

J. Eustasio Heredia Castro 664.2(57)
Heredia Castro

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS

"HARINAS DE MAIZ NIXTAMALIZADO"

PROCESOS SEGUN DIFERENTES PATENTES
CONTROL QUIMICO Y BACTERIOLOGICO

T E S I S

QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO.

JOSE EUSTASIO HEREDIA CASTRO

MEXICO, D. F.

1 9 5 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

77

HARINAS DE MAIZ NIXTAMALIZADO

PROCESOS SEGUN DIFERENTES PATENTES
CONTROL QUIMICO Y BACTERIOLOGICO

TESIS PROFESIONAL
JOSE EUSTASIO HEREDIA CASTRO



MEXICO, D. F.
1955

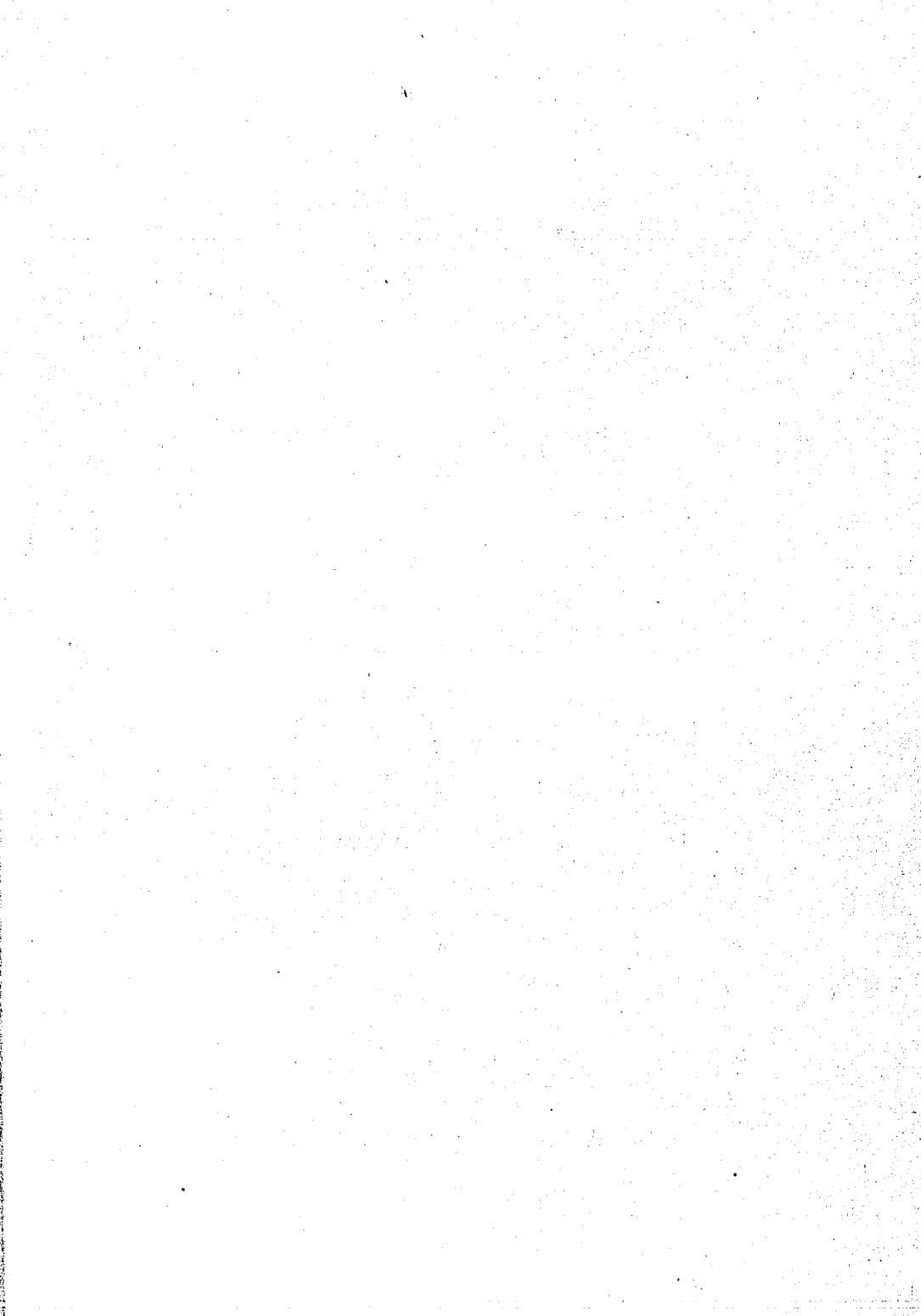
Hago testimonio de agradecimiento a "PROCESS MILLERS INC., CO"., y en particular a su digno Presidente el señor ingeniero D. Carlos Diez de Sollano, por haberme brindado la oportunidad, las más amplias facilidades y una eficaz ayuda para el desarrollo del presente trabajo.

A "Maiz Industrializado", S. A. y la "Molinera del Bajío", S. A., por las muestras de maíces y harinas que me proporcionaron.

A "Harinas de Maiz Nixtamalizado", S. A., por el uso que me permitió hacer de su fábrica piloto y demás facilidades prestadas.

Al ilustre químico español doctor D. José Giral y al eminente bacteriólogo doctor D. Alfredo Sánchez Marroquín por sus valiosos consejos.

Y en general, a todas las personas que me dieron su desinteresada cooperación.



SUMARIO.

- I.—Antecedentes, importancia y aplicación.
- II.—Datos mecánicos de fábrica piloto. Mención de las Patentes y procesos ejecutados en la fabricación de las harinas.
- III.—Pruebas Físicas. Pruebas Químicas y Bacteriológicas. Determinaciones Analíticas en el Laboratorio.
- IV.—Plasticidad de las harinas de maíz.
- V.—Resumen y conclusiones.
- VI.—Referencias.

CAPITULO I

ANTECEDENTES. IMPORTANCIA Y APLICACION.

"Todos los problemas de México dependen de las cosechas de maíz: los problemas políticos, económicos y étnicos tienen como base el maíz".

Zeferino Dominguez. (1)

De tal manera es importante este cereal para nosotros que instituciones gubernamentales y privadas están desarrollando una amplia labor para aumentar la producción y mejorar la calidad del grano, ya que es alimento básico de una gran mayoría del pueblo, que lo consume en muy variadas formas, pero principalmente como tortilla. Es por esto necesario que sea de la mejor calidad nutritiva.

Todo lo que se haga en este sentido es de inapreciable valor patriótico.

Debo mencionar la meritoria labor desarrollada por la Comisión Nacional del Maíz, fundada por el licenciado D. Gabriel Ramos Millán, de grata memoria, la Fundación Rockefeller y la Acción Católica Mexicana.

Estos trabajos tienen sus antecedentes en la obra patriótica de un gran mexicano: D. Zeferino Dominguez, quien ha sido considerado por Paul de Kruif como uno de "Los Vencedores del Hambre", y quien dedicó cinco décadas de su vida a la noble misión de enseñar el mejoramiento de la producción y de la calidad del maíz, tanto en México como en el extranjero, principalmente en los Esta-

dos Unidos; figurando por este motivo en la historia de ese país; y siendo reconocido por el honroso dictado de "El Apóstol del Maíz".

El estudio químico del maíz y sus derivados en algunos de sus componentes nutritivos ha sido llevado a cabo por Illescas (2), Roca y Llamas (3), Giral y Cravioto (4 y 5), quienes han llegado a la conclusión de que el maíz consumido como tortilla es un buen alimento en la dieta de nuestro pueblo.

Las civilizaciones indígenas se basaron en el cultivo del maíz, principalmente.

Hay datos ciertos de que en la Época Arcaica ya se consumía en forma de tortillas, como lo demuestran los utensilios domésticos de cerámica y piedra encontrados en los últimos descubrimientos arqueológicos de "El Pedregal" y de "Tlatilco" en el Distrito Federal, y Chupicuaro en Guanajuato. (6)

En el Códice Mendocino se narra que a los niños de tres años se les daba una ración diaria de media tortilla; los que tenían cuatro y cinco recibían una; los de seis a doce, tortilla y media y para los de trece en adelante eran dos. (7)

En publicación muy reciente de la Corn Industries Research Foundation, Inc. (8) se habla del descubrimiento hecho por el doctor Paul Sears, de la Universidad de Yale, y la señora Kathryn Clisby, del Oberlin College, quienes hallaron granos fosilizados de pólen de maíz a 200 pies de profundidad, en la ciudad de México, los cuales fueron estudiados por el doctor Elso S. Bargoom, uno de los cuatro botánicos de la Universidad de Harvard, quien ha determinado, sobre la base de la cronología de los glaciares, que ese pólen corresponde a una edad de alrededor de cincuenta mil años; y el doctor Paul C. Mangelsdorf, de la misma Universidad, muy eminente en investigación sobre el maíz, le atribuye una antigüedad de sesenta mil años.

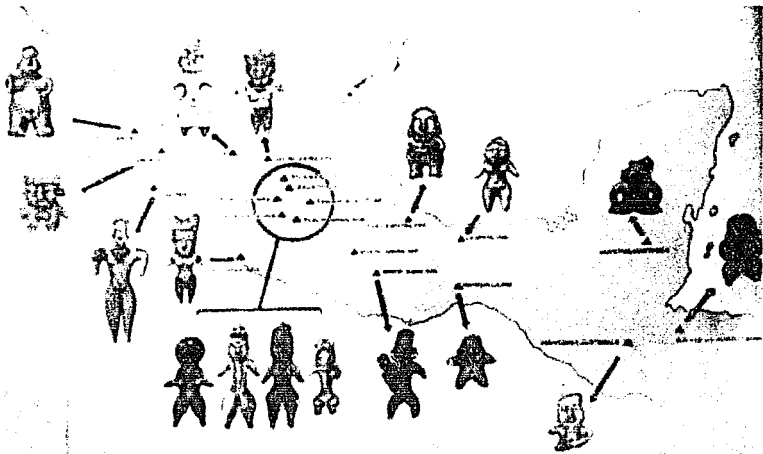
Estos estudios han echado por tierra la teoría de que el maíz proviene del "teozinte" y ha comprobado una vez más su origen americano y mexicano.

El procedimiento usado por los indios para el arte de "nixtamalizar el maíz" sigue siendo el mismo.

Con la llegada de los españoles el metate fué substituído, en corta escala, por el molino de piedras (1578) para hacer la molienda del nixtamal, y a principios del presente siglo fué usado el molino mecánico accionado con motor.



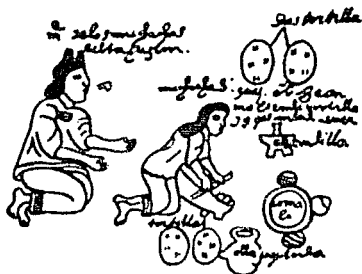
El maíz formaba la base principal de la cultura de las altas civilizaciones de México, era completada con la cacería, la pesca y la recolección. Asociado al maíz encontramos el cultivo del frijol, el chile y la calabaza desde el año 1,000 A. C.



El maíz se distribuía en la zona llamada Meso-América que incluía desde el sur de Sinaloa y el norte de Veracruz, toda la parte sur de México hasta Honduras y el Salvador. 1,000 A. C.



Grabados del Códice Mendocino que muestran las edades, las raciones diarias y la educación de los niños aztecas.



La industria de las harinas de maíz nixtamalizado también se inició a principios del siglo.

Los sistemas de obtención de este tipo de harinas pueden reducirse a cuatro:

a).—Aquéllos en que se prepara el maíz en la forma habitual en la nixtamalización y lo muelen también en la forma habitual en molinos de piedras, con adición de agua en la molienda; o en algunos casos, en molinos de discos, sin adición de agua, pero obteniendo siempre una masa o pasta de nixtamal como producto intermedio; deshidratando esta masa o pasta por diversos medios y obteniendo así un producto seco en forma de terrones, gusanillos o granulado más o menos fino, el cual necesariamente tiene que ser pulverizado a la finura deseada mediante nueva molienda. Ejemplos de estos sistemas son: el amparado por la Patente Mexicana, ya caduca, núm. 17461, de 2 de julio de 1918, y los utilizados para producir los productos llamados "Nixtamalina" y "Nixtafarina", el utilizado por la fábrica existente en Celaya, Gto., y el procedimiento del Banco de México. (9 a)

b).—Los que preparando el maíz en la forma habitual hasta la nixtamalización, en seguida lo presecan antes de molerlo, ya sean enteros los granos o quebrándolos en fragmentos (nixtamal resquebrajado) para obtener un producto intermedio con menor contenido de humedad y éste lo muelen finalmente a consistencia de harina. Podemos citar como ejemplos a las patentes mexicanas caducas: 5389, de 3 de febrero de 1906; 7177, de 25 de julio de 1907 y 28495, de 11 de agosto de 1928. (9 b)

c).—El sistema desarrollado en la patente vigente núm. 46523, de 16 de julio de 1948, que consiste en formar una suspensión acuosa con el nixtamal molido para luego deshidratarla mediante un procedimiento de pulverización centrífuga (spray), evitándose así una segunda molienda, pues, se obtiene un producto único o final de gran finura, pero aumentando el costo por tener que evaporar mayor cantidad de agua. (9 c)

d).—El sistema Díez de Sollano y Berriozábal amparado en las patentes números 47480 y 48770, de fechas 18 de julio de 1950 y 12 de abril de 1951, respectivamente; que consiste en obtener la harina de maíz en un solo paso de molienda y secado. (9 d)

La importancia de la fabricación de estas harinas va siendo cada vez mayor, por exigirlo así el sistema de vida moderno; pudiendo señalar entre otras razones, las siguientes: 1) El ahorro de energía humana para la mujer del campo y, principalmente, para la de la ciudad; 2) la conservación prolongada; 3) la mayor seguridad en un producto higiénico; 4) el mejor control en las adulteraciones y, en consecuencia, la buena calidad.

Las aplicaciones son tan variadas y numerosas como los diferentes usos que se dan al maíz de nixtamal, pero siendo principalmente para tortillas.

El propósito del presente trabajo fué hacer un estudio comparativo de estas harinas existentes en el mercado nacional y en el extranjero, y aquellas elaboradas por los procedimientos patentados aunque no se encuentren en el mercado, para saber cuáles son los procesos más adecuados para obtener un buen producto y, a la vez, los más económicos.

Las harinas que no se obtuvieron en proceso industrial fueron preparadas en fábrica piloto.

CAPITULO II.

DATOS MECANICOS DE FABRICA PILOTO. MENCIÓN DE LAS PATENTES Y PROCESOS EJECUTADOS EN LA FABRICACION DE LAS HARINAS.

La fábrica piloto utilizada para la preparación de las harinas consta de una caldera de agua caliente (1), ésta circula por medio de una bomba (2) y a través de un serpentín colocado dentro de un tanque (3) de 200 litros en donde se prepara la lechada de cal, provisto de un termómetro (4) para indicar la temperatura, una bomba (5) que manda la lechada ya caliente al tanque de nixtamalización en forma de canal U (6), en donde está colocada una canasta cilíndrica de malla de alambre (7) a la que se hace girar lentamente al principio y la cual contiene el maíz. La lechada de cal se hace recircular entre el tanque nixtamalizador y el tanque provisto de serpentín para mantener una temperatura uniforme.

La fábrica piloto tiene además un calefactor de aire (8) provisto de un hogar en donde se quema aceite diesel; los gases de combustión pasan a través de un horno (9) en donde se encuentran alojados una serie de fluxes por donde circula el aire que se va a calentar y que es absorbido por un ventilador que forma parte del molino.

El molino (10) es del tipo de martillos, a través de él circula el aire caliente simultáneamente a la molienda, y con la corriente de ese aire caliente se secan y arrastran las partículas del grano, que son seleccionadas por un separador que forma parte de la misma unidad de molienda y que devuelve las partes más gruesas o húmedas a la cámara de molienda y secado.

El molino y el ventilador están accionados por un motor eléctrico de $7\frac{1}{2}$ H. P. y de 1850 r.p.m. (11)

El grano de maíz nixtamalizado, escurrido en la propia canasta de tela de alambre, se alimenta manualmente al molino cuyo alimentador (12) se gradúa para que no se atasque y se muele y se seque al paso de la corriente de aire que se inyecta a una temperatura de 240 - 380°C.

La harina ya seca se recupera en un ciclón (13) conectado al ventilador del molino por medio de una tubería de cuatro pulgadas, y el aire saturado de humedad sale del ciclón a una temperatura de 86 - 90°C., mientras la harina sale a una temperatura de 58 - 62°C.

Esta fábrica piloto está construida para el desarrollo normal del sistema Díez de Sollano y Berriozábal ya mencionado anteriormente.

Se adaptó para las pruebas de los otros procesos uniendo al calefactor de aire un secador de estufa (14) provisto de charolas de tela de alambre en donde se colocaba el maíz nixtamalizado o la masa en trozos o panes, haciendo circular el aire caliente de arriba hacia abajo por medio de un ventilador centrifugo (15) regulando las temperaturas por un termómetro en la parte alta (16) y otro en la baja (17) e intercambiando las charolas a intervalos de tiempo.

El producto seco se molió en el molino de martillos, pero sin inyección de aire caliente.

Se hicieron pruebas en la fábrica piloto, de acuerdo con las siguientes patentes de los Estados Unidos:

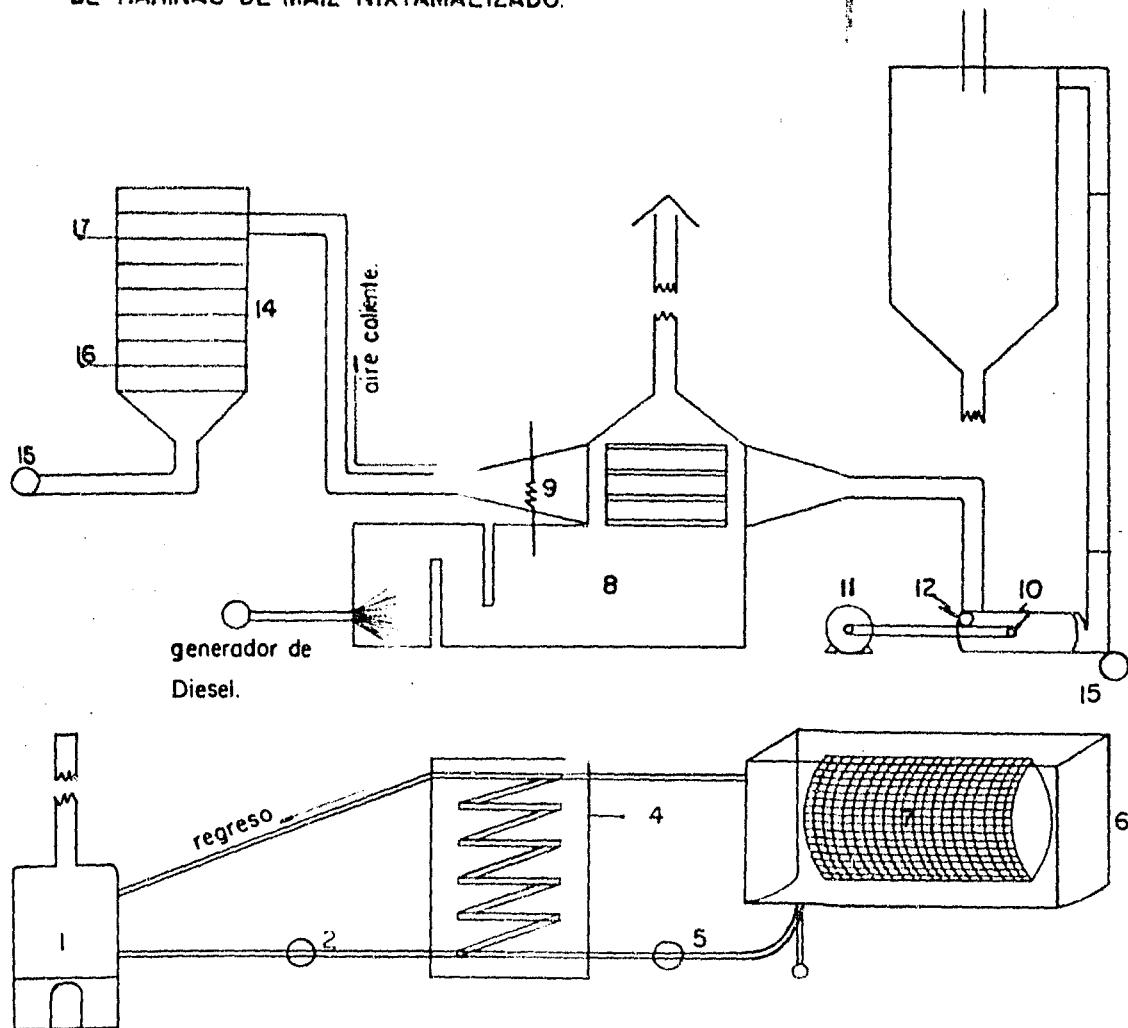
López de Lara	1.268,860	publicada en 1918.
Erosa y Socios	987,560	publicada en 1911.
Wreford y Socios	826,983	publicada en 1906.
Villegas	1.262,144	publicada en 1920.
Garza	1.334,366	publicada en 1920.
Boon	242,588	publicada en 1881.

Aplicación de Patente de William R. Lloyd y Ricardo Millares, número de serie 66,395, archivada el 6 de noviembre de 1948.

Patente # 1.262,144, concedida a Manuel Villegas. (10 a)

El maíz se trató con lechada de cal al 1%. con respecto al peso del maíz, en el tanque de nixtamalización descrito antes; habiendo

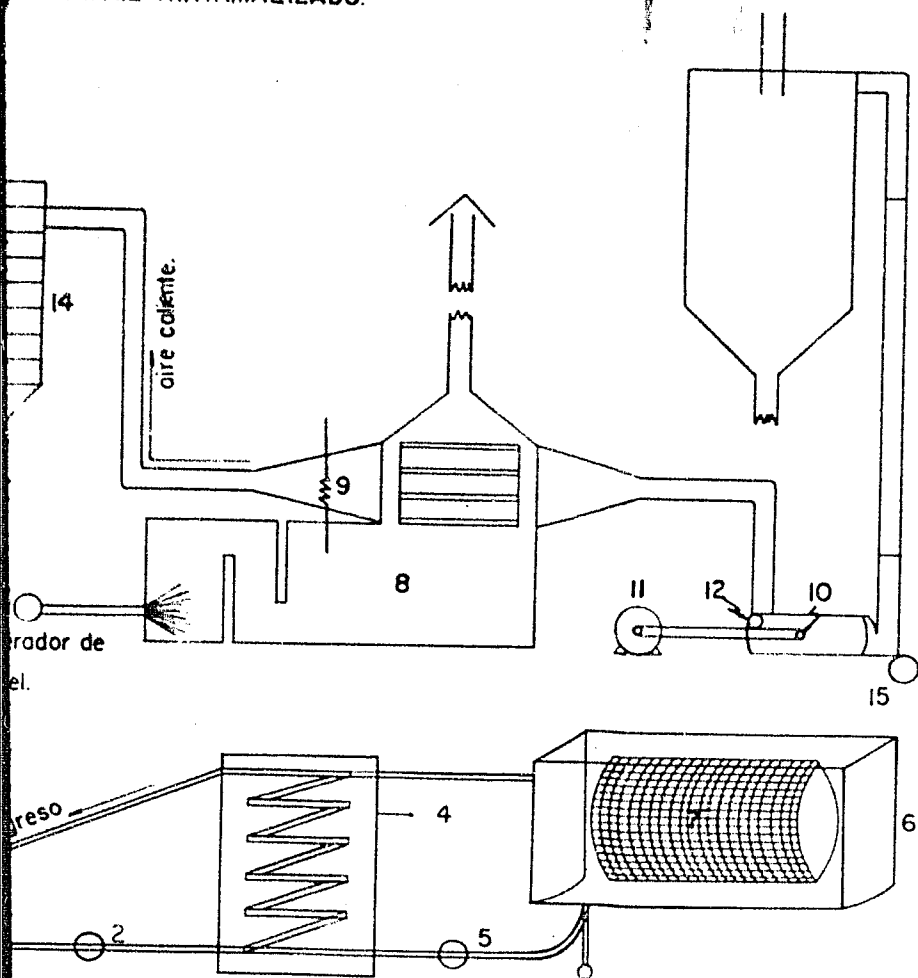
"DIAGRAMA DE FABRICA PILOTO PARA LA FABRICACION.
DE HARINAS DE MAIZ NIXTAMALIZADO."



- 1- Caldera de agua caliente.
- 2-Bomba.
- 3-Tanque calentador.
- 4-Termometro.
- 5-Bomba.
- 6-Tanque de nixtamala.
- 7-Canasta cilindrica.
- 8-Calefactor de aire.
- 9-Horno.
- 10-Molino de martillo.
- 11-Motor electrico del molino.
- 12-Alimentador del molino.
- 13-Ciclón.
- 14-Secador de estufa.
- 15-Ventilador centrífugo.
- 16-Termometro.
- 17-Termometro.

DE FABRICA PILOTO PARA LA FABRICACION.

S DE MAIZ NIXTAMALIZADO."



1- Caldera de agua caliente.

2-Bomba.

3-Tanque calentador.

4-Termometro.

5-Bomba.

6-Tanque de nixtamalizacion.

7-Canasta cilindrica.de tela de alambre.

8-Calefactor de aire.

9-Horno.

10-Molino de martillos.

11-Motor electrico de 7 1/2 H.P. y de 1850 r.p.m.

12-Alimentador del molino.

13-Ciclón.

14-Secador de estufa.

15-Ventilador centrifugo.

16-Termometro.

17-Termometro.

sido hervido durante 20 minutos; se drenó el agua del tanque y se dejó reposar el tiempo necesario para que escurriera el exceso de agua. después el nixtamal se colocó en capas delgadas en las charolas del secador de aire caliente. Se secó a una temperatura de 100 - 110°C. durante una hora.

El producto seco se molió finamente en el molino de martillos y se envasó en dobles bolsas de papel.

Una nueva prueba se hizo variando únicamente la temperatura de secado, siendo ésta de 65 - 72°C. durante un periodo de cinco horas.

*Patente # 987,560, concedida a Armin y Adriano Erosa.
(10 b)*

Para hacer el nixtamal se puso lechada de cal al 1%, con respecto al peso total del agua y del maíz. Se hirvió durante 20 minutos y se dejó en contacto con la lechada por un tiempo de 8 horas, ya que se encontró que este es el tiempo necesario para transformar el maíz en nixtamal; éste se lavó con agua hasta que el pH del agua de lavado fué de 7.5; después al grano lavado se le agregó agua en proporción de 2 partes de agua por 1 de nixtamal, y se molió en molino de piedras para obtener la masa. Este producto se moldeó en capas delgadas y se cortó en pequeños bloques de 1 pulgada cuadrada y $\frac{1}{8}$ de pulgada de espesor, colocando estos bloques en las charolas del secador de aire caliente. Se secó a una temperatura de 100 - 110°C. durante 1 hora 15 minutos.

El producto seco se redujo a fina harina en el molino de martillos y se envasó en bolsas de papel.

*Patente # 1,334,366, concedida a Pablo González Garza.
(10 c)*

El maíz se trató con lechada de cal apagada al 1% y se hirvió durante 20 minutos.

El tiempo de ebullición y el % de cal apagada no vienen especificados en la patente, pero se encontró que para un tiempo de reposo de 8 horas con tal porcentaje de cal apagada es suficiente para ablandar el hollejo, como dice la patente, y al mismo tiempo no hidrolizar el almidón del maíz.

Después de dejar reposar las 8 horas, el nixtamal se molió en molino de piedras a consistencia de masa. Seguidamente sin hacer uso de presión se moldeó a pequeños trozos de 1 pulgada cuadrada y $\frac{1}{8}$ de pulgada de espesor. Estos trozos se pusieron en las charolas del secador de aire caliente y se secaron a una temperatura de 100 - 110°C. durante 1 hora 15 minutos.

Los trozos secos se molieron a fina harina y ésta se envasó en bolsas de papel.

Se efectuó otra prueba con el mismo procedimiento, excepto que la temperatura del aire del secador fué de 65 - 70°C. y el tiempo necesario para llegar hasta un contenido de agua de 11% fué de 4 horas.

Patente # 242,588, concedida a Williard S. Boon. (10 d)

Primera Parte.—Se quitó el hollejo al maíz y se agregó solución al 5% de carbonato de sodio en cantidad suficiente para cubrirlo totalmente, haciendo esta adición en frío y dejando reposar durante 4 horas.

La patente explica que la solución de carbonato de sodio tiene la concentración adecuada hasta que flota un huevo en ella, encontrándose que esta concentración corresponde al 5%.

Después del reposo el maíz se lavó con agua fría hasta que el pH del agua de lavado fué de 7.5, quitando el exceso de agua por medio de presión.

Se puso el maíz en las charolas del secador y se secó a 100°C. durante 20 minutos. Se molió a fina harina en el molino de martillos y se envasó.

Segunda Parte.—El maíz se resquebrajó al tamaño grueso por medio de un molino de mano, quitándole la cáscara por medio de un ventilador eléctrico.

Este maíz resquebrajado se trató en frío con solución al 5% de carbonato de sodio, se lavó, se exprimió, se secó y se molió finamente, igual como se hizo con el maíz en la primera parte de la patente.

Después de dejar reposar las 8 horas, el nixtamal se molió en molino de piedras a consistencia de masa. Seguidamente sin hacer uso de presión se moldeó a pequeños trozos de 1 pulgada cuadrada y $\frac{1}{8}$ de pulgada de espesor. Estos trozos se pusieron en las charolas del secador de aire caliente y se secaron a una temperatura de 100-110°C. durante 1 hora 15 minutos.

Los trozos secos se molieron a fina harina y ésta se envasó en bolsas de papel.

Se efectuó otra prueba con el mismo procedimiento, excepto que la temperatura del aire del secador fué de 65-70°C. y el tiempo necesario para llegar hasta un contenido de agua de 11% fué de 4 horas.

Patente # 242,588, concedida a Williard S. Boon. (10 d)

Primera Parte.—Se quitó el hollejo al maíz y se agregó solución al 5% de carbonato de sodio en cantidad suficiente para cubrirlo totalmente, haciendo esta adición en frío y dejando reposar durante 4 horas.

La patente explica que la solución de carbonato de sodio tiene la concentración adecuada hasta que flota un huevo en ella, encontrándose que esta concentración corresponde al 5%.

Después del reposo el maíz se lavó con agua fría hasta que el pH del agua de lavado fué de 7.5, quitando el exceso de agua por medio de presión.

Se puso el maíz en las charolas del secador y se secó a 100°C. durante 20 minutos. Se molió a fina harina en el molino de martillos y se envasó.

Segunda Parte.—El maíz se resquebrajó al tamaño grueso por medio de un molino de mano, quitándole la cáscara por medio de un ventilador eléctrico.

Este maíz resquebrajado se trató en frío con solución al 5% de carbonato de sodio, se lavó, se exprimió, se secó y se molió finalmente, igual como se hizo con el maíz en la primera parte de la patente.

Almacenamiento de los productos finales.—Las diferentes harinas se envasaron en dobles bolsas de papel, con contenido de 500 gramos cada una y se cerraron con objeto de evitar la entrada de insectos, y por tanto su contaminación por este medio.

Estuvieron estas bolsas en contacto con el aire y la humedad ambientes de la bodega.

Además de las harinas anteriores preparadas en fábrica piloto se obtuvieron muestras de las tres harinas que hay en el mercado nacional, y ejecutadas en proceso industrial. Ellas son: La "nixarina", de la Molinera del Bajío, S. A., de Celaya, Gto.; la "minsa", de Maíz Industrializado, S. A., del D. F., obtenidas las dos por el proceso descrito en la clasificación a) y la "hamsa", de Harinas de Maíz Nixtamalizado, S. A., también del D. F., obtenida por el proceso de la clasificación d).

Y una muestra del maíz "pilado" colombiano, usado para preparar los alimentos típicos de ese país conocidos con los nombres de "masa morra" y "arepas".

Procedimiento para la "nixarina" (12).—Se limpia el maíz mediante cernimiento alternando con ventilación y separación por flotamiento; en estado húmedo se le agrega una proporción adecuada de hidróxido u óxido de calcio; entonces se hace el cocimiento por un sistema mecánico de traslación y rotación, se deja reposar con un porcentaje de nexayote que retiene al ser extraído del baño caliente de la solución.

Se sujetan los granos a una molienda previa que martaja o resquebraja los granos, usando un molino de martillos. La greña así obtenida se pasa a un deshidratador, alimentada en una corriente de aire caliente que la arrastra. Mejor dicho, la greña es alimentada a contracorriente de aire caliente, suspendiéndose los granos más finos que resultan de la primera molienda y la greña o gránulos más gruesos cayendo al fondo. Esta greña se lleva a un segundo molino de martillos y luego a un tercero de discos, para obtener la finura que se desea; este producto se pasa a un segundo deshidratador.

Los pasos de molienda y deshidratación podrán multiplicarse en el número que se desee de deshidratadores y molinos. Las partículas más pequeñas que se han obtenido mediante el tiro de aire caliente se pasan a un ciclón para separarlas del aire. Ya separadas

se mezclan con la harina de finura standard que todavía conserva calor al salir del deshidratador. El conjunto es llevado a una fase de enfriamiento, en y durante la cual se revuelve para mezclar bien. Este enfriamiento se hace por medio de una corriente forzada de aire frío o por contacto con superficies enfriadas. Por último se envasa.

Procedimiento para la "minsa" (13).—Al maíz limpio se le agrega CaO en proporción de 0.5% - 0.7% en peso; se macera con una cantidad de agua hirviendo en relación de 2 a 1 con relación al peso del maíz; se deja reposar sin calentamiento posterior, con o sin agitación mecánica, hasta que el contenido de agua de los granos haya alcanzado un 35% cuando menos. Se drena el nexayote y se lava el nixtamal con una cantidad igual de agua fría, para eliminar el exceso de cal que se encuentre presente. Inmediatamente se muele a una temperatura no menor de 35°C. ni mayor de 50°C. A pH 7 ó superior.

El tamaño de las partículas de la harina que se obtiene durante la molienda deben pasar por un cedazo de alambre con agujeros de 0.42 mm. de diámetro (malla \approx 40, U.S. Sieve Series). Puede usarse molino de martillos, molino Burh, molino de rodillos o molino de bolas.

La harina húmeda obtenida en la molienda debe secarse sin que la temperatura sobrepase el punto de gelatinización del almidón, hasta obtener un contenido de humedad de 12% máximo. Para tal fin se utiliza secado instantáneo a 250 - 400°C. durante $\frac{1}{2}$ - 2 segundos y dispersando el material; éste no debe calentarse a más de 55°C.

La harina así obtenida puede ser almacenada.

Procedimiento para la "hamsa" (14).—El procedimiento para la nixtamalización del maíz está controlado poniendo éste dentro de una jaula cilíndrica de tela de alambre y esta jaula dentro de una cuba por donde circula la lechada de cal. La rotación de la jaula tiene una velocidad apropiada para el tratamiento del maíz. La lechada se hace circular entre la cuba y un tanque calentado con un serpentín por medio de una bomba, pudiendo regular la entrada a la cuba por medio de una llave, tal como se explicó en la descripción de la fábrica piloto. Según el uso para que se desee el nixtamal, el agua de lavado se mantendrá a un pH no mayor de

se mezclan con la harina de finura standard que todavía conserva calor al salir del deshidratador. El conjunto es llevado a una fase de enfriamiento, en y durante la cual se revuelve para mezclar bien. Este enfriamiento se hace por medio de una corriente forzada de aire frío o por contacto con superficies enfriadas. Por último se envasa.

Procedimiento para la "minsa" (13).—Al maíz limpio se le agrega CaO en proporción de 0.5% - 0.7% en peso; se macera con una cantidad de agua hirviendo en relación de 2 a 1 con relación al peso del maíz; se deja reposar sin calentamiento posterior, con o sin agitación mecánica, hasta que el contenido de agua de los granos haya alcanzado un 35% cuando menos. Se drena el nexayote y se lava el nixtamal con una cantidad igual de agua fría, para eliminar el exceso de cal que se encuentre presente. Inmediatamente se muele a una temperatura no menor de 35°C. ni mayor de 50°C. A pH 7 ó superior.

El tamaño de las partículas de la harina que se obtiene durante la molienda deben pasar por un cedazo de alambre con agujeros de 0.42 mm. de diámetro (malla \approx 40, U.S. Sieve Series). Puede usarse molino de martillos, molino Burh, molino de rodillos o molino de bolas.

La harina húmeda obtenida en la molienda debe secarse sin que la temperatura sobrepase el punto de gelatinización del almidón, hasta obtener un contenido de humedad de 12% máximo. Para tal fin se utiliza secado instantáneo a 250 - 400°C. durante $\frac{1}{2}$ - 2 segundos y dispersando el material; éste no debe calentarse a más de 55°C.

La harina así obtenida puede ser almacenada.

Procedimiento para la "hamsa" (14).—El procedimiento para la nixtamalización del maíz está controlado poniendo éste dentro de una jaula cilíndrica de tela de alambre y esta jaula dentro de una cuba por donde circula la lechada de cal. La rotación de la jaula tiene una velocidad apropiada para el tratamiento del maíz. La lechada se hace circular entre la cuba y un tanque calentado con un serpentín por medio de una bomba, pudiendo regular la entrada a la cuba por medio de una llave, tal como se explicó en la descripción de la fábrica piloto. Según el uso para que se desee el nixtamal, el agua de lavado se mantendrá a un pH no mayor de

secado: b) el secado se hace con la corriente, lo cual permite que los gases más calientes se pongan en contacto directo con los granos enteros, a una temperatura entre 180 a 450°C.; c) la rápida evaporación del agua superficial del nixtamal que permite durante un instante que esas superficies alcancen temperaturas de 180°C.; d) como inmediatamente viene el rompimiento de los granos por los martillos del molino, se abren nuevas superficies, éstas si ya en contacto con el interior del grano, que permiten la salida de la humedad, pero como hay una caída adiabática de la temperatura, la harina nunca sobrepasa la temperatura de 65 a 68°C.; e) la separación neumática por medio de un separador contenido en el mismo molino de los gruesos que son devueltos a la cámara de molienda, mientras los finos son separados en un ciclón sin necesidad de arneado mecánico.

El tiempo del ciclo del nixtamal húmedo para convertirlo en harina seca es del orden de 30 segundos, correspondiendo quizá de 5 a 10 segundos de este tiempo a la duración de la etapa de desnuzamiento y deshidratación. Para lo cual se usa un molino que tenga un diámetro de 0.75 metros con un rendimiento aproximado de 30 toneladas en un periodo de 8 horas, con un consumo de potencia alrededor de 80 H.P.

CAPITULO III.

CAPITULO III.

PRUEBAS FISICAS. PRUEBAS QUIMICAS Y BACTERIOLOGICAS. DETERMINACIONES ANALITICAS EN EL LABORATORIO.

Las pruebas físicas practicadas en las harinas consistieron en la determinación del color, olor, sabor, plasticidad propia para hacer tortillas y rendimiento en masa.

Las harinas se mezclaron con la suficiente cantidad de agua para obtener las masas a la consistencia necesaria para preparar las tortillas, y en ellas se hicieron determinaciones de las propiedades físicas dichas.

Los resultados constan en la siguiente tabla:

Las pruebas químicas y bacteriológicas de mayor interés en estas harinas para el presente caso, fueron: humedad, sólidos, cenizas, proteínas, hidratos de carbono, grasas, fibra cruda, calcio, fósforo, lipasas, acidez y rancidez, cuenta general de colonias, cuenta de diferenciación, colonias fuertemente productoras de ácido y débiles productoras de ácido, colonias peptonizantes y colonias productoras de oxidasa.

HUMEDAD.—El contenido de humedad en las harinas es sumamente interesante, pues es uno de los principales factores que determinan su conservación. Comercialmente un contenido alto de humedad será mejor, pero el enranciamiento será más rápido. La actividad de las lipasas se aumenta grandemente con un contenido alto y la acción de los hongos y bacterias se intensifica.

En el nixtamal a mayor contenido de humedad mayor costo de evaporación y peligro de gelatinización del almidón con excesivo tiempo y temperatura.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS FISICAS PRACTICADAS EN LAS HARINAS.

	COLOR	OLOR	SABOR	Plasticidad Propia para Hacer Tortillas	Rendimiento en Kg. de Masa Kg. de Harina
VILLEGAS	Pintas amarillas	Tostado	Terroso	Mala (quebradizas)	2.000 Kg.
GONZALEZ GARZA	Natural blanquecino	Bueno	Insipido	Buena	2.400 ..
BESTEIRO	Natural blanquecino	Natural a masa	Bueno	Mala (quebradizas)	1.900 ..
EROSA	Natural blanquecino	Natural a masa	Crudo	Pegajosa	2.100 ..
LOPEZ DE LARA	Natural blanquecino	Extraño	Extraño (poco rancio).	Mala (quebradizas)	1.600 ..
BOON 1a.	Nexo	Alcalino	Alcalino	Mala	1.800 ..
BOON 2a.	Nexo	Alcalino	Jabonoso	Mala	1.700 ..
LLOYD SOLICITUD	Nexo	A masa con ex- ceso de cal.	A masa con ex- ceso de cal	Mala	1.800 ..
MINSA	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.400 ..
NIXARINA	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.400 ..
HAMSA	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.500 ..

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS FISICAS PRACTICADAS EN LAS HARINAS.

	COLOR	OLOR	SABOR	Plasticidad Propia para Hacer Tortillas	Rendimiento en Kg. de Masa Kg. de Harina
VILLEGAS	Pintas amarillas	Tostado	Terroso	Mala (quebradizas)	2.000 Kg.
GONZALEZ GARZA	Natural blanquecino	Bueno	Insipido	Buena	2.400 ..
BESTEIRO	Natural blanquecino	Natural a masa	Bueno	Mala (quebradizas)	1.900 ..
EROSA	Natural blanquecino	Natural a masa	Crudo	Pejajosa	2.100 ..
LOPEZ DE LARA	Natural blanquecino	Extraño	Extraño (poco rancio).	Mala (quebradizas)	1.600 ..
BOON 1a.	Nexo	Alcalino	Alcalino	Mala	1.800 ..
BOON 2a.	Nexo	Alcalino	Jabonoso	Mala	1.700 ..
LLOYD SOLICITUD	Nexo	A masa con ex- ceso de cal.	A masa con ex- ceso de cal	Mala	1.800 ..
MINSÁ	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.400 ..
NIXARINA	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.400 ..
HAMSA	Natural blanquecino	Natural	Natural	Buena	2.500 ..

el aparato, se agrega otro gramo de agua y se repite la destilación. Se continúa calibrando hasta la capacidad del tubo receptor.

Procedimiento:

a).—Antes de usarse, lavar bien el condensador y el tubo receptor con jabón y agua caliente, una mezcla de 10 c.c. de $K_2Cr_2O_7$ saturado y 990 c.c. de H_2SO_4 (densidad 1.84) y finalmente lavar y secar.

b).—Tomar suficiente muestra para ser analizada y obtener cerca de 4 c.c. de agua. Introducir la cantidad aproximada dentro de un pesafiltro haciendo las pesadas del pesafiltro al matraz. Agréguese 50 gramos de xileno y una cantidad de ácido oleico equivalente a $2\frac{1}{2}$ veces el peso de la muestra seca para evitar formación de espuma y gelificación del contenido del matraz. Pónganse perlas de vidrio para evitar saltos de la solución y mézclese el contenido del matraz perfectamente por agitación evitando toda pérdida del material. Llénese la trampa con xileno y conéctese inmediatamente el matraz con el aparato de destilación. Insértese un tapón de algodón flojo en la punta del condensador para evitar condensación de la humedad atmosférica en el tubo condensador.

c).—Calíentese el matraz y regúlese el calentamiento de modo que el tubo del condensador, inmediatamente abajo de la chaqueta de agua esté ligeramente caliente. En esta forma se condensará un mínimo de agua en el condensador, donde será difícil volatilizar la humedad condensada en las paredes.

d).—Continué la destilación a la velocidad especificada hasta que prácticamente no hay agua visible en ninguna parte del aparato excepto en las graduaciones de la trampa. Esta operación requiere generalmente menos de 1 hora. Aumente la velocidad de destilación para eliminar todas las trazas de agua condensada en el tubo del condensador y continúe la destilación hasta que el nivel del agua en la trampa permanezca constante después de un intervalo de 10 minutos. Quite todas las gotas que se adhieran a los lados del receptor por medio de un alambre delgado de cobre torcido formando un anillo. Sumerja el tubo receptor en agua caliente a $40^\circ C$. aproximadamente durante 15 minutos o hasta que la capa de xileno sea clara, después lea y apunte el volumen exacto del agua en la trampa.

Calcule el porcentaje de agua en la siguiente forma:

$$\% \text{ de agua} = \frac{\text{Peso del agua en gramos}}{\text{Peso de la muestra en gramos}} \times 100$$

La lectura directa en 0.1 c.c. corresponde a los gramos de agua a la temperatura de 20°C. Y si se toman 10 gramos de muestra, dicha lectura corresponde al % de humedad que contiene la sustancia.

CENIZAS.—La cantidad de cenizas que puede obtenerse de un maíz varía según la naturaleza del mismo, varía también según las condiciones climatológicas y de cultivo a que está sometido. Las cenizas contiene todos los elementos alcalinos, alcalino-térreos, térreos y metálicos que forman parte esencial o accidental del grano, siendo los principales el calcio, fósforo, fierro, potasio, magnesio y sílice.

En el tratamiento para la obtención de las harinas de maíz nixtamalizado todos estos elementos se conservan, y en el caso en que se usa lechada de cal para la preparación del nixtamal se enriquece el contenido de calcio en proporción muy considerable, de aproximarse casi a la unidad con el fósforo.

Método.—El procedimiento seguido para la determinación de cenizas fué el de la A.O.A.C. (17)

Se pesan 3 a 5 gramos de la muestra bien mezclada en un crisol bajo y relativamente ancho, el cual ha sido quemado, enfriado en un desecador y pesado después a la temperatura del cuarto. Se incinera la muestra en un horno aproximadamente a 550°C. (al rojo sombra) hasta que resulten cenizas de color gris claro o hasta que no ocurra nueva pérdida de peso. Se enfría en el desecador y se pesa tan pronto como la temperatura del cuarto es obtenida.

Cal viva requemada o carburo de calcio son agentes secativos seguros para los desecadores.

PROTEINAS.—Las proteínas derivan su nombre de la gran importancia que tiene en todas las formas de materia viva. A diferencia de los hidratos de carbono y de las grasas, que sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, las proteínas se caracterizan por contener además nitrógeno alrededor de un núcleo fosfórico.

Con frecuencia, pero no siempre, también contienen azufre. No es posible diferenciar las distintas proteínas entre sí por simples análisis elementales, pues la composición centesimal en todas ellas es prácticamente la misma, oscilando entre límites muy estrechos. Están compuestas de pequeñas unidades conteniendo estos mismos elementos llamados aminoácidos, siendo 23 los más comúnmente encontrados en los materiales alimenticios. Diez de estos aminoácidos son considerados como indispensables para el organismo humano: lisina, histidina, arginina, triptofano, valina, leucina, iso-leucina, metionina, treonina y fenil-alanina. (18)

La principal proteína del maíz es la "zeína", prolamina descubierta por Gorham, la cual constituye aproximadamente la mitad de las proteínas totales. En soluciones alcohólicas esta proteína sufre transformaciones lentas, formando una sustancia gelatinosa transparente no soluble en alcohol; es por lo tanto conveniente no dejar soluciones alcohólicas de "zeína" en contacto con este líquido por mucho tiempo. Por evaporación continua en agua o en alcohol muy diluido la zeína coagula muy lentamente. (19)

Osborne y Harris determinaron la rotación específica de la zeína en alcohol de 90% igual a 28.0°; Kjeldahl usando alcohol de 75% da como rotación específica 35.0° (19)

Esta proteína es deficiente en lisina y triptofano.

La otra proteína del maíz que sigue en importancia es la "glutelina". Jones y Csonka reportan haber obtenido del maíz dos glutelinas "alfa" y "beta", precipitándolas del extracto alcalino por medio del ácido clorhídrico a un pH 6.7 - 6.8; el precipitado lo disuelven en solución diluida de hidróxido de sodio, precipitando la "glutelina alfa" con sulfato amónico a un 3% de saturación; del líquido sobrenadante obtienen la "glutelina beta" por saturación al 16% con la misma sal. (19)

Después, tenemos la "maisina", que es una globulina coagulable por calentamiento, y la "edestina" que también es globulina, pero no coagulable por calentamiento. (19)

Las albúminas no han sido reportadas en el maíz.

Comparadas las proteínas del maíz con las del trigo aquellas resultan deficientes en triptofano y lisina, como ya se dijo, pero en cambio son más ricas en treonina, leucina, iso-leucina, valina y arginina. (20)

Hoy día sabemos que la calidad y cantidad de las proteínas en

Con frecuencia, pero no siempre, también contienen azufre. No es posible diferenciar las distintas proteínas entre sí por simples análisis elementales, pues la composición centesimal en todas ellas es prácticamente la misma, oscilando entre límites muy estrechos. Están compuestas de pequeñas unidades conteniendo estos mismos elementos llamados aminoácidos, siendo 23 los más comúnmente encontrados en los materiales alimenticios. Diez de estos aminoácidos son considerados como indispensables para el organismo humano: lisina, histidina, arginina, triptofano, valina, leucina, iso-leucina, metionina, treonina y fenil-alanina. (18)

La principal proteína del maíz es la "zeína", prolamina descubierta por Gorham, la cual constituye aproximadamente la mitad de las proteínas totales. En soluciones alcohólicas esta proteína sufre transformaciones lentas, formando una sustancia gelatinosa transparente no soluble en alcohol; es por lo tanto conveniente no dejar soluciones alcohólicas de "zeína" en contacto con este líquido por mucho tiempo. Por evaporación continua en agua o en alcohol muy diluido la zeína coagula muy lentamente. (19)

Osborne y Harris determinaron la rotación específica de la zeína en alcohol de 90% igual a 28.0°; Kjeldahl usando alcohol de 75% da como rotación específica 35.0° (19)

Esta proteína es deficiente en lisina y triptofano.

La otra proteína del maíz que sigue en importancia es la "glutelina". Jones y Csonka reportan haber obtenido del maíz dos glutelinas "alfa" y "beta", precipitándolas del extracto alcalino por medio del ácido clorhídrico a un pH 6.7 - 6.8; el precipitado lo disuelven en solución diluida de hidróxido de sodio, precipitando la "glutelina alfa" con sulfato amónico a un 3% de saturación; del líquido sobrenadante obtienen la "glutelina beta" por saturación al 16% con la misma sal. (19)

Después, tenemos la "maisaína", que es una globulina coagulable por calentamiento, y la "edestina" que también es globulina, pero no coagulable por calentamiento. (19)

Las albúminas no han sido reportadas en el maíz.

Comparadas las proteínas del maíz con las del trigo aquellas resultan deficientes en triptofano y lisina, como ya se dijo, pero en cambio son más ricas en treonina, leucina, iso-leucina, valina y arginina. (20)

Hoy día sabemos que la calidad y cantidad de las proteínas en

de maíces blancos, mientras en los americanos un gran porcentaje es de híbridos amarillos.

Por otro lado, es sumamente importante el contenido de gluten en el maíz para la industria de las harinas para tortillas por la plasticidad que proporciona al confeccionarlas.

Para la determinación de Nitrógeno se siguió el método de Micro-Kjeldahl, consignado por E. Pregl, usando el aparato de I. K. Parnas y R. Wagner. (23)

El aparato consta de:

1.—Generador de vapor que es un matraz redondo de 1 litro que se llena hasta la mitad con agua acidificada con unas cuantas gotas de ácido sulfúrico. Pedazos de piedra pómez aseguran una ebullición uniforme.

2.—Una trampa de alrededor de 400 c.c. de capacidad conectada con el generador de vapor por medio de un tubo de hule, en el cuello superior se pone un tapón de hule con un tubo de vidrio por el cual pasa el vapor al frasco de destilación, en la parte baja de la trampa se conecta un tubo con pinza para purgar los condensados.

3.—El frasco de destilación en el cual entra el tubo de vapor hasta el fondo y en la parte alta tiene la salida de vapor conectada a dos bulbos que devuelven los condensados, y de ahí pasa al condensador.

El primer bulbo está conectado por medio de un tubo de vidrio que a su vez se conecta con un tubo de goma a un pequeño embudo, y sobre el tubo de goma se pone una pinza; este embudo sirve para cargar los reactivos en el momento adecuado. El frasco de destilación debe ser soportado en una posición oblicua.

Los líquidos del condensador son recibidos en un erlenmeyer de 100 c.c. de capacidad, el cual ha sido tratado vigorosamente con vapor y contiene la solución valorada de ácido.

Reactivos:

Fósforo rojo.

Acido yodhídrico (densidad 1.17).

Acido sulfúrico (densidad 1.84).

de maíces blancos, mientras en los americanos un gran porcentaje es de híbridos amarillos.

Por otro lado, es sumamente importante el contenido de gluten en el maíz para la industria de las harinas para tortillas por la plasticidad que proporciona al confeccionarlas.

Para la determinación de Nitrógeno se siguió el método de Micro-Kjeldahl, consignado por E. Pregl, usando el aparato de I. K. Parnas y R. Wagner. (23)

El aparato consta de:

1.—Generador de vapor que es un matraz redondo de 1 litro que se llena hasta la mitad con agua acidificada con unas cuantas gotas de ácido sulfúrico. Pedazos de piedra pómez aseguran una ebullición uniforme.

2.—Una trampa de alrededor de 400 c.c. de capacidad conectada con el generador de vapor por medio de un tubo de hule, en el cuello superior se pone un tapón de hule con un tubo de vidrio por el cual pasa el vapor al frasco de destilación, en la parte baja de la trampa se conecta un tubo con pinza para purgar los condensados.

3.—El frasco de destilación en el cual entra el tubo de vapor hasta el fondo y en la parte alta tiene la salida de vapor conectada a dos bulbos que devuelven los condensados, y de ahí pasa al condensador.

El primer bulbo está conectado por medio de un tubo de vidrio que a su vez se conecta con un tubo de goma a un pequeño embudo, y sobre el tubo de goma se pone una pinza; este embudo sirve para cargar los reactivos en el momento adecuado. El frasco de destilación debe ser soportado en una posición oblicua.

Los líquidos del condensador son recibidos en un erlenmeyer de 100 c.c. de capacidad, el cual ha sido tratado vigorosamente con vapor y contiene la solución valorada de ácido.

Reactivos:

Fósforo rojo.

Acido yodhídrico (densidad 1.17).

Acido sulfúrico (densidad 1.84).

cierran las pinzas del recibidor y del embudo y se pone un vaso bajo el condensador, finalmente el embudo es también vaporizado abriendo la pinza y el condensador es lavado con agua destilada, para lo cual se quita la flama del condensador de vapor y se hace un vacío que succiona el líquido puesto en el frasco abajo del condensador: la flama es entonces puesta de nuevo en su lugar y el nuevo vapor es generado, finalmente la pinza de la trampa es abierta y el líquido es colectado en el vaso.

Aplicación del ácido:

A 8 c.c. de solución 0.01N de HCl que se pongan en el erlenmeyer en que se va a titular se le añaden 1 ó 2 gotas de rojo de metilo y se pone el erlenmeyer abajo del condensador en posición inclinada de tal manera que el fin del tubo del condensador quede bien sumergido en el ácido. Entonces se toma el Kjeldahl con la substancia que se va a analizar y se ajusta en el aparato de tal manera que el tubo que viene del generador de vapor quede bien sumergido en el líquido.

Para hacer la solución alcalina, 15 c.c. de la solución de 30% son introducidos dentro del frasco a través del embudo y éste es lavado con no más de 1 c.c. de agua: se cierran las pinzas tanto de la trampa de vapor como del embudo para que pase el vapor y se comience la destilación.

Destilación:

En cuanto se cierran las pinzas el vapor comienza a entrar dentro del Kjeldahl y la solución alcalina se calienta rápidamente, de tal manera que casi todo el amoníaco se destila en 3 minutos, pero como una precaución, la destilación será continuada por 4 minutos. El receptor erlenmeyer es entonces bajado hasta que el tubo del condensador quede 2 centímetros arriba del nivel del ácido y, entonces, la destilación se continúa por otros 2 minutos a fin de que el agua arrastre y lave el tubo del condensador.

Antes de proceder con la titulación la flama es removida del generador de vapor.

Titulación:

La solución de ácido es hervida y titulada con solución 0.01N de NaOH del rojo al color amarillo canario, usando muy pequeño

cierran las pinzas del recibidor y del embudo se pone un vaso bajo el condensador, finalmente el embudo es también vaporizado abriendo la pinza y el condensador es lavado con agua destilada, para lo cual se quita la flama del condensador de vapor y se hace un vacío que succiona el líquido puesto en el frasco abajo del condensador; la flama es entonces puesta de nuevo en su lugar y el nuevo vapor es generado, finalmente la pinza de la trampa es abierta y el líquido es colectado en el vaso.

Aplicación del ácido:

A 8 c.c. de solución 0.01N de HCl que se pongan en el erlenmeyer en que se va a titular se le añaden 1 ó 2 gotas de rojo de metilo y se pone el erlenmeyer abajo del condensador en posición inclinada de tal manera que el fin del tubo del condensador quede bien sumergido en el ácido. Entonces se toma el Kjeldahl con la substancia que se va a analizar y se ajusta en el aparato de tal manera que el tubo que viene del generador de vapor quede bien sumergido en el líquido.

Para hacer la solución alcalina, 15 c.c. de la solución de 30% son introducidos dentro del frasco a través del embudo y éste es lavado con no más de 1 c.c. de agua; se cierran las pinzas tanto de la trampa de vapor como del embudo para que pase el vapor y se comience la destilación.

Destilación:

En cuanto se cierran las pinzas el vapor comienza a entrar dentro del Kjeldahl y la solución alcalina se calienta rápidamente, de tal manera que casi todo el amoniaco se destila en 3 minutos, pero como una precaución, la destilación será continuada por 4 minutos. El receptor erlenmeyer es entonces bajado hasta que el tubo del condensador quede 2 centímetros arriba del nivel del ácido y, entonces, la destilación se continúa por otros 2 minutos a fin de que el agua arrastre y lave el tubo del condensador.

Antes de proceder con la titulación la flama es removida del generador de vapor.

Titulación:

La solución de ácido es hervida y titulada con solución 0.01N de NaOH del rojo al color amarillo canario, usando muy pequeño

Mézelese una cantidad pesada de muestra representando 2.5 - 3 gramos de material seco en un vaso de precipitados con 50 c.c. de agua fría por una hora, removiendo. Transfírase a un filtro y lávese con 250 c.c. de agua. Caliente el residuo insoluble por $2\frac{1}{2}$ horas con 200 c.c. de agua y 20 c.c. de ácido clorhídrico diluido (densidad 1.125) utilizando un matraz con un condensador de reflujo. Enfríese y neutralizese con NaOH, complete el volumen a 250 c.c., filtre y determine la dextrosa en una alícuota del filtrado. El peso de la dextrosa multiplíquese por 0.9 y dará el peso del almidón.

Eynon y Lane probaron que la presencia de aún pequeñas cantidades de sales de calcio son suficientes para causar una considerable disminución en el poder reductor de los azúcares reductores, particularmente en su método volumétrico, y recomiendan que se remuevan estas sales de calcio con oxalato de sodio o de potasio, encontrándose en esto la razón de los más altos resultados encontrados por Meade y Harris, cuando fué usado el oxalato.

0.1 gramo de oxalato de sodio por 1 gramo de harina es suficiente, o si se desea 1 c.c. de solución de oxalato de potasio al 10% por gramo de harina puede ser añadido. Un moderado exceso de oxalato no afecta el poder reductor del cobre. Esta operación debe hacerse después de la hidrólisis ácida. (26)

Para la determinación de la dextrosa se aplicó el *Método Volumétrico de Eynon y Lane*. (Usando azul de metileno como indicador interno). (26)

Se necesitan los siguientes reactivos:

Reactivo de Cobre.—Solución de Fehling.

a).—Solución de sulfato de cobre.—Disolver 34.639 gramos de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua fría, diluir a 500 c.c. y filtrar a través de asbesto preparado.

b).—Solución alcalina de tartrato.—Disolver en agua 173 gramos de sales de Rochelle (Tartrato doble de sodio y de potasio) y 50 gramos de hidróxido de sodio, diluir a 500 c.c., dejar reposar dos días y filtrar a través de asbesto preparado.

Si se usan reactivos puros en la preparación de estas soluciones, la filtración no es necesaria.

El indicador se prepara disolviendo 1 gramo de azul de meti-

leno en agua destilada hasta completar 100 c.c. Esta solución durará meses sin cambio.

Método Standard de Procedimiento.—10 ó 25 c.c. de la solución mezclada de Fehling se pone en un erlenmeyer de 300 - 400 c.c. y tratada en frío con casi toda la solución azucarada requerida para efectuar la reducción de todo el cobre, en tal forma que a ser posible no más de 1 c.c. se requiera añadir después para completar la titulación. (El volumen aproximado de solución azucarada requerida será encontrado por una titulación preliminar incremental que se describe después). El matraz que contiene la mezcla fría es calentado sobre una malla de alambre y en seguida que el líquido ha comenzado a hervir se le mantiene en ebullición moderada durante 2 minutos y entonces, sin retirarlo de la llama, se le añaden 3 a 5 gotas del indicador azul de metileno y se completa la titulación durante 1 minuto más, de tal modo que el líquido de reacción hierva en total por 3 minutos sin interrupción.

El indicador es tan sensitivo que el punto final puede ser determinado, en la mayor parte de los casos, con una sola gota de solución azucarada. La decolorización completa del azul de metileno es usualmente bien indicada por la reacción completa del líquido, en el cual el óxido cuproso se mueve constantemente, tomando un color rojo brillante o naranja; pero si hubiere duda, el matraz puede ser removido de la tela de alambre por 1 ó 2 segundos y comparado contra una hoja de papel blanco sobre la mesa, y cuando la capa del líquido aparezca de un color azulado querrá decir que el indicador no está completamente decolorado. No debe interrumpirse el hervor por más de algunos segundos porque el indicador se oxidará rápidamente cuando el aire penetre al matraz, pero no habrá peligro mientras exista una continua corriente de vapor saliendo del matraz.

Titulación por el método incremental.—El método como se delineó arriba es el que permite la mayor precisión y no es afectado casi en nada por factores personales. Sin embargo, como el volumen de solución azucarada requerida debe ser conocido aproximadamente a fin de que la mayor parte pueda ser añadida de una sola vez antes de hervir, es necesario una titulación preliminar. El método para llevar a cabo esta titulación preliminar es como sigue:

Tómense 10 ó 25 c.c. de solución mezclada de Fehling en un

matraz erlenmeyer y trátense en frío con 15 c.c. de la solución azucarada y sin posterior dilución caliéntese al hervor sobre una malla de alambre. Después de que el líquido ha hervido por unos 15 segundos será posible juzgar si todo el cobre ha quedado reducido por el color rojo brillante que tome el líquido hirviendo, debido al óxido cuproso. Si se juzgara que casi todo el cobre ha sido reducido, algunas gotas del indicador azul de metileno se añaden y el hervor es continuado por 1 ó 2 minutos desde el comienzo de la ebullición, y la solución azucarada restante se va añadiendo en pequeñas cantidades, digamos de 1 c.c. cada vez o menos, dejando que hierva el líquido entre las sucesivas adiciones por alrededor de 10 segundos hasta que el color del indicador desaparezca completamente. Si después de haber añadido a la solución de Fehling hirviendo los 15 c.c. de solución azucarada, dejándola por alrededor de $\frac{1}{4}$ de minuto, se nota que todavía hay demasiado cobre sin reducir, porque no desaparezca el color del indicador, se le añadirán otros 10 c.c. de solución azucarada, dejando que hierva la mezcla por otro $\frac{1}{4}$ de minuto y así sucesivamente hasta que se considere peligroso añadir una gran cantidad de solución: el hervor es continuado entonces durante 1 ó 2 minutos hasta que el indicador desaparezca mediante la titulación por pequeñas adiciones, gota a gota, de la solución azucarada.

Habiendo así determinado la cantidad de solución azucarada necesaria para reducir todo el cobre por este método incremental, una segunda determinación podrá ser hecha para determinar más cuidadosamente por medio del método Standard descrito arriba. El método incremental dará resultados dentro del 1% de error sobre los azúcares invertidos contenidos.

No es conveniente añadir el indicador hasta que no esté muy cercano al punto final que deba ser alcanzado, por lo que antes se dijo, que al cesar de hervir puede entrar aire y decolorarse el azul de metileno por oxidación, cuidando que el matraz permanezca sobre la llama durante toda la operación excepto cuando se remueva por algunos segundos para compararlo con el blanco del papel. Para añadir la solución azucarada a la mezcla de reacción la bureta debe ser sostenida en la mano sobre el matraz.

La bureta debe estar provista de un pequeño tubo de salida en doble ángulo recto, de tal manera que la bureta permanezca fuera de la corriente de vapor. Buretas con llave de vidrio no deben

matraz erlenmeyer y trátense en frío con 15 c.c. de la solución azucarada y sin posterior dilución caliéntese al hervor sobre una malla de alambre. Después de que el líquido ha hervido por unos 15 segundos será posible juzgar si todo el cobre ha quedado reducido por el color rojo brillante que tome el líquido hirviente, debido al óxido cuproso. Si se juzgara que casi todo el cobre ha sido reducido, algunas gotas del indicador azul de metileno se añaden y el hervor es continuado por 1 ó 2 minutos desde el comienzo de la ebullición, y la solución azucarada restante se va añadiendo en pequeñas cantidades, digamos de 1 c.c. cada vez o menos, dejando que hierva el líquido entre las sucesivas adiciones por alrededor de 10 segundos hasta que el color del indicador desaparezca completamente. Si después de haber añadido a la solución de Fehling hirviendo los 15 c.c. de solución azucarada, dejándola por alrededor de $\frac{1}{4}$ de minuto, se nota que todavía hay demasiado cobre sin reducir, porque no desaparezca el color del indicador, se le añadirán otros 10 c.c. de solución azucarada, dejando que hierva la mezcla por otro $\frac{1}{4}$ de minuto y así sucesivamente hasta que se considere peligroso añadir una gran cantidad de solución: el hervor es continuado entonces durante 1 ó 2 minutos hasta que el indicador desaparezca mediante la titulación por pequeñas adiciones, gota a gota, de la solución azucarada.

Habiendo así determinado la cantidad de solución azucarada necesaria para reducir todo el cobre por este método incremental, una segunda determinación podrá ser hecha para determinar más cuidadosamente por medio del método Standard descrito arriba. El método incremental dará resultados dentro del 1% de error sobre los azúcares invertidos contenidos.

No es conveniente añadir el indicador hasta que no esté muy cercano al punto final que deba ser alcanzado, por lo que antes se dijo, que al cesar de hervir puede entrar aire y decolorarse el azul de metileno por oxidación, cuidando que el matraz permanezca sobre la llama durante toda la operación excepto cuando se remueva por algunos segundos para compararlo con el blanco del papel. Para añadir la solución azucarada a la mezcla de reacción la bureta debe ser sostenida en la mano sobre el matraz.

La bureta debe estar provista de un pequeño tubo de salida en doble ángulo recto, de tal manera que la bureta permanezca fuera de la corriente de vapor. Buretas con llave de vidrio no deben

GRASAS.—El grano de maíz contiene, aparte del almidón y las proteínas, un porcentaje muy apreciable de grasas en su germen.

En promedio, se considera como normal un 4% de contenido de grasa, siendo en los maíces norteamericanos de 3.6 - 4.2% (27) y en los maíces de México de 4.2 - 5.75%. (28)

La composición promedio del aceite de maíz, según Kahler (29) es la siguiente:

Acido Oleico	46.3%
Linoleico	41.8
Palmitico	7.8
Estearico	3.5
Araquidico	0.4
Linocérico	0.2
	<hr/>
	100.00%

Es un hecho de sobra conocido que la mayor dificultad para la producción de harinas de grano completo es la falta absoluta de estabilidad en su materia grasa que causa en corto tiempo su enranciamiento.

R. Geoffroy, en su obra "Le Blé, La Farine, Le Pain" (30), dice: "Nosotros sabemos de antemano que las harinas se conservan menos fácilmente cuando su tenor en lípidos es mayor. Así, las harinas bajas en las que el valor panadero es muy mediocre al momento de la fabricación, lejos de mejorar con el tiempo, se vuelven execrables al cabo de 15 días de almacenaje, la acidez aumenta en proporciones tales que el gluten no se puede extraer y las harinas presentan un gusto a rancio muy desagradable".

Jago, en su obra "The Technology of Bread Making" (31), dice: "De los numerosos cuerpos orgánicos que se encuentran en el trigo, las grasas no han sido preferidas como las primeras para ser descritas por su importancia como constituyentes del grano. Como alimento, las grasas ocupan una alta posición: en las tablas que dan el valor nutritivo de los alimentos, las grasas encabezan la lista. Si este fuera el único punto por considerarse, la presencia de las grasas en el trigo y la harina sería altamente ventajosa pero, desgraciadamente, tiene el grave inconveniente que se vuelven rancias al poco tiempo. Este defecto es particularmente notable en la ha-

GRASAS.—El grano de maíz contiene, aparte del almidón y las proteínas, un porcentaje muy apreciable de grasas en su germen.

En promedio, se considera como normal un 4% de contenido de grasa, siendo en los maíces norteamericanos de 3.6 - 4.2% (27) y en los maíces de México de 4.2 - 5.75% (28)

La composición promedio del aceite de maíz, según Kahler (29) es la siguiente:

Acido Oleico	46.3%
Linoleico	41.8
Palmitico	7.8
Esteárico	3.5
Araquidico	0.4
Linocérico	0.2
	<hr/>
	100.00%

Es un hecho de sobra conocido que la mayor dificultad para la producción de harinas de grano completo es la falta absoluta de estabilidad en su materia grasa que causa en corto tiempo su enranciamiento.

R. Geoffroy, en su obra "Le Blé, La Farine, Le Pain" (30), dice: "Nosotros sabemos de antemano que las harinas se conservan menos fácilmente cuando su tenor en lípidos es mayor. Así, las harinas bajas en las que el valor panadero es muy mediocre al momento de la fabricación, lejos de mejorar con el tiempo, se vuelven execrables al cabo de 15 días de almacenaje, la acidez aumenta en proporciones tales que el gluten no se puede extraer y las harinas presentan un gusto a rancio muy desagradable".

Jago, en su obra "The Technology of Bread Making" (31), dice: "De los numerosos cuerpos orgánicos que se encuentran en el trigo, las grasas no han sido preferidas como las primeras para ser descritas por su importancia como constituyentes del grano. Como alimento, las grasas ocupan una alta posición: en las tablas que dan el valor nutritivo de los alimentos, las grasas encabezan la lista. Si este fuera el único punto por considerarse, la presencia de las grasas en el trigo y la harina sería altamente ventajosa pero, desgraciadamente, tiene el grave inconveniente que se vuelven rancias al poco tiempo. Este defecto es particularmente notable en la ha-

da por el solvente. Abajo se pone un vaso de extracción pyrex de 60 milímetros de diámetro y se vacía el éter en el tubo que contiene la harina de manera de llenarlo completamente; en la parte superior del tubo se pone un tapón de corcho o de hule para regular la salida del líquido a razón de una gota cada 10 segundos, más o menos; la parte estrecha del tubo es lavada con un poco de éter, se evapora éste y se seca en la estufa a 100°C. durante 1 hora. El peso del residuo encontrado multiplicado por 20 da la cantidad de materia grasa por 100 gramos de harina, ya que se han usado 5 gramos.

FIBRA CRUDA.—El contenido de fibra cruda en los maíces mexicanos puede variar desde 1.3 hasta 2.84% (34). Está formada principalmente por celulosa, pero también contiene lignina y sustancias suberizadas, así como alguna pequeña parte de carbohidratos, taninos y sales inorgánicas; y productos derivados de la desintegración de la celulosa como son las hemicelulosas, las hidro y oxichelulosas, la cutina y las materias pécticas (35). Probablemente algunos de estos principios inmediatos se encuentran combinados molecularmente con grasas y carbohidratos. Todas estas celulosas son polisacáridos concentrados, es decir, polimerizados.

La cubierta del grano de maíz tiene la composición siguiente: celulosa de 20.3 - 21.9%, lignina de 2.6 a 4.9% y hemicelulosa de 73.2 a 77.1%. (36)

El método para efectuar la determinación fué el oficial de la A.O.A.C. (37)

Reactivos que se necesitan:

a).—Solución de ácido sulfúrico conteniendo 1.25 gramos de ácido por 100 c.c.

b).—Solución de hidróxido de sodio conteniendo 1.25 gramos de hidróxido de sodio por 100 c.c. libre de carbonato de sodio. Estas dos disoluciones deben estar valoradas exactamente.

c).—Asbesto digerido en baño de vapor o a una temperatura equivalente durante 8 horas con aproximadamente 5% de solución de hidróxido de sodio y lavado después con agua caliente; después, digerirlo de una manera similar durante 8 horas con ácido clorhídrico al tercio y lavar de nuevo con agua caliente. Secar e incinerar.

da por el solvente. Abajo se pone un vaso de extracción pyrex de 60 milímetros de diámetro y se vacía el éter en el tubo que contiene la harina de manera de llenarlo completamente; en la parte superior del tubo se pone un tapón de corcho o de hule para regular la salida del líquido a razón de una gota cada 10 segundos, más o menos; la parte estrecha del tubo es lavada con un poco de éter, se evapora éste y se seca en la estufa a 100°C. durante 1 hora. El peso del residuo encontrado multiplicado por 20 da la cantidad de materia grasa por 100 gramos de harina, ya que se han usado 5 gramos.

FIBRA CRUDA.—El contenido de fibra cruda en los maíces mexicanos puede variar desde 1.3 hasta 2.84% (34). Está formada principalmente por celulosa, pero también contiene lignina y sustancias suberizadas, así como alguna pequeña parte de carbohidratos, taninos y sales inorgánicas; y productos derivados de la desintegración de la celulosa como son las hemicelulosas, las hidro y oxixelulosas, la cutina y las materias pécticas (35). Probablemente algunos de estos principios inmediatos se encuentran combinados molecularmente con grasas y carbohidratos. Todas estas celulosas son polisacáridos concentrados, es decir, polimerizados.

La cubierta del grano de maíz tiene la composición siguiente: celulosa de 20.3 - 21.9%, lignina de 2.6 a 4.9% y hemicelulosa de 73.2 a 77.1%. (36)

El método para efectuar la determinación fué el oficial de la A.O.A.C. (37)

Reactivos que se necesitan:

a).—Solución de ácido sulfúrico conteniendo 1.25 gramos de ácido por 100 c.c.

b).—Solución de hidróxido de sodio conteniendo 1.25 gramos de hidróxido de sodio por 100 c.c. libre de carbonato de sodio. Estas dos disoluciones deben estar valoradas exactamente.

c).—Asbesto digerido en baño de vapor o a una temperatura equivalente durante 8 horas con aproximadamente 5% de solución de hidróxido de sodio y lavado después con agua caliente; después, digerirlo de una manera similar durante 8 horas con ácido clorhídrico al tercio y lavar de nuevo con agua caliente. Secar e incinerar.

medio de un tubo por el cual se hace subir el líquido soplando en un tubo conectado con la parte superior del condensador de reflujo adaptado al matraz del hidróxido de sodio.

Conectar el frasco con el condensador de reflujo y hervir durante 30 minutos, separar el matraz y filtrar inmediatamente por el Gooch preparado con asbesto. Si se usa tela filtrante, lavar a fondo el residuo con agua hirviendo y transferir al crisol de Gooch preparado con una capa bastante espesa de asbesto calcinado. Después de este lavado con agua hirviendo lavar con 15 c.c. de alcohol.

Secar el crisol y su contenido a 110°C. hasta peso constante. Enfriar en un desecador y pesar. Incinerar el contenido del crisol en una mufla eléctrica o bien en un mechero Meker al rojo oscuro hasta que se consuma la materia carbonosa (aproximadamente 20 minutos). Enfriar en desecador y pesar. Reportar la pérdida en peso como fibra cruda.

MINERALES.—Las funciones de los elementos minerales son numerosas y variadas, por lo cual describirlas aunque sea brevemente resulta difícil. Dan a las células su poder de absorber materiales nutritivos de la sangre y permiten utilizarles para sus propias necesidades. Mantienen la neutralidad de la sangre y su capacidad de acarrear oxígeno. Controlan la acidez y la alcalinidad de las secreciones digestivas, la presión osmótica que facilita la absorción de las materias digeridas, el poder disolvente de los cuerpos fluidos, la elasticidad y la irritabilidad de los nervios y los músculos. También forman combinaciones que protegen al cuerpo contra las sustancias dañinas y ayudan a su eliminación.

Ha sido largamente reconocida la muy grande importancia del Calcio, el Fósforo y el Hierro como factores reguladores de la nutrición. Recientemente se ha descubierto que elementos tales como el Yodo, Cobre y Magnesio pueden tener un efecto profundo en el proceso de la nutrición, aún cuando se necesitan en menores cantidades que los tres primeros mencionados. No es del todo improbable que descubrimientos posteriores revelen funciones de otros elementos no apreciados por ahora.

En el maíz los minerales se encuentran principalmente en el salvado y en el germen, siendo una fuente favorable de fósforo que se enriquece con calcio en la nixtamalización.

DETERMINACION DE CALCIO.—(38). (Indirecta).

El fundamento para el cuanteo del calcio está en la precipitación de ese metal como oxalato de calcio y determinación de la cantidad de ácido oxálico en la solución del mismo en ácido sulfúrico.

Modo de operar.—Se pesan 3 gramos de la harina y se calcinan hasta cenizas, como se dejó dicho antes. Se añaden 100 c.c. de agua destilada, se pasa a un matraz aforado de 250 c.c., lavando bien el crisol; entonces, se adicionan 50 c.c. de ácido oxálico 0.1N y se neutraliza con hidróxido de amonio para aforar en seguida hasta los 250 c.c. con agua; se deja en reposo 6 a 12 horas. Se toma una parte alícuota del líquido claro que sobrenada, éste se acidula con ácido sulfúrico y se diluye con agua, después se calienta a 70°C. y se titula el exceso de ácido oxálico con solución 0.1N de permanganato de potasio, usando como indicador fenoftaleína.

1 c.c. de KMnO_4 = 0.0045 gr. de $(\text{COOH})_2$ = 0.004 gr. de Ca.

DETERMINACION DE FOSFORO.—Para la determinación de fósforo hay que tomar en cuenta el método de obtención de las cenizas, pues habiendo el peligro de volatilizaciones por el método de calcinación directa, no es recomendable. El más conveniente es el *método de obtención de las cenizas por el ácido perclórico*. (39). Esta forma de acidificación permite gran reducción en el tiempo de la obtención de cenizas. Pérdidas de fósforo o de potasio no ocurren. Ha sido ampliamente aplicado a tejidos de plantas y animales. El ácido perclórico sirve para deshidratar la sílice. El ácido residual no tiene propiedades oxidantes ni reductoras. Debe ser usado un pretratamiento de las muestras orgánicas con ácido nítrico para evitar las propiedades explosivas del ácido perclórico. Si la muestra es alta en contenido de grasas, varios pretratamientos se hacen necesarios antes de proceder a la destrucción descrita en seguida. La solución resultante es adecuada para la estimación de calcio, potasio y magnesio, así como del fósforo.

Metodo.—Póngase la muestra del tamaño adecuado en un Kjeldahl de 500 c.c. Adiciónense 20-30 c.c. de ácido nítrico concentrado y caliéntese sobre tela de asbesto, hiérvase suavemente con frecuente movimiento hasta que el contenido se desvarate y pase a formar una fina suspensión de solución. Esto usualmente toma de 40 a 45 minutos. Evítese calentar a la sequedad. Añádanse 10 c.c. de ácido perclórico de 70% y caliéntese sobre flama libre. Sólo una punta fina de la flama debe tocar, y el contenido

solamente debe hervir; más altas temperaturas causarán la pérdida de ácido perclórico sin ninguna aceleración efectiva de la digestión.

Cuando comience a humear ajuste la flama de tal manera que sólo una traza de humos de ácido perclórico alcancen la parte superior del cuello del matraz. Continúe en esta forma hasta que decolore o tome un tinte ligeramente amarillento. Deje enfriar un poco y añada 50 c.c. de agua destilada. El vigoroso hervor debido al calentamiento de la dilución echa fuera lo que quedaba de humos de óxido nítrico hasta dejar una solución clara. Filtrese la solución en un matraz volumétrico y lávese el Kjeldahl con agua destilada. Cuando esté frío llévelo a un volumen conocido.

Preparando las soluciones standard y haciendo la determinación tal como lo recomienda Snell (39), el color se desarrolla inmediatamente y el sombreado es muy lento. La sílice no interfiere hasta 3.500 p.p.m., la temperatura no es un factor importante, el aluminio y el cobre pueden estar presentes hasta en 50 veces más que el contenido en fosfatos. El hierro férrico Fe^{+++} , en exceso de 6 p.p.m., causa una sombra verdosa. El método indicará hasta 0.01 p.p.m. de fosfato, y entre 0.5 a 48 p.p.m. es exacto.

Tomando 10 c.c. de solución problema se añaden 10 c.c. de la solución molibdico-sulfúrica; la cual se prepara con 10 c.c. de solución de molibdato de sodio al 7.5% y 40 c.c. de solución 2.5 N de ácido sulfúrico. A la mezcla de solución problema y solución molibdico-sulfúrica se le añaden 2 c.c. de solución diluida (recientemente) de cloruro estanoso y se completa a 500 c.c. Se hace la lectura en el fotocolorímetro usando el filtro rojo de 650 milimicrones y leyendo en la escala logarítmica. Para hacer el cálculo de la concentración se utiliza la siguiente ecuación:

$$C = 0.9875 L - 4.9375$$

Siendo L = lectura en el fotocolorímetro.

La gráfica se preparó haciendo las debidas diluciones tal como lo recomienda Snell.

**RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE HUMEDAD, SÓLIDOS, CENIZAS,
PROTEÍNAS HIDRATOS DE C., GRASAS, FIBRA CRUDA, CALCIO Y FOSFORO.**

	Humedad	Sólidos	Cenizas	Proteínas	Grasas	Fibra Cruda	Hidratos de C.	Calcio CaO	Fósforo
MAIZ ENTERO	10.0	90.0	1.65	10.00	6.13	2.00	79.76	0.040	0.308
VILLEGAS									
1.—Nixtamal	44.00	56.0							
2.—Nixtamal secado	15.0	85.0							
3.—Harina	14.0	86.0	2.75	8.15	5.54	1.52	81.94	0.385	0.296
GONZALEZ GARZA									
1.—Nixtamal	60.0	40.0							
2.—Harina	6.0	94.0	1.95	7.93	5.16	1.75	82.67	0.323	0.288
BESTEIRO									
1.—Nixtamal	41.5	58.5							
2.—Nixtamal centrifugado 5 min.	40.0	60.0							
3.—Nixtamal centrifugado 12 min.	39.0	61.0							
4.—Nixtamal secado	12.0	88.0							
5.—Harina	12.0	88.0	1.75	9.58	5.24	1.60	81.72	0.062	0.215
EROSA									
1.—Nixtamal	58.0	42.0							
2.—Harina	7.0	93.0	1.70	9.53	5.29	1.83	82.64	0.142	0.260
LOPEZ DE LARA									
1.—Harina	8.0	92.0	1.65	7.64	4.96	1.90	83.06	0.040	0.237

	Humedad	Sólidos	Cenizas	Proteí- nas	Grasas	Fibra Cruda	Hidratos de C.	Calcio (Ca)	Fósforo
BOON 1a.									
1.—Harina	10.0	90.0	1.04	7.80	2.88	2.00	85.38	0.015	0.272
BOON 2a.									
1.—Nixtamal quebrado	53.0	47.0							
2.—Harina	13.5	86.5	1.60	7.89	2.92	2.00	85.5	0.020	0.266
LLOYD SOLICITUD									
1.—Harina	9.0	91.0	2.54	8.30	5.00	1.85	82.60	0.580	0.285
MAIZ COLOMBIANO									
1.—Maíz Entero	9.0	91.0	2.53	8.40	4.10	2.19	82.84	0.021	0.193
2.—Maíz "Pilado"	9.0	91.0	2.11	7.70	1.76	0.64	86.30	0.015	0.178
3.—Salvado	9.5	90.5	4.33	4.20	7.66	30.5	52.25		
MINSA									
1.—Maíz Entero	11.0	89.0	1.57	10.05	5.92	2.37	79.17	0.035	0.414
2.—Harina	12.0	88.0	1.99	7.82	5.34	2.03	82.07	0.268	0.389
HAMSA									
1.—Maíz Entero	12.00	88.0	1.72	8.43	5.52	2.54	81.23	0.038	
2.—Harina	11.5	89.5	1.84	7.94	5.25	2.12	82.63	0.116	
NIXARINA									
1.—Maíz Entero	12.0	88.0	1.62	7.98	5.87	2.23	82.28	0.023	0.170
2.—Harina	10.5	89.5	1.76	6.03	5.56	1.84	83.96	0.102	0.163

	Humedad	Sólidos	Cenizas	Proteínas	Grasas	Fibra Cruda	Hidratos de C.	Calcio CaO	Fósforo
BOON 1a.									
1.—Harina	10.0	90.0	1.04	7.80	2.88	2.00	85.38	0.015	0.272
BOON 2a.									
1.—Nixtamal quebrado	53.0	47.0							
2.—Harina	13.5	86.5	1.60	7.89	2.92	2.00	85.5	0.020	0.266
LLOYD SOLICITUD									
1.—Harina	9.0	91.0	2.54	8.30	5.00	1.85	82.60	0.580	0.285
MAIZ COLOMBIANO									
1.—Maíz Entero	9.0	91.0	2.53	8.40	4.10	2.19	82.84	0.021	0.193
2.—Maíz "Pilado"	9.0	91.0	2.11	7.70	1.76	0.64	86.30	0.015	0.178
3.—Salvado	9.5	90.5	4.33	4.20	7.66	30.5	52.25		
MINSA									
1.—Maíz Entero	11.0	89.0	1.57	10.05	5.92	2.37	79.17	0.035	0.414
2.—Harina	12.0	88.0	1.99	7.82	5.34	2.03	82.07	0.268	0.389
HAMSA									
1.—Maíz Entero	12.00	88.0	1.72	8.43	5.52	2.54	81.23	0.038	
2.—Harina	11.5	89.5	1.84	7.94	5.25	2.12	82.63	0.116	
NIXARINA									
1.—Maíz Entero	12.0	88.0	1.62	7.98	5.87	2.23	82.28	0.023	0.170
2.—Harina	10.5	89.5	1.76	6.03	5.56	1.84	83.96	0.102	0.163

tenidos en el germen y no sobre otros lípidos que no existen naturalmente en el trigo. (48)

Las lipasas del ricino según Bloor, (49) han sido las mejor y más ampliamente estudiadas, tienen como óptimo pH 5.

Según Duclaux, Gerard y Camus, la lipasa es producida por hongos como el *Penicillium glaucum* y el *Aspergillus niger*, siendo esto confirmado por Schenker (1921), quien demuestra que la lipasa del *Aspergillus* se activa con ligera acidez del medio, mientras la alcalinidad la retarda. (50)

Orla Jensen (1914) acusa a varios microorganismos bacterianos como agentes activos de la rancidez por su producción de lipasas, como el *B. Flourecens liquefaciens*, el *Micrococcus Prodigiosum* y el *Cladosporium Butyri*, solos o en simbiosis con el *Oidium Lactis* y el *Penicillium glaucum*, y Gersen y Grettie (1937) confirman la producción de lipasas por ciertas bacterias, y Gorbach y Günter (1932) encontraron que también la producen (teniendo esta lipasa un pH óptimo de 6.6 para su acción) las levaduras. (52 y 53)

El envenenamiento de ciertas enzimas por iones de metales pesados tiene lugar por la formación de sales de estos metales con el grupo anfótero de la enzima, mientras que la inactivación por los ácidos es debida a la formación de sales sobre el grupo amino de la enzima (54). Al considerar esto no debe olvidarse el carácter proteico de las enzimas.

La acción de las lipasas aumenta en relación con la temperatura hasta alcanzar un máximo en la "temperatura óptima", pasando de la cual decrece hasta la inactivación y final destrucción de la enzima (55), como lo asienta Sizer en 1943, hecho que ya había sido anotado por Green, quien al aislar en 1887 la lipasa del ricino, encontró que al ponerla a la temperatura de ebullición se volvía inactiva.

El carácter termolábil de las lipasas se pone de manifiesto desde los trabajos de Hanriot y Camus (1897), quienes realizaron pruebas de la acción de las lipasas a diversas temperaturas, confirmados por los de Sullivan y Allison (1933) y los modernos estudios de Bullock (1947) confirman esta tesis, mostrando a la vez la importante acción de la humedad contenida en la mezcla de grasa-enzima-agua, probando que la acción de la lipasa ya sean en la forma de suspensión de aceite, o bien en forma de polvo, varía en relación con el contenido de humedad, pudiendo ser muy importante a 70°C.

tenidos en el germen y no sobre otros lípidos que no existen naturalmente en el trigo. (48)

Las lipasas del ricino según Bloor, (49) han sido las mejor y más ampliamente estudiadas, tienen como óptimo pH 5.

Según Duclaux, Gerard y Camus, la lipasa es producida por hongos como el *Penicillium glaucum* y el *Aspergillus niger*, siendo esto confirmado por Schenker (1921), quien demuestra que la lipasa del *Aspergillus* se activa con ligera acidez del medio, mientras la alcalinidad la retarda. (50)

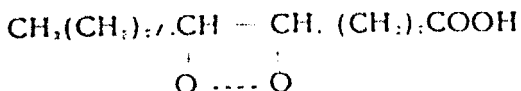
Orla Jensen (1914) acusa a varios microorganismos bacterianos como agentes activos de la rancidez por su producción de lipasas, como el *B. Flourecens liquefaciens*, el *Micrococcus Prodigiosum* y el *Cladosporium Butyri*, solos o en simbiosis con el *Oidium Lactis* y el *Penicillium glaucum*, y Gersen y Grettie (1937) confirman la producción de lipasas por ciertas bacterias, y Gorbach y Günter (1932) encontraron que también la producen (teniendo esta lipasa un pH óptimo de 6.6 para su acción) las levaduras. (52 y 53)

El envenenamiento de ciertas enzimas por iones de metales pesados tiene lugar por la formación de sales de estos metales con el grupo anfótero de la enzima, mientras que la inactivación por los ácidos es debida a la formación de sales sobre el grupo amino de la enzima (54). Al considerar esto no debe olvidarse el carácter proteico de las enzimas.

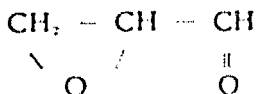
La acción de las lipasas aumenta en relación con la temperatura hasta alcanzar un máximo en la "temperatura óptima", pasando de la cual decrece hasta la inactivación y final destrucción de la enzima (55), como lo asienta Sizer en 1943, hecho que ya había sido anotado por Green, quien al aislar en 1887 la lipasa del ricino, encontró que al ponerla a la temperatura de ebullición se volvía inactiva.

El carácter termolábil de las lipasas se pone de manifiesto desde los trabajos de Hanriot y Camus (1897), quienes realizaron pruebas de la acción de las lipasas a diversas temperaturas, confirmados por los de Sullivan y Allison (1933) y los modernos estudios de Bullock (1947) confirman esta tesis, mostrando a la vez la importante acción de la humedad contenida en la mezcla de grasa-enzima-agua, probando que la acción de la lipasa ya sean en la forma de suspensión de aceite, o bien en forma de polvo, varía en relación con el contenido de humedad, pudiendo ser muy importante a 70°C.,

de oxígeno en forma de peróxido, sobre los dobles enlaces que se abren.



Los productos obtenidos, según Powick, y que son los responsables del olor a rancio son los aldehídos heptílicos y nonílicos, y el color obtenido en la prueba de Kreis se debe a una sustancia de naturaleza de aldehído de efedrina. (33)



Cummings y Mattill (60) establecen que entre los productos del enranciamiento se encuentran: ácidos grasos libres, aldehídos, cetonas y peróxidos.

En el proceso de nixtamalización la solución de cal forma jabones cálcicos con las grasas del grano, jabones que absorben el fermento y el sustrato. (61)

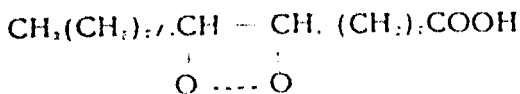
Determinación.—La actividad de las lipasas se probó extrayendo el aceite de la harina con éter etílico en frío, usando un tubo de vidrio con el extremo inferior estrecho y poniendo algodón para filtrar; se regula la salida del éter a razón de 1 gota cada 10 segundos, más o menos; con el objeto de extraer toda la grasa se hacen dos o tres extracciones.

Se toman 200 miligramos de la harina extraída y seca, se agitan con solución buffer de fosfatos (pH 7.2), usando como sustrato para la actividad de las lipasas 1 gr. de aceite glicérido neutro, en el presente caso tributirina Merck, manteniendo la mezcla durante 16 horas a 37°C. y titulando entonces con solución 0.1N de sosa, usando fenoftaleína como indicador. Dando los resultados en c.c. de hidróxido de sodio necesarios para neutralizar 1 gramo de harina. Es necesario hacer una prueba en blanco para checar los resultados. (62)

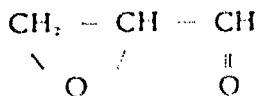
La solución buffer de fosfatos se preparó siguiendo las instrucciones de Sorensen. (63)

La actividad lipásica de las harinas se determinó a los tres meses de preparadas.

de oxígeno en forma de peróxido, sobre los dobles enlaces que se abren.



Los productos obtenidos, según Powick, y que son los responsables del olor a rancio son los aldehidos heptilicos y nonilicos, y el color obtenido en la prueba de Kreis se debe a una substancia de naturaleza de aldehido de efedrina. (33)



Cummings y Mattill (60) establecen que entre los productos del enranciamiento se encuentran: ácidos grasos libres, aldehidos, cetonas y peróxidos.

En el proceso de nixtamalización la solución de cal forma jabones cálcicos con las grasas del grano, jabones que absorben el fermento y el substrato. (61)

Determinación.—La actividad de las lipasas se probó extrayendo el aceite de la harina con éter etílico en frío, usando un tubo de vidrio con el extremo inferior estrecho y poniendo algodón para filtrar; se regula la salida del éter a razón de 1 gota cada 10 segundos, más o menos; con el objeto de extraer toda la grasa se hacen dos o tres extracciones.

Se toman 200 miligramos de la harina extraída y seca, se agitan con solución buffer de fosfatos (pH 7.2), usando como substrato para la actividad de las lipasas 1 gr. de aceite glicérido neutro, en el presente caso tributirina Merck, manteniendo la mezcla durante 16 horas a 37°C. y titulando entonces con solución 0.1N de sosa, usando fenofaleina como indicador. Dando los resultados en c.c. de hidróxido de sodio necesarios para neutralizar 1 gramo de harina. Es necesario hacer una prueba en blanco para checar los resultados. (62)

La solución buffer de fosfatos se preparó siguiendo las instrucciones de Sorensen. (63)

La actividad lipásica de las harinas se determinó a los tres meses de preparadas.

El oxígeno ataca primeramente a los ácidos grasos no saturados o a sus glicéridos, y se producen oxiácidos o sus glicéridos. Pero la influencia del oxígeno prosigue en parte hasta romper la cadena del carbono, con lo cual se originan compuestos oxigenados de bajo peso molecular, como aminas, aldehidos, cetonas y otra vez ácidos. A Tschirch (64) formula la marcha de esta desintegración, tomando como ejemplo el ácido oleico, de la manera siguiente:

Acide oleico + O → Peróxido del ácido oleico + H₂O → óxido del ácido oleico + H₂O₂ → ozónido del ácido oleico. Este al escindirse produce aldehido nonílico, aldehido acelainico, metilheptilcetona, ácido acelainico y ácido pelargónico.

Puede una grasa enranciarse sin que esto implique la acidificación o puede volver á ácida sin que esto implique su enranciamiento. Es difícil investigar la naturaleza química de todas estas substancias, ya que la cantidad absoluta de las mismas contenida en la mezcla es muy pequeña.

Las pruebas colorimétricas de Schonberg, de Kreis y de Cretovich, Sokolova y Uschakova en los aceites de las harinas, en realidad muestran el grado de acidez pero no el efecto de rancidez porque éste únicamente se puede valorar haciendo actuar las harinas sobre un substrato neutro, como es la prueba de la tributirina ya descrita arriba.

Las pruebas de Schonberg y de Kreis son cualitativas y la de Cretovich, Sokolova y Uschakova es cuantitativa.

Prueba de Schonberg.—El reactivo es una solución de rojo neutro (amino-dimetil-tolufenacina) al 1:10,000 en agua, ajustando el pH a 7-7.2. La solución es vaciada sobre la muestra, el tiempo necesario para desarrollarse el color es de unos 15 minutos.

Una grasa en buen estado da un color amarillo o amarillo intenso.

Cuando da color anaranjado o anaranjado rojizo es una indicación de principio de descomposición, pero no con certeza. El rojo aparece en las grasas rancias.

En las pruebas realizadas, el color amarillo para grasas buenas y el color rojo para grasas rancias, fueron certeras. (65)

Prueba de Kreis.—Se pone 1 c.c. de aceite en un pequeño matraz erlenmeyer, se añade 1 c.c. de HCl concentrado, se tapa y se agita vigorosamente durante 30 segundos; luego, se añade 1 c.c. de una solución al 0.1% de floroglucina en éter etílico, vuelve a

El oxígeno ataca primeramente a los ácidos grasos no saturados o a sus glicéridos, y se producen oxiácidos o sus glicéridos. Pero la influencia del oxígeno prosigue en parte hasta romper la cadena del carbono, con lo cual se originan compuestos oxigenados de bajo peso molecular, como aminas, aldehidos, cetonas y otra vez ácidos. A Tschirch (64) formula la marcha de esta desintegración, tomando como ejemplo el ácido oleico, de la manera siguiente:

Acide oleico + O → Peróxido del ácido oleico + H₂O → óxido del ácido oleico + H₂O₂ → ozónido del ácido oleico. Este al escindirse produce aldehido nonílico, aldehido acelainico, metilheptilcetona, ácido acelainico y ácido pelargónico.

Puede una grasa enranciarse sin que esto implique la acidificación o puede volver a ácida sin que esto implique su enranciamiento. Es difícil investigar la naturaleza química de todas estas substancias, ya que la cantidad absoluta de las mismas contenida en la mezcla es muy pequeña.

Las pruebas colorimétricas de Schonberg, de Kreis y de Cretovich, Sokolova y Uschakova en los aceites de las harinas, en realidad muestran el grado de acidez pero no el efecto de rancidez porque éste únicamente se puede valorar haciendo actuar las harinas sobre un substrato neutro, como es la prueba de la tributirina ya descrita arriba.

Las pruebas de Schonberg y de Kreis son cualitativas y la de Cretovich, Sokolova y Uschakova es cuantitativa.

Prueba de Schonberg.—El reactivo es una solución de rojo neutro (amino-dimetil-tolufenacina) al 1:10,000 en agua, ajustando el pH a 7-7.2. La solución es vaciada sobre la muestra, el tiempo necesario para desarrollarse el color es de unos 15 minutos.

Una grasa en buen estado da un color amarillo o amarillo intenso.

Cuando da color anaranjado o anaranjado rojizo es una indicación de principio de descomposición, pero no con certeza. El rojo aparece en las grasas rancias.

En las pruebas realizadas, el color amarillo para grasas buenas y el color rojo para grasas rancias, fueron certeras. (65)

Prueba de Kreis.—Se pone 1 c.c. de aceite en un pequeño matraz erlenmeyer, se añade 1 c.c. de HCl concentrado, se tapa y se agita vigorosamente durante 30 segundos; luego, se añade 1 c.c. de una solución al 0.1% de floroglucina en éter etílico, vuelve a

taparse bien y se agita durante 30 segundos; se deja reposar y se observa el color. Si la grasa es rancia la capa de ácido adquirirá un color rojo o rosado. (66)

Prueba de Cretovich.—Titulando el aceite con solución 0.01 N de NaOH y usando fenoftaleína como indicador. El resultado se expresa en c.c. de NaOH 0.01N por gramo de harina seca.

Este mismo autor obtuvo resultados de 0.26 para trigos duros con un contenido de humedad de 9.5% y de 0.35 para trigos suaves con 9.9% de humedad, pero estos resultados dependen del estado actual de los granos. (67)

PRUEBAS BACTERIOLOGICAS.—El grano de maíz, como los demás cereales, posee una microflora epifítica o interna, la cual no se afecta por la microflora del suelo donde se produce, sino que mantiene la continuidad de su existencia por diseminación a la semilla y de ahí al embrión que emerge y a la nueva planta. Esta flora interna está compuesta casi exclusivamente por bacterias que forman bastoncillos cortos y que no forman esporas. Predomina, según Düggeli, el *Bact. herbicola aureum*, sinónimo del *Bact. mesentericus aureus* Winkler, descrito por Beijerinck como *Bact. agglomerans*. Después sigue el *Bact. flourecens liquefaciens*. Según Thaysen y Galloway, no es correcto dar una influencia dominante, de acuerdo con lo expresado por Beijerinck, al *Bact. herbicola aureum*.

La flora epifítica puede subsistir bajo las más severas condiciones climatológicas, posee medios especiales de protección contra la disecación y se encuentra alojada en las *glumas*, haciendo que esos sitios sean particularmente centros de desarrollo. En esos sitios la microflora epifítica se reúne con otros tipos accidentales que llegan a la flor con el polvo y las partículas de suelo. Estos tipos comprenden verdaderas levaduras, especies de *tórula*, *Dematium pullulans*, especies de *Penicillium* y *Cladosporium herbarum*, y muy raras veces *Cocci* y *Sarcinae*.

Esta microflora adquirida o secundaria no posee medios especiales de protección contra la disecación y depende para su desarrollo de la presencia de abundante humedad, por lo cual es preponderante en las estaciones húmedas.

Black y Alsberg dan un contenido de 12% de humedad como máximo para que el maíz no se afecte con el desarrollo de los micro-

taparse bien y se agita durante 30 segundos; se deja reposar y se observa el color. Si la grasa es rancia la capa de ácido adquirirá un color rojo o rosado. (66)

Prueba de Cretovich.—Titulando el aceite con solución 0.01 N de NaOH y usando fenoftaleína como indicador. El resultado se expresa en c.c. de NaOH 0.01N por gramo de harina seca.

Este mismo autor obtuvo resultados de 0.26 para trigos duros con un contenido de humedad de 9.5% y de 0.35 para trigos suaves con 9.9% de humedad, pero estos resultados dependen del estado actual de los granos. (67)

PRUEBAS BACTERIOLOGICAS.—El grano de maíz, como los demás cereales, posee una microflora epifítica o interna, la cual no se afecta por la microflora del suelo donde se produce, sino que mantiene la continuidad de su existencia por diseminación a la semilla y de ahí al embrión que emerge y a la nueva planta. Esta flora interna está compuesta casi exclusivamente por bacterias que forman bastoncillos cortos y que no forman esporas. Predomina, según Düggeli, el *Bact. herbicola aureum*, sinónimo del *Bact. mesentericus aureus* Winkler, descrito por Beijerinck como *Bact. agglomerans*. Después sigue el *Bact. flourecens liquefaciens*. Según Thaysen y Galloway, no es correcto dar una influencia dominante, de acuerdo con lo expresado por Beijerinck, al *Bact. herbicola aureum*.

La flora epifítica puede subsistir bajo las más severas condiciones climatológicas, posee medios especiales de protección contra la disecación y se encuentra alojada en las *glumas*, haciendo que esos sitios sean particularmente centros de desarrollo. En esos sitios la microflora epifítica se reúne con otros tipos accidentales que llegan a la flor con el polvo y las partículas de suelo. Estos tipos comprenden *verdaderas levaduras*, especies de *tórula*, *Dematium pullulans*, especies de *Penicillium* y *Cladosporium herbarum*, y muy raras veces *Cocci* y *Sarcinae*.

Esta microflora adquirida o secundaria no posee medios especiales de protección contra la disecación y depende para su desarrollo de la presencia de abundante humedad, por lo cual es preponderante en las estaciones húmedas.

Black y Alsberg dan un contenido de 12% de humedad como máximo para que el maíz no se afecte con el desarrollo de los micro-

llada en la harina durante el almacenaje y adquirida por contaminación de la propia harina.

Al tratar en la nixtamalización el grano por periodos de tiempo desde 30 minutos hasta 12 horas, según los procesos, y temperaturas desde 68°C. hasta cocción, en relación inversa de temperatura a tiempo, hacen presuponer que las formas vegetativas de los hongos y bacterias perezcan, salvo las termobacterias, pero que las esporas pueden sobrevivir.

Por otra parte, en los sistemas de secado lento de las harinas a temperaturas menores de 100°C. y la humedad contenida en las harinas húmedas, a más que se están deshidratando muestran la posibilidad de un desarrollo rápido bacterial y fungal durante ese periodo de tiempo en que las condiciones son óptimas tanto para el desarrollo de las esporas de la flora interna como de la flora adquirida por contaminación con el aire y corriente de aire que pasa a través de la harina que se está deshidratando hasta que por falta de humedad se detiene el desarrollo y se paraliza la reproducción.

Finalmente, durante el periodo de almacenaje puede aumentar la humedad de la harina según la humedad relativa del aire y el tipo de envase empleado favoreciendo así el desarrollo de la flora durmiente existente ya en las harinas, tanto de la epifítica como de la contaminación durante el secado o bien por contaminación posterior durante el tiempo de almacenaje.

Por estos motivos, era de suma importancia determinar la esterilidad o contaminación preexistentes en las harinas y de ahí la necesidad de las pruebas bacteriológicas.

Además, como hemos sostenido en el capítulo relativo a la acción de las lipasas, éstas producen un desdoblamiento o desintegración gradual hidrolítica de los ésteres grasos dejando en libertad los ácidos grasos como primer paso en la degradación enzimática, dando por resultado un aumento de la acidez y una baja en el pH de las propias harinas que contengan estos ácidos grasos libres; pero era menester conocer asimismo si el aumento de la acidez era producido por bacterias u hongos productores de ácidos orgánicos, como ácido láctico o ácido acético, y no por el desdoblamiento de los ésteres grasos, y esto sólo podíamos conocerlo mediante una prueba bacteriológica diferencial que nos mostrara el tipo de flora existente en las harinas y si ésta era del tipo de débiles o fuertes productoras de ácidos orgánicos, por lo que escogimos como la más

llada en la harina durante el almacenaje y adquirida por contaminación de la propia harina.

Al tratar en la nixtamalización el grano por periodos de tiempo desde 30 minutos hasta 12 horas, según los procesos, y temperaturas desde 68°C. hasta cocción, en relación inversa de temperatura a tiempo, hacen presuponer que las formas vegetativas de los hongos y bacterias perezcan, salvo las termobacterias, pero que las esporas pueden sobrevivir.

Por otra parte, en los sistemas de secado lento de las harinas a temperaturas menores de 100°C. y la humedad contenida en las harinas húmedas, a más que se están deshidratando muestran la posibilidad de un desarrollo rápido bacterial y fungal durante ese periodo de tiempo en que las condiciones son óptimas tanto para el desarrollo de las esporas de la flora interna como de la flora adquirida por contaminación con el aire y corriente de aire que pasa a través de la harina que se está deshidratando hasta que por falta de humedad se detiene el desarrollo y se paraliza la reproducción.

Finalmente, durante el periodo de almacenaje puede aumentar la humedad de la harina según la humedad relativa del aire y el tipo de envase empleado favoreciendo así el desarrollo de la flora durmiente existente ya en las harinas, tanto de la epifítica como de la contaminación durante el secado o bien por contaminación posterior durante el tiempo de almacenaje.

Por estos motivos, era de suma importancia determinar la esterilidad o contaminación preexistentes en las harinas y de ahí la necesidad de las pruebas bacteriológicas.

Además, como hemos sostenido en el capítulo relativo a la acción de las lipasas, éstas producen un desdoblamiento o desintegración gradual hidrolítica de los ésteres grasos dejando en libertad los ácidos grasos como primer paso en la degradación enzimática, dando por resultado un aumento de la acidez y una baja en el pH de las propias harinas que contengan estos ácidos grasos libres; pero era menester conocer asimismo si el aumento de la acidez era producido por bacterias u hongos productores de ácidos orgánicos, como ácido láctico o ácido acético, y no por el desdoblamiento de los ésteres grasos, y esto sólo podíamos conocerlo mediante una prueba bacteriológica diferencial que nos mostrara el tipo de flora existente en las harinas y si ésta era del tipo de débiles o fuertes productoras de ácidos orgánicos, por lo que escogimos como la más

durante 5 minutos. Las colonias formadoras de ácido son amarillas contra el color púrpura del medio. Y para determinar el número de colonias débiles productoras de ácido, al total de colonias teñidas de amarillo se le resta el número de colonias fuertemente productoras de ácido que se diferenciaron por la precipitación del caseinato, y la diferencia corresponde a las débiles productoras. La cápsula es, entonces, lavada con una solución al 5% de ácido acético y las colonias peptonizantes que están rodeadas por una zona clara son contadas.

Oxalato de p-amino-dimetil-anilina.—Es recomendado para averiguar la reducción de oxidasa por microorganismos. Tiene la ventaja sobre la sal del monocloruro en que es más estable en polvo y también en solución. El reactivo para las oxidasas se prepara disolviendo 1 gramo de p-amino-dimetil-anilina-oxalato en 100 c.c. de agua destilada tibia. Las colonias productoras de oxidasa dan un color rosa y finalmente se vuelven del marrón al negro. El oxalato tiene la misma toxicidad para los microorganismos que el monohidrocloreto.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS BACTERIOLOGICAS.

Mai: Entero.	Innumerables colonias.	
Villegas.	5,000	.. con actividad licuefaciente.
González Garza.	1,050	.. 250 hongos formadores de velo.
Besteiro.	Innumerables
Erosa.	2,850	.. 150 hongos formadores de velo.
López de Lara	6,350	.. 650 hongos formadores de velo.
Boon 1a.	6,620
Boon 2a.	1,300
Lloyd. Aplicación	16,000

durante 5 minutos. Las colonias formadoras de ácido son amarillas contra el color púrpura del medio. Y para determinar el número de colonias débiles productoras de ácido, al total de colonias teñidas de amarillo se le resta el número de colonias fuertemente productoras de ácido que se diferenciaron por la precipitación del caseinato, y la diferencia corresponde a las débiles productoras. La cápsula es, entonces, lavada con una solución al 5% de ácido acético y las colonias peptonizantes que están rodeadas por una zona clara son contadas.

Oxalato de p-amino-dimetil-anilina.—Es recomendado para averiguar la reducción de oxidasa por microorganismos. Tiene la ventaja sobre la sal del monocloruro en que es más estable en polvo y también en solución. El reactivo para las oxidasas se prepara disolviendo 1 gramo de p-amino-dimetil-anilina-oxalato en 100 c.c. de agua destilada tibia. Las colonias productoras de oxidasa dan un color rosa y finalmente se vuelven del marrón al negro. El oxalato tiene la misma toxicidad para los microorganismos que el monohidrocloreto.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS BACTERIOLÓGICAS.

Maíz Entero.	Innumerables colonias.	
Villegas.	5.000	.. con actividad licuefaciente.
González Garza.	1.050	.. 250 hongos formadores de velo.
Besteiro.	Innumerables
Erosa.	2.850	.. 150 hongos formadores de velo.
López de Lara	6.350	.. 650 hongos formadores de velo.
Boon 1a.	6.620
Boon 2a.	1.300
Lloyd. Aplicación	16,000

CAPITULO IV.

PLASTICIDAD Y ELASTICIDAD DE LAS HARINAS DE MAIZ.

La plasticidad de las harinas dedicadas para hacer tortillas ha sido el punto clave para definir en la práctica los procesos útiles y los puramente teóricos.

Casi todos los procesos han tenido más o menos éxito comercial en la fabricación de harinas para tamales y panes, en cuya fabricación no tiene importancia ni la plasticidad ni la elasticidad de la masa, sino por el contrario que produzcan masas carentes de estas cualidades.

Algunas patentes han preconizado el uso de mezclas de algunos porcientos de harina de trigo para darle alguna plasticidad y elasticidad a las masas provenientes de harinas de maiz carentes de ellas, pero modificando el sabor y aumentando el precio.

El Banco de México en sus investigaciones también estuvo probando diferentes coadyuvantes para mejorar la plasticidad y elasticidad de su harina, enriqueciéndola con proteínas, utilizando para tal fin la harina de soya (71). Con el mismo fin también ha tratado de adicionar harina de garbanzo, pero todas estas mezclas aunque útiles para mejorar el valor alimenticio de la dieta de nuestro pueblo, tienen el defecto de variar el sabor de la tortilla, haciendo que sean rechazadas las harinas mezcladas en esta forma.

La base principal para lograr una buena elasticidad y una adecuada plasticidad de las masas de harinas de maiz, de modo que éstas sean útiles para producir tortillas de la misma calidad y sabor a que está acostumbrado nuestro pueblo, estriba en que, por una parte, no haya degradación o insolubilización de las proteínas del

gluten del maíz y, por la otra, que se produzca la adecuada transformación de las hemicelulosas del hollejo en productos gomosos, que sin degradarse el almidón, aumenten la plasticidad de la masa.

Esto se ha logrado mediante el control de tiempo, temperatura y pH durante la nixtamalización, variando inversamente el tiempo a la temperatura, es decir mayor tiempo a menor temperatura o viceversa, y manteniendo estable el pH durante todo el periodo de la nixtamalización. Y durante la molienda, con el rápido secado simultáneo a la molienda que evita tiempos prolongados a temperaturas altas que puedan modificar o afectar las proteínas, (14)

Las mezclas de maíces de diversas procedencias ha sido una práctica general en la industria nixtamalera bien organizada, y así se acostumbraba antes de que la Reguladora o la Ceimsa obligaran a utilizar forzosamente el maíz que existe disponible. Se realizaba este tipo de mezclas, por ejemplo, maíz "toluqueño" o "pepitilla" 30% (de tierra fría), maíz, "chato" de Veracruz o Nayarit 30%, maíz "chalco" o "bajío" 40%, para obtener una masa de buena plasticidad y elasticidad suficiente para que no se rompan las tortillas al tortearse y ponerse en el comal, y que den un pellejo que infle en todo el diámetro del disco al cocerlas.

Las fábricas de harina HAMSA y Molinera del Bajío han tenido muchas dificultades para poder realizar, y muchas veces no lo han logrado, estas mezclas que son las adecuadas para una calidad uniforme de norma para la calidad de sus harinas y se han visto precisadas a utilizar el maíz que buenamente les proporciona la Ceimsa. MINSA ha tenido mejor selección de calidades de maíz para sus harinas por tratarse de un organismo financiado por la Nacional Financiera con el aval del Gobierno Federal, pero a veces ni ella ha logrado realizar las mezclas apropiadas de maíces.

Esto que en la práctica es tenido como una realidad axiomática desgraciadamente no ha sido investigado hasta hoy científicamente, pues, así como las proteínas del trigo han sido estudiadas ampliamente en sus aspectos químico y fisico-químico en relación con la plasticidad y elasticidad de las harinas de trigo para la panificación, en el maíz no se han estudiado porque la gran industria del almidón no ha visto sino la manera de separar prácticamente las proteínas de los hidrocarbonados y procurado utilizar como subproducto para alimentación animal o fabricación de pegamentos el gluten del maíz.

gluten del maíz y, por la otra, que se produzca la adecuada transformación de las hemicelulosas del hollejo en productos gomosos, que sin degradarse el almidón, aumenten la plasticidad de la masa.

Esto se ha logrado mediante el control de tiempo, temperatura y pH durante la nixtamalización, variando inversamente el tiempo a la temperatura, es decir mayor tiempo a menor temperatura o viceversa, y manteniendo estable el pH durante todo el periodo de la nixtamalización. Y durante la molienda, con el rápido secado simultáneo a la molienda que evita tiempos prolongados a temperaturas altas que puedan modificar o afectar las proteínas. (14)

Las mezclas de maíces de diversas procedencias ha sido una práctica general en la industria nixtamalera bien organizada, y así se acostumbraba antes de que la Reguladora o la Ceimsa obligaran a utilizar forzosamente el maíz que existe disponible. Se realizaba este tipo de mezclas, por ejemplo, maíz "toluqueño" o "pepitilla" 30% (de tierra fría), maíz, "chato" de Veracruz o Nayarit 30%, maíz "chalco" o "bajío" 40%, para obtener una masa de buena plasticidad y elasticidad suficiente para que no se rompan las tortillas al tortearse y ponerse en el comal, y que den un pellejo que infle en todo el diámetro del disco al cocerlas.

Las fábricas de harina HAMSA y Molinera del Bajío han tenido muchas dificultades para poder realizar, y muchas veces no lo han logrado, estas mezclas que son las adecuadas para una calidad uniforme de norma para la calidad de sus harinas y se han visto precisadas a utilizar el maíz que buenamente les proporciona la Ceimsa. MINSA ha tenido mejor selección de calidades de maíz para sus harinas por tratarse de un organismo financiado por la Nacional Financiera con el aval del Gobierno Federal, pero a veces ni ella ha logrado realizar las mezclas apropiadas de maíces.

Esto que en la práctica es tenido como una realidad axiomática desgraciadamente no ha sido investigado hasta hoy científicamente, pues, así como las proteínas del trigo han sido estudiadas ampliamente en sus aspectos químico y fisico-químico en relación con la plasticidad y elasticidad de las harinas de trigo para la panificación, en el maíz no se han estudiado porque la gran industria del almidón no ha visto sino la manera de separar prácticamente las proteínas de los hidrocarbonados y procurado utilizar como subproducto para alimentación animal o fabricación de pegamentos el gluten del maíz.

Lo que se llama "amilopectina" no es más que la substancia fundamental del almidón natural no transformada.

Almidón de maíz.—Está compuesto de gránulos de dos formas, según que ellos se diriven de la corona o de la región harinosa o de la porción córnea del endosperma. Algunas especies de maíz que son del tipo harinoso, como el cacahuazintle, contienen prácticamente sólo gránulos de forma redonda. Las especies córneas contienen prácticamente puros granos poligonales. Cada tipo muestra variaciones en tamaño, pero el promedio para ambos es de 15 micras. El tamaño menor de los gránulos es de 5 micras y el más grande está limitado entre 20 y 26 micras.

Los gránulos compuestos son extremadamente raros. Cuando se observan en el grano de maíz los gránulos muestran un hilium circular grande, pero cuando se trata de almidones ya industrializados en los granos secos el hilium es reemplazado por lo que aparece como una cavidad de la cual radian las fisuras, no hay estrias, la cruz de polarización es muy visible y aparece en el centro geométrico o hilium.

Temperatura de gelatinización del almidón.—A medida que la temperatura aumenta los granos de almidón se inflan y después revientan. Los granos mayores son más frágiles y se inflan a más baja temperatura; de donde hay un doble punto de gelatinización ocasionado por los granos chicos, medianos y grandes.

El punto de gelatinización encontrado por Morgan (74) es de 77°C., siendo considerado como el más adecuado. Brabender lo determinó a 85°C., pero usando pH normal fué de 78°C. Mullen y Pacsu lo determinaron a 68.5°C. en agua pura.

Según la patente Diez y Sollano, la nixtamalización se efectúa a una temperatura entre 68°C. y 78°C., habiendo hinchamiento a dicha temperatura y gelatinización a mayores. (14)

El rompimiento de la estructura del gránulo de almidón por calentamiento en agua toma lugar en tres fases bien distintas. Durante la primera fase el agua es lentamente absorbida y ocurre un hinchamiento limitado, la viscosidad de la suspensión aumenta en forma poco perceptible, el gránulo mantiene su apariencia característica y birrefringencia y después de enfriado y secado no se observan cambios notables dentro de un limitado rango de temperatura, alrededor de 65°C., siendo la exacta temperatura una característica de la variedad de almidón. En la segunda fase el hincha-

Lo que se llama "amilopectina" no es más que la substancia fundamental del almidón natural no transformada.

Almidón de maíz.—Está compuesto de gránulos de dos formas, según que ellos se diriven de la corona o de la región harinosa o de la porción córnea del endosperma. Algunas especies de maíz que son del tipo harinoso, como el cacahuazintle, contienen prácticamente sólo gránulos de forma redonda. Las especies córneas contienen prácticamente puros granos poligonales. Cada tipo muestra variaciones en tamaño, pero el promedio para ambos es de 15 micras. El tamaño menor de los gránulos es de 5 micras y el más grande está limitado entre 20 y 26 micras.

Los gránulos compuestos son extremadamente raros. Cuando se observan en el grano de maíz los gránulos muestran un hilum circular grande, pero cuando se trata de almidones ya industrializados en los granos secos el hilum es reemplazado por lo que aparece como una cavidad de la cual radian las fisuras, no hay estrias, la cruz de polarización es muy visible y aparece en el centro geométrico o hilum.

Temperatura de gelatinización del almidón.—A medida que la temperatura aumenta los granos de almidón se inflan y después revientan. Los granos mayores son más frágiles y se inflan a más baja temperatura; de donde hay un doble punto de gelatinización ocasionado por los granos chicos, medianos y grandes.

El punto de gelatinización encontrado por Morgan (74) es de 77°C., siendo considerado como el más adecuado. Brabender lo determinó a 85°C., pero usando pH normal fué de 78°C. Mullen y Pacsu lo determinaron a 68.5°C. en agua pura.

Según la patente Díez y Sollano, la nixtamalización se efectúa a una temperatura entre 68°C. y 78°C., habiendo hinchamiento a dicha temperatura y gelatinización a mayores. (14)

El rompimiento de la estructura del gránulo de almidón por calentamiento en agua toma lugar en tres fases bien distintas. Durante la primera fase el agua es lentamente absorbida y ocurre un hinchamiento limitado, la viscosidad de la suspensión aumenta en forma poco perceptible, el gránulo mantiene su apariencia característica y birrefringencia y después de enfriado y secado no se observan cambios notables dentro de un limitado rango de temperatura, alrededor de 65°C., siendo la exacta temperatura una característica de la variedad de almidón. En la segunda fase el hincha-

trogradado se hace relativamente indispersible o insoluble en agua. En el secado drástico hay la evidencia que se evapora más agua de la que está naturalmente presente, y en la retrogradación hay también evidencia que parte del agua intramolecular es eliminada.

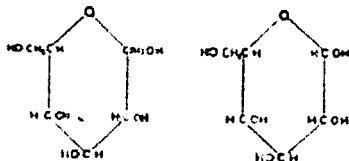
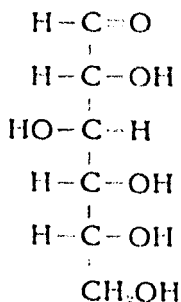
En el almidón se consideran dos tipos de humedad, una "extramicelar" que es fácilmente evaporable y el resto "intramicelar" que forma parte del ligamento de la molécula y que se pierde sólo con calentamiento drástico.

La hidrólisis o gelatinización está caracterizada inicialmente por el hinchamiento del saco granular seguido de la ruptura o dispersión de los sacos hinchados, variando enormemente el grado de ruptura y dispersión y siempre exhibiendo una marcada heterogeneidad.

En la nixtamalización excesiva la ruptura y dispersión drástica de los sacos de almidón causa después una *masa pegajosa*. En la nixtamalización deficiente hay simple hidratación sin ruptura de ningún saco y como consecuencia una *falta de elasticidad*.

Los gránulos normales de almidón comienzan a hidratarse a 67°C., lo cual indica que a menos de 68°C. no hay nixtamalización. El calentamiento prolongado causa una depolimerización.

Estructura del almidón.—Es ahora conocido dentro de una razonable certeza que la molécula de almidón está constituida de unidades de glucosa D (+): (fig. I); estas unidades existen en el anillo de la piranosa, (fig. II); el anillo de la piranosa está en la forma alfa (fig. III) y la forma "alfa" de estos anillos de piranosa se encuentran ligados juntos a través de átomos de Oxígeno que están en las posiciones 1 y 4 (fig. IV). (76)



I. D(+)--Glucosa II. D(+)--Glucopiranososa III. α -D(+)--Glucopiranososa

trogradado se hace relativamente indispersible o insoluble en agua. En el secado drástico hay la evidencia que se evapora más agua de la que está naturalmente presente, y en la retrogradación hay también evidencia que parte del agua intramolecular es eliminada.

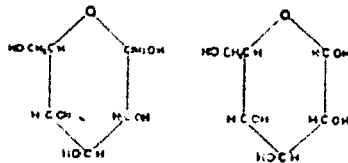
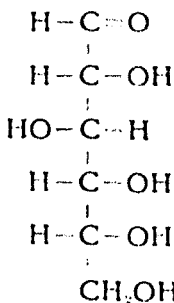
En el almidón se consideran dos tipos de humedad, una "extramicelar" que es fácilmente evaporable y el resto "intramicelar" que forma parte del ligamento de la molécula y que se pierde sólo con calentamiento drástico.

La hidrólisis o gelatinización está caracterizada inicialmente por el hinchamiento del saco granular seguido de la ruptura o dispersión de los sacos hinchados, variando enormemente el grado de ruptura y dispersión y siempre exhibiendo una marcada heterogeneidad.

En la nixtamalización excesiva la ruptura y dispersión drástica de los sacos de almidón causa después una *masa pegajosa*. En la nixtamalización deficiente hay simple hidratación sin ruptura de ningún saco y como consecuencia una *falta de elasticidad*.

Los gránulos normales de almidón comienzan a hidratarse a 67°C., lo cual indica que a menos de 68°C. no hay nixtamalización. El calentamiento prolongado causa una depolimerización.

Estructura del almidón.—Es ahora conocido dentro de una razonable certeza que la molécula de almidón está constituida de unidades de glucosa D (+): (fig. I); estas unidades existen en el anillo de la piranosa, (fig. II); el anillo de la piranosa está en la forma alfa (fig. III) y la forma "alfa" de estos anillos de piranosa se encuentran ligados juntos a través de átomos de Oxígeno que están en las posiciones 1 y 4 (fig. IV). (76)



I. D (+) -- Glucosa II. D (+) -- Glucopiranososa III. α -D (+) -- Glucopiranososa

En vista de los datos disponibles sobre la estructura del almidón, una mezcla de estos dos tipos de moléculas representa el mejor concepto corriente de la estructura molecular del almidón: pues por ejemplo, el almidón de maíz harinoso contiene alrededor de 70% de la variedad de moléculas representadas por la fig. VI y el 30% de la variedad lineal V. Mientras que el maíz acetoso está constituido casi todo por moléculas del tipo ramificado de la fig. VI (75, 76, 77 y 78)

Para efectuar la medida exacta de las cualidades mecánicas de plasticidad y elasticidad en las masas de harinas de maíz nixtamalizado, creemos que puede utilizarse el extensímetro Chopin, descrito por Geoffroy en la página 126 de su obra "Le Blé, La Farine, Le Pain" (33). En el presente trabajo no fue posible realizar dichas pruebas por la dificultad en obtener y montar el extensímetro en el laboratorio.

CAPITULO V.

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

El presente estudio que hemos desarrollado sobre las harinas de maíz nixtamalizado comprende los métodos de preparación de las mismas según aplicación de las distintas patentes, tanto de las primeras hasta las últimas, abarcando las variantes más importantes para deducir la aplicación práctica de unas y otras.

Especial interés tienen los procedimientos de aplicación industrial en el país y en el extranjero. Entre éstos, la comprobación del más eficaz y económico.

Por lo referente a las características físicas, las pruebas de color, olor, sabor y plasticidad propia para hacer tortillas son las de mayor importancia.

En cuanto a las determinaciones químicas y bacteriológicas, comprenden: humedad, sólidos, cenizas, proteínas, hidratos de carbono, grasas, fibra cruda, calcio, fósforo, lipasas, acidez y rancidez, cuenta general de colonias, cuenta de diferenciación, colonias fuertemente productoras de ácido y débiles productoras de ácido, colonias peptonizantes y colonias productoras de oxidasa; expresando los resultados sobre base seca para tener una comparación uniforme. Sirviendo todos ellos para deducir las conveniencias o inconveniencias que sufren los maíces enteros por los tratamientos químicos y mecánicos.

Como consecuencia de todo lo anterior, el valor nutritivo, la conservación y la plasticidad de las harinas son los datos más interesantes.

Analizando los diferentes procedimientos patentados para la fabricación de harinas de maíz nixtamalizado hemos comprobado,

como consta en la tabla # 1, que son eficaces los que se explotan en el mercado nacional para producir los productos "nixarina", "minsa" y "hamsa", los cuales tienen las propiedades y características necesarias para preparar las tortillas. Correspondiendo los dos primeros al sistema de la clasificación a) del capítulo primero, (9 a) y el último al sistema de la clasificación d) (9 d). Haciendo notar que los rendimientos son satisfactorios e iguales en el primer caso y un poco mayor en el segundo.

Los demás procedimientos no tienen aplicación práctica por no resultar satisfactorios en las pruebas realizadas.

Del estudio químico se desprende que el uso de lechada de cal para la nixtamalización es el más indicado, pues, enriquece el contenido de calcio asimilable y no afecta sensiblemente los otros componentes. El uso de disolución de carbonato de sodio no es recomendable por la saponificación que sufren las grasas, disminuyendo su rendimiento y la plasticidad.

El secado lento tiene mayor influencia desfavorable que el secado rápido, pues la disminución del contenido de proteínas es mayor. En los sistemas de "minsa" y "nixarina" el contenido de proteínas disminuye un poco más que en el sistema de "hamsa" porque el secado rápido es mayor. (12, 13 y 14)

Tal como se consume el maíz colombiano "pilado" pierde un gran porcentaje de minerales, proteínas y grasas en el salvado.

La actividad lipásica se ve sensiblemente disminuida en las harinas por efecto del tratamiento alcalino y el secado.

No se nota una relación precisa entre las pruebas cualitativas y cuantitativas de la acidez de las harinas con relación a las de los maíces. Si en cambio, se ven disminuidos los valores cuantitativos.

Por las pruebas bacteriológicas se nota claramente que el grano contiene un grado mayor o menor de flora epifítica o adquirida según su procedencia o almacenaje.

Todos los procesos demostraron disminuir la cantidad de bacterias con relación a las existentes en el grano de origen.

Los procedimientos de secado rápido a altas temperaturas son los más eficaces para la destrucción de la flora microbiana.

La elevación de la acidez en las harinas no se debió en ningún caso a la presencia de bacterias formadoras de ácido, salvo en el caso de López de Lara que, sin embargo, no afectó en forma posi-

tiva los resultados de aumento de acidez porque fueron inferiores a los de otros procesos.

Las bacterias productoras de oxidasas fueron encontradas en todos los procesos menos en los de secado rápido, no determinándose en los maíces de origen, por lo que se demuestra que estas son bacterias de contaminación adquiridas durante el secado lento.

Vistos los resultados obtenidos, el procedimiento Díez de Sollano y Berriozábal es el más económico por necesitar un sólo paso de molienda y secado.

CAPITULO VI.

REFERENCIAS

- 1.—Dominguez Zeferino. "Agricultura", pág. 12. Ed. Santiago Galas. México (1913).
- 2.—Illescas R. Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural, Tomo IV, núm. 3-4, Diciembre. (1943).
- 3.—Roca J. y R. Llamas. Anal. Inst. Biol., X: 81. (1939). Ibid., XI: 363. (1940); Ibid., XII: 787. (1941).
- 4.—Giral J. y R. O. Cravioto. Ciencia, II: 204. (1941).
- 5.—Giral J. y R. O. Cravioto. Anal. Esc. Nac. Cienc. Biol., II: 497. (1942).
- 6.—Información personal del Prof. Arturo Monzón, catedrático del I. N. A. H.
- 7.—Código Mendocino. Ed. Paso y Troncoso, 58, 59 y 60. Ed. Talleres Gráficos del Museo de Arqueología, Historia y Etnografía, México. (1925).
- 8.—Corn Industries Research Foundation. Vol. X, núm. 1. Spring. (1954).
- 9.—Secretaría de la Economía Nacional. Dirección General de la Propiedad Industrial.
 - a).—Patente # 17,461, 2 de julio de 1918.
Patente # 54,253, 12 de junio de 1953.
Patente # 54,282, 12 de junio de 1953.
Patente # 54,283, 12 de junio de 1953.
Patente # 48,722, 9 de abril de 1951.
 - b).—Patente # 5,389, 3 de febrero de 1906.
Patente # 7,177, 25 de julio de 1907.
Patente # 28,495, 11 de agosto de 1928.

- c).—Patente # 46,523, 16 de julio de 1948.
d).—Patente # 47,480, 18 de junio de 1950.
Patente # 48,770, 12 de abril de 1951.
- 10.—United States. Patent Office.
a).—Manuel Villegas. 1,262,144. Patented Apr. 9, 1918.
b).—Armin y Adriano Erosa. 987,560. Patented Mar. 21, 1911.
c).—Pablo González Garza. 1,334,366. Patented Mar. 23, 1920.
d).—Williard S. Boon. 242, 588. Patented Jun. 7, 1881.
e).—Guadalupe López de Lara. 1,268,860. Patented Jun. 11, 1918.
f).—Samuel Phippen Wreford and Martin Besteiro. 826,983. Patented July 24, 1906.
- 11.—United States. Patent Office. William R. Llod and Ricardo Millares Sotres. Application for Patent. Serial Number 66, 395. November 6, 1948.
- 12.—Patentes Mexicanas # 54,253; 54,282 y 54,283. Joaquin Baeza Ochoa. Junio 12 de 1953.
- 13.—Patente Mexicana # 48,722. Ricardo Millares y Manuel Escandón. Abril 9 de 1951.
Correspondiente a la Patente Norteamericana # 2,584,893. William R. Lloyd and Ricardo Millares Sotres. Patented Feb. 5, 1952.
- 14.—Patentes Mexicanas # 47,480. Carlos Diez de Sollano y José María Berriozábal. Julio 18 de 1950; y # 48,770. Idem. Abril 12 de 1951.
Correspondientes a la Patente Norteamericana # 2,704,257. Carlos S. F. Diez de Sollano et Al. Patented March 15, 1955.
- 15.—Sair L. and Fetzer W. R. Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 14-843, (1942).
- 16.—A. S. T. M. Standars, Part III-A, pág. 423, (1946).
- 17.—A. O. A. C. 6a. Ed. (20.5) pág. 238, Washington, (1945).
- 18.—Fieser y Fieser. Química Orgánica. Ed. Atlante, S. A., pág. 405, México, (1948).
- 19.—Cravioto R. O. Estudio de los Compuestos Nitrogenados del Maíz. Tesis, págs. 22 y 23. México, (1941).
- 20.—Cravioto R. O. Ciencia XI (1-2): 9-17. México, D. F., 15 de febrero, (1951).
- 21.—Miranda F. de P., Cravioto R. O., Calvo de la Torre J. "El Maíz". Contribución al Estudio de los Alimentos Mexicanos.

- c).—Patente # 46,523, 16 de julio de 1948.
d).—Patente # 47,480, 18 de junio de 1950.
Patente # 48,770, 12 de abril de 1951.
- 10.—United States. Patent Office.
a).—Manuel Villegas. 1,262,144. Patented Apr. 9, 1918.
b).—Armin y Adriano Erosa. 987,560. Patented Mar. 21, 1911.
c).—Pablo González Garza. 1,334,366. Patented Mar. 23, 1920.
d).—Williard S. Boon. 242, 588. Patented Jun. 7, 1881.
e).—Guadalupe López de Lara. 1,268,860. Patented Jun. 11, 1918.
f).—Samuel Phippen Wreford and Martin Besteiro. 826,983. Patented July 24, 1906.
- 11.—United States. Patent Office. William R. Llod and Ricardo Millares Sotres. Application for Patent. Serial Number 66, 395. November 6, 1948.
- 12.—Patentes Mexicanas # 54,253; 54,282 y 54,283. Joaquin Baeza Ochoa. Junio 12 de 1953.
- 13.—Patente Mexicana # 48,722. Ricardo Millares y Manuel Escandón. Abril 9 de 1951.
Correspondiente a la Patente Norteamericana # 2,584,893. William R. Lloyd and Ricardo Millares Sotres. Patented Feb. 5, 1952.
- 14.—Patentes Mexicanas # 47,480. Carlos Diez de Sollano y José María Berriozábal. Julio 18 de 1950; y # 48,770. Idem. Abril 12 de 1951.
Correspondientes a la Patente Norteamericana # 2,704,257. Carlos S. F. Diez de Sollano et Al. Patented March 15, 1955.
- 15.—Zair L. and Fetzer W. R. Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 14-843. (1942).
- 16.—A. S. T. M. Standars, Part III-A, pág. 423. (1946).
- 17.—A. O. A. C. 6a. Ed. (20.5) pág. 238. Washington. (1945).
- 18.—Fieser y Fieser. Química Orgánica. Ed. Atlante, S. A., pág. 405. México, (1948).
- 19.—Cravioto R. O. Estudio de los Compuestos Nitrogenados del Maíz. Tesis, págs. 22 y 23. México, (1941).
- 20.—Cravioto R. O. Ciencia XI (1-2): 9-17. México, D. F., 15 de febrero, (1951).
- 21.—Miranda F. de P., Cravioto R. O., Calvo de la Torre J. "El Maíz". Contribución al Estudio de los Alimentos Mexicanos,

- 43.—Siegmond. "Sitzungsber d. Wiener. Akod. d. Wissens.
(1890).
Siegmond. "Monatshefte f. Chemie" XI, 272.
- 44.—Gerard "Comptes Rendus", 15 fevrier, (1897).
- 45.—L. Camus. "Soc. de Biologie", 192 y 230. (1897).
- 46.—Hanriot y Camus. "Soc. de Biologie", 124 , (1897).
- 47.—Sánchez Marroquin A. "Introducción a la Microbiología", 2a.
Ed. pág. 116. Ed. Ciencias Químicas. (1953).
- 48.—Sullivan and Allison. "J. Ann. Chem. Soc". Vol 55, 320-324,
(1933).
- 49.—Bloor W. B. "Biochemistry of the Fatty Acids and their
Compounds the Lipids". Reinhold. (1943).
- 50.—Schenker R. "Biochem Z." 120-164.
- 51.—Jensen O. "Étude sur les acides gras volatile du fromage et
contribution a la biologie des ferments lactics. "Ann. Agric.
Suisse", V, -229. (1904).
- 52.—Jensen ad Grettie. "Food Research", 2, 97. (1937).
- 53.—Gorbach and Günter. "Monatsh Chem", 60, 47. (1932).
- 54.—Migabick K. and Frostell K. "Arkin Kemi. Mineral. Geol."
24-A. No. 11, 11.
- 55.—Advances in Enzimology. I. W. Sizer. Vol. III, (1943).
- 56.—Bullock K. Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20-299, (1947).
- 57.—Bullock and Lighborn J. L. Pharmacol 20-312, 28. (1947).
- 58.—Emery and Henley. "J. Ind. Eng. Chem", 118-701. (1937).
- 59.—Kerr R. H. and Sorber D. G. "Ind. Eng. Chem", 15-383.
(1923).
- 60.—Cummings and Mattill. "Jour. Nutrition", 3-383. (1923).
- 61.—Schaeffer I. "Les Ferments", pág. 152. (1929).
- 62.—United States Patent Office. Number 2,585,978. Feb. 19,
(1952).
- 63.—Merck E. "La Determinación de la Concentración de Hidro-
geniones con Reguladores".
- 64.—Tschirch A. "Schweis, Apoth", junio. (1924).
- 65.—Zeitung Milch u Fleish. Vol. 53, pág. 61. "Progresos con la
prueba del rojo neutro para las grasas". Ibid. 54-71, (1944).
Ibid. Vol. 54, pág. 201-204 y 214-218. Ibid. Vol. 54 pág. 221-
22, (1944).
- 66.—Kerr. "J. Ind. Eng. Chem", 10, 471. (1918).

- 43.—Siegmond. "Sitzungsber d. Wiener. Akod. d. Wissens, (1890).
Siegmond. "Monatshefte f. Chemie" XI, 272.
- 44.—Gerard "Comptes Rendus", 15 fevrier, (1897).
- 45.—L. Camus. "Soc. de Biologie". 192 y 230. (1897).
- 46.—Hanriot y Camus. "Soc. de Biologie". 124 , (1897).
- 47.—Sanchez Marroquin A. "Introducción a la Microbiología". 2a. Ed. pág. 116. Ed. Ciencias Químicas. (1953).
- 48.—Sullivan and Allison. "J. Ann. Chem. Soc". Vol 55, 320-324, (1933).
- 49.—Bloor W. B. "Biochemistry of the Fatty Acids and their Compounds the Lipids". Reinhold, (1943).
- 50.—Schenker R. "Biochem Z." 120-164.
- 51.—Jensen O. "Etude sur les acides gras volatile du fromage et contribution a la biologie des ferments lactics. "Ann. Agric. Suisse", V, - 229. (1904).
- 52.—Jensen ad Grettie. "Food Research". 2, 97. (1937).
- 53.—Gorbach and Günter. "Monatsh Chem". 60, 47. (1932).
- 54.—Migabick K. and Frostell K. "Arkin Kemi. Mineral. Geol." 24-A. No. 11, 11.
- 55.—Advances in Enzimology. I. W. Sizer. Vol. III, (1943).
- 56.—Bullock K. Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20-299, (1947).
- 57.—Bullock and Lighborn J. L. Pharmacol 20-312, 28. (1947).
- 58.—Emery and Henley. "J. Ind. Eng. Chem". 118-701. (1937).
- 59.—Kerr R. H. and Sorber D. G. "Ind. Eng. Chem". 15-383. (1923).
- 60.—Cummings and Mattill. "Jour. Nutrition", 3-383. (1923).
- 61.—Schaeffer I. "Les Ferments". pág. 152. (1929).
- 62.—United States Patent Office. Number 2,585,978. Feb. 19, (1952).
- 63.—Merck E. "La Determinación de la Concentración de Hidrogeniones con Reguladores".
- 64.—Tschirch A. "Schweis, Apoth". junio. (1924).
- 65.—Zeitung Milch u Fleish. Vol. 53, pág. 61. "Progresos con la prueba del rojo neutro para las grasas". Ibid. 54-71, (1944). Ibid. Vol. 54, pág. 201-204 y 214-218. Ibid. Vol. 54 pág. 221-22, (1944).
- 66.—Kerr. "J. Ind. Eng. Chem". 10, 471. (1918).