



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**Efecto del tiempo de almacenamiento refrigerado en
los cambios fisicoquímicos de harinas de maíz
nixtamalizado reprocesado**

**TESIS:
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :**

INGENIERA EN ALIMENTOS

**PRESENTA :
Estela Salome Sainz Gutiérrez**

**ASESORAS:
Dra. Elsa Gutiérrez Cortez
I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez**



CUAUTILAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

*A Valeria, Fernando y Guillermo
las personas más importantes de
mi vida.*



DEDICATORIAS

A Dios por permitirme llegar a este momento de mi vida.

A mi madre que siempre me dio todo, te agradezco lo que has hecho, eres un pilar importante en mi formación, has trabajado duro y esto no sería posible sin tu esfuerzo para sacarme adelante.

A Refugio que siempre estuvo a mi lado para enseñarme lo malo y bueno en la vida, por los regaños, pero sobre todo por el cariño, amor y tiempo dedicado, formando bases de gran importancia.

A mi esposo Guillermo por su amor, permanente cariño y comprensión, pero sobre todo por su sacrificio y esfuerzo al apoyarme a concluir este proyecto tan importante. Por creer en mi capacidad, y aunque hemos pasado momentos difíciles siempre caminamos juntos, está conmigo en las buenas y malas, gracias por amarme y nunca soltarme.

A mis hijos Valeria y Fernando por ser mi fuente de motivación e inspiración para poder superarme cada día más. Por darle a mi vida un nuevo sentido, lleno de felicidad, alegría y amor, nada me hace más fuerte o feliz que sus existencias. No fue fácil, lo sé, los sueños se alcanzan con perseverancia y dedicación y en esta vida rendirse nunca es opción. Pero tal vez sin ustedes no habría logrado tantas grandes cosas, permanentemente me apoyaron con espíritu alentador, contribuyendo incondicionalmente a lograr esta meta.

A Ademir, Hugo, Yadir y Erick por enseñarme el verdadero valor de la amistad, por ser mis compañeros de clases y fiestas, por ser incondicionales en las buenas y malas, por el cariño y tiempo para Vale y para mí. Mulota de mi corazón por fin termine la tesis, te extraño montones, gracias por tus consejos, regaños, y apoyo, pero sobre todo por creer en mí. Un beso hasta el cielo.



AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez por darme la oportunidad de trabajar con usted, compartirme sus conocimientos y permitirme aprender de usted. Gracias por todo el apoyo que me brindó, la paciencia, tiempo, confianza y su valiosa opinión para la realización de esta tesis.

A la IQ. Guadalupe Franco Rodríguez por enseñarme tanto en tan poco tiempo, por el apoyo que brinda no solo a mí sino a todos sus alumnos. Gracias por ser no solo una buena profesora sino una excelente persona.

Al IQ. Mauricio Vicuña por su apoyo desde el inicio de la carrera, por permitirme aprender de usted y apoyarme.

A mis sinodales, por el tiempo y apoyo que se tomaron revisando esta tesis.

A mis profesores, por compartir sus conocimientos y experiencias, porque de todos ellos aprendí valiosas lecciones.

A mis amigas, por estar presentes en mi vida, por su apoyo incondicional (Alfa, Gaby, Selina, Angélica y Paty).



INDICE GENERAL

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	2
1. ANTECEDENTES	7
1.1. Maíz	7
1.1.1. Origen del maíz	7
1.1.2. Estructura del grano de maíz	8
1.1.3. Composición del grano de maíz	10
1.1.4. Producción	12
1.1.5. Usos del maíz.....	14
1.2. Nixtamalización	16
1.2.1. Proceso tradicional de nixtamalización.....	19
1.2.2. La masa.....	19
1.2.3. La tortilla	22
1.2.4. Producción de tortilla.....	24
1.3. Harina de Maíz Nixtamalizado	26
1.4. Tortilla endurecida	28
1.5. Almidón	28
1.5.4. Evaluación del estado físico del almidón.....	36
1.6. Operaciones unitarias y métodos de análisis de fundamentos	42
1.6.1. Molienda.....	42
1.6.2. Análisis granulométrico	43
1.6.3. Perfil y pico máximo de viscosidad	44
1.6.4. Calcio.....	47
1.6.5. Espectrometría de absorción atómica.....	47
1.6.6. Determinación de color	48
1.6.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	49
1.6.8. Capacidad de absorción de agua e índice de solubilidad.....	52
1.6.9. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)	52
1.6.10. Rayos X	54
1.6.11. Análisis termogravimétrico (ATG ó TGA).....	55
2. METODOLOGIA	57
2.1. Actividades preliminares	60
2.2. Molienda y análisis granulométrico	60
2.3. Determinación del perfil viscoamilográfico	68



2.4. Determinación de la concentración de calcio	69
2.5. Determinación de color.....	71
2.6. Microscopia electrónica de barrido al alto vacío.....	72
2.7. Índice de solubilidad e índice de absorción de agua.....	73
2.8. Análisis Químico Proximal (AQP)	75
2.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	83
2.10. Difracción de Rayos X.....	84
2.11. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	84
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	86
3.1. Actividades preliminares	86
3.2. Molienda y análisis granulométrico.....	86
3.3. Resultados del perfil viscoamilográfico.....	93
3.4. Concentración de calcio	95
3.5. Determinación de Color	97
3.6. Morfología.....	98
3.7. Índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua	101
3.8. Resultados del Análisis Químico Proximal (AQP).....	103
3.9. DSC.....	105
3.11. TGA.....	110
4. CONCLUSIONES.....	112
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	115

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Estructura del grano de maíz.	9
Figura 1. 2 Organización básica del almidón. Los procesos culinarios y/o tecnológicos modifican la microestructura del almidón de manera importante.....	29
Figura 1. 3 Estructura química de la amilasa.	31
Figura 1. 4 Estructura química de la amilopectina.	32
Figura 1. 5 Estructura del granulo de almidón.	33
Figura 1. 6 Estructura helicoidal de la amilosa (A) y estructura en racimos de la amilopectina (B).....	34
Figura 1. 7 Fotografías de los gránulos de almidón obtenidas por microscopio de Scanning. a) Maíz; b) Patata; c) Guisante.	35



Figura 1. 8 Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua.....	39
Figura 1. 9 Cambios en la molécula de almidón durante la pastificación en función de la temperatura... 42	42
Figura 1. 10 Molino Pulvex.....	43
Figura 1. 11 Ro – Tap.....	44
Figura 1. 12 Ejemplo de perfil viscoamilográfico de harinas.....	45
Figura 1. 13 Microscopía electrónica de barrido para el perfil de viscosidad de almidón de maíz región I; a) Punto 1 1500X, b) Punto 1 3500X, c) Punto 2 1500X, d) Punto 2 3500X, e) Punto 3 1500X, f) Punto 3 3500X.....	46
Figura 1. 14 Espectrofotómetro de absorción atómica.....	48
Figura 1. 15 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	49
Figura 1. 16 Micrografía del almidón de maíz. a) x400; b) x400; c) x1000.....	51
Figura 1. 17 Termogramas de DSC de la gelatinización del almidón en exceso de agua y contenido de humedad intermedio. Temperatura de gelatinización iniciación (To), pico (Tp) y finalización (Te).....	53
Figura 1. 18 Patrones de difracción de rayos X de almidones aislados de maíces pigmentados.....	55
Figura 1. 19 Termograma (TGA).....	56
Figura 2. 1 Cuadro metodológico del desarrollo experimental.....	59
Figura 2. 2 Unidades experimentales secas por arrastre de aire.....	60
Figura 2. 3 Prueba de dureza Texturómetro modelo TAX T2.....	61
Figura 2. 4 Trituración previa antes de la molienda.....	62
Figura 2. 5 Molienda de tortillas endurecidas.....	62
Figura 2. 6 Determinación de voltaje con multímetro.....	63
Figura 2. 7 Separación mecánica de las fracciones de tamaño de partícula en Ro - Tap;.....	65
Figura 2. 8 Ejemplo de gráfico diferencial de distribución de partícula.....	67
Figura 2. 9 Gráfica acumulativa de FTR y FTP.....	68
Figura 2. 10 Reómetro Anton Paar MCR 102.....	68
Figura 2. 11 Prueba de viscosidad aparente en celda de almidón a) impulsor del equipo, b) salida del impulsor, c) impulsor al término de la corrida experimental.....	69
Figura 2. 12 a) Carrusel con vasos, b) digestor de microondas, c) espectrofotómetro de absorción atómica.....	70
Figura 2. 13 Determinación de color de las muestras experimentales; a) Colorímetro Minolta Modelo CR300; b) Preparación de las muestras; c) Llenado con harina del dispositivo obscuro; d) Colocación del lente.....	71
Figura 2. 14 Círculo de color L* a* b*.....	72



Figura 2. 15 Microscopía electrónica de barrido; a) Porta muestra; b) Microscopio electrónico de barrido.	72
Figura 2. 16 Índice de absorción de agua; a) Preparación de la muestra; b) Enfriamiento de la muestra; c) Geles resultantes de las muestras.	74
Figura 2. 17 Determinación de índice de solubilidad; a) Caja Petri; b) Estufa.	75
Figura 2. 18 a) Desecador con charolas a peso constante; b) Balanza analítica.	76
Figura 2. 19 a) Cartucho con harina; b) Extracción de aceite.	78
Figura 2. 20 a) Mufla de alta temperatura; b) Determinación de cenizas.	79
Figura 2. 21 Determinación del porcentaje de nitrógeno.	81
Figura 2. 22 Potenciómetro Jenco Electronics, LTD Mod. 6071.	82
Figura 2. 23 Calorimetría diferencial de barrido.	83
Figura 2. 24 Rayos X.	84
Figura 2. 25 Análisis termogravimétrico.	85
Figura 3. 1 Recolección de unidades experimentales; a) Tortilla de nixtamal endurecida; b) Tortilla de harina comercial endurecida.	86
Figura 3. 2 Gráfico acumulativo de las fracciones de peso total que pasa por los tamices en función de la abertura de las mallas de a) harina de nixtamal y b) harina comercial.	90
Figura 3. 3 Gráfico acumulativo de las fracciones de peso total que pasa por los tamices en función de la abertura de las mallas, a) HN y b) HMN.	92
Figura 3. 4 Viscosidad aparente en función del tiempo en harinas de maíz retrogradadas, a) Harinas comerciales (HMN) y b) Harinas de nixtamal (HN).	94
Figura 3. 5 Gráfica concentración de calcio en las unidades experimentales.	96
Figura 3. 6 Unidades Experimentales a) Harina de nixtamal y b) Harina comercial.	97
Figura 3. 7 Micrografía de las unidades experimentales; a) HMN; b) HMNS/R; c) HMNR7; d) HMNR15; e) HMNR30; f) MN; g) HNS/R; h) HNR7; i) HNR15; j) HNR30.	99
Figura 3. 8 Gráfica de índice de absorción de agua de las muestras experimentales.	101
Figura 3. 9 Índice de solubilidad en agua de las muestras experimentales.	102
Figura 3. 10 Termograma (DSC) de las unidades experimentales.	105
Figura 3. 11 Patrones de difracción de rayos X de las muestras experimentales.	108
Figura 3. 12 Termograma (TGA) de las unidades experimentales.	110



INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.1. Clasificación taxonómica del maíz</i>	8
<i>Tabla 1.2. Composición química de diferentes cereales</i>	11
<i>Tabla 1.3. Proteínas presentes en el grano de maíz</i>	12
<i>Tabla 1.4. Composición química de las partes del grano de maíz</i>	12
<i>Tabla 1.5. Principales países productores de maíz en el 2006</i>	13
<i>Tabla 1.6. Estructura de costos para elaboración de tortilla con harina de maíz</i>	25
<i>Tabla 1.7. Estructura de costos para elaboración de tortilla con masa de nixtamal</i>	25
<i>Tabla 1.8. Rendimiento en la Cadena de Producción Maíz-Tortilla</i>	26
<i>Tabla 1.9. Composición química de la harina de maíz nixtamalizado</i>	27
<i>Tabla 1.10. Principales formas en que el almidón puede encontrarse en un alimento respecto a su estado físico y las técnicas para evaluar dichos estados</i>	30
<i>Tabla 1.11. Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón</i>	31
<i>Tabla 1.12 Clasificación nutricional de almidón para humanos, in vitro</i>	37
<i>Tabla 1.13. Características de los gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas</i>	50
<i>Tabla 2. 1 Unidades experimentales</i>	60
<i>Tabla 2. 2 Representación tabular del análisis granulométrico</i>	65
<i>Tabla 3. 1 Consumo de potencia, consumo de energía, eficiencia y dureza de las unidades experimentales</i>	87
<i>Tabla 3. 2 Llenado de resultados del análisis granulométrico</i>	89
<i>Tabla 3. 3 Resultados de determinación de color de las muestras experimentales</i>	97
<i>Tabla 3. 4 Análisis químico proximal de las unidades experimentales</i>	103
<i>Tabla 3. 5 Análisis térmico de las unidades experimentales</i>	106
<i>Tabla 3. 6 Análisis termogravimétrico de las unidades experimentales</i>	111



RESUMEN.

Las tortillas recién preparadas son suaves y flexibles, pero después de unas horas estas se convierten en firmes y frágiles. Su principal componente es el almidón y es el responsable de la mayoría de los cambios de textura que se producen durante el procesamiento y el almacenamiento. La temperatura y la humedad promueven la gelatinización del almidón y la pérdida de esta provoca la retrogradación. El fenómeno de retrogradación genera el endurecimiento de las tortillas y en gran medida influyen en la digestibilidad, esto ocurre durante el enfriamiento y pérdida de humedad, se transforma el almidón y se hace resistente a enzimas digestivas, lo que significa que el cuerpo humano ya no digiere la mayor parte de su almidón. Las propiedades intrínsecas de las harinas instantáneas de maíz principalmente son; la distribución de tamaño de partículas, sus propiedades físicas y reológicas, su grado de gelatinización, su composición química, concentración de calcio entre otras. Dichas propiedades determinan la textura y características de las tortillas como; su rollabilidad, elasticidad, suavidad, en general su textura. Debido a los rápidos cambios texturales que presentan las tortillas al irse enfriando y por ende el alto desperdicio de éstas, el objetivo de este proyecto fue evaluar los parámetros fisicoquímicos en harinas de maíz de almidón retrogradado obtenidas de tortillas endurecidas de harina de nixtamal (HN) y de harina comercial (HMN) y almacenadas durante 0, 7, 15 y 30 días. Los análisis que se le realizaron fueron: Dureza de las tortillas endurecidas en un Texturometro Brokfield, Determinación de potencia consumida y consumo de energía durante la molienda en un molino Pulvex 200. Se tamizaron las harinas en un Rot-tap modelo KH59 986-60 para obtener su distribución de tamaño, análisis granulométrico y rendimiento harinero de acuerdo a la norma NMX-046-S-1980, la viscosidad en un Reómetro Anton para MCR 102, la concentración de calcio en un espectrofotómetro de absorción atómica Modelo KH59-986 60, el color en un colorímetro Minolta Modelo CR 300, morfología en un microscopio electrónico de barrido Marca Joel; JSM-6010, capacidad de absorción de agua, índice de solubilidad, Análisis Químico Proximal (AQP) por las técnicas AOAC (2000), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico en un calorímetro modelo Q100 TA, Difracción de rayos X en un difractor Bruker Instruments 2275, (TGA). Se correlacionaron los parámetros fisicoquímicos para establecer el grado de retrogradación del almidón. Las harinas con mayor tiempo de almacenamiento fueron de menor dureza, es decir más friables porque la potencia consumida y el consumo de energía resultaron ser menores. La granulometría que presentó tenía más sólidos gruesos, lo que indica que se comporta como material más fibroso, tal y como un almidón retrogradado. Adicionalmente, el contenido de fibra es mayor al aumentar el almacenamiento. El pico máximo de viscosidad también fue menor para las harinas con mayor almacenamiento y la concentración de calcio no cambio, solo que las harinas de nixtamal presentan el doble del valor que las harinas comerciales.

Palabras clave: Almidón, harina de maíz, retrogradación, tortilla.



I. INTRODUCCIÓN.

Maíz (*Zea mays L.*), trigo (*Triticum aestivum L.*) y arroz (*Oryza sativa L.*) son los cereales más importantes del mundo, entre los cuales el maíz constituye la base de la alimentación para la mayor parte de los países en desarrollo. El maíz pertenece a la especie *Zea* de la familia de las gramíneas, y es una planta anual dotada de un amplio sistema radicular fibroso (FAO, 1993). La producción mundial anual de este cereal es de 800 millones de toneladas (Ton), en México la producción de maíz en el año 2012 fue de 22 069 254 Ton (SIAP, 2013).

El papel central que el maíz ha desempeñado en la historia de Mesoamérica es indiscutible, sin embargo, poco se habla del proceso de nixtamalización que le confiere un alto valor nutritivo y cambios funcionales extraordinarios, y que es clave en la elaboración de la tortilla, el principal alimento en la dieta del pueblo mexicano (Campus-Baypoli *et al.*, 1999).

La nixtamalización del maíz es un proceso muy antiguo desarrollado por los aztecas, el cual todavía se utiliza para producir tortillas de buena calidad y otros productos alimenticios (por ejemplo, pozole). Después de cocer el maíz con la cal, el producto obtenido, llamado nixtamal, se lava con agua para eliminar el exceso de cal, éste se moltura en molinos de piedra para obtener una pasta suave y cohesiva conocida como masa. La masa es utilizada para producir tortillas, las cuales son la principal fuente de calorías, proteínas y calcio para la población de bajos recursos económicos (Campus-Baypoli *et al.*, 1999).

Esta tecnología es aún utilizada ampliamente en América para la obtención de una gran variedad de productos (como tortillas, botanas, atoles, entre otros). El proceso de nixtamalización tradicional involucra cambios químicos, estructurales y nutricionales en los diversos constituyentes del grano (Gómez *et al.*, 1989; Serna-Saldívar *et al.*, 1990; Ramírez-Wong *et al.*, 1994; Rojas-Molina *et al.*, 2007).

Actualmente, el consumo de tortillas y sus productos derivados son muy populares en países desarrollados (por ejemplo, Estados Unidos de



Norteamérica), los cuales son consumidos con diferentes platillos. Sin embargo, la producción industrial de masa no sigue las condiciones tradicionales de nixtamalización, por lo que se obtienen tortillas cuya textura y estabilidad durante el almacenamiento son de menor calidad comparadas con las obtenidas en forma casera o con procesos a menor escala, como es el caso de las tortillerías de México (Yau *et al.*, 1994).

La masa obtenida es una mezcla constituida por los polímeros del almidón (amilosa y amilopectina) mezclados con gránulos de almidón parcialmente gelatinizados, gránulos intactos, partes de endospermo y lípidos. Todos estos componentes forman una malla compleja heterogénea dentro de una fase acuosa continua (Gómez *et al.*, 1987). Además, la reasociación de la amilosa y amilopectina, que depende del tiempo y la temperatura, modifica constantemente el contenido total de agua (Pflugfelder *et al.*, 1988) y su distribución dentro de esta matriz.

Este proceso tiene la mayor repercusión en las propiedades reológicas y de textura de los productos elaborados a partir de masa. A pesar de esta complejidad, se ha avanzado en el entendimiento del proceso de nixtamalización y sus efectos en el grano de maíz. El hidróxido de calcio actúa en los componentes de la pared celular del grano de maíz y convierte la hemicelulosa en gomas solubles. De esta forma, el tratamiento térmico-alcalino gelatiniza el almidón, saponifica parte de los lípidos, libera el niacina y solubiliza parte de las proteínas que rodean los gránulos de almidón. Adicionalmente, debido al pH las cadenas de glucosa a partir de la amilosa y la amilopectina se cargan, lo cual ayuda a disminuir la retrogradación. De cualquier manera, para unir todos estos eventos y producir una masa de alta calidad, tanto la nixtamalización como la molienda del nixtamal deben ser óptimos (Rooney y Suhendro, 1999).

El ritmo acelerado de vida hace más necesario consumir harinas de maíz nixtamalizado, ya que se presentan en una forma más accesible al consumidor, pero las características de las tortillas elaboradas con las harinas de maíz nixtamalizado son diferentes a las tradicionales. La harina de maíz



nixtamalizado se define como el producto de los granos sanos limpios, que han tenido un proceso de nixtamalización, molienda y deshidratado (NMX-187-SSA1/SCFI-2002).

La industria de la tortilla atraviesa actualmente por un momento de transición. Por una parte, se ubica una industria moderna altamente tecnificada que está representada por la fabricación de harina de maíz nixtamalizado que desplaza gradualmente a la molienda de nixtamal tradicional. Ante la incapacidad de la industria tradicional de satisfacer el abasto de tortilla, la industria harinera y la venta de tortilla empacada, además de la integración de la tortillería como un servicio adicional de las cadenas de tiendas de autoservicio, se han desarrollado como alternativas a los métodos tradicionales (Torres *et al.*, 1996; Consejo Empresarial de la Industria del Maíz y sus Derivados, 2001).

La harina de maíz nixtamalizado presenta ventajas tecnológicas para los fabricantes de tortillas como su facilidad de manejo y almacenamiento, su mayor vida de anaquel, propiedades constantes y la facilidad de incorporar sabores, nutrientes y aditivos que mejoren su desempeño y la calidad de las tortillas. Sus principales desventajas son: mayor costo, falta de sabor, textura pobre en los productos que se elaboran con ella y envejecimiento más rápido (Gómez *et al.*, 1987).

Las preferencias del consumidor se inclinan hacia las tortillas elaboradas en forma tradicional por su sabor, sus propiedades texturales (rollabilidad, suavidad, flexibilidad) y su mejor desempeño durante el recalentamiento, doblado, enrollado y freído. No obstante, el consumidor se ha ido acostumbrando a consumir, generalmente por facilidad, diferentes tipos de tortilla en los que cada vez es más frecuente el empleo de la harina de maíz nixtamalizado. La tortilla continúa siendo pilar importante en la alimentación del pueblo mexicano. Según Lomelí (1996), en las clases de menores ingresos este producto aporta hasta 70 % de las calorías que ingieren diariamente. Las propiedades funcionales de la mayoría de los productos de maíz (*Zea mays L.*), entre ellos la tortilla, están fuertemente influenciadas por el almidón, a diferencia de lo que ocurre en otros cereales como el trigo (*Triticum aestivum*



L), cuyas características están dadas principalmente por las proteínas (Bedolla y Rooney, 1984; Serna-Saldívar *et al.*, 1990).

El almidón se conforma de las fracciones amilosa y amilopectina. La amilopectina es una molécula ramificada (Kasemsuwan y Jane, 1994). La amilosa, por el contrario, posee pocas ramificaciones (Hizukuriy *et al.*, 1981), y tiene una gran tendencia a retrogradar, por lo que es considerada la principal causa de deterioro a corto plazo. La proporción de amilosa: amilopectina y la estructura de las moléculas determinan las características reológicas y funcionales del almidón (Jane y Chen, 1992). La formación de geles y la retrogradación de amilosa y amilopectina en dispersiones acuosas o soluciones son de gran relevancia para la industria alimentaria, ya que son las principales razones del deterioro de los productos ricos en almidón (Mestres *et al.*, 1988).

La tortilla es un alimento altamente consumido, pero presentan un rápido endurecimiento. Campas-Baypoli *et al.*, (2002) reportaron que las tortillas recién preparadas son suaves y flexibles, pero después de unas horas se endurecen y son friables. Estos cambios son promovidos por la pérdida de humedad y las modificaciones del almidón durante el procesamiento del maíz y la masa, después en la elaboración y el almacenamiento de la tortilla. Los cambios físicos, que se producen durante el endurecimiento, traen como consecuencia la retrogradación de su almidón, lo que en gran medida influye en la textura y digestibilidad ya que durante el tratamiento térmico se forma almidón resistente a enzimas digestivas. Lo que significa que el cuerpo humano ya no digiere y por tanto esos productos duros como el pan y las tortillas son de bajo índice glucémico.

Debido a los rápidos cambios texturales que presentan las tortillas y por ende el alto desperdicio de éstas, en el presente proyecto se prepararon harinas de maíz de tortillas endurecidas de nixtamal y de harina comercial. Dichas tortillas se secaron a temperatura ambiente y refrigeraron.

En este proyecto se obtuvieron harinas de tortillas endurecidas que contienen almidón retrogradado. Se realizó un análisis comparativo de los cambios



fisicoquímicos en las unidades experimentales, utilizando las siguientes técnicas: distribución de tamaño, viscosidad, concentración de calcio, colorimetría, morfología, capacidad de absorción de agua, índice de solubilidad, Análisis Químico Proximal (AQP), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico (TGA).



1. ANTECEDENTES

1.1. Maíz

De las calorías consumidas por los humanos, cerca del 70 al 80 % provienen del almidón. Es la principal fuente de almacenamiento de energía en los vegetales, ya que se encuentra en grandes cantidades en las diversas variedades de plantas, como, por ejemplo, en los granos de cereales, los cuales contienen entre 60 y 75 % de su peso seco de almidón, así como también, puede encontrarse en tubérculos, semillas de leguminosas y en algunas frutas, y su concentración varía con el estado de madurez de estos (Thomas; Atwell, 1999).

México es la cuna del maíz y por ende del proceso de nixtamalización. Hoy el cereal reafirma su importancia capital para garantizar la subsistencia de millones de mexicanos. Durante muchos años ha sido el cereal básico para la dieta, se han buscado muchas formas para su cultivo, productividad, distribución, almacenamiento y para industrializarlo. Sin embargo, dadas las enfermedades crónicas degenerativas ha disminuido su consumo para personas diabéticas, se persigue que este alimento básico siga siendo parte de su dieta sin alterar su índice glucémico y al mismo tiempo disminuir los desperdicios industriales de tortilla endurecida mediante nuevos procesamientos (Bressani *et al.*, 1990).

1.1.1. Origen del maíz

El maíz (*Zea mays L.*) es originario del continente americano, la evidencia arqueológica más antigua sobre la existencia de este cereal indica que tiene aproximadamente 5000 años de antigüedad. Representaciones de la planta de maíz o sus partes en esculturas, códices, cerámicas prehistóricas, así como fósiles encontrados, indican que el maíz tuvo su origen geográfico en la República Mexicana, específicamente en el valle de Tehuacán, Puebla y al norte del estado de Oaxaca. También indican que en México ocurrió su domesticación y posterior dispersión a otras regiones del continente, hacia el norte hasta Canadá y hacia el sur hasta Argentina. A finales del siglo XV, tras el descubrimiento del continente americano por Cristóbal Colón, el grano fue



introducido en Europa a través de España (Anónimo 2007a: Reyes, 1990 Pandey, 1998).

El maíz (*Zea mays* L.), pertenece a la familia de las Gramineae (Tabla 1.1), subfamilia Panicoideae, y tribu Andropogoneae; la cual incluye siete distintos géneros: *Zea* (como el teocintle), *Tripsacum* (conocidas como arrocillo o maicillo), *Coix*, *Chionachne*, *Sclerchne*, *Polytoca* y *Triobachne* (Pandey, 1998; Pailwail *et al.*, 2001). Es la planta más domesticada y evolucionada del reino vegetal. Existen varias especies de maíz de color blanco, amarillo, rojo, morado, café y azul. Estos maíces pigmentados están en las 41 razas de maíz descritas en México (Ortega *et al.*, 1991), y sus colores negros, morados y rojos se deben a las antocianinas, compuestos presentes en el pericarpio y en la capa de aleurona o en ambas estructuras del grano (Salinas, 2010).

1.1.2. Estructura del grano de maíz

El grano de maíz (Figura 1.1) maduro, es un fruto (cariósipide) compuesto por cuatro partes principales: pedicelo, pericarpio (cáscara o salvado), endospermo y germen o embrión (Watson, 1987; Wolf *et al.*, 1952a, b, c, d).

Tabla 1.1. Clasificación taxonómica del maíz

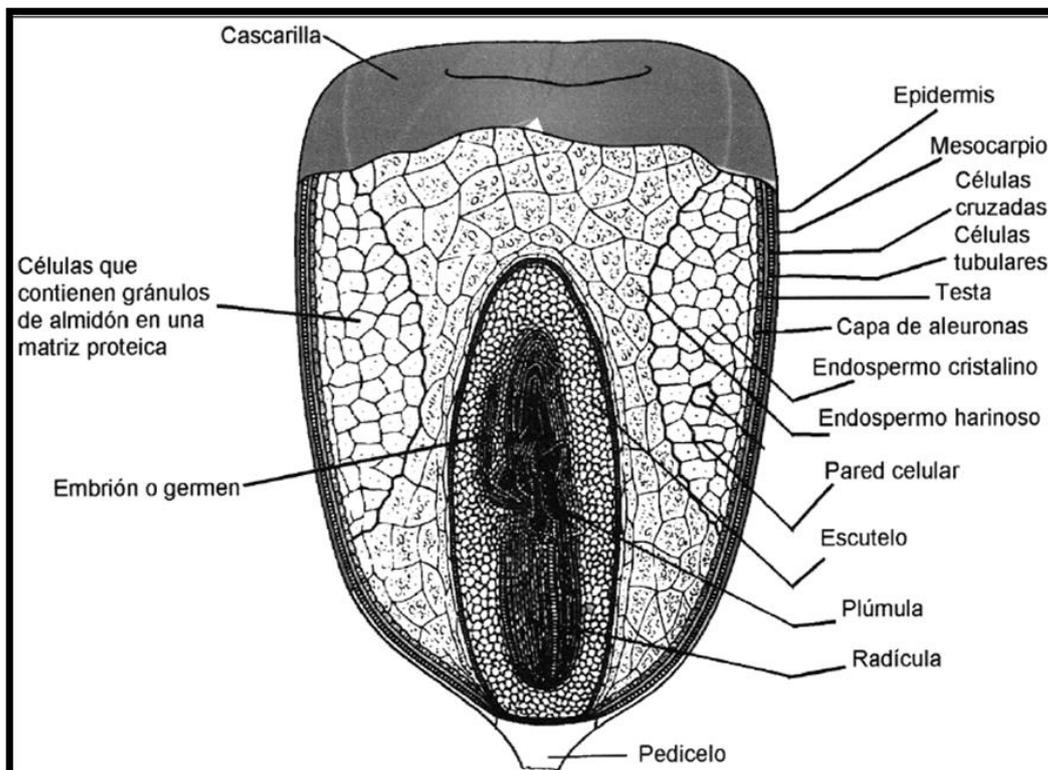
CLASIFICACION TAXONOMICA	
Reino:	<i>Plantae</i>
División:	<i>Magnoliophyta</i>
Clase:	<i>Liliopsida</i>
Subclase:	<i>Commelinidae</i>
Orden:	<i>Poales</i>
Familia:	<i>Poaceae (Gramíneae)</i>
Subfamilia:	<i>Parnicoideae</i>
Tribu:	<i>Andropogoneae</i>
Genero:	<i>Zea</i>
Especie:	<i>Z. mays</i>
Nombre científico	
<i>Zea mays</i> L	

Fuente: Anónimo (2008 a)



Pedicelo: es la estructura celular mediante la cual el grano se encuentra unido al olote. Este compuesto de haces vasculares que terminan en la porción basal al pericarpio consta de una capa exterior de abscisión con la función de sellar la punta del grano maduro. A esta capa le sigue una serie de células parenquimatosas en forma de estrella, unidas entre sí por medio de sus puntas formando una estructura frágil y porosa. El pedicelo constituye un 0.8% del peso total del grano (Watson, 1987).

Pericarpio: capa exterior dura y fibrosa que encierra al grano. Comprende el pericarpio, la testa y la cofia, en un pequeño casquete que cubre la punta del grano y protege al embrión. El grosor del pericarpio es menor en la parte central y mayor en la base de este. En el cereal ya maduro, tiene la función de impedir el ingreso de hongos y bacterias. Todos los componentes del pericarpio constituyen aproximadamente un 5.3% del peso total del grano. El pericarpio está constituido en su gran mayoría de fibra (Miranda, 1976; Watson, 1987).



Fuente: Hosoney y Faubion (1992)

Figura 1. 1 Estructura del grano de maíz.



Endospermo: constituye la mayor proporción del grano con aproximadamente un 80-84% del peso total. Funciona como reserva energética a la planta durante su desarrollo. Está compuesto de dos regiones: una harinosa y una córnea; donde generalmente la relación harinosa/córnea es de 2:1. La región harinosa del endospermo se caracteriza por tener células con gránulos de almidón grandes (10-30 μm), esféricos y una capa delgada de matriz proteica; en la región periférica o córnea se encuentran células con gránulos de almidón más pequeños (1-10 μm). Químicamente el endospermo está compuesto por un 90% de almidón y 7% en proteínas acompañadas de aceites, minerales y otros compuestos (Miranda, 1976; Watson, 1987).

Germen: aporta un 9.5- 12% del peso total del grano y se localiza en la parte inferior del mismo. Posee dos partes destacables, el eje embrionario y el escutelo. El escutelo constituye cerca del 90% del germen y es donde se almacenan los nutrientes que utiliza el grano durante la germinación. Químicamente el germen está compuesto por aproximadamente un 35-40% del contenido total de lípidos encontrados en el grano (Watson, 1987; Hernández, 2005).

1.1.3. Composición del grano de maíz

La composición química de los cereales (Tabla 2) es bastante homogénea. El componente más abundante es el almidón (40-70), de ahí su alto valor alimenticio; ya sea para consumo humano y/o consumo animal. En la composición química del grano de maíz se distinguen otros componentes como son: lípidos (1-5%), cenizas (1-3%), fibra (a-2%) y proteínas (9-12%), siendo este último el segundo componente más abundante (Astiazarán y Martínez, 1999).

Los carbohidratos son los componentes principales de los cereales y representan 50 a 70 % del peso seco del grano; de éstos, el almidón y otros polisacáridos (fibra dietética) son los principales constituyentes. Aproximadamente 86 a 89 % del endospermo del maíz es almidón, organizado en partículas discretas (gránulos), cuya morfología, tamaño y características moleculares son propias de cada especie botánica (French, 1984).



Tabla 1.2. Composición química de diferentes cereales

COMPONENTES	Trigo	Centeno	Maíz	Cebada	Avena	Arroz	Mijo
Agua	13.2	13.7	12.5	11.7	13.0	13.1	12.1
Proteína	11.7	11.6	9.2	1.6	12.6	7.4	10.6
Lípidos	2.2	1.7	3.8	2.1	5.7	2.4	4.1
Almidón	59.2	52.4	62.6	52.2	40.1	70.4	64.4
Otros HCO ^b	10.1	16.6	8.4	19.6	22.8	5.0	6.3
Fibra cruda	2.0	2.1	2.2	1.6	1.6	0.7	1.1
Minerales	1.5	1.9	1.3	2.3	2.9	1.2	1.6

Fuente: Astiazarán y Martínez (1999)

Las proteínas no se encuentran distribuidas (Tabla 1.3) de manera uniforme dentro del grano de maíz, aproximadamente el 80% son de almacenamiento y reserva. Estas pueden extraerse con una sucesión de disolventes según sus propiedades de solubilidad, de acuerdo con lo propuesto por Osborne en 1924 (Bemiller *et al.*, 1984). Las albuminas y las globulinas, se disuelven rápidamente en agua y soluciones salinas, respectivamente. Las prolaminas, se localizan en el endospermo. Esta fracción proteica adquiere distintos nombres según el cereal, en el maíz se llama Zeína. Las gluteinas son proteínas estructurales del endospermo, es la fracción proteica más difícil de extraer por su alto peso molecular, y su alto número de enlaces disulfuro. Para eliminar a estas proteínas es necesario remojar en soluciones alcalinas (Bemiller *et al.*, 1984; Serna, 2001).

Particularmente la composición química del grano de maíz depende de varios factores como las condiciones del cultivo, temperatura, variedad y tipo de maíz, contenido de nutrientes, entre otros (Herrera *et al.*, 1990; Cowieson, 2005). La composición química entre las principales partes del grano de maíz difiere considerablemente (Tabla 1.4). El pericarpio se caracteriza por su alto contenido en fibra (86 %), la que a su vez está formada fundamentalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina. El endospermo contiene un nivel elevado de almidón (87 %) y aproximadamente un 8 % de proteínas, con un contenido relativamente bajo en lípidos.



Por último, el germen se caracteriza por su elevado contenido en lípidos (33 %), un nivel de proteínas próximo al 20 % y 10.5 % de minerales (Watson, 1987; Burge y Duensing, 1989).

Tabla 1.3. Proteínas presentes en el grano de maíz

Proteína/Nombre	Porción	Solubilidad
Albumina	4-5	Agua; coagulables al calor
Globulina	5-6	Soluciones salinas; insolubles
Prolamina (Zeína)	50-55	Alcohol al 70%
Gluteinas	30-45	Soluciones diluidas de ácidos y bases

Fuente: Bemiller (1984)

Tabla 1.4. Composición química de las partes del grano de maíz

COMPONENTES	Pericarpio	Endospermo	Germen	Total
Proteínas	3.7	8.0	18.4	9.91
Lípidos	1.0	0.8	33.2	4.78
Fibra cruda	86.7	2.7	8.8	2.66
Cenizas	0.8	0.3	10.5	1.42
Almidón	7.3	87.6	8.3	71.5
Azúcar	0.34	0.62	10.8	2.58

Fuente: Watson (1987)

1.1. 4 Producción

El maíz es uno de los tres cereales que dominan la economía mundial de los granos, los otros dos son el trigo y el arroz (FAO, 2004). En el 2006, la producción mundial de arroz, maíz y trigo fue de 634MMt, 695MMt y 605MMt, respectivamente; demostrando así, que el cultivo de maíz es el más abundante a nivel mundial. Por otro lado, México (Tabla 1.5) destacó ese mismo año ocupando el 4° lugar a nivel mundial con una producción de 21MMt (Anónimo, 2008b).

En México, el cultivo de maíz se realiza en prácticamente toda la República Mexicana, durante el 2006 se distinguieron cinco principales estados, los cuales contribuyeron con el mayor porcentaje del total de maíz cultivado durante ese año. Encontramos de esta manera a Sinaloa considerado el primer productor (4,398,420.47 Ton) en la zona norte, el segundo lugar lo ocupa Jalisco (3,030,253.97 Ton) en la zona del bajío, al Estado de México



(1,801,330.91 Ton) ocupando el tercer sitio de la zona centro; Chiapas (1,592,173.64 Ton)9 el cuarto y en quinto lugar Michoacán (1,405,551.12 Ton) .Este aspecto refleja la enorme concentración geográfica que existe en el cultivo de este cereal(Anónimo, 2008c).

El maíz (*Zea mays L.*) es el tercer cultivo sembrado a nivel mundial, tiene importancia económica, como alimento humano, animal y como materia prima de un gran número de productos industriales (Paliwal *et al.*, 2001). En México es el cultivo más importante, por la superficie sembrada, el valor de su producción, por ocupar al 20 % de la población económicamente activa y por ser el alimento principal de la población (Sierra-Macías *et al.*, 2010). Desde el punto de vista económico, el maíz se siembra en más de 8 millones de hectáreas, que representan 39% de la superficie agrícola nacional y 63 % de la superficie sembrada con granos y oleaginosas, contribuye con 8 % del producto interno de la agricultura (Luna *et al.*, 2012).

Tabla 1.5. Principales países productores de maíz en el 2006

PAÍS	Área de cosechada	Rendimiento por hectárea (kg/ha)	Producción-Cantidad (1000 toneladas)
USA	28590000.00	9359.85	267598000.00
China	27143000.00	5365.10	145625000.00
Brasil	12602652.00	3382.78	42631977.00
México	7337937.00	2966.05	21764652.00
India	7590000.00	1938.08	14710000.00
Argentina	2447166.00	5902.97	14445538.00
Francia	1502719.00	8585.62	12901769.00
Indonesia	3346427.00	3469.57	11610646.00
Italia	1107997.00	8728.55	9671206.00
Rumania	2512944.00	3575.38	8984729.00

Fuente: Anónimo (2008b)



1.1.5. Usos del maíz

La importancia que guarda el maíz en la industria es fundamental, los avances tecnológicos han permitido aprovecharlo como una materia prima de gran importancia para la industria básica que se encarga de procesarlo tal como se obtiene del sector primario y que se dedica a la producción de artículos que posteriormente son utilizados como insumos de la industria complementaria o como productos para consumo final. Por otro lado, la industria complementaria depende de la básica y se caracteriza por la obtención de un producto final hasta su comercialización (Portillo *et al.*, 1995).

En países desarrollados, el principal uso del grano de maíz es para la alimentación animal; alcanzando hasta un 90 % del consumo total. No obstante, en países en vías de desarrollo tales como México, la utilización de este grano para consumo humano es de aproximadamente un 63 % y el resto es utilizado para diversos usos industriales y agrícolas (Watson, 1987; Anónimo, 2008d).

En México el sistema agroindustrial del maíz se encuentra clasificado de la siguiente manera (Portillo *et al.*, 1995):

- 1) Fabricación de tortillas.
- 2) Molienda de nixtamal.
- 3) Industria para la fabricación de harina de maíz nixtamalizado.
- 4) Fabricación de almidones, féculas, levaduras y productos similares, que incluyen los siguientes 16 productos (insumos de las industrias química, papelera, farmacéutica, panificadora, entre otras): 1. Glucosa, 2. Glucosa sólida, 3. Color caramelo, 4. Almidón sin modificar, 5. Almidón modificado, 6. Dextrina, 7. Almidón pre gelatinizado, 8. Féculas de maíz (maicena), 9. Miel de maíz, 10. Aceite refinado, 11. Salvado preparado, 12. Pasta de germen, 13. Gluten de maíz, 14. Agua de cocimiento, 15. Ácido graso de maíz, y 16. Dextrosa.
- 5) Frituras de maíz (palomitas, fritos de maíz, golosinas, entre otros).
- 6) Hojuelas de maíz (corn flakes).



Las tres primeras clases de industrias integran la industria de la tortilla; que es la que mayor cantidad de maíz consume con aproximadamente un 71.3 %. Por su parte, la industria que se dedica a la fabricación de derivados (almidones, féculas, levadura y productos similares) participa con el 6.1 % (Portillo *et al.*, 1995), el resto está conformado por otros derivados como piensos y forrajes para alimentación animal, detergentes, explosivos, fotografías y películas plásticas, insecticidas, etanol, alcohol industrializado, aditivos para gasolina, bebidas alcohólicas, entre otros. Se estima que más de 800 productos que utiliza la humanidad son derivados del maíz (Reyes, 1990; Portillo *et al.*, 1995).

El maíz en forma de tortilla es uno de los principales componentes de la dieta del pueblo mexicano (Mauricio *et al.*, 2004). Se consumen alrededor de 12.3 millones de toneladas de maíz en forma de tortilla, de las cuales 64 % se realizan a través del método tradicional de maíz-masa-tortilla y 36% a través de la industria harinera (Sierra-Macías *et al.*, 2010). Por lo general, la tortilla consumida en las áreas rurales se elabora con el maíz que se produce en la localidad, que puede ser blanco, amarillo o de colores (Salinas *et al.*, 2010) y de manera general, la preferencia entre los distintos tipos de maíz es por atributos de color, sabor, textura, consistencia de las tortillas y facilidad de la masa para trabajarla (Vázquez *et al.*, 2010).

La calidad del grano de maíz para el procesamiento alcalino está determinada por sus características físicas y su composición química. Esta calidad es importante para los procesadores de grano a nivel industrial, aunque no para las amas de casa de las áreas rurales, quienes seleccionan el maíz de acuerdo con sus preferencias particulares y utilizan cantidades de cal para en el proceso de nixtamalización conforme a sus costumbres o gustos (Rangel-Meza *et al.*, 2004). Al evaluar las propiedades físicas y químicas del grano de maíces criollos encontraron variación en sus características; en la nixtamalización, los maíces con mayor índice de flotación fueron los de mayor humedad de nixtamal (Vázquez *et al.*, 2003).

Además, Salinas *et al.* (2010) Al evaluar maíces de grano blanco comerciales y en proceso de mejoramiento para su liberación en áreas del trópico húmedo, encontraron que la mayoría de los maíces analizados tenían características de



calidad adecuadas para la industria de la masa y la tortilla, recomendando a quienes hacen el mejoramiento genético de este cereal, tener en cuenta los parámetros agronómicos y de calidad de tortilla.

Se sabe que la calidad de la tortilla es influenciada por las características del grano y por las condiciones de su elaboración (Salinas-Moreno *et al.*, 2011). Para producir tortillas de calidad se requiere un grano que produzca masa con alta humedad, buena cohesividad y adhesividad entre otras características (Arámbula-Villa *et al.*, 2004). Como atributos de una tortilla de buena calidad pueden considerarse los siguientes atributos: fácil enrollado, suavidad al tacto, olor, sabor, textura y plasticidad (Antuna *et al.*, 2008).

1.2. Nixtamalización

Del náhuatl nixtli, cenizas, y tamalli, masa, el proceso de la nixtamalización se ha transmitido de generación en generación en Mesoamérica, y todavía se utiliza como en tiempos prehispánicos. Se inicia con la adición de dos partes de una solución de cal aproximadamente al 1% a una porción de maíz. Esta preparación se cuece de 50 a 90 minutos, y se deja remojando en el agua de cocción de 10 a 12 horas. Posterior al remojo, el agua de cocción, conocida como nejayote, se retira y el maíz se lava dos o tres veces con agua, sin retirar el pericarpio ni el germen del maíz. Se obtiene así el llamado maíz nixtamalizado o nixtamal, que llega a tener hasta 45 % de humedad.

El maíz nixtamalizado es molido en un metate para producir la masa que se utiliza para formar a mano discos que luego son cocidos en un comal de barro. Es importante indicar que el proceso de molienda requiere la adición de agua y que la masa llega a tener de 48 a 55 % de humedad. Finalmente, el disco de masa, de aproximadamente 20 centímetros de diámetro, se cuece permitiendo que un lado de la tortilla esté en contacto con el calor de 30 a 45 segundos, se voltea para cocer el otro lado durante un minuto y otra vez el lado inicial por otros 30 segundos para completar la cocción. El producto resultante era llamado en náhuatl tlaxcalli y fue nombrado tortilla por los españoles.

La nixtamalización también provoca que la estructura que une las células del endospermo, llamada lámina media, y las paredes celulares se degraden y



solubilicen parcialmente. La mayoría del germen permanece en el grano durante la nixtamalización, lo que permite que la calidad de la proteína de los productos de la masa no se vea afectada. Otro aspecto sobresaliente es que la membrana semipermeable que está alrededor del grano, denominada aleurona, permanece sobre el mismo durante este tratamiento, lo que minimiza la pérdida de nutrimentos hacia el nejayote por el fenómeno llamado lixiviación. Cuando el maíz nixtamalizado se muele pierde su estructura debido a que los componentes del grano fueron acondicionados por la cocción y el remojo. La masa resultante de la molienda consiste en fragmentos de germen, residuos del pericarpio y endospermo unidos por el almidón parcialmente gelatinizado, y por las proteínas y los lípidos emulsificados (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

Desde mediados del siglo XX se ha llevado a cabo una serie de trabajos para entender el efecto que el proceso de la cocción alcalina tiene sobre la calidad nutritiva del maíz. Por ejemplo, la cocción alcalina altera la estructura y la solubilidad de las proteínas del maíz, la nixtamalización y la cocción de la tortilla reducen la solubilidad de las albúminas y de las globulinas, y lo mismo ocurre con la solubilidad de las prolaminas; asimismo, se observa la aparición de glutelinas de alto peso molecular. Estos cambios se deben al enlazamiento de proteínas y a la ruptura de su estructura, que es estabilizada por diversas fuerzas de atracción.

En resumen, la nixtamalización mejora considerablemente en forma global el aporte nutritivo de las proteínas del grano de maíz. En cuanto a los cambios que el almidón sufre durante la nixtamalización, ésta retarda la gelatinización del mismo debido a la aparente interacción del calcio con el almidón, especialmente con la amilosa. El almidón de maíz alcanza un bajo grado de gelatinización por efecto de la nixtamalización, lo que contrasta con la creencia anterior de que el almidón de maíz se gelatinizaba completamente por efecto de la cocción alcalina que se lleva a cabo en dicho proceso. Posterior al cocimiento, el almidón se retrograda, es decir, se recristaliza o reasocia para formar nuevas estructuras, durante el tiempo que el grano permanece en remojo.



En algunos países como México, los procesos industriales del maíz incluyen en la producción de harinas para tortillas y otros derivados, pequeñas cantidades de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para modificar las propiedades físicas del almidón. Este proceso se conoce como nixtamalización en México y Centroamérica. El agregado alcalino actúa como agente activo y forma enlaces químicos tipo cross-linking entre las cadenas poliméricas de almidón por medio de iones de Ca^{2+} , lo cual hace que el almidón de las harinas cambie sus propiedades físicas en especial las que tienen que ver con estructura del granulo durante su gelatinización. Si bien el tratamiento termo alcalino está orientado principalmente a degradar la estructura del pericarpio o película envolvente para permitir la entrada de agua al grano, se obtiene como resultado un aumento del contenido de calcio lo cual con lleva a mejorar las propiedades nutricionales del maíz (Rodríguez *et al.*, 1996).

Durante el tratamiento térmico-alcalino del maíz la gelatinización del almidón puede ser influenciada también por interacciones electrostáticas. Los iones que portan grandes densidades de carga eléctrica tienen fuertes interacciones electrostáticas con el agua e inducen enlaces de hidrogeno entre las moléculas de agua (Gough- Pybus, 1973; Jane, 1983; Oosten, 1983). Estas interacciones electrostáticas con el agua incrementan la viscosidad de la solución lo cual a su vez disminuye la rata de difusión de la solución dentro de los gránulos de almidón limitando la gelatinización a la superficie de los gránulos. Esto hace posible que con altas concentraciones se produzca un efecto protector de la estructura y el almidón resulta menos gelatinizado.

Los hallazgos de Bryant *et al.*, (1997) quienes estudiaron el efecto de la cal sobre la gelatinización en harinas de maíz y almidón y postularon que para cuando los niveles de cal sobrepasaban 0.4 %, la envoltura de los gránulos se ve estabilizada por las interacciones calcio-almidón produciendo un granulo más rígido y fuerte con un menor grado de gelatinización.



1.2.1. Proceso tradicional de nixtamalización

En el proceso tradicional de nixtamalización para obtención de masa fresca de maíz nixtamalizado, el maíz deshidratado se somete a una cocción en agua (120 a 300 % con relación al peso del maíz) con cal (0.1 – 2 %) a temperatura de 80-100 °C por un tiempo de 0.5-3 h. Posteriormente la mezcla maíz/agua/cal se envía a tinajas de reposo donde se mantiene de 8 a 12 h a temperatura ambiente; es lavada para remover los residuos del pericarpio y cal y molida en un molino de piedras estriadas. En el caso de la elaboración de harina de maíz nixtamalizado, el maíz cocido en agua con cal y mantenido en reposo al igual que en el método tradicional, o cocido de una forma más intensa en operación continua, rociando el grano con una solución de cal, antes de ser sometido a cocción por vapor, para después lavarse, molerse, secarse con aire caliente, pulverizarse y separarse por tamaño (Gómez *et al.*, 1987; Rosentrater *et al.*, 2005).

Para la elaboración de harina se utilizan menores temperaturas y tiempos de cocción del maíz, lo que causa una insuficiente absorción de agua, limita su redistribución durante el remojo y restringe el hinchamiento de los gránulos de almidón, comparado con lo que ocurre en la masa fresca. El rápido secado de la masa causa una posterior gelatinización y reorientación de los polímeros de almidón. Durante el almacenamiento de la harina de maíz nixtamalizado, su rehidratación para la elaboración de masa de harina de maíz nixtamalizado y su utilización para la elaboración de tortilla, los gránulos de almidón parcialmente gelatinizados proporcionan núcleos para la recristalización y retrogradación, lo cual disminuye la cohesividad. Por lo anterior, la retrogradación de la tortilla ocurre muy rápidamente. (Gómez *et al.*, 1989; Gómez *et al.*, 1991; Gómez *et al.*, 1992).

1.2.2. La masa

Durante la nixtamalización, pequeñas cantidades de gránulos de almidón son gelatinizados y la mayor gelatinización se debe a la fricción durante la molienda, durante la cual también se dispersan parcialmente los gránulos hinchados dentro de la matriz, los que actúan como un pegamento que mantiene unidas las partículas de masa. Mucho almidón gelatinizado (debido a



un cocimiento excesivo) produce una masa pegajosa que es difícil de manejar. Por otro lado, poco cocimiento produce una masa sin cohesividad que da origen a tortillas de textura inadecuada (Rooney y Suhendro, 1999).

La cocción del maíz en agua incrementa la disponibilidad de niacina. Se ha reportado que los productos del maíz nixtamalizado proporcionan entre 39 y 56% de niacina, de 32 a 62 % de tiamina y 19 a 36 % de riboflavina del mínimo requerido diariamente por el ser humano. En relación con el calcio, se ha observado que el contenido de este elemento en la masa se ve afectado por la cantidad de cal añadida, las temperaturas de cocción, el tiempo de remojo y el nivel de cal eliminado durante el lavado del grano cocido (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

Sin embargo, la molienda por sí misma no puede ser utilizada para gelatinizar el almidón en un nixtamal que no fue bien cocido (Rooney y Suhendro, 1999). Ésta es la principal diferencia entre la masa obtenida con el proceso tradicional y la usada para elaborar harinas de maíz nixtamalizado (HMN). La naturaleza altamente hidratada del nixtamal en la producción de masa facilita la liberación de los gránulos de almidón durante la molienda a partir de la matriz proteínica. En el caso de las HMN, éstas son obtenidas por molienda utilizando nixtamal con bajo contenido de humedad, lo que no permite la liberación de los gránulos de almidón a partir de los otros componentes presentes en el grano de maíz. En consecuencia, las partículas de las HMN son diferentes a las de las masas. Las partículas de las masas tienen cantidades significativas de gránulos libres de almidón con bajo contenido de proteína, mientras en las HMN las partículas tienen una cantidad de almidón y proteínas similar a la presente en el endospermo del grano de maíz (Gómez *et al.*, 1991).

La textura de la masa es crítica para el proceso de elaboración de tortilla. Cuando la masa tiene la textura adecuada, es lo suficientemente adhesiva para adherirse ligeramente a los rodillos laminadores de la máquina tortilladora y separarse adecuadamente. Si el maíz está sobrecogido, la masa es pegajosa y se adhiere fuertemente a los rodillos; el maíz sub-cocido produce una masa poco cohesiva, inadecuada para la formación de la tortilla (Ramírez-Wong *et*



al., 1993). La masa de harina de maíz nixtamalizado es menos plástica y cohesiva que la masa fresca de maíz nixtamalizado (Gómez *et al.*, 1991).

El proceso de la molienda libera al almidón del endospermo y reduce aún más su cristalinidad, y la cocción de la masa para producir la tortilla la reduce nuevamente, y en forma drástica. Durante el enfriamiento de estos productos, el almidón se reasocia formando también complejos amilosa-lípidos. Por otro lado, un nixtamal sobrecocido absorbe más agua debido a un mayor grado de gelatinización; una vez que este tipo de nixtamal es transformado en masa, ésta adquiere propiedades de pegajosidad y adhesividad que son indeseables en la producción de tortilla. Este tipo de tortillas generalmente pierden flexibilidad o textura más rápidamente debido al fenómeno de retrogradación del almidón (Rooney y Suhendro, 1999).

La masa, durante su obtención, manejo y utilización para la elaboración de tortilla y otros productos, es sometida a diferentes tipos de fuerzas con muy diferentes niveles de compresión, incluyendo las operaciones por las cuales el molinero juzga la textura de manera empírica, por lo que resulta interesante evaluar su comportamiento bajo diferentes niveles de compresión. Otra propiedad importante de la masa para su desempeño en la elaboración de tortillas es la adhesividad y ésta es influenciada por las condiciones de proceso como temperaturas y tiempos de cocción y reposo, adición de agua y apriete de las piedras durante la molienda. En materiales semisólidos de consistencia similar a la masa, son comunes las pruebas de penetración con cilindros o conos para obtener una medida de tipo empírico de la dureza del material que es tomada como un indicador de calidad en pruebas de rutina. En este tipo de pruebas, donde la muestra no se comprime, sino que es penetrada, la distancia de penetración es seleccionada por el investigador y la dureza se calcula como la fuerza a la máxima distancia de penetración (Ramírez-Wong *et al.*, 1994).



1.2.3. La tortilla

Se conoce como tortilla, al producto elaborado con masa que puede ser mezclada con ingredientes opcionales, sometida a cocción (NMX-187-SSA1/SCFI-2002).

La cocción alcalina y el remojo provocan la disolución y el hinchamiento de las capas del pericarpio, esto hace que las paredes celulares y los componentes de la fibra dietaria de esta parte del grano se vuelvan frágiles, facilitando su remoción, lo cual obviamente disminuye el contenido de fibra dietaria insoluble. Sin embargo, y por fortuna, en este proceso la fibra dietaria soluble pasa de 0.9 % en el maíz a 1.3 % en la masa, y a 1.7 % en la tortilla. La fibra dietaria en general ha sido reconocida como un componente importante y altamente deseable en los alimentos, ya que ejerce diversas funciones fisiológicas asociadas a la salud (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

Los procesos de nixtamalización para la obtención de harina de maíz nixtamalizado y masa fresca de maíz nixtamalizado comprenden diferencias que influyen en las propiedades texturales de la masa y la tortilla y su deterioro, en estas últimas, con el tiempo. Para los fabricantes de tortilla en establecimientos tradicionales que recurren a la práctica de adicionar harina de maíz nixtamalizado a la masa fresca de maíz nixtamalizado, es importante conocer si las ventajas que les proporciona desde el punto de vista operativo producen cambios en la masa y, de ser así, qué tanto éstos impactan en la calidad de la tortilla. En las formas de elaboración de tortillas se distinguen tres procesos diferentes, entre los que se encuentran el artesanal, el de tortillerías mecanizadas y el industrial de tortilla fría envasada (Gómez *et al.*, 1989; Gómez *et al.*, 1991; Gómez *et al.*, 1992).

El método artesanal es el más utilizado en familias del medio rural, las cuales realizan el nixtamalizado de manera tradicional, ya que el maíz utilizado generalmente es producido por las mismas familias; al obtener la masa se aplana en forma circular una pequeña porción de esta con las palmas de las manos o utilizando una máquina manual para obtener discos que son cocidos



en un comal. Este método se ha modificado sustituyendo la masa por harina de maíz lo que permite un ahorro de tiempo e insumos. Sin embargo, las características organolépticas, texturales y nutricionales no son las mismas (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

El método de producción utilizado en las tortillerías mecanizadas es el que abastece a la mayoría de la población y se caracteriza principalmente por la utilización de equipos que incluyen la formación de la tortilla y su cocción. A estas máquinas se les suministra manualmente la masa utilizada, la cual forma las tortillas por medio de un sistema de rodillos que las aplana al pasar por ahí, posteriormente las coloca en una banda con calor que lleva a cabo la cocción.

En el proceso industrial de tortilla fría envasada se desarrolla a grandes volúmenes donde se utiliza principalmente harina de maíz, sin embargo, sus cualidades son muy distintas a las tortillas elaboradas de manera artesanal y aunada a su costo de distribución, el precio del producto final es más elevado haciendo que sea el de menor consumo. Sin embargo, tiene la ventaja de estar disponible en la mayoría de los establecimientos (CEDRSSA, 2014). En la actualidad, los consumidores de tortilla tienen generalmente la costumbre de almacenar las tortillas bajo condiciones de refrigeración y las someten a un ciclo de calentamiento y enfriamiento hasta que el producto se agota. Esta práctica pudiera favorecer la formación de almidón resistente, aparte del que se produce durante el proceso de la nixtamalización, lo que aumenta el beneficio que tiene la tortilla para la salud (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

El almidón, componente mayoritario en la tortilla de maíz, comienza a retrogradar tan pronto la tortilla se enfría, después de elaborada (Gómez *et al.*, 1992). La velocidad de retrogradación de cada una de las fracciones del almidón es diferente; la amilosa retrograda más rápido que la amilopectina, ya que debido a su naturaleza lineal y altamente polar tiende a formar puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo de moléculas adyacentes (amilosas y amilopectinas), por lo que éstas van perdiendo su capacidad de hidratación respecto a su situación original, lo que da un encogimiento parcial del almidón que se conoce como retrogradación. De ahí que la pérdida de calidad de la



tortilla en el corto plazo se deba principalmente a la amilosa. La amilopectina, por su parte, retrograda muy lentamente (Mestres *et al.*, 1988).

El endurecimiento se debe a la retrogradación del almidón, que en la tortilla se inicia tan pronto como ésta se enfría, después de elaborada, en el cocimiento de la tortilla, es cuando ocurre la gelatinización completa de los almidones (Gómez *et al.*, 1992).

1.2.4. Producción de tortilla

México es el principal consumidor de tortilla en el mundo, pues se estima que es consumida por el 94 % de la población, por lo que el volumen de producción y consumo es cercano a los 12 millones de toneladas de tortillas por año, lo que representa un porcentaje importante entre los productos alimentarios comercializados en el país. Se requiere una alta producción, lo que ha generado la necesidad de procesarla no sólo de manera artesanal, sino también de manera industrial. Por sus características de infraestructura y capacidad de producción, la estructura de costos de producción de tortilla muestra que es más eficiente si se produce con harina de maíz (Tabla 1.6) que si se produce a partir de masa de maíz nixtamalizado (Ver Tabla 1.7).

Los datos anteriores muestran que el costo de materia prima es aproximadamente 20 % más alto si se produce tortilla a partir de masa de nixtamal. Sin embargo, el precio al consumidor es, en promedio, un peso por kilogramo más cara la tortilla producida con harina que aquella a base de masa de nixtamal debido a los costos logísticos y de distribución. Adicionalmente, la producción a partir de harina cuenta con mayores rendimientos, reconocimiento de marca, tecnología, servicio al cliente y cobertura nacional. En tanto que la industria molinera de nixtamal continúa utilizando el método tradicional de masa de maíz, cuyos costos de producción son más elevados (Secretaría de Economía, 2012).



Tabla 1.6. Estructura de costos para elaboración de tortilla con harina de maíz

CONCEPTO	PARTICIPACIÓN (%)
PROCESO HARINA - MASA	
Costo de harina puesta en la tortillería	47.0%
Número de empleados	0.2%
Costo del kW/h	0.2%
Costo del m ³ de agua	0.2%
Valor de la amasadora	0.1%
Renta local mensual	1.3%
Gasto de mantenimiento mensual	0.3%
Subtotal	49.3%
PROCESO MASA – TORTILLA	
Número de empleados	30.3%
Costo del kW/h	1.5%
Costo del litro de gas	6.9%
Valor de la máquina	2.4%
Renta local mensual	6.6%
Gasto del mantenimiento mensual de la máquina	0.9%
Gastos administrativos mensuales	2.1%
Subtotal	50.7%
TOTAL	100%

Fuente: Minsa (2012)

Tabla 1.7. Estructura de costos para elaboración de tortilla con masa de nixtamal

CONCEPTO	%
Maíz	68.7%
Luz	4.8%
Agua	2.4%
Gas	5.0%
Renta	2.8%
Salarios	8.4%
Otros	7.8%
TOTAL	100%

Fuente: SPYMES con información de la industria (2012)

En la Tabla 1.8 se presenta el rendimiento de maíz para elaborar tortilla a partir de harina y de masa.



Tabla 1.8. Rendimiento en la Cadena de Producción Maíz-Tortilla

INSUMO (Maíz)	PRODUCTO ELABORADO	
	HARINA DE MAÍZ	MASA DE NIXTAMAL
1 kg	0.938 kg de harina de maíz nixtamalizado	-
1 kg	2.140 kg de masa	1.8 kg de masa
1 kg	1.560 kg de tortilla	1.400 kg de tortilla

Fuente: Regel Fernández Mantilla, con datos de Minsa (2005)

Como puede observarse en la tabla anterior, la eficiencia es más alta en la cadena maíz-harina de maíz-tortilla, por su rendimiento en la que por cada kilogramo de maíz se producen 1.560 kg de tortilla, mientras que en la cadena maíz nixtamalizado-masa-tortilla se producen 1.400 kg de tortilla por cada kilogramo de maíz utilizado. Sin embargo, existen estudios que señalan que la harina de maíz no reproduce las cualidades nutricionales de las tortillas elaboradas a partir de maíz nixtamalizado; por lo que, en las normas oficiales de las harinas, se incluyen especificaciones para la fortificación de la harina de maíz minerales y otros elementos importantes para la salud (CEDRSSA, 2014).

En México, las tortillas de maíz nixtamalizado han adquirido gran importancia, principalmente entre la población urbana, debido a que disminuyen la pesada labor de hacerlas uno mismo, y también porque se pueden almacenar durante un periodo de tiempo mayor. Esto presenta ventajas como el ahorro de espacio, tiempo y equipo de procesamiento; una mayor vida de anaquel, un producto homogéneo, un mejor control higiénico durante su elaboración, una baja humedad que reduce la actividad enzimática y retardar la rancidez de las grasas manteniendo sus características, y un almacenamiento en condiciones adecuadas por más de un año, facilitando de esta manera su manejo, pues se requiere solamente agregar agua para obtener la masa (Bello-Pérez *et al.*, 2009).

1.3. Harina de Maíz Nixtamalizado

De acuerdo con la Norma Mexicana NMX-F-046-S-1980 la harina de maíz nixtamalizado es el producto que se obtiene de la molienda de los granos de



maíz (*Zea Mays*) sanos, limpios y previamente nixtamalizados y deshidratados. La tabla 1.9 muestra la composición de la harina de maíz nixtamalizado.

Tabla 1.9. Composición química de la harina de maíz nixtamalizado

Componente	En 100 g
Energía (kcal)	376
Humedad (%)	7.10
Fibra dietética (g)	1.80
Carbohidratos (g)	78.4
Proteínas (g)	7.10
Lípidos (g)	3.78
Cenizas (g)	1.82
TOTAL	100

Fuente: Tablas de Uso Práctico de los Alimentos de Mayor Consumo, (2014)

Una de las características que debe tener el grano de maíz para la producción de harina es que su contenido de lípidos sea menor al 4 % para evitar la descomposición de las grasas, conocido como enranciamiento en las harinas. La ventaja práctica de utilizar HMN es que únicamente se debe rehidratar con agua para obtener la masa, la cual es moldeada y cocida para obtener las tortillas. Esto reduce considerablemente el costo de mano de obra, la inversión para equipo, los problemas asociados con la adquisición del grano de maíz y la generación de desechos durante la elaboración del nixtamal. Por esto, la producción de HMN se ha incrementado significativamente en los últimos 10 años. Las dos compañías más grandes de México han expandido sus operaciones a Estados Unidos, Centroamérica y Europa (Almeida-Domínguez *et al.*, 1996).

Las desventajas del uso de HMN son su mayor precio, el sabor y la textura de las tortillas, comparadas con la masa, por ello los productores de HMN intentan optimizar los procesos con mejoras en la calidad. Aunque las características fisicoquímicas de las HMN producidas industrialmente son más consistentes, pequeñas variaciones en el proceso afectan significativamente la calidad de los productos elaborados con éstas. Entre las principales propiedades fisicoquímicas asociadas con la funcionalidad de las HMN están la distribución



del tamaño de partícula, pH, la capacidad de absorción de agua y la reología de las masas (Figueroa *et al.*, 1997; Campus-Baypoli *et al.*, 1999).

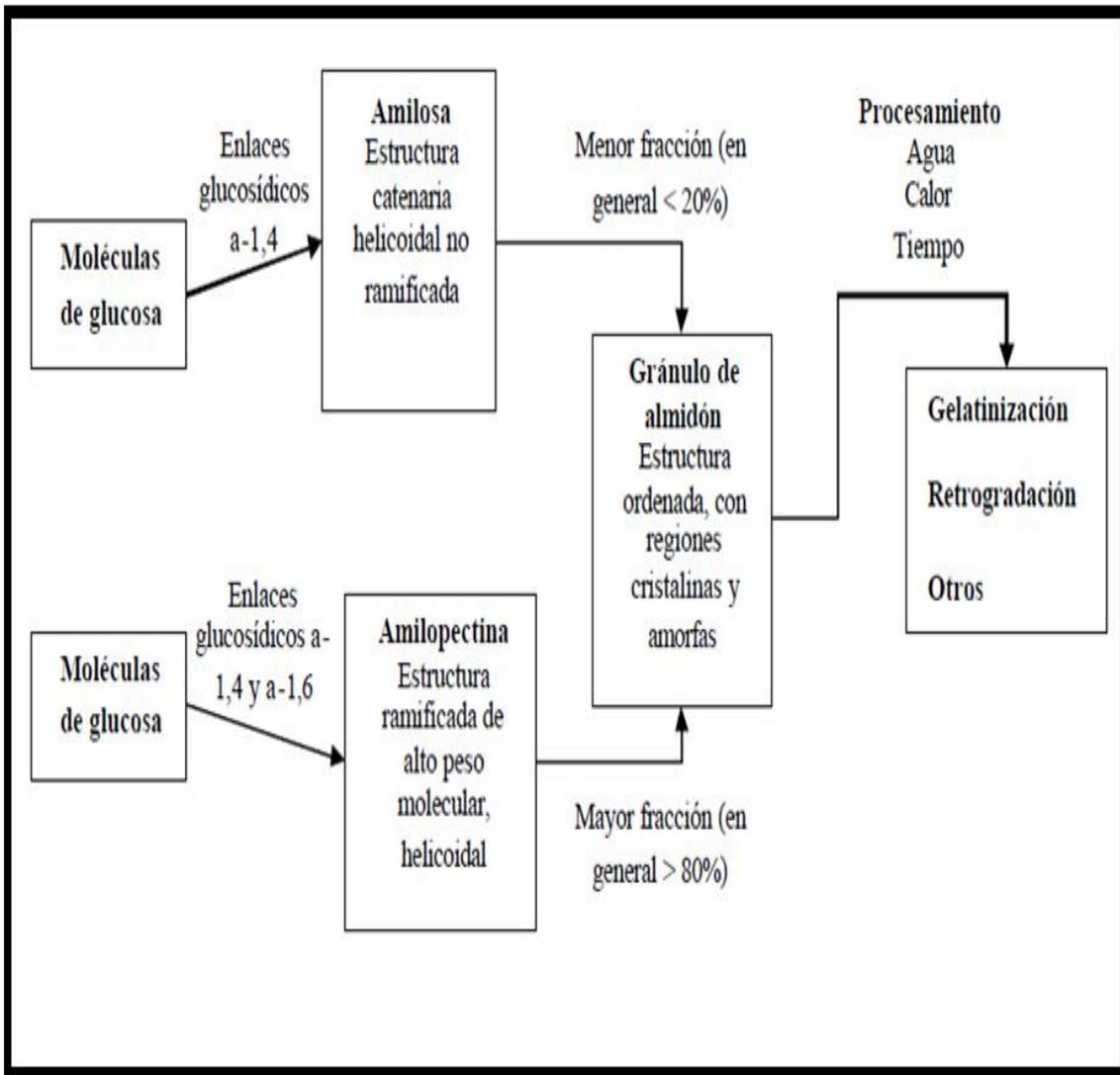
1.4. Tortilla endurecida

Se conoce como tostada o tortilla endurecida al producto elaborado a partir de tortilla o masa que puede ser mezclada con ingredientes opcionales, sometido a un proceso de horneado, freído, deshidratado o cualquier otro, hasta obtener una consistencia crujiente y rígida (NOM-187-SSA1/SCFI-2002).

1.5. Almidón

El almidón es un carbohidrato de reserva, sintetizado y almacenado como fuente de energía en plantas superiores; además después de la celulosa, es el segundo hidrato de carbono más abundante en la biosfera. Aunque el contenido de almidón varía según la fuente de intención, la más importante son los cereales (maíz, arroz, trigo) con un contenido aproximado de 30-80 % en leguminosas (frijol, chícharo, haba) un 25-50 % y en tubérculos (papa, tapioca, yuca) representa un 60-910 % de la materia seca. De la producción mundial de almidón aproximadamente el 83 % es obtenido del maíz; después la fuente más importante es el trigo con un 7 %, papa con un 6 % y tapioca con el 4 % (Biliaderis 1991 a; Buléon *et al.*, 1998; Bello y Paredes, 1999; De Baere, 1999; Bernal y Martínez, 2006).

El almidón consta de dos estructuras primarias, la amilosa, que es un polímero lineal con uniones α -D-(1-4), y la amilopectina, que es un polímero ramificado con uniones α -D-(1-4) y α -D-(1-6). De estos dos polímeros el principal constituyente del almidón es, comúnmente, la amilopectina, estando la fracción exacta determinada por el origen botánico (Sajilata, 2006). La amilosa y amilopectina tienen distintos grados organizacionales desde el nivel molecular hasta el nivel ópticamente perceptible, es decir, distintos niveles de empaque desde la conformación espacial de las moléculas, hasta llegar a formar el gránulo de almidón Figura 1.2 que es como se encuentra el almidón en las plantas (Browman, 2001; Sajilata, 2006).



Fuente: Browman (2001); Sajilata (2006)

Figura 1. 2 Organización básica del almidón. Los procesos culinarios y/o tecnológicos modifican la microestructura del almidón de manera importante.

Estos gránulos se encuentran en los cloroplastos de hojas verdes y en los amiloplastos de semillas, legumbres, y tubérculos. El almidón se encuentra en grandes cantidades en cereales, raíces comestibles y legumbres, siendo el carbohidrato de depósito de las plantas y la principal fuente dietaria de carbohidratos, y, por ende, de energía del ser humano (Browman 2001; FAO 2004).



Tabla 1.10. Principales formas en que el almidón puede encontrarse en un alimento respecto a su estado físico y las técnicas para evaluar dichos estados

Estado físico del almidón					
Tipo de almidón	Estado de las cadenas de amilosa y amilopectina	Fuente	Capacidad de absorber agua	Digestibilidad	Técnica para evaluar estado del almidón y principio
Nativo (gránulos de tamaño variable, de 10 a 80µm)	Semicristalino (30% cristalino 70% amorfo)	Alimentos crudos principalmente	30% de su peso a temperatura ambiente (<50°C)	Baja, la menor de todas	Calorimetría diferencial de barrido; se basa en medir los cambios en la energía interna
Gelatinizado	Amorfo	Alimentos procesados	25 ^a 30 veces su volumen original	Alta, la mayor de todas	Microscopia; se puede obtener información sobre número de gránulos, forma, tamaño, etc.
Retrogradado	Semicristalino (entre nativo y gelatinizado)	Alimentos procesados, almacenados	Entre nativo y gelatinizado	Intermedia, entre nativo y gelatinizado	
Almidón en una matriz (de proteína, fibra, etc.)	El almidón puede estar en cualquier estado nativo, gelatinizado o retrogradado	Cualquier alimento	Depende mucho de la disponibilidad de agua en la matriz	Intermedia, influenciada por la matriz	Difractometría de rayos X; se puede saber el contenido y tipo de estructura cristalina

Fuente: Salijata 2006; Fardet 1998

1.5.1. Composición química del almidón

Químicamente, el almidón es un polisacárido semicristalino compuesto por D-glucopiranosas unidas entre sí mediante enlaces glucosídicos. El almidón está formado por dos polímeros de diferente estructura (amilosa y amilopectina), los cuales se diferencian por las uniones que presentan dentro del granulo de almidón y que además representan cerca del 98-99% del peso en seco. La proporción de esto dos polímeros varía según la fuente botánica y su organización física dentro de la estructura granular, confiriéndole propiedades



fisicoquímicas y funcionales únicas (Tabla 1.11). A pesar de la química simple del almidón, las moléculas que lo conforman son variables y complejas (Biliaderis 1991a; Tester *et al.*, 2004; Cowieson, 2005).

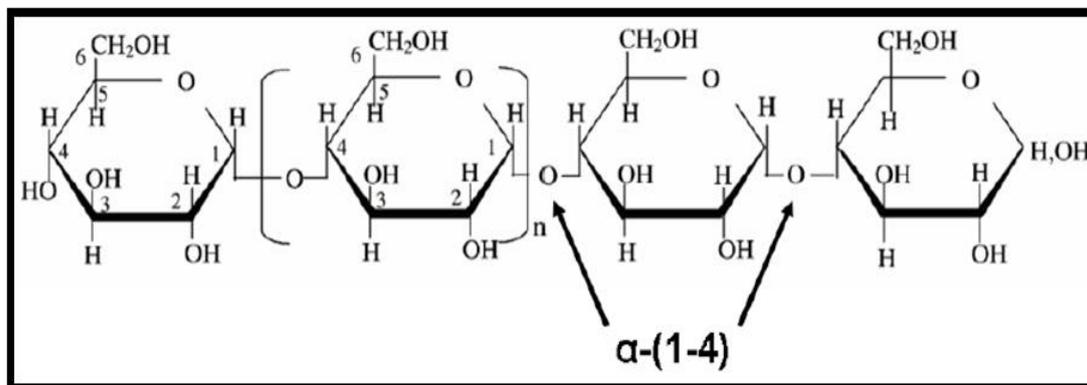
Tabla 1.11. Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón

PROPIEDAD	Amilosa	Amilopectina
Estructura molecular	Lineal	Ramificada
Longitud promedio de cadena	10 ³ Da	20-25 Da
Grado de polimerización	10 ³ Da	10 ⁴ - 10 ⁵ Da
Complejo con yodo	Azul (650 nm)	Púrpura (550 nm)
Afinidad de yodo	19-20%	1%
Valor azul	1.4	0.05
Estabilidad en solución acuosa	Retrograda fácilmente	Estable
Hidrolisis con β-amilasa	70%	55-60%
Hidrolisis con β-amilasa y dextrinaza	100%	100%
Propiedades de película	Fuerte	Quebradiza

Fuente: Biliaderis (1991 a)

- **Amilosa**

La amilosa Figura 1.3 es un polímero lineal formado por D-glucopiranosas que se encuentran unidas entre sí por enlaces α (1-4) que representan un 99% de su estructura, también se ha comprobado la presencia de ciertas ramificaciones unidas por enlaces α (1-6). Dichas ramificaciones se encuentran de manera espaciada e infrecuente, lo que permite ver su comportamiento esencialmente lineal (Mua y Jackson 1997; Biliaderis, 1998; Buléon *et al.*, 1998).



Fuente: Tester y Karkalas (2002)

Figura 1. 3 Estructura química de la amilasa.

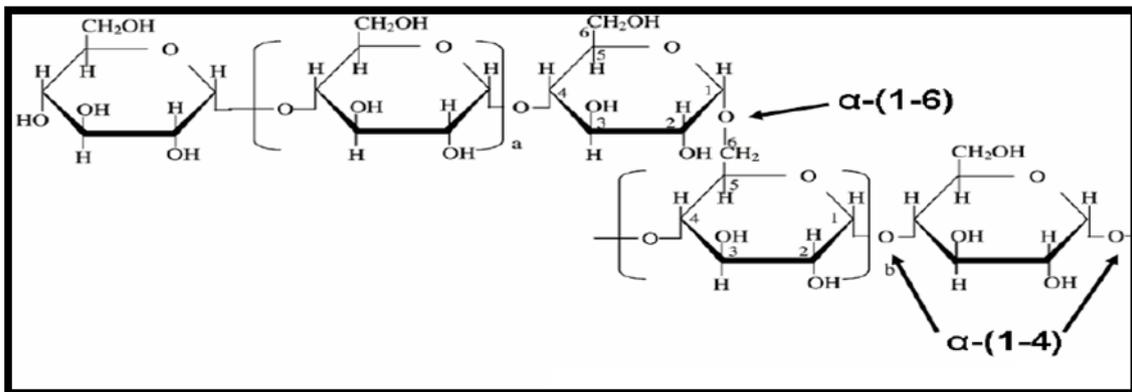


Por su contenido en amilosa, los almidones pueden ser clasificados en diferentes grupos como los son almidones cerosos (waxy) que tienen muy poca cantidad de amilosa, alrededor de 1-2 %; los normales que contienen entre 17-24 % de amilosa y los altos en amilosa que contienen 70 % o más de este polímero (Moore *et al.*,1984).

- **Amilopectina**

La amilopectina Figura 1.4 es un polímero semicristalino y altamente ramificado, formado por aproximadamente 595,238 unidades de D-glucopiranosas unidas mediante enlaces α (1-4) que representan un 92-96 % con puntos de ramificación unidos mediante enlaces α (1-6) que representan un 5-6% de su estructura.

Dichas ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15 o 25 unidades dependiendo del contenido de amilosa en el almidón (Mua y Jackson 1997; Biliaderis, 1998; Tang *et al.*, 2002).



Fuente: Tester y Karkalas 2002

Figura 1. 4 Estructura química de la amilopectina.

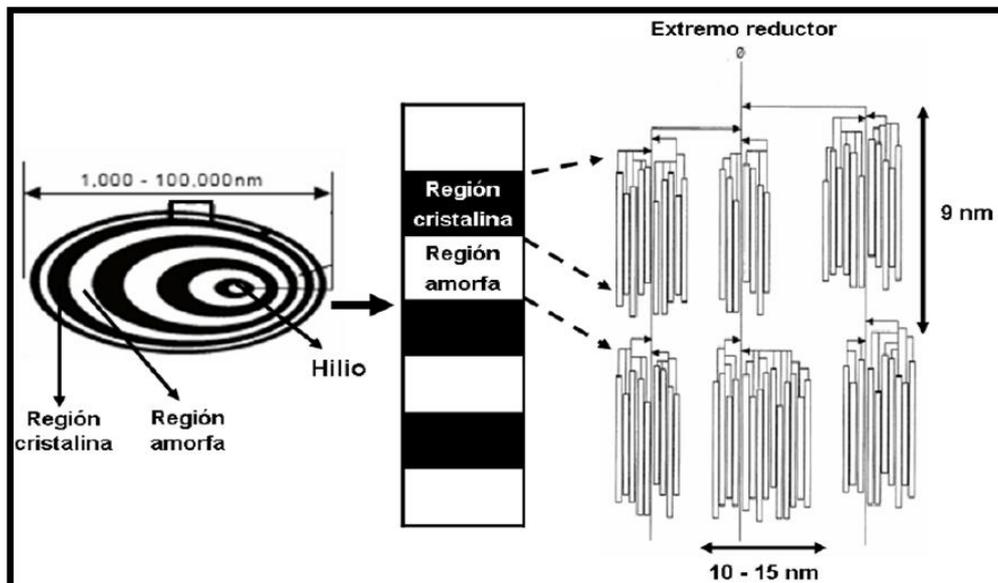
Dependiendo de la fuente botánica, la amilopectina es el principal componente en la mayoría de los almidones (70-80 %), alcanzando en ciertos casos, niveles de hasta 98-99% en los almidones tipo cerosos (Erlingen y Delcour, 1995).



1.5.2. Gránulo de almidón

El almidón está organizado en partículas discretas conocidas como gránulos, cuya morfología, composición química y estructura molécula (arreglo relativo de las macromoléculas en estado sólido) son distintas de una especie a otra. Debido a que la amilopectina es el componente más abundante en el almidón, este polímero es responsable de que el granulo presente (Hoseney *et al.*, 1986; Tang *et al.*, 2002).

1. Una estructura organizada en forma de anillos Figura 1.5, las moléculas de amilopectina se alinean a lo largo de un eje imaginario que se extiende desde el hilo (punto de origen) del granulo hasta el exterior de este.
2. Cierta propiedad semicristalina formando así dos regiones Figura 1.5; una cristalina y otra amorfa, que dan al granulo su característica de birrefringencia, fenómeno conocido como la cruz de malta. La región cristalina está formada por cadenas de amilopectina estructuradas en racimos, mientras que la región amorfa está formada por puntos ramificados entre la amilopectina y la amilosa.



Fuente: Bernal y Martínez (2006); Tester y Debon (2000)

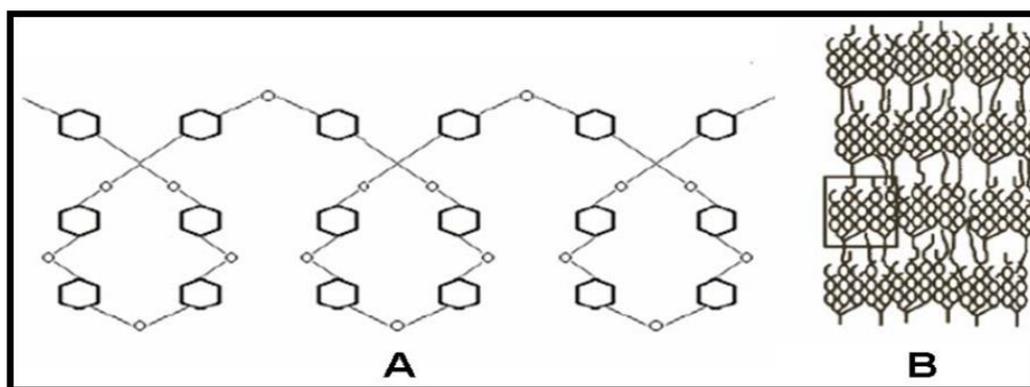
Figura 1. 5 Estructura del granulo de almidón.



El gránulo de almidón y su tamaño son determinantes en su procesabilidad, lo cual afecta la solubilidad (en medio plastificante) y el poder de hinchamiento granular (que facilita la liberación de cadenas poliméricas solubles para formación de una única fase amorfa coherente) (Van Soest y Vliegenthart, 1997; Kaur y Shingh, 2002; Singh *et al.*, 2003). El hinchamiento granular y la liberación de material soluble comienza en el hilum del gránulo de almidón y rápidamente se extiende a la periferia (Singh *et al.*, 2003).

French. (1984), propuso un modelo, el cual describe que la amilopectina se encuentra en racimos Figura 1.6 dentro del granulo de almidón. Esto originaba que las regiones cristalinas y amorfas, se organizan en forma alternada. Las cadenas se organizan en dobles hélices, las cuales tienen una longitud aproximada de 9 nm de largo. Las regiones amorfas, se presentan a intervalos de 2-4 nm y contienen la mayor cantidad de enlaces α (1-6), siendo relativamente susceptibles a agentes hidrolíticos, mientras que la región cristalina compuesta por moléculas de amilopectina en forma de racimos tiene 5-7 nm de diámetro y 10-15 nm de longitud (Manners, 1989; Blennow *et al.*, 2002).

El análisis de difracción de rayos X produce dos tipos de patrones espectrales A y B como lo muestra la Figura 1.6 que provienen de dos tipos de estructuras cristalinas.



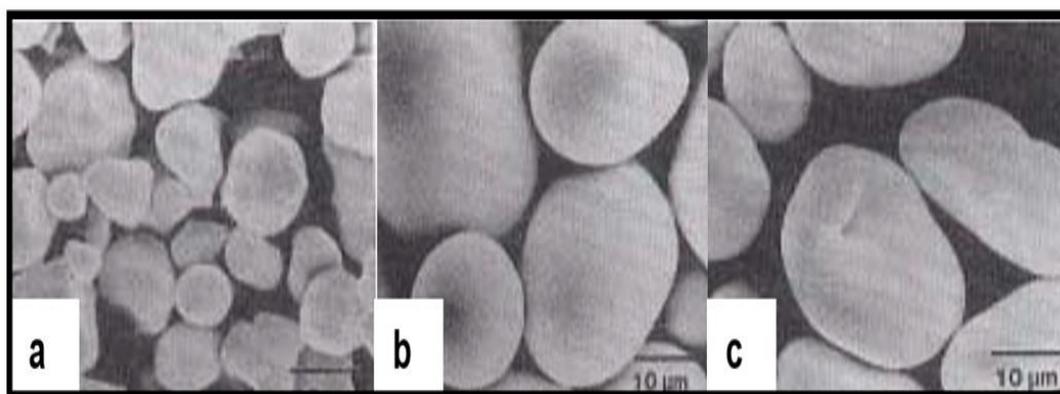
Fuente: Thomas y Atwell (1999); Smith *et al.*, (1997)

Figura 1. 6 Estructura helicoidal de la amilosa (A) y estructura en racimos de la amilopectina (B).



Los almidones de cereales presentan un patrón tipo A, mientras que los almidones de tubérculos presentan un patrón de tipo B, y los de las leguminosas un patrón intermedio tipo C, que es un producto de una mezcla de patrones de tipo A y B (Gernat, 1990).

En general, los gránulos de tubérculos (ej. Patata) son grandes y esféricos Figura 1.7 mientras que los de cereales son pequeños y poliédricos, Figura 1.7 b y los de las leguminosas con forma de riñón Figura 1.7 c (Gallant, 1992).



Fuente: Robyt (1997)

Figura 1. 7 Fotografías de los gránulos de almidón obtenidas por microscopio de Scanning. a) Maíz; b) Patata; c) Guisante.

1.5.3. Modificación de la estructura de los gránulos de almidón

Cuando los gránulos de almidón son tratados por calor, se desorganiza irreversiblemente su estructura cristalina. Cuando el almidón es calentado con un exceso de humedad se produce la gelatinización, que consta de dos etapas. En la primera, que tiene lugar a 60-70 °C, se produce la disgregación de los gránulos del almidón (Colonna y Mercler, 1985). En la segunda, alrededor de 90 °C, el almidón pierde su estructura granular permaneciendo únicamente fragmentos de amilopectina en una solución de amilosa (Jing-ming y Sen-lin, 1990). Sin embargo, la respuesta de los almidones a diferentes condiciones de temperatura y humedad varían según el tipo de granulo. En general los gránulos de tamaño reducido requieren temperaturas de gelatinización más elevadas que los de menor tamaño (Chiotell y Le Mestle, 2002). En el caso de los cereales, los gránulos ricos en amilosa pierden su estructura más



lentamente que los ricos en amilopectina (Vasanthan y Bhatta, 1996), debido a que su mayor contenido en complejos amilosa-lípidos dificulta la hidratación del granulo.

1.5.4. Evaluación del estado físico del almidón

La evaluación de la microestructura de los almidones se realiza mediante distintas técnicas que tratan de estimar el orden interno de los gránulos, a través de determinar distintos parámetros o valores que son dependientes del ordenamiento molecular del almidón. Entre las técnicas más usadas se cuentan: la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su nombre en inglés), que determina la temperatura a la cual suceden cambios de estado (cambio en orden interno) y el flujo de calor involucrado en dichos cambios (Chung, 2006); difracción de rayos X, la cual entrega espectros característicos (gráficas) para cada tipo de almidón en cuanto a su estructura interna (diferencias de fracción cristalina) (Farhat, 2000); y el procesamiento y análisis de imágenes (procesamiento y análisis computacional), con lo que se obtiene información numérica que describe cuantitativamente la forma de los gránulos, número, o cualquier otro parámetro extraíble de imágenes obtenidas por microscopía (Srikaeo, 2006).

1.5.5. Evaluación del estado físico del almidón en la respuesta glicémica

El almidón es una fuente de carbohidratos de alto valor energético, sin embargo, una parte del almidón ingerido es resistente a la digestión, por lo que se conoce como almidón resistente (AR) (Langkilde *et al.*, 2002).

Uno de los factores que más afecta la respuesta glicémica de un alimento es la mayor o menor susceptibilidad de sus carbohidratos a ser digeridos y absorbidos en nuestro sistema digestivo. Es decir, se puede modificar la respuesta glicémica (expresada como IG o CG) de un alimento si se logra variar el grado de digestión y absorción de los carbohidratos que contiene (Granfeldt, 2006). El AR ha adquirido gran importancia en la nutrición ya que se le ha relacionado con la reducción en el consumo de calorías y el índice glicémico, estimulación de la microflora intestinal benéfica y prevención de algunas enfermedades cardiovasculares (Lehman *et al.*, 2002). El almidón



resistente se clasifica en cuatro fracciones: el almidón resistente tipo 1 (AR1), se refiere al almidón físicamente inaccesible; el almidón resistente tipo 2 (AR2), son los gránulos nativos que no han sido sometidos al proceso de cocción; el almidón resistente tipo 3 (AR3), es el almidón retrogradado que se forma en los alimentos que han sido cocinados y almacenados y; el almidón resistente tipo 4 (AR4), es el almidón elaborado por métodos químicos (Sajilata *et al.*, 2006).

Tabla 1.12 Clasificación nutricional de almidón para humanos, in vitro

Tipo de almidón	Ejemplos de alimentos	Posible digestión en intestino delgado
Almidón rápidamente digerible (RDS)	Alimentos amiláceos recientemente cocidos	Rápido
Almidón lentamente digerible (SDS)	Mayoría de los cereales crudos	Lenta pero completa
Almidón resistente (RS)		
1. Almidón físicamente inaccesible. RS-1	Granos y semillas parcialmente molidos	Resistente
2. Gránulos de almidón resistentes. RS-2	Papa cruda y plátano	Resistente
3. Almidón retrogradado. RS-3	Papa, pan y avenas refrigerada, cocinados	Resistente
4. Almidón químicamente modificado. RS-4	Modificación inducida	Resistente

Fuente: Englyst y Cummings (1992)

El almidón resistente se encuentra de forma natural en frutas (Lehman *et al.*, 2002; Bello-Pérez *et al.*, 2006), leguminosas (Vargas-Torres *et al.*, 2006) y tubérculos (Lösel y Claus, 2005). En su estado natural, el almidón está organizado en partículas conocidas como gránulos cuya morfología, composición química y estructura son características de cada especie; estos gránulos de almidón nativo son altamente resistentes a la digestión (Thompsom, 2000). Entre las propiedades con mayor influencia en la presencia de AR en los gran, 2005) y la cantidad de amilosa (Magalhães *et al.*, 2005).



1.5.6. Cambios hidrotérmico en el almidón

- **Fenómeno de gelatinización**

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hidratan al calentarse en un medio acuoso, a este proceso se le conoce como gelatinización. Esto origina la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del granulo, cambia de una forma semicristalina a una forma eventualmente amorfa (Biliaderis *et al.*, 1980; Tester y Debon, 2000).

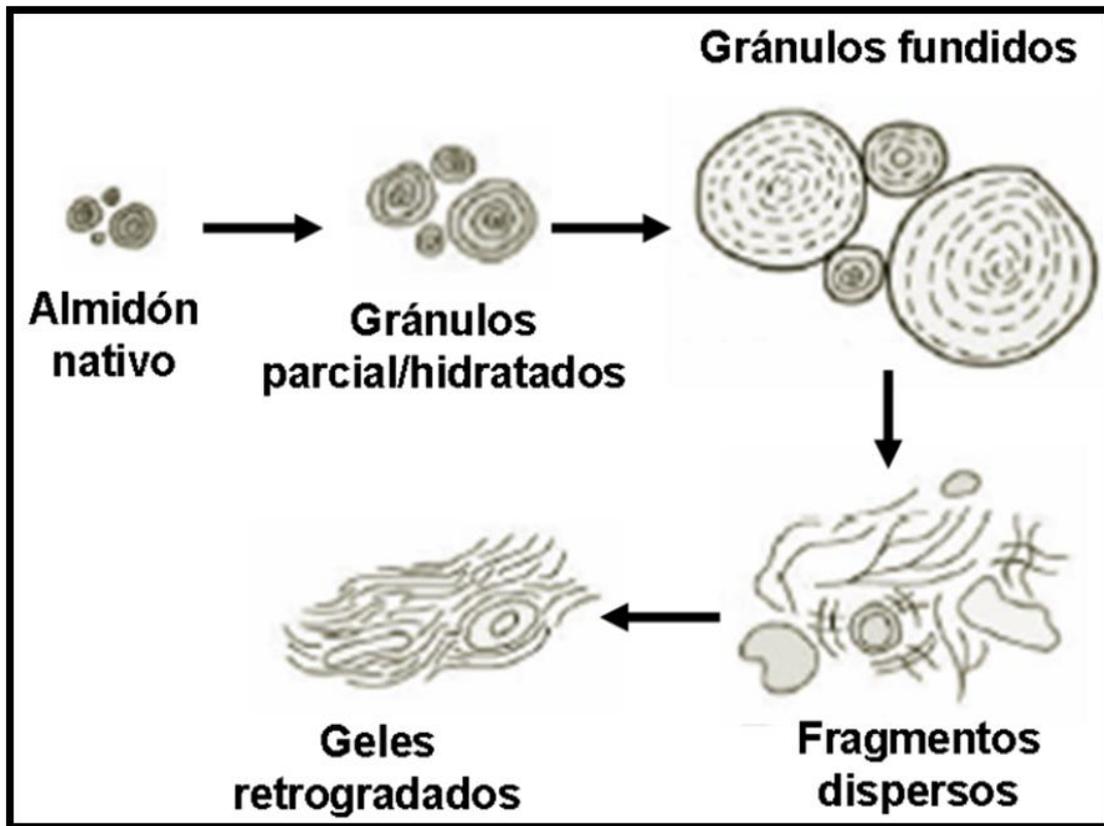
La gelatinización total del granulo Figura 1.8 se produce normalmente de un intervalo amplio de temperatura. Se ha postulado (Biliaderis, 1991b) que son tres los procesos que constituyen a este fenómeno. Estos procesos son eventos fuera del equilibrio que a su vez resultan en los fenómenos meta-estables de gelatinización, gelación y retrogradación del almidón. Estos eventos son: a) difusión del agua dentro del gránulo de almidón; cuando empieza a absorber agua, los puentes de hidrogeno de la región amorfa se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilo libres, b) fusión de la región amorfa, se caracteriza por una transición hélice-enrollamiento al azar que es facilitada por la hidratación, las cadenas de amilosa se difunden en medio acuoso y tienen una mayor movilización molecular dentro del gránulo, en este punto el hinchamiento es reversible (Camire *et al.*, 1990; Tester y Debon, 2000) y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden, por ejemplo la birrefringencia, y c) desintegración de las zonas cristalinas cuando el calentamiento es continuo; en este punto el hinchamiento llega a ser irreversible debido a la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (amilopectina) hasta que finalmente se pierde su estructura (Lai y Kokini, 1991). La amilosa fuera del gránulo forma un amalla tridimensional y produce un gel (Hoseney *et al.*, 1986; Biliaderis, 1991a).

Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización, presentan diversas propiedades las cuales van a depender del contenido de amilosa y amilopectina (Leloup *et al.*, 1990; Tester y Debon, 2000).

La temperatura a la cual ocurre este proceso se le conoce como temperaturas de gelatinización (Tg). Cuando la cantidad de agua es limitada, no ocurre una



gelatinización completa en el intervalo usual de temperatura. Sin embargo, conforme la temperatura se incrementa las regiones cristalinas se funden (Slade y Levine, 1991; Tester y Debon, 2000).



Fuente: Rooney y Huang (2001)

Figura 1. 8 Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua.

El proceso de gelatinización puede estar influenciado por diversos factores (tiempo, temperatura, humedad, almacenamiento y/o preparación del material), por ello se utilizan diferentes técnicas para su investigación como: punto final de birrefringencia, viscosidad, difracción de rayos X, valoración azul del complejo amilosa/yodo, digestibilidad enzimática, resonancia magnética nuclear, entre otras como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que es una de las técnicas más empleadas (Biliaderis *et al.*, 1980; Jacobs y Delcour 1998, Ojeda *et al.*, 2000; Calcetas y Suarez, 2001; Fukuoka *et al.*, 2002).



- **Fenómeno de retrogradación**

El término retrogradación, ha sido utilizado para describir los cambios que ocurren cuando las moléculas de almidón gelatinizado empiezan a reorganizarse Figura 1.7 formando una o más estructuras ordenadas, es decir pasan de un estado inicial amorfo a un estado final más cristalino, se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización. La retrogradación es un proceso complejo y depende de muchos factores, como el tipo y concentración del almidón, regímenes de cocimiento y enfriamiento, pH y la presencia de solutos como lípidos, sales, azúcares (Biliaderis *et al.*, 1980; Biliaderis 1991a; Gudmundsson, 1994; Liu y Thompson, 1998; Cowieson, 2005).

El proceso de retrogradación consiste en dos etapas: 1) la gelación de las cadenas de amilosa que son exudadas del gránulo durante la gelatinización y 2) la recristalización de la amilopectina (Biliaderis 1991a). Se ha visto que la retrogradación o cristalización de geles de almidón a corto plazo, se atribuye a la gelación y cristalización de la fracción de amilosa (Sievert y Wursch, 1993; Jacobs y Delcour, 1998;) y los cambios que ocurren a largo plazo durante el almacenamiento de geles de almidón, a la fracción de amilopectina, esto puede ser debido a la magnitud de su estructura, a temperatura ambiente la vida promedio de su recristalización es de 2 a 10 días (Singh *et al.*, 2007).

La formación de estos cristales viene acompañada por un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis). La presencia de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor (Tester y Debon, 2000; Rooney y Huang, 2001).

Este fenómeno ocurre en geles de almidón o en productos horneados, fritos o extruidos, donde las moléculas de almidón interactúan después del añejamiento. La retrogradación del almidón o el endurecimiento de los productos es más lenta cuando el contenido de humedad es mayor (Tester y Debon, 2000).

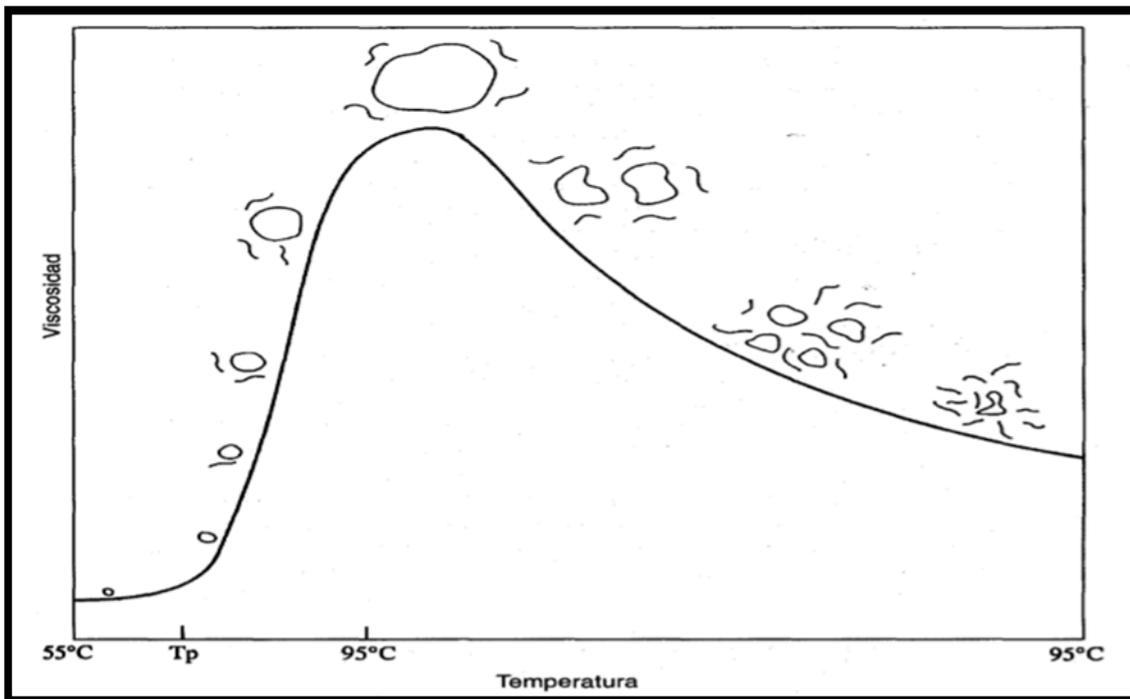


- **Fenómeno de pastificación**

El fenómeno de plastificación es resultado del calentamiento continuado de los gránulos de almidón en un exceso de agua lo que genera un mayor hinchamiento de los gránulos, lixiviación adicional de componentes solubles (amilosa principalmente) y, eventualmente, de manera especial si se aplican fuerzas de cizalla, disrupción total de los gránulos. Este fenómeno resulta en la formación de una pasta de almidón. El hinchamiento de los gránulos y la disrupción da lugar a una masa viscosa (la pasta) que consiste en una fase continua de amilosa y/o amilopectina solubilizadas y una fase discontinua de restos de los gránulos. La dispersión molecular completa no es alcanzada, con excepción quizá de existir condiciones de alta temperatura, elevada fuerza de cizalla y exceso de agua (Fenemma, 2000).

El enfriamiento de una pasta de almidón de maíz caliente resulta en la formación de un gel rígido, firme y viscoelástico. Cuando los gránulos de almidón se calientan en presencia de suficiente agua (al menos el 60 %), y se alcanza una temperatura específica, las regiones amorfas plastificadas del gránulo sufren una transición de fase de un estado de vidrio a otro de goma. Las moléculas de agua penetran entre las cadenas, rompen los enlaces entre las mismas y establecen capas de hidratación alrededor de las moléculas así separadas lo que da lugar a que los gránulos se hinchen hasta alcanzar un tamaño varias veces superior al original (Fenemma, 2000).

Si una suspensión de almidón se agita moderadamente y se calienta, los gránulos embeben agua hasta que la mayor parte es absorbida por ellos, forzándolos a hincharse, y a presionar unos contra otros hasta llenar el recipiente que los contiene en forma de una pasta altamente viscosa Figura 1.9. Los gránulos así hinchados se rompen fácilmente, y son desintegrados por agitación, lo que resulta en una disminución de la viscosidad. Conforme se van hinchando, las moléculas de amilosa hidratadas difunden a través de la pasta hasta la fase externa (agua), fenómeno que es responsable de algunos aspectos del comportamiento de la pasta (Fenemma, 2000).



Fuente: Fenemma (2000)

Figura 1. 9 Cambios en la molécula de almidón durante la pastificación en función de la temperatura.

1.6. Operaciones unitarias y métodos de análisis de fundamentos

1.6.1. Molienda

La molienda es la operación unitaria que reduce el volumen promedio de las partículas sólidas al dividir y/o fraccionar una muestra sólida, implica solo una transformación física que debe conservar las características de la materia prima. Se pueden emplear molinos que aplican fuerzas preponderantes de impacto, cizalla o la combinación de ambas. La forma en que se aplica la fuerza depende de su magnitud, dirección y velocidad, permitiendo que las partículas la absorban en forma de tensión, produciendo una deformación en su estructura y cuando se sobrepasa este límite, es entonces que el material se fractura produciendo nuevas superficies (Cortázar *et al.*, 2008).

El molino pulverizador de turbina Figura 1.10 es el sistema más eficiente para la reducción de partículas y tiene diversas aplicaciones que auxilian a las diferentes industrias que requieren moler en sus procesos productivos. La



cámara de molienda consta de un forro de molienda dentado, con seis martillos dentados y fijos al rotor que permiten la reducción del material a la aplicar la combinación de fuerzas de impacto y cizalla. En la parte inferior de la cámara de molienda se ajustan las cribas con dispositivos sujetadores, cuenta con un motor de 1.61 KW, trabaja con tamices de diferentes medidas.



Figura 1. 10 Molino Pulvex.

1.6.2. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico por tamizado es una operación unitaria que consiste en la separación mecánica de las fracciones de tamaño de partícula del cualquier material por medio de un juego de tamices con una abertura conocida. Los tamices se componen de una malla metálica formada de alambres de diversos grosores. El grosor de los alambres y su tamaño está normado y depende del sistema utilizado. Los sistemas de tamices más utilizados son las series Tyler (Gran Bretaña), escala A.S.T.M. (E.U.A.), escala Gost 3585-73 (URSS). Escala internacional ISO.

Los tamices se colocan uno encima de otro de mayor a menor abertura y la muestra de sólidos granulares cuidadosamente pesada se vierte en el tamiz superior para colocar después la tapa, a continuación, el conjunto de tamices es colocado en un Ro-Tap Figura 1.11



Figura 1. 11 Ro – Tap.

Este equipo se somete a vibraciones y golpes durante un período de tiempo determinado, para harinas de maíz nixtamalizado el tiempo recomendado es de 10-15 minutos. Así la harina para por un tamizado quedando los tamaños de partícula mayores retenidos a través de las diferentes aberturas de cada uno de los tamices.

Cuando el proceso termina, se pesa cada uno de los tamices incluyendo a la charola y se registra el peso obtenido para continuar con el análisis, dicho análisis puede realizarse de manera gráfica, tabular o analítica de acuerdo con las necesidades del trabajo. De esta manera se obtiene el rendimiento de la harina el cual debe corresponder a lo establecido en las normas mexicanas, el cual nos indica que 75 % de la harina pasa por el tamiz 60 USA (NMX-046-S-1980; Zeki-Berd, 2009).

1.6.3. Perfil y pico máximo de viscosidad

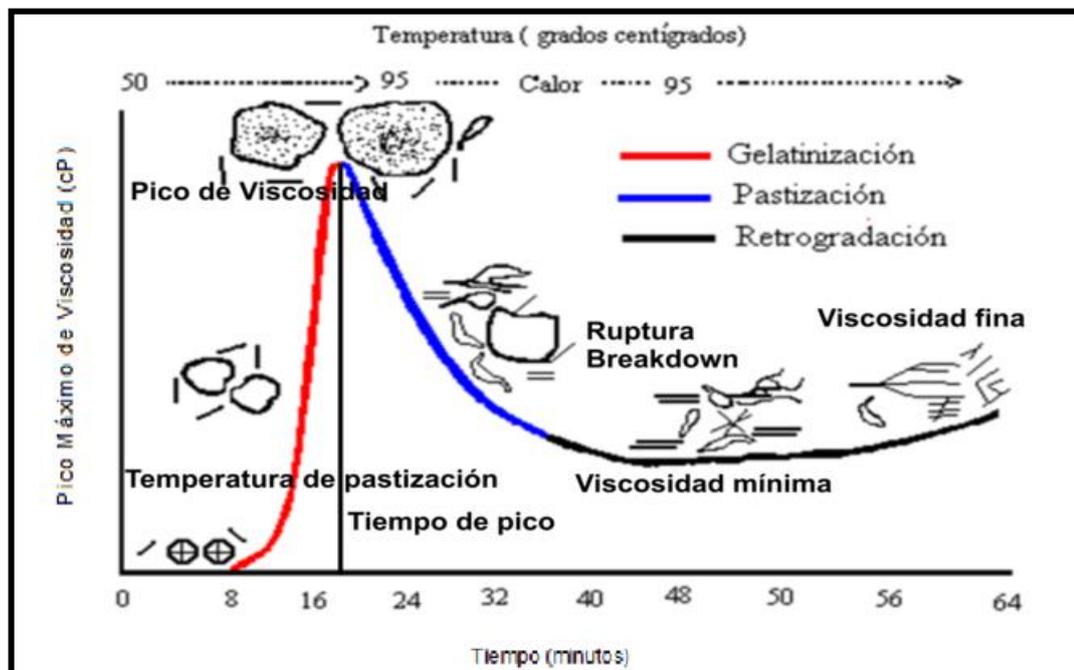
El almidón existente en el grano de maíz es fundamental para la elaboración de tortilla y otros derivados del maíz, al ser sometido a tratamiento térmico se producen los fenómenos que afectan la textura de estos productos tales como la viscosidad que puede medirse mediante un reómetro con celda de almidones. Con este instrumento se obtiene una gráfica llamada perfil de viscosidad esta gráfica ejemplifica los cambios que genera la temperatura en la textura del alimento y los diferentes fenómenos por los que atraviesa. Las



partículas finas de HMN desarrollan los tres puntos característicos del perfil de RVA como son el pico máximo de viscosidad, breakdown y viscosidad final. En harinas de maíz nixtamalizado, el punto más importante es el pico máximo de viscosidad presentado, ya que refleja el estado de la harina, después de su procesamiento. Esto indica cómo se realizó el procesamiento de los granos de maíz, en el tratamiento térmico alcalino, la molienda húmeda y la molienda seca del granulado.

Los datos más importantes de un viscoamilograma son los representados en la Figura 1.2 de acuerdo con lo reportado por D' Appolonia (1995):

- La temperatura en la cual el gel empieza a ser perceptible.
- El pico máximo alcanzado por la suspensión.
- La temperatura a la cual se presenta el pico máximo.
- La viscosidad de la muestra alcanzada después del calentamiento permanente a 90 °C.
- La viscosidad final alcanzada por la muestra cuando finaliza la medición.



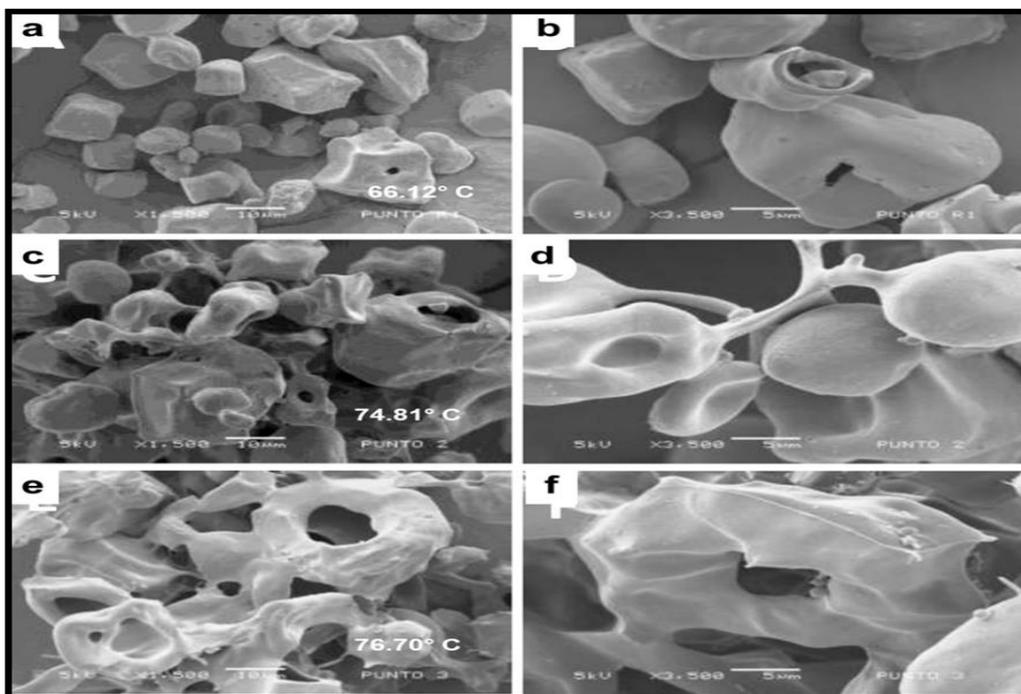
Fuente: D'Appolonia 1995

Figura 1. 12 Ejemplo de perfil viscoamilográfico de harinas.



Rincón-Londoño *et al* (2016) analizaron los cambios morfológicos que ocurren en el almidón de maíz durante el perfil de viscosidad aparente por medio de una microscopía electrónica de barrido Figura 1.13

Muestran que a 66 °C Figura 1.13a los gránulos de almidón desarrollan una morfología poliédrica; en el punto 2 se observaron ramificaciones que interconectan los gránulos formados por amilosa y amilopectina exudadas a una temperatura superior del punto de gelatinización (Figura 1.13b); para el punto 3 los gránulos empiezan a mostrar una estructura en forma de “dona” como resultado del calentamiento y cizalla, así mismo estas “donas” comienzan a interconectarse y a disminuir el flujo del sistema produciendo un incremento en la viscosidad aparente Figura 1.13 (c) ; finalmente en esta etapa la estructura de “donas formada comienza a deshacerse y formar pequeñas hojuelas que corresponden al pico de viscosidad y se observa una red filamentosa entre ellas para este punto los gránulos de almidón no existen Figura 1.13 d.



Fuente: Rincón Londoño 2016

Figura 1. 13 Microscopía electrónica de barrido para el perfil de viscosidad de almidón de maíz región I; a) Punto 1 1500X, b) Punto 1 3500X, c) Punto 2 1500X, d) Punto 2 3500X, e) Punto 3 1500X, f) Punto 3 3500X.



1.6.4. Calcio

Esta determinación es importante para conocer la concentración de calcio en la harina de maíz nixtamalizada ya que la fijación de calcio después de procesar a los granos varía en el tratamiento térmico-alcalino y en el lavado. Esta actividad se realizó por espectrofotometría de absorción atómica para muestras de grano crudo de acuerdo con el método descrito por Fernández *et al.*, (2002).

Esta técnica espectroscópica destruye la muestra y determina cuantitativamente el elemento presente. Se realizó el análisis de la mayoría de los elementos de la tabla periódica, en muestras o extractos líquidos. Para determinar el analito en la muestra fue necesario proporcionarles energía a los átomos y subir el nivel a los electrones, lo que se llevó a cabo en el equipo utilizando una lámpara de cátodo hueco que debe ser del analito que se analizó, que en este caso fue calcio. 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. La absorción de energía y la concentración del analito están cuantitativamente relacionadas con la ley de Lambert-Beer (Skoog *et al.*, 1995; Amezquita, 2003).

1.6.5. Espectrometría de absorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica Figura 1.14 es una de las técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de trazas de elementos inorgánicos como Ca, Cu, Fe y Pb debido a su alta selectividad, sensibilidad y la posibilidad de ser ajustada al análisis directo con una mínima preparación de muestra (Lorenzo *et al.*, 2010).

En este método la solución muestra es directamente aspirada a una llama de flujo laminar. La llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la solución muestra. Temperaturas



cercanas a los 1,500–3,000 °C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa (FAO, 1994).



Figura 1. 14 Espectrofotómetro de absorción atómica.

1.6.6. Determinación de color

Para determinar el color de manera estandarizada se utiliza el espacio de color, un método para expresar el color de un objeto usando algún tipo de anotación, como pueden ser los números. La Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), una organización que es considerada como la autoridad en la ciencia de la luz y el color, ha definido espacios de color, incluyendo CIE XYZ, CIE L*C*h, y CIE L*a*b*, para comunicar y expresar el color objetivamente. Este espacio de color es ampliamente usado porque correlaciona los valores numéricos de color consistentemente con la percepción visual humana. Investigadores y fabricantes lo usan para evaluar los atributos de color, identificar inconsistencias, y expresar precisamente sus resultados en términos numéricos (Konica Minolta, 2014).

El espacio de color L*a*b* fue creado en base a una teoría de color que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y azul al mismo tiempo. L* indica la luminosidad y a* (+a indica rojo, -a indica verde) y b* (+b indica amarillo, -b indica azul) son las coordenadas



cromáticas. Los instrumentos de medición de color, incluyendo espectrofotómetros y colorímetros, pueden cuantificar estos atributos de color fácilmente; determinan el color de un objeto dentro del espacio de color y muestran los valores para cada coordenada L^* , a^* , y b^* (Konica Minolta, 2014).

La modificación de la relación amilosa: amilopectina en el almidón de las harinas nixtamalizadas afecta el color de las tortillas. Las tortillas preparadas con harinas comerciales presentan cambios de color similar entre ellas, y diferente a las tortillas de maíz.

1.6.7. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Una gran variedad de microscopios y técnicas de imágenes han sido usadas para estudiar y documentar la microestructura de los gránulos de almidón en cereales y los cambios durante su procesamiento (McDonough y Rooney, 1999). Mediante este tipo de técnicas se ha observado que las proteínas forman una matriz que envuelve a los almidones, así como también la formación de aglomerados proteicos irregulares que se encuentran intercalados en los gránulos de almidón, en algunas ocasiones se pueden observar estructuras filamentosas características de las estructuras fibrosas (Hoseney, 1998). En la Figura 1.15 se presenta el microscopio electrónico de barrido.



Figura 1. 15 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)



Existen diferentes tipos de microscopía como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía electrónica de barrido ambiental (MEB-A) y la microscopía electrónica de barrido (MEB) Figura 1.15. Estas dos últimas, son las más utilizadas ya que nos permiten una mayor apreciación de la superficie del gránulo y su morfología en general, la cual está relacionada directamente a la fuente botánica (Tabla 1.13) a partir de la cual son aislados los almidones (Chmelik, 2001).

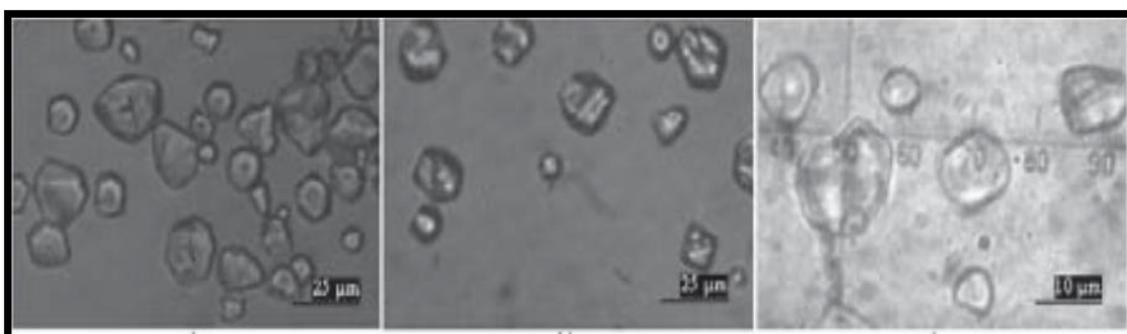
Tabla 1.13. Características de los gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas

ALMIDÓN	Tipo	Forma	Distribución	Tamaño
Cebada	Cereal	Lenticular (Tipo A) Esférica (TipoB)	Bimodal	15-25 2-5
Maíz (ceroso y normal)	Cereal	Esférica (TipoB)	Unimodal	2-30
Amilomaíz	Cereal	Irregular	Unimodal	2-30
Mijo	Cereal	Poliédrica	Unimodal	4-12
Avena	Cereal	Poliédrica	Unimodal	3-10 (simple) 80 (compuesto)
Chícharo	Leguminosa	Reniforme (simple)	Unimodal	5-10
Papa	Tubérculo	Lenticular	Unimodal	5-100
Arroz	Cereal	Poliédrica	Unimodal	150 (compuesto)
Centeno	Cereal	Lenticular (Tipo A) Esférica (TipoB)	Bimodal	10-40
Sorgo	Cereal	Esférica	Unimodal	5-20
Tapioca	Raíz	Esférica/lenticular	Unimodal	5-45
Triticale	Cereal	Esférica	Unimodal	1-30
Sago	Cereal	Ovalada Lenticular (Tipo A)	Unimodal	20-40 15-35
Trigo	Cereal	Esférica (Tipo B)	Bimodal	2-10

Fuente: Tester y Karkalas (2002)



En el maíz las formas son aproximadamente irregulares, poligonales en el plano y se asumen poliédricas irregulares en el espacio. Esto se confirma de otras referencias por visualización en MEB (Baker y Helbert, 2001). La superficie de los gránulos presenta apariencia rugosa. La ubicación del hilum es concéntrica, lo cual revela un crecimiento de gránulo equi-radial con las imperfecciones poliédricas mencionadas; su forma es mixta: para algunos gránulos es una línea (con estrías que la aproximan a una cruz) y para otros, simplemente, puntos centrales (con estrías que parecieran un asterisco). Estas características se evidencian en la Figura 1.16.



Fuente: Baker y Helbert (2001)

Figura 1. 16 Micrografía del almidón de maíz. a) x400; b) x400; c) x1000.

Ahondando en las estrías, Baker, Miles y Helbert (Baker y Helbert, 2001). Muestran resultados similares más precisos, mediante microscopía de fuerza atómica, que revelan grietas o estrías radiales en el hilum puntual y en el lineal de almidón de maíz. Observando las imágenes, de acuerdo con el tamaño de gránulo se desarrolla un tipo de hilum: para gránulo pequeño es aproximadamente un punto concéntrico, mientras que para los gránulos de mayor tamaño es común el hilum lineal central. Como consecuencia, la forma de los gránulos pequeños es muy cercana a la circular y la superficie es más suave; contrario a lo que ocurre en los gránulos de hilum lineal, los más grandes, que tienden a ser más irregulares.



1.6.8. Capacidad de absorción de agua e índice de solubilidad

Cuando se calienta una suspensión acuosa de almidón, los gránulos se hinchan por una absorción progresiva e irreversible de agua aumentando su tamaño. La determinación de estos índices se mide aprovechando la capacidad de absorción del agua del gránulo de almidón y la exudación de fracciones de almidón a medida que se incrementa la temperatura de las suspensiones de almidón (Anderson, 1982).

1.6.9. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

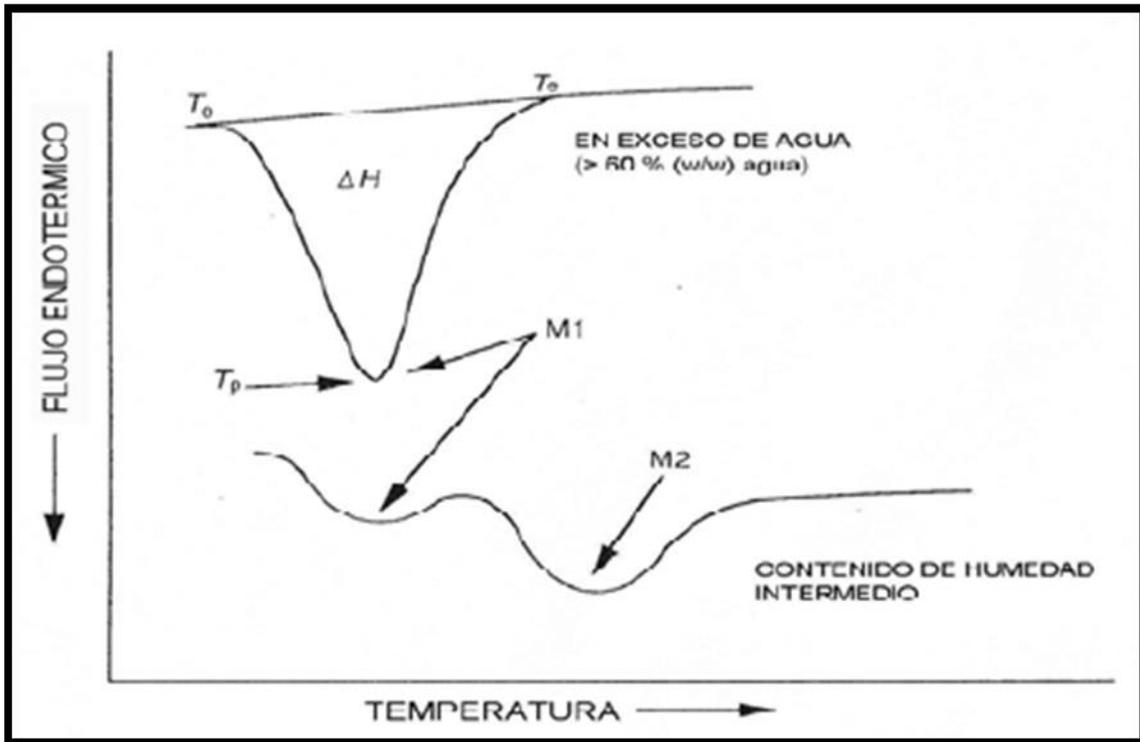
Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón. El término calorimetría diferencial de barrido (CDB) se confundía inicialmente con el análisis diferencial térmico (ADT), técnica pionera en el análisis térmico. El propósito de estos instrumentos térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpia que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan. Los instrumentos térmicos diferenciales se clasifican en: ADT clásico, ADT Boersma y CDB. En los dos primeros la muestra y la referencia se calientan utilizando una sola fuente de calor y la temperatura se mide por termocuplas que se localizan dentro del recipiente (ADT clásico) o acopladas a la superficie exterior del recipiente (ADT Boersma) (Lund, 1983; Tester y Debon, 2000).

En la CDB o por sus siglas en inglés CDB, la muestra y la referencia son calentadas y enfriadas a la misma velocidad, es decir, la energía absorbida dentro de cada una está sujeta a un programa de temperatura controlada, por lo que se pueden medir directamente los cambios de flujo de calor asociados con transiciones de primer orden y segundo orden (Lund, 1983).

Los datos obtenidos de las transiciones se registran en una endoterma (pico) que relaciona el flujo calórico Figura 1.17 como una función de la temperatura cuando se lleva a cabo la gelatinización del almidón, en ese momento el equipo suministra más calor a la referencia para equilibrar el sistema. El pico endotérmico se relaciona con la temperatura promedio a la cual se lleva a cabo



la gelatinización, este parámetro se conoce también como la temperatura de pico (T_p) o de gelatinización (T_g). El área centro de la curva, es la medida de la entalpía de transición (ΔH), es decir, el calor necesario para llevar a cabo la gelatinización del almidón (McKenzie, 1970; Eliasson, 1994). Estos resultados, proporcionan información acerca del orden-desorden de las moléculas dentro del sistema (Biliaderis y Zawistowski 1990).



Fuente: Rao (2003)

Figura 1. 17 Termogramas de DSC de la gelatinización del almidón en exceso de agua y contenido de humedad intermedio. Temperatura de gelatinización iniciación (T_o), pico (T_p) y finalización (T_e).

La DSC, puede utilizarse para estudiar los efectos de la molienda y aditivos en el comportamiento de la gelatinización, así como cualquier factor que afecte este fenómeno. También se utiliza para monitorear la retrogradación, ya que cuando la muestra es calentada, ocurre una ruptura de los enlaces intramoleculares de hidrógeno que están manteniendo a la estructura cristalina del almidón retrogradado, lo que trae consigo un cambio de energía en el sistema, que es registrada como una transición endotérmica. Los perfiles de



DSC obtenidos de muestras que recibieron este tratamiento, presentan un aumento en la temperatura de gelatinización y un ensanchamiento en el rango al cual esta ocurre (Jacobs y Delcour, 1998). Al disminuir el contenido de agua por debajo del 60 % en la muestra de almidón tratado, se obtiene en el DSC un perfil que muestra la aparición de una segunda endoterma Figura 1.17, lo que implica que la estructura del gránulo responde diferente a ambientes de baja humedad (Camire y Krumhar, 1990; Wang *et al.*, 1991; Biliaderis, 1992).

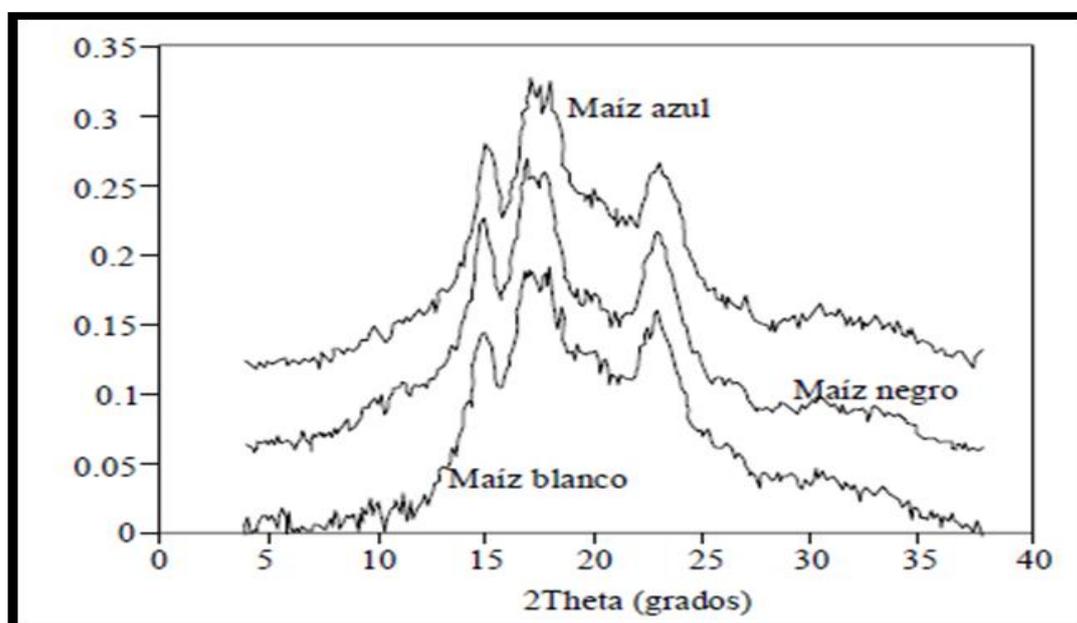
El proceso de gelatinización es la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del gránulo del almidón. Esta transformación va acompañada de cambios irreversibles en sus propiedades como: absorción de agua, hinchazón del grano, fusión de la parte cristalina, pérdida de la birrefringencia, aumento en la viscosidad y la solubilidad del gránulo, son solo algunos de los cambios estructurales inducidos por tratamientos térmicos en el almidón. La fase inicial del proceso de gelatinización y el rango durante el cual se lleva a cabo es gobernada principalmente por la concentración del almidón en solución, el método de observación, origen y forma del gránulo, y la homogeneidad dentro del grano (Biliaderis, 1992).

1.6.10. Rayos X

Los gránulos, el almidón tiene un arreglo semicristalino, y la cristalinidad se debe al ordenamiento y longitud de las cadenas de amilopectina (Robin *et al.*, 1974; Hizukuri, 1986; Oates, 1997). En el almidón de maíz este arreglo produce un patrón de difracción de rayos X denominado tipo A. El modelo químico propuesto para este tipo de estructura está basado en el empaquetamiento de las dobles hélices, en las cuales cada giro está formado por seis moléculas de glucosa y forman un arreglo monoclinico que puede unir dentro de esta estructura seis moléculas de agua (Imberty *et al.*, 1988). En productos a base de maíz como tortillas, botanas, cereales para desayuno y postres, el almidón tiene una función muy importante en las propiedades fisicoquímicas, funcionales y nutricionales de dichos productos. El endospermo se forma principalmente por almidón (amilosa y amilopectina) y la configuración



estructural de estos polímeros se pueden estudiar a través de patrones de difracción de rayos-X como lo muestra la Figura 1.18.



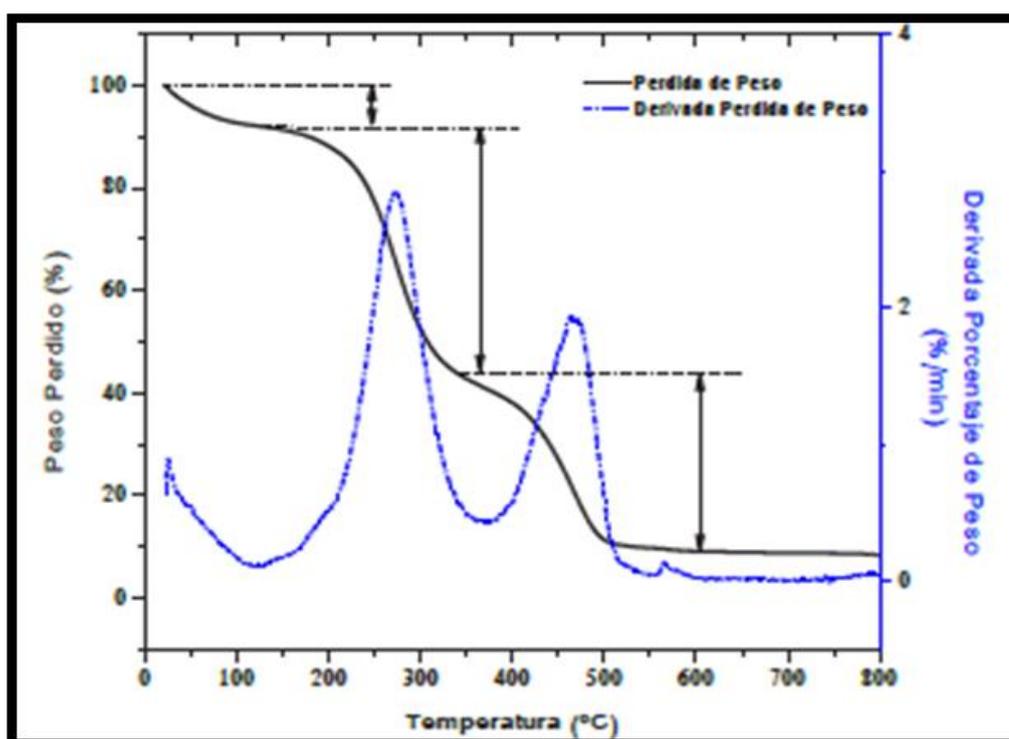
Fuente: Yoo y Jane (2002)

Figura 1. 18 Patrones de difracción de rayos X de almidones aislados de maíces pigmentados.

1.6.11. Análisis termogavimétrico (ATG ó TGA)

El análisis termogavimétrico por sus siglas en inglés ATG ó TGA permite medir la cantidad y la velocidad de cambio de la masa de un material como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada, dichas medidas son utilizadas principalmente para determinar la composición de un material y para predecir su estabilidad térmica a temperaturas hasta de 1000 °C (Vega, 1996).

La Figura 1.19, muestra el termograma (TGA) la zona uno corresponde a la pérdida de masa representada por la humedad presente en la muestra, en la zona 2 se descomponen carbohidratos, péptidos de bajo peso molecular, descomponiéndose el almidón y la proteína presente en la muestra.



Fuente: Vega (1996)

Figura 1. 19 Termograma (TGA)

La primera fase corresponde a la pérdida de humedad presente en la muestra (Hm). La segunda fase corresponde a la descomposición de los carbohidratos, en su mayoría almidón, presentes en la muestra (Etapa 1), estos compuestos se descomponen entre 178.70 y 387.45 °C y corresponden al 68.61 % del peso total de la muestra. Los productos volátiles de la descomposición en esta etapa serían principalmente agua ligada, CO y CO₂. Para la etapa 2, los gases de descomposición de los carbohidratos en la etapa 1 reaccionan con los compuestos inorgánicos de la muestra ocasionando una segunda descomposición (Etapa 2). Finalmente se calcula el residuo (Rs), que son los compuestos inorgánicos que quedan después de la descomposición a 800 °C (Aggarwa y Dollimore, 1998).



2. METODOLOGIA

PROBLEMA:

Correlacionar los parámetros fisicoquímicos para establecer el grado de retrogradación del almidón.

Objetivo General

Evaluar los parámetros fisicoquímicos en harinas de maíz de almidón retrogradado obtenidas de tortillas endurecidas y almacenadas de nixtamal (HN) y de harina comercial (HMN) durante (0, 7, 15 y 30) días, mediante distribución de tamaño, dureza, viscosidad, concentración de calcio, colorimetría, morfología, capacidad de absorción de agua, índice de solubilidad, Análisis Químico Proximal (AQP), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de rayos X, Análisis Termogavimétrico (TGA).

Objetivos particulares

1. Obtener harinas de maíz de almidón retrogradado a partir de tortillas de nixtamal endurecidas y de tortillas de harina comercial endurecidas, mediante la reducción de tamaño en un molino Pulvex 200, con una velocidad de alimentación constante, determinando la dureza de la tostada, el consumo de energía, distribución de tamaño.
2. Determinar el perfil viscoamilográfico de harinas de almidón retrogradado en un reómetro con celda de almidón para conocer el pico máximo de viscosidad y correlacionarlo con la gelatinización del almidón presente en las unidades experimentales.
3. Cuantificar la concentración de calcio en harinas de almidón retrogradado por espectrofotometría de absorción atómica, para evaluar el contenido de calcio residual en las unidades experimentales.
4. Determinar el color en harinas de almidón retrogradado en un colorímetro Minolta para evaluar los cambios en las unidades experimentales.



5. Evaluar los cambios morfológicos de harinas de almidón retrogradado en un microscopio electrónico de barrido para establecer las diferencias entre las unidades experimentales.
6. Cuantificar la capacidad de absorción de agua e índice de solubilidad de las unidades experimentales a través de técnicas analíticas para determinar indirectamente el grado de deterioro del almidón y correlacionarlo con la viscosidad aparente.
7. Determinar el valor nutrimental de las harinas retrogradadas, cuantificando el contenido de macronutrientes con un Análisis Químico Proximal para cuantificar el aumento de fibra en las unidades experimentales.
8. Obtener termogramas de las unidades experimentales mediante un calorímetro diferencial de temperatura (DSC) y Termogravimetría TGA para conocer los cambios en los fenómenos de gelatinización y retrogradación por efecto del almidón.
9. Caracterizar las unidades experimentales mediante Difracción de Rayos X (difractogramas), para identificar sales de calcio y microestructura.



Figura 2. 1 Cuadro metodológico del desarrollo experimental.



Desarrollo experimental

2.1. Actividades preliminares

Se recolectaron las unidades experimentales, masa de nixtamal, harina comercial, tortillas de nixtamal y tortillas de harina comercial. Para las tortillas de nixtamal y comercial endurecidas y refrigeradas a diferentes condiciones como muestra la Tabla 2.1, se determinó la dureza previa a la molienda se presentan la simbología de las unidades experimentales.

En la Figura 2.2 se presentan las unidades experimentales secas.

Tabla 2. 1 Unidades experimentales.

Número	Simbología	Descripción
1	MN	Masa fresca de Nixtamal
2	HMN	Harina de Maíz Comercial
3	HNS/R	Tortillas de Nixtamal Secas sin refrigerar
4	HMNS/R	Tortillas de HMN Comercial secas sin refrigerar
5	HNR7	Tortillas de Nixtamal secas y refrigeradas 7 días.
6	HMNR7	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 7 días.
7	HNR15	Tortillas de Nixtamal secas y refrigeradas 15 días.
8	HMNR15	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 15 días.
9	HNR30	Tortillas de Nixtamal secas y refrigeradas 30 días.
10	HMNR30	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 30 días.



Figura 2. 2 Unidades experimentales secas por arrastre de aire.

2.2. Molienda y análisis granulométrico

- Dureza



La dureza de las muestras después de refrigerar se determinó en un Texturómetro Texture Analyser modelo CT-3 Figura 2.3 con celda de carga de 25 kg (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra) y las pruebas se efectuaron a 25 ± 2 °C. Para la prueba de dureza por penetración se utilizó un cilindro de acero inoxidable de 4mm D y sensor TA44 a una velocidad de 2 mm s-1 y se seleccionó una distancia de penetración de 10.5 mm (alrededor del 30 % en relación con la altura de la muestra). La dureza se calculó como la fuerza necesaria para penetrar la máxima distancia establecida como muestra la Figura 2.3 a y b).

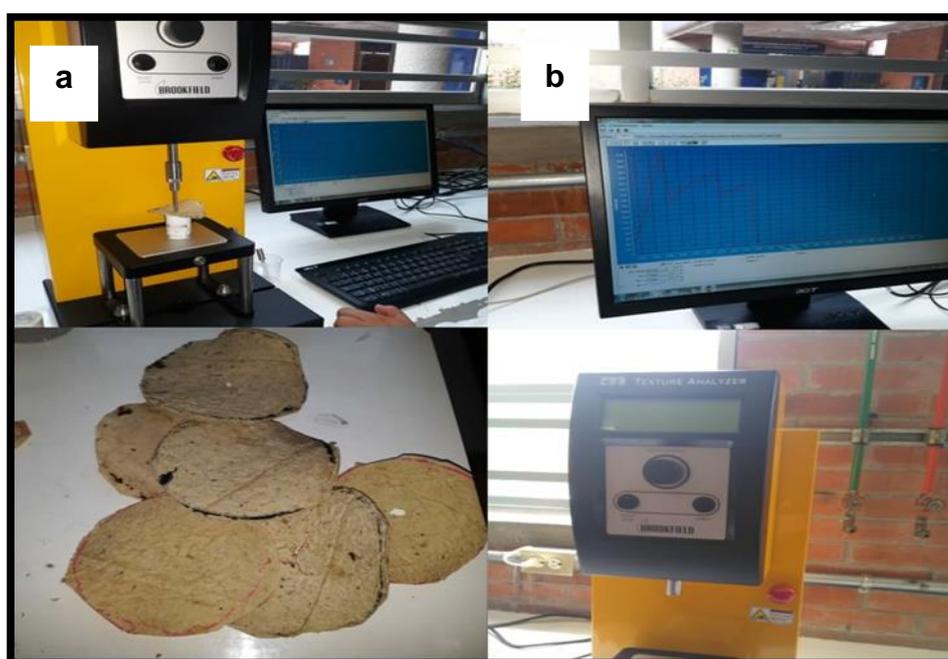


Figura 2. 3 Prueba de dureza Texturómetro modelo TAX T2.

- **Molienda**

Para obtener las harinas de maíz de almidón retrogradado se llevó a cabo una trituración de las unidades experimentales para homogenizar los tamaños de partícula, previo a la molienda de estas se determinó la dureza de las tostadas en la Figura 2.4 se muestra la trituración previa antes de la molienda.



Figura 2. 4 Trituración previa antes de la molienda.

Se llevó a cabo la reducción de tamaño de las unidades experimentales en el equipo Molino Pulvex 200 Figura 2.5 para producir las harinas de almidón retrogradado, incluyendo las no refrigeradas, la comercial y la harina de nixtamal, que servirán como muestras patrón con una velocidad de alimentación, en el molino 22.8 kg/h y una criba de salida en el equipo de 0.8mm, para estandarizar los tamaños de partícula de las muestras.



Figura 2. 5 Molienda de tortillas endurecidas.

Para determinar la potencia del equipo se determinó el voltaje y la intensidad de corriente al iniciar el funcionamiento y durante la molienda con un multímetro Marca Steren como muestra la Figura 2.6, e indica la flecha.



Figura 2. 6 Determinación de voltaje con multímetro.

Las condiciones experimentales son las siguientes:

T = Velocidad de alimentación durante la molienda 22.8 kg/h

P_m = Potencia del motor = 911.29 W

P_o = Potencia consumida sin carga 695.2 W

P = Potencia durante la molienda, por determinar en cada corrida W

P_m : Potencia del motor; W (1610 W)

Con los valores obtenidos de voltaje y de intensidad de corriente se realizó el cálculo de la potencia de acuerdo con la ecuación 1.

$$P = VI [=]W$$

ec. (1)

Dónde:

P : Potencia, W

V : Voltaje, V (220 V)

I : Intensidad de corriente; A

Para conocer la intensidad de la corriente requerida por el equipo se determinó la energía que requiere para realizar la molienda, ecuación 2 mencionada a continuación.

$$E = \frac{P_c - P_o}{T} [=] \frac{Wh}{kg}$$

ec. (2)



Dónde:

E: Energía requerida por el equipo, (W/kg)

P_c: Potencia consumida por el molino durante la molienda, (W)

P_o: Potencia consumida sin carga, (W)

T: Velocidad de alimentación durante la molienda, (kg/h)

La eficiencia de la molienda para la obtención de las unidades experimentales se determinó con la ecuación 3, descrita a continuación.

$$E = \frac{P}{P_m} \times 100$$

ec. (3)

Dónde:

E: Eficiencia (%)

P: Potencia teórica; W

P_m: Potencia del motor; W

- **Análisis granulométrico**

Para determinar la distribución del tamaño de partícula y la homogeneidad del material se llevó a cabo el análisis granulométrico. Para este análisis, se realizó un proceso de tamizado mecánico para clasificar los tamaños de partícula, haciendo pasar las harinas por una serie de tamices normalizados con diferentes números de malla en un equipo vibratorio. Las partículas se retienen en las diferentes mallas según el tamaño de estas.

La serie de tamices fue seleccionada de acuerdo con la Norma NMX-046-S-1980. Para iniciar se registró el peso de cada uno de los tamices seleccionados incluyendo la charola y a continuación se acomodaron en forma vertical en orden ascendente (Serie de tamices U.S.A, números de malla: 18, 25, 35, 45, 60, 80, 120 y charola) como muestra la Figura 2.7, posteriormente se pesaron 100 g de muestra obtenida de la molienda que fueron colocados en la parte superior del primer tamiz (Número 18), se colocó la tapa para acomodar los tamices en el equipo Ro-Tap (U.S. estándar Modelo KH59986-60)



programando 12 minutos de agitación continua de las muestras de manera horizontal y vertical .



Figura 2. 7 Separación mecánica de las fracciones de tamaño de partícula en Rot- Tap; a) Tamices normalizados utilizados; b) Montaje de la serie de tamices en el equipo.

Al finalizar las fracciones retenidas en cada tamiz y en el plato fueron pesadas y se registraron los datos de acuerdo con lo descrito en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2 Representación tabular del análisis granulométrico.

No. de malla	Masa Retenida (g)	Xi	Abertura de malla que pasa (in)	Abertura de malla que retiene (in)	Dpi (in)	FTR	FTP
18/25							
25/35							
35/45							
45/60							
60/80							
80/120							
120/charola							
CHAROLA							



La representación tabular del análisis granulométrico se realizó con una serie de cálculos, descritos a continuación:

En la columna 1 de la tabla se identifica el número de mallas que se emplean y las aberturas de los diámetros correspondientes.

En la segunda columna se registra la masa retenida después del vibrado en el Rot-tap, una vez pesadas las fracciones (en gramos).

En la columna 3 se registra la fracción masa (X_i) y es la función diferencial de distribución para un módulo de tamices dado, calculándolo con la ecuación 4.

$$X_i = \frac{\text{masa retenida}}{\text{masa total}} \quad \text{ec. (4)}$$

En las columnas 4 y 5 se registra la abertura de la malla por la que pasa la harina en pulgadas (in) y la abertura de la malla que retiene la harina en pulgadas (in) respectivamente. Este valor se obtiene de la placa de cada tamiz.

En la columna 6 se registra el Dpi (diámetro de la partícula en cada fracción), según los tamaños tomados como valores de media aritmética en mallas de los dos tamices consecutivos que proporcionan a dicha fracción se obtiene de la ecuación 5.

$$Dpi = \frac{\text{Abertura de la malla que pasa} + \text{Abertura de la malla que retiene}}{2} \quad \text{ec. (5)}$$

En la Figura 2.8 se presenta un ejemplo de la gráfica de distribución diferencial de tamaño de las harinas evaluadas, donde se gráfica: X_i vs Dpi.

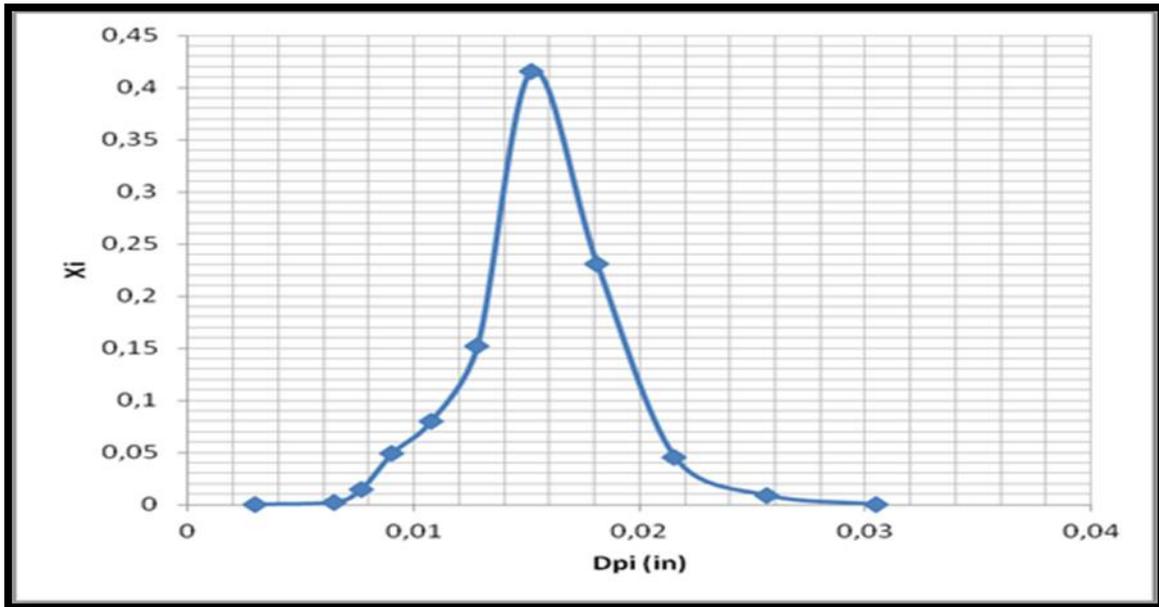


Figura 2. 8 Ejemplo de gráfico diferencial de distribución de partícula.

En la columna 11 se registra la fracción masa retenida acumulada (FTR), obteniendo el cálculo con la ecuación 6.

$$FTR = \sum_n^i = Xi_{-1} + Xi$$

ec. (6)

Dónde:

Xi-1: Porcentaje de peso anterior

Xi: Porcentaje de peso inicial

En la columna 8 se registra FTP: Fracción masa retenida acumulada pasada obteniendo el cálculo con la ecuación 7.

$$FTP = (1 - FTR)$$

ec. (7)

Con los datos obtenidos para FTR y FTP se obtiene una gráfica acumulativa Figura 2.9 para obtener la fracción pasada y la fracción retenida.

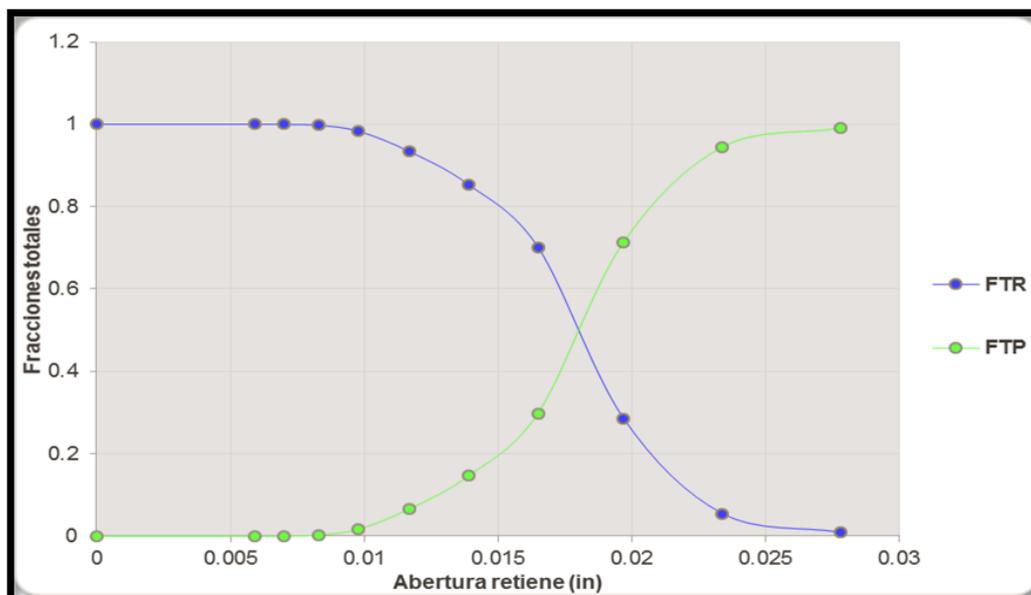


Figura 2. 9 Gráfica acumulativa de FTR y FTP.

2.3. Determinación del perfil viscoamilográfico

Es necesario conocer el desarrollo de la formación del gel en las diferentes harinas, ya que es indicativo de cómo se realizó el proceso. El comportamiento del fenómeno de gelatinización y los perfiles de viscosidad de las mezclas de harina-agua y almidón-agua se midieron en un reómetro Figura 2.10 equipado con una celda de almidones, que consiste en un calentamiento, una isoterma y del enfriamiento de la muestra en el equipo (Rincón-Londoño *et al.*, 2016).



Figura 2. 10 Reómetro Anton Paar MCR 102.



PROCEDIMIENTO

Las muestras fueron ajustadas a 12 % de humedad, el perfil de viscosidad fue llevado a las siguientes condiciones: inicialmente la temperatura del sistema fue de 50 °C y permaneció constante por un minuto. La muestra fue calentada por 5.3 minutos desde 50 hasta 90 °C. Después, se mantuvo constante la temperatura a 90 °C durante 5.3 minutos, en seguida las muestras fueron enfriadas hasta 50 °C en un tiempo de 5.3 minutos en esta temperatura se mantuvo constante por 1 minuto en el Reómetro Anton Paar (St. Albans, United Kingdom, Modelo MCR 102). Todas las pruebas fueron realizadas a una frecuencia constante de 193 rpm Figura 2.11 a, b, c, que muestran las partes del equipo. Esta metodología fue establecida por Rincón-Londoño *et al.* (2016).

Con los resultados obtenidos se realizó una comparación de los picos máximos de viscosidad para cada una de las muestras experimentales.

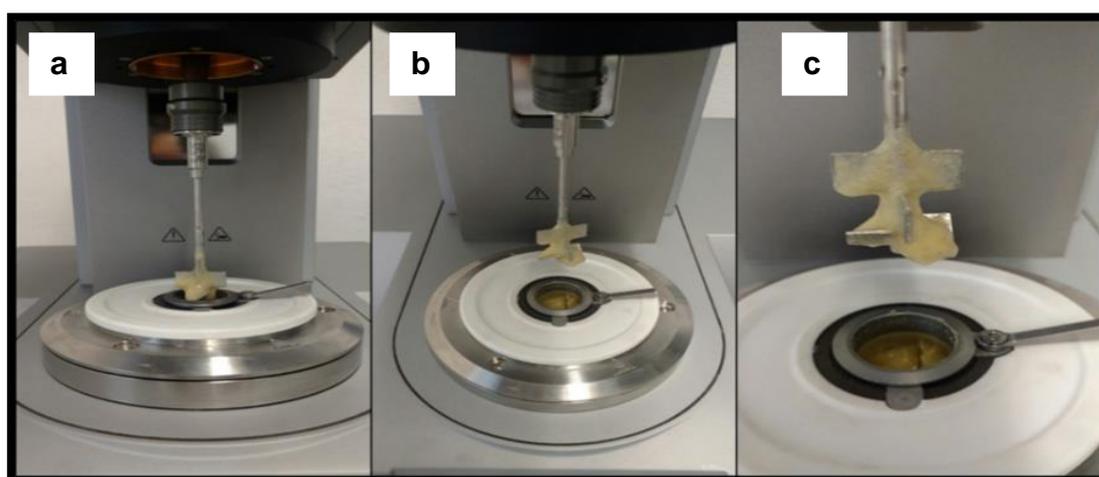


Figura 2. 11 Prueba de viscosidad aparente en celda de almidón a) impulsor del equipo, b) salida del impulsor, c) impulsor al término de la corrida experimental.

2.4. Determinación de la concentración de calcio

Se determinó la concentración de calcio en las muestras experimentales se colocaron 0.25 g de las muestras experimentales en los vasos del digestor, se agregó a cada uno de los vasos de precipitado 10 mL de ácido nítrico, se tapó y se selló herméticamente. Los vasos se introdujeron en el carrusel Ver Figura



2.12a y luego al horno de microondas Figura 2.12b. Este se programó con 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 minutos y la última de 150 a 175 ° C en 4 minutos, manteniendo la temperatura constante durante 15 minutos. Posteriormente, se dejó enfriar las muestras. Después de digerir la muestra se filtró con papel N ° 42 y se adicionó 1mL de óxido de lantano y finalmente se aforó en matraces de 100 mL con agua tridestilada y por último se preparó la curva patrón a diferentes concentraciones con el estándar de calcio para calibrar el equipo.

Se colocó una lámpara de cátodo hueco para leer Ca en el equipo. La lectura se realizó con las muestras previamente diluidas, y se colocaron en un vaso de precipitado para introducir al nebulizador. Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Figura 2.12c.

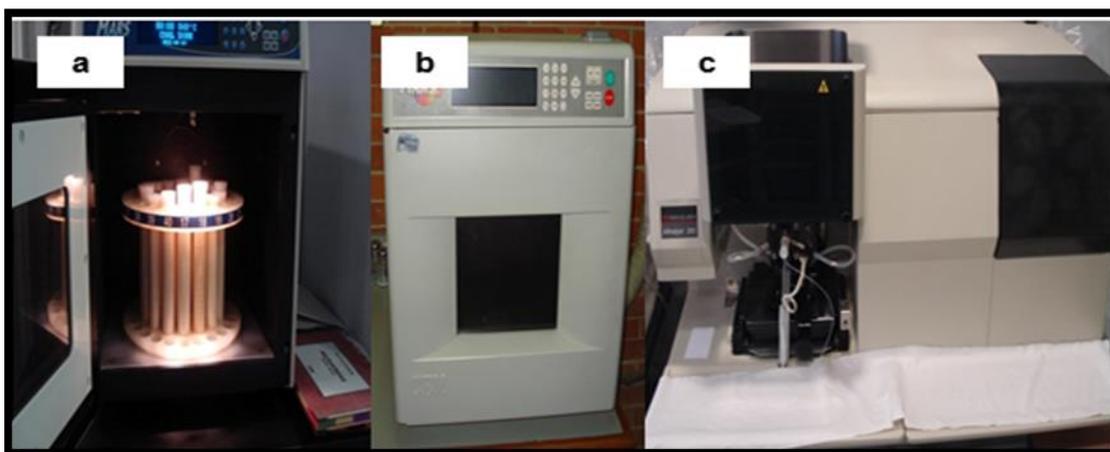


Figura 2. 12 a) Carrusel con vasos, b) digestor de microondas, c) espectrofotómetro de absorción atómica.

Se utilizaron 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.



Los valores de la concentración de calcio de las muestras experimentales se graficaron. Las determinaciones se realizaron por triplicado, se reportó el promedio y la desviación estándar. Los análisis se llevaron a cabo en un laboratorio certificado, para análisis de calcio en materiales. Se utilizó un microondas para digerir las muestras, un estándar de 1000 ppm de calcio para preparar la curva de calibración y una referencia certificada *corn meal-solid*, para establecer el porcentaje de recuperación en un espectrofotómetro AA-110 VARIAN.

2.5. Determinación de color

Se midió el color de las muestras experimentales en el Colorímetro Minolta Modelo CR300 (Konica Minolta Sensing, Inc., Osaka, Japan) Figura 2.13a y 2.13 b, utilizando el dispositivo de sólidos granulares. El dispositivo se llenó con harina Figura 2.13c y se colocó el lente Figura 2.13d, a continuación, se realizó la lectura con el brazo para obtener los valores de las coordenadas de color.

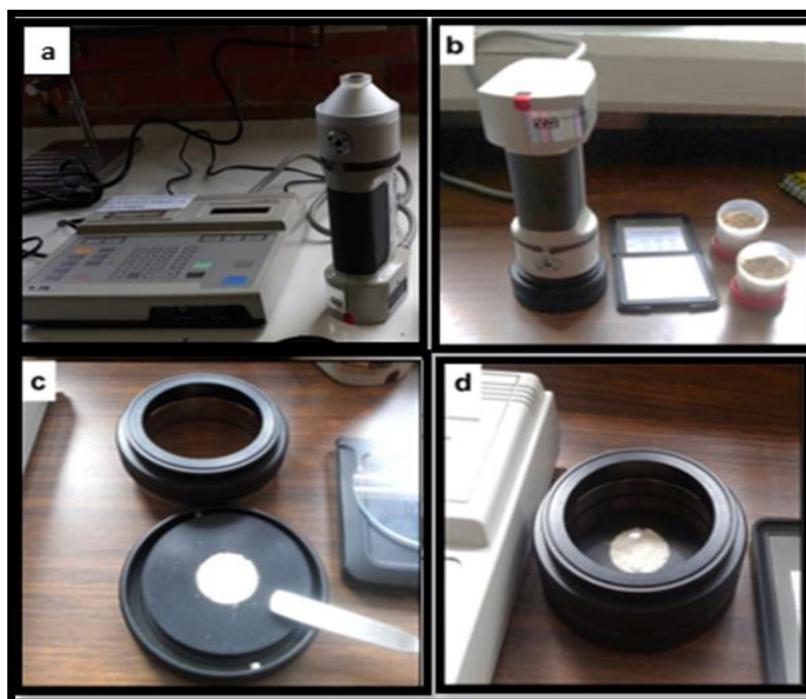


Figura 2. 13 Determinación de color de las muestras experimentales; a) Colorímetro Minolta Modelo CR300; b) Preparación de las muestras; c) Llenado con harina del dispositivo obscuro; d) Colocación del lente.



CIE $L^* a^* b^*$ (Donde: L^* representa la diferencia entre la luminosidad ($L^*=100$) y la oscuridad ($L^*=0$); a^* representa la diferencia entre verde (-100) y rojo (+100); b^* representa la diferencia entre azul (-100) y amarillo (+100)); utilizando un ángulo de observador de 2° y un iluminante C (Konica Minolta, 2014).

Los resultados obtenidos para los valores $L^* a^* b^*$ se pueden revisar en el círculo de color mostrado en la Figura 2.14.

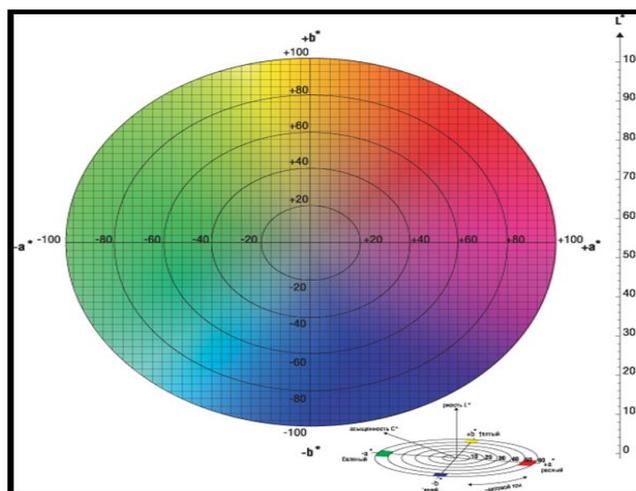


Figura 2. 14 Círculo de color $L^* a^* b^*$.

2.6. Microscopía electrónica de barrido al alto vacío

Las muestras se colocaron en una porta muestra Figura 2.15, 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 electrónico de barrido marca JOEL, JSM-6010LA Figura 2.15b (Arenas, 1999).

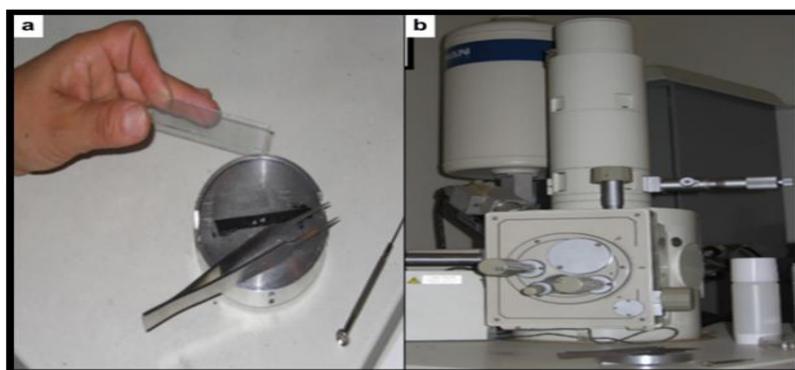


Figura 2. 15 Microscopía electrónica de barrido; a) Porta muestra; b) Microscopio electrónico de barrido.



De esta forma la muestra está lista para ser observada al microscopio electrónico de barrido. El portaobjeto 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 distorsionan lo que se desea observar. 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/m² en la cámara de la muestra, las imágenes se obtuvieron en la superficie a partir de la señal electrónica a bajo vacío.

2.7. Índice de solubilidad e índice de absorción de agua

El índice de absorción de agua y de solubilidad en agua se determinaron utilizando el método propuesto por Anderson (1969) dicho análisis permite cuantificar la cantidad de agua incorporada al material y el porcentaje de sólidos solubles disueltos en agua.

- **Índice de absorción de agua**

El índice de absorción de agua es el resultado del peso del gel obtenido por gramo de muestra seca mediante la modificación del método descrito por Kite *et al.*, (1963) para medir el poder de hinchamiento del almidón.

De cada una de las muestras se pesaron 2.5 g y se colocaron en tubos de centrífuga, a estas muestras se les agregó 30 mL de agua destilada para mezclar al aumentar la temperatura hasta 30 °C Figura 2.16a con un tiempo de agitación de 30 min. Después de este tiempo se mantuvo la agitación a 3000 rpm y se dejaron enfriar las muestras por 10 min Figura 2.16b. Al finalizar se obtuvo el peso obtenido de los geles resultantes Figura 2.16c de cada muestra, después de retirar el sobrenadante. La capacidad de absorción de agua para cada temperatura se calculó como el peso (g) del gel por g de muestra seca.

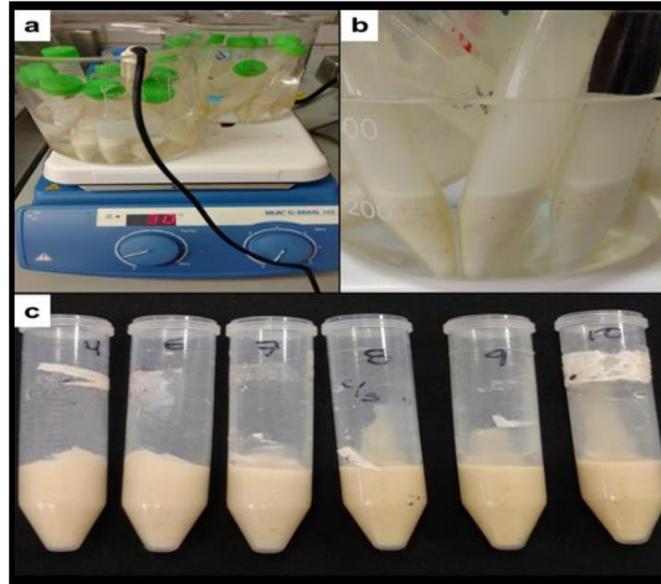


Figura 2. 16 Índice de absorción de agua; a) Preparación de la muestra; b) Enfriamiento de la muestra; c) Geles resultantes de las muestras.

La capacidad de absorción de agua para cada temperatura se calculó como el peso (g) del gel por g de muestra seca (ecuación 8).

$$IAA = \frac{P_g}{P_m} \quad \text{ec. (8)}$$

Dónde:

IAA: Índice de absorción de agua

P_g: Peso del gel (g)

P_m: Peso de la muestra (g)

- **Índice de solubilidad**

El índice de solubilidad es la cantidad de sólidos secos recuperados por evaporación del sobrenadante resultante del análisis del índice de absorción de agua, expresado como porcentaje de sólidos secos en 2.5 g de muestra.

10 mL del sobrenadante de cada una de las muestras se colocaron en una caja Petri Figura 2.17a y posteriormente fue colocado en la estufa a 90°C durante 4 h Figura 2.17b hasta que se obtuvo el peso constante (Manrique, 2006).



Figura 2. 17 Determinación de índice de solubilidad; a) Caja Petri; b) Estufa.

Con los pesos obtenidos se realizó el cálculo mostrado en la ecuación 9.

$$ISA = \left(\frac{P_{ss}}{P_m} \right) * 100$$

ec. (9)

Dónde:

ISA: Índice de solubilidad en agua (%)

P_{ss}: Peso de sólidos solubles (g)

P_m: Peso de la muestra (g)

2.8. Análisis Químico Proximal (AQP)

- **Determinación de humedad de las muestras experimentales**

Para la realización de la prueba se evaluaron las muestras experimentales mediante el método 925.10 de la AOAC (2000).

Las cajas de aluminio fueron puestas a peso constante Figura 2.18a. Estas estuvieron pesadas en una Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg Modelo AS200 marca OHAUS 5 g de muestra en las charolas de aluminio Figura 2.18b. Posteriormente las muestras se secaron en una Estufa de vacío modelo 05015-51 marca OAKTON a temperatura de 90 °C, hasta obtener un peso constante. Cada muestra se realizó por triplicado.

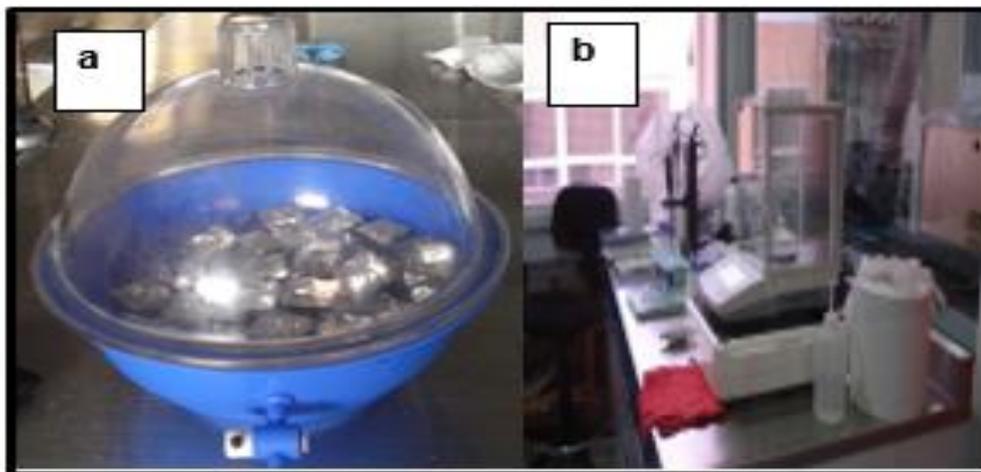


Figura 2. 18 a) Desecador con charolas a peso constante; b) Balanza analítica.

Cálculos:

$$\% \text{ Humedad} = 100 - \left(\frac{\text{peso de la muestra seca}}{\text{peso de la muestra inicial}} \right) * 100$$

$$\%H = \frac{(A - B)}{M} * 100$$

$$\%MS = 100 - \%H$$

Dónde:

A: peso charola+ muestra humedad (g)

B: peso charola+ muestra seca (g)

M: peso muestra inicial (g)

M_s: materia seca



- **Determinación de grasa**

Con esta determinación se obtiene el contenido total de materia lipídica soluble en éter, por lo que se sobreestima su valor, ya que incluye ácidos grasos, lípidos simples y compuestos, prostaglandinas, esteroides lipídicos, pigmentos y vitaminas liposolubles. Esta fracción contiene no solo la grasa verdadera, sino que además incluye a las ceras, lípidos complejos como los fosfolípidos, compuestos derivados de los lípidos como los esteroides y varios pigmentos, hormonas y aceites volátiles, el método utilizado fue 920.39 AOAC (1990).

El contenido de aceite en granos de maíz es un criterio que considera la industria, cuando el destino de la materia prima es producir harinas. Se requiere que el valor de aceite se encuentre entre 3.5 y 4.5% para evitar en el producto problemas de rancidez durante el tiempo de almacenamiento de las harinas (Trillan y White, 1988).

Se llevó a peso constante los vasos en una estufa de secado, posteriormente fue pesado en la balanza analítica 3 g de muestra dentro del cartucho de acuerdo a la Figura 2.19a y colocados dentro del matraz de extracción para dar paso al calentamiento, después se abrió la llave de agua, la cual debió de estar fría para que condensara el Éter etílico anhidro (C_2H_5)₂⁰ entonces se encendió el aparato que controlaba el calentamiento de aceite, que posteriormente calentó los vasos en el extractor, una vez finalizado este paso, se agregó en los vasos 70 mL de éter etílico y se colocaron en el matraz tal y como se muestra en la Figura 2.19b, después se dejó la extracción aproximadamente 5 horas tomando con una pieza de papel filtro una gota de solvente que pasa por el cartucho, y observar si permanece la mancha de grasa para introducir los vasos en la Estufa de secado (OAKTON, modelo 05015-51) a 60 ° C durante 3 horas y se pesó en la balanza analítica el vaso con residuo lipídico, por último, se realizó por triplicado el procedimiento para cada una de las muestras obtenidas por turno obteniendo promedio y desviación estándar.

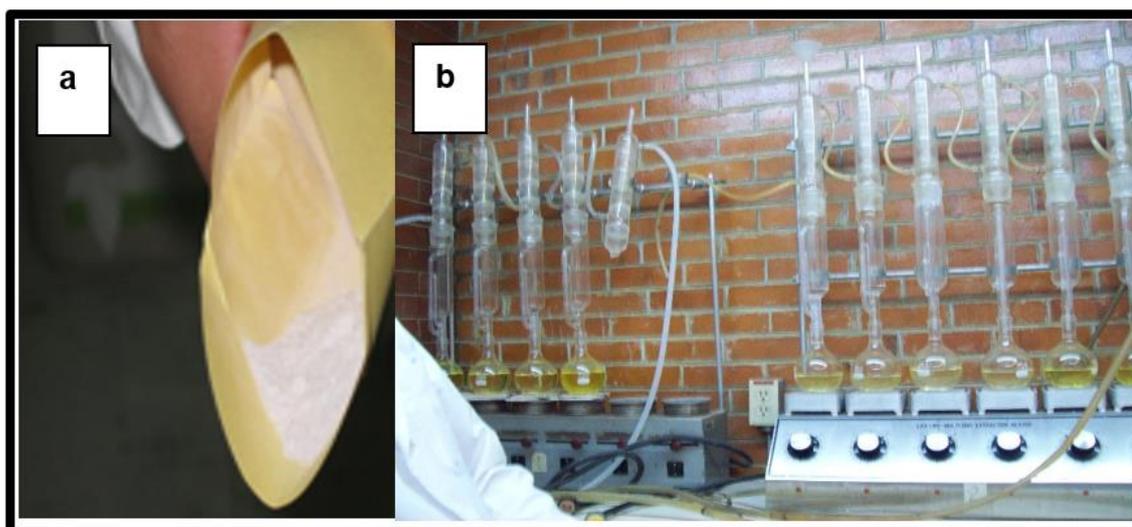


Figura 2. 19 a) Cartucho con harina; b) Extracción de aceite.

Cálculos:

$$\%EE \frac{(A - B)}{M} * 100$$

Dónde:

A: peso del vaso con residuo lipídico (g)

B: peso constante del vaso (g)

M: peso de la muestra (g)

EE: % de Extracto Etéreo

- **Determinación de cenizas**

Con esta determinación se obtuvo el contenido de cenizas o materia inorgánica total del alimento. Se llevó a cabo mediante calcinación de la muestra a 550 °C Figura 2.20 a, b. Esta determinación fue importante porque se obtuvo la cantidad de minerales presentes en los granos nativos de las diferentes variedades utilizadas. La determinación se llevó a cabo por el método 968.08 de la AOAC (1998).

Al ser incinerada la materia seca a 550 °C, se eliminaron los materiales orgánicos, quedando el residuo inorgánico o cenizas.

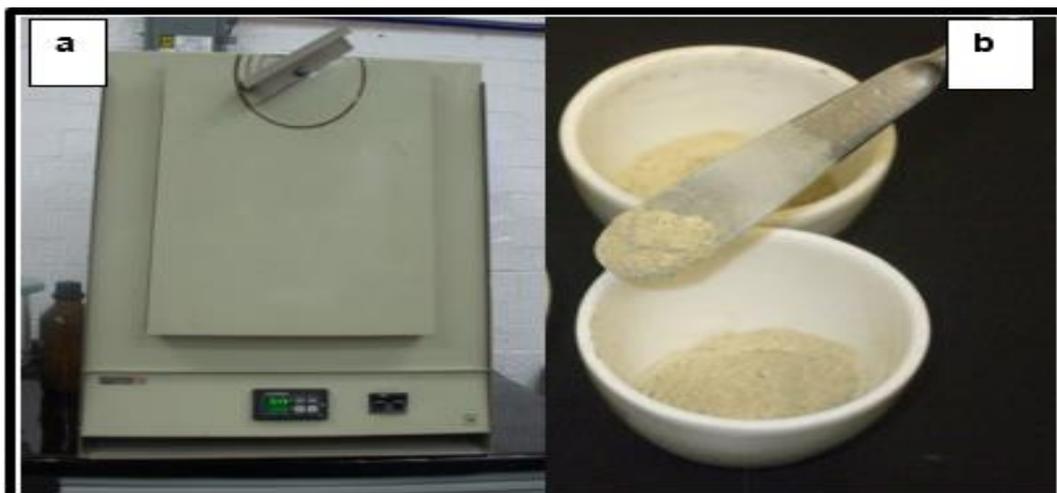


Figura 2. 20 a) Mufla de alta temperatura; b) Determinación de cenizas.

Fue pesado en la Balanza analítica (OHAUS, modelo AS200) con sensibilidad de 0.1 mg (5 g) de muestra en crisol de aluminio llevado preliminarmente a peso constante para introducir las muestras en la mufla a 550 °C, hasta obtener cenizas blancas o grises sin partículas de carbón, posteriormente fueron retirados los crisoles de la Mufla (LINDBER, modelo 51894) de 550 °C y fueron introducidos a un desecador para pesarlos en la balanza analítica, por último, se realizó por triplicado el procedimiento para cada una de las muestras obtenidas por turno. Obtener promedio y desviación estándar.

Cálculos:

$$\% \text{ Cenizas} = 100 - \left(\frac{\text{peso de la muestra calcinada * (g)}}{\text{peso de la muestra inicial (g)}} \right) * 100$$

$$* A - B$$

$$\% \text{Cenizas} \frac{(A - B)}{M} * 100$$

$$\% \text{MO} = 100 - \% \text{Cenizas}$$



Donde:

A: peso del crisol + cenizas (g)

B: peso del crisol a peso constante (g)

M: peso de la muestra inicial, g (w crisol+ muestra- w del crisol a w constante)

Nota: se convirtió el % de cenizas en base a MS.

- **Determinación de porcentaje de nitrógeno**

Con este método que se llevó a cabo se determinó el porcentaje de nitrógeno total, Figura 2.21 que contenían las harinas en la cual, el método se basa en la destrucción de la materia orgánica con ácido sulfúrico concentrado, formándose sulfato de amonio que en exceso de hidróxido de sodio libera amoníaco, el que se destila recibiendo en:

a) Ácido sulfúrico donde se forma sulfato de amonio y el exceso de ácido es valorado con hidróxido de sodio en presencia de rojo de metilo, o

b) Ácido bórico formándose borato de amonio el que se valora con ácido clorhídrico. (A.O.A.C. Official Methods of Analysis 13th Edition, 1984). Fue llevado a cabo en tres etapas las cuales se describirán a continuación:

DIGESTIÓN:

Se pesó exactamente 0.2 g de harina en un Matraz de digestión Kjeldahl con capacidad de 125 ml. cuidando que la muestra no se adhiriera a las paredes o al cuello del Matraz Erlenmeyer para añadir 2.5 ml. de H_2SO_4 , y aproximadamente 1.0 g de mezcla catalizadora (sulfato de potasio (K_2SO_4) y de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) para someterlas a digestión en el aparato de micro-Kjeldahl bajo una campana de extracción, usando baja temperatura al inicio y aumentando el calor a medida que procede la digestión. La digestión termino cuando el color de la muestra se mostró azul-verde claro.

DESTILACIÓN:

Se enciende la unidad destiladora, para abrir la llave del agua para tener H_2O circulando por el refrigerante todo el tiempo y añadiendo la muestra a la



cámara de ebullición por medio de un embudo y enjuagando el matraz con aproximadamente 5mL. de H₂O destilada, colocando 1 frasco Erlenmeyer con 10 mL de ácido bórico y 2 gotas de indicador bajo la salida de destilación, añadiendo aproximadamente 10 mL. de la solución de NaOH a la cámara de ebullición. La mezcla digerida se tornó oscura (azul-gris o café oscuro). El destilado estuvo listo para ser titulado cuando se torna verde en el matraz receptor.

TITULACIÓN:

Se tituló la muestra con 0.1N de HCl. Un color violeta indicó el punto final de la titulación. Compárese este color con el del blanco. Cada equivalente del HCl usado corresponde a un equivalente de NH₃ o a un equivalente de N en la muestra original.

El peso de N en mg está dado por miliequivalentes del ácido x 14 (el peso equivalente del N)

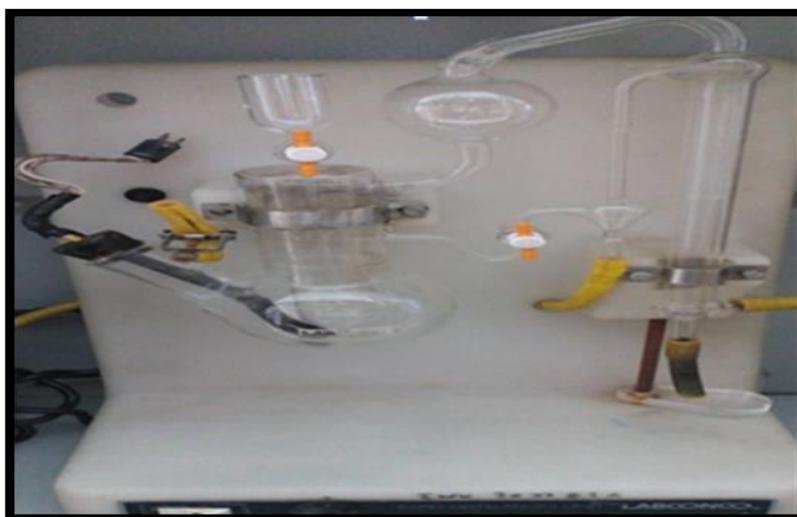


Figura 2. 21 Determinación del porcentaje de nitrógeno.

CÁLCULOS

3 moles de HCl = Moles de NH₃ = Moles de N en la muestra

$$\% N = NHCl * \left(\frac{\text{volumen de ácido corregido}}{\text{g de la muestra}} \right) * \frac{14 \text{ g N}}{\text{mol}} * 100$$



En donde:

$$NHCl = \text{Normalidad del HCl en moles/1000ml}$$

Volumen del ácido corregido = (ml. del ácido estandarizado para la muestra) - (mL. de ácido estandarizado para el blanco).

14 = Peso atómico del nitrógeno

Se utiliza un factor para convertir el porcentaje de N a por ciento de proteína cruda. El porcentaje de N en proteína para la harina es de 18% y su factor de conversión es de 5.70.

- pH

El pH de la muestra se determinó con el método 44-19 AACC (2000) con un potenciómetro Jenco Electronics, Modelo 6071 como muestra la figura 2.22.

Las determinaciones se realizaron extrayendo cada cinco minutos muestras de harina sometidas a tratamiento térmico alcalino. Las determinaciones se realizaron por triplicado con el propósito de establecer la alcalinidad de las harinas. Se calculó el promedio y la desviación estándar de los datos.



Figura 2. 22 Potenciómetro Jenco Electronics, LTD Mod. 6071.

Uno de los parámetros cuantitativos seleccionados para el establecimiento del tiempo de cocción en granos de maíz fue el pH, por lo tanto, el Potenciómetro (Jenco Electronics, LTD, Mod. 6071) se calibró a temperatura ambiente con tres soluciones amortiguadoras de referencia (J.T. Baker buffer standard pH 4,



pH 7, pH 10) en donde se colocó 10 g de muestra en vasos de vidrio, la muestra fue obtenida cada cinco minutos adicionando 100 mL de agua tridestilada para colocar dos agitadores magnéticos marca (VELP Científica, Mod. NTC-F20310177) sellar herméticamente también colocar el frasco en el vibrador, agitar durante 3 horas; dejar reposar durante 6 h. y por registrar la lectura del pH en el sobrenadante con un potenciómetro (JENCO Electronics LTD, Mod. 6071).

2.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La determinación de la Temperatura y la Entalpia de Gelatinización (T_p y ΔH): Se llevó a cabo por medio de un calorímetro diferencial de barrido DSCQ100 TA Instruments. Las muestras fueron analizadas en charolas de platino herméticas, y la medida se realizó comparando con el flujo de calor de una charola similar y vacía. La masa de las muestras fue de (7.0 ± 0.5) mg, a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El calentamiento se realizó controladamente desde 40°C hasta 200°C como se muestra en la Figura 2.23. Los termogramas fueron analizados mediante el software Universal Analysis 2000 de TA Instruments. Se programo el equipo a una temperatura de $40- 110^\circ\text{C}$ a una velocidad de 10°C , la charola de platino se peso en la balanza analítica, y se coloco 7.0 ± 0.5 mg de harina. Se realizó lo mismo para todas las muestras experimentales.



Figura 2. 23 Calorimetría diferencial de barrido.



2.10. Difracción de Rayos X

Las muestras experimentales se colocaron en la porta muestra del difractómetro de Rayos X (Bruker D5005, Inglaterra) de ángulo ancho, equipado con una fuente de cobre operado a 40 KV y 30 mA, produciendo una radiación de $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54 Å Figura 2.24.



Figura 2. 24 Difractómetro de Rayos X (Bruker D5005, Inglaterra)

Los datos se recolectaron en un rango de 4-38° a intervalos de 0.1° con una velocidad de barrido de 60s/°. La línea base del difractogramas se corrigió en el intervalo de barrido y el vector se normalizó utilizando el software OPUS 3.0 (Bruker, UK) antes de calcular el índice de cristalinidad.

2.11. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los analisis de termogravimetria se realizaron para determinar la estabilidad termica de las harinas Se utilizo un equipo DSC Q5000IR de TA Instruments, previamente calibrado. La muestra fue de $7.0\pm 0.5\text{mg}$, y se analizaron en charolas de platino Figura 2.25.



El calentamiento se realizó controladamente desde 40 °C hasta 110 °C a una velocidad constante de 10 °C/min. Las muestras se determinaron utilizando el software Universal Analysis 2000 de TA Instruments.

Se calibro el equipo y se peso en la charola 7.0±0.5mg, se programó con las condiciones indicadas. Y al terminar la prueba se limpia la charola. Se realizó lo mismo para todas las muestras experimentales.



Figura 2. 25 Análisis termogravimétrico.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Actividades preliminares

Se recolectaron las unidades experimentales, estas muestras fueron: las tortillas de nixtamal endurecidas Figura 3.1a y las tortillas de harina comercial endurecidas Figura 3.1b. Para posteriormente ser refrigeradas 7, 15 y 30 días.



Figura 3. 1 Recolección de unidades experimentales; a) Tortilla de nixtamal endurecida; b) Tortilla de harina comercial endurecida.

Ambas tortillas endurecidas se diferencian principalmente por su color, las tortillas de nixtamal presentan un color más claro que las tortillas de harina comercial. De estas unidades experimentales se obtuvieron las harinas de maíz de almidón retrogradado estudiadas.

3.2. Molienda y análisis granulométrico

- **Molienda**

Los resultados de la dureza de las tortillas endurecidas y almacenadas en refrigeración, de la potencia consumida y consumo energía durante la molienda, además de la eficiencia del equipo durante la operación unitaria realizada se reportan en la tabla 3.1.



Tabla 3. 1 Consumo de potencia, consumo de energía, eficiencia y dureza de las unidades experimentales.

No	Muestra	Descripción	Dureza (Kg fuerza)	Potencia consumida (W)	Consumo de energía (Wh/kg)	Eficiencia (%)
1	MN	Masa fresca de Nixtamal	*Nr	1002.57 ± 0.4868	13.48 ± 0.4365	62.27 ± 0.4767
2	HMN	Harina de Maíz Comercial	*Nr	*Nr	*Nr	*Nr
3	HNS/R	Tortillas de Nixtamal Secas sin refrigerar	4.202 ± 0.5846	1528.82 ± 0.5947	36.56 ± 0.5642	94.96 ± 0.5836
4	HMNS/R	Tortillas de HMN Comercial secas sin refrigerar	3.700 ± 0.6752	1467.67 ± 0.6698	33.88 ± 0.6835	91.16 ± 0.6954
5	HNR7	Tortillas de Nixtamal secas y refrigeradas 7 días.	3.966 ± 0.5648	1411.93 ± 0.5437	31.44 ± 0.5614	87.70 ± 0.5761
6	HMNR7	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 7 días)	3.418 ± 1.5489	1366.40 ± 1.9287	29.44 ± 1.5694	84.87 ± 1.3452
7	HNR15	Tortillas de Nixtamal secas y refrigeradas 15 días	3.648 ± 0.5537	1204.19 ± 0.5311	22.32 ± 0.5478	74.79 ± 0.5632
8	HMNR15	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 15 días.	3.243 ± 0.4497	1135.67 ± 0.4204	19.32 ± 0.4426	70.54 ± 0.4369
9	HNR30	Tortillas de Nixtamal secas y refrigerados 30 días.	3.328 ± 0.6541	927.07 ± 0.6252	10.17 ± 0.6437	57.58 ± 0.6248
10	HMNR30	Tortillas de HMN Comercial secas y refrigeradas 30 días.	3.084 ± 0.6861	912.74 ± 0.6709	9.54 ± 0.6797	56.69 ± 0.6638

*No se realizo



La Tabla 3.1 se muestran los valores para la dureza obtenida de las tortillas endurecidas antes de ser molidas para producir harinas, evidencia el mismo comportamiento que la energía consumida. Las harinas de nixtamal (HN) presentan mayor dureza en comparación con las harinas de maíz nixtamalizado (HMN), esto se puede atribuir a que como menciona Gómez *et al.*, (1991), el rápido secado de la masa durante la elaboración de HMN proporciona una mayor gelatinización y reorientación de los polímeros de almidón, que durante el almacenamiento y rehidratación proporcionan núcleos para mayor recristalización o retrogradación; por lo cual las harinas retrogradadas son menos duras. El efecto del tiempo de refrigeración hace que las tortillas con mayor tiempo de almacenamiento refrigerado sean más friables y presenten requerimientos de menores de energía.

El endurecimiento se debe a la retrogradación del almidón, que en la tortilla se inicia tan pronto como ésta se enfría van perdiendo su capacidad de hidratación lo que da un encogimiento parcial del almidón, componente mayoritario en la tortilla de maíz (Gómez *et al.*, 1992). El incremento en la rigidez se debe a la formación de cristales que influyen en la textura.

En cuanto al consumo de potencia las tortillas endurecidas y almacenadas de nixtamal requirieron una potencia mayor para la molienda respecto a las tortillas de harina comercial ya que su dureza es mayor. Obteniendo los valores más altos de potencia las tortillas sin retrogradar HN S/R (1528.82 W) Y HMNS/R (1467.67 W) y los valores más bajos de potencia las de las tortillas retrogradadas durante 30 días HNR30 (927.07 W) y HMNR30 (912.74 W). Pudiendo ser causado por las diferentes durezas de las tortillas, siendo que la tortilla endurecida y almacenada de nixtamal presenta mayor dureza que la tortilla endurecida y almacenada de harina comercial endurecida. Cuanto más se retrogrado la tortilla menor fue la potencia requerida.

Para el caso del consumo de energía las tortillas endurecidas y almacenadas de nixtamal presentan valores más altos durante la molienda. El consumo de energía en las tortillas de harina de nixtamal sin retrogradar es alto HN S/R (36.56 Wmin/Kg) y HMN S/R (33.88 Wmin/Kg) y se observa una disminución



del consumo de energía con el almacenamiento refrigerado HNR30 (10.17 Wmin/Kg) y HMNR30 (9.54 Wmin/Kg). Esto se debe a que las tortillas sin retrogradar presentaron menor dureza en comparación con las tortillas retrogradadas, y es mayor la energía la que se requiere para realizar la molienda. Con las tortillas retrogradadas por 30 días se obtuvo un menor consumo de energía.

Para la eficiencia del molino al comparar el tipo de tortilla endurecida utilizada, la que presenta una mayor eficiencia en la molienda es la tortilla de nixtamal debido a su naturaleza, por lo que la fragmentación del material es mayor.

- **Análisis granulométrico**

En la tabla 3.2 se presenta un ejemplo de la tabulación de los resultados del análisis granulométrico realizado a las harinas de almidón retrogradado obtenidas a partir de la molienda de tortillas de harina comercial endurecidas y de tortillas de nixtamal endurecidas.

Tabla 3. 2 Llenado de resultados del análisis granulométrico.

No. Tamiz	Peso de los tamices S/M (g)	Peso de los tamices C/M (g)	Malla que pasa (mm)	Malla que retiene (mm)	Dpi (mm)	Peso retenido (g)	Xi	FTR	FTP
18/25	-	-	1	0.71	1.355	0	0	0	1
25/35	383.8	398.6	0.71	0.5	0.96	14.8	0.148	0.148	0.852
35/45	351.7	377.5	0.5	0.35	0.675	25.8	0.258	0.406	0.594
45/60	345.5	371.7	0.35	0.25	0.475	26.2	0.262	0.668	0.332
60/80	343.9	360.2	0.25	0.177	0.3385	16.3	0.163	0.831	0.169
80/120	323	333.5	0.177	0.125	0.2395	10.5	0.105	0.936	0.064
120/charola	317.7	321.5	0.125	0	0.125	3.8	0.038	0.974	0.026
Charola	318.6	321.3	-	0	0	2.7	0.027	1.001	-0.001
						100.1			



En la Figura 3.2 se presentan las graficas diferenciales de las las harinas de las tortillas endurecidas y almacenadas de nixtamal (retrogradadas) y harina comercial (retrogradadas).

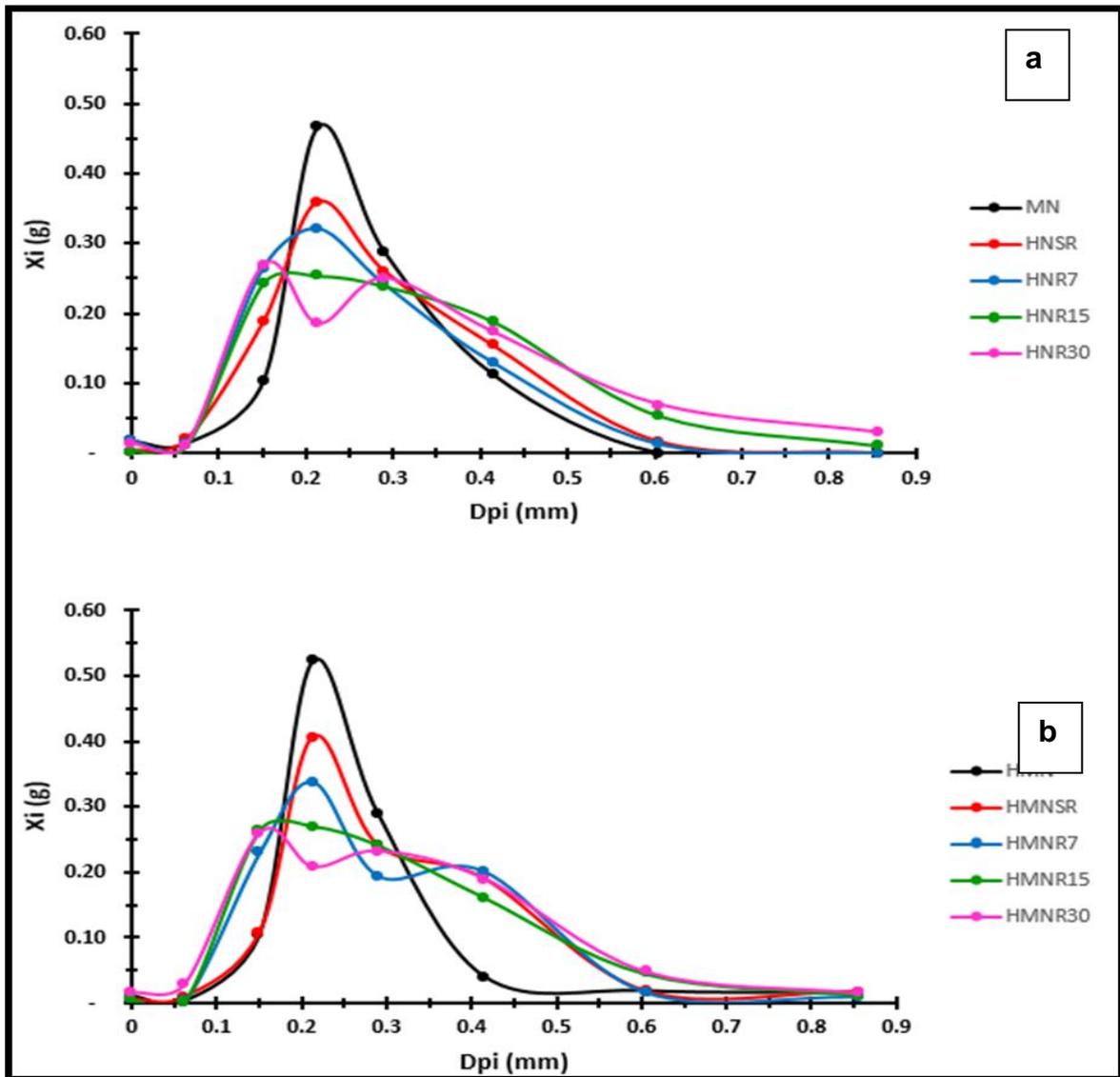


Figura 3. 2 Grafico acumulativo de las fracciones de peso total que pasa por los tamices en función de la abertura de las mallas de a) harina de nixtamal y b) harina comercial.

El comportamiento de las harinas al pasar por los diferentes tamices fue similar en los dos tipos de harinas, porque presentan un maximo. Para la harina de nixtamal (HNR) y harina de maiz nixtamalizado (HMNR). Debido al tamaño de particula que es mayor en la harina de nixtamal (HMN) la fracción de peso



retenida en los tamices es mayor desde el tamiz 0.3 mm donde se retiene 25% del material. Para las harinas obtenidas de tortillas endurecidas y retrogradadas 15 y 30 días la fracción de peso retenidas en los tamices fueron menores. Las curvas para las harinas sin retrogradar y retrogradadas 7 días son más estrechas por lo tanto son más homogéneas, es decir su distribución de tamaño de partícula es menor. Para las muestras retrogradadas 15 y 30 días, presentan comportamiento más heterogéneo.

Ninguna de las muestras

La Figura a) muestra las harinas HNR7, HNR15, HNR30, las cuales corresponden a 7, 15 y 30 días de almacenamiento refrigerado, igualmente la harina MN es la que presenta mayor homogeneidad y al ir aumentando el tiempo de refrigeración la homogeneidad en la distribución de tamaño disminuyó y fue presentando una tendencia a tamaños de partícula gruesos.

La Figura b) La muestra que presentó la mejor homogeneidad en la distribución de tamaño fue la de la Harina comercial y sin retrogradar HMN y también fue la que presentó el comportamiento de una harina de maíz de acuerdo a lo reportado por Gutiérrez *et al.* (2007) y a la norma NMX-046-S-1980 al ir aumentando el tiempo de refrigeración la homogeneidad disminuye y la gráfica se mueve a tamaños gruesos o mayores, inclusive la de 7 y 30 días de almacenamiento refrigerado hasta presentan dos máximos en la gráfica, comportamientos no comunes en la harina de maíz nixtamalizado.

Al comparar las gráficas de las harinas comercial y del proceso tradicional de nixtamalización los cambios en la granulometría son similares, debido al tiempo de refrigeración y almacenamiento, evidenciado en la granulometría de las unidades experimentales. Las tortillas de maíz nixtamalizado tienen cambios mayores en la granulometría y estos en sus propiedades físicas, mostrando que ocurre el fenómeno de retrogradación del almidón.

Definitivamente todas las muestras que fueron almacenadas en refrigeración presentaron cambios en la distribución de tamaños y en la homogeneidad de las harinas, lo cual indica que estos cambios físicos aumentan al aumentar el



tiempo de almacenamiento. La Figura 3.3 muestra los resultados del rendimiento harinero de todas las muestras utilizadas, donde se obtuvo el rendimiento de la harina el cual debe corresponder a lo establecido en las normas mexicanas, el cual nos indica que 75 % de la harina pasa por el tamiz 60 USA (NMX-046-S-1980).

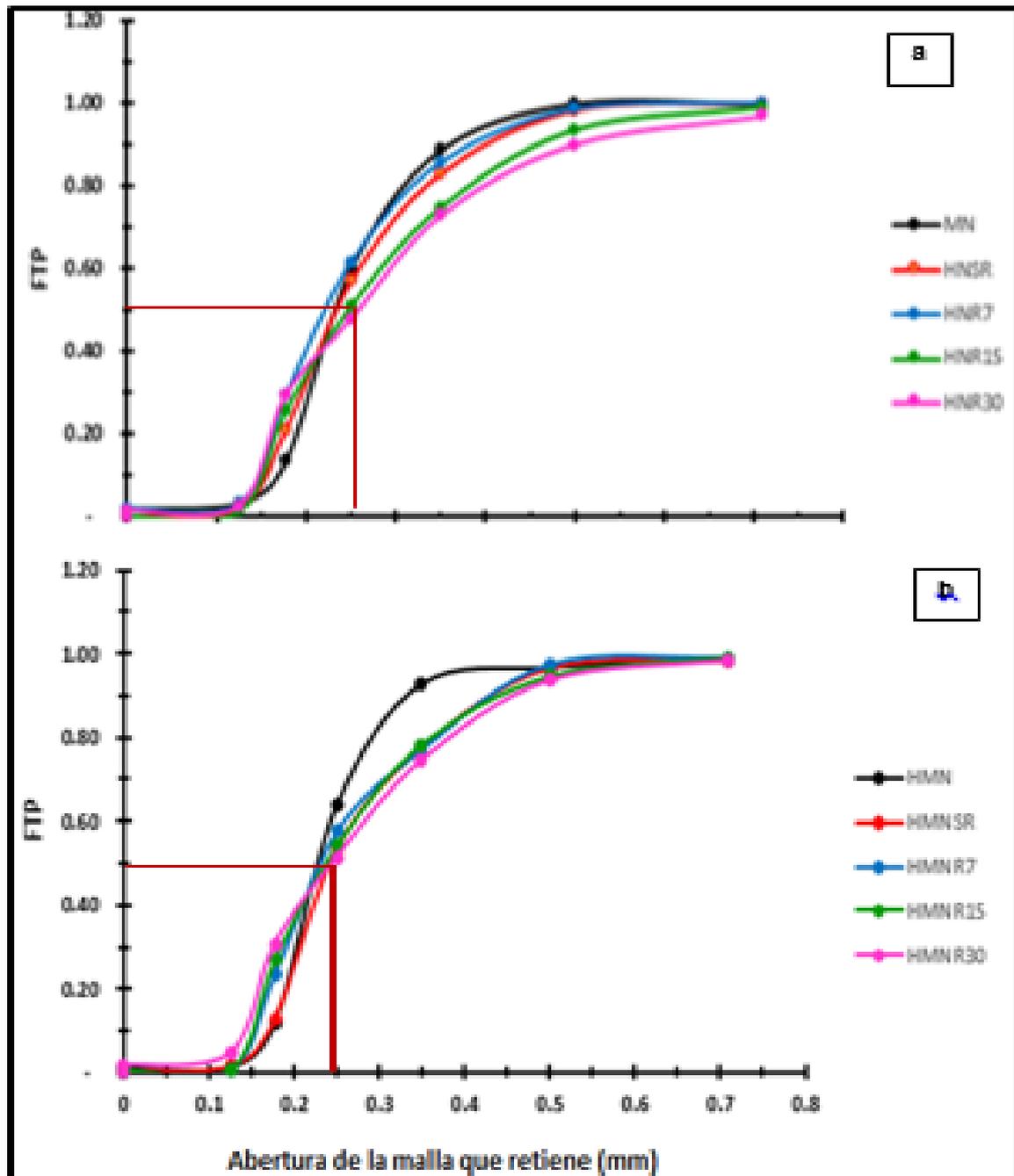


Figura 3. 3 Gráfico acumulativo de las fracciones de peso total que pasa por los tamices en función de la abertura de las mallas, a) HN y b) HMN.



El tamiz 60 USA corresponde a una abertura de malla 0.25mm, la harina de nixtamal no cumplió con lo requerido ya que la molienda del material se realizó con la mayor parte de la cofia y el pericarpio, por lo que se dificulta la molienda y trae como consecuencia sólidos con mayor tamaño de partícula y con mayor consumo de energía.

Sin embargo, al correlacionarlo con los datos de la Tabla 3.2 de análisis granulométrico se esperaba que las muestras de menor consumo de energía se trituraron mejor y presentaran un comportamiento tendiente a sólidos granulares finos, pero eso no fue así la tendencia fue a gruesos, por lo que hace pensar que las tortillas endurecidas si son más friables o quebradizas, pero su comportamiento granular es como el de una fibra que al ser triturado en un molino las líneas de debilidad del material se rompieron, pero la misma composición fibrosa arroja sólidos granulares de tamaños mayores.

La distribución de tamaño en la harina de maíz nixtamalizado es un parámetro importante para evaluar de acuerdo con lo mencionado por Domínguez y et al. (1996) ya que las propiedades intrínsecas de las harinas de maíz están determinadas por su distribución de tamaño de partículas (Kerr *et al.*, 2000; Flores-Farías *et al.*, 2002).

3.3.Resultados del perfil viscoamilográfico

En la Figura 3.4 se presenta el perfil viscoamilográfico que incluye el pico máximo de viscosidad.

El perfil de viscosidad obtenido en la Figura 3.4 para cada una de las harinas trabajadas muestra que las unidades experimentales obtenidas de tortillas endurecidas presentan una disminución de viscosidad con respecto a la muestra sin refrigerar.

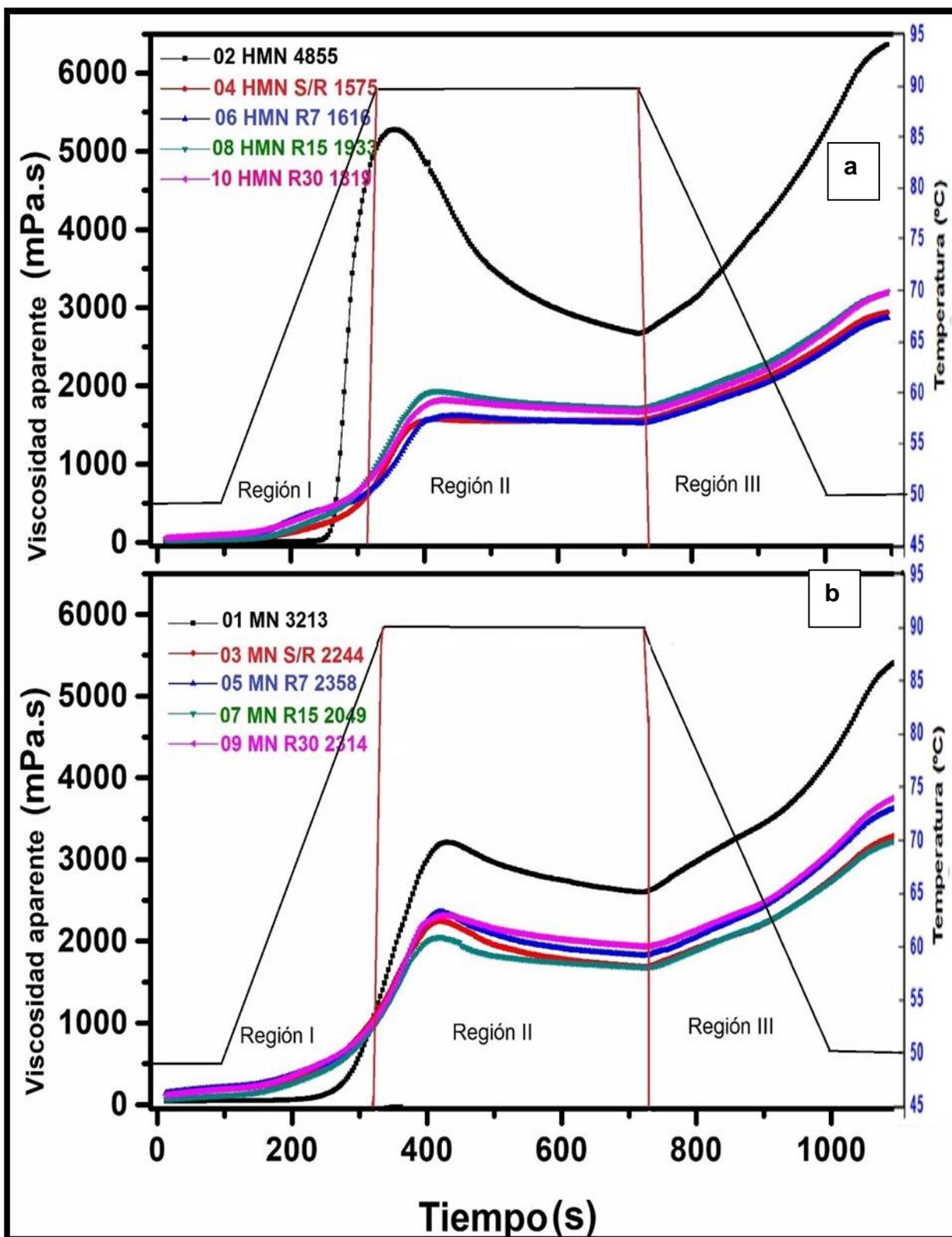


Figura 3. 4 Viscosidad aparente en función del tiempo en harinas de maíz retrogradadas, a) Harinas comerciales (HMN) y b) Harinas de nixtamal (HN).



El pico máximo de viscosidad (4855 mPa·s) fue presentado por la harina comercial HMN sin refrigerar debido a que estas harinas se les adiciona gomas (Guar o Carboximetilcelulosa) por eso tiene un mayor desarrollo de viscosidad, como muestra la Figura a. Después de esta la muestra que presentó un mayor pico de viscosidad fue la harina nixtamalizada HN (3213 mPa·s) de acuerdo con la Figura b. En la etapa de pastización las harinas de tortillas endurecidas, almacenadas y refrigeradas de nixtamal presentan un valor mayor a las harinas comerciales.

El resto de las harinas almacenadas presentaron mayor pico de viscosidad las de nixtamal que las de harina comercial, que corresponde a la (Región II). En la tercera Región o región de retrogradación los que presentan mayores valores son las harinas de nixtamal, tienen un mayor valor de retrogradación en comparación con las harinas comerciales almacenadas y refrigeradas.

3.4. Concentración de calcio

El análisis se basa en el contenido de calcio en toda la estructura, como el proceso térmico-alkalino es realizado en condiciones atmosféricas, es factible que existan reacciones químicas entre los componentes del medio y el grano en el nejayote. Esto significa que después de unos minutos de cocción se forman carbonatos de calcio en el pericarpio, o parte más externa del grano y durante el tiempo de reposo y en otras estructuras internas como el germen y el endospermo.

Por otro lado, las muestras de las harinas comerciales su proceso de elaboración es más corto. Su tiempo total de reposo se reduce a tres horas, por lo que los granos no permanecen mucho tiempo en su solución alcalina y por lo tanto no hay una mayor difusión de calcio al interior de los granos, que se manifiesta en un valor bajo de porcentaje de Calcio residual en las harinas.

En la Figura 3.5 se presenta la gráfica de concentración de Calcio de todas las muestras experimentales trabajadas.

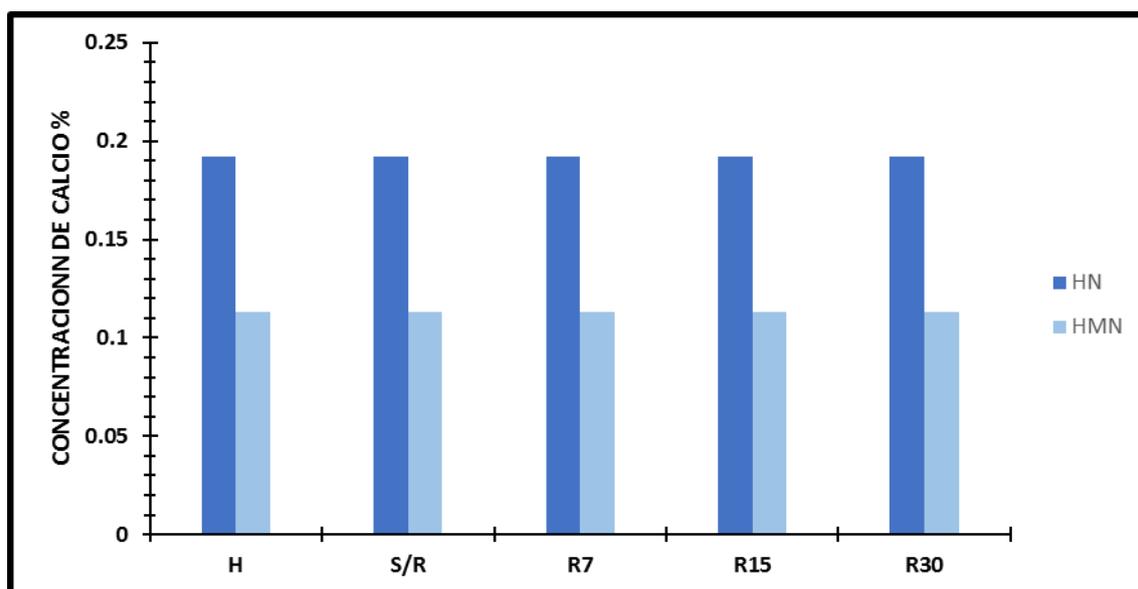


Figura 3. 5 Gráfica concentración de calcio en las unidades experimentales.

Las muestras de las harinas obtenidas Figura 3.5 a partir de masa de nixtamal tienen un contenido de calcio promedio de 0.19% que es mayor que las harinas de maíz nixtamalizado comerciales. Esto es debido a que el proceso tradicional de nixtamalización reporta tiempos de reposo del grano de maíz mayor a 10 horas, mientras que el proceso industrial de elaboración de harinas utiliza tiempos de reposo menores de 3 horas.

Las harinas obtenidas a partir de masa de nixtamal tienen un contenido de calcio 0.8% mayor que las harinas de maíz nixtamalizado comerciales, debido a que el proceso de nixtamalización tiene tiempos de reposo mayores a 10 horas. El contenido de calcio no presentó cambios significativos entre las harinas de maíz de nixtamal y comercial con respecto a las harinas obtenidas de tortillas endurecidas de nixtamal y de harina comercial (retrogradadas).

En cuanto a la concentración de calcio las harinas elaboradas de tortilla de nixtamal presentan un valor más alto que las elaboradas con tortilla endurecida de harina comercial. El tiempo de almacenamiento refrigerado no presentó ningún efecto en la concentración de calcio.



3.5. Determinación de Color

Los resultados obtenidos en la determinación de color para las muestras experimentales se presentan en la tabla 3.3 y la figura 3.6 muestras las unidades experimentales para evidenciar el color.

Tabla 3. 3 Resultados de determinación de color de las muestras experimentales.

No.	Muestra	Color L	Color a	Color b
1	MN	64.01 ± 0.01	0.10 ± 0.00	9.04 ± 0.01
2	HMN	68.86 ± 0.06	-1.04 ± 0.02	10.73 ± 0.07
3	HNS/R	55.62 ± 0.08	0.31 ± 0.01	12.12 ± 0.03
4	HMNS/R	64.60 ± 0.01	0.35 ± 0.00	13.85 ± 0.08
5	HNR7	56.42 ± 0.00	0.32 ± 0.00	13.75 ± 0.11
6	HMNR7	66.74 ± 0.01	0.35 ± 0.00	14.21 ± 0.04
7	HNR15	54.04 ± 0.05	0.30 ± 0.00	14.43 ± 0.06
8	HMNR15	65.24 ± 0.00	0.36 ± 0.00	14.89 ± 0.06
9	HNR30	55.39 ± 0.01	0.31 ± 0.01	15.42 ± 0.09
10	HMNR30	66.66 ± 0.02	0.36 ± 0.00	16.25 ± 0.11



Figura 3. 6 Unidades Experimentales a) Harina de nixtamal y b) Harina comercial.



La tabla 3.3 muestra que no hay cambios importantes en “L” la luminosidad de las harinas por efecto del almacenamiento, los valores fueron mayores en las harinas obtenidas de tortillas con harina comercial Figura 3.6. La coordenada “b” indica la orientación de color hacia el amarillo, al aumentar el tiempo de almacenamiento y refrigerado las harinas toman un color amarillo más intenso tendiendo a amarillo- café; las tortillas de harina comercial son más oscuras. En la coordenada “a” se presentaron valores altos en la harina de tortilla comercial.

3.6. Morfología

En la Figura 3.7, se muestran las fotomicrografías de los gránulos de almidón de maíz donde se observa una matriz proteica que envuelven los gránulos de almidón en forma de una red cristalina. Igualmente se evidencia la ruptura de la matriz proteica que envuelven los gránulos de almidón.

a y b) La micrografía de la harina comercial (HMN), presenta un orden en el almidón, ya que sus paquetes de gránulos (pg) están unidos, además se encuentran gránulos de almidón poliédricos (gp), lo que significa que existe un orden en la morfología. Es decir que permanecen envueltos en su matriz proteica (mp). Los gránulos de almidón presentan hinchamiento ya que sus dimensiones tienen como promedio de 10-12 μm y los gránulos de almidón de maíz nativo son de 3-8 μm sin procesar. La harina de tortilla de harina comercial seca presenta gránulos de almidón poliédricos de tamaños mayores a 10 μm , es decir, que tiene un mayor tamaño en comparación con la harina comercial sin retrogradar.

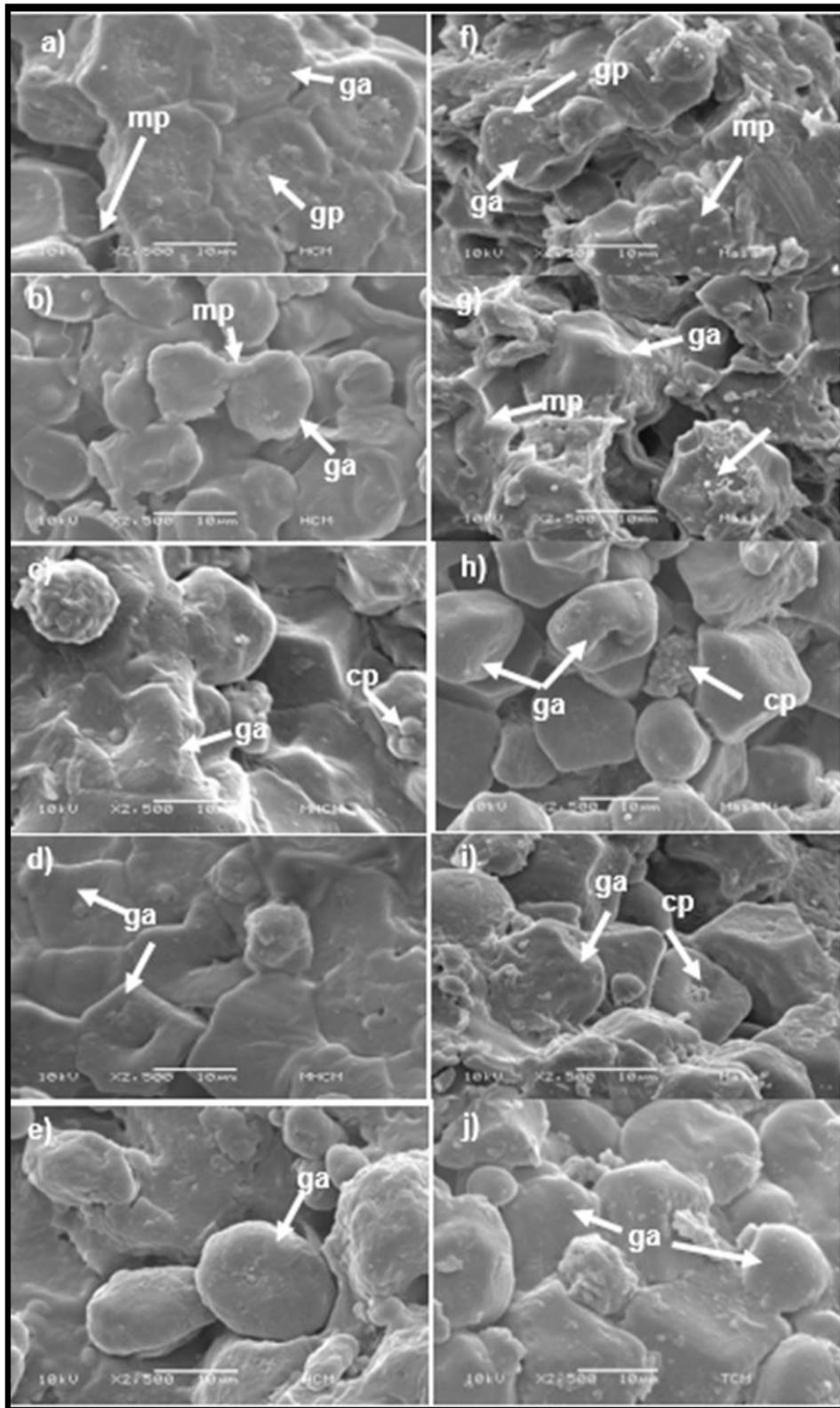


Figura 3. 7 Micrografía de las unidades experimentales; a) HMN; b) HMNS/R; c) HMNR7; d) HMNR15; e) HMNR30; f) MN; g) HNS/R; h) HNR7; i) HNR15; j) HNR30.



Este tipo de harina se procesa con tiempos de residencia de tres horas, incluyendo una cocción flash de 30 min y el resto de tiempo de reposo, lo cual no asegura que la difusión de la solución alcalina llegue al interior del grano, y no permita la fijación de calcio a la parte más interna del grano de acuerdo a lo reportado por Palacios-Fonseca *et al.* (2009).

f) En la harina de nixtamal, se percibe que los gránulos de almidón fueron liberados por su matriz proteica (mp) y tienen algunas trazas, según lo reportado por Gutiérrez-Cortez *et al.* (2007), la solución alcalina ha percolado y desecho la matriz proteica. En esta Figura también se aprecia un desorden dado que los gránulos de almidón esféricos (**ge**) y gránulos poliédricos (**gp**) están mezclados de acuerdo con lo reportado por Rojas-Molina *et al.* (2007). Este hecho implica desorden, ya que su lugar de residencia es el germen. Lo que quiere decir que la harina de nixtamal presenta mayor desorden en el endospermo (almidón) que la harina comercial, debido a que el proceso de nixtamalización comercial se realiza en tiempos más cortos, teniendo como consecuencia que la solución alcalina de hidróxido de calcio promueva menores cambios fisicoquímicos a las estructuras de maíz, los cuales se vieron reflejados en las micrografías obtenidas a la misma magnificación.

g) En este tipo de harina se perciben los gránulos de almidón libres y apenas se observa trazas de matriz proteica sobre algunos gránulos de almidón, de acuerdo a lo reportado por Gutiérrez-Cortez *et al.* (2007), la solución alcalina ha percolado y desecho a la matriz proteica. En esta Figura también se aprecia un desorden dado que los gránulos de almidón esféricos (**ge**) y gránulos poliédricos (**gp**) están mezclados tal como lo reporta Rojas-Molina *et al.* (2007). El tamaño de los gránulos de almidón es variable y hay gránulos de dimensiones mayores a 10 μm . Por otro lado, se pueden observar cuerpos proteicos y cuerpos grasos sobre los gránulos de almidón, lo que significa que existe desorden, ya que su lugar de residencia es el germen.



3.7. Índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua

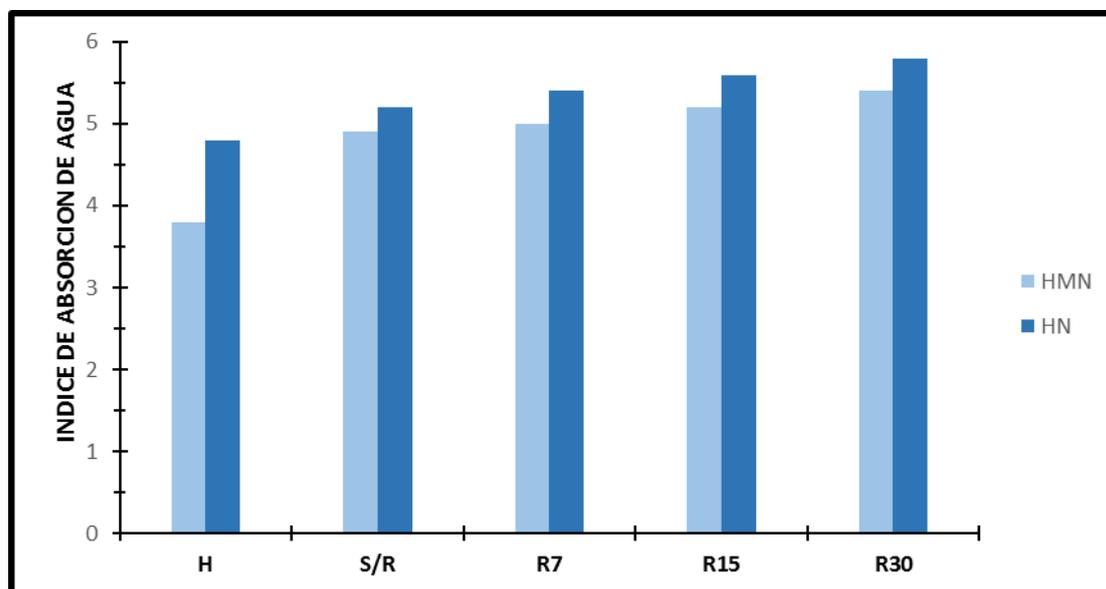


Figura 3. 8 Gráfica de índice de absorción de agua de las muestras experimentales.

En cuanto al índice de absorción de agua de las harinas de nixtamal y harinas de maíz nixtamalizado Figura 3.8 fue diferente ($p \leq 0.4$). En general, conforme aumento el tiempo de refrigeración y retrogradación, los valores de índice de absorción de agua se elevaron y las Harinas Nixtamalizadas presentaron los valores más altos.

Presentando una mayor capacidad de absorción de agua, es decir que el almidón que contienen requiere de mayor cantidad de agua para la formación del gel. Sin embargo, las harinas de tortilla de nixtamal endurecida y de tortilla de harina comercial endurecida mostraron una mayor capacidad de absorción de agua, teniendo un índice de 5.16 y 4.87 respectivamente debido a que la estructura de su almidón ha sido modificada, van perdiendo su capacidad de hidratación respecto a su situación original y la cantidad de agua absorbida requerida para formar el gel es mayor. Lo que da un encogimiento parcial del almidón que se conoce como retrogradación.

En el caso de las HMN, éstas son obtenidas por molienda utilizando nixtamal con bajo contenido de humedad, lo que no permite la liberación de los gránulos



de almidón a partir de los otros componentes presentes en el grano de maíz, las tortillas se elaboran simplemente rehidratándolas para obtener la masa, dándoles forma y cociéndolas. Durante la producción de las HMN el secado es un factor crítico para producirlas con un índice de absorción de agua apropiado, porque un tiempo de secado largo rompe las cadenas del almidón y genera cadenas cortas que retienen mayor número de moléculas de agua (Almeida-Domínguez *et al.*, 1996).

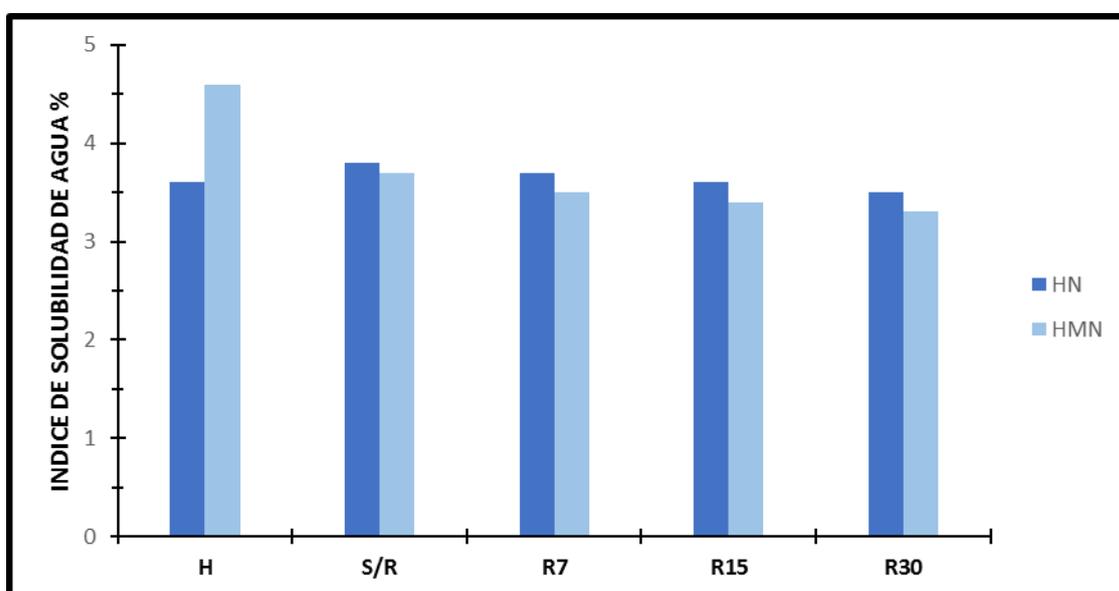


Figura 3. 9 Índice de solubilidad en agua de las muestras experimentales.

En la Figura 3.9 se observa que la harina comercial presenta una mayor capacidad de absorción de agua (4.6%), los sólidos presentes en este tipo de harina son más solubles en agua debido a la presencia de aditivos que los presentes en las harinas de nixtamal (3.6%). De igual manera sucede para las harinas que se obtuvieron de tortillas endurecidas tienen menor solubilidad en agua, teniendo un comportamiento similar con las harinas de nixtamal y comerciales.

La cocción alcalina altera la estructura y la solubilidad de las proteínas del maíz, la nixtamalización y la cocción de la tortilla reducen la solubilidad de las albúminas y de las globulinas, y lo mismo ocurre con la solubilidad de las



prolaminas, por lo cual se aprecian que las harinas retrogradadas tienen menor índice de solubilidad de agua.

3.8. Resultados del Análisis Químico Proximal (AQP)

Tabla 3. 4 Análisis químico proximal de las unidades experimentales.

No.	MUESTRA	PROTEÍNAS	HUMEDAD	CENIZAS	GRASA	FIBRA CRUDA	CARBOHIDRATOS
1	MN	7.61	8.72	2.27	2.97	2.13	76.30
2	HMN	7.43	8.72	1.63	2.24	2.21	77.77
3	HNS/R	7.62	8.63	2.26	2.86	3.25	75.38
4	HMNS/R	7.32	8.51	1.74	2.22	3.31	76.9
5	HNR7	7.58	8.55	2.25	2.85	3.37	75.4
6	HMNR7	7.40	8.63	1.74	2.23	3.43	76.57
7	HNR15	7.63	8.21	2.26	2.87	3.71	75.32
8	HMNR15	7.34	8.21	1.74	2.22	3.96	76.53
9	HNR30	7.64	8.78	2.25	2.20	4.13	75.0
10	HMNR30	7.39	8.67	1.73	2.15	4.22	75.84

En la tabla 3.4 se muestran los porcentajes de proteína y humedad presentaron diferencias significativas manteniéndose en un rango de 7.32 -7.64 para proteína y 8.21-8.78 para humedad. Las harinas nixtamalizadas son las de más alto contenido de proteína, ya que la nixtamalización mejora considerablemente en forma global el aporte nutritivo de las proteínas del grano de maíz, la mayoría del germen permanece en el grano lo que permite que la calidad de la proteína de los productos no se vea afectada. De esta forma, el tratamiento térmico-alkalino gelatiniza el almidón, saponifica parte de los lípidos, libera el niacina y solubiliza parte de las proteínas que rodean los gránulos de almidón.

Las cenizas y grasa fueron similares en las harinas comerciales y en las de nixtamal. El contenido de cenizas en la harina nixtamalizada está relacionado con la cantidad de calcio absorbido por el grano durante la nixtamalización, valor que a su vez depende, entre otros factores, del tiempo de nixtamalización, concentración de álcali usada, tiempo de reposo y tipo de maíz. El menor contenido de grasa fue el de las harinas retrogradadas por 30 días, (2.20) HNR 30 y (2.15) HMNR30.



El porcentaje de fibra aumento al aumentar la refrigeración (4.13-4.22) y en las harinas originales (2.13-2.21), ya que el almidón se convierte en fibra. El almidón está presente en los cereales, como el maíz; este almidón sufre transformaciones como la gelatinización lo cual hace que nuestras enzimas lo digieran con facilidad. Al refrigerar las tortillas se modifica su estructura, de forma que las cadenas de amilosa se enrollan entre si produciendo la retrogradación del almidón, formándose así un almidón resistente al proceso digestivo. Las enzimas no son capaces de digerirlo y queda disponible. El almidón resistente se convierte en una especie de fibra que actúa como un prebiótico.

Los carbohidratos disminuyeron al aumentar el tiempo de refrigeración con respecto a las harinas originales siendo la HNR30 la de menor contenido (75.0). Uno de los factores que más afecta la respuesta glicémica de un alimento es la mayor o menor susceptibilidad de sus carbohidratos a ser digeridos y absorbidos en nuestro sistema digestivo. Es decir, se puede modificar la respuesta glicémica (expresada como IG o CG) de un alimento si se logra variar el grado de digestión y absorción de los carbohidratos que contiene (Granfeldt 2006). El AR ha adquirido gran importancia en la nutrición ya que se le ha relacionado con la reducción en el consumo de calorías y el índice glicémico, estimulación de la microflora intestinal benéfica y prevención de algunas enfermedades cardiovasculares (Lehman *et al.*, 2002).



3.9.DSC

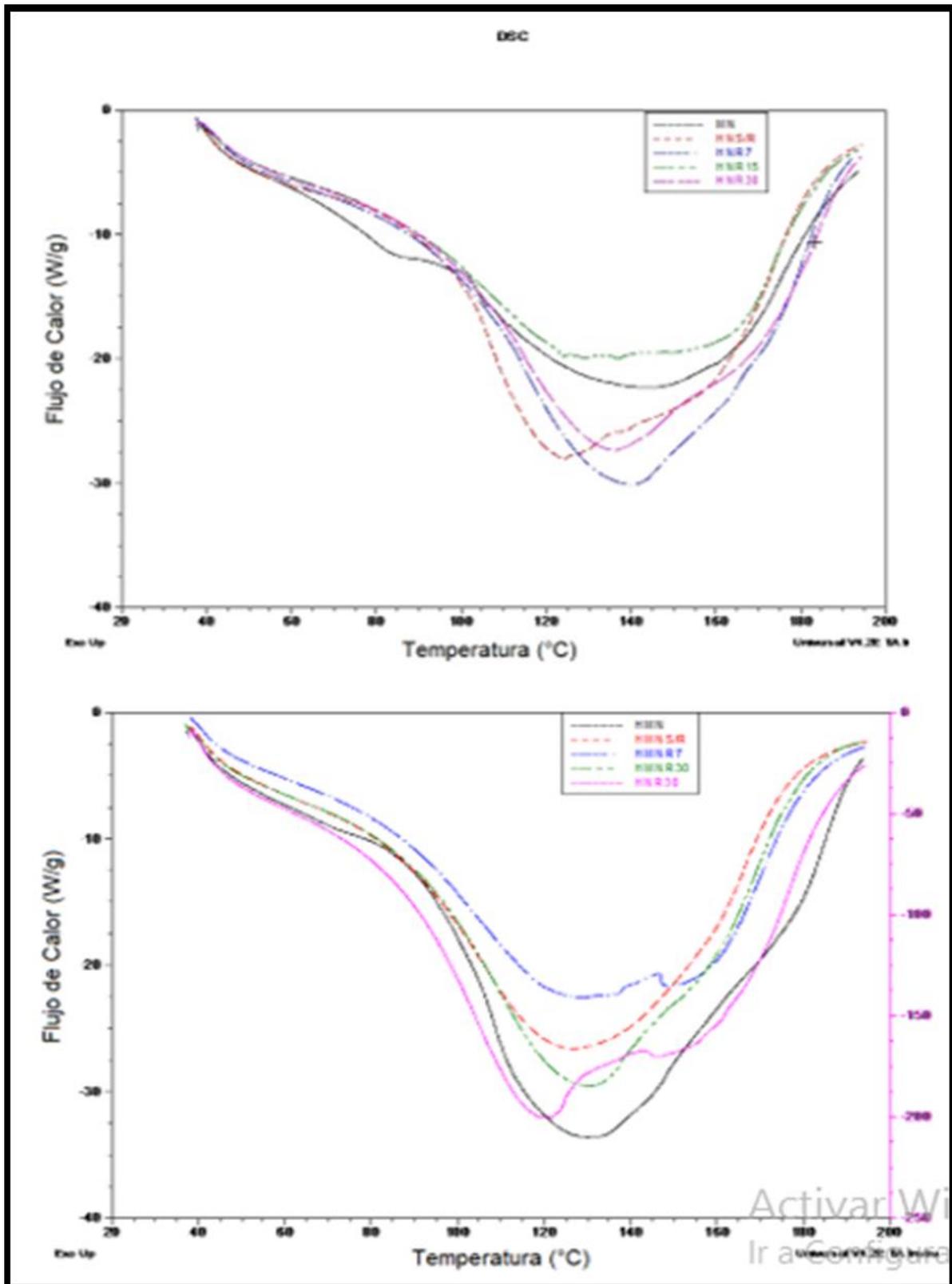


Figura 3. 10 Termograma (DSC) de las unidades experimentales.



En el termograma de DSC Figura 3.10, se sometió a un proceso de calentamiento a la misma velocidad en donde la energía absorbida estará sujeta a un programa de temperatura controlada, por lo que es posible medir directamente los cambios de flujo de calor asociadas a las transiciones de primer orden y segundo orden (Lund, 1983).

Tabla 3. 5 Análisis térmico de las unidades experimentales.

No.	Muestra	T _p (°C)	ΔH (J/g)
1	MN	144.62	3003
2	HMN	129.40	4597
3	HNS/R	124.11	2971
4	HMNS/R	126.42	5092
5	HNR7	140.02	2127
6	HMNR7	128.38	3874
7	HNR15	136.84	2718
8	HMNR15	130.25	4049
9	HNR30	136.11	2488
10	HMNR30	135.97	3789

En la Figura 3.10 el termograma nos registra los cambios que va a sufrir nuestras muestras, en las harinas está presente almidón, polisacáridos y proteínas, cuando al almidón se le somete a un calentamiento tiene diferentes estructuras y son tres etapas presentes; gelatinización, gelación y retrogradación. Las dos primeras son entre 60-70 °C y la última de 90 °C las proteínas se descomponen entre 70-100 °C.

Se observa que las HMN la temperatura en este proceso se tiende a que las partículas de la harina tiendan más a retrogradar y cuando lo refrigere las estructuras cristalinas ya no les va a costar tanto trabajo formarse, las curvas son más definidas ya casi todo el almidón esta ya retrogradado, da una estructura desbaratada, y presenta mucho estado cristalino. Sin refrigerar la energía es menor, porque es menor estructura, y necesita menor energía, presentan un termograma típico con doble endoterma ya que presentan un contenido menor de proteína, mientras que las HN son las de mayor contenido de proteína y mayor tratamiento sobre el grano presentaron solo una endoterma puesto que en la nixtamalización la temperatura es controlada y el



almidón presente tiene menor retrogradación, el almidón está aun presente, no hay retrogradación en gran cantidad, todavía hay mucha proteína conservando su misma estructura. Retrogradación depende de la temperatura por que alcanza su estructura cristalina, una estructura más ordenada, entre más días más retrogradación.

El proceso de molienda afecta la interacción entre las regiones cristalinas y amorfas del granulo del almidón, mostrando un incremento en la temperatura de inicio de la gelatinización a medida que aumenta el tratamiento sobre el granulo del almidón, igualmente esta temperatura está relacionada con el contenido de proteína.

La endoterma estrecha comprueba la presencia de los segmentos amorfos conecta las diferentes secciones cristalinas causando que la desorganización ocurra con mayor rapidez. La entalpia registrada se debe probablemente a una estructura menos ordenada, o al proceso mecánico al que se a sometido al retirar su pericarpio y germen. Consecuentemente el almidón de las harinas derivadas de su tratamiento presenta una entalpia bastante baja en virtud de la modificación por tratamiento térmico alcalino y molienda. No obstante, las HN presentaron una mayor entalpia por el efecto del Ca OH. El almidón gelatinizado es un material mayoritariamente amorfo con un posible entrecruzamiento físico entre los componentes del granulo, este entrecruzamiento agrega rigidez a las regiones amorfas. En el caso del almidón gelatinizado en solución alcalina de hidróxido de calcio, los iones Ca^{2+} podrían participar también en dicho entrecruzamiento. La existencia de este entrecruzamiento físico se refleja en el desplazamiento hacia mayores temperaturas del pico de gelatinización (T_p).

Los resultados de la retrogradación del almidón mediante el análisis térmico se muestran en la tabla 3.5. La recristalización del almidón gelatinizado ocurre como un proceso que depende del tiempo y la temperatura; de la misma manera, el contenido de humedad afecta la velocidad y la magnitud del fenómeno de recristalización (Miles *et al.*, 1985). Durante la elaboración de las tortillas se adiciona agua para hacer la masa, pero, las HMN retienen más agua, produciendo puentes de hidrogeno entre las cadenas de almidón, lo que



incrementa la retrogradación. Además, durante la retrogradación se desarrollan cristales imperfectos a partir de la reasociación de la amilosa y la amilopectina (Paredes-López *et al.*, 1994). El grado de gelatinización fue diferente entre las MN y las HMN. Por tanto, el incremento en T_p y la entalpía de fusión, como una función del tiempo de almacenamiento, varió entre las unidades experimentales.

3.10. RayosX

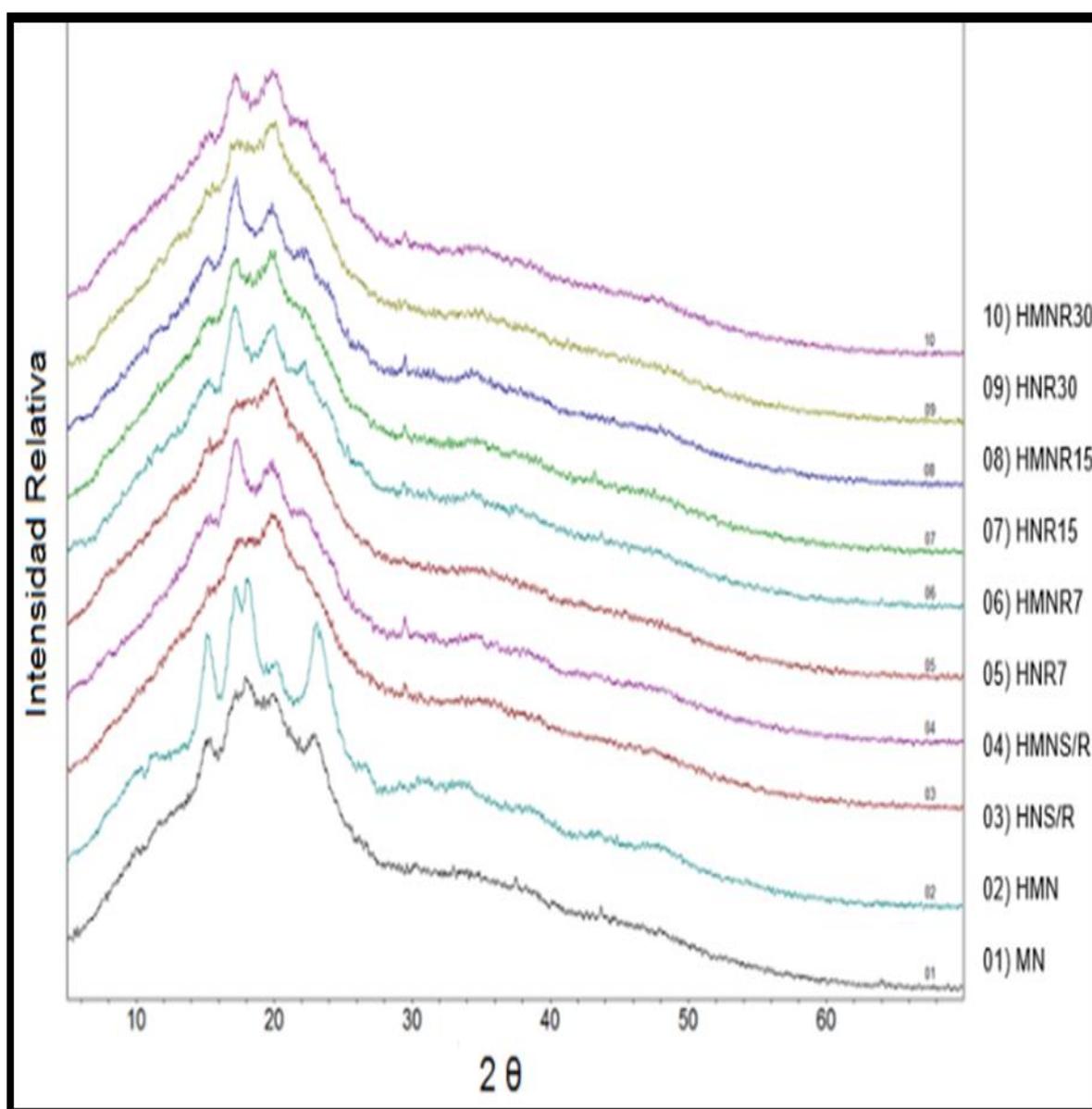


Figura 3. 11 Patrones de difracción de rayos X de las muestras experimentales.



Los almidones mostraron un patrón de difracción de rayos X del tipo A, el cual es típico en los almidones de cereales, las harinas tuvieron un pico pequeño a un valor de 21° lo que refleja la presencia de complejos entre amilosa y lípidos Figura 3.11.

El almidón de maíz alcanza un bajo grado de gelatinización por efecto de la nixtamalización, lo que contrasta con la creencia anterior de que el almidón de maíz se gelatinizaba completamente por efecto de la cocción alcalina que se lleva a cabo en dicho proceso. Posterior al cocimiento, el almidón se retrograda, es decir, se recristaliza o reasocia para formar nuevas estructuras, durante el tiempo que el grano permanece en remojo.

Sin embargo, debido al efecto de la nixtamalización sobre la gelatinización del almidón, los picos fueron más amplios y no bien definidos como los presenta un almidón que no ha sido sometido a un tratamiento térmico. Como se mencionó, las condiciones para la producción de las harinas de maíz nixtamalizado son más severas, lo cual provoca una mayor gelatinización del almidón.

El nivel de cristalinidad puede ser importante cuando los productos con almidón son almacenados, ya que durante el almacenamiento hay retrogradación del almidón, que modifica las propiedades de textura y nutricionales de los productos. La presencia de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor (Tester y Debon, 2000; Rooney y Huang, 2001).



3.11.TGA

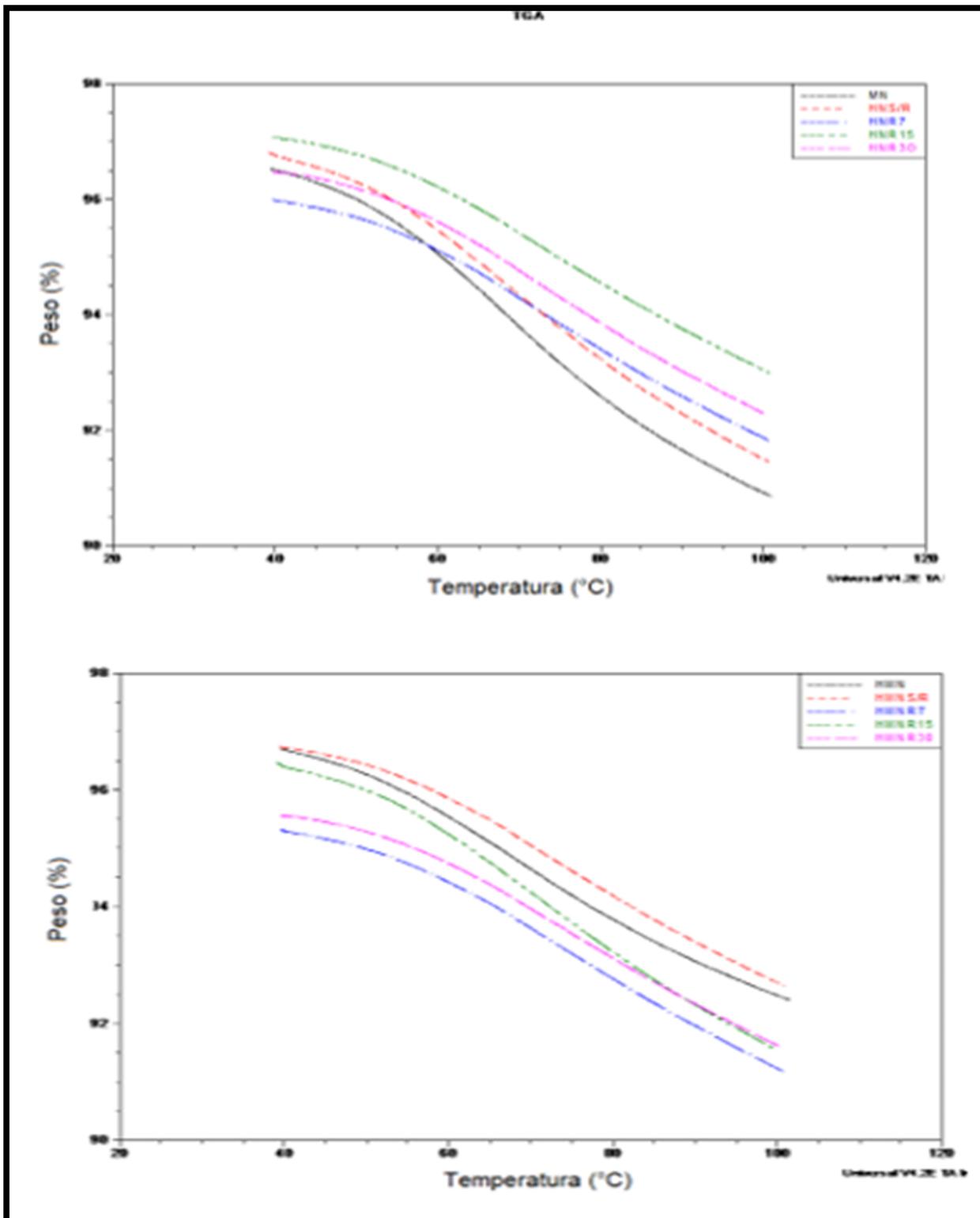


Figura 3. 12 Termograma (TGA) de las unidades experimentales.



Tabla 3. 6 Análisis termogravimétrico de las unidades experimentales.

No.	Muestra	Et. 1 (%)	Et. 2 (%)	RSS (%)
1	MN	95.07	92.57	7.42
2	HMN	95.54	93.76	6.24
3	HNS/R	95.51	93.23	6.76
4	HMNS/R	95.86	94.18	5.82
5	HNR7	95.11	93.40	6.60
6	HMNR7	94.41	92.75	7.25
7	HNR15	96.21	94.56	5.44
8	HMNR15	95.21	93.21	6.79
9	HNR30	95.60	93.83	6.17
10	HMNR30	94.75	93.12	6.88

La Figura 3.12 muestra los resultados indican que la cantidad de humedad (Hm) en las secas es mayor debido a que las harinas se sometieron a un proceso de secado que elimino una gran parte del agua. En esta etapa de descomposición se observa que las harinas sin retrogradar presentan mayor peso perdido, pierde agua más rápido, el agua libre la deja salir ya que la interacción entre moléculas y la estructura de los enlaces son más débiles, en las harinas retrogradadas la energía es mayor y no se escapa el agua debido al tipo de estructura que se forma. La descomposición de esta etapa corresponde a almidón de maíz, puesto que el grano posee alrededor de 70 % de su peso en almidón. El porcentaje restante corresponde a fibra y en menor proporción a proteínas y otros compuestos orgánicos.

Por otro lado, el residuo (Rs) en cada muestra, se evidencia que el contenido de calcio se incrementa en las MN aumentando en las harinas retrogradadas por 30 días. Los residuos de la tabla 3.6 y puede ser explicada teniendo en cuenta que la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución de cocción, el efecto alcalino actúa liberando parte de la masa de los granos haciendo que una fracción del calcio que se había incorporado a los granos se trasladen al agua.



4. CONCLUSIONES

- ✓ La molienda de las unidades experimentales mostró que la dureza que presentan las tortillas de nixtamal es mayor para las tortillas de harina comercial. Por lo tanto, la potencia, la intensidad de corriente y el tiempo que se requiere para la obtención de harinas son mayores. Los resultados de eficiencia del equipo mostraron que la molienda en tortillas endurecidas de nixtamal es mayor debido a la fragmentación del material.
- ✓ De acuerdo a la norma NMX-F-046-S-1980 la harina de nixtamal no cumple con lo requerido, debido a que el 60% no pasa por la malla 60, debido a que la molienda se realiza con el grano entero (cofia y pericarpio), obteniendo partículas de mayor tamaño; a diferencia de la harina comercial donde el porcentaje que pasa por la malla 60, es mayor 0.25 % de lo requerido. Las harinas obtenidas de tortillas retrogradadas si cumplieron con la norma, todas las corridas realizadas para este tipo de harina mostraron mayor similitud con la granulometría de la harina comercial. Su comportamiento granular es como el de una fibra por lo que la misma composición fibrosa arroja sólidos granulares de tamaños mayores.
- ✓ La rigidez en las tortillas se debe a la retrogradación del almidón, que aumenta debido al ser mayor el tiempo de refrigeración, se debe a la formación de cristales que influyen en la textura.
- ✓ Las harinas de tortillas endurecidas y refrigeradas mostraron una disminución en el pico máximo de viscosidad, debido a la retrogradación que presentó el almidón. La harina comercial mostró el pico máximo de viscosidad de 4855 mPa.s; la harina de nixtamal con 3212 m Pa.s; la harina de tortilla comercial endurecida con el pico mínimo de viscosidad mostró un valor 1575 mPa.s. La tortilla de harina de nixtamal endurecida y refrigerada



por 15 días presentó el pico mínimo de viscosidad 2049 mPa.s por lo que desarrollan retrogradación.

- ✓ Los cambios más significativos se encontraron en el tamaño de los gránulos de almidón siendo mayor a 10 μm , seguido del desprendimiento de la matriz proteica de los gránulos y cuerpos grasos que se localizan por todas partes, debido al doble tratamiento térmico que promueve el rompimiento de la matriz que embebe a cada componente. La naturaleza altamente hidratada del nixtamal en la producción de masa facilita la liberación de los gránulos de almidón durante la molienda a partir de la matriz proteica. En las harinas retrogradadas las moléculas de almidón se reorganizan formando una estructura ordenada y cristalina.
- ✓ Las harinas obtenidas de nixtamal presentaron una mayor capacidad de absorción de agua que la harina comercial, es decir que el almidón que contienen requiere de mayor cantidad de agua para la formación del gel.
- ✓ Las harinas de tortilla de nixtamal endurecida y de tortilla de harina comercial retrogradadas mostraron una mayor capacidad de absorción de agua, a que la estructura de su almidón ha sido modificada y la cantidad de agua absorbida requerida para formar el gel es mayor. Las harinas que se obtuvieron de tortillas endurecidas tienen menor solubilidad en agua, teniendo un comportamiento similar con las harinas de nixtamal y comerciales.
- ✓ Las harinas presentaron una orientación hacia el color amarillo, las harinas comerciales presentan un color más intenso, mientras que las harinas tradicionales son más claras. Las harinas obtenidas de tortillas endurecidas presentaron una menor luminosidad en comparación con las recién elaboradas, es decir su coloración es menor a las harinas de nixtamal y comercial, en la harina de tortilla comercial endurecida el color fue más



amarillo y con mayor luminosidad en comparación con la harina de tortilla de nixtamal endurecida.

- ✓ Las harinas obtenidas a partir de masa de nixtamal tienen un contenido de calcio mayor que las harinas de maíz nixtamalizado comerciales, debido a que el proceso de nixtamalización tiene tiempos de reposo mayores a 10 horas. El contenido de calcio no presentó cambios significativos entre las harinas de maíz de nixtamal y comercial con respecto a las harinas obtenidas de tortillas endurecidas de nixtamal y de harina comercial (retrogradadas).

- ✓ Mientras que en las harinas retrogradadas por 30 días es evidente la presencia de una transición endotérmica entre los 58°C y 82° C, que es característico de la transición endotérmica de almidón, el pico se encuentra a 60-07 °C. La entalpía de este proceso fue la más alta que es un indicativo de almidón con orden cristalino. ya que cuando la muestra es calentada, ocurre una ruptura de los enlaces intramoleculares de hidrógeno que están manteniendo a la estructura cristalina del almidón retrogradado, lo que trae consigo un cambio de energía en el sistema, que es registrada como una transición endotérmica.



5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Aggarwal, P. y Dollimore, D. (1998). The Effect of Chemical Modifiacation on Starch Studied Using Thermal Analysis, *Thermochimica Acta*, ISSN 0040–6031, 324,1-8
- Almeida-Domínguez, H.D., M. Cepeda, L. Rooney. (1996). Properties of commercial nixtamalized corn flour. *Cereal Foods World* **41**: 624-630.
- Amézquita, L. F. de J. (2000). Fundamentos de espectroscopía aplicada a la instrumentación química. Ed. UAG. pp.13, 123-140.
- Anderson, RA. (1982). Water absorption and solubility and amylograph characteristics of roll-cooked small grain products. *Cereal Chemistry* **59**: 265–269.
- Anónimo. (2007a). http://www.fao.org/index_es.htm. 20 de Diciembre.2007.
- Anónimo. (2008b). <http://faostat.fao.org/>. 20 de Enero 2008.
- Anónimo. (2008c). <http://www.siap.gob.mx/>. 20 de Febrero 2008.
- Anónimo. (2008d). <http://www.inegi.gob.mx/inegi/default.aspx>. 20 de Febrero 2008.
- Antuna, G. O., Rodríguez, H. G., Arámbula., V. A., Palomo, G. E., Gutiérrez, A., Espinoza, B., Navarro, O., Andrio, E. (2008) Calidad nixtamalera y tortilla en maíces de México. (Num. Especial 3): 23-27. *Revista Fitotecnia Mexicana* **31**.
- AOAC. (2000). Official Methods of Analysis. 17 th Ed. Official methods 960.52 and 960.93 Association of Official Analytical Chemists: Gaithersburg.
- AOAC. (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., p.369-406.
- Arámbula-Villa, G., Méndez-Albores, J. A., González-Hernández, E Gutiérrez-Aria, E., Moreno-Martínez, E. (2004). Evaluation of a methodology to determine texture characteristics of maize (*Zea mays L.*) tortilla. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* **54**: 216-222.



- Arenas, A. J., (1999). Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). UNAM, México. pp. 13–35.
- Astiazarán, I. y Martínez, J.A. (1999). Alimentos, composición y propiedades. Madrid, España: Mc Graw-Hill, Interamericana. 137, 138 pp.
- Baker, M., y Helbert, W (2001). “Internal structure of the starch granule revealed by AFM”. *Carbohydrate research*, No. **330**, pp. 249 – 256.
- Bedolla, S. L. y Rooney, W. (1984). Characteristics of US and Mexican instant maize flours for tortilla and snack preparation. *Cereal Foods World* **29** (11):732-735.
- Bello-Pérez, L. A. y Paredes-López, O. (1999). El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos. *Ciencia* **50**: 29-33.
- Bello-Pérez, L., González-Soto R.; Sánchez-Rivero M.; Gutiérrez-Meraz F. y Vargas-Torres A. (2006). Extrusión de almidones de fuentes no convencionales para la producción de almidón resistente. *Agrociencia*. 40:441-448.
- Bello-Pérez, L. A., Guevara-Lara. F., Paredes-López, O. (2009). “La nixtamalización y el valor nutritivo del maíz”. *Ciencias* 92-93. pp. 62-69.
- Bemiller, J.N., Paschall, E. F. y Whistler, R. L. (1984). STARCH: *Chemistry and Technology*. 2nd ed. San Diego: Academic Press. 432- 456.
- Bernal, L. y Martínez, B. E. (2006). Una nueva visión de la degradación del almidón. *Revista del centro de investigación*. Universidad La Salle. **7** (25):77-90.
- Biliaderis, C. G. y Zawistowski, J. (1990). Viscoelastic behavior og aging starch gels: Effects of concentration, temperature, and starch hydrolysates on network properties. *Cereal Chemistry*, **67** (3): 240-246.
- Biliaderis, C. G, Maurice, T. J. y Vose, J. R. (1980). Starch gelatinization phenomena studied by diferencial scanning calorimetry. *Journal Food Science* **45**: 1660-1680.



- Biliaderis, C.G. (1991 a). The structure and interactions of starch with food constituents. *Can Journal Physiol Pharmacology*, **69**: 60-78.
- Biliaderis, C.G. (1991b). Non- equilibrium phase transitions of aqueous starch systems. In: Levine H y Slade L editors. Water relationships in foods. Nwe York EUA: *Plenum press*. 251-273 pp.
- Biliaderis, C.G. (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. In: Walter RH editor. *Polysaccharide Association Structures in Foods*. Nwe York: *Marcel Dekker*. 57-168 pp.
- Biliaderis, C .G. (1992). Structures and phase transitions of starch in food systems. En: *Food Technology*, p. 98-109,145.
- Blennow, A., Engelsen, S.B., Nielsen, H.T., Baunsgaard, L., Mikkelsen, R. (2002). Starch phosphorylation: a new front line in starch research. *Plant Science* **7** (10): 445-450.
- Bressani, R. (1990) Chemistry, technology and nutritive value of maize tortillas. *Food Review International*, **6**:225-264.
- Browman, B.A. y Russell, R. M. (2001) Conocimientos actuales sobre nutrición (8a.ed., pp.64–77). Organización panamericana de la salud, Washington DC.
- Bryant, C.M. y Hamaker, B. R. ((1997). Effect of Lime on Gelatinization of Corn Flour and Starch. *Cereal Chemistry*, *Cereal Chemistry*, **74**(2), 171–175
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal Biology Macromolecule* **23**:85- 112.
- Burge, R. M., y Duensing, W. J. (1989). Processing and dietary fiber ingredient applications of corn bran. *Cereal Foods World*, **34**: 535-538.
- Calceta-Resio, A. y Suarez, C. (2001). Gelatinization kinetics of amaranth starch. *Journal Food Science Technology*, **36**: 441-448.
- Camire, M. E., Camire, A., Krumhar, K. (1990). Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. En: *Critical reviews in food science and nutrition*. Vol. **29**, No. 1 p.35 – 57.



- Campas-Baypoli, O. N., Rosas-Burgosa, E. C., Torres-Chávez, P. I., Ramírez-Wong, B. y Serna-Saldívar S. O. (2002). Physicochemical Changes of Starch in Maize Tortillas During Storage at Room and Refrigeration Temperatures. *Starch/Stärke*, **54**: 358–363.
- Campas-Baypoli, O. N., Rosas-Burgos, (1999). Physicochemical changes of starch during maize tortilla production. *Starch/Starke*, **51**: 173-177.
- Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria. (2014). Consumo, distribución y producción de alimentos: el caso del complejo maíz-tortilla.
- Chiotell, E. y Le Meste, M. (2002). Effect of small and large wheat starch granules on thermo mechanical behaviour of starch. *Cereal Chemistry*, **79**: 286-293.
- Chmelik, J. (2001). Comparison of size characterization of barley starch granules determined by electron and optical microscopy, low angle laser light scattering and gravitational fieldflow fractionation. *Journal Inst Brewing* **107**: 11-17.
- Colonna, P., y Mercler, C., (1985). Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes. *Phytochemistry*, **24**: 1667-1674.
- Cortazar, L., Meléndez, R., y Oliver, D. M. (2008). Consumo de energía y distribución de tamaño de partícula en la molienda de canela (*Cinnamomum zeylanicum*) y pimienta negra (*Piper nigrum* L). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **7**: 123-130.
- Cowieson A. J. (2005). Factors that affect the nutritional value of maize for broilers. *Animal Feed Science Technology*, **119**: 293-305.
- D' Appolonia, B. L. (1995). Effect bread ingredient on starch in bread gelatinization properties as measurement by the amylograph. *Cereal Chemistry*, **49** (5):532-543.
- De Baere, H. (1999). Starch policy in the European community. *Starch/Starke*. **51**:189-193. Effects of storage temperature and water content, *Biopolymers*,**53** :411–422.



- Eliasson AC. (1994). Interaction between starch and lipids studied by DSC *Thermochimica Acta*, **246**: 343-356.
- Erlingen, R.C. y Delcour, J.A. (1995). Formation, análisis, structure y properties of type III enzyme resistant starch. *Journal Cereal Science*, **21**: 1-8.
- FAO, Food and Agriculture Organization (1993) El Maíz en la Nutrición Humana. Organización de las Naciones Unidas, Roma. <http://www.fao.org/docrep/t0395s/T0395S02.htm> (Diciembre, 2013).
- FAO. (2004). The state of food insecurity in the world 2004. Rome, Italy: FAO. 40 p.
- Farhat, I.A., Blanshard, J.M., Mitchell, J.R. (2000). The retrogradation of waxy maize starch extrudates: effects of storage temperature and water content. *Biopolymers* **53** (5):411-422.
- Fenemma, O. R., (2000), Química de los Alimentos, Acribia, 2ª ed., España, p. 1166.
- Fernández-Muñoz J. L, Rodríguez, M. E., Pless, R. C., Martínez-Flores, H. E., Leal, M., Martínez, J. L., Baños, L. (2002). Changes in nixtamalized corn flours dependent post cooking Steeping time. *Cereal Chemistry*, **79**(1): 162-166.
- Figuroa, J. D., González-Hernández, C. J., Arámbula-Villa, G., Morales Sánchez, E. (1997). Tecnologías ecológicas para la producción de tortilla. *Avance y Perspectiva* **16**: 363-374.
- Flores-Farias, R., Martínez-Bustos, F., Salinas-Moreno, Y., Ríos, E. (2002). Characterization of commercial nixtamalized maize flours. *Agrociencia*. **36**: 557-567.
- French, D. (1984). Organization of starch granules. In: Starch: *Chemistry and Technology*. Whistler, R. L., J. N. BeMiller, and E. F. Paschall (eds). Academic Press, New York. pp: 183-247.
- Fukuoka, M., Otha, K., Watanabe, H., (2002). Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC. *Journal Food Engineering*. **53**: 39-42.



- Gallant, D. J., Bouchet, B., Buleon, A., Perez, S., (1992). Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European Journal Clinical Nutrition*, **46** (Suppl.2): S3-S16.
- Gernat, C., Rodosta, S., Damaschun, G., Schlerbaurn, F., (1990). Supramolecular structure of legume starches revealed by X-ray scattering. *Starch/Starke*, **42**: 175-178.
- Gómez, M. H., Lee, J. F., McDonough, C.D., Waniska, R.D., Rooney, L. W. (1992). Corn starch changes during tortilla and tortilla chip processing. *Cereal Chemistry*, **69** (3):275-279.
- Gómez, M. H., Rooney, L.W., Waniska, R. D., Pflugfelder, R. L. (1987). Drycorn masa flours for tortilla and snack food production. *Cereal Foods World* **32**: 372-377.
- Gómez, M. H., Waniska, R. D., Rooney, L.W. (1991). Starch characterization of nixtamalized corn flour. *Cereal Chemistry*, **68**:578-582.
- Gómez, M. H., McDonough, C. M., Rooney, L.W., Waniska, R. D. (1989). Changes in corn and sorghum during nixtamalization and tortilla baking. *Journal of Food Science* **54**, 330-336.
- Gough, B. M. y Pybus, J. N. (1973). Effect of metal cations on the swelling and gelatinization behaviour of large wheat starch granules, *Starch/Staerke*, **25**, 123-130
- Granfeldt Y. Wu X. Björck I. Determination of glycaemic index; some methodological aspects. 2006.
- Gudmundsson, M. (1994). Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta*, **246**: 329-341.
- Gutiérrez-Cortez, E., Rojas-Molina, J. I., Pons-Hernández, J., Guzmán, H, B., Aguas-Angel, B., Arenas, J., Fernández-Muñoz, J. L., Palacios-Fonseca, A., Rodríguez, M. E. (2007). Study of calcium ion diffusion in nixtamalized quality protein maize as a function of cooking temperature. *Cereal Chemistry*, **84**; 186-194.
- Hernández, H. E. (2005). Influencia de la L- alfa lisofosfatidilcolina sobre las propiedades térmicas y estructurales del almidón de maíz nativo.



- Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo. 02-43 pp.
- Herrera-Saldana, R.E., Hubert, J.T., Poore, M.H. (1990). Dry matter, crude protein, and starch degradability of five cereal grains. *Journal Dairy Science*, **73**: 2386-2393.
- Hizukuri, S. y Takeda, M. Y. (1981) .Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research*, **94**:205-209.
- Hoseney, R.C., Zeleznak, K. J. y Yost, D.A. (1986). A note the gelatinization of starch. *Starch/Starke*. **38**: 407-409.
- Hoseney, R.C. (1998). Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Editorial Acribia, S. A. Zaragoza España.pp 123-137.
- Imberty, A., Chanzy, H., Perez, S., Buleon, A., Tran, V. (1988). The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. *Journal Molecule. Biology*, **201**: 365-378.
- Jacobs, H. y Delcour, J.A. (1998). Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review. *Journal Agriculture Food Chemistry*, **46** (8): 2985-2905.
- Jane, J., y Chen, J. (1992). Effect of amylose molecular size and branch chain lenght on paste properties of starch. *Cereal Chemistry*, **69**(1):60-65.
- Jane, J. (1993). Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions, *Starch/Staerke*, **45**, 161–166.
- Jing-ming, L. y Sen-lin, Z. (1990). Scanning electron microscopy study on gelatinization of starch granules in excess water. *Starch/Starke*, **42**: 362-366.
- Kasemsuwan, T., y Jane. J. (1994). Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus 31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chemistry*. **71**:282-289.



- Kaur, N., Singh, N., Singh, S. (2002). "Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches". *Food Chemistry*, No. **79**, pp. 183- 192.
- Kerr, W.L., Ward, C.D.W., McWatters, K.H., Resurreccion V.A. (2000). Effect of milling and particle size on functionality and physicochemical properties of cowpea flour. *Cereal Chemistry*, **77**, pp. 213-219.
- Kite, F.E, Maywald E.C, Schoch T.J. (1963). *Functional Properties of Food Starches Starke*, **15**, pp. 131-138
- Konica Minolta, (2014), Entendiendo el espacio de color Cielab. <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/> Consultado el 24/05/17.
- Lai y Kokini. (1991). Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (A review). *Biotechnology Progress*, **7** (3): 251-266.
- Langkilde, A., Champ, M., Andersson, H. (2002). Effects of high-resistant-starch banana flour (RS2) on in vitro fermentation and the small-bowel excretion of energy, nutrients, and sterols: an ileostomy study. *Am Journal Clinical Nutrition*, **75**:104-111.
- Lehman, U., Jacobasch, G., Schmiedl, D. (2002). Characterization of resistant starch type III from banana (*Musa acuminata*). *Journal Agriculture Food Chemistry*, **50**: 5236-5240.
- Leloup, V., Colonna, P., Ring, S.G. (1990). Studies on probe diffusion and accessibility in amylose gels. *Macromolecules*, **23**: 862-866.
- Liu, Q. y Thompson, D.B. (1998). Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy type maize starches. *Carbohydrates Research*, **314** (3-4): 221-235.
- Lomelí, E. A. (1996). El consumidor ante la controversia sobre la tortilla. In: La Industria de la Masa y la Tortilla. F Torres, E Moreno, I Chong, J Quintanilla (eds). Programa Universitario de Alimentos, UNAM. México, D. F. pp: 81-93.
- Lorenzo, M., Reyes, A., Blanco, I., Vasallo, M. (2010). Determinación de Ca, Cu, Fe y Pb por espectrofotometría de absorción atómica en



- aguardientes de caña. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Pp. 3-6.
- Lösel, D y Claus R. (2005). Dose-dependent effects of resistant potato starch in the diet on intestinal skatole formation and adipose tissue accumulation in the pig. *Journal of Veterinary Medicine A Physiology Pathology Clininal Medical*, **52**(5): 209-212.
- Luna, M.B., Hinojosa, R, O.J., Ayala, G, F., Castillo, G. J.A., Mejía., C. (2012). Perspectiva de desarrollo de la industria semillera de maíz en México. *Revista Fitotecnia Mexicana* **35**: 1-7.
- Lund, D.B. (1983). Applications of differential scanning calorimetry in foods. In: Pelleg M y Baglye L. Physical properties of foods. *Conneticut AVI*. 125-155 pp.
- Magalhães, S., Pinheiro, F., Barbosa, G., Souza, L. (2005). Aspectos físico-químicos y fisiológicos del almidón resistente. B. CEPBP, *Curitiba*. **23**(1):109-122.
- Manners, D.J. (1989). Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrates Polymer*, **11**: 87-112.
- Mauricio, S.R., Figueroa, J.D., Taba, C.S., M.L., Reyes, V. F., Rincón, S. A., Mendoza, G. (2004). Caracterización de accesiones de maíz por calidad de grano y tortilla. *Revista Fitotecnia Mexicana*, **27**: 213-222.
- McDough, C.M. y Rooney, L.W. (1999). Use of the environmental scanning electron microscope in the study of cereal-based foods. *Cereal Foods Worl*, **44**: 342-348.
- Mestres, C. P., Colonna, P., A Buleon, A. (1988). Gelation and crystallisation of maize starch after pasting, drum-drying and extrusion cooking. *Journal Cereal Science*, **7**:123-134.
- Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D., Ring. D. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrates Research*, **135**: 271-281.
- Mua, J.P. y Jackson, D.S. (1997). Fine structure of corn amylose and amylopectin fractions with various molecular weights. *Journal Agriculture Food Chemistry*, **45**: 3840-3847.



- NMX-187-SSA1/SCFI-2002. Norma Mexicana de Maíz Nixtamalizado
Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- NMX-F-046-S-1980, Harina De Maíz Nixtamalizado Norma Mexicana.
Dirección General De Normas.
- Oates, C. G. (1997). Towards an understanding of starch granules structure and hydrolysis. *Trends Food Science & Technology*, 8: 375-382.
- Ojeda, C.A, Tolaba, M.P., Suarez, C. (2000). Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour. *Cereal Chemistry*, **77** (2): 145-147.
- Oosten, B. J. (1983). Explanation for the phenomena arising from starch electrolytes interactions, *Starch/Staerke*, **35**, 166–169.
- Ortega, R. A., J. Sánchez, J. Castillo, G.F., Hernández, J.M. (1991). Estado actual sobre los maíces nativos de México.
- Pailwail, R.L., Granados., G, Lafitte, R., Violic, D.A. (2001). Maíz en los Trópicos: Mejoramiento y producción. Colección FAO: producción y protección vegetal. 1-91.
- Palacios-Fonseca, A. J., Vázquez-Ramos, C., Rodríguez-García, M. E. (2009). Physicochemical Characterizing of industrial and tradicional nixtamalized corn flours. *Journal of Food Engineering*, **93**, 45-51.
- Paliwal, R.L, Granados, G., Lafitte, H. R.Violic, A.D. (2001) El maíz en los trópicos: Mejoramiento y producción. FAO, Roma. 376 p.
- Pandey, S. (1998). Maize seed industries in developing. In: Morris ML editor. Varietal development conventional plant breeding. Colorado: Rienner y CIMMYT. 401.
- Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A., López. G. (1994). Amylopectin: structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry*, **50**: 411-418.
- Pflugfelder, R. L., Rooney, L.W., Waniska. R.D. (1988). Drymatterlosses in commercialcorn masa production. *Cereal Chemistry*, **65**:262-266.
- Portillo-González, J.I., López-Presa, J.O., Casco-Flores, J.A., Gutiérrez-Tapia, R., (1995). Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos: La producción de maíz en México. *Claridades Agropecuarias*, **10**: 1-6.



- Ramírez-Wong, B., Sweat, V.E., Torres P.I., Rooney, L.W. (1994). Development of two instrumental methods for corn masa texture evaluation. *American Association of Cereal Chemistry*, **70** (3), 286-290.
- Rangel-Meza, E., Muñoz, O., Vázquez-Carrillo, G., Cuevas-Sánchez, J., Merino-Castillo, J. Miranda-Colín, S. (2004). Nixtamalización, Elaboración y calidad de tortilla de maíces de Ecatlan, Puebla, México. *Agrociencia* **38**: 52-62.
- Rao, M. A. (2003). Phase transitions, food texture and structure En: *Texture in food Vol.1* Ed. McKenna, B., Cambridge:Woodhead publishing limited, 38 related to the analysis of carbohydrate load and characteristics of the previous evening meal.
- Reyes CP. (1990). El maíz y su cultivo. 1ra ed. México, DF: AGT Editor S.A.
- Rincón Londoño N., Vega Rojas L., Contreras Padilla M., Acosta Osorio A. A., Rodríguez García M. E. (2016). Analysis is of the pasting profile in corn starch: structural, morphological and thermal transformations Part I. *international Journal of Biological Macromolecules*, **91**: 106-114.
- Robin, J. P., Mercier, C., Charbonniere, R., Guilbot. A. (1974). Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal-Chemistry*, **51**: 389-409.
- Roby, J.F. (1997). Polysaccharides I: Structure and Function. En: *Essentials of carbohydrate chemistry*. Ed: CR Cantor. Boston, USA. pp: 157-227.
- Rodríguez-García, M. E., Yañes-Limón, J.M., Alvarado-Gil, J.J., Zelaya-Ángel, O., Sánchez-Sinencio, F., Vargas, F.H., Figueroa, J.D. D. Martínez-Bustos, F., González-Hernández, J.,L. Miranda, L. (1996). Influence of the Structural Changes during Alkaline Cooking on the Thermal, Rheological and Dielectric Properties of Maize Tortillas, *Cereal Chemistry*, **73**(5), 593–600.
- Rojas-Molina, I., Gutiérrez-Cortez, E., Palacios-Fonseca, A., Baños, J. L. Pons-Hernández, S., Guzmán-Maldonado, H., Pineda-Gomez, P., Rodríguez-García, M. E. (2007). Study of structural and thermal



- changes in endosperm of quality protein maize during traditional nixtamalization process. *Cereal Chemistry*, **84**:304-312.
- Rooney, L.W. y Huang, D.P. (2001). Starches for snack foods. In: Lusas EW y Rooney LW editors. *Snack foods processing*. Pennsylvania: *Technomic Publishing Company*. 115-130.
- Rooney, L. W., y E. L. Suhendro. (1999). Perspectives on nixtamalization (alkaline cooking) of maize for tortillas and snacks. *Cereal Foods World*, **44**: 466-470.
- Rosentrater, K.A., Richard, T.L., Bern, C.J., y Flores, R.A. (2005). Small-scale extrusion of corn masa by-products. *American Association of Cereal Chemistry*, **82**(4), 436-446.
- Sajilata MG. Singhal RS. Kulkarni PR. (2006). Resistant starch—a review, *Review Food Science Food Safety*, **5**:1–17.
- Salinas-Moreno, Y. (2000). Antocianinas en granos de maíces criollos mexicanos. Tesis de Doctorado. Colegio de Posgraduados. Montecillo, México. 102 p.
- Salinas, M.Y., Gómez, M., Cervantes, M. M., Sierra, M, A., Palafox C. E., Betanzos, M, B., Coutiño, E. (2010). Calidad nixtamalera y tortillera en maíces del trópico Húmedo y sub-húmedo de México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, **1**: 509-523.
- Salinas-Moreno, Y., Castillo-Linares, E. B., Vázquez-Carrillo, M.G., Buendía-González, M.O. (2011). Mezclas de maíz normal con maíz ceroso y su efecto en la calidad de la tortilla. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, **2**: 689-702.
- Secretaría de Economía, Dirección General de Industrias Básicas. (2012). Análisis De La Cadena De Valor Maíz-Tortilla: Situación Actual Y Factores De Competencia Local.
- Serna, S. O. (2001). Química, almacenamiento e industrialización de los cereales. AGT ed. México, D.F.
- Serna-Saldivar, S. O., Knabe, D. A., Rooney, L.W., Tanksley, T. D. (1990). Effect of lime cooking on energy and protein digestibility of maize and sorghum. *Cereal Chem.* **64**:252-257.



- SIAP, Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (2013). http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=350 (Agosto 2013).
- Sierra-Macías, M., Palafox-Caballero, A., Vázquez-Carrillo, G., Rodríguez-Montalvo, G.F. Espinosa-Calderón, A (2010). Caracterización Agronómica, Calidad industrial y Nutricional de maíz para el trópico mexicano. *Agronomía Mesoamericana* **21**: 21-29.
- Sievert, D. y Wursch, P. (1993). Amylose chain association based on differential scanning calorimetry. *Journal Food Science*, **58**: 1332-1345.
- Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. A review. *Food Hydrocolloids*, **21**: 1-22.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N.S., Gill, B.S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources—a review. *Food Chemistry*, **81**: 219–231.
- Skoog, A. D. y Learly, J. J. (1995). *Analysis Instrumental*. Ed. Mc Graw-Hill. México, D.F. p. 227-295.
- Slade L y Levine H. (1991). Beyond water activity: recent advances base on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Review Food Science Nutrice*, **30** (2-3): 115-360.
- Srikaeo, K., Furst, J.E., Ashton, J.F., Hosken, R.W. (2006). Microstructural changes of starch in cooked weat grains as affected by cooking temperaturas and times, *Food Science & Technology*, **39**:528–533.
- Tang, H., Watanabe, K., y Mitsunaga, T. (2002). Characterizacion of storage starches from quinoa, barley and adzuki sedes. *Carbohydrates Polymer*, **49**: 13-22.
- Tester RF y Debon SJJ. (2000). Annealing of starch-a review. *International Journal Biological Macromolecules*, **27**: 1-12.
- Tester, R.F., Karkalas, I. y Qi, X. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, **39**: 151-165.



- Thomas, H. D., Atwell, W. A. (1999). Starches. Practical guides for the food industry. American Association of Cereal Chemist. St. Paul Minnesota, USA: Egan Press. p. 1-87.
- Thompson, D. (2000). Strategies for the manufacture of resistant starch. *Trends in Food Science & Technology*, **11**(7):245-253.
- Torres, F., Moreno, E., Chong, I. y Quintanilla, J. ed. (1996). La Industria de la masa y la tortilla. Desarrollo y tecnología. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 11- 13.
- Twillman, T. J., y White P.J. (1988). Influence of monoglycerides on the textural shelf life and dough rheology of corn tortillas. *Cereal Chemistry* **65**: 253-257.
- Van-Soest J. G. y Vliegenthart, F.G. (1997). "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties". *Trends in Biotechnology*, No. **15**, pp. 208-213.
- Vargas-Torres, A., Osorio-Díaz, P., Agama-Acevedo, E., Morales-Franco, L., Bello-Pérez, L. (2006). Digestibilidad del almidón en diferentes variedades de frijol (*Phaseolus vulgaris* L.). *Interciencia*, **31**(12):881-884.
- Vasanthan, T. y Bhatt, R.S. (1996). Physicochemical properties of small-and large- granule starches of waxy, regular and high amylose barleys. *Cereal Chemistry*, **73**: 199-207.
- Vázquez, C.M., Pérez, C. Hernández, C., Marrufo D, E., Martínez R. (2010). Calidad de grano y de tortilla de maíces del altiplano y valle de mezquital, México. *Revista Fitotecnia Mexicana*, **33** (Num. Especial 4): 49-56.
- Vázquez, C. M. Guzmán, B., Andrés, G. F., Márquez S. (2003). Calidad de grano y tortillas de maíces criollos y sus retrocruzas. *Revista Fitotecnia Mexicana*, **26**: 231-238.
- Vega, D., Villar, M. A., Failla, M. D., Valles, E. M. (1996). *Polymer Bulletin*, **37**, 229-235.
- Wang, S. S., Chiang, W.C., Zhao, B., Zheng, X.G., Kim, I.H. (1991). Experimental analysis and computer simulation of starch water



- interactions during phase transition. En: *Journal of food science* Vol. **56**, No.; p. 121-124
- Watson SA. (1987). Structure and composition com, chemistry and technology. AACC. 53-82.
- Yau, J. C., Waniska, R. D. y L.W. Rooney, L.W. (1994). Effects of food additives on storage stability of corn tortillas. *Cereal Foods World*, **39**: 396-402.
- Yoo, S. H., y Jane. J.L. (2002). Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. *Carbohydrate. Polymer*, **49**: 297- 305.
- Zeki-Berk. (2009). Food Process Engineering and Technology, Elsevier, Department of Biotechnology and Food Engineering Israel Institute of Technology, 605.



ANEXO

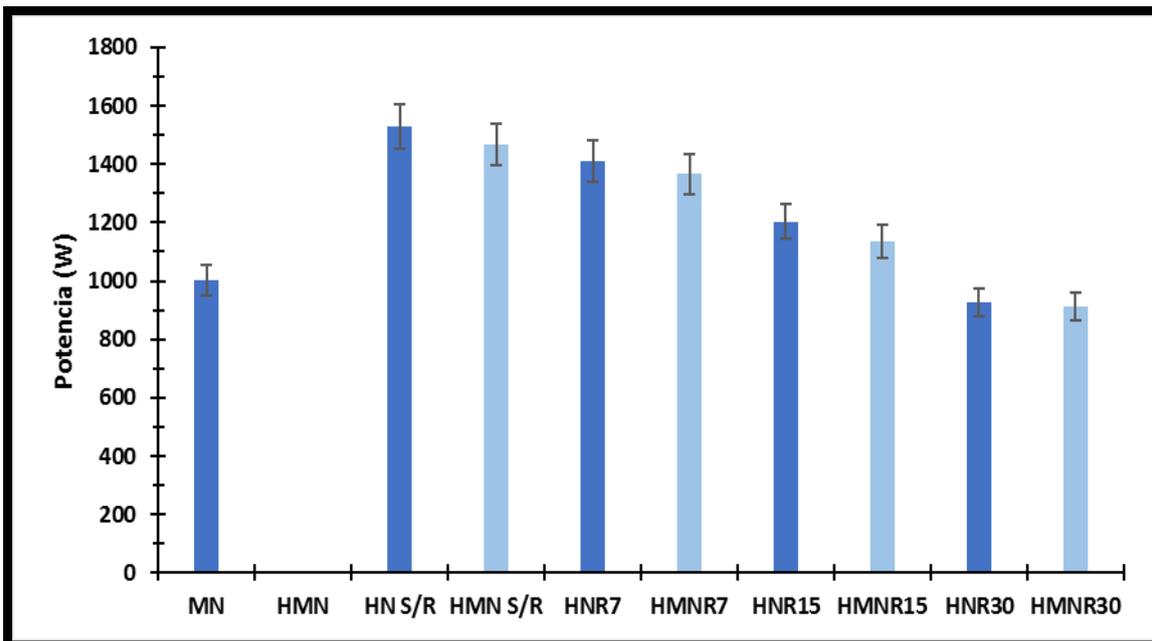


Figura 3.2. Gráfica comparativa de potencia en las unidades experimentales

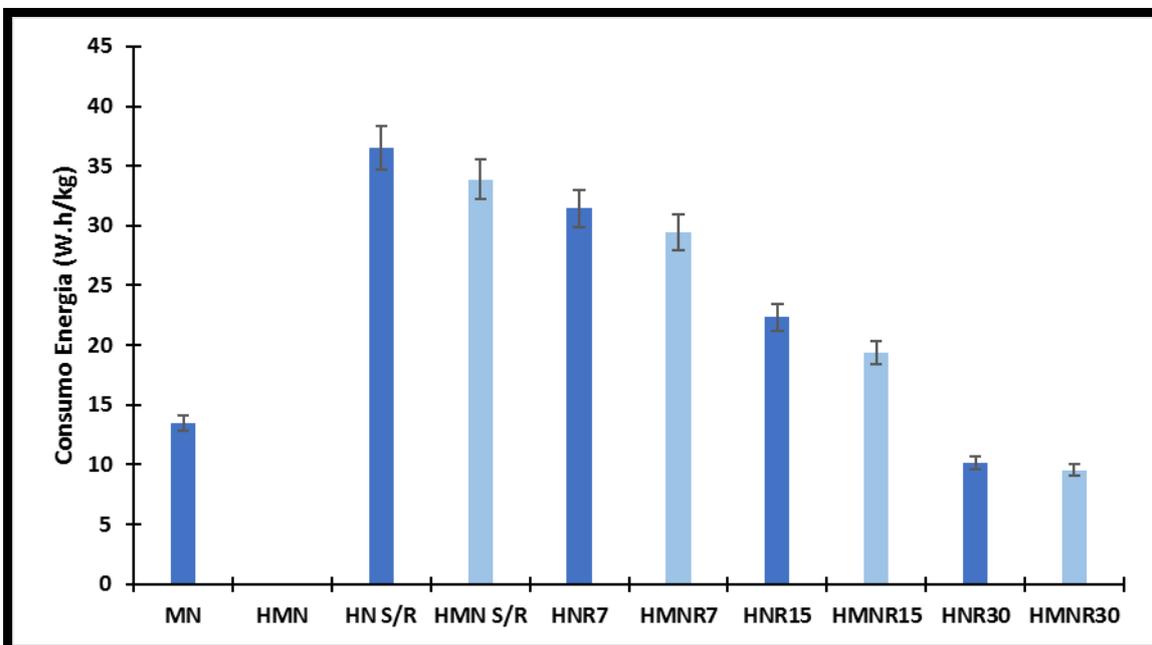


Figura 3.3. Gráfica comparativa de energía en las unidades experimentales

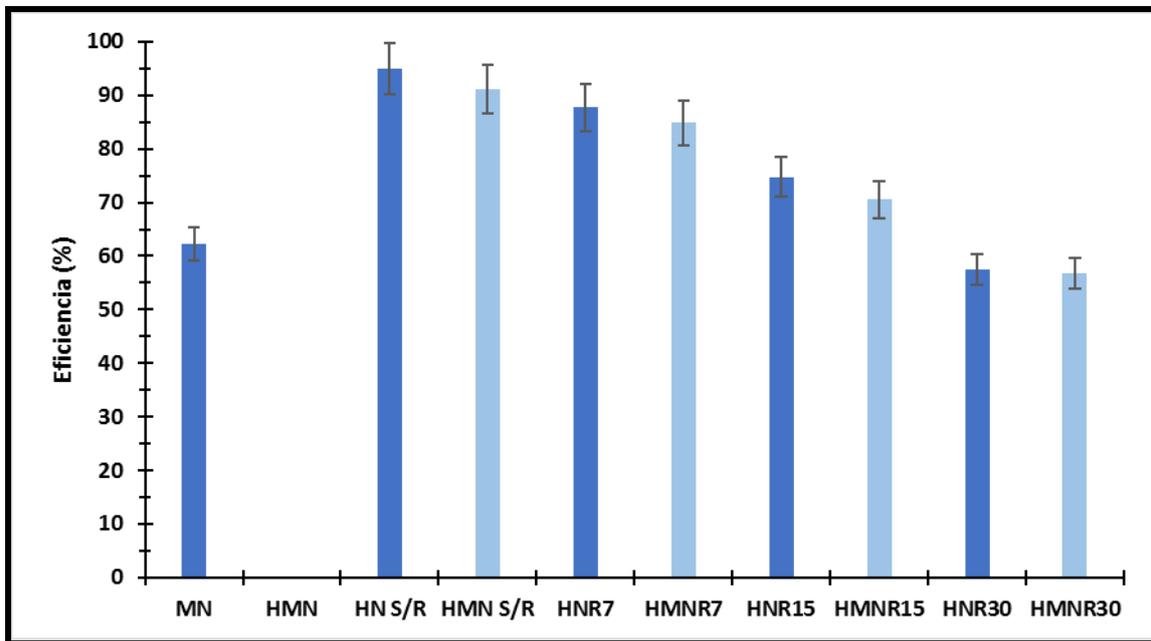


Figura 3.4. Gráfica comparativa de eficiencia en las unidades experimentales