H. (1979). Extruded corn flours as an alternative to lime-heated corn flour for tortilla preparation. J. Food Sci., 44; 940-941.
- (7) Bazúa, C.D. de y Guerra, R. (1980). Los Centros de Investigación y Educación Superior y el Desarrollo de Agroindustrias. Parte II. Nuevos productos agrícolas procesados.

 Tecnol. Aliment. (Mex.), 15 (6): 4-16.

- (8) Becker, H. A. (1959). A Study of diffusion in solids of arbitrary shape, with application to the drying of wheat kernel. J. Applied Polymer Sci., 1(2): 212.
- (9) Becker, H. A. (1960). On the absorption of liquid water by the wheat kernel, Cereal Chem., 37 (3): 309.
- (10) Birch, G. B. y Priestley, R. J. (1973). Degree of ge latinization of cooked rice. Die Starke, 25(3) 98-100.
- (11) Bressani, R.; Braham, J.E. y Béhar M. (1972). Nutritional Improvement of Maize. Proceedings Internacional Conference. INCAP. Guatemala. Marzo 6-8.
- (12) Bressani, R.: Braham, J. E.; Elias, L.G. y Rubio, M. (1979). Further studies on the enrichment of limetreated corn with whole soybeans. J. Food Sci., 44: 1707-1710.
- (13) Buendía, M.O. Tesis. Características morfológicas de mazorca, propiedades físicas y de calidad proteica del maíz (Zea mays L.) normal y mejorado, relacionado con el proceso de nixtamalización. Departamento de Industrias Agrícolas. U.A.CH. Chapingo, Méx., 1981.
- (14) Cabrera, E.; Pineda, U.C.; Durán de Bazúa, C.; Segurajauregui, J. S. y Vernon, E.J. (1984). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during corn nixtamalization. En "Engineering and Food". Vol. I: Engineering Sciences in the Food Industry. Brian M. Mckenna, Ed. Elsevier Applied Science Publishers. Ltd. Pp. 117-125.

- (15) Castillejos, A.; Estrada, O.; Herrero, L.; Lara, V. y
 Durán de Bazúa, C. (1984). Harina de maíz nixtamalizada, estudio comparativo entre el proceso tradicional
 y procesos alternativos. Presentado en el V Encuentro
 Nacional de la AMIDIO. Ciudad Madero, Tamps. Abril
- (16) Cravioto, R. y Cervantes, M. (1965). Eficiencia proteica de la harina de masa enriquecida con harina de soya y la adicionada con proteínas de ajonjolí. Ciencia, 24: 159.
- (17) Cravioto, R. A.; Anderson, R.K.; Lockhart, E.E.; Miranda, F.P. y Harris, R. S. (1945). Nutritive value of the Mexican tortilla. Science, 102: 91-94
- (18) Danckwerts. P. V.; (1951). Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction into particles of various shapes and into falling drops. Trans. Faraday Soc.: 47: 1016.
- (19) Del Valle, F.R. 1972. Producción industrial, distribución y mercadeo de harina para tortilla en México. In Simposio sobre desarrollo y utilización de maíces de alto valor nutritivo. p. 157-182. Colegio de Postgraduados, E.N.A. Chapingo, México
- (20) Del Valle, F.R.; Montemayor, E. y Bourges, H. (1976). Industrial production of soy-enriched tortilla flour by lime-cooking of whole raw corn-soybean mixtures. J. Food Sci. 41(2): 349-351.
- (21) Del Valle, F. R. y Pérez-Villaseñor, J. (1974), Enrichment of tortillas with soy proteins by lime cooking of whole raw soy protein, J. Food Sci. 39: 244-247.

- (22) Durán, C. (1978 a). Procedimiento para cocer maíz por extrusión. SEPAFIN. Pat. Pend No. 15943. México, D. F.
- (23) Durăn, C. (1978 b). Procedure for cooking corn by extrusion. Patent and Trademark Office, Department of -Commerce., E.E.U.U. de A.
- (24) Gámez-Duch, F. 1972. Industrial production, marketing and distribution of tortilla flour in Central América. In "Nutritional Improvement of Maize", Ed. Bressani, R., Braham, J. E. y Béhar, M., p. 161 (INCAP), Guatemala, Guatemala, C. A.
- (25) Gariboldi, F. (1973). Thermic and hydrothermic processes of pretreating rice and milling by products. Riso, 22 (6): 353.
- (26) Guerra, R. (1978). Extrusion, una nueva tecnología aplicada al procesamiento del maíz normal y opaco-2. Tesis U.N.A.M. Fac. Ouímica, México, D.F.
- (27) Guerra, R.; Rodríguez, A. y Durán de Bazúa, C. (1983). High-lysine corn traditional Mexican products from extruded corn meal. Trans ASAE, 26(2): 618-624
- (28) Harper, H.A.; Rodwell, V.W. y Mayer, P.A. (1977). Review of Physiological Chemistry. Lange Medical Publications. 16a. Edición. E.E.U.U. de A. Pag 551.
- (29) Herrera M.; Zyman J.; García Peña J.; Segurajáuregui J. S y Vernon E. J. (1985). Kinetics studies on the alkaline treatment of corn for tortilla preparation. J. Food Science. Enviado a publicación.

- (30) Illescas, R. (1943). La teoría química de la formación del nixtamal. Rev. Soc. Mex. Hist. Nat. Tomo IV. Nos. 3-4: 129-136.
- (31) Indudhara-Swamy, J. M.; Ali. S.Z. y Bhattacharya, K. P. (1971) Hydration of raw and parboiled rice and paddy at room temperature. J. Food Sci. Technol., 8(1): 20
- (32) Johnson, B.A.; Rooney, L.W. y Khan, M.N. (1980). Tortilla making characteristics of micronized sorghum and corn flours. J. Food Sci., 45: 671-674.
- (33) Kast, W. y Jokisch, F. 1972. Paper presented at the Jahrestreffen der Verfahrensingenieure, Cologne, Oct. 1972. (Original not seen; cited by Kruckels (1973)).
- (34) Katz, J. R., y Muschler, F.J. F. (1933). Biochmen. Z. 257, 385.
- (35) Katz. S.H.; Hediger, M.L. y Valleroy, L.A. (1974). Tradicional maize processing techniques in the New World. Science, 184: 765.
- (36) Kruckels. W.H. 1973. On gradient dependent diffusivity. Chem. Eng. Sci. 28: 1565.
- (37) Mahadevappa, M. y Desikachar, H.S.R. (1968). Expansion and swelling of raw and parboiled rice during cooking. J. Food Sci. Technol., 5:59
- (38) Martinez-Herrera, M.L. y Lachance, P.A. (1979). Corn kernel hardness as an index of the alkaline cooking time for tortilla preparation. J. Food Sci., 44: 377-380

- (39) Mertz, E.T. y Bressani, R. (1957). Studies on corn proteins II. Cereal Chem., 35: 146.
- (40) Mertz, E.T. y Bressani, R. (1958). Studies on corn proteins III y IV. Cereal Chem., 35: 156,227.
- (41) Mertz, E.T.; Bates, L.S. y Nelson, O.E. (1964). Mutant gene that changes protein composition and increases lysine content of maize endosperm. Science, 145: 279-280.
- (42) Molina, M.R.; Letona, M. y Bressani, R. (1977). Drum-Drying for the improved production of instant tortilla flour. J. Food Sci., 42: 1432-1434.
- (43) Raghavendra-Rao, S.N. y Juliano, B. O (1970). Effect of parboiling on some physiochemical properties of rice. J. Agr. Food Chem., 18(2): 289
- (44) Roberts., R.L.; Potter, A.L.; Kester, E.B. y Keneaster, K.K. (1954). Effect of processing conditions on the expanded volume, color and soluble starch of parboiled rice. Cereal Chem., 31(2): 121
- (45) Rusnak, B.A.; Chou, C.; Rooney, L.W. y Sullins. R. D. (1980) Effects of micronizing on processing properties of sorghum varieties with different endosperm type. J. Food Sci.
- (46) Santin, C.C. Tesis licenciatura. Consumo y conservación de energía en la industria de la masa y la tortilla. Facultad de Química. U.N.A.M. México, D. F. 1985.
- (47) Smith, J. M. (1970). Chemical Engineering Kinetics

 2a. Edición, Mcgraw Hill-Kogakusha L.T.D. Tokio, Japón.

- (48) Smith, 0; Buckle, T.S. de; Sandoval, A.M. de; y Gon-zález, G.E. (1979). Production of pre-cooked corn flours for arepa making using an extrusion cooker. J. Food Sci., 44: 816-819.
- (49) Steffe, J. F. (1979). Moisture diffusion and tempering in the drying of rough rice. Tesis doctoral no publicada. University of California, E.E.U.U. de A.
- (50) Suzuki, K; Kubota, M.; Omichi, M. y Hosaka, H. (1976). Kinetics studies on cooking of rice. J. Food Sci., 41: 1180-1183.
- (51) Suzuki, K; Aki, M.; Kubota, K. y Hosaka, H. (1977). Studies on the cooking rate equations of rice. J. Food Sci., 42: 1545-1548.
- (52) Trejo-González, A.; Feria-Morales, A. y Wild-Altamirano, C. (1982). The role of lime in the alkaline treatment of corn for tortilla preparation. Adv. Chem. Ser. No. 198 pp 246-263 R.E. Feeney y J.R. Whitaker, Eds. American Chemical Society.
- (53) Trejo-González, A. (1984) Comunicación personal. Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo, A. C. Hermosillo, Sonora. México.

APENDICE I

Cálculo de los parámetros reacción química, Kr y transferencia de masa, Km.

1) Obtención de Kr (reacción química).

A partir de la ecuación 3.2.9:

$$Kr = \varrho r_0 \left[1 - \left[\frac{r_0}{r_0} \right] \right] = \ell \left(Ce - Co \right) \theta$$

Se tiene:

$$r_c = r_o = \frac{Kr(Ce - Co)\theta}{Q}$$
 (A1-1)

·de tal forma que

donde

$$m = \frac{\xi (r_c - r_o)}{\xi \Theta}$$
 (A1-2)

sustituyendo (A1-2) en (A1-1) se tiene que:

$$m = -\frac{Kr (Ce - Co)}{C}$$

Por lo tanto,

$$Kr = -\frac{m?}{(Ce-Co)}$$
 (A1-4)

Los valores obtenidos para cada condición de trabajo se indican en las **Ta**blas I.1 y I.2 para maíz amarillo americano y maíz palomo respectivamente.

2) Obtención de Km (transferencia de masa)

A partir de la ecuación 3.2.10:

$$K_{m} = \frac{e^{\left[\left(\frac{1}{r_{o}^{2}} + \frac{3}{r_{eq}^{3}} + \frac{1}{r_{o}^{2}} + \frac{3}{r_{o}^{3}}\right) - \frac{1}{r_{o}^{3}} + \frac{3}{r_{eq}^{3}} + \frac{3}{r_{o}^{3}} + \frac{3}{r_{o}^{3}} + \frac{3}{r_{o}^{3}}\right)^{2/3}}{2 + \Theta \left(\frac{1}{r_{eq}^{3}} + \frac{1}{r_{o}^{3}} + \frac{3}{r_{o}^{3}}\right)}$$

Se define:

$$A^{t} = \frac{2(Ce-Co)(r_{eq}^{3} - r_{o}^{3})}{Q}$$

$$B' = r_{eq}^{3} - r_{o}^{3}$$

$$C' = L_0^3 \cdot r_{eq}^3$$

Si A', B', C' = constantes, entonces:

$$Km = \frac{\left(\frac{C'}{r_0} - r_c^2 B'\right) - r_0 \left(C' - r_c^3 B'\right)^{2/3}}{A' \Theta}$$

CONCENTRACION Ca (OH)2 (%)	TEMPERATURA	€ (r _c ···r _o) (cm)	€ 9 (min)	m (cm miñ ^{-j})	Ce (g/cm ³)	C (g/cm ³)	Kr (cm min ⁻¹)
1	90	-1.3366	1560	-8.57 X 10 ⁻⁴	2.3139	1.8327	7.31 X 10 ⁻⁴
1	80	-1.3225	2400	-5.51 X 10 ⁻⁴	2.3139	1.8327	4.70 X 10 ⁻⁴
1	70	-1.0577	2400	-4.41 X 10 ⁻⁴	2.3139	1.8327	3.76 X 10 ⁻⁴
1	. 60	-1.9533	2400	-3.97 X 10 ⁻⁴	2.3139	1.8327	3.39 X 10 ⁻⁴
2	90	-1.7431	1560	-11.2 X 10 ⁻⁴	2.0807	1.7399	10.17 X10 ⁻⁴
2	80	-1.3012	2400	-5.42 X 10 ⁻⁴	2.0807	1.7399	4.92 X 10 ⁻⁴
2	70	-1 .0 510	2400	-4.38 X 10 ⁻⁴	2.0807	1.7399	3.98 X 10 ⁻⁴
2	60	-0.9180	2400	-3.82 X 10 ⁻⁴	2.0807	1.7399	3.47 X 10 ⁻⁴

Tabla I.1 Obtención de Kr (Reacción Química)

Variedad de Maíz: Amarillo Americano

CONCENTRACION Co (OH)2 (%)	TEMPERATURA (°C)	ξ(ξ−6)	£ ⊖ (min)	(cm min ⁻¹)	Ce (g/cm ³)	C (g/cm³)	Kr (can min ^{−i})
1	90	-1.4216	1560	-9.11 X 10 ⁻⁴	1.9458	1.3458	6.68 X 10 ⁻⁴
1	80	-1.2081	2400	-5.03 X 10 ⁻⁴	1.9458	1.3458	3.69 X 10 ⁻⁴
1	70	-0.6049	2400	-2.52 X 10 ⁻⁴	1.9458	1.3458	1.85 X 10 ⁻⁴
1	60	-0.5830	2400	-2.43 X 10 ⁻⁴	1.9458	1.3458	1.78 X 10 ⁻⁴
2	90	-1.6079	1560	-10.31 X10 ⁻⁴	1.3525	1.0679	8.85 X 10 ⁻⁴
2	80	-0.9597	2400	-3.99 X 10 ⁻⁴	1.3525	1.0679	3.43 X 10 ⁻⁴
2	70	-0.8356	2400	-3.48 X 10 ⁻⁴	1.3525	1.0679	2.99 X 10 ⁻⁴
2	60	-0.8213	2400	-3.42 X 10 ⁻⁴	1.3525	1.0679	2.94 X 10 ⁻⁴

Tabla I.2 Obtención de Kr (Reacción Química)

Variedad de Maíz: Palomo

rearreglando

$$\left\langle \frac{C^{1}}{r_{0}} - r_{c}^{2} B^{1} \right\rangle - r_{0} \left\langle C^{1} - r_{c}^{3} B^{1} \right\rangle^{2/3} = \operatorname{Km} \Delta^{1} \Theta \qquad (A1-6)$$

$$r_0 \epsilon_0^2 B^{(2/3)} - r_0^2 B^{(2/3)} = KmA^{(1)} \Theta + r_0 C^{(2/3)} - \frac{C^{(1)}}{r_0}$$
 (A1-7)

$$r_c^2 (r_0 B^{12/3} - B^1) - r_0 C^{12/3} + \frac{C^1}{r_0} = KmA^1 \Theta$$
 (A1-8)

de manera que

$$y \in r_c^2 (r_0 B^{12/3} - B^1) - r_0 C^{12/3} + \frac{C^1}{r_0}$$

x = 0

pendiente $m = \frac{\xi y}{\xi x} = A^t K m$

Por lo tanto

$$Km = \frac{m}{A'}$$
 (A1-9)

A partir de esta expresión se obtuvieron los valores reportados en las Tablas I.3 y I.4 para cada condición de trabajo en maíz amarillo americano y maíz palomo respectivamente.

CONCENTRACION Co (OH)2	TEMPERATURA (°C)	A ^l (cm ³)	(cm3)	С ¹ (сп ⁶)	٤ ٢ (cm ⁵)	EX (min)	m (cm ⁵ / min)	Km (cm²/min)
1%	90	0.1870	0.0798	8.80 X10 ⁻³	0,0579	1560	3.71 X 10 ⁻⁵	1.98 X 10 ⁻⁴
1%	80	0.1870	0.0798	8.80 X10 ⁻³	0.0578	2400	2.41 X 10 ⁻⁵	1.29 X 10 ⁻⁴
1%	70	0.1870	0.0798	8.80 X10 ⁻³	0.0569	2400	2.37 X 10 ⁻⁵	1.27 X 10 ⁻⁴
1%	60	0.1870	0.0798	8.80 X10 ⁻³	0.0565	2400	2.35 X 10 ⁻⁵	1.26 X 10 ⁻⁴
2%	90	0.1667	0.0757	8.85 X10 ⁻³	0.05619	1560	3.60 X 10 ⁻⁵	2.16 X 10 ⁻⁴
2%	80	0.1667	0.0757	8.85 X10 ⁻³	0.05555	2400	2.31 X 10 ⁻⁵	1.39 X 10 ⁻⁴
2%	70	0.1667	0.0757	8.85 X1 0 -3	0,05493	2400	2.29 X 10 ⁻⁵	1.37 X 10 ⁻⁴
2%	60	0.1667	0.0757	8.85 X10 ⁻³	0,05452	2400	2.27 X 10 ⁻⁵	1.36 X 10 ⁻⁴

Tabla I.3 Obtención de Km (transferencia de masa)

Variedad de maíz: Amarillo Americano

CONCENTRACION Co (OH)2	TEMPERATURA (°C)	A ^l (cm ³)	B ^l (cm3)	C ^l (cm ⁶)	£ Y (cm ⁵)	£X (min)	m (cm ⁵ /min)	Km (cm²/mn)
1%	90	0.3865	0.1416	0.0330	0.1671	1560		2.77 X 10 ⁻⁴
1%	80	0.3865	0.1416	0.0330	0.1661	2400	6.92 X 10 ⁻⁵	1.79 X 10 ⁻⁴
1%	70	0.3865	0.1416	0.0330	0.1631	2400	6.79 X 10 ⁻⁵	1.76 X 10 ⁻⁴
1%	60	0,3865	0,1416	0,0330	0.1630	2400	6.79 X 10 ⁻⁵	1.76 X 10 ⁻⁴
2%	90	0.2616	0.1124	0.0294	0.1428	1560	9.15 X 10 ⁻⁵	3.50 X 10 ⁻⁴
2%	80	0.2616	0.1124	0.0294	0.1446	2400	6.02 X 10 ⁻⁵	2.30 X 10 ⁻⁴
2%	70	0.2616	0.1124	0.0294	0,1449	2400	6.04 X 10 ⁻⁵	2.30 x 10 ⁻⁴
2%	60	0.2616	0.1124	0.0294	0.1450	2400	6.04 X 10 ⁻⁵	2.30 X 10 ⁻⁴

Tabla I.4 Obtención de Km (transferencia de masa)

APENDICE II

LISTADO DEL PROGRAMA RUNGE-KUTTA

```
INPUT "RADIO EQUIVALENTE = ";
10
   INPUT "RADIO INICIAL = ";RO
15
   INPUT "CONSTANTE DE DIFUSION
20
   INPUT "CONSTANTE DE REACCION
25
26
   INPUT "CONCENTRACION EN EL EQ.
    UILIBRIO = ";CE
   INPUT "CONCENTRACION INICIAL
30
    = "; CO
35
   INPUT "DENSIDAD = ":DE
   INPUT "TIEMPO DE IMPRESION ="
40
   INPUT "INCREMENTO DE TIEMPO #
45
50 INPUT "INCREMENTO DE TIEMPO D
   INPUT "TIEMPO NAXIMO = ";TM

RC = RO

A = KM * VP "
55
100 RC = RO
105 A = KM * KR * (CE - CO) / DE
110 R = (RE ^ 3. - ((RE ^ 3. / RO
     ^ 3.) - 1) # RC ^ 3.) ^ (1 /
    3)
115 K1 = DT * ( - A / (KM + (RC -
    RC ^ 2. / R) * KR))
120 R1 = RC + K1 / 2.
130 K2 = DT * ( - A / (KM + (R1 -
    R1 ^ 2. / R) * KR))
135 R1 = RC - K1 + 2. * K2
140 R = (RE ^ 3. - ((RE ^ 3. / RO
     ^ 3.1 - 1) # R1 ^ 3.1 ^ (1 /
    3)
145 K3 = DT # ( - A / (KM + (RI -
    R1 ^ 2. / R) * KR))
150 RC = RC + (K1 + 4. # K2 + K3)
     16
155 R = (RE ^ 3. - ((RE ^ 3. / RO
     ^ 3.) - 1) * RC ^ 3.) ^ (1 /
    3)
160 T = T + DT
    IF (T - TP) ( O THEN GOTO 1
165
170 PRINT "TIEMPO = "IT
    PRINT "RADIO = "IR
175
180 TP = TP + DP
    IF (T - TM) ( O THEN GOTO 1
185
    15
190
    END
```

Apéndice III

Variación del radio experimental promedio con el Tiempo

VARIEDAD DE MAIZ	AMARILLO AMERICANO							
CONCENTRACION DE Ca(OH)2								
TEMPERATURA (°C)		90	80	70	60			
	TIEMPO (min)	RADIO (cm)	RADIO (cm)	RADIO (cm.)	R ADIO (cm)			
	20	0.4211						
	40	0.4359	0.4232	0.4169				
	60	0.4453	0.4270		0.4228			
	80	0.4568	0.4386	0.4287	0.4279			
	100	0.4721	0.4477	0.4399				
	120	0.4788	0.4579	0.4459	0.4440			
	140	0.4788						
	160	0.4874						
	180	0.4890	0.4698	0.4632	0.4571			
	200	0.4918						
and the second s	220	0.4969						
	240	0.5032	0.4823	0.4754	0.4727			
un de jako er Aleksia van sekt. Notat in erus in er genomen	300	1	0.4857	0.4789	0.4788			
And the second of the second o	360		0.4988	0.4857	0.4823			
	420	l	0.5020	0.4958	0.4943			
	480	I	0.5052	0.5013	0.4986			

- 76

VARIEDAD DE MAIZ		A MARILLO AMERICANO 2 %							
CONCENTRACION DE Cel OH)2									
TEMPERATURA (°C)		90	80	70	60				
	TIEMPO (min)	RADIO (cm)	RADIO (am)	R ADIO (cm)	RADIO (cm)				
	20								
	40	0.4399	0.4229	0.4168	0.4147				
	60	0.4526	0.4247	0.4231	0.4213				
	80	0.4559	0.4403	0.4329	0.4278				
	100	0.4682	0.4462	0.4349	0.4329				
	120	0.4754	0.4528	0.4447	0.4413				
	140	0.4823		i					
	160	0.4874	1	1					
	180	0.4891	0.4646	0.4550	0.4493				
	200	0.4987]	1					
	220	0.5020		1					
	240	0.5057	0.4787	0.4682	0.4664				
	300	İ	0.4823	0.4754	0.473				
	360		0.4988	0.4823	0.482				
	420		0.4988	0.4857	0.487				
	480	1	0.5020	0.4951	0.492				
		.			1				

VARIEDAD DE MAIZ		Р А	L O	M 0					
CONCENTRACION DE Ca(OH)2	1 %								
TEMPERATURA (°C)		90	80	70	60				
	TIEMPO (min)	RADIO (cm)	RADIO (cm)	RADIO (cm)	RADIO (cm)				
	20	0.5279							
	40	0.5498	0.5244	0.5079	0.5076				
	60	0.5508	0.5324	0.5156	0.5155				
	80	0.5661	0.5392	0.5218	0.5215				
	100	0.5722	0.5446	0.5278	0.5281				
	120	0.5745	0.5521	0.5315	0.5346				
	140	0.5794							
	160	0.5986							
	180	0.5999	0.5709	0.5400	0.5394				
	200	0.6044							
	220	0.6044	Ì						
	240	0.6130	0.5794	0.5493	0.5508				
	300	}	0.5899	0.5608	0.5577				
	360	1	0.5976	0.5728	0.5679				
	420	ł	0.6108	0.5818	0.5776				
	480		0.6149	0.5866	0.5837				

VARIEDAD DE MAIZ		P A	L 0	M 0					
CONCENTRACION DE Ca(OH)g	2 %								
TEMPERATURA (°C)		90	80	70	60				
	TIEMPO	RADIO	RADIO	RADIO	RADIO				
	(min)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)				
	20	0.5207	0.5068	0.5068	0.5065				
	40	0.5358	0.5150	0.5129	0.5126				
	60	0.5455	0.5209	0.5171	0.5168				
- 79	80	0.5534	0.5260	0.5229	0 .5224				
	100	0.5610	0.5275	0.5266	0.5263				
	120	0.5660	0.5355	0.5321	0.5324				
	140	0.5754			1				
	160	0.5832	1						
	180	0.5876	0.5507	0.5440	0.5426				
	200	0.5898							
	220	0.5952							
그 그 그 이 이 기계를 잃었는데 된다.	240	0.5989	0.5618	0.5555	0.5544				
	300	Ï	0.5662	0.5627	0.5589				
and the state of t	360	1	0.5737	0.5699	0.5669				
	420	1	0.5829	0.5782	0.5758				
	480	1	0.5874	0.5788	0.5780				

APENDICE IV

LISTADO DEL PROGRAMA DE REGRESION LINEAL MULTIPLE

```
10
    DIM XX(143,15), NW(15), BB(15,1
20
    DIM AD(15), AS(15), S(15)
30
    DIM YH(143), AA(15,15)
40
    DIM X(143, 15), Y(250), A(250)
45
    DIM B(20) XB(15)
50
    PRINT "ENTRE NO. DATOS, NO. VARS
    INPUT M, NX: KY = 1
52
40
    PRINT "ENTRE VALOR DE T DE ST
     UDENT .
              Haritayan Bay Bay Salah dalah da
62
    INPUT TT
80
    PRINT "ENTRE LAS M OBS DE LA
     VAR.1, LAS M DE LA VAR.2, ETC.
100 FOR I = 1 TO NX
110
    FOR J = 1 TO M
120 INPUT X(J, I): NEXT J: NEXT I
150 PRINT "ENTRE LAS M OBS DE Y"
160 FOR I = 1 TO M
170 INPUT Y(I): NEXT I
260 IF KY < > 1 THEN GOTO 360
270 FOR I = 1 TO NX:AD(I) = 0.0:
     AS(I) = 0.0
    FOR J = 1 TO M:AD(I) = AD(I)
    + X(J, I)
290 AS(I) = AS(I) + X(J, I) ^ 2: NEXT
     J
300 \text{ AD}(I) = \text{AD}(I) / \text{M}
310 S(I) = (AS(I) - M * (AD(I) ^{\circ}
    2)) / M
     IF S(I) < = 0 THEN S(I) = 1
320
     E - 09
330 S(I) = SQR (S(I)): NEXT I
    FOR I = 1 TO NX: FOR J = 1 TO
340
350 \times (J,I) = (\times (J,I) - AD(I)) / S
     (I): NEXT J: NEXT I
360
     GOSUB 1540
370 PRINT *MULTIPLE REGRESSION A
     LGORITHM*
380 PRINT
390 FOR I = 1 TO NA
400 SX = 0.0
410 FOR J = 1 TO M -
420 SX = SX + X(J, I): NEXT J
430 XB(I) = SX / M: NEXT I
440 SY = 0.0
450 FOR K = 1 TO M
460 SY = SY + Y(K): NEXT K
                                  - 80 -
470 \text{ YB} = \text{SY} / \text{M}
```

```
480
     PRINT *VARIABLE AVERAGE VALU
490
     FOR I = 1 TO NX
    PRINT "AD("; NW(I); ")="; AD(NW
500
510
     NEXT I
520
    PRINT "YBAR="|YB
    PRINT : PRINT *DESVIACIONES
530
    ESTANDAR"
    FOR I = 1 TO NX: PRINT "DE("
540
     ; NW(I); ") = "; S(NW(I)); NEXT I
    REM C_ALCULATE REGRESSION MA
     TRICES
560 KK = 1
570 FOR I = 1 TO NA

580 FOR J = 1 TO NA

590 SA = 0.0:SB = 0.0

600 FOR K = 1 TO M
610 SA = SA + (X(K, I) - XB(I)) *
     (X(K,J) - XB(J))
620 SB = SB + (Y(K) - YB) * (X(K,
     I) - XB(I))
               630 NEXT K
640 AA(I,J) = SA:A(KK) = SA:KK =
450 B(I) = SB: NEXT J: NEXT I
660 PRINT *MATRIX A*
670 FOR II = 1 TO NA
680 FOR JJ = 1 TO NA
690 IF AA(II, JJ) / M < 0.95 GOTO
680 FOR JJ = 1 TO NA
700 IF II = JJ GOTO 720
    PRINT "A("; II; ", "; JJ; ") = "; AA
710
    (II, JJ) / M
720 REM
730 NEXT JJ: NEXT II
740 GOSUB 1690
750 REM
         SOLVE REGRESSION EQUAT
     IONS
760 REM FORWARD SOLUTION
770 TL = 0.0
780 \text{ KS} = 0
790 JJ = - NA
800 FOR J = 1 TO NA
810 \text{ JY} = \text{J} + 1: \text{JJ} = \text{JJ} + \text{NA} + 1:B
    G = 0:IT = JJ - J
820 FOR I = J TO NA
                            830 \text{ IJ} = \text{IT} + \text{I}
840 BA = ABS (BG) - ABS (A(IJ))
850 IF BA > = 0 GOTO 880
860 BG # A(IJ)
870 IM = I
880 NEXT I
```

```
890 BT = ABS (BG) - TL
900 IF BT > 0 GOTO 930
920 PRINT "SINGULAR MATRIX": GOTO
930 11 = J + NA + (J - 2)
940 IT = IM - J
940 IT = IM - J
950 FOR K = J TO NA
960 I1 = I1 + NA: 12 = I1 + IT: SV =
    A(11)
970 A(I1) = A(I2); A(I2) = SV
980 A(II) = A(II) / BG: NEXT K
990 SV = B(IM):B(IM) = B(J)
1000 B(J) = SV / BG
1010 JN = J - A
1020 IF JN = 0 G0T0 1130
1030 \text{ QS} = \text{NA} * (J - 1)
1040 FOR IX = JY TO MA
1050 I2 = QS + IX:IT = J -- IX
1060 FOR JX = JY TO NA
1070 IJ = NA * (JX - 1) + IX:J2 =
    IJ + IT
1080 A(IJ) = A(IJ) - (A(I2) * A(J
    2))
1090 NEXT JX
1100 B(IX) = B(IX) - (B(J) * A(I2
1110 NEXT IX
1120 NEXT J
1130 NY = NA - 1
1140 IT = NA * NA
1150 FOR J = 1 TO NY
1160 IA = IT - J: IB = NA - J: IC =
    NA .
1170 FOR K = 1 TO J
1180 B(IB) = B(IB) - A(IA) * B(IC
1190 IA = IA - NA; IC = IC - 1
1200 NEXT K
1210 NEXT J
1220 SX = 0.0
1230 FOR I = 1 TO NA
1240 SX = SX + B(I) * XB(I): NEXT
1250 AZ = YB - SX
1260 REM CALCULO DE S Y R TEST
1270 FOR JJ = 1 TO NA
1280 PRINT "B("; JJ; ") = "; B(JJ); NEXT
1290 PRINT "AZERO="IAZ
1300 REM CALCULATE S Y R TEST
    VALUES
1310 ST = 0.0
1320 FOR J = 1 TO M:S1 = 0.0
1330 FOR K = 1 TO NA - {
                              - 82 -
```

```
1340 S1 = S1 + B(K) # X(J,K): NEXT
1350 YH(J) = AZ + S1
1360 DI = (Y(J) - YH(J)) ^ 2
1370 ST = ST + DI: NEXT J
1380 UT = 0.0
1390 FOR I = 1 TO M
1400 UT = UT + (Y(I) - YB) ^ 2: NEXT
1410 SR = UT - ST
1420 RT = SR / UT
1430 PRINT "OBSERVED VS PREDICTE
     D.
1440 FOR KK = 1 TO M
1450 PRINT "Y(";KK;")=";Y(KK);"
          YHAT ("; KK; ") = "; YH(EK); "
       RES= "; Y (KK) - YH (KK)
1460 NEXT KK: PRINT "SUMST =";UT
1470 PRINT "STEST="1ST
1480 PRINT "RTEST=";RT
1485 FOR JJ = 1 TO NA
1490 PRINT "B(";JJ;")=";B(JJ);"
     (";B(JJ) - 1.96 * SQR ((ST /
(M - NA)) * BB(JJ,JJ));", "
     (M - NA)) * BB(J), J)); *,

(B(J)) + 1.96 * SQR ((ST /

(M - NA)) * BB(JJ, JJ)); *) *
1500 NEXT JJ
1510 PRINT "AZERO="; AZ; " ("; AZ -
     1.96 * SQR (;ST / (M ^ 2 - NA * M))); ", ";AZ + 1.96 * SQR
(ST / (M ^ 2 - NA * M));")"

1520 FOR L = 1 TO NA: PRINT "L="
;L: IMPHT TY
     IL: IMPUT EX
1530 B(L) = B(L) / S(ZX): PRINT
     B(";ZX;")=";B(L)
1540 AZ = AZ - B(L) * AD(ZX): NEXT
     L: PRINT "AZ=";AZ
1550 END
1560 PRINT "ENTRE NA"
1565 PRINT "NA=SUBCONJUNTO DE LA
     S NX VARIABLES ORIGINALES"
1570 INPUT NA
1580 NN = NA * NA
1590 PRINT "ENTRE ORDEN 1-NX"
1500 FOR I = 1 TO NX
1610 INPUT NW(I): NEXT I
1620 FOR J = 1 TO NX: FOR I = 1 TO
     М
1630 \times (I,J) = \times (I,HW(J)).
1640 NEXT I: NEXT J
1640 NEXT I: NEXT J
1650 FOR J = 1 TO NX: FOR I = 1 TO
1660 X(I,J) = XX(I,J)
1660 X(I,J) = XALL, J
1670 NEXT I: NEXT J
```

```
1680 RETURN
1690 EPS = 1E - 07
1700 FOR I = 1 TO NA
1710 FOR J = 1 TO NA
1720 IF I < > J GOTO 1750 A Constant
1730 BB(I,J) = 1
1740 GOTO 1760
1750 BB(I,J) = 0
1750 BBAL, ...
1760 REM
1770 NEXT J: NEXT I
1780 DE = 1
1790 FOR K = 1 TO NA
1800 IF K > = NA GOTO 1970
1820 AX = ABS (AA(K,K))
1830 K1 = K + 1
1840 FOR I = K1 TO NA
1840 FUR 1 = K1 10 Nn
1850 IF AX > = ABS (AA(I,K)) GOTO
     1880
1860 IX = I
1870 AX = ABS (AA(I,K))
1880 REM
1890 NEXT I
1890 NEXT I
1900 IF IX = K GOTO 1970
1920 AP = AA(IX,J):AA(IX,J) = AA(
K, J)
1930 AA(K, J) = AP:BP = BB(IX, J):B
     B(IX,J) = BB(K,J) -
1940 BB(K,J) = BP
1950 NEXT J
1960 DE = - DE
1970 REM
1980 IF ABS (AA(K,K)) ( = EPS GOTO
2180
1990 DE = AA(K,K) * DE
2000 DI = AA(K,K)
2010 FOR J = 1 TO NA
2020 AA(K, J) = AA(K, J) / DI
2030 BB(K, J) = BB(K, J) / DI
2040 NEXT J
2050 FOR I = 1 TO NA
2060 AM = AA(I,K)
2070 IF I = K THEN GOTO 2120
2080 FOR J = 1 TO NA
2090 \text{ AA}(I,J) = \text{AA}(I,J) - \text{AM * AA}(I,J)
     K,J)
2100 BB(I,J) = BB(I,J) - AM * BB(
     K, J)
2110 NEXT J
2120 REM
2130 HEXT I
2140 NEXT K
2150 PRINT
2160 PRINT "DETERMINANTE="; DE
2170 RETURN
2180 PRINT "*****MATRIZ SINGULA
     R*****
2190 RETURN
```

APENDICE V

LISTADO DEL PROGRAMA RUNGE-KUTTA

```
10
    INPUT "RADIO EQUIVALENTE = ";
15
    INPUT "RADIO INICIAL = "IRO
    INPUT "CONSTANTE DE DIFUSION
20
     = ":KM
25
    INPUT "CONSTANTE DE REACCION
     = "1KR
26
    INPUT "CONCENTRACION EN EL EQ
     UILIBRIO = ";CE
20
    INPUT "CONCENTRACION INICIAL
     = "1CO
35
    IMPUT "DENSIDAD = ":DE
    INPUT "TIEMPO DE IMPRESION ="
40
45
    IMPUT "INCREMENTO DE TIEMPO =
      ":DT
    INPUT "INCREMENTO DE TIEMPO D
50
     E IMPRESION = ":DP
55
    IMPUT "TIEMPO MAXIMO = "; TN
60
    INPUT "TEMPERATURA DE INFLEXI
     ON=":TI
61
    INPUT "AA="; AA
    IMPUT "BB=";BB
ś2
63
    INPUT "CC=";CC
54
    IMPUT "DD=":DD
    INFUT "AM=": AM
65
    INFUT "BM=";BM
Só
67
    INPUT "DM=":DM
    IMPUT "EM=":EM
68
    IMPUT "AR="; AR
69
    INPUT "BR=";BR
70
    INPUT "DR="; DR
71
72
    INPUT "ER="; ER
73
    INPUT "CONCENTRACION INICIAL
     DE LAS AGUAS DE NIXTAMALIZAC
     ION =" C
100 RC = RO
101
     GOTO 103
102
     IF (TE - TI) > 0 THEN GOTO
     105
103 TE = AA + BB * T
     GOTO 106
105 TE = CC - DD * LOG (T)
106 KM = AM + BM * C + DN * TE +
     EM * TE ^ 2.
107 FR = AR + BR * C + DR * TE +
     ER * TE ^ 2.
109 A = KM * KR * (CE - CO) / DE
110 R = (RE ^ 3. - ((RE ^ 3. / RO
      ^ 3.) - 1) * RC ^ 3.) ^ (1 /
     3)
```

```
115 K1 = DT * ( - A / (KM + (RC - RC ^ 2. / R) * KR))

120 R1 = RC + K1 / 2.
120 R1 = RC + K1 / 2.
125 R = (RE ^ 3. - ((RE ^ 3.))/ RO
     - (RE ~ 3. - 1) * R1 (3.) (1 /
130 K2 = DT * ( - A / (KN + (R1 - R1 ^ 2. / R) * KR))

135 R1 = RC - K1 + 2 * K2
     3).
3)
145 K3 = DT * ( - A / (KM + (R1 -
     R1 ^ 2. / R1 * KR1)
 150 RC = RC + (K1 + 4. * K2 + K3)
 3)
 160 T = T + DT
     = T + DT
IF (T - TP) < O THEN - GOTO 1
 165
 170 PRINT "TIEMPO = "|T
175 PRINT "RADIO = "|R
     PRINT *RADIO = "|R
PRINT *TEMPERATURA = "|TE
```

155 IF (T - TM) < 0 THEN GOTO 1

175

180 TP = TP + DP

15 190 END