



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

PROCESO DE NIXTAMALIZACIÓN EN UN SISTEMA FOTOACUSTICO DIFERENCIAL.

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS**

P R E S E N T A:

ISABEL REYES CORTÉS

ASESORES:

**DRA. ELSA GUTIÉRREZ CORTEZ
DR. DIEGO GERMAN ESPINOSA ARBELÁEZ**

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO ABRIL, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Proceso de nixtamalización en un Sistema Fotoacústico Diferencial

Que presenta la pasante: Isabel Reyes Cortés

Con número de cuenta: 096072343 para obtener el Título de: Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 09 de Junio de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

| | NOMBRE | FIRMA |
|---------------|---------------------------------|-------|
| PRESIDENTE | M. en I. Fernando Beristain | |
| VOCAL | I.B.Q. Saturnino Maya Ramírez | |
| SECRETARIO | Dra. Elsa Gutiérrez Cortez | |
| 1er. SUPLENTE | M. en C. Ignacio Martínez Trejo | |
| 2do. SUPLENTE | Dr. Enrique Martínez Manrique | |

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac

El presente trabajo fue financiado por el proyecto PAPIIT: IT231511-3 Nanopartículas en recubrimientos comestibles para la conservación de frutas frescas cortadas, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM.

AGRADECIMIENTO

Agradezco al Poder Superior por permitirme la vida.

*“No puedo decir lo que es este poder. Lo único que sé es que existe.”
(Alexander Graham Bell 1847-1922)*

DEDICATORIAS

Este trabajo representa la culminación de mi etapa estudiantil universitaria y como muestra de agradecimiento lo dedico a:

- ✓ Mis padres: Roberto e Iliana. Gracias por apoyarme moral y materialmente para que esto sea posible. Gracias por ser mis padres y darme la vida. Gracias por ser mi fuente inagotable de amor. Son los mejores padres para mí. Los amo.
- ✓ Mis hermanos: Fabián, Alfonso, Ricardo, Roberto, Gerardo, Juan y José (✝). Gracias por su ayuda y apoyo incondicional. Gracias por la felicidad de ser parte de ustedes. Gracias por ser mis compañeros de vida favoritos. Los amo.
- ✓ Mis abuelitos: Alfonso (✝) y Pomposa por todo lo recibido. Con profundo agradecimiento y respeto para ustedes.
- ✓ Mis amigas: Guadalupe, Maritza, Lore, Caro, Dome, Bere, Ivette, Sara, por aceptar ser parte de mi familia por elección. Gracias por todas las experiencias de vida. Las quiero mucho chicas. A Claudia y Sonia por su amistad y compañía.
- ✓ Mis sobrinos: Emiliano, Santiago, Paloma y Mariana por su ternura y amor.
- ✓ Candy (✝) por todo lo recibido.
- ✓ Las Familias Reyes Vega y Cortés Sánchez, por todo el apoyo. Me siento muy feliz por ser parte de ustedes.
- ✓ Mi asesora de Tesis Elsa Gutiérrez. Gracias por su paciencia y confianza.
- ✓ La Universidad Nacional Autónoma de México por la educación universitaria recibida.

RESUMEN

La conservación de los alimentos ha sido una de las preocupaciones fundamentales del hombre para asegurar su subsistencia. En la actualidad, la cuestión tiene aún mayor importancia, ya que en las poblaciones urbanas necesitan grandes cantidades de alimentos los cuales son producidos y transformados en lugares muy lejanos, por eso se requiere transportarlas a los consumidores. En ese contexto el ingeniero en alimentos necesita conocer las características de la materia prima para darle seguimiento durante todo el proceso de transformación a producto terminado, de ahí que recurre a todas las técnicas existentes en la caracterización de los materiales y busca aplicar los métodos más recientes con nuevas tecnologías. Por esa razón el objetivo de este trabajo fue implementar con nuevos instrumentos un sistema fotoacústico ya existente en un campus de la UNAM, con la finalidad de realizar en él las pruebas para ingeniería de los alimentos. Entre los instrumentos seleccionados e instalados fueron las resistencias para calentar, los termopares, la chaqueta aislante, el selector de longitud de onda. También se diseñó, construyó y caracterizó una celda fotoacústica diferencial cerrada de aluminio, con lentes de cuarzo y una referencia de oro para realizar pruebas de la primera etapa (cocimiento) del proceso de nixtamalización a diferentes condiciones experimentales. Una vez acondicionado el sistema fotoacústico y complementado con una celda con especificaciones para la nixtamalización, se realizó un manual de operación para el equipo y se llevaron a cabo pruebas de cocimiento a granos de maíz con temperaturas de 72, 82 y 92 °C. De estas corridas experimentales se censaron sus señales fotoacústicas y se construyeron sus respectivos acustigramas que fueron analizados *in situ* para detectar cambios en el pericarpio de maíz. Los cambios morfológicos de esta parte del grano se evaluaron por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío (MEB-V), los cambios microestructurales por difracción de rayos X (DRX) y la concentración de calcio fijada por espectroscopia de absorción atómica. Con estos resultados se establecieron las mejores condiciones para promover cambios significativos en pericarpio de maíz, ya que gobiernan la difusión de la solución alcalina al 2% hacia el interior del grano. Los cambios más drásticos ocurrieron a temperatura de 92 °C.

Palabras clave: *Acustigrama, fotoacústica, maíz, morfológicos, pericarpio.*

| ÍNDICE | |
|--|---------------|
| CONTENIDO | PAGINA |
| RESUMEN | i |
| ÍNDICE | 1 |
| LISTA DE FIGURAS | 5 |
| LISTA DE CUADROS | 9 |
| INTRODUCCIÓN | 10 |
| CAPITULO 1: ANTECEDENTES | 13 |
| 1.1 Técnicas ópticas de análisis..... | 13 |
| 1.1.1 Técnicas instrumentales..... | 13 |
| 1.1.2 Métodos ópticos espectroscópicos. | 14 |
| 1.2 Espectroscopia..... | 16 |
| 1.2.1 Origen de la espectroscopia..... | 17 |
| 1.2.2 El espectro electromagnético..... | 18 |
| 1.2.3 La naturaleza de la luz..... | 23 |
| 1.2.4 Aplicaciones de la espectroscopia..... | 26 |
| 1.3 Espectroscopia fotoacústica..... | 27 |
| 1.3.1 Descubrimiento del efecto fotoacústico..... | 28 |
| 1.3.2 Mecanismos de generación de señal fotoacústica en sólidos... | 31 |
| 1.3.3 Celda fotoacústica..... | 32 |
| 1.3.4 Aplicaciones de la espectroscopia fotoacústica..... | 36 |
| 1.4 Componentes de un sistema fototérmico. | 37 |
| 1.5 Aplicaciones en alimentos..... | 40 |
| 1.6 El grano de maíz. | 41 |
| 1.6.1 Estructura. | 41 |
| 1.6.2 Composición química general. | 42 |
| 1.6.3El pericarpio y sus características. | 42 |
| 1.7 El proceso de nixtamalización..... | 44 |
| 1.7.1 Cambios físicos y químicos en el pericarpio..... | 46 |
| 1.7.2 Importancia del pericarpio en la difusión de calcio en granos de maíz durante la nixtamalización. | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 1.8 Estudios del pericarpio durante la nixtamalización por fotoacústica diferencial..... | 51 |
| 1.9 Evaluación <i>in situ</i> del pericarpio de maíz por fotoacústica diferencial durante el proceso de nixtamalización..... | 52 |
| CAPITULO 2: METODOLOGIA..... | 54 |
| PROBLEMA, OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS PARTICULARES..... | 54 |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 54 |
| Actividades para el objetivo particular 1. | 56 |
| 2.1 Diseño y construcción de una celda fotoacústica diferencial..... | 56 |
| 2.1.1 Diseño..... | 57 |
| 2.1.2 Construcción..... | 59 |
| Actividades para el objetivo particular 2. | 62 |
| 2.2 Selección de los componentes e instrumentación del sistema fotoacústico. | 62 |
| 2.2.1 Fuente de excitación..... | 66 |
| 2.2.2 Modulador Acusto-óptico..... | 67 |
| 2.2.3 Diafragma (selector de longitud de onda)..... | 67 |
| 2.2.4 Divisor de haz..... | 68 |
| 2.2.5 Espejos móviles..... | 68 |
| 2.2.6 Monocromador..... | 68 |
| 2.2.7 Detector de la señal (micrófono de electreto)..... | 70 |
| 2.2.8 Lock-In..... | 70 |
| 2.2.9 Amplificador de la señal..... | 72 |
| 2.2.10 Cables coaxiales..... | 74 |
| 2.2.11 Lectura de la señal..... | 74 |
| 2.2.12 Multímetro digital de funciones avanzadas..... | 75 |
| 2.2.13 Programador y controlador de la temperatura..... | 76 |
| 2.2.14 Relevador del estado sólido..... | 77 |
| 2.2.15 Montaje del sistema fotoacústico diferencial..... | 77 |
| 2.2.16 Manual de operación del sistema fotoacústico diferencial..... | 77 |
| Actividades para el objetivo particular 3. | 77 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3 Descripción de actividades preliminares..... | 77 |
| 2.3.1 Validación de termopares..... | 77 |
| 2.3.2 Separación manual de pericarpios..... | 79 |
| 2.3.3 Caracterización del pericarpio del grano nativo..... | 80 |
| 2.4 Cocción de granos de maíz en la celda fotoacústica diferencial..... | 83 |
| 2.5 Obtención de la señal fotoacústica..... | 85 |
| Actividades objetivo particular 4..... | 86 |
| 2.6 Determinación de cambios morfológicos en el pericarpio del grano cocido por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío (SEM- LV)..... | 86 |
| 2.7 Determinación de cambios micro estructurales: Difracción de rayos X (DRX)..... | 87 |
| 2.8 Determinación de calcio fijado: Espectroscopia de absorción atómica (EAA)..... | 90 |
| CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION..... | 92 |
| Actividades para el objetivo particular 1. | 92 |
| 3.1 Resultados del diseño y construcción de una celda fotoacústica diferencial. | 92 |
| 3.1.1 Diseño..... | 92 |
| 3.1.2 Construcción..... | 92 |
| Actividades para el objetivo particular 2..... | 101 |
| 3.2 Resultados de la selección de los componentes e instrumentación del sistema fotoacústico. | 101 |
| 3.2.1 Fuente de excitación..... | 101 |
| 3.2.2 Modulador Acusto-óptico..... | 105 |
| 3.2.3 Diafragma (selector de longitud de onda)..... | 106 |
| 3.2.4 Divisor de haz..... | 108 |
| 3.2.5 Espejos móviles..... | 108 |
| 3.2.6 Monocromador..... | 110 |
| 3.2.7 Detector de la señal (micrófono de electreto) | 110 |
| 3.2.8 Lock-In..... | 111 |
| 3.2.9 Amplificador de la señal..... | 112 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.10 Cables coaxiales..... | 113 |
| 3.2.11 Lectura de la señal..... | 114 |
| 3.2.12 Multímetro digital de funciones avanzadas..... | 115 |
| 3.2.13 Programador y controlador de la temperatura..... | 116 |
| 3.2.14 Relevador del estado sólido..... | 117 |
| 3.2.15 Montaje del sistema fotoacústico diferencial..... | 118 |
| 3.2.16 Manual de operación del sistema fotoacústico diferencial.... | 119 |
| Actividades para el objetivo particular 3. | 121 |
| 3.3 Resultados de actividades preliminares..... | 121 |
| 3.3.1 Validación de termopares..... | 121 |
| 3.3.2 Separación manual de pericarpios..... | 122 |
| 3.3.3 Caracterización del pericarpio del grano nativo..... | 122 |
| 3.4 Resultados de la cocción de granos de maíz en la celda fotoacústica diferencial..... | 126 |
| 3.5 Resultados de la obtención de la señal fotoacústica..... | 127 |
| Actividades objetivo particular 4..... | 129 |
| 3.6 Resultados de la determinación de cambios morfológicos en el pericarpio del grano cocido por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío (SEM- LV) | 129 |
| 3.7 Resultados de la determinación de cambios micro estructurales: Difracción de rayos X (DRX)..... | 131 |
| 3.8 Resultados de la determinación de calcio fijado: Espectroscopia de absorción atómica (EAA)..... | 134 |
| CONCLUSIONES..... | 137 |
| RECOMENDACIONES..... | 138 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 139 |

LISTA DE FIGURAS

| FIGURA | | PAGINA |
|---------------|--|---------------|
| 1.1 | Clasificación de técnicas instrumentales..... | 14 |
| 1.2 | Espectro electromagnético. | 20 |
| 1.3 | Longitud de onda. | 24 |
| 1.4 | Fotófono construido por A.G. Bell. | 28 |
| 1.5 | El espectrófono de Bell. | 29 |
| 1.6 | Mecanismos básicos de producción la señal fotoacústica. | 31 |
| 1.7 | Corte transversal de una celda fotoacústica cerrada. | 33 |
| 1.8 | Corte transversal de una celda fotoacústica abierta. | 35 |
| 1.9 | Fenómeno fototérmico causado por la iluminación de la cara superior de la muestra por una emisión de luz modulada..... | 39 |
| 1.10 | Estructura anatómica del grano de maíz. | 41 |
| 1.11 | Capas del pericarpio de maíz. | 42 |
| 1.12 | Modelo de la degradación del pericarpio de maíz durante la nixtamalización..... | 47 |
| 2.1 | Cuadro metodológico experimental. | 55 |
| 2.2 | Representación del diseño de una celda fotoacústica..... | 56 |
| 2.3 | Parte superior de la celda fotoacústica diferencial de aluminio... | 57 |
| 2.4 | Diseño de las partes de la celda fotoacústica diferencial abierta. | 58 |
| 2.4 a) | Parte superior de la celda..... | 58 |
| 2.4 b) | Parte inferior de la celda..... | 58 |
| 2.5 | Parte inferior de la celda fotoacústica diferencial. | 59 |
| 2.6 | Diagrama del sistema fotoacústico diferencial. | 63 |
| 2.7 | Elementos generadores de láser. | 64 |
| 2.8 | Configuración básica de un monocromador. | 69 |
| 2.9 | Concepto básico de un amplificador. | 73 |
| 2.10 | Pericarpios de maíz nativo. | 79 |
| 2.11 | Cocción de los granos en la celda fotoacústica diferencial..... | 83 |
| 2.11 a) | Cámaras de la celda fotoacústica..... | 83 |
| 2.11 b) | Referencia y muestra..... | 83 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.11 c) | Colocación de la muestra..... | 83 |
| 2.12 | Montaje final de la celda fotoacústica diferencial. | 84 |
| 2.12 a) | Tornillos de seguridad..... | 84 |
| 2.12 b) | Celda fotoacústica aislada..... | 84 |
| 2.12 c) | Celda fotoacústica cerrada y aislada..... | 84 |
| 2.12 d) | Controlador de temperatura..... | 84 |
| 2.13 | Haz de luz láser modulado y direccionado sobre las ventanas de cuarzo en la muestra y la referencia. | 85 |
| 2.14 | Microscopio electrónico de barrido a bajo vacío..... | 87 |
| 2.14 a) | Porta muestra..... | 87 |
| 2.14 b) | Microscopio electrónico..... | 87 |
| 2.15 | Difractómetro de polvos Siemens D 5000, para rayos X..... | 88 |
| 2.16 | Colocación de la muestra para rayos X. | 89 |
| 2.16 a) | Porta muestra..... | 89 |
| 2.16 b) | Llenado de porta muestra para la determinación..... | 89 |
| 2.17 | Espectrofotómetro. | 90 |
| 2.17 a) | Carrusel con vasos..... | 90 |
| 2.17 b) | Digestor de microondas..... | 90 |
| 3.1 | Celda fotoacústica diferencial construida..... | 92 |
| 3.2 | Parte superior de la celda..... | 93 |
| 3.3 | Ventanas de cuarzo..... | 94 |
| 3.3 a) | Colocadas y selladas a la celda..... | 94 |
| 3.3 b) | Vista por fuera de la celda..... | 94 |
| 3.3 c) | Vistas por dentro de la celda..... | 94 |
| 3.4 | Laminilla de oro utilizada como referencia..... | 95 |
| 3.5 | Detector de la señal..... | 96 |
| 3.5 a) | Micrófonos de electreto..... | 96 |
| 3.5 b) | Colocación de los micrófonos en la parte superior de la celda... | 96 |
| 3.6 | Diafragma de electret del micrófono..... | 97 |
| 3.7 | Mezclador de aluminio y empaque de neopreno. | 98 |
| 3.8 | Resistencia plana Flexible..... | 99 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.9 | Registro de temperatura..... | 100 |
| 3.9 a) | Termopares tipo T. | 100 |
| 3.9 b) | Termopares con diferente punta..... | 100 |
| 3.10 | Termopares colocados en celda. | 100 |
| 3.11 | Chaqueta aislante para la celda. | 101 |
| 3.12 | Tipos de láser..... | 102 |
| 3.12 a) | Láser verde..... | 102 |
| 3.12 b) | Láser rojo..... | 102 |
| 3.13 | Perfil gaussiano del láser utilizado. | 103 |
| 3.14 | Láser utilizado en el sistema como fuente de excitación..... | 105 |
| 3.15 | Modulador Acusto- óptico. | 105 |
| 3.16 | Acoplamiento entre la fuente de excitación (laser) y el selector de longitud de onda (modulador acusto-óptico..... | 106 |
| 3.17 | Diafragma selector de longitud de onda. | 107 |
| 3.18 | Selección del haz de luz laser modulado. | 107 |
| 3.18 a) | Vista anterior..... | 107 |
| 3.18 b) | Vista posterior..... | 107 |
| 3.19 | Divisor de haz. | 108 |
| 3.20 | Espejos de policarbonato y poliestireno. | 109 |
| 3.21 | Haz de luz laser dirigido a la celda fotoacústica. | 109 |
| 3.22 | Lock-In instalado al sistema fotoacústico. | 111 |
| 3.23 | Amplificador de la señal. | 112 |
| 3.24 | Conexión entre los componentes de la celda..... | 113 |
| 3.24 a) | Cable coaxial..... | 113 |
| 3.24 b) | Parte interna del cable..... | 113 |
| 3.24 c) | Conexión del cable coaxial con la celda fotoacústica..... | 113 |
| 3.25 | Cable de conexión físico GPIB. | 114 |
| 3.26 | Multímetro digital de funciones avanzadas. | 115 |
| 3.27 | Control de la temperatura de cocción..... | 116 |
| 3.27 a) | Programador-controlador de temperatura Watlow de 1/16 DIN serie 90..... | 116 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.27 b) | Entradas y salidas del controlador..... | 116 |
| 3.27 c) | Programando al controlador..... | 116 |
| 3.28 | Relevador del estado sólido. | 117 |
| 3.29 | Montaje del sistema fotoacústico diferencial. | 118 |
| 3.30 | Gráfica de lectura de termopares para agua destilada..... | 122 |
| 3.31 | Micrografía del espesor de pericarpio de maíz nativo..... | 123 |
| 3.32 | Micrografía de la morfología del pericarpio del grano de maíz nativo. | 123 |
| 3.33 | Difractograma de Rayos X para pericarpio nativo o crudo..... | 124 |
| 3.34 | Pantalla de proceso de medición del sistema fotoacústico..... | 126 |
| 3.35 | Historia térmica de cocción de maíz en pericarpio en celda fotoacústica a diferentes temperaturas. | 127 |
| 3.36 | Fotoacustigramas de pericarpios durante de la etapa de cocimiento. | 128 |
| 3.37 | Micrografías de cambios morfológicos del pericarpio a diferentes temperaturas. | 130 |
| 3.37 a) | Nativo..... | 130 |
| 3.37 b) | Procesado a 72 °C..... | 130 |
| 3.37 c) | Procesado a 82 °C..... | 130 |
| 3.37 d) | Procesado a 92 °C..... | 130 |
| 3.37 e) | Modificación del pericarpio..... | 130 |
| 3.38 | Micro estructura de la pared del pericarpio. | 132 |
| 3.39 | Difractogramas de pericarpios de maíz al término de la etapa de cocimiento..... | 133 |
| 3.40 | Contenido de calcio en pericarpio durante la etapa de cocción obtenido a diferentes temperaturas..... | 135 |

LISTA DE CUADROS

| CUADRO | | PAGINA |
|---------------|---|---------------|
| 1.1 | Clasificación de los métodos espectroscópicos..... | 16 |
| 2.1 | Valores de temperatura del calentamiento de agua destilada... | 78 |
| 3.1 | Características del láser verde..... | 104 |
| 3.2 | Especificaciones del multímetro digital avanzado..... | 115 |

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado el interés científico por entender los cambios en las propiedades de los alimentos, no sólo por su importancia en la dieta, sino también debido a la necesidad de conocer su evolución durante las etapas de los procesos de transformación para establecer las condiciones de manufactura, manejo, transporte y almacenamiento de la materia prima y de los productos terminados para alargar su vida útil.

Los materiales alimenticios de origen vegetal generalmente son un conjunto conformado por un sistema complejo de componentes que interaccionan entre sí, difícil de analizar, que van a cambiar dependiendo de la variedad, cosecha o de las condiciones de cultivo en que han sido obtenidos.

Es necesario conocer las propiedades del conjunto para darle un manejo correcto en el procesamiento, dada su complejidad a veces es imposible tener un valor real, utilizándose sólo aproximaciones. Se requiere de técnicas eficientes, rápidas, con alta sensibilidad y bajo costo para obtener parámetros fisicoquímicos importantes, útiles para el diseño de equipos y procesos nuevos, o bien, para el rediseño de procesos y equipos ya en operación. En este camino el hombre crea métodos de análisis cada vez más eficaces e incorpora la mejor tecnología a su disposición. El campo de estudio mediante la aplicación de técnicas fototérmicas abre un nuevo campo en la investigación para caracterizar materiales que pueden resolver precisamente este tipo de problemáticas (Tam, 1986). Estas técnicas abarcan un amplio intervalo de fenómenos basados en la conversión de la energía óptica en calor, permitiendo estudiar los efectos de la interacción radiación-materia, dentro de las cuales tenemos: fotoacústica (PA), piezoeléctrico (PZ), efecto mirage (OBD), reflectancia (MOR), radiometría fototérmica infrarroja (PTR), fotopiroeléctrico (PPE), que son de amplia aplicación y están siendo usadas por investigadores en campos tan diversos como: química, biología, física, ingeniería o multidisciplinarias, utilizando varios métodos que difieren en el principio de detección, aplicándose para analizar sólidos, semisólidos, líquidos y gases (Rodríguez *et al.*, 2007).

Una técnica de aplicación reciente, denominada espectroscopia fotoacústica, permite de una manera no destructiva el análisis de materiales orgánicos *in situ*. El efecto fotoacústico ha tenido un papel muy importante en el desarrollo histórico de las ciencias fototérmicas y es un método ampliamente utilizado. En las últimas dos décadas, la detección fotoacústica ha probado ser una técnica útil y confiable para la caracterización de las propiedades ópticas, térmicas y fisicoquímicas entre otras de materiales inorgánicos y orgánicos, tanto de sólidos como de líquidos (Balderas-López y Madelis, 2001).

La generación y propagación de la onda térmica que se aplique en un material dependerá de la fuente de calor modulada como potencia, el tipo de fuente (rayo láser), la frecuencia de modulación, la longitud de difusión (profundidad de la penetración del rayo) y el tamaño del haz, así como de las propiedades propias del material como la difusividad térmica, emisividad y coeficiente de absorción. La técnica proporciona información cuantitativa relacionada con parámetros ópticos, mecánicos, geométricos y térmicos, también se pueden estudiar procesos de relajación no radiativos en el volumen y en la superficie de manera muy precisa, así como obtener estudios de perfiles en materiales, tales como la difusividad y conductividad térmica (Adams, 1977).

En los últimos años se ha utilizado la técnica de fotoacústica en la caracterización de materiales compuestos (Sosman *et al.*, 1994), biopolímeros (Yañez-Limón *et al.*, 1995), polímeros (Balderas-López y Madelis, 2001). En el área de alimentos López-Bueno *et al.* (2003) y Rodríguez *et al.* (2007) realizaron estudios con vapor de agua para evaluar la permeabilidad en películas orgánicas, ellos reportaron que la señal de amplitud normalizada y obtenida, mostró un comportamiento lineal en función de la humedad adquirida por el material. Por otro lado Hurtado-Castañeda *et al.* (2005) simuló algunas etapas de procesos en una celda fotoacústica diferencial para realizar un análisis comparativo de la influencia de la temperatura en la difusión de agua en materiales. Ellos concluyeron que se presentan cambios fisicoquímicos en ciertos tiempos en las propiedades de los materiales orgánicos. Un aspecto importante es

que ya contando con el sistema fotoacústico, se pueden diseñar diferentes celdas, dependiendo del proceso que se desee estudiar y de las necesidades. Más recientemente Gutiérrez-Cortez *et al.* (2010) estudio el proceso de nixtamalización a diferentes condiciones experimentales. Ellos observaron cambios morfológicos y microestructurales de maíz durante la etapa de cocimiento.

De tal manera que se puede contar con una familia de celdas para simular procesos o estudiar operaciones unitarias a altas temperaturas, bajas temperaturas, evaluación de permeabilidad de membranas, cambios en las proteínas, en las propiedades de polvos, aceites, geles, emulsiones y diversidad de estudios donde se obtendrán resultados *in situ* (Rosencwaig, 1980).

El propósito de este trabajo fue acondicionar un sistema fotoacústico para pruebas en el área de alimentos, mediante la instrumentación de algunos materiales que proporcionen acondicionamiento de muestras complicadas de analizar y de diseñar una celda fotoacústica diferencial. Esta celda se utilizó como un equipo prototipo para trabajar procesos térmicos, específicamente nixtamalización de maíz a diferentes condiciones de trabajo. Dentro de las ventajas que presenta es que el estudio se puede realizar con una cantidad mínima de materia prima y los resultados serán obtenidos rápidamente. Sin embargo, en esta misma celda se pueden realizar otro tipo de pruebas a altas temperaturas. Con los nuevos instrumentos se pueden diseñar otras celdas para estudios en diferentes procesos alimentarios.

1 ANTECEDENTES

1.1 Técnicas ópticas de análisis

Las técnicas ópticas de análisis son todas aquellas que implican la medida de la radiación electromagnética emitida por la materia o que interacciona con ella, las cuales están basadas en la medida de una propiedad cuya magnitud depende de la masa, como la absorción de la luz u otra forma de energía radiante. En ellas, la cantidad de luz absorbida por la muestra es proporcional a la concentración de átomos, moléculas o iones que componen el material analizado. Puede realizarse la medición de otra propiedad que no dependa de la masa, como la densidad o dureza.

Estas técnicas también son referidas en la literatura como técnicas instrumentales (requieren el empleo de equipamiento especializado). Se basan en la interacción energía-materia. Su desarrollo ha sido relativamente reciente, bien por el desconocimiento de los fenómenos en los que están basados, o a la no disponibilidad de equipos de medición apropiados (Bondar, 2012).

1.1.1 Técnicas instrumentales

El desarrollo y aplicación de las técnicas instrumentales, se deben a su mayor rapidez, sensibilidad, selectividad y frecuentemente a la simplicidad del análisis. Permite, además, la determinación simultánea de varios elementos a partir de una sola pesada y disolución de la muestra.

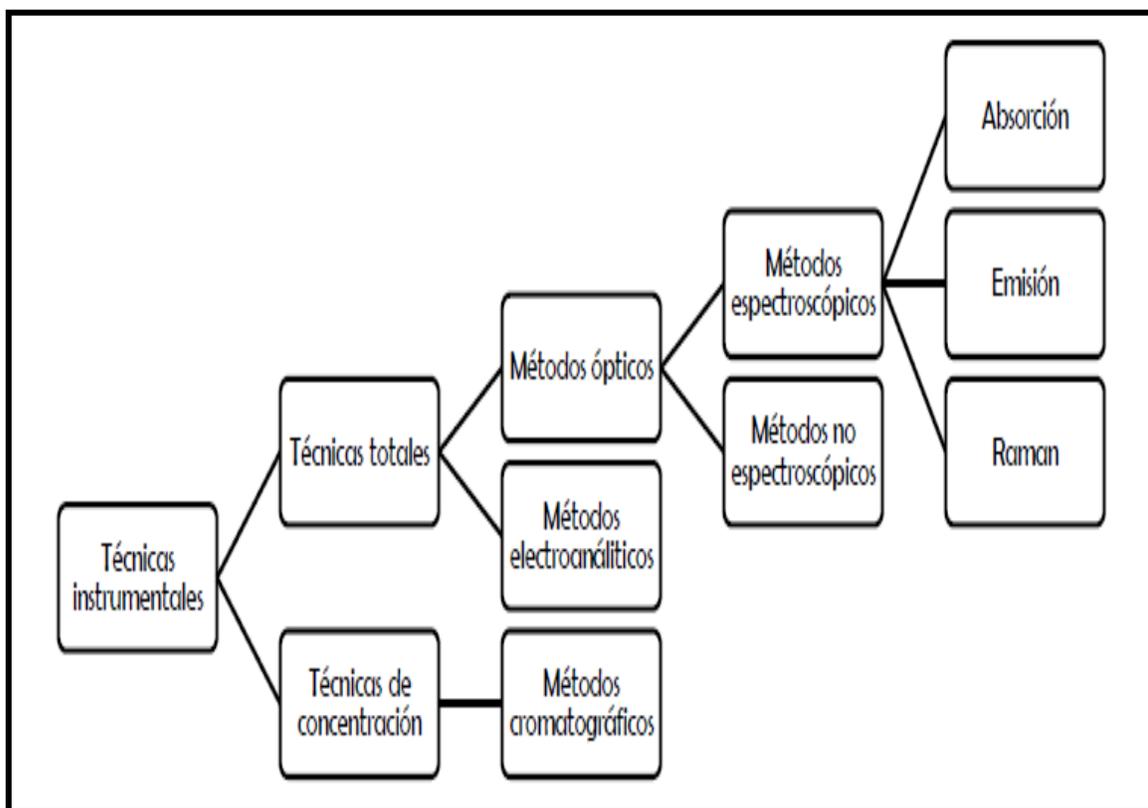
Son fundamentalmente empleados en la determinación de componentes minoritarios o trazas, manteniendo su primacía los métodos clásicos (volumetría y gravimetría) en la determinación de componentes mayoritarios.

En la Figura 1.1 se muestra la clasificación de las técnicas instrumentales de análisis.

Actualmente el uso de métodos espectroscópicos está generalizado, debido a su rapidez, a la gran gama de instrumentación disponible y a sus grandes posibilidades de automatización. Estas técnicas pueden clasificarse de acuerdo a:

- La región del espectro con la que se trabaje.
- Su reacción ante la radiación electromagnética.
- Estado de la muestra, atómico o molecular.

El hombre crea métodos de análisis cada vez más eficaces e incorpora la mejor tecnología a su disposición que puede ser muy útil a sus necesidades.



Fuente: Amezquita, (2011)

Figura 1.1 Clasificación de técnicas instrumentales

Dada la cantidad de técnicas existentes hoy en día se clasifican para su estudio como muestra la Figura 1.1

1.1.2 Métodos ópticos espectroscópicos

Los métodos ópticos no espectroscópicos están basados en una interacción entre la radiación electromagnética y la materia la cual únicamente da como resultado un

cambio de la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética. Estos métodos no miden espectros y no involucran transiciones entre los estados de energía característicos. Algunos ejemplos de estos métodos son refracción, reflexión, interferencia, difracción de rayos X y polarimetría (Amezquita, 2000).

Los métodos ópticos espectroscópicos están basados en la medición de la intensidad y la longitud de onda (λ) de la energía radiante, absorbida o emitida. Todos estos métodos espectroscópicos tienen en común que se miden los espectros y la absorción de radiación corresponde a transiciones entre estados de energía característicos de la especie en estudio. Estos métodos son usados más frecuentemente y la mayoría de ellos están basados sobre la absorción o emisión como un proceso de interacción (Amezquita, 2000).

➤ **Clasificación de los métodos ópticos espectroscópicos**

Las técnicas espectroscópicas cubren la región del espectro que va desde el infrarrojo lejano hasta el ultravioleta cercano y se dividen en espectroscopias infrarroja, visible y ultravioleta.

En la región del ultravioleta hay varias regiones definidas de acuerdo a la técnica instrumental utilizada en cada una de ellas y son:

- a) Región visible de 400-700 nm
- b) Región ultravioleta de 400-200nm
- c) Región shuman de 200- 120 nm
- d) Región Lyman de 120-5nm

El infrarrojo se divide a su vez en:

- a) Región infrarrojo cercano 0.75-2.5 μ , 13 333-4000 cm^{-1} Infrarojo básico (2.5 μ -2.5 m, 4000-400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (25-1000 μ , 400-10 cm^{-1}) (Skoog y Learly, 1995).

Existen muchas clasificaciones para los espectros, pero en el Cuadro 1.1 se presenta una clasificación de acuerdo a la división de los tres tipos fundamentales de espectros: absorción, emisión y Raman. Ahí se muestran los métodos espectroscópicos.

Cuadro 1.1 Clasificación de los métodos espectroscópicos

| Espectro de absorción | Espectro de emisión | Espectro Raman |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Espectrofotometría ultravioleta y visible (E.U.V) - Espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A.) - Espectrofotometría de microondas (E.M) - Espectroscopía de dicroísmo circular (E.D.C) - Espectroscopía de rayos X(R.X.) - Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (R.M.N) - Espectroscopía de resonancia espin electrón (R.E.E.) | <ul style="list-style-type: none"> - Espectroscopía de emisión (E.E.) - Espectrofotometría de flama (E.F.) - Espectrofluorometría - Espectrofosforimetría - Espectroscopía de emisión de rayos X(E.X) - Espectroscopía de rayos gamma (E.R.G) | <ul style="list-style-type: none"> - Espectroscopía de Raman (E.R.) |

Fuente: Amezcuita, (2000)

En el Cuadro 1.1 se registra la clasificación de los métodos espectroscópicos de acuerdo a los tipos de espectros que se presentan en la literatura, el espectro Raman es único por esa razón se clasifica de manera independiente.

1.2 Espectroscopia

La espectroscopia surgió con el estudio de la interacción entre la radiación y la materia como función de la longitud de onda (λ). En un principio se refería al uso de la luz visible dispersada según su longitud de onda, por ejemplo por un prisma. Más tarde el concepto se amplió enormemente para comprender cualquier medida en

función de la longitud de onda o de la frecuencia. Por tanto, la espectroscopia puede referirse a interacciones con partículas de radiación o a una respuesta a un campo alternante o frecuencia variante (ν). Una extensión adicional del alcance de la definición añadió la energía (E) como variable, al establecerse la relación $E=h\nu$ para los fotones. Un gráfico de la respuesta como función de la longitud de onda (o más comúnmente la frecuencia) se conoce como espectro electromagnético. La espectrometría es la técnica espectroscópica para tasar la concentración o la cantidad de especies determinadas. En estos casos, el instrumento que realiza tales medidas es un espectrómetro o espectrógrafo. La espectrometría a menudo se usa en física y química analítica para la identificación de sustancias mediante el espectro emitido o absorbido por las mismas. La espectrometría también se usa mucho en astronomía y detección remota. La mayoría de los telescopios grandes tienen espectrómetros, que son usados para medir la composición química y propiedades físicas de los objetos astronómicos, o para medir sus velocidades a partir del efecto Doppler de sus líneas espectrales (Bejar, 2011).

En resumen la espectroscopia es el conjunto de conocimientos referentes al análisis espectroscópico y la espectrometría es la técnica del empleo de los espectrómetros

1.2.1 Origen de la espectroscopia

El primer antecedente de esta técnica se dio en el siglo XVII cuando Isaac Newton descubrió que la luz blanca al pasar por un prisma de vidrio se descompone en luz con los colores del arcoíris. La secuencia va del violeta, al azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo. La franja de luz de colores que se obtiene al separar la luz del sol en sus distintos colores se llama espectro solar (Requena, 2004).

En 1814 Joseph Fraunhofer notó que el espectro solar está lleno de un gran número de rayas oscuras, como si faltaran algunos colores. También observó que las líneas oscuras del espectro del sol coinciden con las líneas brillantes de los espectros de algunos tipos de lámparas, como las de sodio, cuyo espectro está formado no por una sucesión de colores sino por líneas delgadas que se encuentran en la región del

espectro correspondiente al color amarillo. Su descubrimiento de las líneas oscuras en el espectro del sol dio lugar al desarrollo de la espectroscopia (Amezquita, 2000).

1.2.2 El espectro electromagnético

Se denomina espectro electromagnético al conjunto de todos los tipos de ondas electromagnéticas, un ejemplo de esto es la luz visible. Referido a un objeto se denomina espectro electromagnético o simplemente espectro a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar (Skoog y Learly, 1995). Los aparatos para observar visualmente un espectro se denominan espectroscopios; los que sirven para observar y registrar un espectro fotográficamente se llaman espectrógrafos; los empleados para medir la intensidad de las diferentes partes del espectro se denominan espectrofotómetros. La espectroscopia utiliza los equipos mencionados para estudiar los espectros. Para medidas espectroscópicas extremadamente precisas se emplean interferómetros. En el siglo XIX, los científicos descubrieron que más allá del extremo violeta del espectro podía detectarse una radiación invisible para el ojo humano pero con una marcada acción fotoquímica; se la denominó radiación ultravioleta. Igualmente, más allá del extremo rojo del espectro se detectó radiación infrarroja que aunque era invisible transmitía energía, como demostraba su capacidad para hacer subir un termómetro. Como consecuencia, se redefinió el término *espectro* para que abarcara esas radiaciones invisibles, y desde entonces se ha ampliado para incluir las ondas de radio más allá del infrarrojo y los rayos X y rayos gamma más allá del ultravioleta.

El estudio de los espectros nos aporta tres tipos de información:

- Nos permite identificar los distintos elementos presentes.
- Al comparar cuanta luz llega en distintas líneas y en distintas regiones del espectro, es posible determinar las condiciones físicas.
- Nos proporciona importantes indicios acerca del objeto bajo estudio y de sus componentes.

En la actualidad, el término *espectro* se aplica frecuentemente en un sentido más amplio a cualquier distribución ordenada producida por el análisis de un fenómeno complejo. Un sonido complejo, como por ejemplo un ruido, puede analizarse como un espectro acústico formado por tonos puros de diferentes frecuencias. Igualmente, una mezcla compleja de elementos o isótopos con distinta masa atómica puede ser separada en una secuencia ordenada según su masa atómica y denominada espectro de masas (Amezquita, 2000).

➤ Regiones del espectro

El espectro electromagnético es una serie de colores semejante a un arco iris por este orden: violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo que se produce al dividir una luz compuesta, como la luz blanca, en sus colores constituyentes. El arco iris es un espectro natural producido por fenómenos meteorológicos. Puede lograrse un efecto similar haciendo pasar luz solar a través de un prisma de vidrio.

La luz visible es una forma de radiación electromagnética con longitudes de onda que se extienden desde aproximadamente 4×10^{-7} a 7.5×10^{-7} m la luz visible contiene bandas de color que van del violeta hasta el rojo. La región ultravioleta cubre el rango de aproximadamente 1×10^{-8} a 7.5×10^{-7} m y el infrarrojo va desde 7.5×10^{-7} a 1×10^{-4} m. La energía (E), la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) de los fotones se relacionan por la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (\text{ec. 1})$$

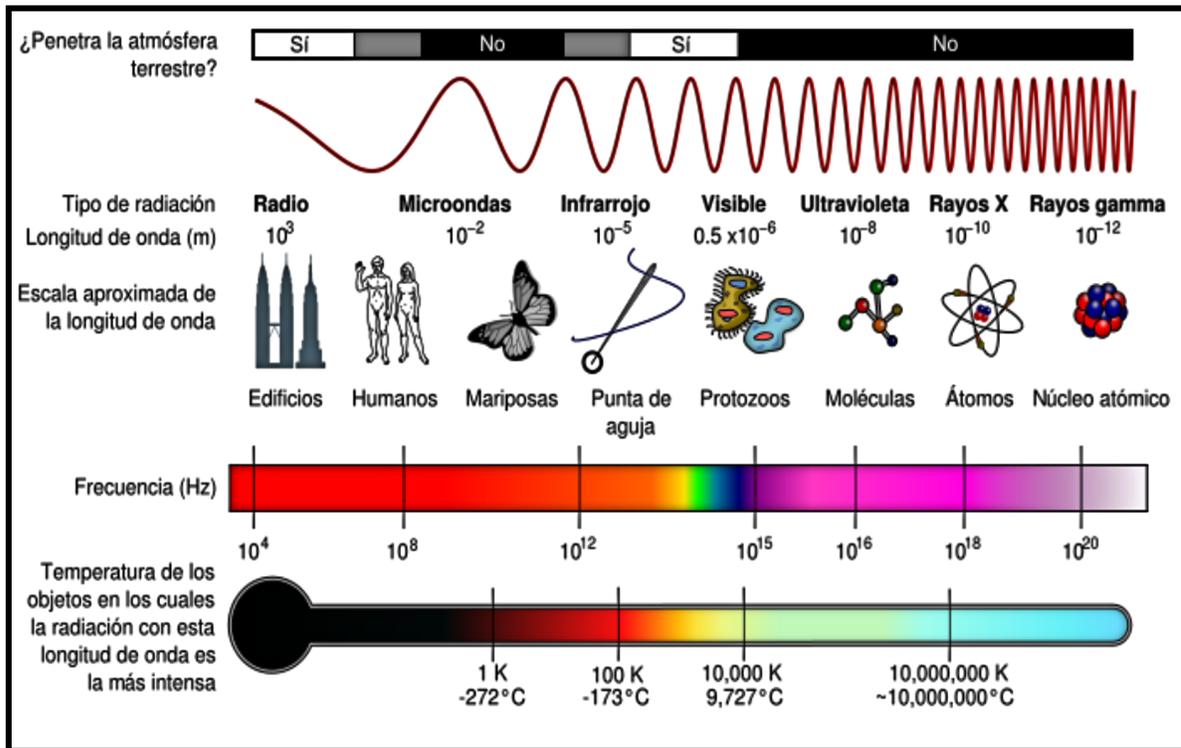
Donde:

h=constante de Planck (6.62×10^{-34} J.s)

C=la velocidad de la luz en el vacío (299.792 km/s)

Los distintos colores de luz tienen en común el ser radiaciones electromagnéticas que se desplazan con la misma velocidad, aproximadamente 300.000 kilómetros por

segundo. Se diferencian en su frecuencia y longitud de onda, en la Figura 1.2 se muestra el espectro electromagnético. Dos rayos de luz con la misma longitud de onda tienen la misma frecuencia y el mismo color. Cuanto más corta sea la longitud de onda, mayor será la frecuencia y la radiación portará mayor energía. La longitud de onda de la luz es tan corta que suele expresarse en nanómetros (nm), que equivalen a una milmillonésima de metro, o una millonésima de milímetro (Skoog y Learly, 1995).



Fuente: Katon et al. (1986).

Figura 1.2 Espectro electromagnético

Las regiones del espectro electromagnético se presentan consecutivamente. El espectro va desde los rayos gama donde λ es 10^{-10} cm hasta las ondas de radio con $\lambda = 10^5$. La variación de λ es de orden 15 (10^{15}).

- a) Región de rayos γ : esta región comprende radiaciones producidas por fenómenos nucleares y la información que nos da es básicamente sobre la

estructura de núcleos atómicos. Una excepción es la medición de radiaciones producida por algunos núcleos en condiciones especiales, lo cual produce el llamado efecto Mossbauer. Sobre este efecto influye la estructura electrónica, lo cual permite aplicarlo en estudios químicos de estructuras moleculares.

- b) Región de rayos X: Los saltos de electrones internos del átomo producen ondas de esta frecuencia y su estudio nos permite entender las estructuras electrónicas internas del átomo, o sea de los electrones que no participan en enlaces químicos.
- c) Región de Ultravioleta (UV): comprende radiaciones producidas por los saltos de los electrones de valencia, de ahí su importancia en el campo de la biología y la química, ya que permite estudiar el comportamiento de los electrones que participan en los enlaces químicos y por ende de las estructuras moleculares.
- d) Región visible corresponde a los mismos fenómenos físicos como tales, y la única diferencia es que el ojo humano está capacitado para percibir las ondas en esta parte del espectro.
- e) Regiones Infrarrojas: Estas tienen menos energía que las ultravioletas y son producidas por cambios en los niveles moleculares que requieren menos energía; y provocan variaciones en los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas. Esta es quizá la región más importante del espectro por su amplia aplicación al estudio de estructuras moleculares mediante espectroscopia infrarroja.
- f) Región de Microondas: Está relacionada con rotaciones moleculares, las cuales también se pueden observar en el infrarrojo, y con vibraciones de átomos en redes cristalinas. Esta región se utiliza, para estudios moleculares y de estado sólido.
- g) Región de Resonancia magnética Nuclear (RMN) y Resonancia electrónica magnética (REM). Corresponde a la última región, son las radiaciones de menor energía y con las cuales se han desarrollado métodos muy importantes. Ondas de esta energía pueden ser absorbidas por núcleos y electrones en determinadas condiciones y esta observación depende de las

estructuras electrónicas, lo cual se aprovecha para estudiar fenómenos químicos y estructuras moleculares.

Para estudiar todas las regiones del espectro electromagnético no es posible utilizar un solo equipo, ya que las condiciones experimentales y técnicas varían considerablemente de una región a otra, aunque los principios básicos sean los mismos (Katon *et al.*, 1986).

➤ Clases de espectros

Los espectros pueden ser:

- De emisión, si son originados por radiaciones emitidas por cuerpos incandescentes. Se dividen en:
 - Continuos: si poseen todos los colores de la luz blanca (rojo, anaranjado, amarillo, verde azul, índigo, y violeta.) En general los espectros continuos de emisión proceden de sólidos y líquidos incandescentes.
 - Discontinuos: si solamente contienen algunos colores de los siete que componen el espectro visible. Estos pueden ser:
 - * De bandas, si la franja coloreada es suficientemente ancha. Proceden de gases y vapores en forma molecular.
 - * De rayas, si la franja coloreada se reduce a una línea. Proceden de gases y vapores en forma atómica.
- De absorción, son los obtenidos por absorción parcial de las radiaciones emitidas por un foco luminoso cuando la luz producida por él atraviesa una sustancia en estado gaseoso, ya que todo gas o vapor absorbe, a cualquier temperatura, las mismas radiaciones que es capaz de emitir si estuviera incandescente (Herrera y Martínez, 2000).

1.2.3 La naturaleza de la luz

El físico británico James Clerk Maxwell estableció la teoría de las ondas electromagnéticas en una serie de artículos publicados en la década de 1860. Maxwell analizó matemáticamente la teoría de los campos electromagnéticos y afirmó que la luz visible era una onda electromagnética.

Los físicos sabían desde principios del siglo XIX que la luz se propaga como una onda transversal (una onda en la que las vibraciones son perpendiculares a la dirección de avance del frente de ondas). Sin embargo, suponían que las ondas de luz requerían algún medio material para transmitirse, por lo que postulaban la existencia de una sustancia difusa, llamada éter, que constituía el medio no observable. La teoría de Maxwell hacía innecesaria esa suposición, pero el concepto de éter no se abandonó inmediatamente, porque encajaba con el concepto newtoniano de un marco absoluto de referencia espaciotemporal.

Un famoso experimento realizado por el físico estadounidense Albert Abraham Michelson y el químico de la misma nacionalidad Edward Williams Morley a finales del siglo XIX socavó el concepto del éter, y fue muy importante en el desarrollo de la teoría de la relatividad.

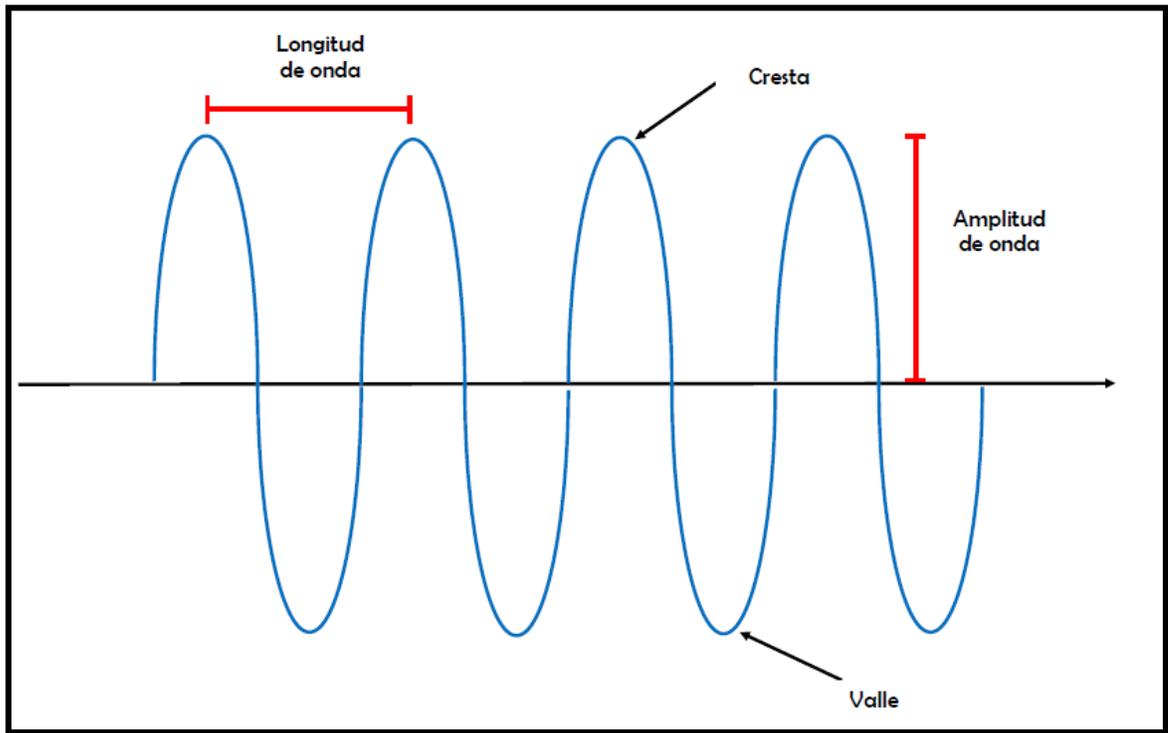
De este trabajo concluyó que la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío es una cantidad invariante, que no depende de la velocidad de la fuente de radiación o del observador (Skoog y Learly, 1995).

➤ Ondas electromagnéticas (simbolismo)

Las ondas electromagnéticas no necesitan un medio material para propagarse. Así, estas ondas pueden atravesar el espacio interplanetario e interestelar y llegar a la Tierra desde el Sol y las estrellas. Independientemente de su frecuencia y longitud de onda, todas las ondas electromagnéticas se desplazan en el vacío a una velocidad $C = 299.792 \text{ km/s}$. Todas las radiaciones del espectro electromagnético presentan las propiedades típicas del movimiento ondulatorio, como la difracción y la interferencia.

a) La longitud de onda

Es la distancia que existe entre cresta y cresta, o valle y valle de una onda electromagnética como muestra la Figura 1.3



Fuente: Amezcquita, 2000.

Figura 1.3 Longitud de onda

El símbolo utilizado para la longitud de onda es una “ λ ”. Las longitudes de onda se expresan en unidades que son convenientes para el intervalo espectral utilizado, por ejemplo nanómetros o Angstroms en la región UV-Visible.

$$1\text{nm} = 10^{-9}\text{cm}$$

$$1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{cm}$$

O por ejemplo en la región infrarroja:

$$1\text{ micra} = 10^{-4}\text{cm}$$

- b) La frecuencia es el número de ondas que pasan por segundo en un punto dado del espacio de referencia. Se denota por “ ν ” y está relacionada con la longitud de onda por medio de la expresión:

$$\lambda \cdot \nu = C \text{ (ec. 2)}$$

- c) Donde:
- d) λ = Longitud de onda
- e) ν = Frecuencia
- f) C = Velocidad de la luz, 3×10^{10} cm /seg

Las longitudes de onda van desde billonésimas de metro hasta muchos kilómetros. La longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) de las ondas electromagnéticas, son importantes para determinar su energía, su visibilidad, su poder de penetración y otras características; siendo las siguientes, las propiedades más características de las ondas electromagnéticas.

- Reflexión y Refracción
- Polarización.
- Difracción
- Superposición e interferencia
- Dispersión
- Absorción

➤ Efectos de la luz sobre las moléculas

La energía se transporta en pequeños paquetes (*cuantos*) también llamados fotones. La cantidad de energía que transporta un fotón determina el efecto que tendrá sobre las moléculas y los átomos:

- A longitudes de onda muy pequeñas, la energía de la luz es tan grande que puede romper los enlaces y por ello destruir o modificar las sustancias químicas.

- Las microondas excitan a las moléculas y las ponen a girar.
- La luz infrarroja origina vibraciones de los enlaces dentro de la molécula.
- La luz visible y ultravioleta excitan a los electrones de los enlaces.
- La radiación con energía más alta interactúa con los electrones cercanos al núcleo de un átomo o con el núcleo mismo.

En general, los cambios en el movimiento de los electrones exteriores de los átomos dan lugar a espectros en la región visible, infrarroja y ultravioleta. Los cambios en el movimiento de los electrones interiores de los átomos pesados producen espectros de rayos X. Los cambios en la configuración del núcleo de un átomo producen espectros de rayos gamma. Los cambios en la configuración de las moléculas producen espectros visibles e infrarrojos.

La relación existente entre la longitud de onda y la potencia de absorción (espectro) puede arrojar claves importantes sobre la estructura química de la molécula. Existe un vínculo entre la simetría y la espectroscopia, que dice que cuanto mayor sea la simetría de una molécula, más sencillo será su espectro (Herrera y Martínez, 2000).

1.2.4 Aplicaciones de la espectroscopia

Numerosas son las aplicaciones donde interviene la espectroscopia:

- a) Es una herramienta general de investigación; el estudio de la absorción de la luz por un material puede relacionarse con la estructura molecular de la muestra. De la posición e intensidad de las bandas de absorción se puede deducir las “constantes de enlace” que mantienen a la molécula y hacer estudios sobre la naturaleza de los enlaces moleculares.
- b) En el análisis cualitativo (criterio de pureza, naturaleza química y número de componentes) y cuantitativo (soluciones, sólidos y gases) de compuestos de interés, en poco tiempo y con bastante precisión.
- c) Estandarización, especificaciones y análisis del color de las sustancias que lo posean, tales como plásticos, pinturas, etc. Con estas técnicas se evita el hecho de una visión independiente en la aplicación del color, tanto en el tono

como en la intensidad que poseen todos los individuos, así como puede ser un criterio de deterioro de los estándares de prueba con el tiempo, y así prevenir resultados no consistentes y reproducibles.

- d) En el curso de cinéticas de componentes de interés y de esta manera determinar períodos de caducidad de los mismos (Almondy y Pater, 1996).

1.3 Espectroscopía fotoacústica

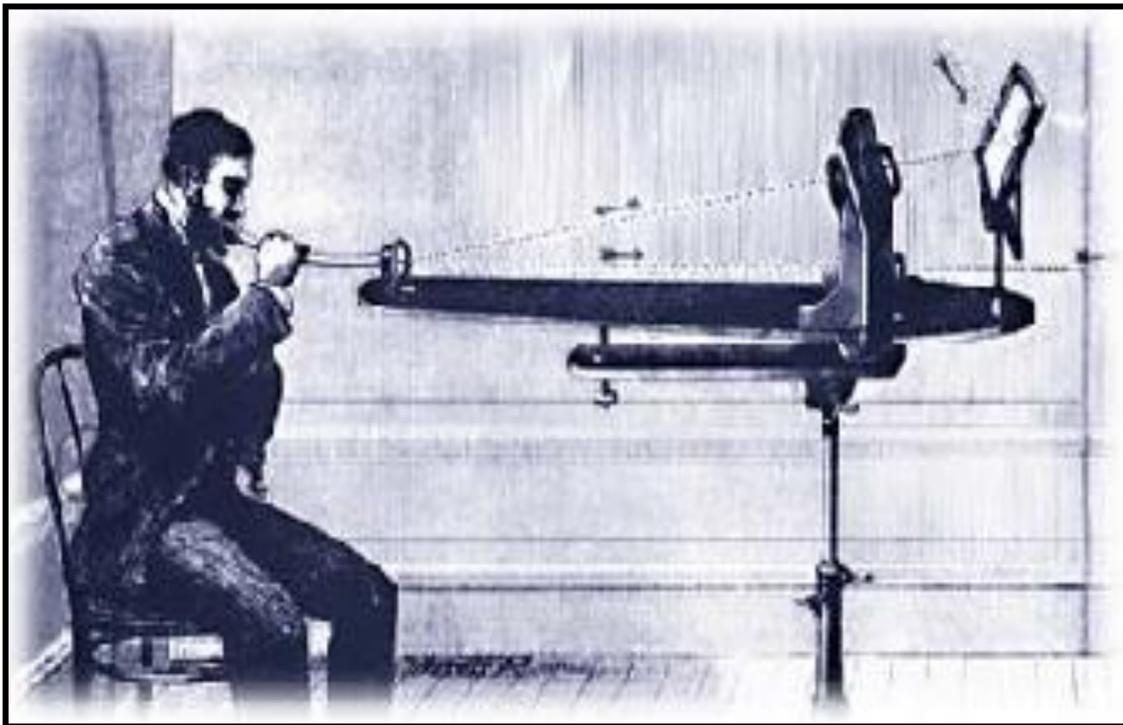
Cuando la luz es absorbida por un material, se producen efectos como la conversión de luz a calor, producción de gases, etc. Este tipo de fenómenos no se pueden estudiar con espectroscopia óptica, para estos casos se han desarrollado nuevas técnicas. Una de las técnicas que se desarrolló con este fin es la llamada espectroscopia fotoacústica. Esta se basa en el principio de que cuando la luz modulada incide sobre el material, la interacción entre esta radiación y el material produce difusión modulada de calor, la cual se detecta por medio de ondas acústicas a través de un micrófono. De este modo, se pueden analizar directamente la absorción óptica de ese material, en ese rango del espectro electromagnético. En la espectroscopia fotoacústica se detecta el aumento de presión producida térmicamente en la muestra como consecuencia de la absorción de radiación y se emplea el hecho de que si la radiación láser se modula con una frecuencia acústica, se generan en la muestra ondas de presión de la misma frecuencia que, por tanto, se pueden identificar mediante un detector sensible a este efecto como un micrófono.

Debido a que la intensidad del sonido depende de la cantidad de calor, las ondas acústicas generadas reflejan el grado en que la absorción ha tenido lugar y, por tanto, se pueden obtener un espectro representando el nivel sonoro frente a la frecuencia láser. Al modular la radiación incidente a una frecuencia acústica, cuando la longitud de onda se acopla a la energía correspondiente a una transición de la muestra, resulta una absorción de radiación y se produce un aumento de temperatura periódico. Cuando se trata de muestras solidas el aumento periódico de temperatura se transfiere a un gas portador que transporta la señal acústica. El espectro fotoacústico consiste en la representación de la intensidad de la señal

acústica detectada, frente a la longitud de onda de la excitación, u otra magnitud relacionada con la energía del fotón de la excitación modulada (Bejar, 2011).

1.3.1 Descubrimiento del efecto fotoacústico

En 1880 Alexander Graham Bell inventó el fotófono, un instrumento con el cual intentaba transmitir la voz a grandes distancias utilizando un haz de luz solar como portador de la información. El efecto fotoacústico fue descubierto por Bell mientras trabajaba, junto con Charles Sumner Tainter, en el fotófono (Ver Fig. 1.4).



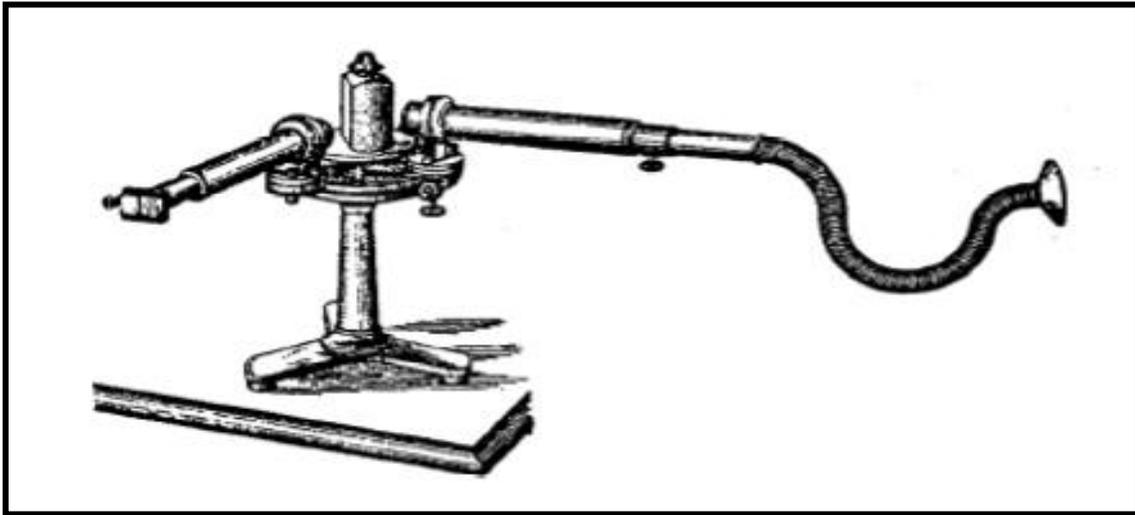
Fuente: Marin (2008)

Figura1.4 Fotófono construido por A.G. Bell

Bell reflejaba un haz de luz solar sobre una celda de selenio incorporada a un circuito telefónico. El haz era reflejado con ayuda de un espejo colocado en el diafragma de una especie de altoparlante, y que vibraba al ser activado por la voz. La resistencia eléctrica del selenio era modulada entonces por la luz, reproduciéndose la voz transmitida hacia el receptor telefónico.

Con el fonógrafo Bell y Tainter fueron capaces de transmitir información solamente en distancias de algunas decenas de metros, por lo que era necesario continuar perfeccionando el sistema, pero puede decirse que experimentalmente fue un éxito, aunque como negocio un fracaso: no funcionaba en días nublados. Inmerso en sus experimentos con el fonógrafo, y colocando el selenio en forma de diafragma sobre un tubo de escucha, Bell descubrió que ese material (y otros sólidos) emite sonido cuando es iluminado por la luz modulada, lo que conseguía haciéndola pasar a través de un disco rotatorio con agujeros.

Bell llegó incluso a descubrir, utilizando un dispositivo denominado espectrófono, ilustrado en la Figura 1.5, que la intensidad del sonido emitido depende de la longitud de onda o color de la luz incidente, y que por lo tanto el efecto debía ser atribuido a un proceso de absorción óptica. Demostró además que era producido por la absorción de radiación fuera de la región visible del espectro (Marín, 2008).



Fuente: Marín (2008)

Figura 1.5 El espectrófono de Bell

La luz solar (blanca) entra por el tubo de la izquierda, una especie de telescopio donde un sistema de lentes la hace incidir sobre el prisma colocado en el centro donde se separa en diferentes longitudes de onda, antes de incidir sobre un material

sólido colocado a la entrada del tubo de la derecha y provocar el efecto fotoacústico. Las ondas sonoras generadas se propagan a través del tubo de escucha de manera similar a como lo hacen en el estetoscopio (Marín, 2008).

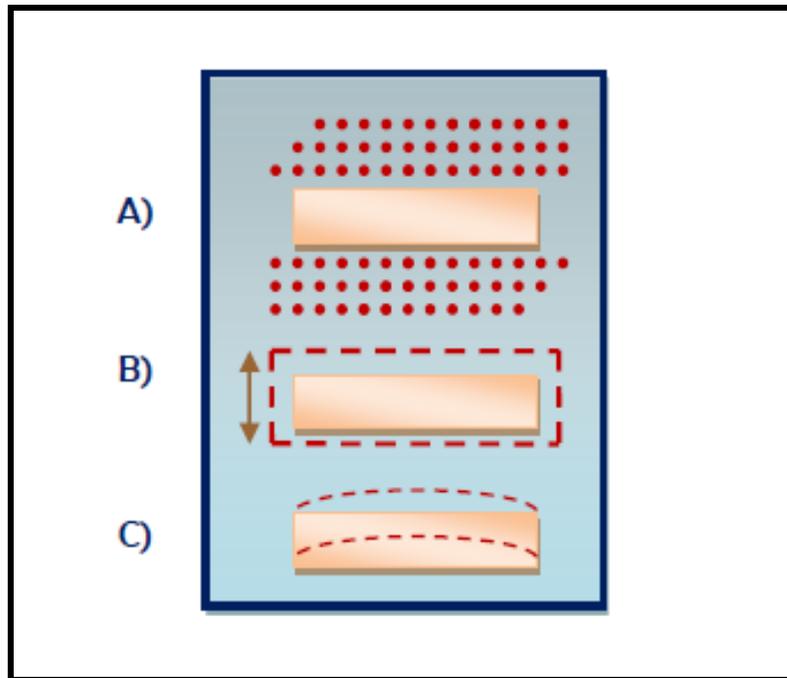
El efecto fotoacústico observado inicialmente en sólidos tuvo que ser interpretado correctamente antes de poder ser aplicado a la espectroscopia. En 1976 con los trabajos de A. Rosenzweig, resurge el efecto fotoacústico. Según él, la energía electromagnética absorbida por el sólido cuando la frecuencia de luz corresponde a una de sus frecuencias de absorción sirve en un primer momento, para trasladar a los átomos del sólido a un estado excitado, para luego pasar inmediatamente al estado fundamental, de este modo, una parte de la energía así absorbida es devuelta de una forma no radiactiva (sin dar lugar a una emisión de luz) y se transforma en calor; produciéndose así una transferencia de calor del sólido hacia el gas, transferencia que es modulada a la frecuencia de iluminación a la que es sometida la muestra. Las variaciones de temperatura debido a esta transferencia periódica de calor van afectar solamente una capa muy pequeña del gas cerca de la superficie del sólido y esta parte del gas, es la que al agitarse como una membrana de tambor en el recinto acústico, da origen al sonido emitido. Se observa que el gas, en este caso, sirve solo como agente de transferencia, lo que implica que sus frecuencias propias de absorción son básicamente distintas de aquellas del sólido estudiado o de materiales semisólidos (Almondy y Patel, 1996).

Aunque el efecto fotoacústico en sólidos ganó el interés de algunos investigadores, permaneció como una curiosidad científica por casi medio siglo hasta que, gracias en gran medida al desarrollo del micrófono, que sustituiría al tubo de escucha en el montaje experimental de Bell, al advenimiento de fuentes luminosas intensas (ejemplo los láseres) y al desarrollo de sensibles sistemas de detección (amplificadores sensitivos a fase o sincrónicos) y procesamiento de datos, comenzaron a gestarse las primeras aplicaciones prácticas. Es así que Rosenzweig, en base a la tecnología actual, pone a punto el primer espectrómetro fotoacústico, reconociéndose sus potenciales aplicaciones (Marín, 2006).

1.3.2 Mecanismos de generación de señal fotoacústica en sólidos

Para la producción de la señal fotoacústica en una muestra sólida, coexisten tres mecanismos básicos: difusión térmica, expansión térmica y flexión termoelástica.

Dichos mecanismos se muestran en la Figura 1.6 para ilustrar su comportamiento en un fenómeno de transporte de calor.



Fuente: Rosencwaig (1980)

Figura 1.6 Mecanismos básicos de producción de la señal fotoacústica

El principal mecanismo de generación de señal fotoacústica en un sólido es la conducción de calor generado en la muestra hacia el gas de la celda. Este mecanismo fue considerado para presentar un modelo de generación de señal fotoacústica, denominado de difusión térmica (ver Figura 1.6 A). Otro mecanismo de generación de señal fotoacústica, es la expansión térmica de la muestra (ver Figura 1.6 B), o sea, al tener calentamiento por absorción de radiación, la muestra se expande periódicamente, funcionando ella misma como un pistón vibratorio que da origen a una onda acústica en el gas. El tercer mecanismo de generación de señal

fotoacústica es la flexión termoelástica (ver Figura 1.6 C). Este mecanismo se presenta cuando la absorción de la radiación modulada crea un gradiente de temperatura en la muestra perpendicular a la superficie. Debido al gradiente de temperatura la expansión de la muestra es dependiente de la profundidad, resultando una flexión en la muestra. Esta flexión periódica hace que la superficie de la muestra produzca una señal acústica (Rosencwaig, 1980).

El espectro fotoacústico consiste en la representación de la intensidad de la señal acústica detectada, frente a la longitud de onda de la excitación, u otra magnitud relacionada con la energía del fotón de la excitación modulada, proporciona un medio para la obtención de espectro de absorción ultravioleta y visible de sólidos, semisólidos y de líquidos turbios (Rosencwaig, 1980)

1.3.3 Celda fotoacústica

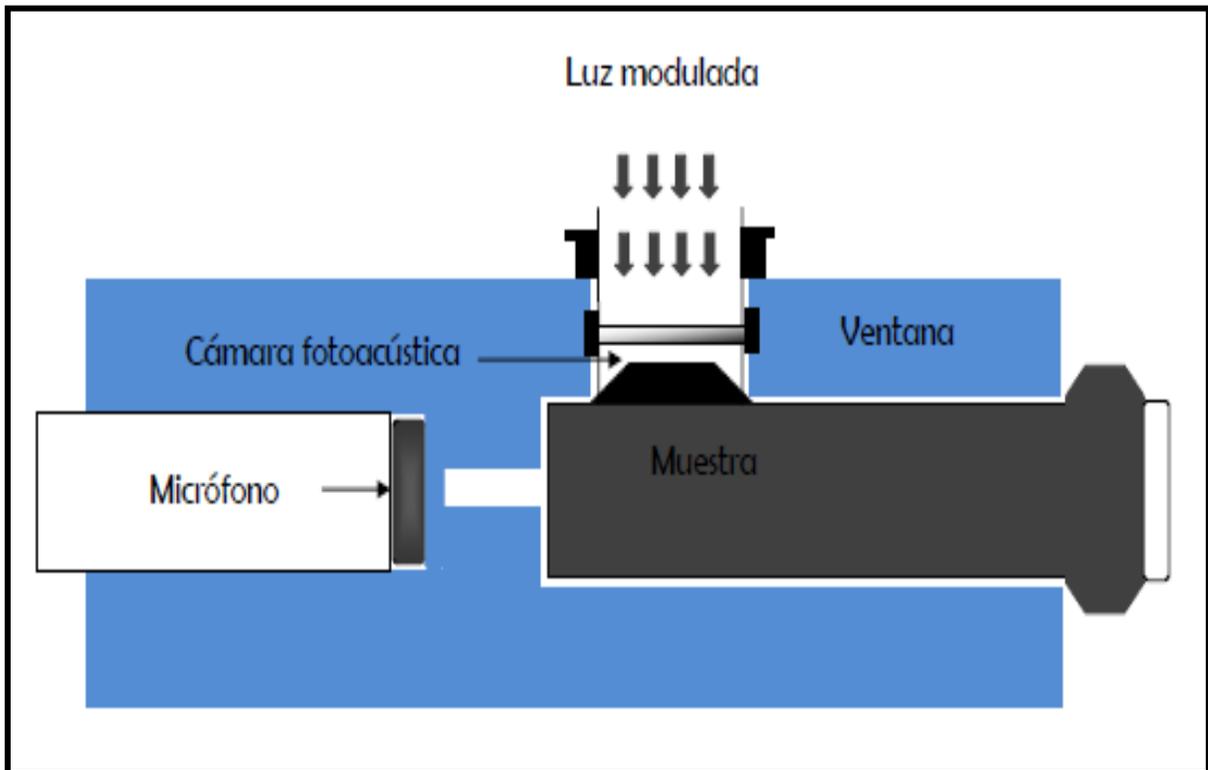
La técnica fotoacústica es una técnica que estudia la interacción de la radiación con la materia a través de un fenómeno conocido como efecto fotoacústico. La técnica fotoacústica se basa simplemente en la reacción que presenta un material al ser incidido con un haz de luz con frecuencia variada. La interacción de estas variables proporciona un conocimiento de la composición interna del material que está siendo irradiado. Ésta se basa en el principio de que cuando la luz modulada incide sobre el material, la interacción entre esa radiación y el material produce difusión modulada de calor, la cual se detecta por medio de ondas acústicas a través de un micrófono. De este modo, se pueden analizar directamente la absorción óptica de ese material, en ese rango del espectro electromagnético. Uno de los métodos que se utiliza mas frecuentemente es el de la celda gas-micrófono, que se usa para líquidos y sólidos. El instrumento que nos permite monitorear este fenómeno se denomina celda fotoacústica instrumentada.

Hay dos tipos de celdas para realizar la espectroscopia fotoacústica: 1) Celda cerrada, llamada así porque la muestra es encerrada en la parte interna de esta y 2) Celda abierta donde la muestra está fuera pero es un elemento principal de esta.

Cada celda tiene algunos usos específicos:

➤ **Celda de cámara cerrada**

Esta consiste en una celda, dentro de la cual se encuentra el material bajo estudio iluminado con una fuente de luz modulada mecánicamente. La luz pasa a través de una ventana no absorbente hasta llegar a la superficie del sólido. La muestra absorbe la radiación a diferentes frecuencias provenientes de la luz incidente, en la región ultravioleta-visible-infrarroja y a la frecuencia de la modulación constante, en la Figura 1.7 se observa un diseño de celda cerrada.



Fuente: Rosencwaig y Gersho(1976)

Figura 1.7 Corte transversal de una celda fotoacústica cerrada

Todo este proceso genera ondas térmicas las cuales se producen diferentes cambios térmicos, ópticos y mecánicos en la muestra y su entorno. En este caso el medio circundante es aire, esto hace que una pequeña capa de la columna de aire se

caliente y enfríe de manera periódica, actuando como pistón, produciéndose entonces el (Rosencwaig y Gersho, 1976).

Las muestras pueden ser ópticamente opacas o transparentes, y térmicamente delgadas y espesas. Variando la temperatura de la cámara fotoacústica la muestra sufre cambios en sus propiedades ópticas y térmicas que pueden descubrirse por el efecto fotoacústico (Rosencwaig y Gersho, 1976).

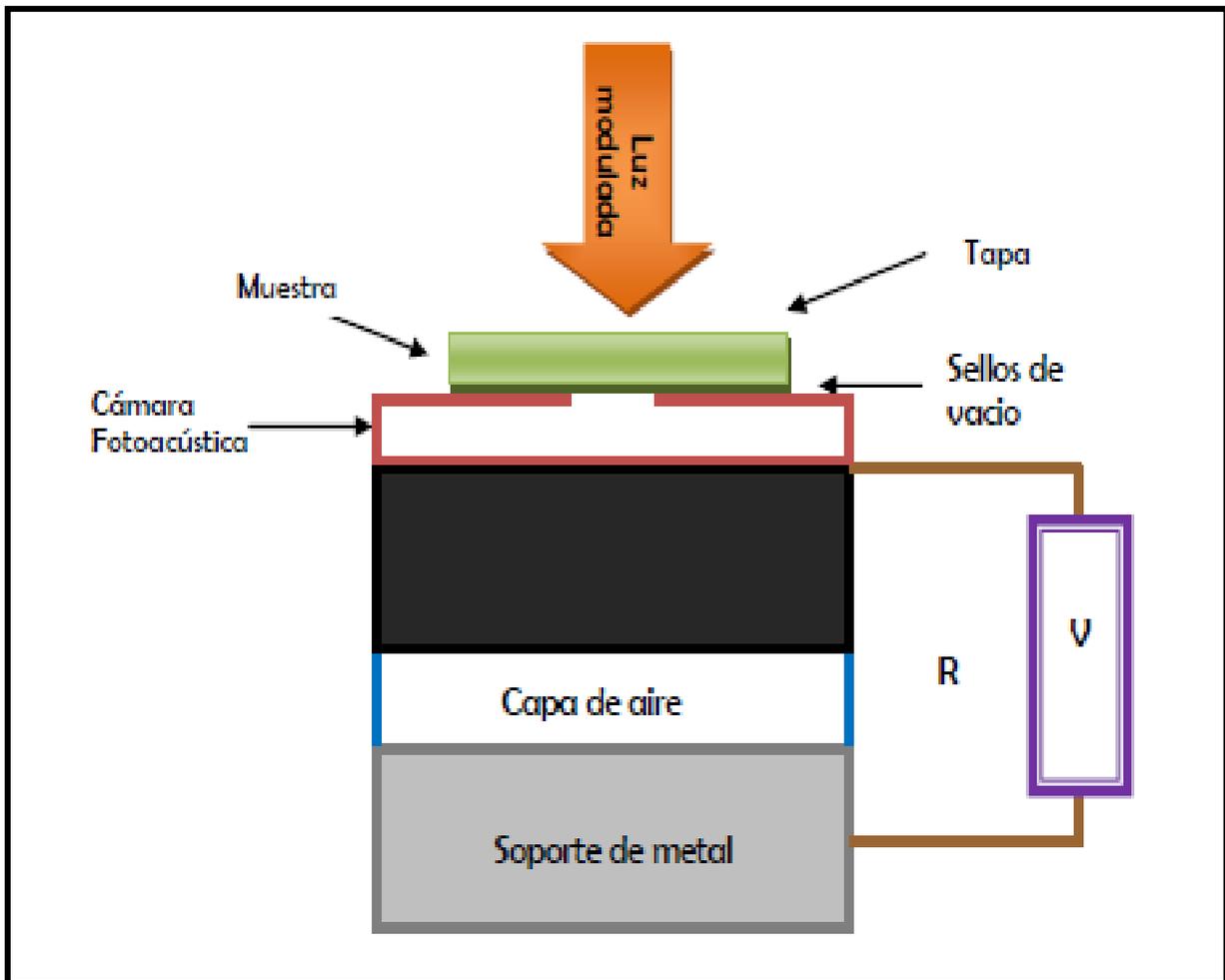
➤ **Celda de cámara abierta**

En los últimos años se han desarrollado técnicas para la detección de la señal fotoacústica. Hacia 1991 solo existían las celdas fotoacústica cerradas, de ahí que en ese año aparece la implementación de una nueva técnica denominada espectroscopia fotoacústica de celda abierta. Este tipo de dispositivos permitió el crecimiento y la aplicación de la técnica, para materiales vivos como es el caso de la fotosíntesis directamente en las hojas de la planta (Rosencwaig y Gersho, 1976).

Esta técnica no requiere de un medio transductor y es denominada, celda fotoacústica de volumen mínimo. La muestra es montada directamente sobre un micrófono de electreto formado por un diafragma de electreto metalizado y un soporte separado del diafragma por una cámara de aire (Rosencwaig y Gersho, 1976).

La placa de metal y el soporte son conectados a través de una resistencia. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra por la absorción de la radiación modulada, la presión en el frente de la cámara oscila con la misma frecuencia de modulación de la radiación, lo cual causa deflexión en el diafragma originando una diferencia de potencial a través de la resistencia R que alimenta a un preamplificador incluido en el micrófono. Se denomina abierta porque la muestra cierra la cámara de detección de la señal. La muestra absorbe la radiación de la luz a frecuencias de 10 a 500 Hz. (Rosencwaig y Gersho, 1976).

Esta radiación pasa por la muestra y produce un flujo de calor modulado. En la Figura 1.8 se presenta un corte transversal de esta celda.



Fuente: Rosencwaig y Gersho(1976)

Figura 1.8 Corte transversal de una celda fotoacústica abierta

La variación de frecuencia limita el tiempo del tránsito del flujo de calor en la muestra, como consecuencia el gas dentro de la cámara sufre los cambios de la presión de la misma manera como la muestra es iluminada con un haz luminoso. Y, de nuevo, si la muestra está siendo térmicamente activada por una fuente de calor externa, las propiedades térmicas y ópticas cambiarán y esto puede medirse por la cámara fotoacústica abierta(Rosencwaig y Gersho, 1976).

1.3.4 Aplicaciones de la espectroscopia fotoacústica

Estas técnicas espectroscópicas son ampliamente usadas por investigadores en campos tan diversos como: química, biología, física de materiales y campos multidisciplinarios. La información que proporcionan los espectros es mucho más rica que las imágenes. Los espectros nos enseñan acerca de la química, las condiciones físicas y la dinámica.

La espectroscopia fotoacústica, permite de una manera no destructiva el análisis de materiales. La generación y propagación de la onda térmica que se aplique en un material dependerá de la fuente de calor modulada como potencia, el tipo de fuente (rayo láser), la frecuencia de modulación, la longitud de difusión (profundidad de la penetración del rayo) y el tamaño del haz, así como de las propiedades propias del material como la difusividad térmica, emisividad y coeficiente de absorción. La Técnica proporciona información cuantitativa relacionada con parámetros ópticos, mecánicos, geométricos y térmicos, también se pueden estudiar procesos de relajación no radiactivos en el volumen y en la superficie de manera muy precisa, así como obtener estudios de perfiles en materiales, la difusividad y conductividad térmica (Balderas-López y Mandelis, 2001).

En los últimos años se ha utilizado la técnica de fotoacústica en la caracterización de materiales compuestos; biopolímeros (Yañez-Limón *et al.*, 1995) y polímeros (Balderas-López y Madelis, 2001). En el área de alimentos López-Bueno *et al.* (2003) realizaron un estudio con vapor de agua para evaluar la permeabilidad en películas orgánicas, ellos reportaron que la señal de amplitud normalizada y obtenida mostró un comportamiento lineal en función de la humedad adquirida por el material. Más recientemente Hurtado-Castañeda *et al.* (2005) simuló algunas etapas de procesos en una celda fotoacústica diferencial para realizar un análisis comparativo de la influencia de la temperatura en la difusión de agua. Ellos concluyeron que se presentan cambios fisicoquímicos en ciertos tiempos en las propiedades de los materiales.

Con este tipo de espectroscopia podemos estudiar, además, procesos de absorción óptica en materiales opacos y transparentes, caracterización de propiedades térmicas como lo es la difusividad térmica, estudios de procesos de relajación no radiactivos en el volumen y en la superficie, y de una manera muy precisa, estudios de perfiles en materiales. (Chirukandath, 2006).

En las últimas décadas se ha incrementado el interés científico por entender los cambios en las propiedades de los alimentos, no sólo por su importancia en la dieta, sino también debido a la necesidad de conocer su evolución durante las etapas de los procesos de transformación para establecer las condiciones de manufactura, manejo, transporte y almacenamiento de la materia prima y de los productos terminados. Los alimentos de origen vegetal generalmente son un conjunto conformado por un sistema complejo de componentes que interactúan entre sí, y que van a cambiar dependiendo de la variedad, cosecha o de las condiciones en que han sido obtenidos. Es necesario conocer las propiedades del conjunto para darle un manejo correcto en el procesamiento, dada su complejidad a veces es imposible tener un valor real, utilizándose solo aproximaciones (Chirukandath, 2006).

Se requiere de técnicas eficientes, rápidas, con alta sensibilidad y bajo costo para obtener parámetros fisicoquímicos importantes, útiles para el diseño de equipos y procesos nuevos, o bien, para el rediseño de procesos y equipos ya en operación. En este camino el hombre crea métodos de análisis cada vez más eficaces e incorpora la mejor tecnología a su disposición. El campo de estudio mediante la aplicación de técnicas fototérmicas abre un nuevo campo en la investigación para caracterizar materiales que pueden resolver precisamente este tipo de problemáticas (Chirukandath, 2006).

1.4 Componentes de un sistema fototérmico.

La familia de las técnicas fototérmicas, entre las que se incluye a la espectroscopía fotoacústica, utiliza una fuente luminosa de excitación sobre el sistema a estudiar.

El proceso de generación de la señal fototérmica es el siguiente: la absorción de esta radiación, conversión de la fracción absorbida en calor, difusión de este calor hacia los alrededores, la perturbación del medio circundante y la detección de la señal generada.

Los principales componentes de un sistema fototérmico:

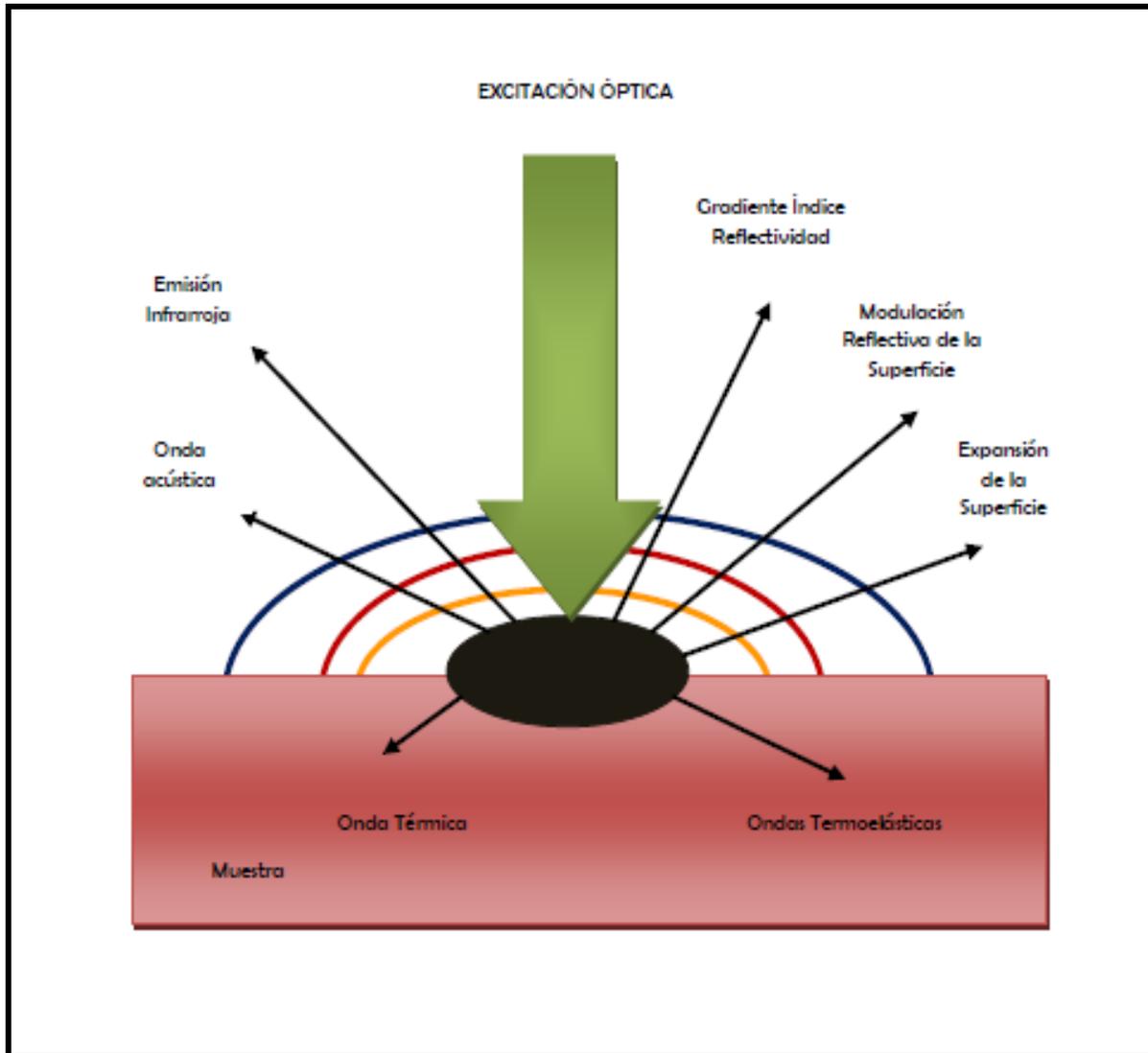
- Una fuente de excitación: produce la energía radiante.
- Un selector de longitud de onda: define y enfoca el haz de radiación, además separa la radiación de bandas estrechas de longitud de onda.
- Un recipiente para contener la muestra
- Un detector de la señal: detecta y convierte un tipo de señal en otra.
- Un sistema de registro de datos: transforma la señal procesada en otra señal inteligible para el observador.

Esta combinación de componentes es conveniente para todas las aplicaciones. En nuestro caso lo llamaremos sistema fotoacústico.

Aunque la naturaleza de la aplicación, puede determinar los tipos de fuentes que se usan para una determinada magnitud, la opción del detector puede no ser tan clara. Esto es en parte porque la selección de los componentes del sistema es muy amplia debido a que existen muchos esquemas descubiertos que se han inventado para supervisar y monitorear el fenómeno fototérmico. Las características de cada uno de los esquemas de detección varían dependiendo de la potencia requerida para una aplicación particular. (Balderas-López y Mandelis, 2001).

Como ya se dijo, todos los sistemas fototérmicos emplean una fuente modulada de radiación electromagnética usualmente una fuente de luz, para generar calentamiento modulado en el medio de la muestra, el sistema cuenta con la absorción por medio de energía electromagnética y su conversión subsecuente en energía térmica, este calentamiento produce varios cambios físicos en y alrededor de la muestra.

La Figura 1.9 es una ilustración esquemática del fenómeno, representando el resultado de la exposición de una superficie de la muestra a una fuente de luz modulada periódicamente.



Fuente: Almondy y Patel (1996), con modificaciones

Figura 1.9 Fenómeno fototérmico causado por la iluminación de la cara superior de la muestra por una emisión de luz modulada

En la Figura 1.9 se observa que además del cambio en la temperatura de la muestra se producen efectos secundarios:

1. Una emisión infrarroja modulada de la superficie;
2. Una expansión térmica modulada resultado de una distorsión de la superficie;
3. La generación y propagación de una onda acústica;
4. Una modulación de las propiedades ópticas de la superficie como la reflectividad;
5. Un gradiente del índice de refracción modulado en cualquier gas u otro medio transparente en el contacto con la superficie excitada. Todos estos efectos se han usado para probar la respuesta fototérmica de un medio (Almond y Patel, 1996).

Las técnicas fototérmicas abarcan una gran variedad de aplicaciones en la caracterización de materiales, basadas en la conversión de la energía electromagnética en calor. Esta conversión de energía óptica en energía térmica, depende del coeficiente de absorción óptico del material a una determinada longitud de onda. Para estos materiales es necesario contar con un sistema que pueda detectar estas conversiones de energía. Los cambios de temperatura pueden ser muy pequeños en la determinación de propiedades, por eso se han desarrollado técnicas fototérmicas por su alta sensibilidad de detección. Esta cualidad es particularmente importante para medir un material cuyas propiedades térmicas varían significativamente en la temperatura.

Otra característica es la posibilidad de unir la investigación fototérmica con un sistema electrónico para realizar mediciones remotas en la muestra.

1.5 Aplicaciones en alimentos

➤ Proceso de nixtamalización

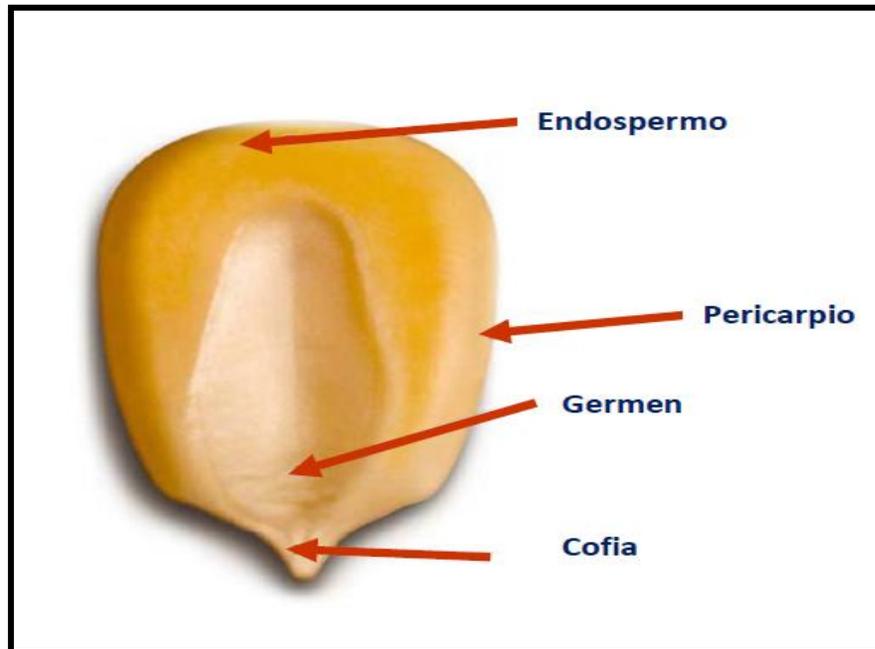
En el caso de los alimentos esta técnica se ha utilizado ampliamente para el estudio del proceso de nixtamalización y obtener cambios fisicoquímicos *in situ* durante el cocimiento y reposo del maíz (Rodríguez *et al.*, 2007; Gutiérrez-Cortez *et al.*, 2010).

También se ha aplicado para estudiar permeabilidad al vapor de agua de algunos alimentos (López-Bueno *et al.*, 2003).

1.6 El grano de maíz

1.6.1 Estructura

El grano de maíz está compuesto de cuatro estructuras mayoritarias: pericarpio, endospermo y germen además de la punta o cofia como se muestra en la Figura 1.10.



Fuente: Hosney. (1991), con modificaciones.

Figura 1.10 Estructura anatómica del grano de maíz

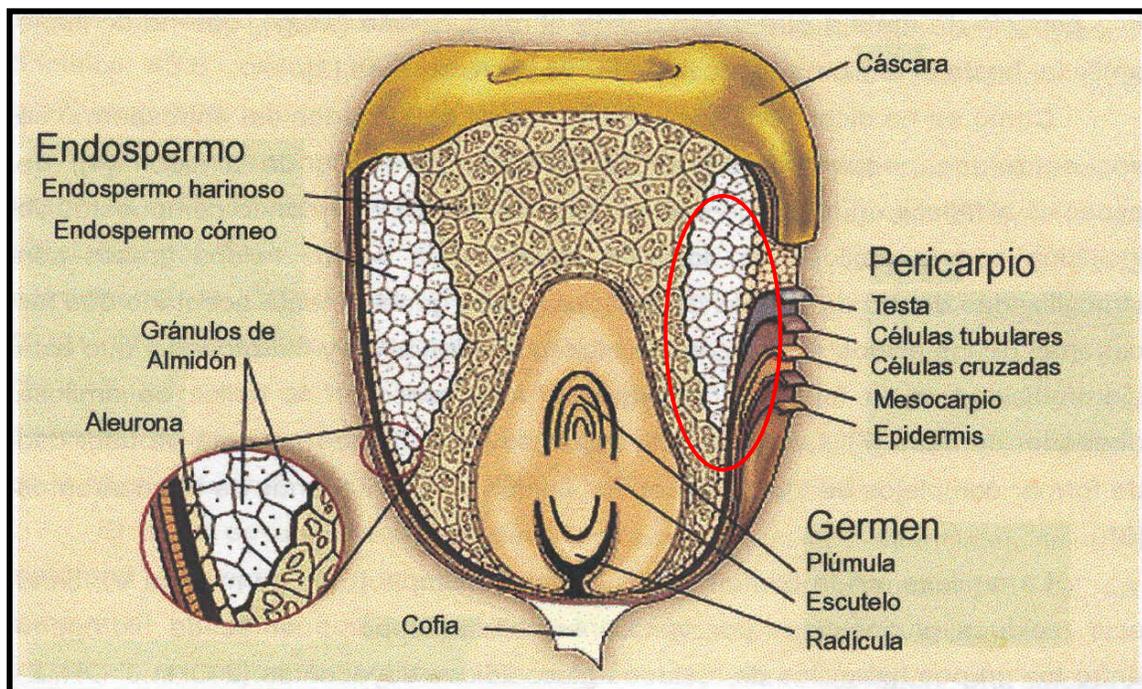
El pericarpio representa una delgada película que cubre por completo a todo el grano y este tiene un espesor aproximado de 60 a 120 micras. Sin embargo, este gobierna la difusión al interior de las estructuras internas del maíz. Las características del pericarpio en el grano nativo no le permiten difusión de agua y calcio, debido a la capa más externa o epidermis que es cerosa (Gutiérrez-Cortez *et al.*, 2010).

1.6.2 Composición química general

Se presenta una gran variabilidad en la composición química del grano de maíz debido principalmente a las características intrínsecas del material. Cada parte estructural difiere en su composición química. En el endospermo se concentra el mayor porcentaje de almidón, el germen tiene el mayor porcentaje de proteína, grasa y azúcares y el pericarpio concentra principalmente fibra (Hoseney, 1991).

1.6.3 El pericarpio y sus características

El pericarpio es una delgada película, es la parte más externa del grano, como se observa en la Figura 1.11, cubre por completo al endospermo y germen y se le conoce también como cubierta de la semilla.



Fuente: Hoseney. (1991), con modificaciones.

Figura 1.11 Capas del pericarpio de maíz

Se presenta como un conjunto de fibras de celulosa inmersas dentro de una matriz formada por hemicelulosa, lignina y pectinas. Es una estructura muy delgada; su

espesor varía. Todas las estructuras del pericarpio están compuestas por células muertas que son tubos celulósicos excepto la testa (Klaus y Karel, 1991).

El pericarpio representa aproximadamente el 5 % en peso del grano total de maíz, está compuesto mayoritariamente por fibras celulósicas naturales como son las hemicelulosas con un 67 % y las celulosas con un 23 %. Ambas están compuestas de cadenas construidas a partir de la unidad básica de azúcar, la glucosa, unidas mediante puentes glucosídicos; en ellas se incluyen los ácidos poliurónicos, que son polisacáridos con grupos ácidos en el carbono 6 de la unidad monosacárida. La lignina no es un polisacárido, aparece generalmente asociada a las fibras celulósicas (González *et al.*, 2004).

Entre los componentes secundarios del pericarpio se encuentran: el almidón (7 %), proteínas (1.4 %), grasas (1 %), azúcares (0.5 %) y lignina (0.1 %). La pared celular que integra a las células del pericarpio está constituida por xilosa, arabinosa, galactosa, ácido glucurónico, glucosa, proteína, ácido paracumárico, ácido ferúlico, ácido diferúlico, ácido triferúlico, ácido acético y celulosa (González *et al.*, 2004). En la Figura 1.10 se presentan de manera detallada las partes mayoritarias del grano; Endospermo, germen, pericarpio y cofía.

Las capas del pericarpio se describen del interior a exterior como se presenta en la figura. En un círculo se indican las cinco capas del pericarpio. La capa de semilla o testa es la más interna del pericarpio, imparte propiedades semipermeables al grano y se adhiere firmemente a la superficie externa de la capa de aleurona. Después se encuentra la capa de células tubulares, la cual es una hilera de tubos longitudinales con una distribución grande de espacio intercelular, presionados fuertemente a la testa. Posteriormente, existe un área muy compacta llamada capa de células cruzadas, su característica distintiva son los cruces de capas que están tensadas en forma tangencial alrededor del grano, ésta se encuentra cubierta por una capa conocida como mesocarpio, el cual representa aproximadamente el 90 % de la masa total del pericarpio; está formada por células alargadas, empacadas y con numerosos hoyos, interconectados con los tubos de la capa de células tubulares, lo cual facilita

la absorción de agua. Finalmente, la capa más externa del pericarpio es la epidermis con un grosor de 4 a 6 μm , está formada por una capa cerosa que le permite retardar el intercambio de humedad porque es impermeable y le proporciona brillo al grano de maíz (Watson y Ramstad, 1987). Estudios realizados en el pericarpio por espectrofotometría de resonancia magnética nuclear (NMR ^{13}C) se han identificado como componentes mayoritarios la hemicelulosa, celulosa, y en menor proporción proteínas, pectinas, almidón, grasas, y lignina (Martínez *et al.*, 2001).

El pericarpio es la principal fuente de fibra en el grano, y es recomendable que durante el tratamiento térmico-alcalino se elimine parcialmente, ya que es responsable del color indeseable de los productos procesados. Sin embargo, su eliminación total durante el proceso ocasiona que los productos intermedios sean pobres en sus propiedades mecánicas, ya que las masas carecen de fuerza y cohesión para su manipulación y su moldeo lo cual repercute en la textura y flexibilidad de las tortillas. En estudios más recientes de muestras de pericarpio separadas del maíz, se ha identificado a la hemicelulosa como un polisacárido de pentosas, conteniendo xilosa, arabinosa, galactosa, ácido glucurónico, glucosa, almidón, proteína, ácido cumárico, ácidos fenólicos (principalmente ácido ferúlico, ácido diferúlico, ácido triferúlico), ácido acético, ácido urónico, ácido glucourónico. Además, la presencia de ferulatos en la fracción de fibra insoluble ligando cadenas con polisacáridos le proporciona integridad y firmeza a la pared celular junto con la lignina, pectinas, la hemicelulosa y la celulosa (González *et al.*, 2004). Esto le permite ser una estructura fibrosa, pero flexible que sirve como excelente barrera, ya que es impermeable al agua y también a la solución alcalina en los primeros minutos de la nixtamalización. Adicionalmente, protege al germen, que es quien dará origen a la nueva semilla.

1.7 El proceso de nixtamalización

La nixtamalización artesanal es un proceso empleado para cocer el grano de maíz y obtener una masa con ciertas propiedades funcionales. Principalmente se realiza en México y en América central para elaborar tortillas y otros alimentos. Consiste en

someter al grano de maíz a una serie de tratamientos drásticos, poco comunes en la industria alimentaria para cualquier tipo de alimento. Las condiciones de proceso en todo el país difieren de la zona geográfica, de las costumbres del lugar y de las tradiciones familiares.

Así mismo, las preferencias y características de las tortillas dependen también de las diferentes zonas en México; En la parte sur del País, se solicitan tortillas de mayor diámetro y espesor y predominantemente amarillas, en la parte norte blanca y delgada. En la parte centro sus preferencias quedan condicionadas al ritmo acelerado en que se vive. En México hay una gran dependencia del maíz. Aproximadamente el 75% de su consumo es en forma de tortillas lo que constituye la base de la alimentación de la población mexicana, pero también existe un amplio consumo en las botanas (Sefa-Dedeh *et al.*, 2004).

Parte de la producción de tortilla es obtenida por un proceso llamado nixtamalización que incluye un tratamiento térmico-alcálico en donde los granos de maíz son cocidos y reposados en una solución sobresaturada de hidróxido de calcio (Gutiérrez *et al.*, 2007), durante la cocción alcalina hay un gradiente de concentración de calcio entre la solución alcalina y la estructura del pericarpio de los granos de maíz.

Fernández-Muñoz *et al.* (2004) estudiaron la nixtamalización de granos de maíz (variedad Toluca) a 92 °C y concluyeron que el grano debe ser considerado un sistema multicapa delimitado por el pericarpio y constituido por otras estructuras anatómicas germen y endospermo.

El pericarpio representa la estructura más importante del maíz debido a que permite la difusión de agua y calcio en las estructuras del maíz (Gutiérrez *et al.*, 2007). El mecanismo de difusión de masa depende significativamente de la temperatura y del gradiente de concentración (Murthukumarappan y Gunasekaran, 1994).

Saulnier *et al.* (1999), Martínez *et al.* (2001), Bunzel *et al.* (2003) y González *et al.* (2004) estudiaron los cambios químicos que ocurren en el pericarpio durante la etapa de reposo, sin embargo, estos autores no reportan los cambios micro estructurales

que toman lugar en esta estructura durante la cocción. Los cambios microestructurales en el pericarpio durante las primeras etapas del tratamiento térmico-alcalino es necesario entender su influencia en el proceso completo de nixtamalización.

Por otro lado el pericarpio es una de las fuentes más importantes de fibra dietética presente en los cereales, requerida para una adecuada digestión del organismo humano. Por esta razón los procesos del cereal requieren un equilibrio entre la pérdida de pericarpio y la preservación de este en el grano. Consecuentemente es esencial encontrar condiciones adecuadas en el proceso de nixtamalización para lograr una degradación parcial del pericarpio.

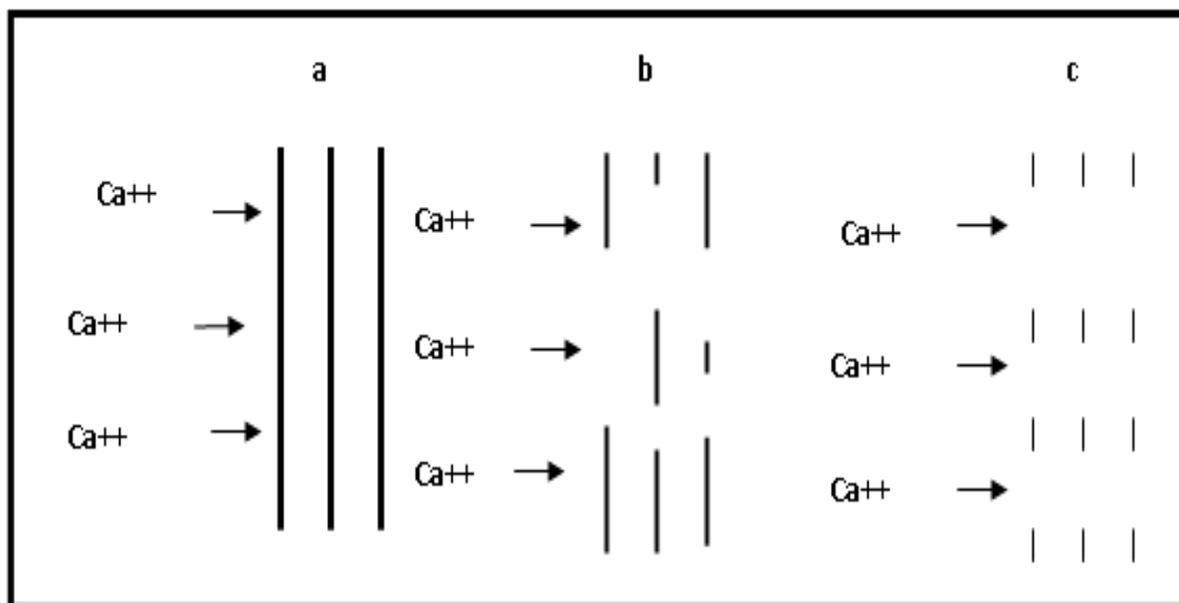
1.7.1 Cambios físicos y químicos en el pericarpio durante la nixtamalización

Cada una de las estructuras mayoritarias del maíz es afectada de distinta forma, puesto que sus componentes químicos interactúan por mecanismos diferentes con el calcio. Durante la cocción y el reposo en el pericarpio hay absorción de agua, suavizando y ablandando tejidos celulares, provocando el hinchamiento y por tanto un cambio de volumen del grano (Bakshi y Singh, 1980).

Una adecuada hidratación de los componentes del maíz, un cuidadoso perfil térmico y una buena técnica de lavado, van a proporcionarle las características reológicas necesarias a la masa como son; viscosidad, pegosidad, cohesión, elasticidad, fuerza mecánica. Muchos de estos cambios tienen una marcada influencia sobre las propiedades texturales de los productos finales como son la rolabilidad de la tortilla, textura, color, olor y sabor, entre otros (Bello *et al.*, 2002).

El álcali actúa sobre los componentes de la pared celular modificándola y degradándola, cambia la permeabilidad del pericarpio facilitando la entrada del agua y de la solución alcalina hasta que la estructura se percola (Valderrama-Bravo *et al.*, 2010).

En la Figura 1.12 se muestra un modelo propuesto para la degradación del pericarpio durante el proceso de nixtamalización.



Fuente: Gutiérrez et al. (2007) con modificaciones.

Figura 1.12 Modelo de la degradación del pericarpio de maíz durante la nixtamalización

En este modelo se propone que el pericarpio se perfora paulatinamente cuando se inicia la cocción (Figura 1.12 a), hasta que se desprende del grano y deja de ser una barrera que lo delimita. Como resultado de lo anterior ocurren daños físicos que favorecen la entrada masiva de calcio y agua a las estructuras internas del cereal (capa de aleurona, germen y endospermo) (Figura 1.12 b). Con el transcurso del tiempo, aumenta la degradación física y los sólidos desprendidos, los que se conocen en la literatura como materia seca perdida. Posteriormente, se pierden sólidos no solubles los cuales permanecen en el líquido de cocción o nejayote formando una suspensión. De la misma manera continúa la eliminación de fracciones de pericarpio y con esto un porcentaje importante de calcio se pierde, el cual se había estado fijando durante la etapa de cocción. Después, durante la etapa de reposo donde se suspende el calentamiento el grano en su medio de cobertura, continúa la difusión de calcio y agua al interior del grano hacia las otras estructuras

mayoritarias del grano, es decir, el germen y el endospermo, una vez perforado el pericarpio (Figura 1.12 c). (Gutiérrez *et al.*, 2007).

Cuando se degrada el pericarpio, primero se presenta la disolución de sólidos solubles como son las gomas de la capa más externa del pericarpio o pectinas, después las fracciones de hemicelulosa y lignina se desprenden, estos sólidos insolubles se depositan en el nejayote, modificando su viscosidad al formarse una suspensión, que con el tiempo sedimenta fracciones de calcio y de otros componentes del grano. Los grupos ácidos urónicos de la hemicelulosa son neutralizados por el hidróxido de calcio. Se retiene calcio en forma de sales con el ácido poliurónico enlazado con grupos fenólicos derivados de la lignina, los cuales se oxidan en el medio básico, otorgándole un color no deseable a los productos tratados (Serna-Saldívar *et al.*, 1988; González *et al.*, 2004). Una alta concentración de calcio forma compuestos amarillentos, la intensidad del color está relacionada con los pigmentos carotenoides y flavonoides del pericarpio (Rooney y Almeida-Domínguez, 1995).

Por último, hay una lixiviación parcial del pericarpio en el nejayote, líquido donde se llevó a cabo la cocción, por lo tanto existe una pérdida importante de materia que incluye fracciones de componentes estructurales del maíz, pericarpio, germen, endospermo, fibra dietética, carotenoides y calcio. Las pérdidas de materia pueden variar de 1.08 hasta 6.55 % en peso en el grano, dependiendo de la temperatura de cocimiento del grano, de la concentración inicial de hidróxido de calcio, del tiempo en que reposa el grano en su solución, de la variedad de maíz y de la técnica de lavado utilizada (Serna-Saldívar *et al.*, 1990; Sahai *et al.*, 2002; Zazueta *et al.*, 2002). Se ha reportado que el pericarpio es la estructura que retiene la mayor cantidad de calcio. Sin embargo, representa una fracción muy pequeña del total del grano. Una parte de esta estructura, junto con el calcio quedan en el nejayote durante la etapa de reposo del proceso y finalmente son eliminados durante el drenado de la solución alcalina (González *et al.*, 2004).

Durante las etapas críticas de cocción y reposo del proceso de nixtamalización tradicional, los cambios físicos que se provocan en el pericarpio facilitan la molienda y con esto un menor gasto de energía en los molinos, porque se suaviza el grano por la entrada de agua y la difusión de iones de calcio. Esto promueve cambios químicos en otras estructuras la desnaturalización de las proteínas del germen, del endospermo y de la matriz proteica, así como la gelatinización del almidón, lo que da como resultado un producto o masa obtenida fácil de manipular durante su moldeo y troquelado de tortillas (Rojas-Molina *et al.*, 2007).

1.7.2 Importancia del pericarpio en la difusión de calcio en granos de maíz durante la nixtamalización

La primera estructura de maíz en contacto con el líquido de cocción o nejayote es el pericarpio. Ésta estructura es una delgada película impermeable al agua en los primeros minutos del proceso, debido a su naturaleza química. Durante la cocción y al transcurrir el tiempo, los sólidos solubles empiezan a disolverse como son: las pectinas y almidón presentes en las capas externas que forman el pericarpio. Paulatinamente hay cambios significativos a nivel local que modifican la permeabilidad de la estructura, la que a su vez permitirá la entrada de agua y calcio. Las hemicelulosas presentes que se encuentran formando la matriz con celulosa y lignina, son afectadas por la alta temperatura y el álcali. Los ácidos urónicos localizados en su cadena principal son neutralizados, se fija el calcio, se desprende lignina, se disuelven las pectina y se disminuye el espesor de la capa más externa o epidermis (Gutiérrez-Cortez *et al.*, 2010).

El pericarpio se perfora lentamente, hasta que se desprende del grano y deja de ser una barrera que delimita al grano. Como resultado de lo anterior ocurren daños físicos que favorecen la entrada masiva de calcio y agua a las estructuras internas del cereal (capa de aleurona, germen y endospermo). Con el transcurso del tiempo, aumenta la degradación física y los sólidos desprendidos, los que se conocen en la literatura como materia seca perdida. Posteriormente, se pierden sólidos no solubles los cuales permanecen en el líquido de cocción o nejayote formando una

suspensión. De la misma manera continua la eliminación de fracciones de pericarpio y con esto un porcentaje importante de calcio se pierde, el cual se había estado fijando durante la etapa de cocción. Después, durante la etapa de reposo donde se suspende el calentamiento el grano en su medio de cobertura, continua la difusión de calcio y agua al interior del grano hacia las otras estructuras mayoritarias e internas del grano (Rojas-Molina *et al.*, 2009).

La degradación del pericarpio acontece en un tiempo medio que se mide en minutos de tal forma, que no es despreciable de ningún modo desde el punto de vista del mecanismo de difusión y menos aún desde el punto de vista nutricional, por el hecho de que ahí se fija una cantidad considerable de calcio, que puede perderse en exceso con una técnica inadecuada de lavado (Zazueta *et al.*, 2002). Fernández *et al* (2002), consideró que la cinética de difusión de calcio en el maíz nixtamalizado tiene un tiempo crítico, donde se pierde la mayor parte del pericarpio por el lavado.

Por su parte Martínez *et al* (2001), realizaron estudios en el pericarpio con el fin de conocer la degradación física de esta estructura durante el proceso de nixtamalización. Emplearon la nixtamalización tradicional a 80 °C con granos de maíz variedad Toluca, en un baño térmico a altas concentraciones de hidróxido de calcio (2, 5, 10, 20 y 40 %), manejaron diferentes tiempos de cocimiento del grano: 5, 10, 15, 20 30, 90, 120 minutos; encontrando que la concentración de calcio adicionada, tiene un relación directa con los daños ocasionados al pericarpio. De igual manera demostraron que al incrementarse los tiempos de cocimiento, el licor de cocción presentó mayor viscosidad, debido a la presencia de fracciones de estructuras que se desprenden del grano por efecto del álcali, así como por la disolución de las pectinas (sólidos solubles) durante el proceso de nixtamalización. Adicionalmente, observaron la presencia de hemicelulosa y lignina en el nejayote, estos sólidos insolubles precipitan en la suspensión, lo que se manifiesta como pérdidas en el grano, ya que son parte de la matriz fibrosa que integra al pericarpio, lo cual implica una degradación de esta estructura a través del tiempo. Así mismo, encontraron cambios de pH en el nejayote al aumentar el tiempo de cocimiento. Esto se hace más evidente al manejarse concentraciones más altas de hidróxido de calcio.

González *et al.* (2004) estudiaron cambios fisicoquímicos en el pericarpio de maíz, durante la primera etapa del proceso de nixtamalización. Ellos utilizaron pericarpios desprendidos del grano variedad Toluca, los cocieron a 80 °C por una hora y utilizaron diferentes concentraciones basadas en la masa de su muestra de pericarpio, sus condiciones de estudio son extremas a las de la nixtamalización y encontraron que el pericarpio presenta la disolución de sólidos, principalmente pectinas, por su parte los sólidos insolubles también son afectados al presentar ruptura de los enlaces de hemicelulosa-lignina, también ocurre una neutralización de los ácidos urónico por efecto del álcali en las cadenas de hemicelulosa. Ellos concluyeron que la combinación de las variables durante el proceso de nixtamalización induce daños irreversibles en el pericarpio, evidenciando que puede fijar calcio fácilmente, el cual se pierde cuando se desprenden fracciones de esta estructura y se depositan en su líquido de cocción.

1.8 Estudios del pericarpio durante la nixtamalización por fotoacústica diferencial

López-Bueno *et al.* (2003) realizaron estudios de vapor de agua para evaluar la difusión en el pericarpio utilizando la técnica de fotoacústica. Ellos nixtamalizaron granos de maíz con hidróxido de calcio y después removieron manualmente el pericarpio. Los autores reportaron que la normalizada señal fotoacústica de la amplitud, muestra un comportamiento lineal en función de la humedad relativa dentro de la cámara donde se realiza el cocimiento de los granos. Ellos utilizaron la celda fotoacústica para la adquisición de datos.

Hurtado- Castañeda *et al.* (2005) trabajaron en una celda fotoacústica abierta la etapa de cocción del proceso de nixtamalización de granos de maíz variedad Toluca y encontraron que solo es posible estudiar el pericarpio, no así el germen y el endospermo porque estas absorben la luz.

Rodríguez *et al.* (2007) desarrollaron una metodología y una metrología para obtener las señales fotoacústica de las muestras a diferentes temperaturas. Diseñaron una celda fotoacústica diferencial. Esta técnica muestra dos señales que son obtenidas

de manera simultánea, amplitud y fase. Adicionalmente, colocaron una referencia de oro para comparar lo que censa la muestra y la referencia de oro. Esta técnica ayuda a obtener estudios *in situ* de los cambios fisicoquímicos en granos de maíz durante el tratamiento térmico alcalino mediante una celda fotoacústica con calentamiento. Esta técnica fue modulada para proveer señales acusto-ópticas y cambios térmicos que resulten del proceso de nixtamalización a distintas temperaturas.

Recientemente, Gutiérrez-Cortez *et al.* (2010) hicieron estudios sobre los cambios morfológicos y micro estructurales en el pericarpio de maíz utilizando una celda fotoacústica diferencial abierta. Trabajaron a diferentes temperaturas, censando las señales en el pericarpio de maíz, únicamente durante la etapa de cocción del proceso de nixtamalización. Ellos concluyeron que los cambios fisicoquímicos ocurridos en el pericarpio durante el proceso de nixtamalización son función de la temperatura. Adicionalmente, agregaron que desde el punto de vista del transporte de materiales el pericarpio es la estructura más importante porque gobierna la difusión de agua y calcio al interior del grano y que esta es función de la localización de las estructuras.

1.9 Evaluación *in situ* del pericarpio de maíz por fotoacústica diferencial durante el proceso de nixtamalización

En los últimos años se ha incrementado el interés científico por entender cambios en las propiedades fisicoquímicas de los materiales; orgánicos, biopolímeros y sistemas de alimentos. No solo por su importancia en la alimentación, también debido a la necesidad de conocer su transformación, durante las etapas en los procesos. Esto para definir las condiciones de manufactura, manejo, transporte y almacenamiento de los productos.

Una problemática de interés en cualquier proceso es determinar las propiedades fisicoquímicas de las materias primas y de los productos terminados. Dada su complejidad generalmente solo se tienen aproximaciones y es una necesidad conocer el valor real de estas propiedades para darle un manejo adecuado en el procesamiento.

En este contexto el hombre crea métodos de análisis cada vez más eficaces e incorpora la mejor tecnología a su disposición. El campo de estudio mediante la aplicación de técnicas fototérmicas abarca un amplio intervalo de fenómenos basados en la conversión de la energía óptica en calor, permitiendo estudiar los efectos de la interacción radiación-materia *in situ*, dentro de las cuales se ubica la fotoacústica, la cual abre un nuevo campo en la investigación que pueda resolver precisamente este tipo de problemáticas para caracterizar sistemas de alimentos (Hurtado-Castañeda *et al.*, 2005; Gutiérrez *et al.*, 2010).

Para resolver el problema en este trabajo: Diseñar, construir y caracterizar una celda fotoacústica abierta con aplicaciones a ingeniería en alimentos, se plantearon un objetivo general y cuatro particulares.

Objetivo general:

Implementar un sistema fotoacústico seleccionando e instalando instrumentos de medición para realizar experimentos a diferentes temperaturas, obteniendo resultados *in-situ* durante la etapa de cocción del proceso de nixtamalización y correlacionarlos con los cambios morfológicos y microestructurales ocurridos en el pericarpio.

Objetivos particulares:

1. Diseñar, construir y caracterizar una celda fotoacústica diferencial mediante bases de diseño para realizar experimentos con diferente tratamiento térmico-alcalino.
2. Instrumentar un sistema fotoacústico seleccionando equipos e instrumentos auxiliares de medición y control para obtener valores *in-situ* de las pruebas que se realicen a diferentes temperaturas.
3. Simular la etapa de cocción del proceso de nixtamalización en el sistema fotoacústico, utilizando la celda fotoacústica diferencial a temperaturas de 72, 82 y 92 °C para obtener fotoacustigramas *in-situ* del pericarpio de maíz.
4. Obtener los cambios morfológicos y microestructurales del pericarpio de maíz, sometido a tratamiento térmico-alcalino, mediante microscopia electrónica de barrido a bajo vacío y difracción de rayos X para correlacionarlos con los fotoacustigramas obtenidos.

Desarrollo experimental

Los procedimientos experimentales se resumen en el cuadro metodológico que se muestra en la Figura 2.1, el cual contiene el problema, objetivos, variables, actividades preliminares, actividades por objetivo, condiciones de trabajo y las técnicas que se utilizaron para la evaluación de las muestras obtenidas. El cuadro proyecta el trabajo conjunto que se realizó en el laboratorio.

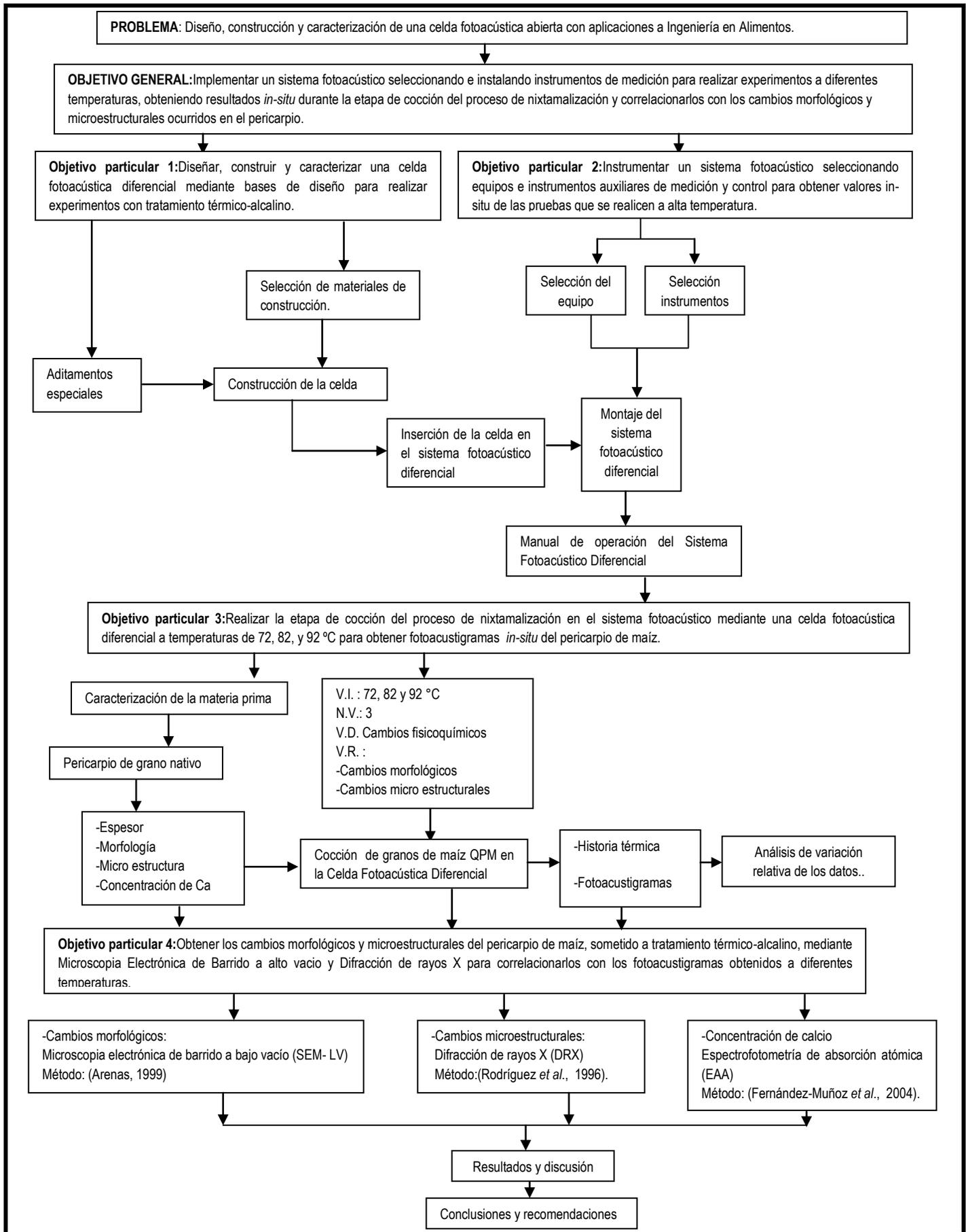


Figura 2.1 Cuadro metodológico experimental.

Actividades para el objetivo particular 1

2.1 Diseño y construcción de una celda fotoacústica diferencial

En particular, en la técnica fotoacústica, la muestra del material a investigar es colocada en una cámara que contiene aire u otro gas como CO₂, O₂, entre otros, ver Figura 2.2.

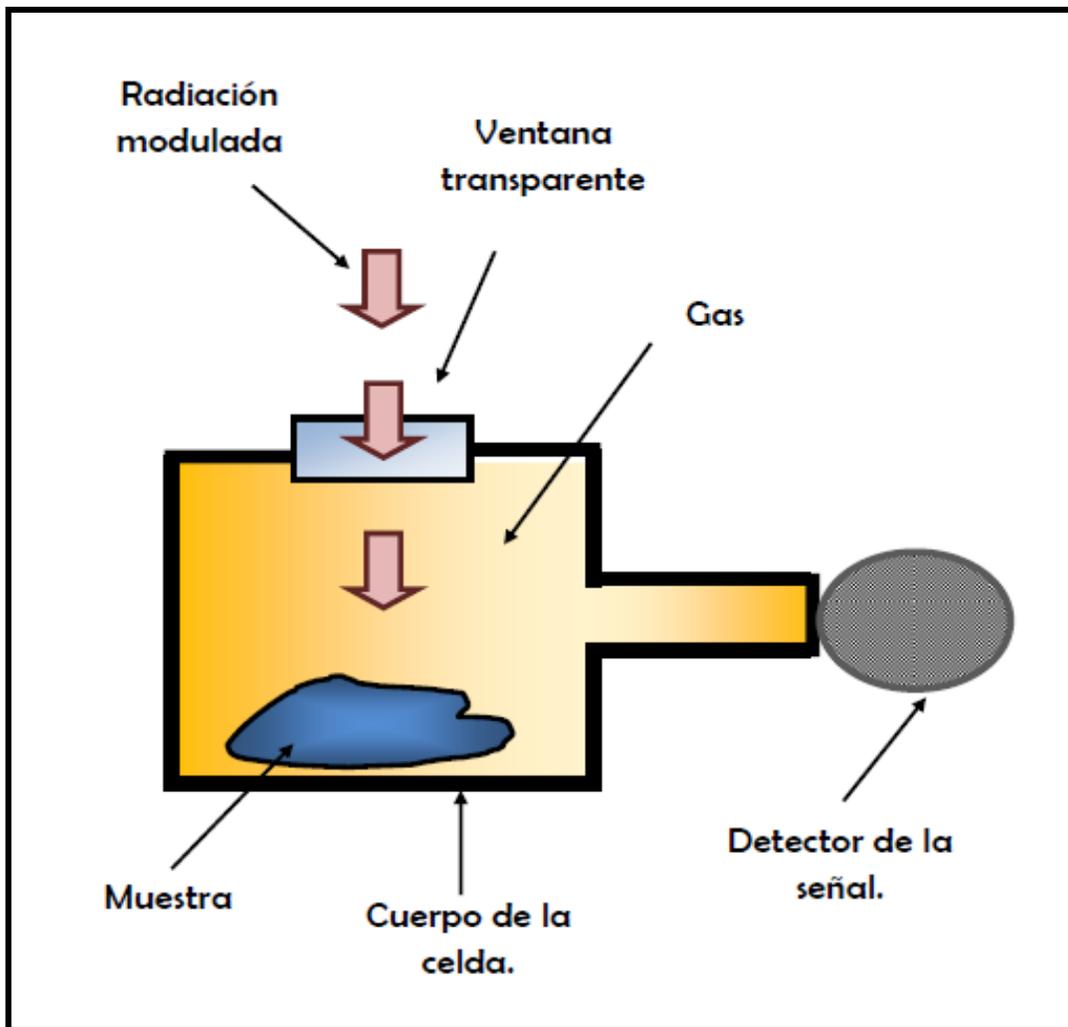


Figura 2.2 Representación del diseño elemental de una celda fotoacústica

Como resultado de la absorción de radiación modulada, el material se calienta, transmitiéndose el calor a una capa de gas adyacente a la superficie iluminada de la muestra de manera análoga a como ocurría en el estetoscopio.

Esta capa de gas se calienta entonces periódicamente, expandiéndose y contrayéndose, y actuando como un pistón sobre el resto del gas contenido en la celda. Se genera así una onda acústica, o de presión, que puede ser detectada con un micrófono colocado también dentro de la celda (Hurtado-Castañeda, 2005). Los avances en fotoacústica siguen creciendo y la técnica se va adecuando hacia las diferentes áreas de investigación con mucho éxito. Los elementos básicos del sistema son los mismos. Sin embargo, es necesario que cada nueva investigación diseñe y construya su propia celda para adecuar sus necesidades de estudio.

2.1.1 Diseño

Se hizo el diseño por computadora usando el programa Visi Machining 10.1. En la Figura 2.3 se muestran los dibujos del diseño.

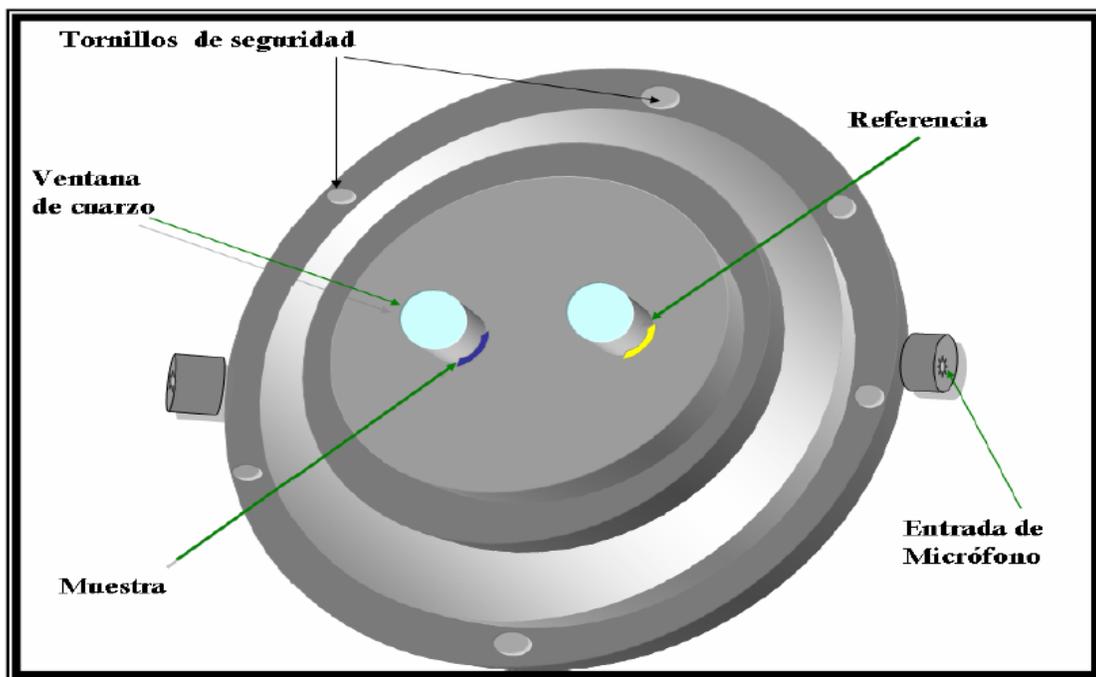


Figura 2.3 Parte superior de la celda fotoacústica diferencial de aluminio

El propósito de utilizar una celda fotoacústica para estudiar la etapa de cocción del maíz es monitorear los cambios de temperatura en la muestra, producidos por la absorción de energía óptica de una longitud de onda determinada.

En las Figuras 2.4 a y 2.4 b se muestran el diseño de las partes superior e inferior de la celda fotoacústica diferencial.

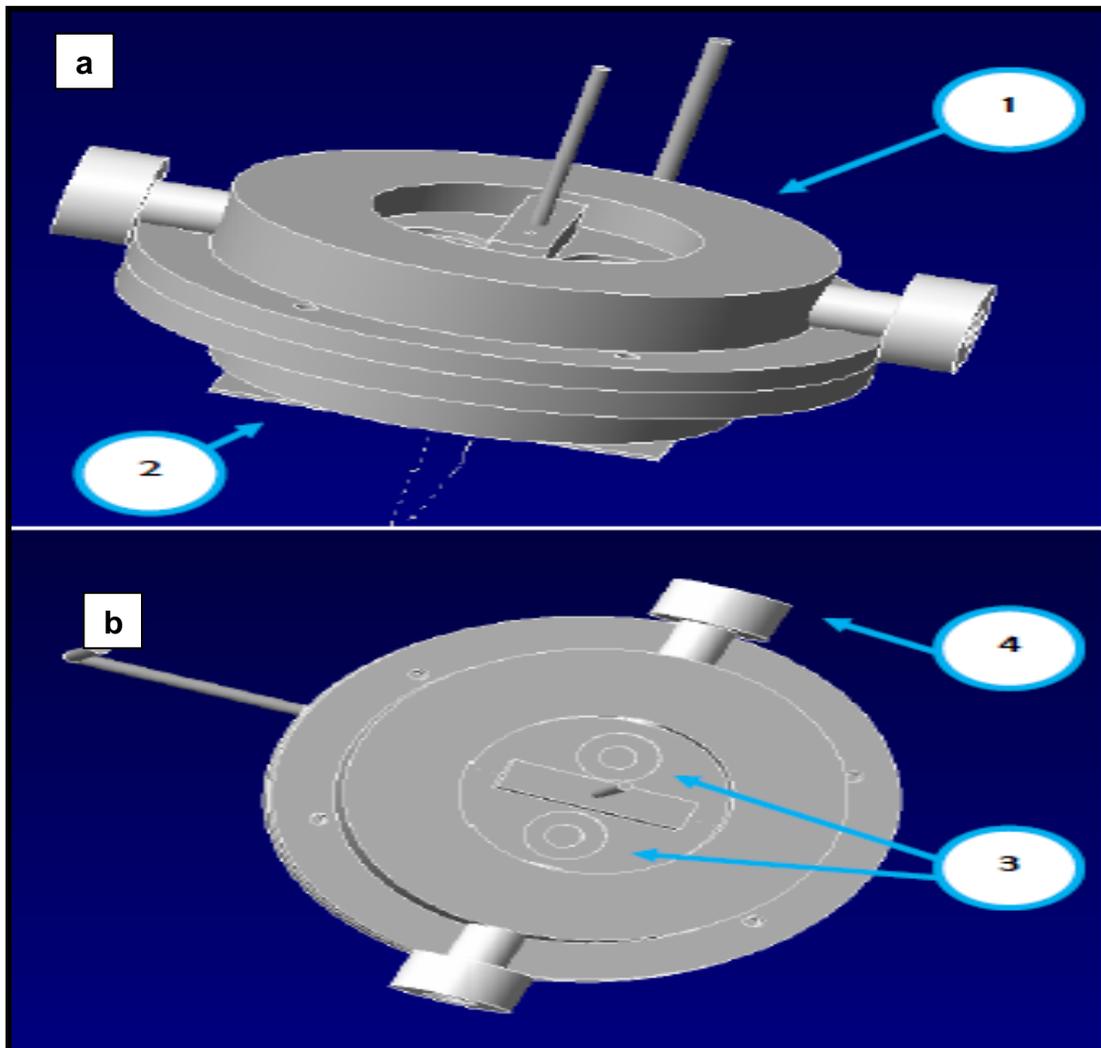


Figura 2.4 Diseño de las partes de la celda fotoacústica diferencial abierta: 2.4 a) Parte superior de la celda (1); 2.4 b) Parte inferior de la celda (2), Cámaras (3) fotoacústicas, Detector de la señal fotoacústica (4)

Tras la investigación bibliográfica encontramos que no existía una celda fotoacústica que fuera diferencial donde el resultado obtenido es la diferencia entre los datos de la muestra y una referencia, eliminando así efectos tales como: variación de temperatura, ruidos externos y ruido electrónico; además, se necesitaba reproducir la nixtamalización de granos de maíz para obtener resultados *in-situ* y era necesario que la celda estuviera dotada de un reservorio para llevar a cabo este tratamiento

térmico-alkalino. Se decidió entonces construirla de acuerdo a los criterios de diseño de Rosencwaig y Gersho (1976).

2.1.2 Construcción

El primer paso fue seleccionar los materiales de construcción de la celda (cuerpo y ventana) y el detector de radiación (micrófono) después se hizo el diseño y finalmente se construyó para posteriormente insertarla en el sistema fotoacústico para su uso.

➤ Materiales de construcción

- Cuerpo de la celda

La celda fotoacústica se construyó como un equipo prototipo para realizar el proceso de nixtamalización a pequeña escala. Se utilizó una barra de aluminio de 13 cm y se torneó en una máquina torno revolver para darle la forma y construir dos partes. La parte inferior como muestra la Figura 2.5 es el lugar donde se realizó la nixtamalización.

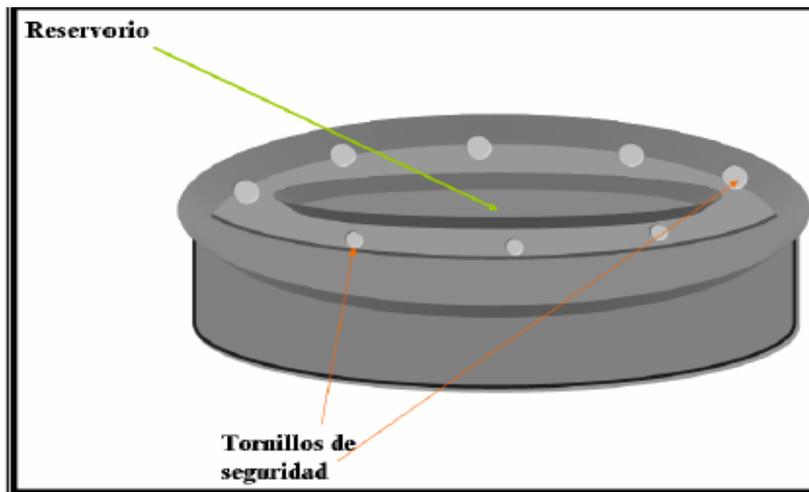


Figura 2.5 Parte inferior de la celda fotoacústica diferencial

La parte inferior es el contenedor, se construyó de 8 cm de diámetro y 2cm de profundidad, se le colocó un orificio de 6 mm para colocar un tubo y checar el nivel

de agua dejando una pestaña de 8 mm a todo el rededor para colocar los orificios que coincidan con los de la parte superior. La parte superior se rebajo hasta un diámetro de 5.5cm, dejando una pestaña de 8mm a todo el rededor, en esa pestaña se colocaron seis orificios para ajustar con tornillos las dos cámaras. Adicionalmente, en la parte central se colocó un orificio de 4 mm para introducir un mezclador de paleta y dos orificios de 2 mm uno de cada lado del anterior para introducir los termopares. También se le colocó una junta de neopreno incrustado en la parte interna para el mejor ajuste entre las partes y evitar fugas. En esta parte superior se encierra a la cámara fotoacústica (ventana) que es el lugar donde se coloca la muestra para su análisis y la referencia.

Se eligió aluminio como material de construcción porque es muy maleable. Este es un material que ofrece una excelente resistencia a la corrosión por medios reductores como las soluciones alcalinas. El aluminio sin aleación se utiliza en muchas aplicaciones de transferencia de calor debido a su elevada conductividad eléctrica, es uno de los metales más fáciles de trabajar y por lo común, se une mediante técnicas de soldadura al arco con protección de gases inertes. Este metal posee una elevada resistencia a las condiciones atmosféricas, así como a los vapores y los humos industriales y las aguas dulces, salobres o saladas.

- Ventana transparente o cámara fotoacústica

Uno de los principios de la instrumentación para la construcción de una celda fotoacústica es que las dimensiones de esta deben ser pequeñas desde los 2 cm hasta los 10 cm, para poder captar los cambios pequeños de presión. Dicha estructura debe tener dos características principales:

- * No absorber energía electromagnética para asegurar que la fuente de excitación seleccionada golpee totalmente la muestra.
- * Oprimir y proteger la muestra de medios externos

Las ventanas de la celda deben ser de un material que permita el paso de la radiación de la región espectral de interés. Estas pueden ser cilíndricas o cuadradas.

Tomando en cuenta estas necesidades, se hicieron las ventanas de cuarzo de forma redonda separadas solo por un centímetro una de otra de 8 mm cada una de ellas (Rosencwaig y Gersho, 1976).

- Referencia en la celda fotoacústica

La referencia se coloca bajo una de las ventanas de cuarzo, en este caso se seleccionó una laminilla de oro, cuando el haz del láser llega a la moneda y durante la cocción la moneda no tendrá ningún cambio. Todas las señales y el ruido se descontaran de las señales de la muestra en función de lo que marque la referencia. El diámetro de la referencia será de 10 mm para que cubra por completo una de las cámaras acústicas. Permite conocer el funcionamiento de la celda y por tanto la función instrumental.

- Micrófono de electreto

El detector de la señal en el sistema son micrófonos de electreto de 1 cm. Estos micrófonos fueron colocados en los costados de la celda fotoacústica diferencial dentro de dispositivos de teflón para protegerlos de la humedad. Su función es detectar los cambios de presión dentro de la cámara fotoacústica. Sistema de control de temperatura

- Mezclador de paleta

El mezclador se diseñó y se construyó de dos paletas de acero inoxidable, para ser manipulado manualmente por afuera de la celda y permitir mezclar la solución alcalina dentro del recipiente de cocción.

- Resistencia calentadora

Por la parte externa de la cámara de cocción se soldaron dos resistencias flexibles para generar el calentamiento de la solución a diferentes temperaturas, según las necesidades del experimento.

➤ Termopares

Un termopar es un dispositivo en estado sólido que se utiliza para convertir la energía en voltaje. Consta de dos metales diferentes empalmados en una soldadura. Estos dos metales están conectados en dos diversos ensambles, uno para la medida de la temperatura y el otro para la referencia. La diferencia de la temperatura entre los dos ensambles es detectada midiendo el cambio en el voltaje (fuerza electromotriz, FEM.) a través de los metales disímiles en el ensamble de la medida de la temperatura.

Los termopares se emplean como sensores de temperatura y para su fabricación pueden utilizarse materiales tales como: cobre-constantano (tipo T), Hierro-constantano (tipo J), chromel- alumel (tipo k), platino rodio-platino (tipo r), rodio-platino (tipo s). El conductor positivo es una aleación de 90% de platino y 10% de Rodio mientras que conductor negativo es un alambre de platino. No puede usarse a temperaturas elevadas porque los metales no son de alta pureza produciendo alteraciones de la lectura a partir de los 1000 °C en adelante. En la parte superior de la celda por afuera se hicieron dos orificios para la entrada de los termopares de 3mm. Estos embonaron perfectamente para evitar fugas de aire o de la solución alcalina utilizada para el proceso de nixtamalización de maíz.

➤ Chaqueta aislante

Se elaboró una chaqueta aislante de fibra de vidrio para la celda fotoacústica que cubriera todo, para evitar la transferencia de calor con el medio ambiente únicamente se dejó espacio libre para los micrófonos.

Actividades para el objetivo particular 2

2.2 Selección de los componentes e instrumentación del sistema fotoacústico

El Centro de Física Aplicada y Tecnología avanzada contaba con algunos instrumentos para el sistema fotoacústico, el objetivo particular dos consistió en terminar de instrumentar con otros equipos auxiliares de medición y de control para

obtener valores *in-situ* de las pruebas que se realizaron a diferentes temperaturas para la etapa de cocción del proceso de nixtamalización. Una vez que se construyó la celda, se instaló al sistema fotoacústico siguiendo el diagrama que se muestra en la Figura 2.6

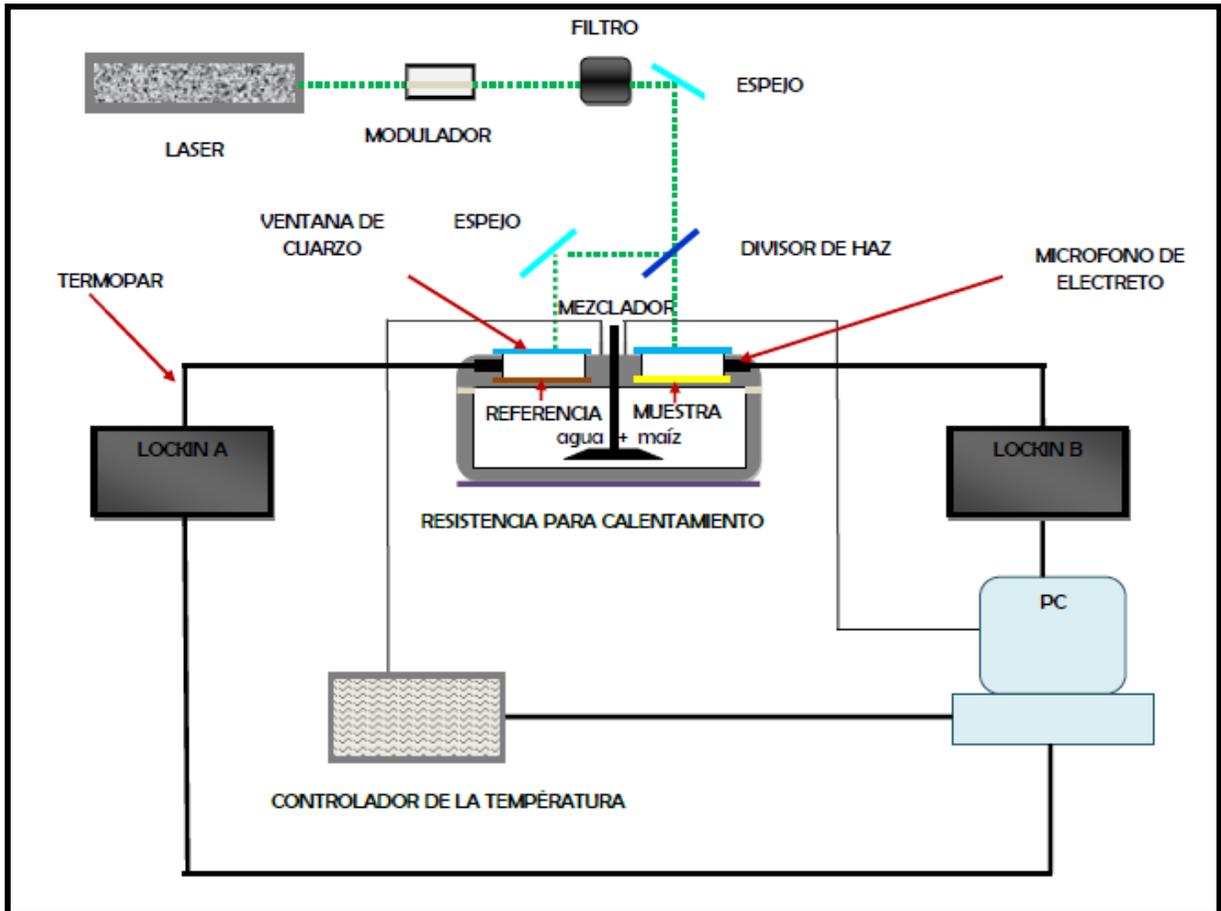


Figura 2.6 Diagrama del sistema fotoacústico diferencial

El sistema será multifuncional para diferentes pruebas. Sin embargo, el tipo de prueba que se realice requiere de una celda fotoacústica diferente, la cual deberá ser diseñada por el operario, ya que él conoce los requerimientos de su experimento. De manera que en este espacio se explicará los componentes del sistema fotoacústico y su completa instrumentación

Los principales componentes de un sistema que permite aplicar la técnica fotoacústica son:

➤ **Fuente de excitación**

Es decir, una fuente estable de energía radiante. En el laboratorio se tenía ya en físico dos láser; verde y rojo. Los elementos generadores de láser son:

- Medio Activo: gas, líquido, un sólido, unión p-n en un semiconductor.
- Excitación: eléctrica, óptica (Bombeo)
- Resonador: espejos (R_1 y R_2)

En la Figura 2.7 se muestran los elementos que generan un láser.

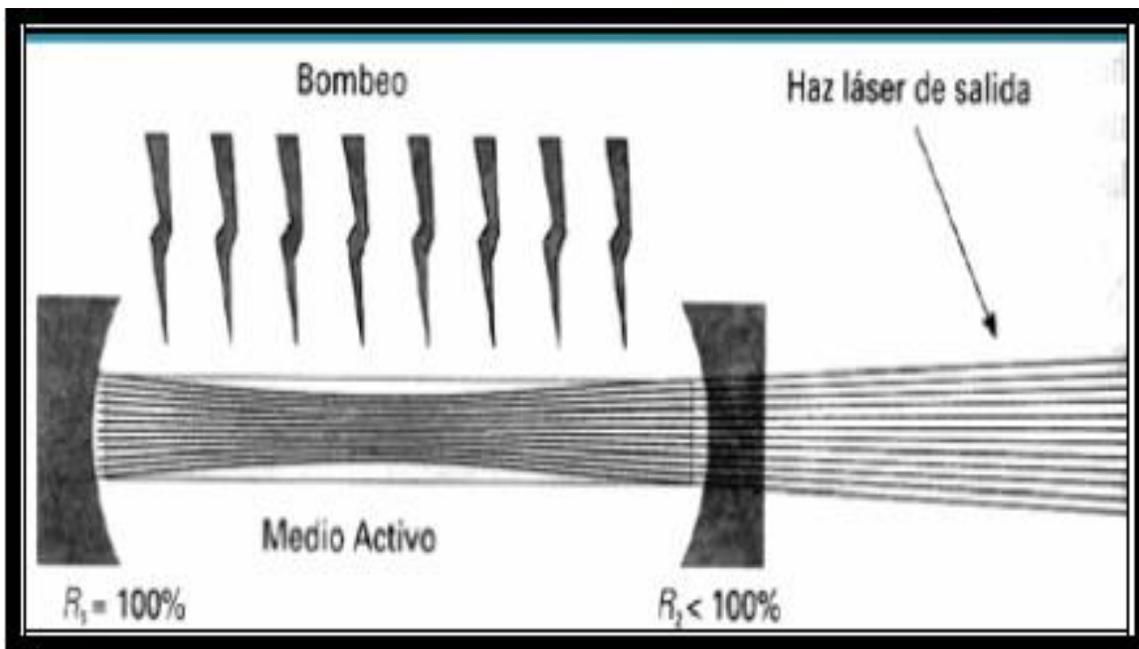


Figura 2.7 Elementos generadores de láser

- El fundamento del láser: la emisión estimulada

En el estado excitado, el electrón almacena una determinada proporción de energía.

En el mecanismo de absorción, un fotón choca con un electrón no excitado y lo induce a que pase al estado excitado. Habitualmente, un electrón que resulta excitado, al cabo de un tiempo pasa nuevamente al estado de reposo, emitiendo al pasar un fotón. Si un fotón pasa al lado de un electrón excitado, éste retorna al estado no excitado a través de la emisión de un fotón de luz igual al que pasó junto a

él inicialmente este proceso se conoce como *emisión estimulada* y constituye el fundamento del láser.

- Componentes del láser

El láser está formado por un núcleo, que suele tener forma alargada donde se generan los fotones. El núcleo puede ser una estructura cristalina, por ejemplo rubí, o un tubo de vidrio que contiene gases, por lo general dióxido de carbono o la mezcla helio-neón junto al núcleo se encuentra el excitador.

Otro componente del láser son dos espejos paralelos emplazados en los extremos del núcleo. Uno de ellos es reflectante, mientras que el segundo es semirreflectante, es decir permite el paso de una parte de la luz que le llega.

- Producción del haz de luz vía láser

Se utiliza el término luz solamente para el ámbito visible y el término radiación óptica para todo el ámbito óptico desde ultravioleta (UV), pasando por visible hasta infrarrojo (IR).

➤ **Selector de longitud de onda**

Se trata de un sistema de lentes, espejos y aberturas (slits), que definan, colimen (hagan paralelo) y enfoquen el haz de radiación y un monocromador que separe la radiación de bandas estrechas de longitud de onda.

➤ **Recipiente para contener la muestra**

Debe ser un componente transparente a la radiación que contenga la muestra.

➤ **Detector de la señal**

Un detector de radiación o transductor que recibe la señal de radiación electromagnética y la convierte en una señal eléctrica de magnitud proporcional a la intensidad de la radiación recibida.

➤ **Un sistema de registro de datos**

Está compuesto por:

- a) Un sistema amplificador de la señal que produzca o genere una señal eléctrica mucho mayor a la señal recibida.
- b) Un sistema de registro y lectura de la señal tal como: una escala de aguja, un registrador, un sistema de dígitos o una computadora, que transforme la señal eléctrica en una señal que el operador pueda interpretar.

2.2.1 Fuente de excitación

Es la encargada de proporcionar energía radiante que puede ser en forma visible o no visible. Debe generar un haz de radiación con potencia suficiente para ser detectada y medida con facilidad. Debe ser estable, sin fluctuaciones, tampoco debe ser tan alta que queme al material, ser susceptible de división si esta es muy alta. Las fuentes son de dos tipos: continuas y discontinuas o de líneas.

➤ **Fuentes continuas:**

Emiten radiación en un amplio rango de longitud de onda de la misma potencia o intensidad. Se utiliza sobre todo en absorción molecular, en ultravioleta invisible e infrarrojo. Las fuentes continuas más comunes son:

- Lámpara de filamento de tungsteno, para visible y UV próximo.
- Lámpara de filamentos de haluro de tungsteno, emiten con mayor intensidad y la más común es la de yoduro de tungsteno.
- Lámparas de hidrogeno y deuterio, para la región UV.

➤ **Fuentes discontinuas o de líneas:**

Emiten un número determinado de bandas de radiación y un intervalo determinado de longitudes de onda. Se emplean en absorción atómica, espectroscopía de

fluorescencia y espectroscopía Raman. La más común es la lámpara de vapores de mercurio.

Los láseres se utilizan frecuentemente porque estos proporcionan una localización bien definida de la región requerida a calentar; se genera una onda térmica en una región específica.

2.2.2 Modulador Acusto-óptico

El método acusto-óptico involucra la modulación espacial del haz del láser con una forma acústica por difracción de rejillas, el haz del láser es difractado por las rejillas produciendo la propagación de las ondas ultrasónicas a través de un cristal conveniente. El material del cristal es usualmente vidrio de una dureza muy grande lleva molibdeno o dióxido de telurio. La potencia en la difracción en la salida del haz generalmente es del 80% de la potencia en la entrada del láser. El modulador acusto-óptico, es un cristal piezoeléctrico que tiene aplicado un campo óptico y que puede modular en potencia.

2.2.3 Diafragma (selector de longitud de onda)

En los análisis espectroscópicos es necesario que la radiación este formada por un grupo continuo y limitado de longitudes de onda estrechas, llamado banda. Cuanto menor sea el ancho de la banda mayor será la sensibilidad en las medidas. Como se indicó anteriormente, las fuentes de radiación emiten en forma continua sobre un determinado rango de longitudes de onda.

El diafragma está integrado por filtros que están compuestos por un material que transmiten selectivamente la longitud de onda absorbiendo todas las demás. Este puede dejar pasar únicamente una cantidad y el resto dispersarla.

Existen dos tipos de filtros:

- Filtros de interferencia
- Filtros de absorción

2.2.4 Divisor de haz

Es un espejo plano que llevará dirección hacia la celda fotoacústica, para hacer llegar a las dos ventanas de cuarzo el haz, para eliminar el componente de la luz visible y estará a 90°

2.2.5 Espejos movibles

Se colocaran diferentes espejos sobre la mesa de aluminio perforada y con tuerca con sus respectivos tubos a diferentes alturas. Dichos tubos se perforaran con varios orificios y rosca para colocar los espejos de acuerdo a las necesidades del operario. Las necesidades son varias de la colocación de espejos, por esa razón se prevé seis juegos de espejos

2.2.6 Monocromador

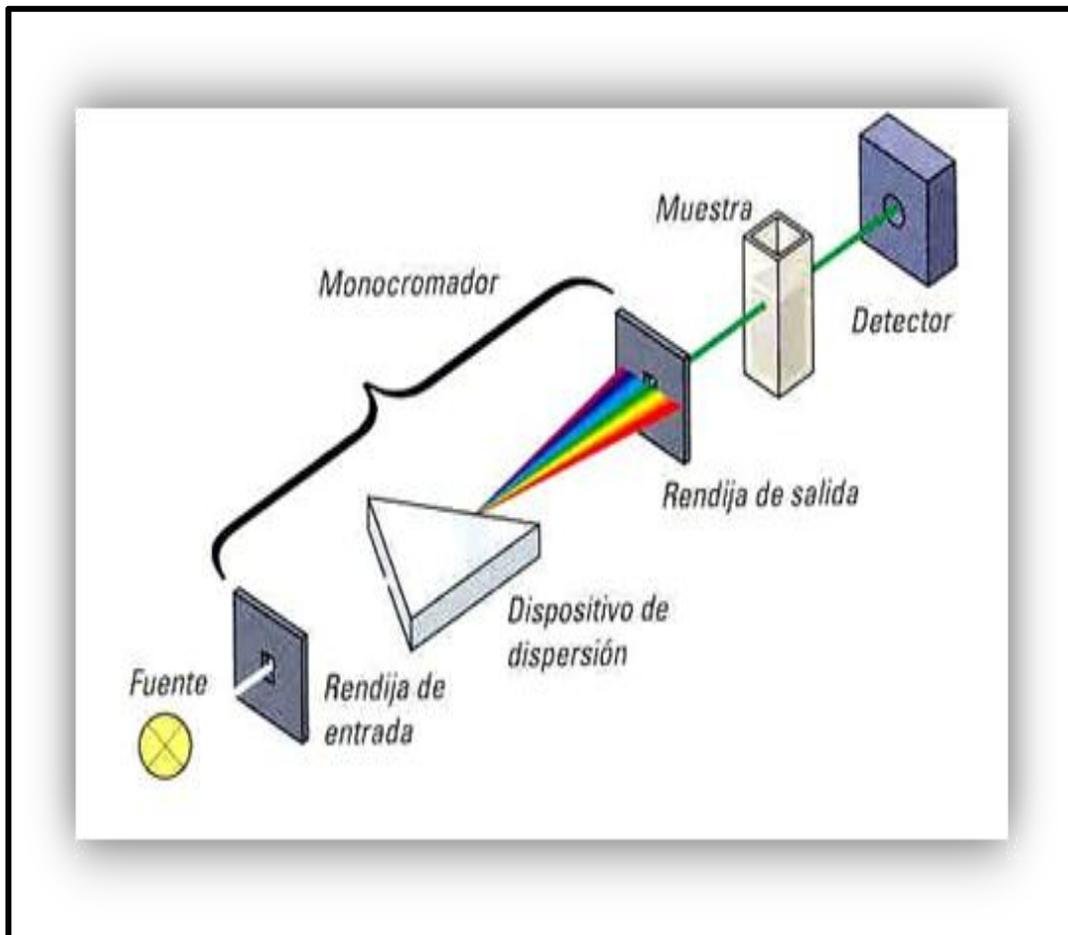
Un monocromador es un dispositivo óptico que permite, por medio de un mecanismo, seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda ya sea electromagnéticas o no a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda.

Los componentes de un monocromador son:

- * Una abertura que permita el paso de la radiación policromática de la fuente.
- * Un colimador que puede ser una lente o un espejo.
- * Un medio de dispersión que puede ser un prisma o una rejilla.
- * Lentes de enfoque o espejos.
- * Una abertura de salida.

Un monocromador puede utilizar cualquiera de los fenómenos de refracción, por ejemplo utilizando un prisma; o de difracción, utilizando una red de difracción; para separar espacialmente los diferentes colores de la luz. Usualmente el monocromador cuenta con un mecanismo que permite dirigir el color seleccionado hacia una ranura de salida, por donde el rayo de luz monocromático puede abandonar el dispositivo.

En la Figura 2.8 se muestra la configuración básica de un monocromador. Nótese que dentro de todos sus componentes se cuenta con un detector de la señal.



Fuente: Almody y Patel . (1996) con modificaciones

Figura 2.8 Configuración básica de un monocromador

Por lo común la red o el prisma son utilizados en modo reflectivo. La luz entra en el prisma a través de la cara que forma la hipotenusa del triángulo y es reflejada dos veces en las otras dos caras por un fenómeno de reflexión total interna, saliendo finalmente por la misma cara por la que entró. La dispersión o difracción es controlable únicamente si la luz empleada es colimada, esto es, si todos los rayos de luz son perfectamente paralelos entre sí. Una fuente luminosa cualquiera que se encuentre muy lejana, tal como el sol, provee luz colimada.

Isaac Newton utilizó luz solar en su famoso experimento. En un monocromador de utilización práctica, sin embargo, la fuente luminosa se encuentra necesariamente muy cercana, por lo tanto el sistema óptico del monocromador se debe encargar de convertir la luz divergente entregada por la fuente luminosa en luz colimada.

Aunque algunos diseños de monocromadores que utilizan redes de difracción no requieren del añadido de colimadores, la mayoría de los diseños emplean espejos colimadores. Se prefiere la utilización de óptica reflectiva, porque no introduce efectos dispersivos propios, a diferencia de las lentes que actúan también como prismas, efecto conocido como aberración cromática.

Existen muchos diseños y algunos están colocados dentro de otros equipos conjugando las funciones.

2.2.7 Detector de la señal (micrófono de electreto)

La luz que incide sobre la muestra es modulada y el calentamiento periódico causa como resultado cambios de presión periódicos en el gas encerrado, estos son convertidos por un micrófono (detector de la señal) en una señal eléctrica que puede ser filtrada. Un buen detector debe reunir los siguientes requerimientos:

- * El ruido debe ser mínimo para que no interfiera con la señal recibida.
- * El tiempo de respuesta debe ser corto.
- * Debe ser estable durante un largo período de tiempo.
- * La señal percibida debe ser fácilmente amplificada.

2.2.8 Lock-In

El lock-in permite el registro de datos, lee la señal y la amplifica, por esa razón también se conoce como amplificador.

La espectroscopia fotoacústica utiliza los procesos de relajación no radiativos, estos originan la conversión de parte de la energía absorbida en energía térmica, lo cual da

lugar a variaciones de presión que pueden ser detectadas como señales acústicas mediante un transductor o detector de la señal.

La señal electrónica generada por el detector o micrófono, debe ser convertida a una señal que el operador del instrumento pueda leer e interpretar fácilmente. Este proceso se efectúa comúnmente con amplificadores. Este lock-in utiliza la técnica conocida de detección sensibilidad a la fase para distinguir el componente de la señal a una frecuencia y fase específicas de referencia. Las señales de ruido de frecuencias que no sean las de referencia serán rechazadas y no afectarán las mediciones. Estos dos componentes del sistema se comunican por cables coaxiales con las respectivas salidas y entradas. Los cables coaxiales provenientes del amplificador se conectarán en las terminales A/I del lock-In. Habrá dos lock-in; uno que va a controlar la computadora desde el programa Labview para que corra el experimento, a este se le considera como el principal y el segundo lock-in, se encontrará enganchado al primero y servirá para modular el láser.

Los amplificadores pueden ser dispositivos muy complejos pero el concepto que existe detrás de ellos es bastante sencillo. Se puede tener una imagen clara de cómo funciona un amplificador examinando los componentes básicos. Cuando algo vibra en la atmósfera, mueve las partículas que hay alrededor. Estas partículas en el aire, a su vez mueven las partículas de aire que las rodean, llevando el pulso de vibración por el aire. Los oídos capturan estas fluctuaciones en la presión del aire, y las traduce a señales eléctricas que el cerebro puede procesar. Los equipamientos de sonido electrónico funcionan básicamente de la misma manera. Representa el sonido como variaciones de corrientes eléctricas. De una forma rápida, podemos decir que hay tres pasos en esta clase de reproducción de sonido:

1. Las ondas de sonido mueven un diafragma en el micrófono hacia delante y atrás, y el micrófono traduce este movimiento en una señal eléctrica. Dicha señal eléctrica fluctúa para representar la compresión y variaciones de la onda de sonido.

2. Un grabador codifica la señal eléctrica como una especie de esquema – como impulsos magnéticos en una cinta, por ejemplo, o como surcos en un disco de vinilo.
3. Un reproductor reinterpreta este esquema como una señal eléctrica y usa la electricidad para mover el cono de un altavoz adelante y atrás. Esto recrea las fluctuaciones de la presión del aire originalmente grabadas por el micrófono.

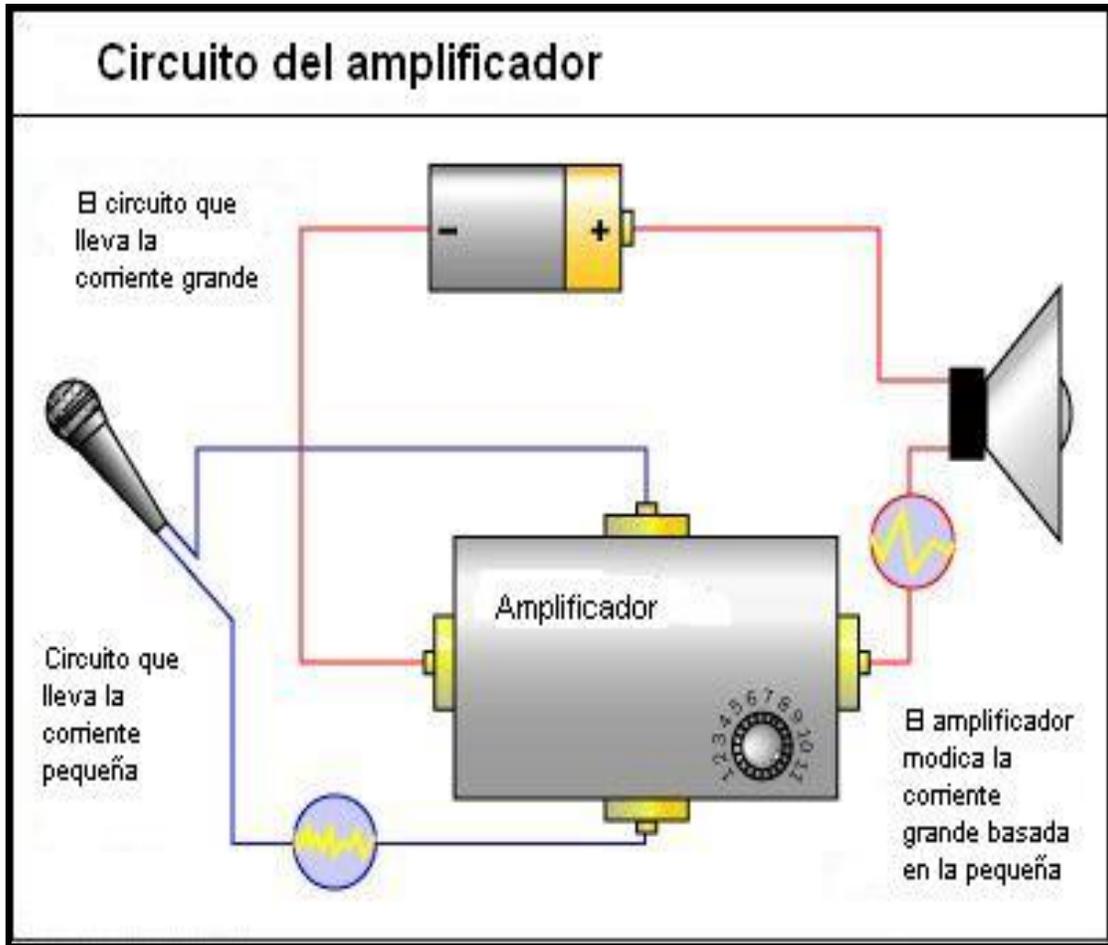
Como se puede ver, todos los componentes principales en este sistema son esencialmente traductores: toman la señal en una forma y la dejan en otra. Al final, la señal de sonido es traducida a su formato original, es decir, a una onda de sonido física. Para registrar todas las fluctuaciones en una onda de sonido, el diafragma del micrófono debe ser altamente sensitivo. Esto significa que debe ser muy delgado y debe moverse en distancias muy cortas. Por esto, el micrófono produce una pequeña carga eléctrica.

2.2.9 Amplificador de la señal

Esto es una descripción precisa cuando se considera al amplificador como un dispositivo general, pero el proceso dentro del amplificador es algo más complejo. La realidad es que el amplificador genera una señal de salida completamente nueva basada en la señal de entrada. Se pueden entender estas señales como dos circuitos separados. El circuito de salida es generado por la fuente de alimentación del amplificador, que recibe la energía de una batería o un enchufe eléctrico. Si el amplificador es alimentado desde una corriente alterna esta fuente de alimentación la convertirá en una corriente directa, donde la carga siempre fluye en la misma dirección. La fuente también suaviza la corriente para que la señal sea continua e ininterrumpida. La carga de este circuito de salida debe mover el cono del altavoz del equipo.

El circuito de entrada es la señal de audio eléctrica grabada en una cinta, CD o desde un micrófono. Su carga está modificando el circuito de salida. Aplica una resistencia variable al circuito de salida para recrear las fluctuaciones de voltaje de la señal de audio original como se ve en la Figura 2.9. En la mayoría de los

amplificadores, esta carga es demasiado trabajo para la señal de audio original. Por esta razón, la señal es potenciada por un pre-amplificador, el cual envía una señal de salida más fuerte al dispositivo.



Fuente: Almody y Patel . (1996) con modificaciones

Figura 2.9 Concepto básico de un amplificador: una corriente más pequeña es utilizada para modificar una corriente más grande

El *pre-amplificador* funciona de una manera muy parecida al amplificador, el circuito de entrada aplica una resistencia variable a un circuito de salida generado por la fuente de alimentación. Algunos sistemas de amplificadores usan varios pre-amplificadores para gradualmente construir una señal de salida de alto voltaje.

2.2.10 Cables coaxiales

Los cables coaxiales son dispositivos que se conectan al modulador y a la terminal T en la señal de salida del Lock-in, el segundo cable coaxial servirá para conectar en la terminal T el lock-in principal enganchado en la terminal IN.

2.2.11 Lectura de la señal

El dispositivo controlador seleccionado es una PC dotada de una tarjeta GPIB que gestiona el flujo de datos y comandos a los diferentes elementos del sistema como el amplificador y el multímetro que envía los datos de temperatura.

GPIB es un estándar de conexión que permite la comunicación de un ordenador con instrumentos electrónicos de medida. Las siglas corresponden a *General Purpose Interface Bus*, pero a pesar de este nombre, fue diseñado específicamente para la conexión de instrumentos de medida. Un sistema GPIB consiste en una serie de instrumentos de medida conectados a un bus, y controlados, normalmente, por un PC dotado de una tarjeta GPIB.

Las características más relevantes del bus GPIB son las siguientes:

- * Permite la interconexión de hasta 15 equipos, de los que uno de ellos es el controlador, que establece la función que debe ejercer cada uno de los otros.
- * Un dispositivo conectado al bus, puede enviar o recibir información hacia o desde cualquiera de los otros 14 equipos. A veces, la propia naturaleza de un equipo hace que solo esté capacitado para recibir, o solo capacitado para enviar, o ambas cosas
- * El límite práctico de velocidad de intercambio de datos es de 500 Kbytes/s (o lo que es lo mismo 4 Mbits/s).
- * La interconexión entre equipos se realiza utilizando cables de 25 hilos, finalizados en conectores de doble boca (macho por un lado y hembra por el otro), que permite la interconexión de los equipos en cualquier configuración (estrella, línea, o cualquier combinación de ellas).

- * Las longitudes máximas permitidas en los cables es de 20 metros. Los cables que se comercializan son de 1, 2, 4 y 8 metros.

La estructura de un sistema GPIB consiste en una serie de instrumentos de medida conectados a un bus, y controlados, normalmente, por un PC dotado de una tarjeta GPIB. Existe bastante libertad en la configuración topológica del bus, que, en general, es una combinación de disposiciones lineales y en estrella.

El dispositivo controlador (normalmente una PC dotado de una tarjeta GPIB) gestiona el flujo de datos y comandos a los diferentes elementos del sistema.

2.2.12 Multímetro digital de funciones avanzadas

Un multímetro es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y potenciales (tensiones) o pasivas como resistencias, capacidades y otras. Un multímetro, es un instrumento eléctrico para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y potenciales (tensiones) o pasivas como resistencias, capacidades y otras. Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna y en varios márgenes de medida cada una. Los hay analógicos y posteriormente se han introducido los digitales cuya función es la misma.

Los multímetros con funciones avanzadas, generan y detectan la frecuencia intermedia de un aparato, así como un circuito amplificador con altavoz para ayudar en la sintonía de circuitos de estos aparatos. Permiten el seguimiento de la señal a través de todas las etapas del receptor bajo prueba. Realizan la función de osciloscopio por encima del millón de muestras por segundo en velocidad de barrido, y muy alta resolución. Pueden sincronizarse con otros instrumentos de medida, incluso con otros multímetros, para hacer medidas de potencia puntual. También pueden conectarse al aparato telefónico, para poder conectarse a una línea telefónica bajo prueba, mientras se efectúan medidas por la misma o por otra adyacente. También pueden comprobar circuitos de electrónica del automóvil y grabación de ráfagas de alto o bajo voltaje.

Este equipo tiene los siguientes componentes:

- Conmutador alterna-continua (AC/DC): permite seleccionar una u otra opción dependiendo de la tensión (continua o alterna).
- Interruptor rotativo: permite seleccionar funciones y escalas. Girando este componente se consigue seleccionar la magnitud (tensión, intensidad, etc.) y el valor de escala.
- Ranuras de inserción de condensadores: es donde se debe insertar el condensador cuya capacidad se va a medir.
- Orificio para la Hfe de los transistores: permite insertar el transistor cuya ganancia se va a medir.
- Entradas: en ellas se conectan las puntas de medida.

2.2.13 Programador y controlador de la temperatura

Es necesario colocar un programador de temperatura que permita incluir rampas de calentamiento e isotermas y que controle la temperatura. El equipo seleccionado para el sistema fotoacústico es marca Watlow de 1/16 DIN de la serie 96. El controlador trae una función de autocalibración con la cual obtiene todos los parámetros; el tiempo y la temperatura de subida, el tiempo de establecimiento y el tiempo de apagado.

El controlador está diseñado con una entrada universal, una segunda entrada auxiliar y cuatro salidas que permiten programarlo para cualquiera de las funciones siguientes: medición de temperatura, conmutación del evento de entrada, entrada del punto remoto establecido, calentamiento, calentamiento rápido, enfriamiento, alarmas, comunicaciones digitales y retransmisión.

Cuenta con una entrada universal de conexión y cuatro entradas para termopares J, K, T, N, C, B, R, S y con períodos de medición por milisegundos, mediciones de temperatura en °C, en mediciones de 50 hasta 100Hz. Derivación de detección abierta en μA . Configuración de CC conmutada, Impedancia de voltaje de entrada 20 y 100 de salida mV.

2.2.14 Relevador del estado sólido

El controlador de temperatura a su salida está conectado con un relevador de estado sólido. La función del relevador de estado sólido, es la de encender y apagar la resistencia plana, el tiempo de encendido y apagado dependerá de lo establecido.

2.2.15 Montaje del sistema fotoacústico diferencial

Después de la selección y adquisición de todos los componentes el sistema fotoacústico se armó de acuerdo a la Figura 2.6 de este capítulo que se mostró anteriormente. El sistema se presenta en el capítulo de resultados, en el capítulo 3.

2.2.16 Manual de operación del sistema fotoacústico diferencial

Una vez concluido el montaje de todos los equipos seleccionados se procedió a realizar el manual de operación para el sistema fotoacústico diferencial mismo que se mostrará en el capítulo de Resultados punto 3.2.16.

Actividades para el objetivo particular 3

2.3 Descripción de actividades preliminares

2.3.1 Validación de termopares

Los termopares son instrumentos de medición para temperatura, por lo que se debe asegurar que sus mediciones sean lo más precisas posibles. Se estableció un protocolo de validación a varios termopares utilizando un fluido conocido (agua destilada) y considerándola como referencia para el cálculo de la exactitud de la temperatura de ebullición en el estado de Querétaro, se empleó un termopar patrón previamente calibrado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM) ubicado en la carretera México-Querétaro s/n. Construido con aleación constatan (Cu-Ni), con un rango de medición de -50 a 150 °C y una precisión de 0.001.

Los termopares se fijaron en un recipiente de 8 cm de diámetro, aislado térmicamente.

Cuadro 2.1 Valores de temperatura del calentamiento de agua destilada

| t (seg) | Termopar 1 (°C) | Termopar 2 (°C) patrón | Termopar 3 (°C) | Termopar 4 (°C) | Termopar 5 (°C) | c.v | c.v | c.v | c.v | c.v |
|---------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|-----|------|------|------|
| 60 | 28.2 | 28.4 | 28.6 | 28.4 | 28.2 | 0.11 | 0 | 0.43 | 0.1 | 0 |
| 120 | 30.1 | 30.6 | 30.9 | 30.7 | 30.1 | 0.16 | 0 | 0.31 | 0.1 | 0 |
| 180 | 33 | 33 | 33.6 | 33.1 | 33 | 0.21 | 0 | 1 | 0 | 0.4 |
| 240 | 35.1 | 35.2 | 35.7 | 35.4 | 35.2 | 0.2 | 0 | 1.1 | 0.2 | 0.42 |
| 300 | 37.3 | 37.5 | 37.9 | 37.7 | 37.3 | 0 | 0 | 0.71 | 0.3 | 1 |
| 360 | 39.6 | 39.9 | 40.2 | 40.1 | 39.8 | 0 | 0 | 1.4 | 0.4 | 1 |
| 420 | 42.8 | 43 | 43.5 | 43.4 | 43 | 0 | 0 | 1 | 0.2 | 0.32 |
| 480 | 44.9 | 45.6 | 47.9 | 45.9 | 47.2 | 0.33 | 0 | 0.8 | 1.1 | 0.15 |
| 540 | 47.9 | 48 | 48.4 | 48.3 | 48 | 0.29 | 0 | 0.36 | 0.3 | 0 |
| 600 | 49.8 | 50.3 | 50.9 | 50.7 | 50.3 | 0.18 | 0 | 0.19 | 0.2 | 0.18 |
| 660 | 52.7 | 53 | 54.1 | 53.4 | 53.5 | 0.11 | 0 | 0.8 | 1.1 | 0.15 |
| 720 | 55 | 55.4 | 55.8 | 55.8 | 55.2 | 0.14 | 0 | 0.32 | 1.1 | 0 |
| 780 | 56.2 | 56 | 56 | 56.8 | 56 | 0.12 | 0 | 0.73 | 1 | 0 |
| 840 | 57.8 | 58 | 58.4 | 58.4 | 58 | 0.12 | 0 | 0.53 | 1 | 0 |
| 900 | 59.9 | 60.4 | 60.9 | 60.6 | 60.2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.6 | 0.13 |
| 960 | 61.9 | 62.3 | 61.9 | 62.3 | 62.3 | 0 | 0 | 0.46 | 0.1 | 0.11 |
| 1020 | 63.7 | 64 | 64.2 | 64.6 | 64.3 | 0.11 | 0 | 0.18 | 0.2 | 0.23 |
| 1080 | 65.8 | 65.2 | 66 | 66.3 | 65.2 | 0.17 | 0 | 0.3 | 0.2 | 0.21 |
| 1140 | 68.2 | 68.3 | 68.3 | 68.2 | 68.4 | 0.13 | 0 | 0 | 0.13 | 0.2 |
| 1200 | 70.8 | 70.8 | 70.9 | 70.8 | 70.7 | 0 | 0 | 0.11 | 0 | 0.14 |
| 1260 | 75.5 | 75.4 | 75.4 | 75.4 | 75.6 | 0.16 | 0 | 0 | 0 | 0.11 |
| 1320 | 77.9 | 77.9 | 77.9 | 77.8 | 77.9 | 0 | 0 | 0 | 0.10 | 0 |
| 1380 | 79.9 | 78 | 78 | 78 | 79.9 | 0.09 | 0 | 0 | 0 | 0.09 |
| 1440 | 82.3 | 82.4 | 82.4 | 82.3 | 82.3 | 0.13 | 0 | 0 | 0.13 | 0.13 |
| 1500 | 84.8 | 84.8 | 84.8 | 84.8 | 84.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1560 | 87 | 87.1 | 87.1 | 87 | 87.1 | 0.06 | 0 | 0 | 0.06 | 0 |
| 1620 | 89.3 | 89.3 | 89.3 | 89.3 | 89.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.09 |
| 1680 | 91.3 | 91.2 | 91.2 | 91.2 | 91.3 | 0.07 | 0 | 0 | 0 | 0.07 |
| 1740 | 93.7 | 93.7 | 93.6 | 93.7 | 93.6 | 0 | 0 | 0.06 | 0 | 0.06 |
| 1800 | 94.6 | 94.6 | 94.6 | 94.7 | 94.6 | 0 | 0 | 0 | 0.05 | 0 |
| 2000 | 94.7 | 94.8 | 94.7 | 94.8 | 94.8 | 0.07 | 0 | 0.07 | 0 | 0 |
| 2060 | 94.8 | 94.8 | 94.8 | 94.8 | 94.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*C. V Coeficiente de variación

Las lecturas se realizaron cada 60 segundos hasta que alcanzó la temperatura de ebullición del agua destilada en el estado de Querétaro la cual se registró a 94.4 °C. Con los datos obtenidos del cuadro 2.1 se graficaron los datos de temperatura en función del tiempo con la finalidad de conocer las desviaciones de cada uno de ellos. Los datos de temperatura fueron recolectados por un programa que se instaló en una computadora personal, la que a su vez estaba conectada a un lector de termopares. El programa permite seleccionar el tiempo total de lectura y el tiempo entre las mediciones. Posteriormente, se corrigieron los termopares con los valores del termopar patrón para obtener los valores reales. Estos termopares fueron utilizados para las mediciones de temperatura durante el trabajo experimental, a fin de obtener el perfil térmico al que fueron sometidas las muestras.

2.3.2 Separación manual de pericarpios

La Figura 2.10 muestra pericarpios nativos.



Figura 2.10 Pericarpios de maíz nativo.

Para la caracterización física y química del pericarpio de maíz lo primero que se hizo fue obtener muestras de pericarpios de granos nativos.

200 g de granos se hidrataron con 200 mL de agua durante una hora, posteriormente se colocaron en una charola a temperatura ambiente durante una hora para secar parcialmente el pericarpio y facilitar su desprendimiento del grano de maíz.

Estos pericarpios fueron utilizados como unidades experimentales, por esa razón primero se caracterizan en grano nativo y luego se estudiarán en grano procesado a diferentes temperaturas.

2.3.3 Caracterización del pericarpio del grano nativo

➤ Espesor del pericarpio de maíz

Conocer el espesor del pericarpio nos permite establecer la profundidad del rayo laser en el experimento por fotoacústica. El haz de luz se requiere que incida únicamente sobre el pericarpio del grano de maíz durante la etapa de cocción del proceso.

Una vez separados los pericarpios de granos crudos y secos se colocaron en un portaobjetos y se adhirieron con cinta de carbón. Las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido a bajo vacío (modelo JEOL JSU-5600LV) con una resolución de 5 nm, ajustado con un espectrómetro de rayos X con energía de dispersión (Noran Instrument, Modelo 4.2.3 Voyager).

Las condiciones del equipo fueron: voltaje de aceleración electrónica de 20 kV, con una presión en el rango de 237.72–396.20 kgf/m² en la cámara de la muestra, las imágenes se obtuvieron en la superficie a partir de la señal electrónica de barrido (Arenas, 1999).

Las muestras se fueron rotando moviendo su posición de enfoque. Se obtuvieron los valores en 30 zonas de una misma muestra, Este mismo procedimiento se repitió en las 10 muestras o unidades experimentales. Por último, se calculó el valor promedio de los datos y su desviación estándar.

➤ **Morfología del pericarpio**

La morfología del pericarpio nativo se obtuvo mediante micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido a bajo vacío. Se utilizaron diferentes muestras y en distintos aumentos. Las condiciones utilizadas fueron iguales que la determinación del espesor.

➤ **Cristalinidad del pericarpio de maíz crudo o nativo**

Durante el cocimiento hay cambios de estructura y formación de compuestos de calcio, que pueden ser identificados mediante la técnica de difracción de rayos X. Para este estudio es necesario partir de las características estructurales del pericarpio de granos sin ningún tratamiento, para ser considerado como referencia y posteriormente compararlo con pericarpios procesados.

El pericarpio seco, se molió y se tamizó en una serie de tamices USA. Se utilizó para la prueba la fracción que pasó el tamiz 60 y que se retuvo en el tamiz 70.

De esta muestra se tomó 1g, el cual se colocó en el portaobjetos compactando el material, subsecuentemente, se introdujo al equipo de rayos X para realizar la determinación utilizando el método de Rodríguez *et al.* (1996).

La difracción de rayos X, se realizó en un difractómetro (Siemens D 5000) y se operó con las condiciones de 35 kV y 15mA, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Los difractogramas fueron recolectados de $4\text{-}30^\circ$ en la escala de 2θ .

➤ **Determinación de Calcio en pericarpio de grano nativo**

La determinación de calcio endógeno fue importante para conocer la concentración de calcio en el pericarpio nativo. Esta actividad se realizó por espectrofotometría de absorción atómica para muestras de grano crudo de acuerdo al método descrito por Fernández *et al.* (2004).

La técnica espectroscópica destruyó la muestra, y se determinó cuantitativamente el elemento presente. Para determinar el analito en la muestra fue necesario proporcionarle energía a los átomos y subir el nivel a los electrones, lo que se llevó a cabo en el equipo. En este nivel, los electrones están en un estado excitado con muy poca estabilidad, tratando de regresar a su nivel original. Los electrones en un átomo en estado basal absorben un cuanto de energía, es decir, tienen una transición de un nivel de baja energía, a uno de alta energía; cuando el electrón regresa al estado base hay emisión de luz. Se genera una serie de líneas a longitudes de onda bien determinadas a la cual se le conoce como espectro, que es detectado por un espectrofotómetro y que es específica para cada uno de los elementos. Se utilizó una lámpara de cátodo hueco para calcio. La absorción de energía y la concentración del analito están cuantitativamente relacionadas con la ley de Lambert-Beer (Skoog *et al.*, 1995; Amezquita, 2003).

El procedimiento seguido fue: Se lavó el material de vidrio y los vasos del digestor con Detergente Hy clin, se enjuagó con agua corriente y se dejó en agua acidulada preparada al 10 % con Ácido clorhídrico grado de pureza (66%) durante 3 horas. Posteriormente, se enjuagó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente. Del material molido y tamizado se pesaron 0.25 g en una balanza analítica Modelo AS200 marca OHAUS. Los sólidos granulares de pericarpio se colocaron dentro de los vasos del digestor Marca CEM, modelo MSD 81 D Se le agregaron a cada uno de los vasos 10 mL de ácido nítrico con alto grado de pureza (70 %), se taparon y se sellaron herméticamente. Se colocaron los vasos en el carrusel y se introdujeron en el digestor. El digestor se programó a tres rampas de calentamiento: La primera a temperatura ambiente hasta 130 °C, en 4:30 minutos, la segunda de 130 a 150 °C en cuatro minutos y la última de 150 a 175 °C en 4.0 minutos, manteniendo la temperatura constante durante 15 minutos. Posteriormente, las muestras se dejaron enfriar. Después de digerir la muestra se filtró con papel N° 42, se le adicionó 1mL de óxido de lantano. Posteriormente, se aforó a 100 mL con agua tridestilada. Después, se preparó la curva con el estándar de calcio para calibrar el equipo desde 0.5 a 2.5 de concentración. Esta curva fue utilizada para utilizarla en las lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica. Se colocó la lámpara para

leer Ca en el equipo. La lectura se realizó con las muestras previamente diluidas. Estas se colocaron en un vaso de precipitado para introducir al nebulizador. Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama utilizando como gases aire-acetileno para producir la flama. Se eligió una longitud de onda de 422.7 nm característica del calcio. El porcentaje de absorción registrado por el detector es una medida de la concentración del elemento de la muestra.

Las condiciones en que se operó el equipo fueron: aire 12 psi, flama 422.7 nm, lámpara de uso corriente 10 mA y corte de ancho 0.7 nm.

2.4 Cocción de granos de maíz en la celda fotoacústica diferencial

La etapa de cocción se realizó en la cámara inferior de la celda fotoacústica diferencial de acuerdo a la Figura 2.11 a.

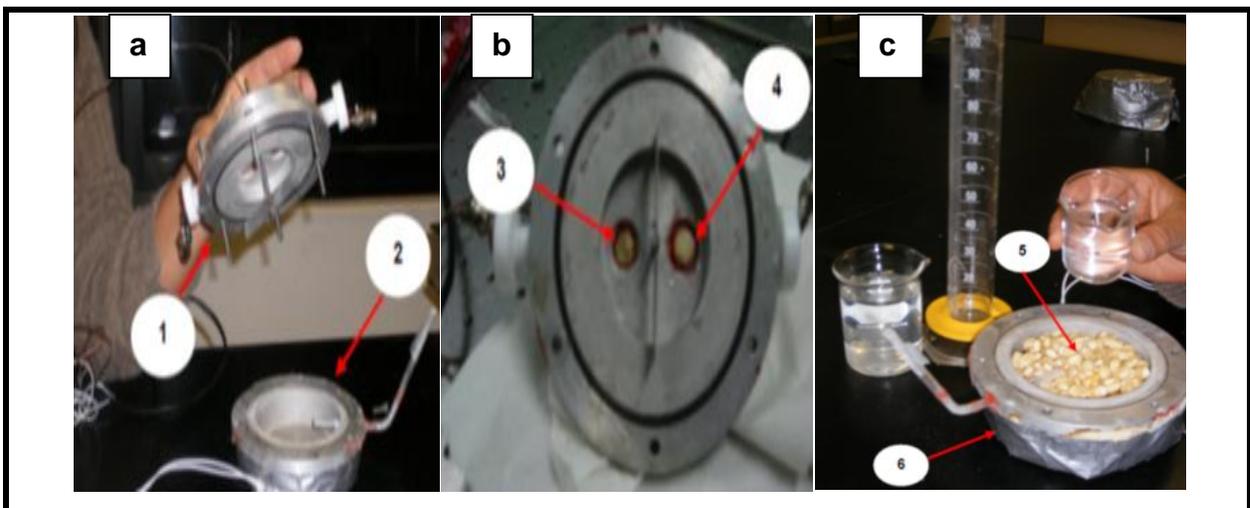


Figura 2.11 Cocción de los granos de maíz en la celda fotoacústica diferencial. 2.11 a) Cámaras de la celda fotoacústica: Cámara superior (1), Cámara inferior (2); 2.11 b) Referencia y muestra: Lamina de oro (3), Grano de maíz (4); 2.11 c) Colocación de la muestra: Reservorio lleno (5), Resistencia de calentamiento (6)

Se colocó primero la referencia de oro y la muestra de maíz en la cámara superior (Ver Figura 2.11 b). Para que no hubiera fugas de presión, fue necesario colocar silicón de alta temperatura y grasa de vacío para fijar perfectamente la muestra y la referencia a la ventana de cuarzo. En la cámara inferior se colocaron 40g de maíz,

80 mL de agua + 20 mL para ajuste de nivel y 0.4g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para inundar los granos, incluyendo al grano de la cámara superior (ver Figura 2.11 c). 5kHz por medio de un modulador optoacústico (ISOMET modelo 232A-2).

Después, se colocó el mezclador de paleta y se selló con sus respectivos tornillos de acuerdo a la Figura 2.12 a. Antes de comenzar el experimento la celda se aisló térmicamente con una funda de fibra de vidrio fue puesta alrededor de esta, como se muestra en la Figura 2.12 c y fue llenada a su máxima capacidad por el tubo de nivel con solución alcalina.

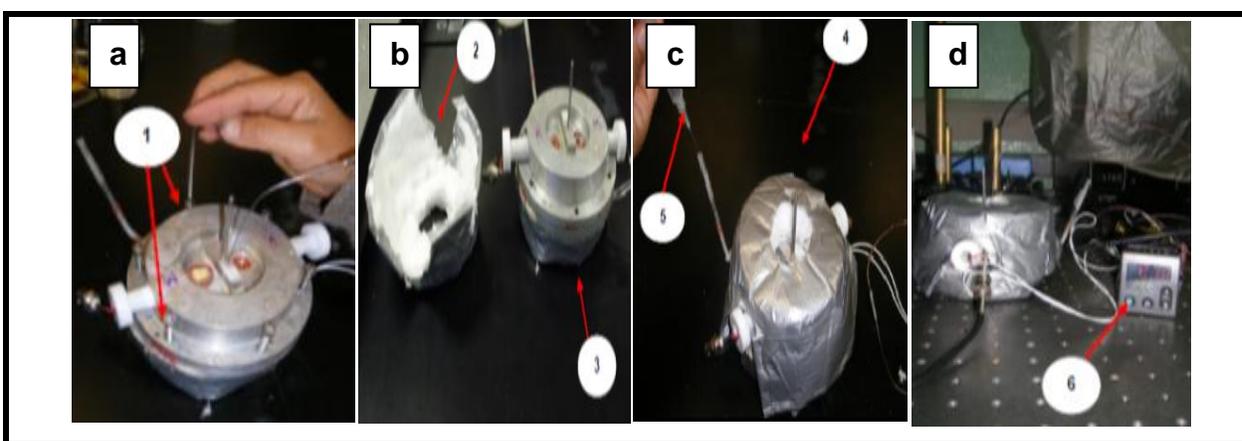


Figura 2.12 Montaje final de la celda fotoacústica diferencial: 2.12 a) Tornillos de seguridad (1); 2.12 b) Celda fotoacústica aislada: Funda aislante de fibra de vidrio (2), Celda fotoacústica cerrada (3); 2.12 c) Celda fotoacústica cerrada y aislada (4), Uso del nivel (5); 2.12 d) Controlador de temperatura (6)

La celda se instaló al sistema fotoacústico diferencial. Los espejos para dirigir el haz de luz a la celda fotoacústica se alinearon. Al iniciar la corrida experimental la cámara de cocción se calentó por un controlador de temperatura Fashion Watlow-96i/116D/N (Ver Figura 2.21 d). Las temperaturas fueron monitoreadas por dos termopares (Tipo 6302986). A los dos platillos superiores de las ventanas de cuarzo se les hacen llegar la fuente de excitación de 532 nm proveniente de un láser modelo COHERENT Compass 415M. La radiación del láser fue modulada de 5Hz. El rayo láser se dividió en dos haces: 60 y 40% por un filtro y solo se emitió sobre el pericarpio.

Las señales de salida dependieron de la amplitud y la fase, las señales fueron amplificadas en un Lock-in (OPAM-TL084) y conectado a una interface SRS 830 (Rodríguez *et al.*, 2007). Las muestras fueron corridas a 92, 82 y 72 °C en eventos independientes. La rampa de calentamiento inició a 22 °C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C/min, hasta alcanzar 92 °C. La segunda es una isoterma que se mantuvo por 25 minutos. El mismo procedimiento se realizó para temperaturas de 82 y 72 °C, con tiempos de cocción de 40 y 65 minutos respectivamente. Las determinaciones se realizaron por triplicado para cada una de las temperaturas. Las señales de cocimiento realizando una comparación de los efectos causados por cada temperatura, montando la técnica que desarrollaron para obtener señales de diferentes muestras a distintas temperaturas (Hurtado-Castañeda *et al.*, 2005; Rodríguez *et al.*, 2007).

2.5 Obtención de la señal fotoacústica

El haz de luz láser utilizado como fuente de excitación para la generación de la onda térmica en la muestra (grano de maíz) es modulado en intensidad por el modulador acústico-óptico. La radiación modulada atraviesa la ventana de cuarzo y el divisor de haz ramifica en dos haces separados la radiación como muestra la Figura 2.13.



Figura 2.13 Haz de luz láser modulado y direccionado sobre las ventanas de cuarzo en la muestra y la referencia

El 60% del haz se dirige hacia la ventana de cuarzo donde se encuentra la muestra y el restante 40% del haz se guía por medio de un lente plano hacia la ventana de

cuarzo que tiene la lámina de oro que sirve de referencia de la señal fotoacústica. El flujo luminoso que pasa a través de las ventanas de cuarzo es absorbido por la muestra y la referencia al incidir sobre ellas. Como resultado de la absorción, tienen lugar en la muestra variaciones de temperatura provocadas por el calor generado, induciendo variaciones de presión que son detectadas por el micrófono de electreto. La señal de salida de cada cámara, es decir el resultado del calentamiento en la muestra y en la referencia es preamplificado, con una ganancia de 100 veces. Las señales acondicionadas por el preamplificador pasan a la entrada del amplificador conectado al lock-In. Cuando se presentan cambios en el material resultado del tratamiento, la señal también cambia y de esta manera se detectan *in situ* mediante el uso del amplificador lock-in que se interfacio a una computadora para obtener datos de amplitud y fase por un programa que despliega las graficas de amplitud y fase de las señal A, amplitud y fase de la señal B, la relación de las señales de amplitud A y B (A/B), y la temperatura actual del recipiente. Estas señales se graficaron con ASCII respecto al número de datos obtenidos. Los datos se extrajeron a un archivo y se graficaron en base al tiempo real de captura en un programa "originPro 8. El dispositivo controlador es una PC dotado de una tarjeta GPIB; gestiona el flujo de datos y comandos a los diferentes elementos del sistema como el lock-in y el multímetro que envía los datos de temperatura.

Actividades objetivo particular 4

2.6 Determinación de cambios morfológicos en el pericarpio del grano cocido por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío (SEM- LV)

El análisis se realizó con el pericarpio de granos de maíz cocidos a tres diferentes temperaturas en un microscopio electrónico de barrido a bajo vacío (JEOL, modelo JSU-5600 LV) que se muestra la Figura 2.14 a y b.

Las muestras una vez procesadas se retiraron del equipo de fotoacústica diferencial y se colocaron en un portaobjetos (a), después se pegó sobre una cinta adherible de carbón electro conductiva, con el fin de que la emisión de electrones sea continua

dentro del microscopio. De esta forma la muestra está lista para ser observada al microscopio de barrido (b) (Arenas, 1999).

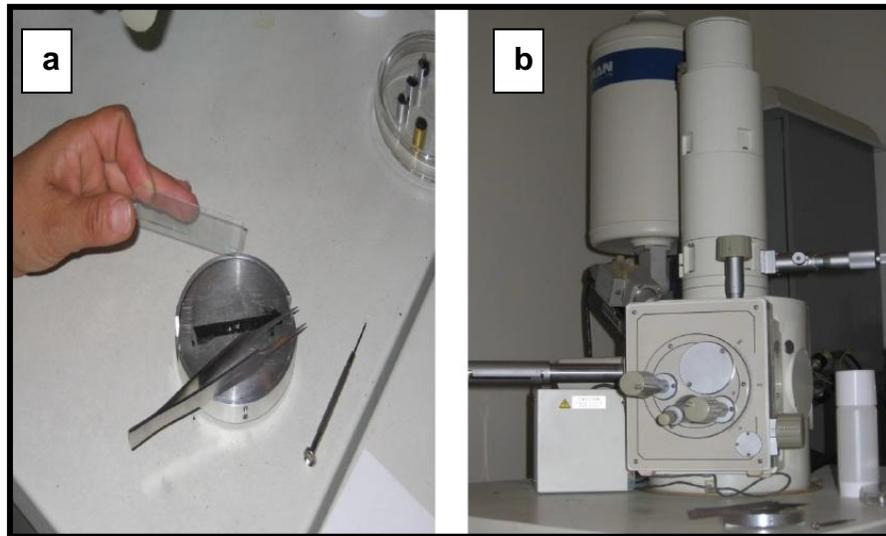


Figura 2.14 Microscopio electrónico de barrido a bajo vacío: 2.14 a) Porta muestra; 2.14 b) Microscopio electrónico

El portaobjetos con la muestra es introducido al microscopio, después se enfoca la muestra que se desea observar, cambiando los aumentos a decisión del operario. No necesariamente el mayor aumento es el que proporciona la mejor imagen, ya que algunos la distorsionan. El barrido se realiza de manera muy lenta sobre la superficie de las muestras. Las condiciones de trabajo con las que se operó el microscopio fueron; voltaje de aceleración electrónica 20 kV, con una presión en el rango de 237.72–396.20 kg_f/m² en la cámara de la muestra, las imágenes se obtuvieron en la superficie a partir de la señal electrónica de barrido a bajo vacío.

2.7 Determinación de cambios micro estructurales: Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitudes de onda muy pequeñas entre el orden de 10^{-9} y 10^{-5} , invisibles al ojo humano. Al hacer llegar rayos X a una sustancia, dependiendo de su transparencia, pueden cruzar la sustancia o puede suceder el fenómeno de difracción de rayos X, que consiste en que la luz se dobla al pasar por el extremo de una superficie y no sigue la propagación de la línea recta.

Los rayos X se usan en el estudio y análisis de estructuras de sustancias cristalinas, de tal manera que esta propiedad se aprovecha y se puede incluso, cuantificar los cambios en la cristalinidad del material expuesto a algún tratamiento o hablar en términos de la parte no cristalina conocida como amorfa. Es claro que distintas estructuras producen distintos patrones de difracción de rayos X. La gráfica obtenida de cualquier material se le conoce como difractograma de rayos X.

Las pruebas de Difracción de rayos X se desarrollaron para conocer cómo cambia la microestructura del pericarpio, este cambio se refleja en la variación de la cristalinidad después de cocer los granos. Ésta técnica nos permite también identificar si hay formación de compuestos de calcio durante el proceso. Los difractogramas de muestras de pericarpio se analizaron utilizando el método de Rodríguez et al (1996). La difracción de rayos X, se realizó en un difractómetro de polvos (Siemens, modelo D 5000), que aparece en la Figura 2.15.

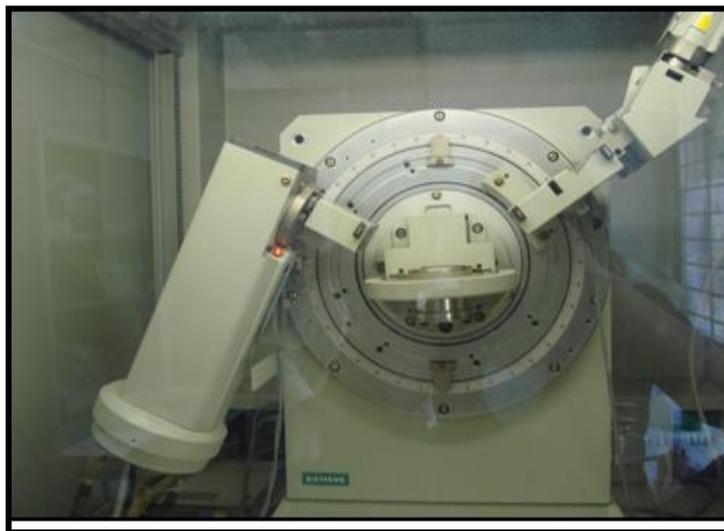


Figura 2.15 Difractómetro de polvos Siemens D 5000, para rayos X

Las condiciones de operación fueron: a 35 kv y 15 mA, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Estos datos fueron recolectados de 4 a 30° En escala 2Φ , con pasos de 0.05° a una velocidad de $0.1^\circ \text{ seg}^{-1}$ y un tiempo de conteo por punto de 5 segundos.

Se utilizó el mismo procedimiento para todas las muestras. El software empleado para el espectro de tres determinaciones por muestra de análisis fue (Difracción/AT,SOCAVIN VI.2.

La muestra se comprimió para llenar los espacios vacíos del portamuestra, ya que esta debe estar compactada como se presenta la Figura 2.16. La Figura 2.16 a) muestra el portamuestra de cristal y al 2.16 b) la muestra ya montada. Después, fue introducida a la cámara del difractómetro de rayos X. Cada una de las muestras fue leída en el equipo por triplicado de las repeticiones. La primera muestra analizada fue el pericarpio sin procesar (nativo), La determinación de rayos X, explicará cambios de cristalinidad por influencia de la temperatura de proceso.

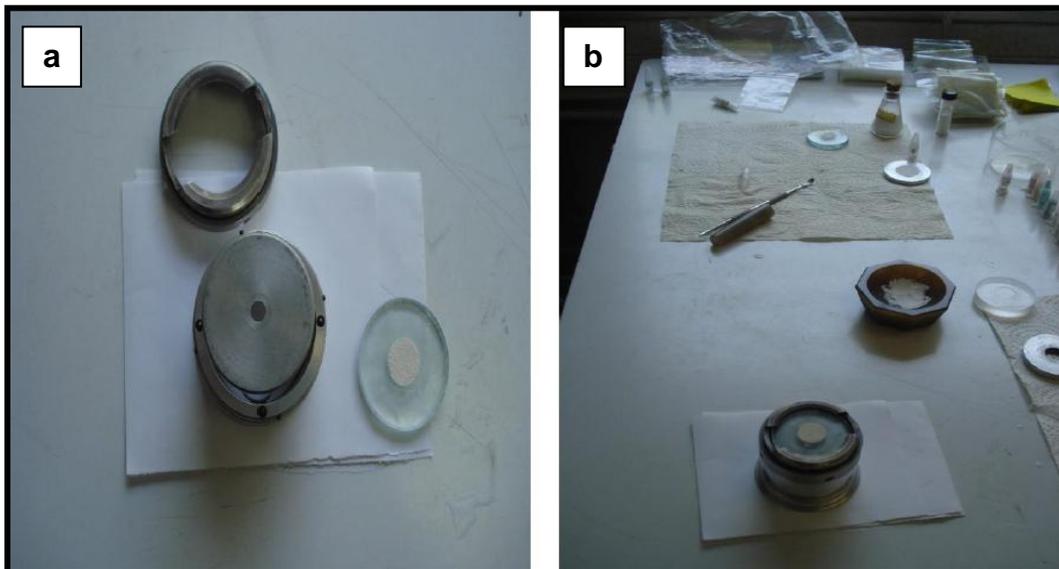


Figura 2.16 Colocación de la muestra para rayos X: 2.16 a) Porta muestra; 2.16 b) Llenado de porta muestra para la determinación

Así se obtuvieron los difractogramas de pericarpios al término de la etapa de cocción debido a que es en donde se tiene interés de hacer la evaluación del pericarpio, porque durante el proceso de nixtamalización, es el período donde cambian las propiedades de esta estructura y donde da comienzo la difusión de calcio y agua al interior del grano de maíz. Cabe destacar que si el pericarpio no es dañado físicamente, no se presentará el fenómeno de transporte de masa a los granos de maíz.

2.8 Determinación de calcio fijado: Espectroscopia de absorción atómica (EAA).

Se realizó acorde con el método 974.24 de la AOAC, (2000) modificado, ya que las cenizas se obtuvieron por digestión en ácido en un microondas. Posteriormente, se determinó la concentración del analito en un espectrofotómetro (VARIAN, modelo AA-110) que se muestra en la Figura 2.17.

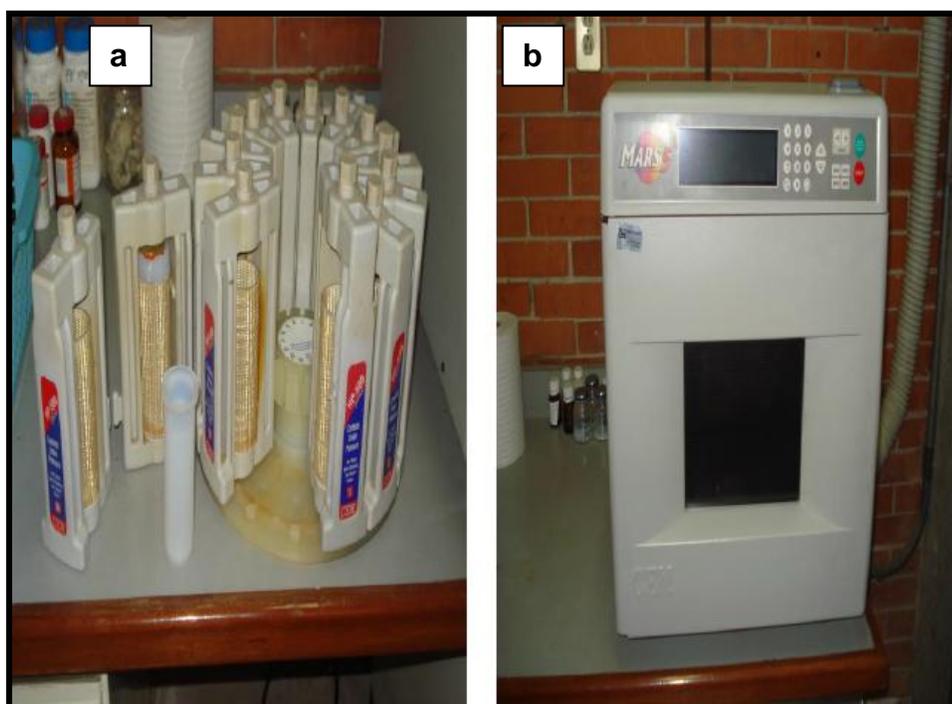


Figura 2.17 Espectrofotómetro: 2.17 a) Carrusel con vasos; 2.17 b) Digestor de microondas

Se obtuvieron muestras de 5 g cada 5 minutos durante la etapa de cocción de los pericarpios a tres diferentes temperaturas y se les retiró el pericarpio. El pericarpio obtenido se secó a 40 °C durante 3 h, se molió en un molino (Braun modelo KSM2) y se hizo pasar por un tamiz hasta que pasara malla 60 USA.

Se colocaron 0.25 g de pericarpio en los vasos, agregando 10 mL de ácido nítrico (pureza 70%), se taparon y se sellaron herméticamente (Figura 2.17 a). Se colocaron los vasos en el carrusel y se introdujeron al horno de microondas (Figura 2.17 b), el

cual se programó a tres rampas de calentamiento: la primera de temperatura ambiente hasta 130 °C en 4:30 minutos, la segunda de 130 °C, hasta 150 °C en 4.0 minutos y la última de 150 a 175 °C en 4.0 minutos, manteniendo la temperatura constante durante 15 minutos.

Posteriormente, las muestras se dejaron enfriar. Después de digerir la muestra se filtraron, se le adicionó 1 mL de óxido de lantano y se aforo a 100 mL con agua tridestilada. Se preparó la curva con el estándar de calcio para calibrar el equipo. Se colocó una lámpara de cátodo hueco para leer Ca en el equipo. Las muestras se leyeron en un equipo de espectroscopía de absorción atómica de flama utilizando como gases aire-acetileno para producir la flama. Se eligió una longitud de onda de 422.7 nm característica del calcio. El porcentaje de absorción registrado por el detector es una medida de la concentración del elemento de la muestra. Las condiciones en que se operó el equipo fueron: aire 12 psi, flama 422.7 nm, lámpara de uso corriente 10 mA y corte de ancho 0.7 nm. Se obtuvo el porcentaje de calcio en la muestra para cada tiempo y temperatura.

Actividades para el objetivo particular 1

3.1 Resultados del diseño y construcción de una celda fotoacústica diferencial

3.1.1 Diseño

Una vez seleccionados los materiales de construcción de la celda se realizó el diseño por computadora usando el programa Visi Machining 10.1. Dicho diseño fue el que posteriormente se construyó en el taller de maquinas y herramientas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada *campus* Juriquilla UNAM con la ayuda del técnico académico.

3.1.2 Construcción

En la Figura 3.1 se muestra la fotografía de la celda terminada, la cual cuenta con dos partes de aluminio que son complementarias.

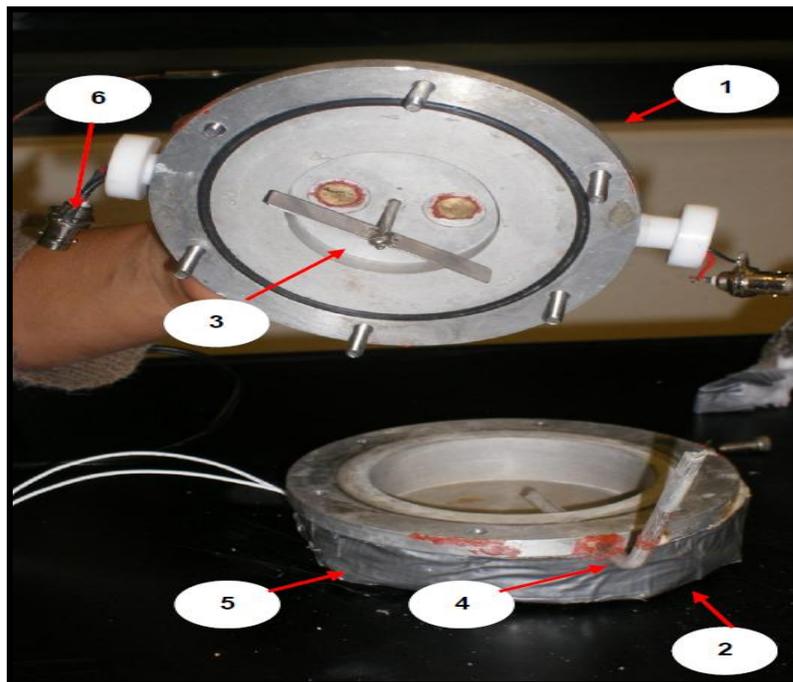


Figura 3.1 Celda fotoacústica diferencial construida: Parte superior (1) (cámaras acústicas), Parte inferior (reservorio de cocción) (2), Agitador de paleta (3), Nivel (4), Resistencia plana (5), Micrófono de electreto (6)

En la parte superior (1) se encuentran las ventanas de cuarzo, bajo ellas en uno de los orificios se encuentra la referencia de oro y en el otro se colocará la muestra. A los dos costados están incrustados dos micrófonos de electreto (6) que van a ser incrustados en los orificios de los dispositivos blancos de teflón y en la parte superior un agitador de paleta (3) ubicado en el centro de la celda. La parte inferior (2) es el contenedor de calentamiento con una capacidad de colocar 40 gramos de maíz, con 80 mL de solución alcalina, este es cilíndrico de 8 cm de diámetro interno y 2 cm de profundidad. También se aprecia el tubo que sirve para monitoriar el nivel de la solución alcalina y adicionarle si es suficiente (4). Puede también observarse en la fotografía el cable blanco, que sirve para conectar las resistencias media luna colocadas por debajo del contenedor de cocción. La celda se aisló térmicamente para evitar transferencia de calor con el medio. Para el calentamiento de la cámara inferior se utiliza una resistencia plana (5) ahí se realiza el tratamiento térmico-alcalino para la etapa de cocción. En la Figura 3.2 se presenta la parte superior vista por fuera.

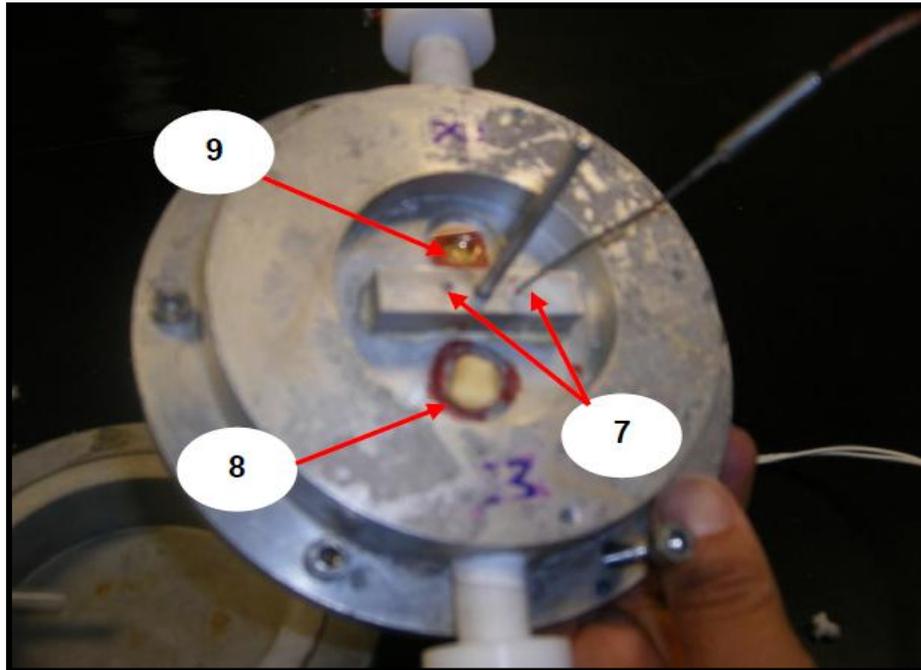


Figura 3.2 Parte superior de la celda: Orificios para los termopares (7), Ventana de cuarzo con la muestra (grano de maíz) (8), Ventana de cuarzo con la referencia (lamina de oro) (9)

En la parte superior se colocan dos termopares por los orificios (7) previamente validados con un termopar patrón. Aparecen dos ventanas de cuarzo (8) y (9) con un diámetro de 12.7 mm y espesor de 1 mm, cierra en la parte superior el aire encerrado en la cámara acústica. Para poder obtener una buena fijación de la ventana con la cámara se sella ésta con grasa de vacío y silicón de alta temperatura. Debe estar libre de impurezas, este aspecto es muy importante ya que en el equipo de fotoacústica es por donde el haz atraviesa hacia la muestra y referencia. Tiene una planicidad de 2 a 4 franjas en ambas caras con una cuña menor a 5 min de arco, calidad de la superficie: 80-50 sin recubrimiento, tolerancia de + 0.00/-0.10 mm. La cámara acústica de referencia (9) lleva una lámina de oro para sellar por la parte de adentro. Esta lámina de oro, de 250 μm de espesor con 10 mm de diámetro y de 22 kilates. Los elementos del sistema de control de temperatura se describen a continuación.

- Ventana transparente de cuarzo

Las ventanas de la celda se cortaron de cuarzo por ser un material que permite el paso de la radiación de la región espectral de interés. Estas se hicieron en forma circular. En la Figura 3.3 a se muestra la ventana de cuarzo pegada a la celda con silicón para alta temperatura. La 3.3b muestra los dos orificios por la parte de adentro de la celda cubiertos con las ventanas de cuarzo y la 3.3c se muestra por la parte interior de la celda.

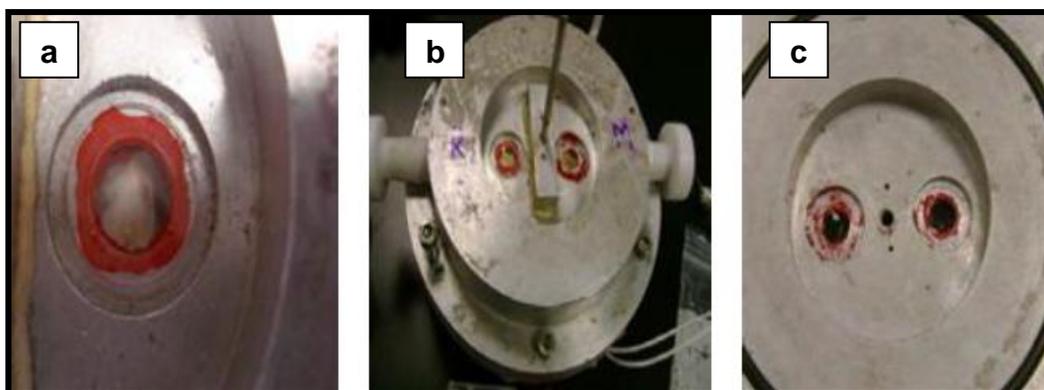


Figura 3.3 Ventanas de cuarzo: 3.3 a) Colocadas y selladas a la celda; 3.3 b) Vista por fuera de la celda; 3.3 c) Vistas por dentro de la celda

El cuarzo es un material de gran dureza, capaz de rayar el acero, pero a su vez al contacto con otros materiales se puede rayar. Adquieren impurezas como grasas y polvo, estos son fácilmente adheribles a la ventana de cuarzo por ello se debe evitar su manipulación sin guantes. Las impurezas se pueden retirar del cuarzo limpiando con papel óptico y acetona, dejando libre de impurezas, este aspecto es muy importante ya que en el equipo de fotoacústica es por donde el haz de luz atraviesa hacia la muestra y referencia. El cuarzo utilizado tiene una planicidad de 2 a 4 franjas en ambas caras con una cuña menor a 5 min de arco, calidad e la superficie: 80-50 sin recubrimiento, tolerancia de +0.00/-0.10 mm.

- Referencia en la celda

Se utilizó una lámina de oro de 22 kilates con 250 μm de espesor como se muestra en la Figura 3.4



Figura 3.4 Laminilla de oro utilizada como referencia

La referencia se coloca por dentro de la cámara superior para que pueda estar inundada dentro de la solución alcalina.

- Micrófono de electreto

En Fotoacústica, el calentamiento del material va a producir una onda sonora que es captada por un micrófono de electreto formado por diafragma de electreto metalizado (12 μm FEP con (50 -100)nm de grosor depositado en un electrodo de metal) y un

soporte separado del diafragma por una cámara de aire de aproximadamente $45\mu m$ de grosor. La Figura 3.5 a) muestra los micrófonos de electreto y la Figura 3.5 b) como quedaron instalados en los dispositivos blancos de teflón de la cámara superior de la celda, únicamente se introducen hasta la parte más profunda.

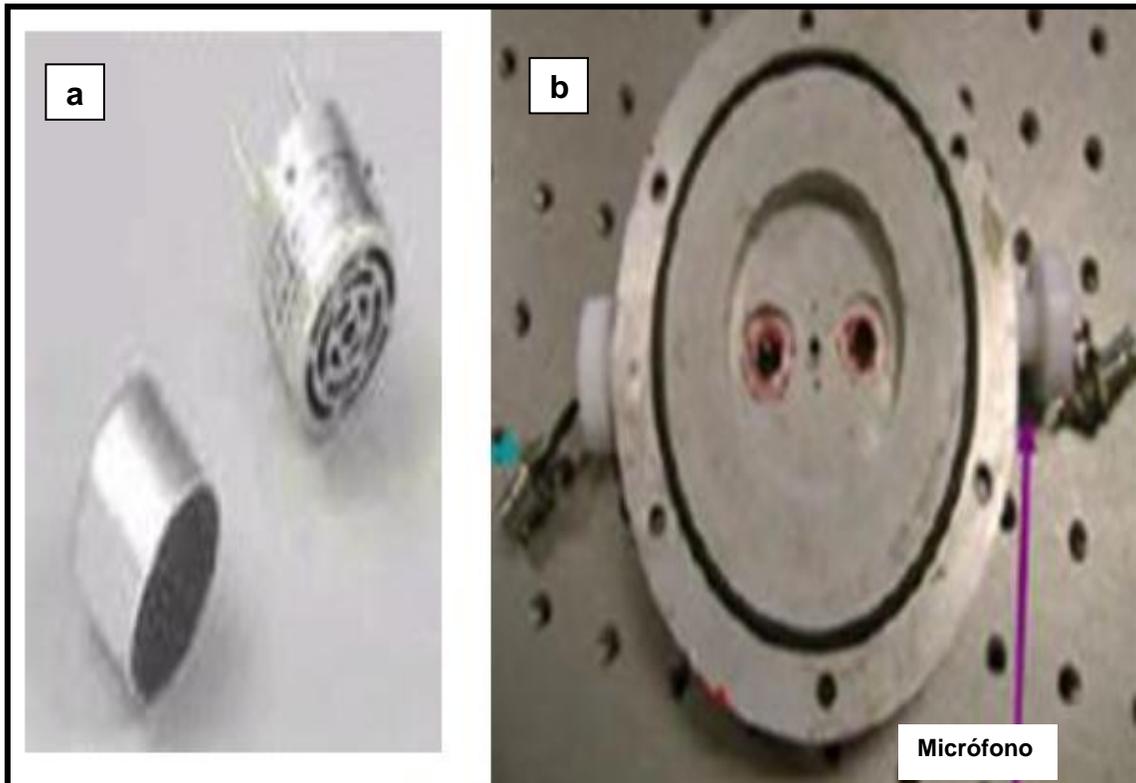


Figura 3.5 Detector de la señal: 3.5 a) Micrófonos de electreto; 3.5 b) Colocación de los micrófonos en la parte superior de la celda

En un micrófono la placa de metal y el soporte son conectados a través de una resistencia R . El frente del micrófono presenta un orificio circular de $3mm$ de diámetro, la cámara de aire adyacente a la entrada del micrófono tiene un diámetro de $7mm$ y una longitud de $1mm$. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra por la absorción de la radiación modulada, la presión en el frente de la cámara oscila con la misma frecuencia de modulación de la radiación, lo que causa deflexión en el diafragma, originando una diferencia de potencial a través de la resistencia R , que alimenta a un preamplificador FET incluido en el micrófono ver la Figura 3.6. Un Diafragma de electret tiene como característica su capacidad de

mantener carga sin necesidad de una fuente de polarización. El costo de los micrófonos es excesivamente económico de \$2.50, por tanto estos pueden cambiarse fácilmente cuando el sonido que capta es muy suave.

Los micrófonos de electreto tiene como característica principal lo siguiente:

- Son muy sensibles.
- Su respuesta suele estar entre 50 Hz y 15 KHz.
- Omnidireccionales o unidireccionales.
- Sensibles a la humedad y a la temperatura.
- Buena respuesta en frecuencia.
- Impedancia alta.

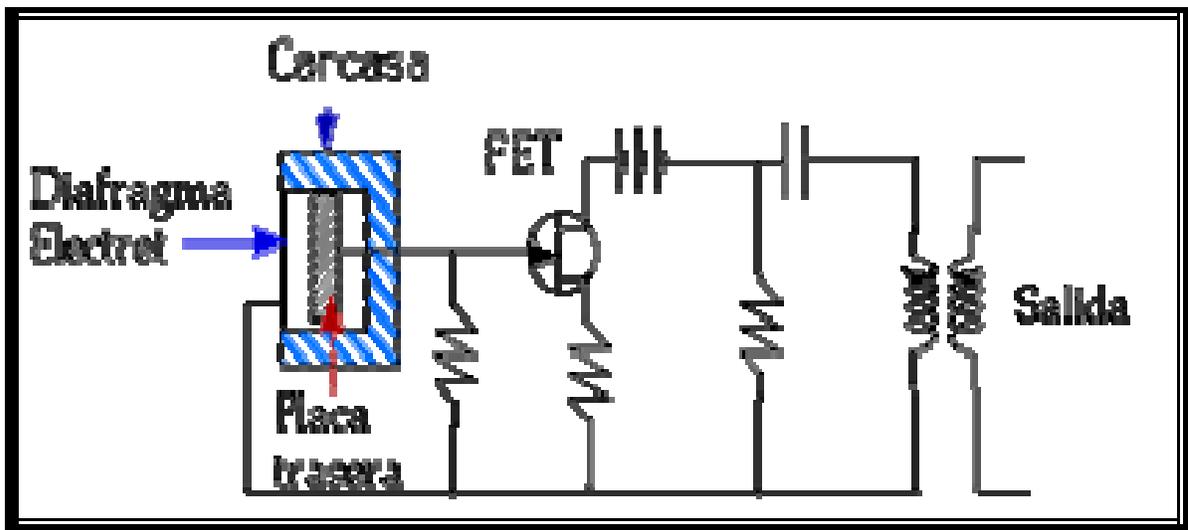


Figura 3.6 Diafragma de electret del micrófono

La función de los micrófonos es detectar los cambios de presión en la celda, es por ello que se sellan con grasa de vacío para evitar cualquier tipo de ruido externo y/o fuga de aire de la celda.

➤ Mezclador de paleta y empaque de neopreno

El mezclador de paleta visto por la parte interna se señala con la flecha azul, se introduce en su orificio antes de cerrar la celda. El empaque se seleccionó de neopreno y está señalado con la flecha roja en la Figura 3.7.

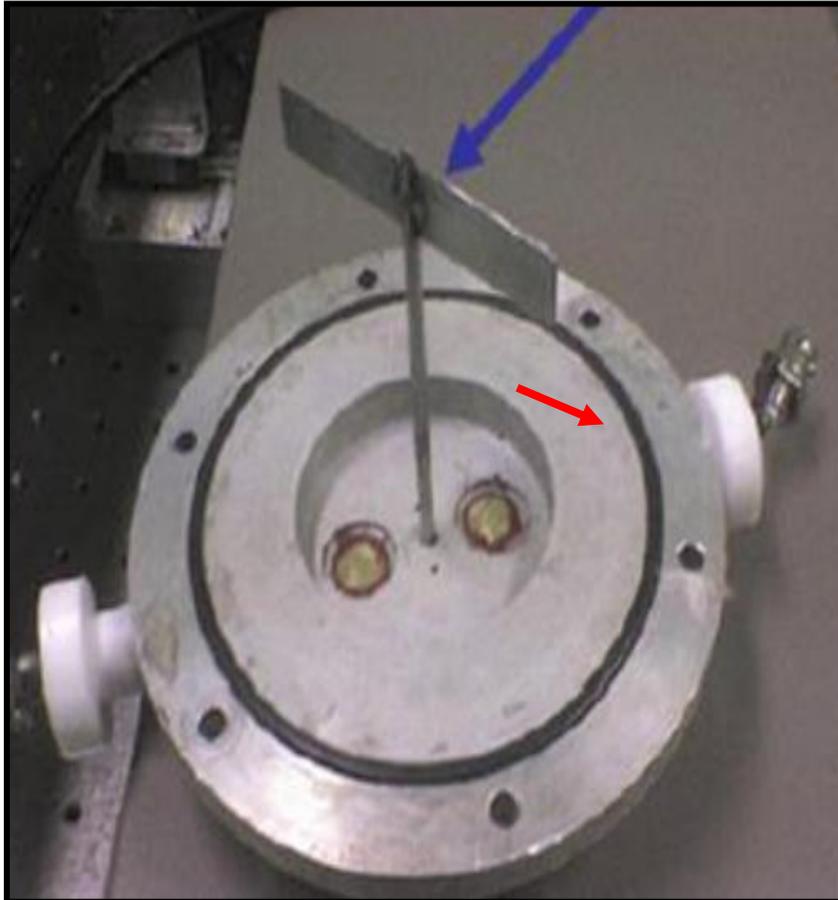


Figura 3.7 Mezclador de aluminio y empaque de neopreno

La función del empaque es sellar la celda para evitar fugas del material líquido.

➤ Resistencia para calentamiento

Su función en el sistema es calentar la parte inferior de la celda para llevar a cabo la cocción. Las resistencias que se instalaron son de la marca Watlow las cuales cubren casi toda la superficie del dispositivo de cocimiento.

En la Figura 3.8 se muestra la resistencia plana instalada, inmediatamente después se coloca el aislante.

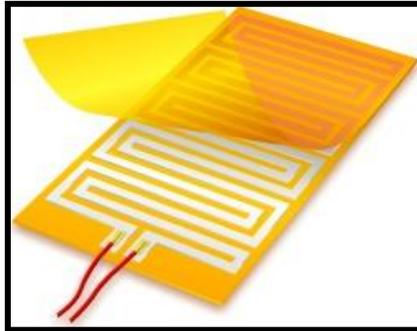


Figura 3.8 Resistencia plana Flexible.

Se instalaron dos resistencias planas en la cámara inferior de la celda fotoacústica por la parte de afuera.

- Termopares para el registro de temperatura

Los termopares seleccionados que se acondicionaron al sistema fueron de 400 °C. El (Cu-Constantan). El termoelemento positivo es Cu 100%. Con un termoelemento negativo Cu 55%, Ni45%. El intervalo de operación es de 270 a 400 °C; FEM, producida: -6,258 mV a 20,872 mV, y se caracteriza porque puede emplearse en atmósferas inertes, oxidantes o reductoras. Debido a la gran homogeneidad con que el cobre puede ser procesado, se obtiene una buena precisión, en temperaturas superiores a 300 °C. Los termopares don serie T están disponibles con tres estilos principales de conexión:

Conexión de punta cerrada aislada especificada, cuando se desea una estanqueidad o protección frente a la atmósfera.

Conexión expuesta especificada cuando la radiación IR o los residuos de contaminación no son problema, o cuando se desea una respuesta rápida a los cambios de temperatura.

Conexión apantallada, usada cuando es necesario reducir el efecto de la radiación sobre la precisión pero manteniendo un rápido tiempo de respuesta.

En la Figura 3.9 a se muestran los termopares seleccionados y en la 3.9 b aparecen termopares de punta cerrada, que son los que se utilizaron.

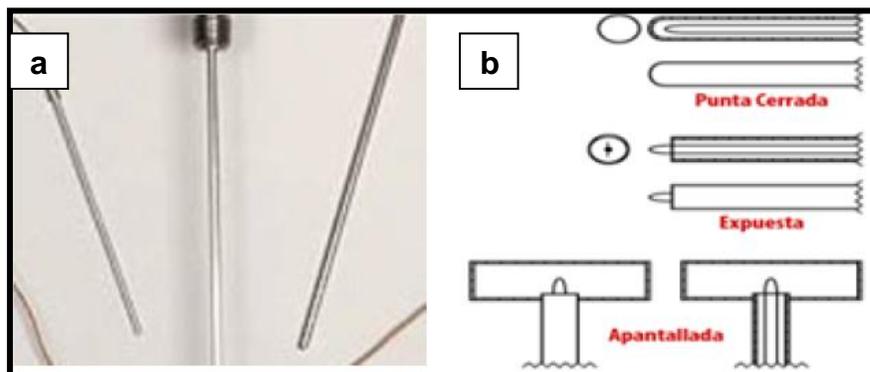


Figura 3.9 Registro de temperatura: 3.9 a) Termopares tipo T; 3.9 b) Termopares con diferente punta

Los termopares ya instalados en la celda se muestran en la Figura 3.10 y se señalan con flechas.

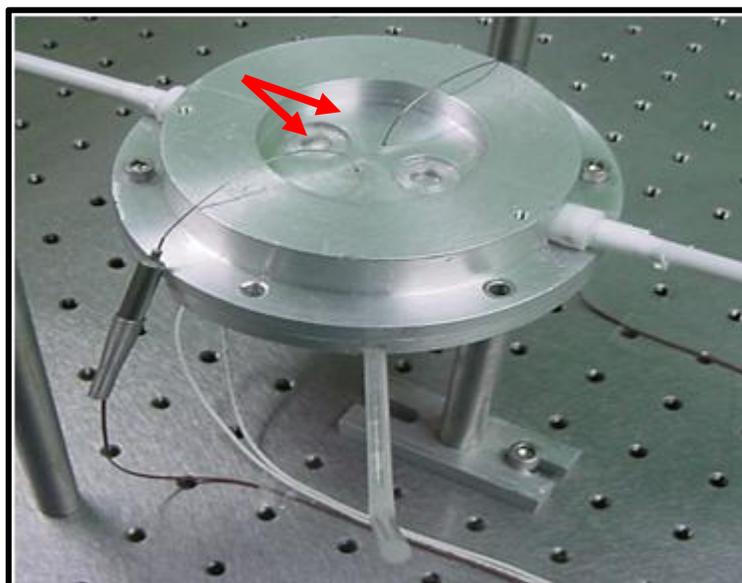


Figura 3.10 Termopares colocados en celda.

➤ **Chaqueta aislante**

La chaqueta aislante para la celda se coloca una vez que quede perfectamente cerrada la celda y con la muestra adentro. En la Figura 3.11 se muestra con una flecha.



Figura 3.11 Chaqueta aislante para la celda.

Actividades para el objetivo particular 2.

3.2 Resultados de la selección de los componentes e instrumentación del sistema fotoacústico.

3.2.1 Fuente de excitación (láser)

Para el sistema fotoacústico se adquirieron dos láseres un verde y un rojo; Un láser semiconductor de la marca COHERENTT Modelo COMPASS 415 con una longitud de onda de 532nm y una potencia nominal de 300mW se utilizó como fuente de excitación para la generación de la onda térmica sobre las muestras en el equipo de fotoacústica. El diámetro del láser es de un tamaño de $40\mu\text{m}$ en la Figura 3.12 a se muestra una fotografía del láser verde y en la figura 3.12 b la fotografía del láser rojo.

Estos diferentes láseres sirven para distintos experimentos, debido a sus específicas longitudes de onda. Para pruebas con alimentos se recomienda el láser verde o el rojo. Esto dependerá de la profundidad que se quiera lograr con el haz dentro del alimento.

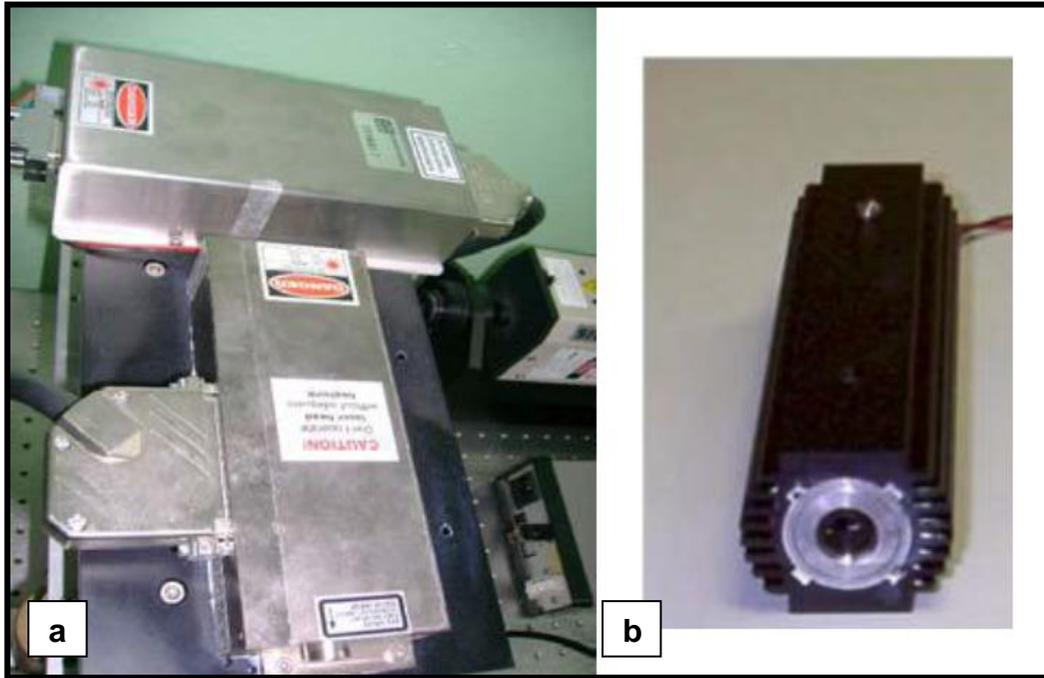


Figura 3.12 Tipos de laser: 3.12 a) Láser verde; 3.12 b) Láser rojo

El láser rojo emite con una longitud de onda de 632.8nm a diferencia del láser verde que emite generalmente en una longitud de onda de 532nm. En otras palabras estas emisiones se diferencian en energía siendo menos energético el láser rojo (1.9eV) que el verde (2.3eV). La diferencia energética de estos láseres define dos aspectos importantes hablando en términos de absorción de radiación, el primero está relacionado con la capacidad de excitar transiciones de mayor energía que en consecuencia se convierte en una menor profundidad de penetración del haz; por lo tanto, la señal contendrá una contribución mayor de la superficie que del volumen. Por el contrario, usando un láser menos energético, la profundidad de penetración es mayor, obteniendo información con una contribución mayor del volumen.

Para alimentos podría resultar más conveniente un láser rojo porque se obtiene mayor intensidad de señal fotoacústica. Generalmente en la superficie existen otros fenómenos que reducen la eficiencia de absorción por ejemplo (la rugosidad, la homogeneidad química y el ángulo de incidencia) haciendo que la intensidad de la señal fotoacústica sea tan baja que no se pueda medir. Sin embargo, en este estudio se utilizó el láser verde debido a que se requiere una profundidad de penetración baja ya que el pericarpio de maíz tiene normalmente espesores de 80 a 100 μm . El láser con el que se realizaron las mediciones tiene perfil Gaussiano. Para verificar que precisamente este láser tiene ese perfil, se realizaron las mediciones respectivas. En la Figura 3.13 se presentan los resultados de las mediciones del perfil gaussiano del láser verde.

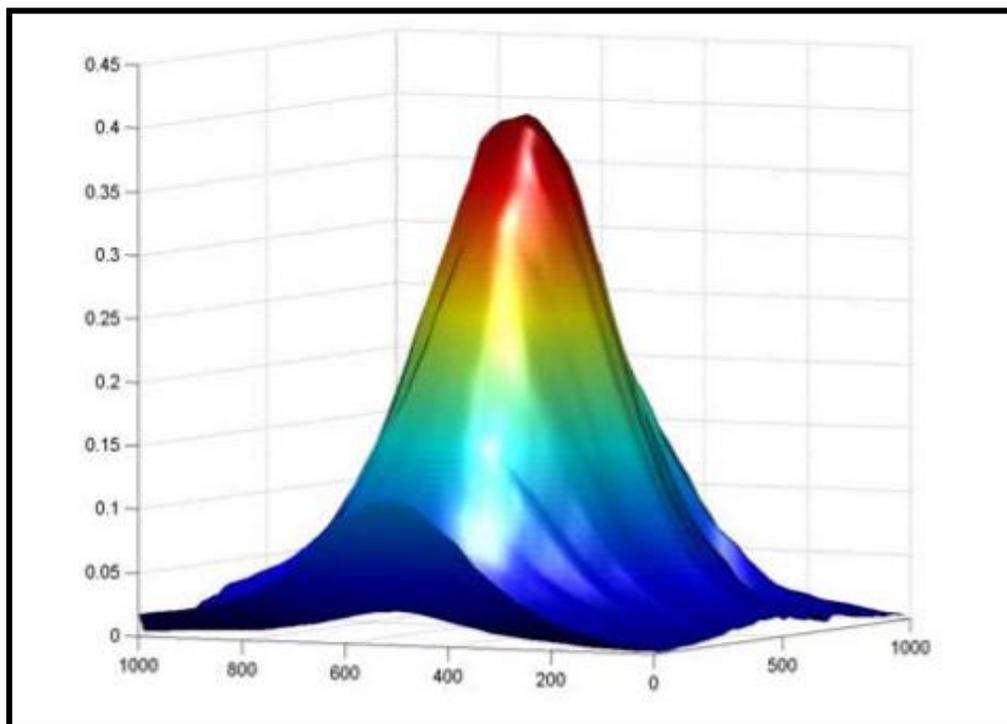


Figura 3.13 Perfil gaussiano del láser utilizado.

En el cuadro 3.1 se presentan las características del láser verde utilizado para hacer las pruebas en pericarpio de maíz. El pericarpio es una delgada película que cubre por completo y protege al endospermo y germen. El haz del láser solo se estableció para alcanzar la profundidad del pericarpio, es decir el espesor.

Cuadro 3.1 Características del láser verde

| | |
|------------------------------------|---|
| No. de modelo | LBG808250AC |
| Longitud de onda (nanómetro) | 808 |
| Potencia de salida óptico (mW) | 230-250 |
| Voltaje de funcionamiento | 5 |
| Corriente de funcionamiento (A) | 0.75 |
| PWB | Acumulador control automático |
| La óptica | Lente de cristal que enfoca tres elementos con la capa contra-reflexiva |
| Foco | Ajustable |
| Perfil d la viga | Viga elíptica |
| Temperatura de funcionamiento (°C) | -10-40 °C |
| Conector | Alambre rojo (+) y negro (-) |
| Dimensiones (cm) | Diámetro 3.2 x 11.5 |

Esto debido a que durante el proceso de nixtamalización también ocurren cambios en el germen y en el endospermo del grano. Dichos cambios también son importantes para la nixtamalización. Sin embargo, este estudio solo se llevó a cabo en pericarpio debido a que esta estructura es transparente y deja pasar el haz de luz del láser.

El laser seleccionado para este sistema fue un láser verde semiconductor de la marca COHERENTT Modelo COMPASS 415 con una longitud de onda de 532nm y una potencia de 300mW se utilizó como fuente de excitación para la generación de la onda térmica en la muestra. El haz del láser es de un tamaño de $40\mu m$ en la Figura 3.14 se muestra una fotografía del láser empleado, justo en operación en una corrida experimental. La manifestación de la radiación electromagnética en forma de radiación láser se caracteriza por estar compuesta de paquetes de ondas electromagnéticas que tienen toda la misma longitud de onda (monocromaticidad), la

misma frecuencia de vibración y están en fase unos con respecto a otros (coherencia).

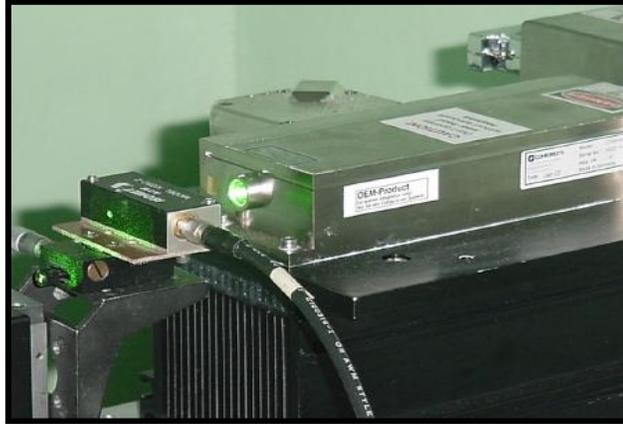


Figura 3.14 Láser utilizado en el sistema como fuente de excitación

Una fuente de radiación láser emite un haz de rayos luminosos que se propaga en una única dirección en el espacio. La alta energía asociada al haz se puede concentrar, por tanto, en una pequeña zona del espacio. Dicho haz sale y luego se modula por otro equipo.

3.2.2 Modulador acústico-óptico

El modulador acústico-óptico se muestra en la Figura 3.15.

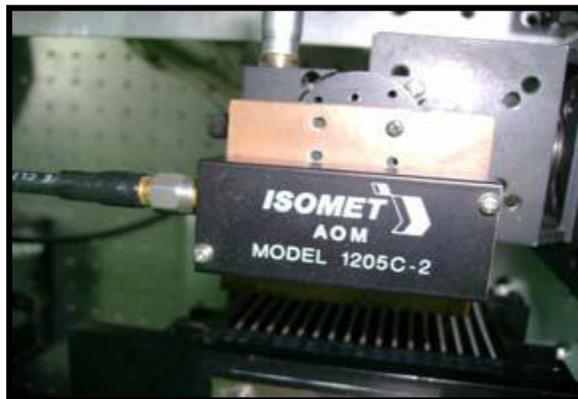


Figura 3.15 Modulador Acusto- óptico

La radiación del láser fue modulada de 5Hz a 5kHz por medio de un modulador opto-acústico (ISOMET modelo 1205-2). La frecuencia angular utilizada en el equipo fue calculada $\omega = 2\pi f$

Este equipo ya se encontraba en el laboratorio, por lo tanto no se seleccionó para integrarlo, únicamente se acomodó al sistema fotoacústico ya existente para operar en el trabajo experimental.

El modulador acusto-óptico tiene la función como la del prisma o sea dividir el haz en un número impar, no múltiplo de 60 y depende de ángulo para no meter ruido con la componente de la luz visible y evita los menores armónicos. Con este modulador se pierde aproximadamente el 20 % de la potencia para no quemar las muestras biológicas.

3.2.3 Diafragma, (selección de longitud de onda)

El acoplamiento entre el láser (1) y el modulador acusto-óptico (2) se muestra en la Figura 3.16, Se decidió utilizar este tipo de modulación ya que en el sistema se tiene una señal de referencia que es proporcionada por el Lock-in.

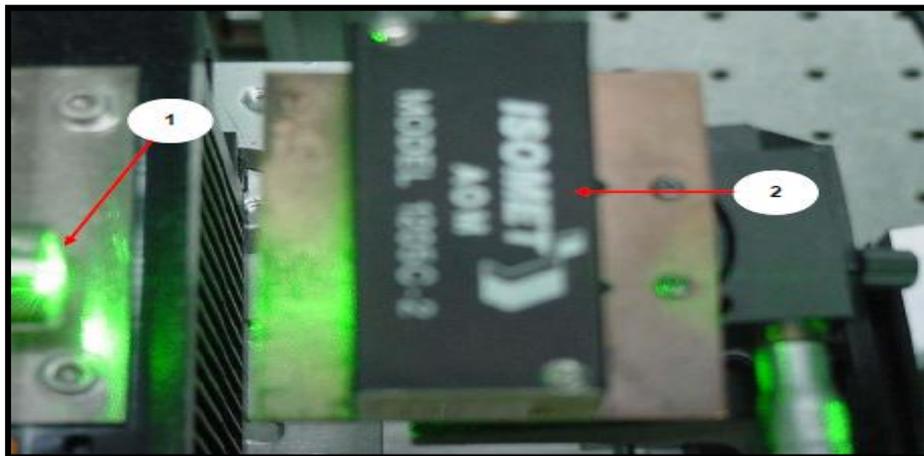


Figura 3.16 Acoplamiento entre la fuente de excitación (laser) y el selector de longitud de onda (modulador acusto-óptico): Láser (1), Modulador (2)

La Figura 3.17 muestra el diafragma que divide al haz en dos: 60 y 40. Las señales de salida dependieron de la amplitud y de la fase.

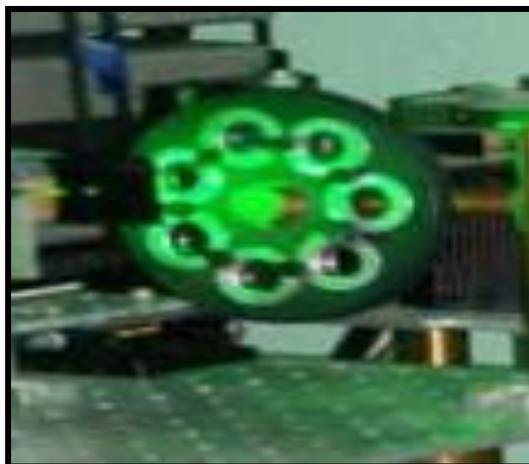


Figura 3.17 Diafragma selector de longitud de onda

La Figura 3.18 a y 3.18 b muestran el diafragma en operación durante la experimentación. Se observa el diafragma (2), seleccionando el haz modulado.

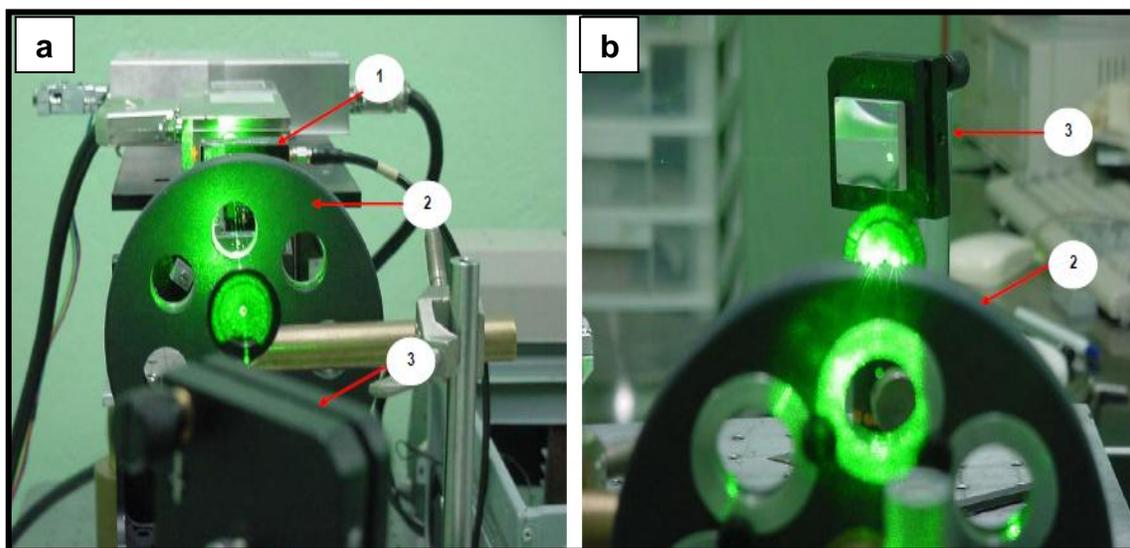


Figura 3.18 Selección del haz de luz laser modulado: 3.18 a) Vista anterior: Modulador acusto-óptico (1), Diafragma (2), Espejo (3); 3.18 b) Vista posterior: Diafragma (2), Espejo (3)

En el fondo el espejo (3) usado para direccionar el haz. El diafragma es una ventana, está situado en el sistema adelante del modulador acusto óptico (1) y su función principal es de solo dejar pasar una de las cuatro señales que entrega el modulador acusto óptico. El diafragma tiene una apertura de 0.8mm .

3.2.4 Divisor de haz (beam splitter)

A la celda fotoacústica diferencial se le hicieron dos ventanas de cuarzo que utilizan la misma fuente de excitación (ver Figura 3.3); para lograr esto el divisor de haz ramifica en dos haces separando la radiación. El 60% del haz se dirige hacia la celda donde se encuentra la muestra y el restante 40% de la señal se guía por medio de un espejo plano hacia la celda. En la Figura 3.19 se muestra el divisor de haz que ramifica.



Figura 3.19 Divisor de haz

3.2.5 Espejos

Para dirigir el haz es necesario reflejarlo, como se mostró en la Figura 3.18 b, con un espejo plano de alto grado de reflectividad (3) con un ángulo de 90° , el ángulo de 90° es para que el haz de luz tenga menor pérdida en el trayecto antes de golpear la muestra, este espejo cuenta con tres grados de libertad para guiar el haz.

Los espejos seleccionados fueron de policarbonato y poliestireno por la parte de atrás, los cuales aparecen en la Figura 3.20. Estos espejos tienen la función de darle la mejor dirección al haz de luz sobre las dos ventanas de cuarzo de la celda fotoacústica. Es necesario alinear los espejos antes de iniciar la experimentación, ya que puede haber mala dirección y generar quemaduras a las personas o a artículos que se encuentren cerca del sistema fotoacústico, de manera que cuidadosamente se efectúa el enfoque de la muestra antes de iniciar con la corrida experimental.

La Figura 3.20 ilustra a los dos tipos de espejos utilizados.

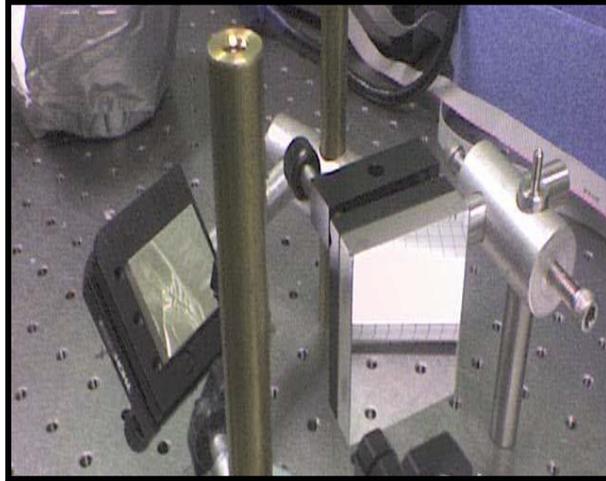


Figura 3.20 Espejos de policarbonato y poliestireno

Nótese en la Figura 3.20 que estos espejos están sobre tubos con tornillo y encima de una mesa con orificios donde pueden atornillarse los tubos. Así mismo estos tubos tienen diferentes orificios para mover a los tornillos a diferentes alturas. También se pueden cambiar de localización y girar en diferentes sentidos de acuerdo a las necesidades. En la Figura 3.21 se muestran los espejos sobre la celda fotoacústica.

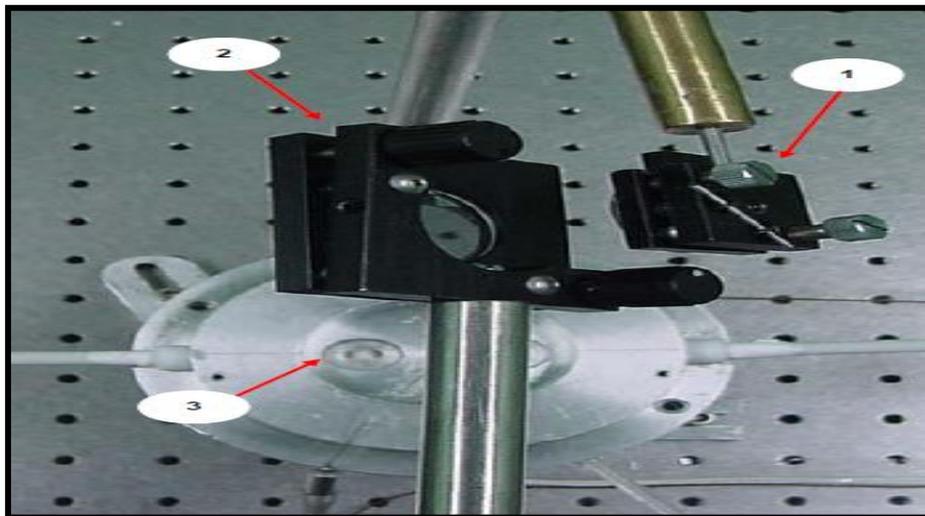


Figura 3.21 Haz de luz laser dirigido a la celda fotoacústica: Divisor de haz (1), Espejo plano (2), Celda fotoacústica (3)

3.2.6 Monocromador seleccionado

El monocromador selecciona y transmite una estrecha banda de longitudes de onda a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda. En el caso del sistema fotoacústico el monocromador se encuentra localizado después de la fuente o láser entre la rejilla de entrada y la rejilla de salida se encuentra el prisma que va acompañado de una lámpara de luz blanca y una interfaz que controla desde la computadora.

En las mediciones de absorción fotoacústica se usa el monocromador para seleccionar la longitud de onda con la cual se va a excitar la muestra, el objetivo es medir la respuesta de la muestra a cada longitud de onda.

3.2.7 Detector de la señal

En el sistema se utilizaron micrófonos de electreto como detectores de la señal fotoacústica producida dentro de las cámaras fotoacústicas debida a los cambios de presión. Los micrófonos fueron colocados a los extremos de la celda de aluminio que previamente se diseñó para corridas experimentales de nixtamalización de maíz.

El llamado micrófono de condensador electreto es una variante del micrófono de condensador que utiliza un electrodo (fluorocarbonato o policarbonato de flúor) lámina de plástico que al estar polarizado no necesita alimentación. Que las placas estén polarizadas significa que están cargadas permanentemente desde su fabricación (se polarizan una sola vez y pueden durar muchos años). La existencia de esta carga electrostática hace que para alimentar las placas ya no sean necesarias ni pilas ni alimentación para su funcionamiento. Sin embargo, sí que se requiere esta alimentación para proporcionar energía al amplificador. Los micrófonos electreto son robustos, por lo que soportan la manipulación, y además tienen como gran ventaja su reducido tamaño además tienen una respuesta en frecuencia bastante buena (50 a 15.000 Hz). Son muy sensibles a los cambios de humedad y temperatura, lo que junto con el polvo, deterioran su rendimiento con el uso. Cuando

un micrófono electreto empieza a producir zumbidos (ruidos) inexplicables, es una indicación de que debe ser sustituido, ya que ha terminado su vida útil.

En el sistema fotoacústico, una vez que la señal de energía radiante ha sido transformada en una señal eléctrica y amplificada posteriormente, dicha señal pasa a un sistema de lectura. El sistema digital más moderno, tiene la ventaja de que la lectura de a la señal está libre de errores de criterio e interpretación del operador. Frecuentemente es conveniente obtener un registro de la señal en función del tiempo o al hacer variar la longitud de onda por ejemplo, para obtener un espectro de absorción de una especie química. En este caso, lo más conveniente es registrar la señal continuamente en una computadora y obtener de ella una gráfica que indique la variación de la propiedad en función del tiempo, de la longitud de onda, etc.

3.2.8 Lock-in

Se compraron dos lock-in. Uno de los lock-in se conecto al amplificador y este a su vez a la celda mediante los cables coaxiales para así poder amplificar la señal emitida por los micrófonos. El otro lock-in se conecto al láser para modularlo.

Las señales acondicionadas por el preamplificador OPAM-TL084 pasan a la entrada de un amplificador Lock-In Stanford Research System Modelo SR830, en la Figura 3.22 se muestra una fotografía de uno de los lock-in utilizados.



Figura 3.22 Lock-In instalado al sistema fotoacústico

Este es usado para detectar y medir señales muy pequeñas, mismas que posteriormente amplifica.

De una manera sencilla podría decirse que el lock-in funciona como un radio ya que uno selecciona la estación de nuestra preferencia y obtenemos información solo de la estación que seleccionamos, pues en un lock-in, se escoge una frecuencia de referencia, a esta frecuencia se modula el láser y toda la señal que este fuera de esta frecuencia es eliminada por el mismo equipo.

3.2.9 Amplificador de la señal

Al amplificador se concentraron las entradas de la referencia y la muestra en IN. La señal de salida OUT se conectó con el cable coaxial al lock-in. La señal de salida de cada cámara, es decir el resultado del calentamiento en la muestra y en la referencia es amplificada. Con una ganancia de 100 veces en un amplificador. Este dispositivo es de bajo nivel de ruido pre-amplifica la señal y asegura una adecuada operación para ser procesada. En la Figura 3.23 se muestra el amplificador.



Figura 3.23 Amplificador de la señal

3.2.10 Cables coaxiales

El cable coaxial es un cable formado por dos conductores concéntricos: Un conductor central o núcleo, formado por un hilo o trenzado de cobre, llamado positivo o vivo. Un conductor exterior en forma de tubo o vaina, formado por una malla trenzada de cobre o aluminio o bien por un tubo, en caso de cables semirrígidos. Este conductor exterior produce un efecto de blindaje y además sirve como retorno de las corrientes. El primero está separado del segundo por una capa aislante llamada dieléctrico. De la calidad del dieléctrico dependerá principalmente la calidad del cable. Todo el conjunto puede estar protegido por una cubierta aislante. En la Figura 3.24 a se muestra el cable coaxial que se instaló en el equipo. En la 3.24 b la parte interna del cable y en la 3.24 c la instalación con la celda fotoacústica.

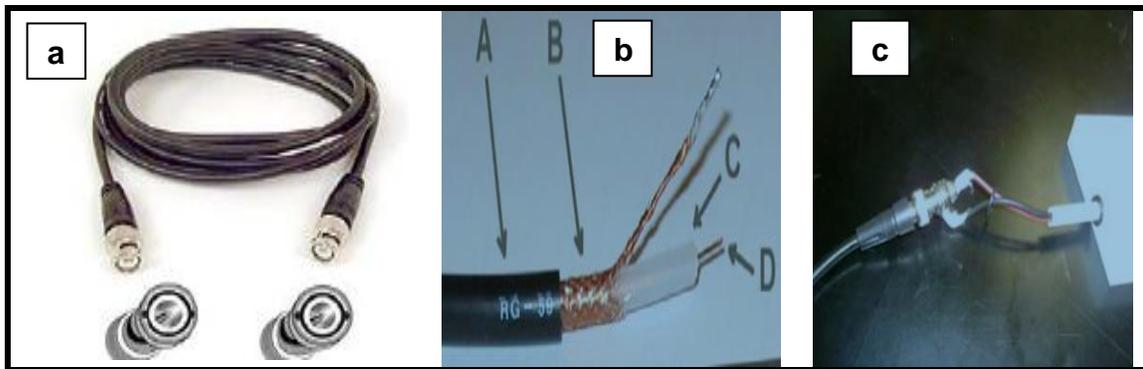


Figura 3.24 Conexión entre los componentes de la celda: 3.24 a) Cable coaxial; 3.14 b) Parte interna del cable; 3.14 c) Conexión del cable coaxial con la celda fotoacústica

En el caso de fotoacústica se instalan cables de 50 Ohms ya que mayores resistencias generan impedancia en el equipo y por lo tanto no se obtienen mediciones correctas. El cable coaxial no es habitualmente afectado por interferencias externas, y es capaz de lograr altas velocidades de transmisión en largas distancias. Por esa razón, se utiliza en redes de comunicación de banda ancha y cables de banda base (Ethernet). Se reemplaza por la fibra óptica en distancias superiores a varios kilómetros, porque el ancho de banda de esta última es muy superior, lo que justifica su mayor costo y su instalación más delicada. En la Figura 3.24 b, se muestra que está formado por (A) Cubierta protectora de plástico, (B) Malla de cobre, (C) Aislante, (D) Núcleo de cobre. Los cables se conectan a los

micrófonos de la celda para procesar la señal emitida y llevarla al siguiente equipo (Ver Figura c).

3.2.11 Lectura de la señal

El compilador utilizado para realizar el programa de adquisición de datos para la celda fotoacústica diferencial fue LabVIEW (Laboratorio de Instrumentación Virtual), que es un ambiente de desarrollo basado en la programación gráfica. Un compilador es un programa informático que traduce un programa escrito en un lenguaje de programación a otro lenguaje de programación, generando un programa equivalente que la máquina será capaz de interpretar. Este permite establecer todos los parámetros que necesita el amplificador y el multímetro como la temperatura de cocción; con él se obtiene una grafica en tiempo real, dependiendo el tiempo que uno desee trabajar y crea la base de datos de la señal fotoacústica (amplitud y fase de las dos cámaras). Además del compilador se instalo previamente el driver NI-488.2, que proporciona soporte al estándar GPIB y los correspondientes drivers del amplificador y del multímetro.

Las características eléctricas del GPIB instalado fueron: el bus de transmisión de datos de GPIB es de 8 bits en paralelo, y lógica negativa con niveles TTL estándar (cierto si el voltaje es ≤ 0.8 V y falso si el voltaje es ≥ 2.0 V), Los cables y conectores tienen el aspecto típico mostrado en la Figura 3.25

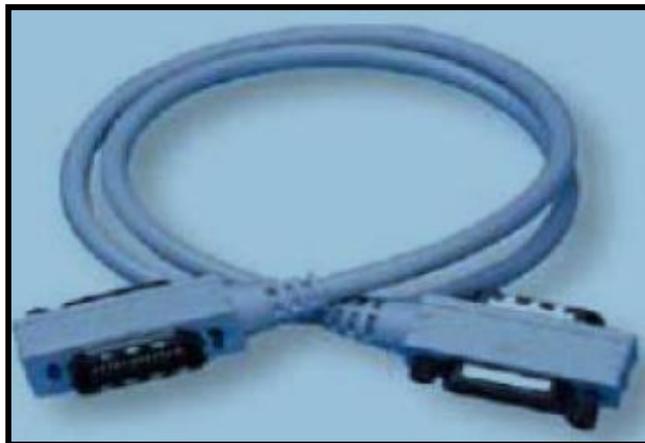


Figura 3.25 Cable de conexión físico GPIB

Se tiene una comunicación del termopar con el Multímetro KETHLEY 2000 que permite obtener los datos de la temperatura que se encuentra en el recipiente que contiene la muestra que será estudiada y se ordena a este la medición que deberá hacer (Temperatura en °C). Adicionalmente, hay una conexión lock-in, multímetro, computadora, por eso que se incorpora a todo el sistema de instrumentación fotoacústica diferencial un programa de adquisición de datos que permite crear comunicación con el DSP Lock-in SR830. Esto para establecer las condiciones de trabajo como lo es la frecuencia, constante de tiempo, tiempo de trabajo, sensibilidad del sistema, entre otras condiciones que necesita. Este equipo, para tener un buen funcionamiento y recibir de este los datos de la señal solicitada. Mediante cables GPIB se conectan ambos lock-in por la parte posterior. Un segundo cable GPIB se conecta al multímetro si es requerido para el proceso a medir. Una tarjeta GPIB-USB-HS se conecta al cable GPIB y la Terminal USB Al CPU.

3.2.13 Programador y controlador de temperatura

El programador –controlador de temperatura marca Watlow de 1/16 DIN de la serie 96 que se instaló al sistema fotoacústico para realizar las corridas experimentales se muestra en la Figura 3.27 a, en la 3.27 b sus entradas y salidas y en la 3.27 c su programación.

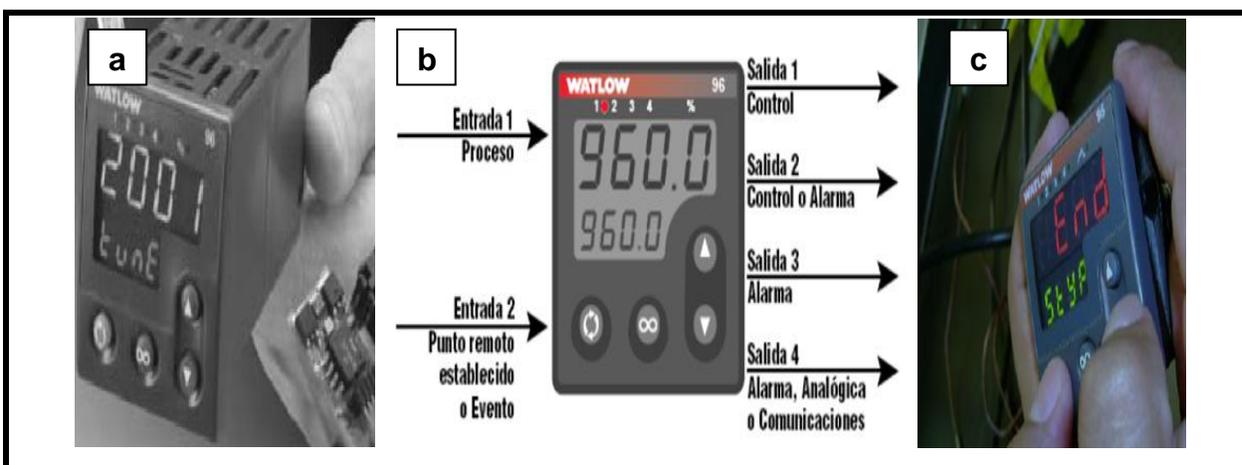


Figura 3.27 Control de la temperatura de cocción: 3.27 a) Programador-controlador de temperatura Watlow de 1/16 DIN serie 90; 3.27 b) Entradas y salidas del controlador; 3.27 (c) Programando al controlador

Para programar las rampas de temperatura se hace manualmente:

1. Presionar el botón para entrar al menú.
2. Seleccionar el archivo a programar presionando el botón anterior.
3. Una vez seleccionado el archivo y estando dentro se programan los pasos cambiando de paso con este botón.
 - a) Step 1 seleccionar la temperatura a la que debe llegar la rampa de temperatura, presionar el botón para seleccionar.
 - b) Step 2 seleccionar el tiempo de ascenso de la rampa de temperatura.
 - c) Step 3 seleccionar el tiempo de mantenimiento de la rampa de temperatura.
 - d) Step 4 finalizar la programación de la rampa de temperatura.
 - e) Para salir de ese archivo presionar.

Para seleccionar una rampa de temperatura:

1. Presionar el botón para entrar en el menú del controlador
2. Posteriormente, deslizarse con los botones para poder escoger el archivo (file) de la rampa de temperatura que se desea poner en operación.
3. Después presionar el botón para iniciar la rampa de temperatura.

3.2.14 Relevador del estado sólido

El encendido y apagado de las resistencias que calientan al contenedor de muestra celda fotoacústica lo realiza el relevador del estado sólido. En la figura 3.28 se muestra la fotografía del equipo instalado.



Figura 3.28 Relevador del estado sólido

3.2.15 Montaje del sistema fotoacústico diferencial.

En la Figura 3.29 se muestra la configuración final del sistema fotoacústico diferencial y sus principales componentes.

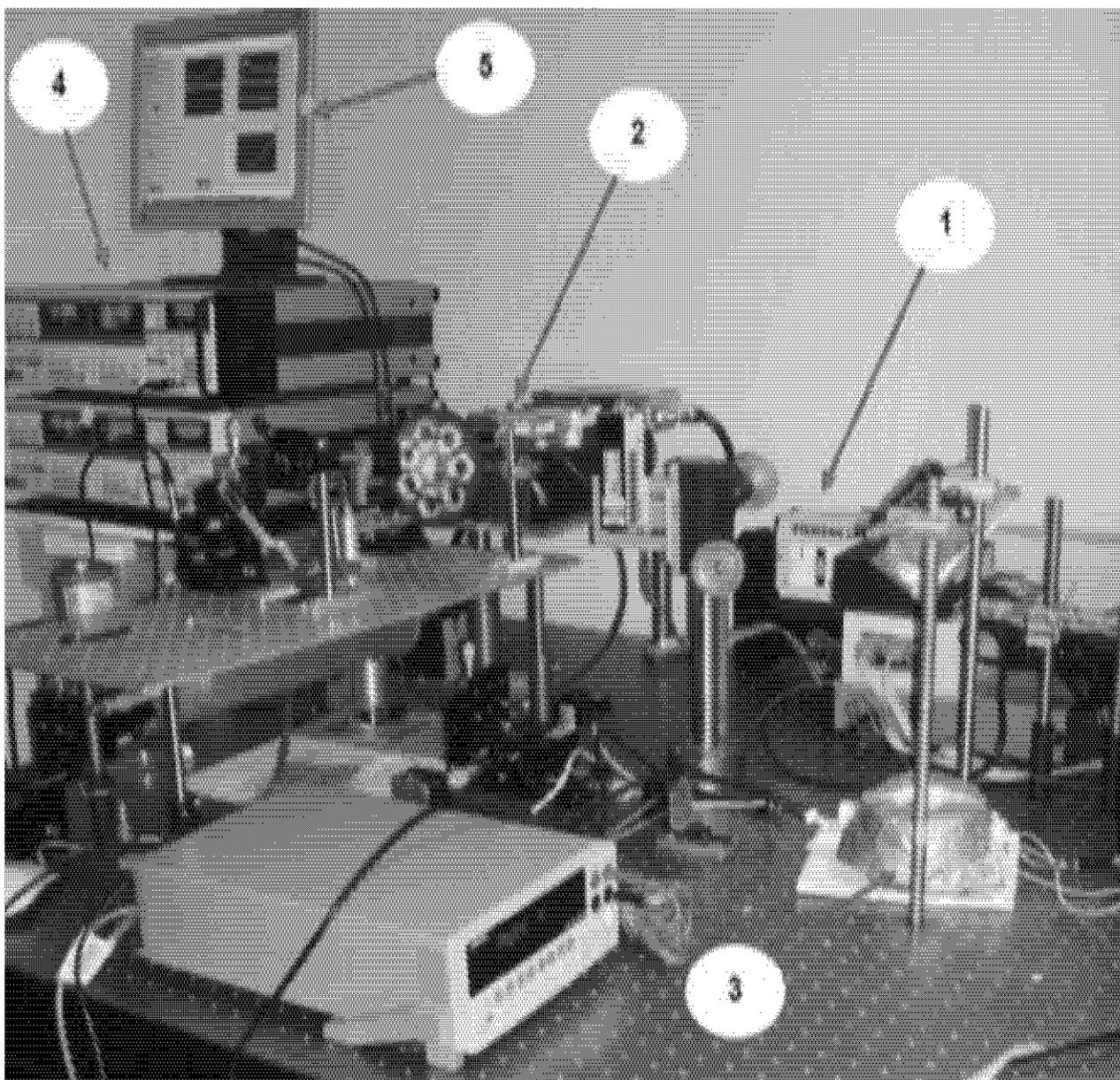


Figura 3.29 Montaje del sistema fotoacústico diferencial: Laser semiconductor COHERENTT modelo COMPASS 415 (1), Modulador Acusto-Óptico ISOMET modelo 232A-2 (2), Celda Fotoacústica Diferencial (3), Amplificador Lock-In Stanford Research System Modelo SR830 (4), PC dotada de una tarjeta GPIB (5)

3.2.16 Manual de operación del sistema fotoacústico diferencial

Prevención

- La educación acerca de la electricidad y el respeto hacia ella son fundamentales. Asegurarse de que todos los aparatos eléctricos estén correctamente instalados y en buen estado. Cualquier aparato eléctrico que entre en contacto con el cuerpo humano deberá tener una descarga a tierra y estar enchufado a circuitos que contengan equipos de protección.
- El operario de este equipo y la persona que permanezca en el cuarto limpio del sistema fotoacústico deberá utilizar bata no de algodón y gafas con protector ocular contra radiación láser, pero estas no deben utilizarse para la observación directa del haz láser. La Norma Europea EN 207 se aplica a los filtros y protectores de los ojos utilizados contra la radiación láser en la banda espectral comprendida entre los 180 nm y 1 mm.
- En este equipo se utilizan dos tipos de muestras, ya que la celda fotoacústica posee dos ventanas en las cuales se colocan una muestra orgánica y en la otra ventana una metálica la cual es conocida como referencia. En algunos casos se puede utilizar como muestra un material metálico. Una característica general de todos los compuestos orgánicos es que liberan energía cuando se oxidan. Podemos encontrar diferentes tipos de moléculas orgánicas en gran cantidad: carbohidratos, lípidos, proteínas y nucleótidos. Es por ello que podemos encontrar muchos de estos componentes en diversos materiales que poseen características y propiedades como capas y grosores diferentes. Todas estas moléculas contienen carbono, hidrógeno y oxígeno. Por ello el material orgánico se debe caracterizar de acuerdo a las propiedades y características que se quiera medir o analizar, en caso de este tipo de muestras, el estudio puede ser dentro de la estructura o en la superficie del material. Dentro de las muestras se caracterizan ya que el estudio dentro de la celda diferencial fotoacústica va a ser in-situ, también se puede estudiar procesos térmicos y alcalinos, y sus cambios en la estructura. En este tipo de muestras se pueden estudiar procesos dinámicos in situ tal como efectos

térmicos, de trabajo, de solución y permeación de líquidos, etc. con un diseño apropiado de celda, de acuerdo a sus necesidades.

- La fuente del láser requiere de calentamiento previo a la medición, anteriormente se explicó porque es que una vez encendida la fuente pasan ciertos segundos para que la señal de el láser se estabilice. Por lo que se recomienda que se tome en cuenta el encendido de la fuente del láser para la medición.

Los pasos para el manual son los siguientes:

1. Encender el interruptor de la fuente.
2. Dejar transcurrir unos segundos, se observará como la intensidad del láser va en aumento.
3. Cuando se inicia alguna medición, sea Frequency Scan o Time Scan el láser actuará con pulsación.
4. Iniciar con barrido de frecuencia para estabilizar la señal.
5. Verificar montaje óptico (limpieza, soportes, etc.).
6. Verificar sensibilidad de micrófonos con osciloscopio.
7. Colocar la referencia y muestra e la ventana de cuarzo y sellarlo con grasa de vacío para evitar fugas de aire.
8. Realizar conexiones.
9. Alinear el láser.
10. Checar potencia e incidencia del láser.
11. Encender amplificador y lock-in. Si la señal es mayor a 1mV y estable continuar. En caso contrario bloquear el paso del láser a la celda y checar la lectura de ruido si es necesario volver a checar micrófonos y sellado de la muestra.
12. Encender Computadora.
13. Realizar Frequency Scan (FS) y Time Scan (TS) para determinar estabilidad de la señal.
14. Colocar el material requerido en el contenedor de la celda dependiendo del proceso a evaluar con el mezclador de paleta y sellarla con sus respectivos tornillos.

15. Para los termopares, checar el programa de calentamiento así como la conexión de alimentación del controlador y la resistencia. Colocar los termopares en el reservorio.
16. Para el caso de procesos eléctricos. Verificar el circuito eléctrico (fuente de poder, amperímetro, electrodos) así como la intensidad del campo eléctrico a aplicar.
17. Correr le programa de TS a la frecuencia requerida considerando 3 etapas:
 - 1ª. Estabilidad de la señal (fase y amplitud) sin condiciones para salvar el procesamiento de estudio.
 - 2ª. Tiempo bajo las condiciones en el proceso dinámico.
 - 3ª. Tiempo después del fenómeno a evaluar.

Al terminar la medición

18. Bloquear el paso del láser.
19. Quitar accesorios para el proceso dinámico (circuito, termopares, etc.).
20. Vaciar el reservorio.
21. Quitar la muestra y la referencia.

Actividades para el objetivo particular 3

3.3 Resultados de actividades preliminares.

3.3.1 Validación de termopares

Los datos recolectados de temperatura para el calentamiento de agua destilada se graficaron en la Figura 3.30, los cuales se utilizaron para monitorear la etapa de cocción en la celda fotoacústica diferencial. Adicionalmente el programa al registrar las mediciones de cualquier evento térmico, lleva a cabo las correcciones, calcula el promedio de las lecturas, en caso de que el operario lo solicite y puede obtenerlas por corrida de manera individual y compararlas con otros eventos térmicos realizados a diferentes condiciones experimentales.

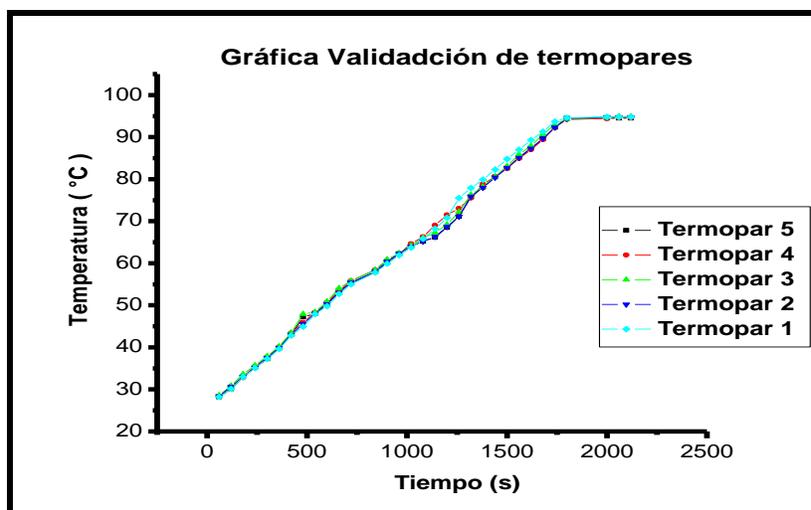


Figura 3.30 Gráfica de lectura de termopares para agua destilada

Se puede apreciar en la Figura 3.30 las lecturas de los cuatro termopares corregidas automáticamente por el programa, con la base del termopar patrón.

3.3.2 Separación manual de pericarpios

Esta actividad permitió tener al pericarpio nativo para todas las pruebas, lo que sirvió de patrón, ya que estas muestras no están procesadas. Los pericarpios de maíz cocido para determinar los cambios morfológicos y microestructurales que tuvieron lugar durante la cocción.

3.3.3 Caracterización del pericarpio del grano nativo

➤ Espesor del pericarpio de maíz nativo

La medición del espesor del pericarpio de maíz nativo se realizó por microscopía electrónica de barrido a bajo vacío, los valores fueron de $87.00 \pm 0.03 \mu\text{m}$. En la Figura 3.31 aparece la micrografía del pericarpio, la flecha indica la forma en que se determinó el espesor.

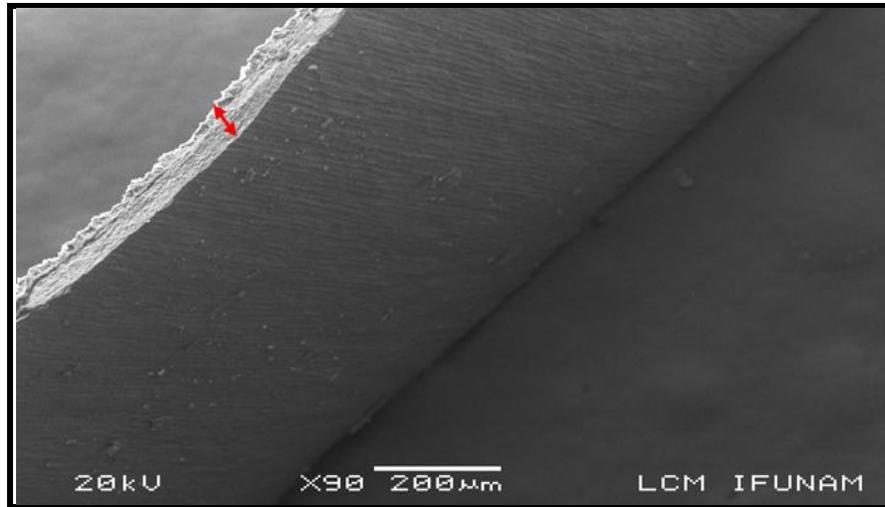


Figura 3.31 Micrografía del espesor de pericarpio de maíz nativo

➤ **Morfología de la superficie del grano de maíz crudo o nativo**

En la Figura 3.32 se muestra la morfología del pericarpio de todo el grano de maíz, en esta imagen se muestra la micrografía que fue obtenida por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío a 1000X captada desde la parte inferior de la cofia hasta la parte superior del grano.

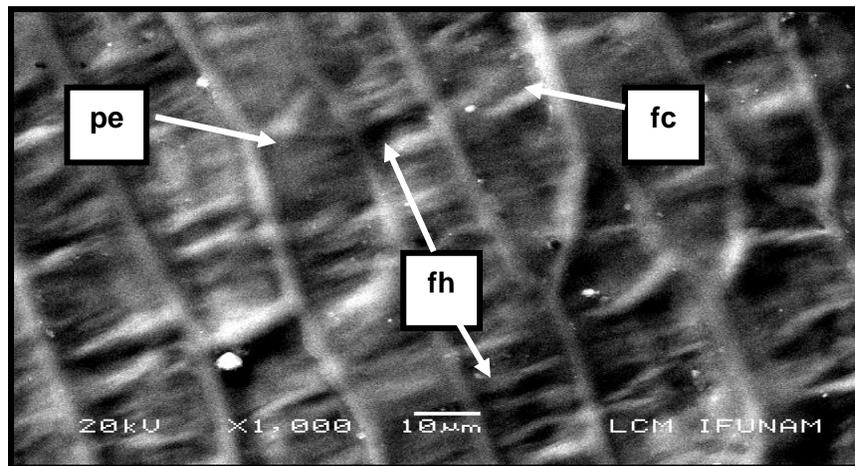


Figura 3.32 Micrografía de la morfología del pericarpio del grano de maíz nativo

En la micrografía aparecen perfectamente definidos los paneles (pe) direccionados verticales de fibras de celulosa (fc) y horizontales de fibras de hemicelulosa (fh), se

muestra una estructura sin daño en el pericarpio (pe) y con brillo proporcionado por las ceras presentes en la epidermis o capa más externa del pericarpio.

➤ **Cristalinidad del pericarpio de maíz crudo o nativo**

El pericarpio representa aproximadamente el 5% en peso del grano total de maíz y esta compuesto mayoritariamente por dos tipos de fibras celulósicas naturales, la hemicelulosa con un 67 % del total del pericarpio y la celulosa con un 22 %. Las hemicelulosas son heteropolisacáridos desordenados o amorfos y las celulosas son homopolisacáridos ordenadas. La parte predominante del pericarpio es la desordenada, por lo tanto en el difractograma del pericarpio predomina la parte amorfa.

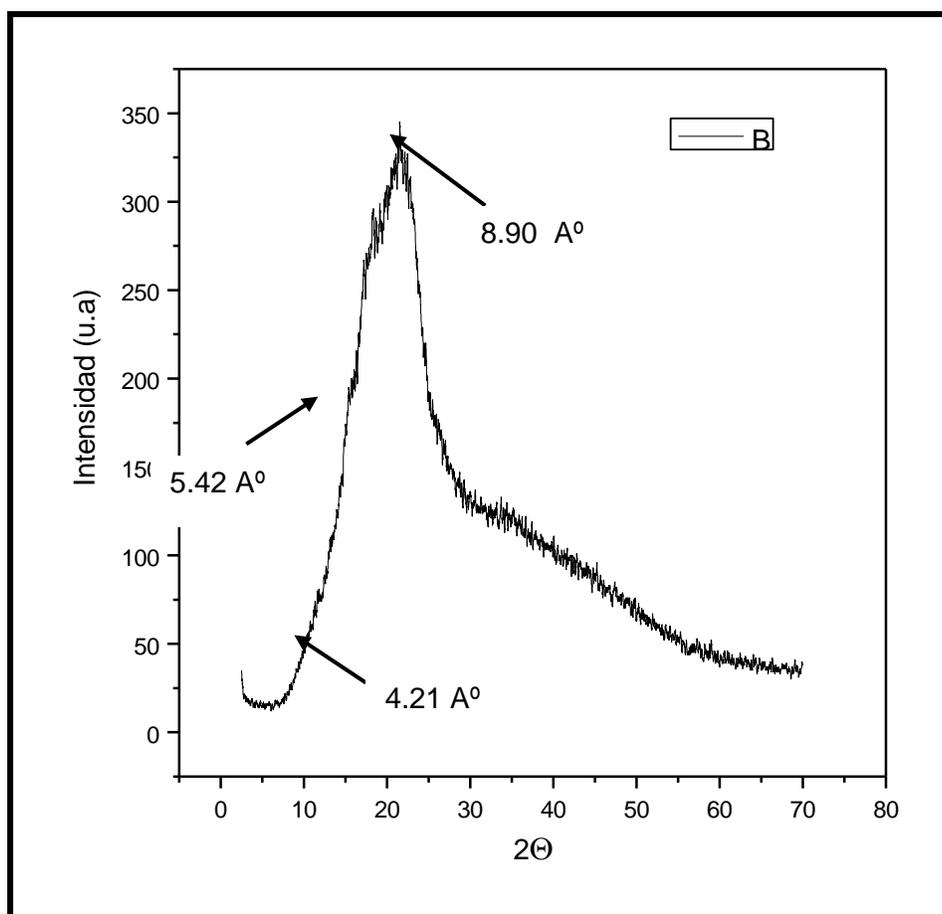


Figura 3.33 Difractograma de Rayos X para pericarpio nativo o crudo

En la Figura 3.33 se presenta el difractograma de rayos X del pericarpio de maíz nativo. Fue necesario obtenerlo para utilizarlo como patrón comparativo con respecto a los difractogramas obtenidos de pericarpios de granos procesados, ya que el pericarpio es afectado por las distintas condiciones en que se realizó el tratamiento térmico-alkalino provocándole cambios de estructura, dichos cambios se verán reflejados en sus difractogramas. Además la determinación, también permitió identificar formación de compuestos de calcio en el pericarpio.

El difractograma del pericarpio nativo o crudo, mostró que en esencia es análogo al reportado para otras fibras celulósicas. Presenta máximos de difracción de $2\theta = 8.90, 5.42$ y 4.21 A° , correspondientes a las fibras ordenadas de celulosa en plantas (Hon y Shiraishi, 2001)

El pericarpio nativo tiene una estructura semi-cristalina característica de las fibras como se puede apreciar. Esto se debe a la cantidad existente entre la hemicelulosa y la celulosa presentes en la matriz fibrosa, de tal manera que en su difractograma se puede interpretar como amorfo.

➤ **Determinación de Calcio en pericarpio de grano nativo**

Los valores de el contenido de calcio en pericarpio nativo se determinaron por triplicado y fueron de $0.03 \text{ \% (g /100 g)} \pm 0.0016$. La cantidad de calcio endógeno cambia con la variedad del grano utilizado por esa razón es necesario determinarlo y en la misma variedad de grano, también cambia dependiendo de la riqueza mineral de la tierra en que se cultivo el maíz. Los valores representan el promedio \pm la desviación estándar, (n=3)

Esta determinación fue necesaria, ya que el maíz nativo tiene su correspondiente calcio endógeno, al cual se va a sumar el calcio que el grano retiene durante la cocción para tener la cantidad de calcio total que se fijó durante el tratamiento térmico a diferentes condiciones.

3.4 Resultados de la cocción de granos de maíz en la celda fotoacústica diferencial.

Durante la cocción se puede apreciar las graficas que presenta la pantalla de la computadora el lock-in en la Figura 3.34.

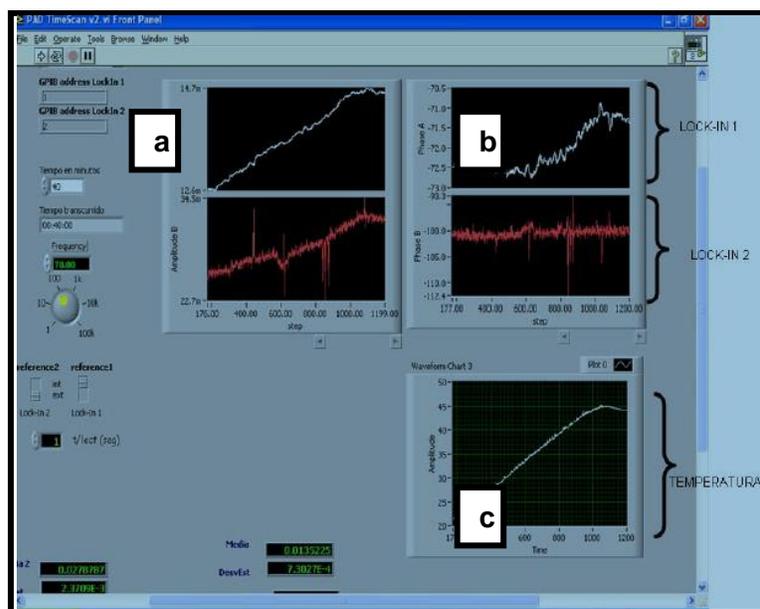


Figura 3.34 Pantalla de proceso de medición del sistema fotoacústico.

Estos datos representan (a) la amplitud y (b) la fase. Las gráficas en rojo representan el ruido, que se descuenta a las graficas blancas. La gráfica (c) es el perfil térmico que se va obteniendo in situ en cada corrida.

Se ha señalado que el proceso de nixtamalización esta dividido en dos etapas, la etapa de cocción y la etapa de reposo. En la literatura no se ha prestado mucho interés a la primera de estas etapas. Se conoce que durante los primeros minutos de la etapa de cocción se retira la capa cerosa y se alcanza una humedad en el grano mayor del 30 %. No obstante se ha estudiado muy poco en tiempo real la difusión de agua y de calcio a través del pericarpio, y no hay información suficiente relacionada con los cambios como función de la temperatura en esta etapa del proceso de nixtamalización. Sin embargo, la etapa de cocción define los tiempos en que los granos deben cocerse y esto trae cambios importantes al pericarpio, porque este

gobierna la difusión al interior del grano y provoca que llegue el agua al endospermo donde ocurre un fenómeno más importante del proceso de nixtamalización “la gelatinización parcial del almidón”. La etapa de cocción del proceso de nixtamalización realizado en la celda fotoacústica diferencial, a tres diferentes temperaturas 72, 82, y 92 °C por eventos independientes, manteniendo el perfil térmico, el cual se muestra en la Figura 3.35.

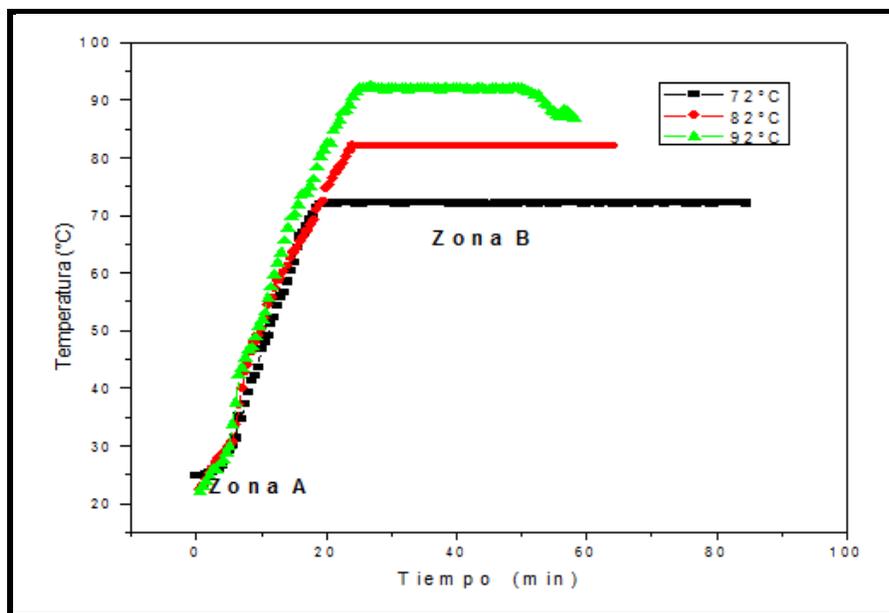


Figura 3.35 Historia térmica de cocción de maíz en pericarpio en celda fotoacústica a diferentes temperaturas

La velocidad de calentamiento fue de 2.5 °C/ min para todas las muestras, podemos apreciar las dos regiones en la gráfica. La zona A corresponde al inicio del calentamiento, la zona B, es la isoterma donde se mantiene la temperatura constante. Las isotermas son diferentes para cada temperatura, debido a que se mantuvo hasta que las muestras alcanzaran humedades de 36% de acuerdo a lo reportado por Gutiérrez-Cortez et al. (2010).

3.5 Resultados de la obtención de la señal fotoacústica

En la Figura 3.35 se muestra la señal fotoacústica proveniente de la celda fotoacústica diferencial relacionada directamente con los cambios que ocurren en el

pericarpio durante la etapa de cocción para las temperaturas de 72, 82 y 92 °C, respectivamente. En esta gráfica se presenta la señal fotoacústica en forma Log-Log para tener una mejor visualización del proceso.

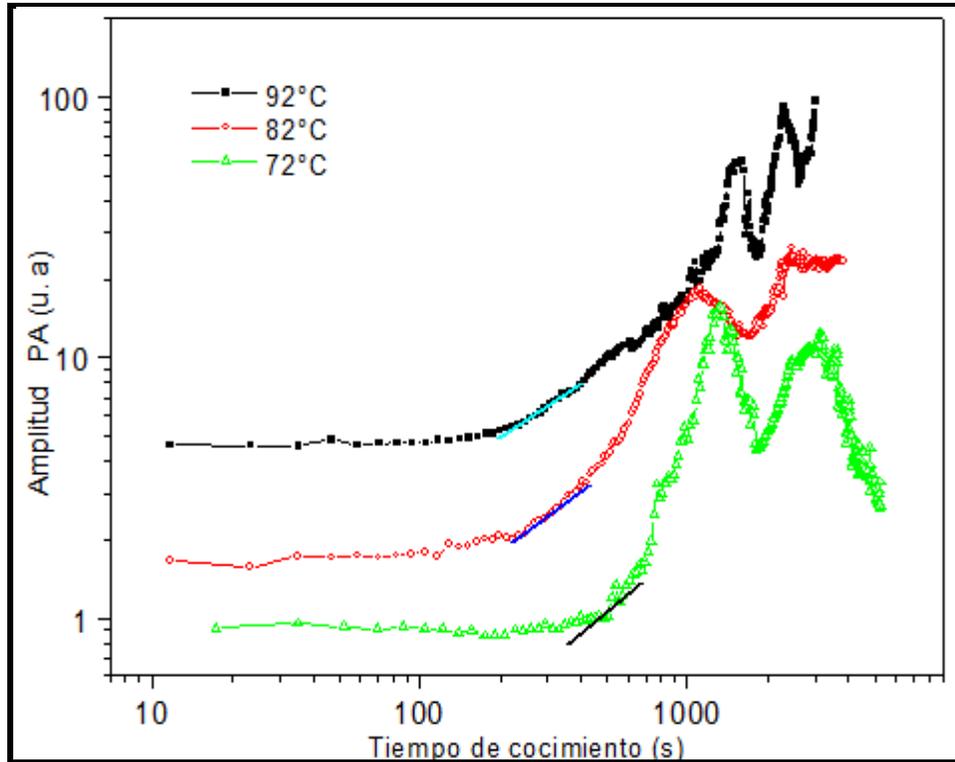


Figura 3.36 Fotoacustigramas de pericarpios durante de la etapa de cocimiento

La Figura 3.36 muestra las señales de amplitud cada señal en la gráfica fue desplazada para su mejor visualización y la amplitud se presenta en unidades relativas. El primer aspecto que se analiza en el fotoacustigrama indica que a temperaturas de 92 °C la altura de los picos indica que los cambios en el pericarpio son más pronunciados y éstos ocurren en períodos de tiempos más largos con respecto a los picos observados a 82 y 72 °C. El segundo aspecto de análisis corresponde a los cambios en la amplitud de la señal en el pericarpio en función del tiempo. El primer cambio de pendiente en la señal muestra evidencia de la remoción de las ceras de la epidermis o capa cerosa (más externa) del pericarpio, la cual es impermeable a la solución alcalina en los primeros minutos del proceso. La remoción parcial de la capa cerosa promueve la difusión de la solución alcalina a las capas

más internas del pericarpio. El segundo cambio está representado por el primer pico, el cual corresponde a la neutralización de los ácidos urónicos de la hemicelulosa, rompimiento de los puentes diferúlicos y desprendimiento de lignina. Acorde con lo reportado por González *et al.* (2004), las modificaciones químicas de estos compuestos no requieren temperaturas tan elevadas como las que se necesitan para la degradación de la hemicelulosa y la celulosa, las cuales corresponden a 280 y 330 °C respectivamente. La difusión de agua y calcio provoca el hinchamiento y debilitamiento de las fibras de hemicelulosa, lo cual se refleja en cambios morfológicos y microestructurales en el pericarpio de acuerdo a lo reportado por Gutiérrez-Cortez *et al.* (2010). Los últimos dos picos corresponden a cambios de tipo cinético, ya que estos ocurren en la región isotérmica donde la temperatura es constante, tal y como lo explicó Cao (1999) para experimentos isotérmicos. En esta región la velocidad de calentamiento es cero; por lo tanto, no hay cambios en la capacidad calorífica (C_p), esto significa que durante este periodo no se presentan modificaciones de tipo estructural. Por el contrario, estos cambios se presentan en la rampa de calentamiento.

Estas modificaciones en el pericarpio, ocasionan cambios en su morfología y micro estructura, su degradación es más notable a mayor temperatura, Las modificaciones ocurridas favorecen el mecanismo de difusión de agua y calcio.

Actividades objetivo particular 4

3.6 Resultados de la determinación de cambios morfológicos en el pericarpio del grano cocido, por microscopia electrónica de barrido a bajo vacío (SEM-LV).

El pericarpio por ser una barrera que el calcio y el agua tienen que atravesar se debe de modificar durante la etapa de cocción de la nixtamalización. A fin de estudiar las modificaciones morfológicas durante y después del tratamiento térmico-alcalino. Se tomaron imágenes al finalizar la cocción para las tres temperaturas 72, 82 y 92 °C anteriormente mencionadas. La micrografía del pericarpio de maíz crudo mostrada en la Figura 3.32 fue utilizada como referencia para comparar el efecto del

los tratamientos en el pericarpio durante el proceso de nixtamalización. La micrografía de la Figura 3.37 corresponde a pericarpio nativo y a todos los tratamientos utilizados. a) Pericarpio nativo, b) procesada a 72 °C, c) procesada a 82 °C, d) procesado a 92 °C y e) Tercera capa del pericarpio (cruzada).

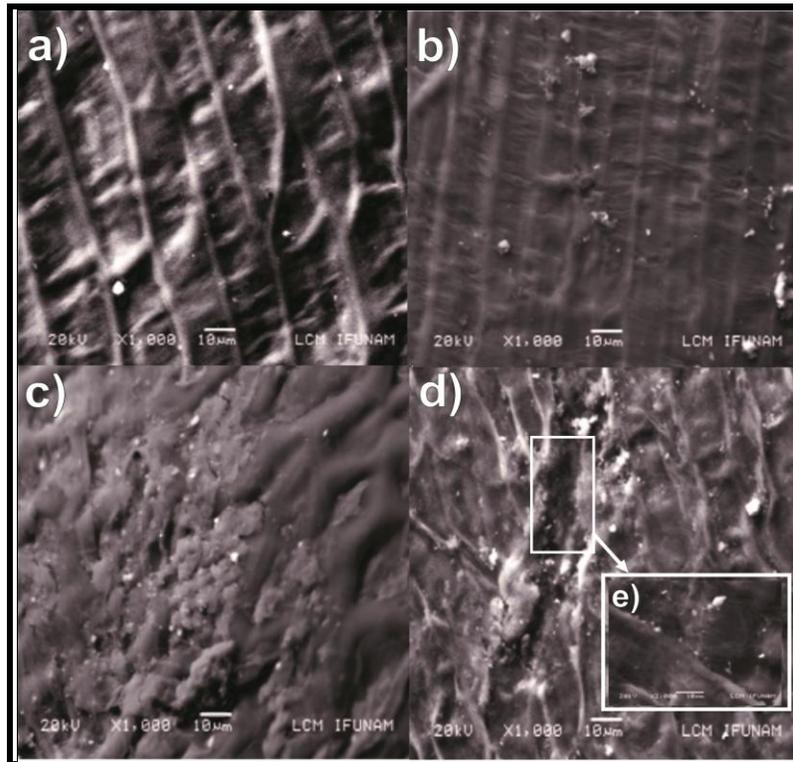


Figura 3.37 Micrografías de cambios morfológicos del pericarpio a diferentes temperaturas: 3.37 a) Nativo; 3.37 b) Procesado a 72 °C; 3.37 c) Procesado a 82 °C; 3.37 d) Procesado a 92 °C; 3.37 e) Modificación del pericarpio

La Figura 3.37 muestra las micrografías del pericarpio de maíz nativo y procesado obtenidas a 1000 aumentos. La Figura a) corresponde al pericarpio nativo (sin procesar), el cual se utilizó para comparar los cambios que ocurren en el pericarpio sometido a las diferentes temperaturas de proceso. La Figura b, c, d corresponden a las micrografías del pericarpio al término de la cocción a temperaturas de 72, 82 y 92 °C, respectivamente. En la Figura a) no existe ningún daño estructural. En la b) se pueden observar gránulos blancos sobre la superficie del pericarpio, los cuales corresponden a acumulaciones de calcio fijados en el pericarpio. En la Figura c) se puede apreciar cambios en la morfología del pericarpio, en donde es evidente un

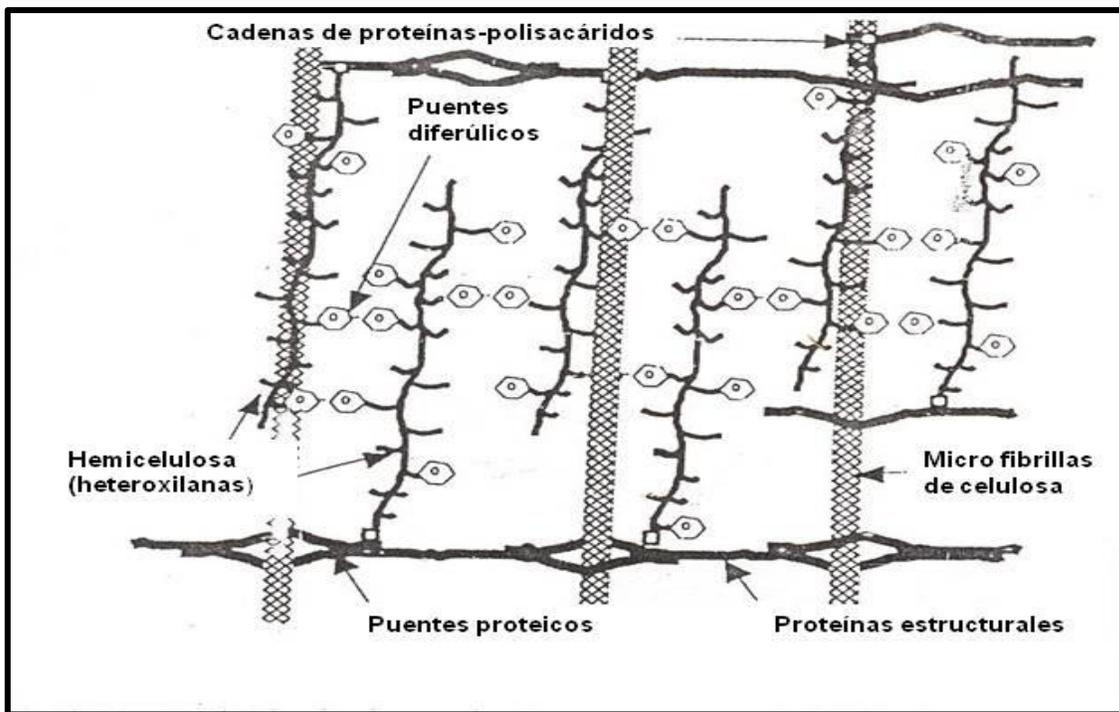
aumento en el grosor de las fibras de celulosa y hemicelulosa, las cuales se encuentran completamente hinchadas debido a la absorción de agua y calcio sobre la matriz fibrosa del pericarpio permitiendo el reblandecimiento de esta estructura. Así mismo, se detectó la acumulación de gránulos blancos entre las fibras expandidas. En la Figura d) se observa el deterioro y desgarramiento de los tejidos del pericarpio debido a que el calcio reaccionó con los componentes de esta estructura dando lugar a la degradación de la misma. Es importante destacar que las fibras de celulosa y hemicelulosa del pericarpio sometido a una temperatura de 92 °C se encuentran menos hinchadas comparadas con las fibras del pericarpio procesado a la temperatura de 82 °C. Esto significa que la totalidad del flujo de energía correspondiente a la temperatura de 92 °C ha sido utilizada para fragmentar los tejidos del pericarpio y no para el hinchamiento de la matriz fibrosa. La acumulación de calcio a esta temperatura es mayor, ya que la difusión de calcio al interior del grano es mayor en comparación con las otras temperaturas. La ruptura de las capas del pericarpio muestra evidencia de un daño estructural, de tal forma que el transporte de calcio hacia el interior del grano se presenta de manera estratificada. En la Figura e) se demuestra que durante el tratamiento térmico alcalino tienen lugar cambios estructurales en el pericarpio, los cuales favorecen la difusión del calcio al interior del grano y por lo tanto, el transporte de masa de la solución alcalina. Los cambios morfológicos que se observaron en el pericarpio tienen lugar durante la rampa de calentamiento (región no isotérmica), los cuales están asociados a cambios en el C_p y estos son de tipo estructural.

También se ha demostrado el descenso del pH al final de la fase de cocimiento y una pérdida de materia seca importante (Martínez *et al.*, 2001), lo que comprueban que hubo cambios químicos a nivel de la matriz fibrosa.

3.7 Resultados de la determinación de cambios micro estructurales: Difracción de rayos X (DRX).

El pericarpio está constituido por fracciones cristalinas y amorfas de celulosa, hemicelulosa y lignina. La difracción de rayos X es una excelente herramienta para

monitorear los cambios microestructurales en esta estructura. El pericarpio nativo muestra un patrón amorfo porque está constituido por una matriz, que es una mezcla de fibras; la celulosa forma aproximadamente el 23 % del pericarpio y presenta un grado de ordenamiento. La hemicelulosa y la lignina constituyen casi el 67 % y son amorfas. La razón es que la celulosa es un homopolisacárido generalmente muy ordenado, mientras que la hemicelulosa es un heteropolisacárido desordenado (Saulnier et al., 1992). En la Figura 3.38 se muestra la estructura de los componentes del pericarpio.



Fuente :Saulnier et al. (1999)

Figura 3.38 Micro estructura de la pared del pericarpio.

Durante el proceso de nixtamalización se rompen los puentes diferulicos y se separan las hemicelulosas, algunas son parte de los sólidos insolubles que se depositan en el nejayote como parte de la materia que se pierde. La Figura 3.39 muestra los difractogramas de pericarpios que fueron obtenidos de granos nixtamalizados al término de la primera etapa o etapa de cocimiento para las tres temperaturas. La figura corresponde a los patrones de difracción de rayos del

pericarpio con tratamiento térmico alcalino, fueron cocidos a tres temperaturas en eventos independientes a 72, 82, 92 °C. Los patrones fueron desplazados para una mejor comparación. Los difractogramas de los pericarpios se presentan en diferentes colores. En color negro corresponde al pericarpio nativo, es en esencia análogo al reportado para otras fibras celulósicas, presentó máximos de difracción de 8.90, 5.42 y 4.21 Å correspondientes a las fibras de la celulosa-hemicelulosa en plantas. De acuerdo a la figura estos patrones son los reportados para la celulosa nativa tipo I, que es de mediano orden cristalino, por lo tanto podemos apreciar que la estructura amorfa de la hemicelulosa predomina en el difractograma del pericarpio nativo (Hon y Shiraishi, 2001).

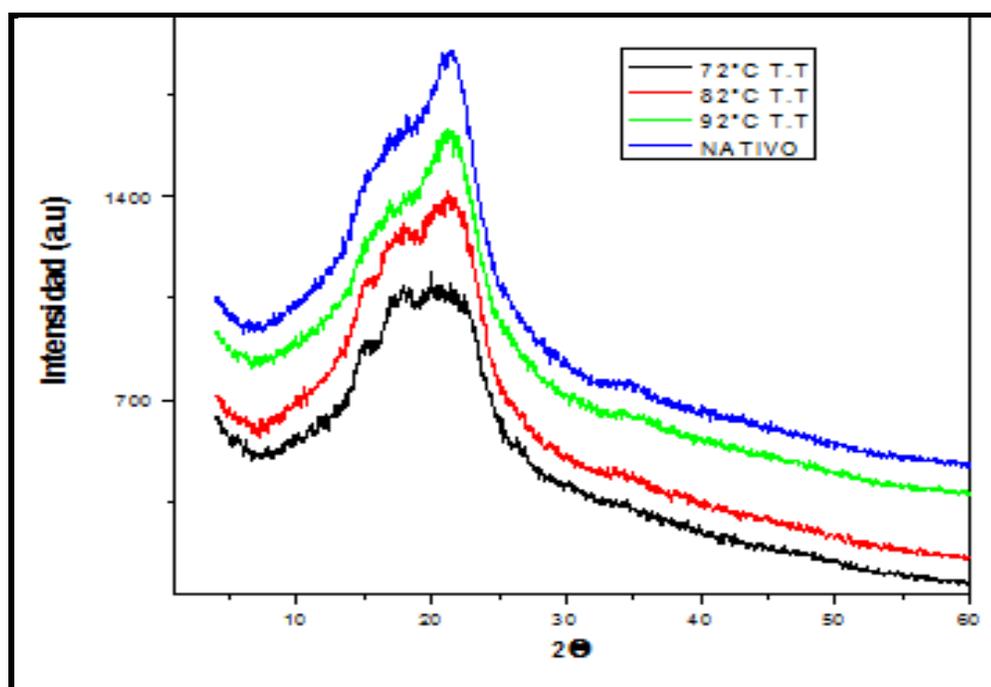


Figura 3.39 Difractogramas de pericarpios de maíz al término de la etapa de cocimiento

El cambio en su cristalinidad puede ser explicado como sigue: la epidermis es la capa más externa del pericarpio y contiene péctinas que se disuelven en agua y en soluciones alcalinas como el licor de cocción, también son neutralizados los grupos ácidos fenólicos de la lignina y urónicos localizados en la cadena principal de la hemicelulosa. El pericarpio es particularmente rico en ácidos fenólicos,

principalmente ferúlicos, diferúlicos y triferúlicos, los cuales tienen un rol cooperativo con los ácidos urónicos que tiene gran habilidad de fijar calcio al ser neutralizados. Además los puentes diferúlicos de las uniones de hemicelulosa-hemicelulosa se rompen, al ocurrir esto se desprenden fracciones de matriz del pericarpio, principalmente remoción de partes amorfas como la hemicelulosa, esto trae como consecuencia que en el difractograma revele características más cristalinas en pericarpios tratados en comparación con el pericarpio sin tratamiento (nativo) por haberse perdido fracciones amorfas del pericarpio.

Para provocar cambios en la hemicelulosa y celulosa se requieren temperaturas mayores de 150 °C, para la celulosa por arriba de 330 °C o concentraciones muy altas, hasta 16 % de calcio y para la hemicelulosa por arriba de 180 °C (Martínez *et al.*, 2001; González *et al.*, 2004), las cuales no son condiciones del proceso de nixtamalización. Sin embargo, la combinación de variables, la temperatura media, la concentración baja de hidróxido calcio y los tiempos largos de tratamiento térmico alcalino, son condiciones usadas del proceso, no son extremas, pero logran degradar la micro estructura del pericarpio como se evidencio con las micrografías obtenidas de pericarpios tratados Gutiérrez-Cortez *et al.*, (2010).

3.8 Resultados de la determinación de calcio fijado: Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La determinación de calcio residual en pericarpios de granos nixtamalizados, se realizó de acuerdo al método 974.24 AOAC, (2000), con modificaciones, ya que las cenizas fueron digeridas y no calcinadas como se explicó en el capítulo de metodología. Este hecho es importante debido a que si no se realiza una calcinación rápida y menor a 450 °C las sales de calcio pueden transformarse en otro compuesto de calcio que no sea carbonatos.

La figura 3.40 muestra el contenido de calcio en el pericarpio como una función del tiempo de cocción para cada temperatura. Cada punto en esta figura corresponde a las concentraciones de calcio medidas cada 5 minutos durante la etapa de cocción.

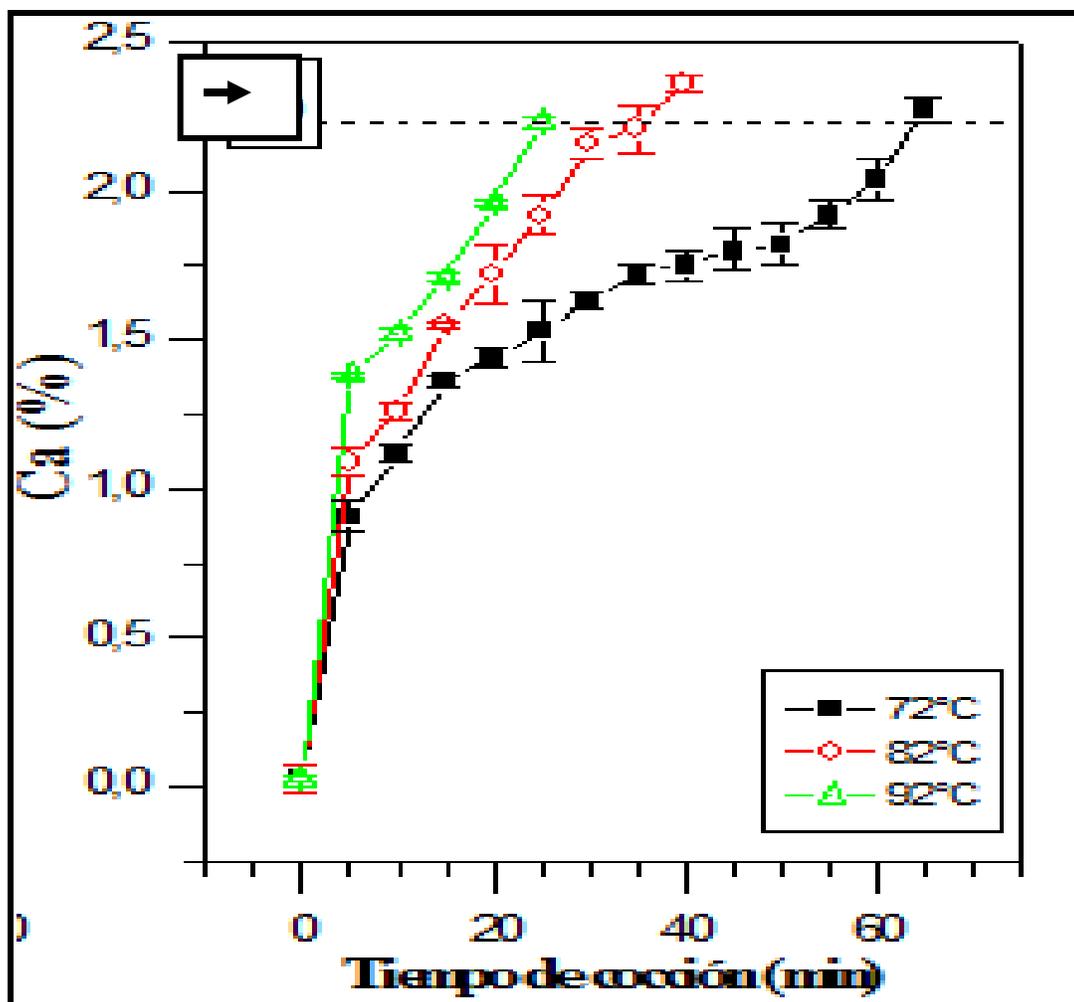


Figura 3.40 Contenido de calcio en pericarpio durante la etapa de cocción obtenido a diferentes temperaturas

De acuerdo a esta figura es evidente que la entrada de calcio a las estructuras internas del pericarpio es dependiente de la temperatura. Si la temperatura de cocción aumenta, el contenido de calcio en el pericarpio también aumenta, a temperatura de 72 °C la concentración de calcio fue la menor. La línea punteada en esta figura representa el momento cuando el contenido de calcio en el pericarpio es de aproximadamente 2.24 %, lo que indica que para las tres temperaturas trabajadas ocurrió en distintos tiempos, por esa razón este es un parámetro adicional que puede ser usado para establecer un tiempo óptimo de cocción dependiendo de la temperatura que se utilice para procesar la etapa de cocción. Esto significa que el contenido de calcio también depende de la temperatura. Un punto importante en

figura es el hecho de que el contenido de calcio final de la cocción fue el mismo independientemente de la temperatura. Este parámetro resultó estar significativamente correlacionados con la remoción del pericarpio, que es el método convencional aceptado para predecir el final de la etapa de cocción. El establecimiento del tiempo de cocción en el proceso de nixtamalización es muy importante ya que el maíz es procesado de manera diferente dependiendo de la localidad y de la región geográfica. En el presente estudio el contenido de calcio presente en el pericarpio es una variable seleccionadas para estandarizar la etapa de cocción para el proceso tradicional de nixtamalización a cualquier temperatura.

CONCLUSIONES

- La celda fotoacústica diferencial construida para realizar pruebas del proceso de nixtamalización fue un éxito para experimentos a pequeña escala.
- Al sistema fotoacústico se le colocaron accesorios necesarios para el proceso de nixtamalización, tanto los termopares, como el sistema de recolección de datos, el control de temperaturas y el perfil térmico de aplicación a las muestras resultaron con mucha precisión, gracias a la instrumentación adecuada que se realizó durante este trabajo.
- Los fotoacustigramas obtenidos a diferentes temperaturas de cocción mostraron diferencias. A temperatura de 92 °C presento los cambios con mayor intensidad los cuales fueron correlacionados con las otras técnicas utilizadas.
- Los cambios morfológicos presentados en pericarpios de maíz cocidos a diferentes temperaturas fueron evidenciados con las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido a bajo. Igualmente los cambios mayores se presentaron a temperatura de 92 °C.
- Los cambios microestructurales obtenidos por Difracción de rayos X, mostraron evidencias de cómo los componentes del pericarpio son modificados por influencia de la temperatura. A 92 °C los cambios en la estructura son mayores que a 82 y 72 °C.
- El sistema fotoacústico diferencial utilizado para evaluar al pericarpio durante la cocción, también tenía el propósito de ser utilizado como una técnica para establecer los tiempos de cocción. El análisis y la correlación de los acustigramas, micrografías y difractogramas de los pericarpios procesados permite establecer los cambios morfológicos y microestructurales que definen las condiciones y los tiempos de cocción, de manera que se pueden evaluar rápidamente en un tiempo no mayor de 50 minutos el período para cada variedad de maíz. Por esa razón la técnica resulta ser una excelente prueba.

RECOMENDACIONES

- Se puede construir una familia de celdas para diferentes operaciones unitarias en el área de ingeniería en alimentos como secado, congelación, etc. Tanto a bajas, como a altas temperaturas.
- Es recomendable realizar pruebas comparativas entre variedades de maíz de diferente dureza.
- También se recomienda utilizar el láser rojo para comparar con qué fuente se obtienen mejores resultados.
- Es recomendable también realizar la etapa de reposo para el proceso de nixtamalización.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, G. F. (1977). Differential photoacoustic cell. *Analyst*, **102**, 678-681.
- Almondy, D. P. y Patel, P. M. Fotoacustica (1996) *Photothermal Science and Techniques en Physics and Application*, **4**, 216-224.
- Amezquita, L. F. de J. (2000). Fundamentos de Espectroscopia aplicada a la instrumentación química. Ed. UAG. p. 123-140.
- AOAC (2000). Official methods 965.17 Association of Official Analytical Chemists. Gaithersburg, M. D.
- Arenas, A, J.A. (1999). Microscopía electrónica de barrido. Instituto nacional de Investigaciones nucleares (ININ). Ed. UNAM. México, D.F. p. 13-35.
- Bakshi, A.S. y Singh, R.P. (1980). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal Food Science*, **45**: 1387-1394.
- Balderas- López, J.A. y Mandelis, A. (2001). Thermal diffusivity measurements in the photoacoustic open-cell configuration using simple signal normalization techniques. *Journal Applications Physics*, **90**(5), 2273-2279.
- Bejar, G.L. (2011). Optical Properties and luminescence. CIVESTAV. Unidad Merida. *Departamento Physics*. p. 17-21.
- Bello. P. L. A., Osorio, D. P., Amaga, A.E., Núñez, S.C., Paredes-López, O. (2002). Chemical, physicochemical and rheological properties of masa and nixtamalized corn flour. *Agrociencia*, 36: 319-326.
- Bondar, J. L. (2012). Rear face photothermal analysis under random excitation and parametric analysis: application to the thermal diffusivity measurement. *University of Reims*. p. 43- 54.
- Bunzel, M. D. (2003) Photoacoustic cell. *Analyst*, **107**, 211-217.
- Cao, J. 1999 Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry. I. Heat capacity measurements. *Thermochimica acta*, 325.101-109.
- Chirukandath, K. L. (2006). Photothermal characterization. *Journal Applications Physics*, **16**, 356-363.

- Fernández-Muñoz, J. L., Rodríguez, M. E., Pless, R. C., Martínez, L. I. and Baños, L. (2002). Changes in nixtamalized corn flour dependent on post cooking steeping time. *Cereal Chemistry*, **79**: 162-166.
- Fernández-Muñoz, J. L., Rojas-Molina, I., González-Dávalos, M. L., Leal, M., Valtierra, M. E., Martín-Martínez, E., Rodríguez, M. E. (2004). Study of calcium ion diffusion in components of maize kernels during traditional nixtamalization process. *Cereal Chemistry*, **81**: 65-69.
- Gutiérrez, E., Rojas- Molina, I., Pons-Hernández, J.L., Guzmán, H., Aguas-Angel, B.; Arenas, J.; Fernández, P.; Herrera, G., Rodríguez, M.E. (2007). Study of calcium ion diffusion in nixtamalized quality protein maize as a function of the cooking temperature. *Cereal Chemistry*: **84**(2): 186-194.
- Gutiérrez, E., Rojas-Molina, I., Rojas, A., Arjona, J. L., Cornejo-Villegas, M. A., Zepeda-Benítez, Y., Velázquez-Hernández, R., Ibarra-Alvarado, C., Rodríguez García, M .E. (2010). Microstructural changes in the maize kernel pericarp during cooking stage in nixtamalization process. *Journal of Cereal Science*: **51**, 81-88.
- González, R., Reguera, E., Mendoza, L., Figueroa, J. M., Sánchez-Sinencio, F. (2004). Physicochemical changes in the hull of corn grains during their alkaline cooking. *Food Chemistry*, **52**: 3831-3837.
- Herrera, F.A. y Martínez, A.R. (2000). Determinación estructural por métodos espectroscópicos. Ed. Springer. Barcelona España. p. 6-21.
- Hon, D. N. and Shiraishi, A. (2001). Wood and cellulosic chemistry. Ed. Marcel Dekker. New York. 83-175.
- Hosney, R.C. (1992). Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Ed. Acibia. Zaragoza, España. p.32-76.
- Hurtado-Castañeda, D. M., Fernández, J., Gutiérrez, E., Rojas-Molina, I., Fernández-Muñoz, J. L., Rodríguez, M. E. (2005). The diffusion of calcium ion into the organic layers studied by a differential photoacoustic system. *Journal Phsique*. IV: 1251-1255.
- Katon, J. E., Pacey, G. E., Keefe, J. F. (1986) Espectroscopía. *Analyst* 58, 46: 213-219.

- Klaus, J. L. y Karel, K. (1991). Handbook of Cereal Science and Technology. 23(2): 321-325.
- López-Bueno, G., San Martín-Martínez, E., Cruz-Orea, A., Tufiño, M., Sánchez, F. (2003). Photothermal configuration applied to the study of water vapor permeability in biodegradable films under several water activities, *Rev science. Inst.* 74(1), 761-763.
- Marín, E., Jean-Baptiste, E., Hernández, M. (2006). Efecto fotoacústica. *Revista Mexicana de Física ES2*, **21**, 116-121.
- Marín, E. (2008) Escuchando la Luz; Breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico *Lat. Ascendam. Journal Physicorum. Education.* 2(2), 131-143.
- Martínez, R., Mendoza, S., Reguera, E., Ortiz, P., Martínez, J. de la L. (2001). Kinetic approach to nixtamalization of corn pericarp. *Cereal Chemistry. Inc.* 78: 107-112.
- Muthukumarappan, K. and S. Gunasekaran, 1994. Moisture diffusivity of adsorption Part: Germ. *TRANS. ASAE*, **37** (4): 1263-1268.
- Requena A. (2004). Espectroscopía. Pearson Education, Prentice Hall. p. 675-677.
- Rodríguez, M. E., Yáñez-Limón, J. M., Alvarado-Gil, J. J., Vargas, H., Sánchez-Sinencio, F., Figueroa, J. D. C., Martínez, B. F., González-Hernández, J., Silva, M. D., Miranda, L. C. M. (1996). Influence of the structural changes during alkaline cooking on the thermal, rheological and dielectric properties of maize tortillas. *Cereal Chemistry*, **73**: 593-600.
- Rodríguez, M.E., Velásquez-Hernández, R., Mendoza-López, M.L., Hurtado-Castañeda D. M., Briño-Enriquez K. M., Pérez-Bueno, J.J. (2007). Differential photoacoustic cell for electrochemical and dynamic process with temperature control. *Rev.Sci. Inst* 78, 034904.
- Rojas-Molina, I., Gutiérrez, C. E., Palacios-Fonseca, A., Baños, L., Pons-Hernández, J. L., Guzmán-Maldonado, S. H., Pineda-Gómez, P. and Rodríguez, M. E. (2007). Study of structural and thermal changes in endosperm of quality protein maize during traditional nixtamalization process. *Cereal Chemistry*, **84** (4): 304-312.

- Rojas-Molina, I., Gutiérrez, E., Rojas, A., Cortés-Álvarez, M., Campos-Solís, L., Hernández-Urbiola, M., Arjona, J. L., Cornejo, A., Rodríguez M. E. (2009). Effect of temperature and steeping time on calcium and phosphorus content in nixtamalized corn flours obtained by traditional nixtamalization process. *Cereal Chemistry*, **86**(5) : 516-521.
- Rooney Rooney, L. W. y Almeida-Domínguez.(1995). Productos de maíz nixtamalizado y calidad de maíz. Seminario sobre tecnología de la tortilla. Asociación Americana de Soya. México. D.F. 25-34.
- Rosencwaig, A. (1980) mecanismos en fotoacústica. *Photoacoustic Spectroscopy*. Wiley, New York, 26: 212-219.
- Rosencwaig and A. Gersho. (1976) *Journal Application Physics*, **47**, 64.
- Sahai, D. S., Surjewan, I., Mua, J. P., Buendía, M. O., Rowe, M., Jackson, D. S. (2002). Dry matter loss during nixtamalization of white corn hybrid impact of processing parameters. *Cereal Chemistry*, **77**: 254-258.
- Saulnier, L., Crepeau, M.J., Lahaye, M.,Thibault, J.F., García, C.M.T., Kroon, P.A., Williamson, G.(1999). Isolation and structural determination of two 5, 5'-diferuloyl oligosaccharides indicate that maize heteroxylans are covalently cross-linked by oxidatively couple ferulates. *Carbohydrates Res* **320**: 82-92.
- Sefa-Dedeh S, Cornelius B, Afoakwa EO. 2003. Effect of fermentation on the quality characteristics of nixtamalized corn. *Food Research International*, **36**:57–64.
- Serna-Saldívar, S. O., Knabe, D.A., Rooney, L. W., Tanksley, T. D. and Sproule, A. M. (1988). Nutritional value of sorghum and maize tortilla. *Journal of Cereal Science*, **7**:83-94.
- Sernas-Sáldivar, S. O., Gómez, M. H. and Rooney, L. W.(1990). Technology, chemistry and nutritional value of alkaline-cooked corn products. *Journal of Cereal Science*,**10**: 243-307.
- Skoog, A. D. y Learly, J. J. (1995). Análisis Instrumental. Ed. Mc Graw-Hill. México, D.F. p. 227-295.
- Sosman, T, Abritta, A.C., Pereira, A., Vargas, H. (1994). Photoacoustic Spectroscopy of Co^{2+} . *Chemistry Physic*. 22: 485-492.

- Tam, A. C. (1986) *Reviews of mod Physics* 58(2)16-23.
- Valderrama-Bravo, C., Rojas-Molina, A., Gutiérrez-Cortez, E., Rojas-Molina, I., Oaxaca-Luna, A., Rodríguez, M.E. (2010). Mechanism of calcium uptake in corn kernels during the traditional nixtamalization process: diffusion, accumulation and percolation. *Journal of Food Engineering* **98**, 127-132
- Yáñez-Limón, M., Rodríguez, M.E. Alvarado- Gil, J., Zelaya-Ángel, O. Sánchez-Sinencio, F., Martínez- Bustos (1995). Photoacoustic measurements of thermal diffusivity and correlation with viscosity of instant corn dry masa flour. *Analyst*, **2**(123-129).
- Watson, S. A. y Ramstad, P. E. (1987). Corn Chemistry and Technology. *Cereal Chemistry*. Inc. St Paul, Minnesota, U.S.A. 21-123.
- White, P. J. and Johnson, L. A. (2003). Description, development, structure and composition of the corn kernel. Chapter 3. En: Corn Chemistry and Technology. 2 Ed. American Association of Cereal Chemistry. Inc. Minnesota, USA. Pp. 69-78.
- Zazueta, C., Ramos, G., Fernández-Muñoz, J. L., Rodríguez, M. E. Acevedo-Hernández, G. and Pless, R. C. 2002. A radioisotopic study of the entry of calcium ion into the maize kernels during nixtamalization. *Cereal Chemistry*. **79**: 500-503.