



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA,  
UNIDAD LEGARIA

## Modelos Matemáticos de la Cinética de Hidratación-Deshidratación del Grano de Maíz Durante el Cocimiento Alcalino

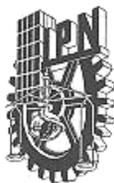
Ing. Miguel Ángel Gruintal Santos

### **T E S I S**

Para obtener el grado de  
Maestro en Tecnología Avanzada

Director : Dr. José Luís Fernández Muñoz

México D. F., diciembre de 2007



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

## ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 11:00 horas del día 23 del mes de Octubre de 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEG para examinar la tesis de titulada: "Modelos Matemáticos de la Cinética de Hidratación-Deshidratación del Grano de Maiz Durante el Cocimiento Alcalino"

Presentada por el alumno:

<u>Gruintal</u> Apellido paterno	<u>Santos</u> materno	<u>Miguel Ángel</u> nombre(s)
Con registro:		
A	0	5
0	1	8
6		

aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISION REVISORA

Director de tesis  
  
Dr. José Luis Fernández Muñoz

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Alfredo Cruz Orea

Dr. Eduardo San Martín Martínez

### EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora  
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
UNIDAD CICATA-LEG  
TECNOLOGIA AVANZADA  
DEL IPN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México D. F. el día 23 del mes noviembre del año 2007, el (la) que suscribe Ing. Miguel Ángel Gruintal Santos alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A050186, adscrito a CICATA LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Luís Fernández Muñoz y cede los derechos del trabajo titulado Modelos Matemáticos de la Cinética de Hidratación-Deshidratación del Grano de Maíz Durante el Cocimiento alcalino, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección voyager\_fobos@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Miguel Ángel Gruintal Santos  
Nombre y firma

# *Dedicatoria*

Esta tesis se la dedico a mi madre Carlota Santos García por todo lo que me ha dado por la vida misma.

# *Agradecimientos*

Siempre es difícil ver en retrospectiva un trabajo terminado, considerar a todas las personas que participaron y no omitir a alguna. Si esta es mi situación ruego me disculpen. Así es difícil comenzar por alguna persona o institución, o dejarla al último, pues pareciera cuestión de importancia. Sin embargo no es así, pues su participación grande o pequeña no deja de ser muy importante.

## **Instituciones**

CICATA Leg. IPN por a verme brindado la posibilidad de prepararme un poco más. Al Apoyo financiero de la SIP-IPN a través de proyectos 20060036 y 20070645. Al Apoyo de la Beca PIFI.

## **Personal del CICATA**

Dr. José Luís Fernández Muñoz por su asesoría, entusiasmo, gran visión para la ciencia, con ideas originales, nobleza y por depositar su confianza en mí, que al reunir estas características, lo hacen un gran asesor.

Dr. Rubén Sánchez Sánchez Eduardo, por haberme aportado ideas respecto a los modelos matemáticos propuestos.

Leticia Cardona y Laura Yadira Vega Haro, por el apoyo con los documentos y trámites.

## **Al honorable jurado**

Dr. San Martín Martínez, Dr. Díaz Góngora José Antonio Irán, Dr. Calderón Arenas José Antonio, Dr. Alfredo Cruz Orea, Dr. José Luís Fernández Muñoz.

## **Amigas y Amigos**

Hernández Osorio Ignacio, Aguilar Méndez Miguel Ángel, María Eugenia Ramírez Ortiz, Hernán Javier Herrera Suárez, por haberme brindado su ayuda, con los cálculos, con el uso de equipos de laboratorio y principalmente por haberme brindado su sincera amistad.

## **Familiares**

Diana, Daniel, Surisaday, Jesús, Miguel, Luz Clavel, Margarita, Juana, Lila Guillermina, Carlos, David, José Manuel, por su apoyo incondicional.

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VI</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>X</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XIII</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1. Modelo matemático de hidratación de <b>Peleg</b>	1
2. Modelo matemático de hidratación de <b>Becker</b>	5
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>11</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
1. General	12
2. Particulares	12
1. Desarrollar un modelos matemáticos para el proceso de hidratación y otro para el de deshidratación del grano de maíz	12
2. Medir la energía de activación durante el proceso de hidratación-deshidratación del grano de maíz	12
3. Analizar los perfiles de RVA de harinas de maíz nixtamalizado	13
<b>4. MARCO TEORICO</b>	<b>14</b>
1. Propiedades fisicoquímicas del $H_2O$	14
2. Interacción del $Ca(OH)_2-H_2O$	17
3. Características del almidón del grano de maíz	19
4. Estructura del grano de maíz	21
<b>5. MATERIAL Y METODOS</b>	<b>22</b>
1. Preparación de muestras	22
1. Proceso de nixtamalización del grano de maíz	22
2. Proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz	23
3. Proceso de nixtamalización-reposo-secado del grano de maíz	23

	Pág.
2. Técnicas de caracterización	24
1. Análisis de la hidratación y secado	24
2. Análisis de la viscosidad	24
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>25</b>
1. Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización del grano de maíz	25
1. Resultados experimentales	26
2. Propuesta de un modelo matemático de hidratación	32
3. Cálculo de las constantes del modelo de hidratación	36
4. Rapidez de hidratación	38
5. Relación entre el modelo de hidratación propuesto con la ecuación de <b>Peleg</b>	41
6. Análisis de la cinética de hidratación del proceso de nixtamalización	42
2. Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz	44
1. Resultados experimentales	44
2. Propuesta de dos modelos matemáticos de deshidratación	50
3. Cálculos de las constantes de los modelos de hidratación-deshidratación	60
4. Rapidez de hidratación-deshidratación	63
5. Energía de activación del proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz	71
6. Análisis de la cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado	84
3. Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-reposo-secado del grano de maíz	85
1. Resultados experimentales	85
2. Perfil de hidratación durante el tiempo de reposo	88
3. Perfiles de RVA de harinas de maíz nixtamalizado	91
4. Análisis de la cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-reposo-secado	92
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>94</b>
<b>8. RECOMENDACIONES</b>	<b>95</b>
<b>9. TRABAJOS A FUTURO</b>	<b>96</b>
<b>10. REFERENCIAS</b>	<b>97</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.1.1</b>	3
Curvas de absorción de agua pura por el grano de amaranto. Para las temperaturas de reposo: (o) 30°C, (Δ) 40 °C, (◇) 50 °C y (□) 60 °C. Calzetta Resio A. <i>et al.</i> , 2006.	
<b>Figura 1.1.2</b>	4
Curvas de absorción de agua del grano de amaranto en solución de dióxido de azufre. (a) Con 0.01 %m/v SO <sub>2</sub> ; (b) con 0.02 %m/v SO <sub>2</sub> . Para las temperaturas de reposo: (o) 30 °C, (Δ) 40 °C, (◇) 50 °C y (□) 60 °C. Calzetta Resio A. <i>et al.</i> , 2006.	
<b>Figura 1.1.3</b>	4
Curvas de absorción de agua del grano de amaranto (a) con 0.02 %m/v SO <sub>2</sub> y 0.0025 %v/v de ácido láctico; (b) con 0.02 %m/v SO <sub>2</sub> y 0.005 %v/v de ácido láctico. Para las temperaturas de reposo: (o) 30 °C, (Δ) 40 °C, (◇) 50 °C y (□) 60 °C. Calzetta Resio A. <i>et al.</i> , 2006.	
<b>Figura 1.2.1</b>	6
Masa del grano de maíz palomero híbrido K-4 en función del tiempo de adsorción. Liang <i>et al.</i> , 1963.	
<b>Figura 1.2.2</b>	6
Masa del grano de sorgo blanco kafir en función del tiempo de adsorción. Liang <i>et al.</i> , 1963.	
<b>Figura 1.2.3</b>	7
(a) Extrapolación de $\bar{m} - m_0$ como función del $m_0$ a diferentes temperaturas para obtener el contenido efectivo de humedad en la superficie $m_s$ para el maíz palomero híbrido K-4, a los 15 min. Para las temperaturas de remojo (o) 71.11 °C, (●) 37.78 °C.	
(b) Extrapolación de $\bar{m} - m_0$ en función de $m_0$ a diferentes temperaturas para el contenido efectivo de humedad en la superficie $m_s$ para el grano de sorgo, a los 15 min. Para las temperaturas de remojo (o) 71.11 °C, (▲) 54.44 °C, (●) 37.78 °C. Liang <i>et al.</i> , 1963.	

<b>Figura 1.2.4</b>	(a) Correlación de la masa del grano de maíz: (▲) dentado híbrido K-1859, (o) maíz palomero híbrido K-4, maíz dorado-pinto-dulce (●), con la ecuación de primer orden para la difusión. (b) Correlación de la masa del grano de sorgo: (o) atlas, (●) blanco kafir, con la ecuación de primer orden para la difusión. Liang <i>et al.</i> , 1963.	10
<b>Figura 1.2.5</b>	(a) Correlación de la masa del grano de maíz palomero híbrido con la ecuación de primer orden para la difusión. (b) Correlación de la masa del grano de sorgo con la ecuación de primer orden para la difusión. Liang <i>et al.</i> , 1963.	10
<b>Figura 4.1.1</b>	Representación esquemática de la molécula de agua, donde se muestra el ángulo entra los hidrógenos y la distribución de los momentos dipolares.	19
<b>Figura 4.1.2</b>	Representación de los puentes de hidrógeno en la molécula de agua.	15
<b>Figura 4.4.1</b>	Gránulos de almidón en célula vegetal de una semilla de maíz. Agama Acevedo E. <i>et al.</i> , 2005.	19
<b>Figura 4.4.2</b>	Estructura de la molécula de amilopectina.	20
<b>Figura 4.4.3</b>	Estructura de la molécula de amilosa.	20
<b>Figura 4.4.4</b>	Partes del grano de maíz. Klaus J. L. <i>et al.</i> , 1991.	21
<b>Figura 6.1.1</b>	Constantes de la ecuación (6.1.1), propuesta para describir la cinética de hidratación del grano de maíz en función del tiempo de nixtamalización.	33
<b>Figura 6.1.2</b>	Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.1.1), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz, por el método de <b>Eadie-hofstee</b> .	34
<b>Figura 6.1.3</b>	Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.1.1), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz, por el método de <b>Lineweaver-burk</b> .	35

<b>Figura 6.1.4</b>	Cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ /maíz.	37
<b>Figura 6.1.5</b>	Constantes de rapidez de la ecuación (6.1.6), de hidratación del grano del maíz.	39
<b>Figura 6.1.6</b>	Rapidez de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ /maíz.	40
<b>Figura 6.2.1</b>	Valores de $k$ para las bases de logaritmos 2, e (2.7183...) y 4 de la ecuación (6.2.2), propuesta para la cinética de deshidratado del grano de maíz.	54
<b>Figura 6.2.2</b>	Limites de las ecuaciones (6.2.1) y (6.2.3), propuestas para describir el proceso de deshidratación en función del tiempo.	55
<b>Figura 6.2.3</b>	Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.2), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz. Método <b>Eadie-hofstee</b> para el proceso de secado.	56
<b>Figura 6.2.4</b>	Ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.1), propuesta para el proceso de deshidratación del maíz. Método <b>Lineweaver-burk</b> para el proceso de secado.	57
<b>Figura 6.2.5</b>	Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.3), propuesta para el proceso de deshidratación del grano de maíz, método por logaritmos.	59
<b>Figura 6.2.6</b>	Gráficas de la cinética de hidratación-deshidratación, del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.	62
<b>Figura 6.2.7</b>	Constantes de rapidez de deshidratación en función del tiempo de secado de la ecuación (6.2.11).	65
<b>Figura 6.2.8</b>	Constantes de rapidez de deshidratación en función del tiempo de secado de la ecuación (6.2.12).	65

<b>Figura 6.2.9</b>	Rapidez de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ /maíz.	69
<b>Figura 6.2.10</b>	Rapidez de deshidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ /maíz.	70
<b>Figura 6.2.11</b>	Vista grafica de las condiciones de frontera de la ecuación de <b>Arrhenius</b> .	72
<b>Figura 6.2.12</b>	Cambio de la rapidez de hidratación del grano de maíz con respecto de la temperatura, con diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de nixtamalización.	76
<b>Figura 6.2.13</b>	Cambio de la rapidez de deshidratación del grano de maíz con respecto de la temperatura, con diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de secado.	77
<b>Figura 6.2.14</b>	Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de <b>Arrhenius</b> .	78
<b>Figura 6.2.15</b>	Graficas del $\ln$ de la rapidez de hidratación con respecto de tiempo <sup>-1</sup> para el ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de Arrhenius, con diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de nixtamalización.	79
<b>Figura 6.2.16</b>	Graficas del $\ln$ de la rapidez de deshidratación con respecto de tiempo <sup>-1</sup> para el ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de Arrhenius, con diferentes concentraciones de $Ca(OH)_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de secado.	80
<b>Figura 6.2.17</b>	Graficas de la energía de activación para la cinética de hidratación-deshidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado.	83

<b>Figura 6.3.1</b>	Perfil de deshidratación del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	89
<b>Figura 6.3.2</b>	Perfil de viscosidad del grano de maíz, durante el secado, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	91

## ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
<b>Tabla 1.2.1</b>	Resultados del contenido efectivo de humedad en la superficie para los cinco cereales en estudio. Liang <i>et al.</i> , 1963.	8
<b>Tabla 1.2.2</b>	Resultados de la superficie/volumen y de las constantes $E_a$ y $D_\infty$ de la ecuación de <b>Arrhenius</b> , para los cinco cereales en estudio. Liang <i>et al.</i> , 1963.	
<b>Tabla 4.1.1</b>	Calores de vaporización de algunos líquidos comunes en sus puntos de ebullición a 1 atm de presión.	14
<b>Tabla 4.1.2</b>	Constantes físicas de la molécula de $H_2O$ .	17
<b>Tabla 4.1.3</b>	Densidad y presión de vapor del agua líquida, entre otras a las temperaturas que se nixtamalizo el maíz.	17
<b>Tabla 4.2.1</b>	Solubilidad del $Ca(OH)_2$ en agua a diferentes temperaturas.	18
<b>Tabla 4.2.2</b>	Constantes de ionización a diferentes temperaturas del $Ca(OH)_2$ .	18
<b>Tabla 6.1.1</b>	Resultados de los experimentos de la cinética de nixtamalización del grano de maíz a 62 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) % $Ca(OH)_2$ /maíz.	26
<b>Tabla 6.1.2</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 72 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) % $Ca(OH)_2$ /maíz.	27
<b>Tabla 6.1.3</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 82 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) % $Ca(OH)_2$ /maíz.	28
<b>Tabla 6.1.4</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 92 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) % $Ca(OH)_2$ /maíz.	29
<b>Tabla 6.1.5</b>	Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 0.0 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	30

<b>Tabla 6.1.6</b>	Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	30
<b>Tabla 6.1.7</b>	Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 1.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	31
<b>Tabla 6.1.8</b>	Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 2.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	31
<b>Tabla 6.1.9</b>	Constantes de al cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	36
<b>Tabla 6.2.1</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	44
<b>Tabla 6.2.2</b>	Resultados del los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.4 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	45
<b>Tabla 6.2.3</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	45
<b>Tabla 6.2.4</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	46
<b>Tabla 6.2.5</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.4 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	46
<b>Tabla 6.2.6</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	47
<b>Tabla 6.2.7</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	47

<b>Tabla 6.2.8</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.4 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	48
<b>Tabla 6.2.9</b>	Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz.	48
<b>Tabla 6.2.10</b>	Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 50 °C.	49
<b>Tabla 6.2.11</b>	Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 70 °C.	49
<b>Tabla 6.2.12</b>	Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 90 °C.	50
<b>Tabla 6.2.13</b>	Constantes de la ecuación propuesta (6.1.1) para la cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.	60
<b>Tabla 6.2.14</b>	Constantes de la ecuación propuesta (6.2.3) para la cinética de deshidratado del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.	61
<b>Tabla 6.2.15</b>	Constantes de rapidez de deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz.	66
<b>Tabla 6.2.16</b>	Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 50 °C.	67
<b>Tabla 6.2.17</b>	Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 70 °C.	67
<b>Tabla 6.2.18</b>	Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 90 °C.	68

<b>Tabla 6.2.19</b>	Rapidez de hidratación en moles de $H_2O$ difundidos en el grano de maíz sobre g de maíz en una hora, para el proceso de nixtamalización-secado a los (0, 15, 30, 45, 60) min.	74
<b>Tabla 6.2.20</b>	Rapidez de deshidratación en moles de $H_2O$ difundidos en el grano de maíz sobre g de maíz en una hora, para el proceso de nixtamalización-secado a los (0, 15, 30, 45, 60, 1200) min.	75
<b>Tabla 6.2.21</b>	Constantes de la ecuación de <b>Arrhenius</b> para la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.	81
<b>Tabla 6.2.22</b>	Constantes de la ecuación de <b>Arrhenius</b> para la deshidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.	82
<b>Tabla 6.3.1</b>	Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante 0 h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	85
<b>Tabla 6.3.2</b>	Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante (2 y 4) h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	86
<b>Tabla 6.3.3</b>	Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante (6 y 8) h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	87
<b>Tabla 6.3.4</b>	Promedios de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	88
<b>Tabla 6.3.5</b>	Constantes de la cinética de deshidratado del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	89
<b>Tabla 6.3.6</b>	Tiempos de nixtamalización para obtener el 11% de humedad, para los tiempos de reposo de (0, 2, 4, 6, 8) h, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 % $Ca(OH)_2$ /maíz.	90

## GLOSARIO

**Nixtamalización:** Es el proceso que se realiza al cocer granos de maíz que contiene cal (hidróxido de calcio). Después de que el nixtamal es cocido en la forma tradicional, en el líquido de cocimiento queda parte del pericarpio y del germen que se pierde en el lavado. Luego del lavado el nixtamal es molido y convertido en masa fresca con la que se elaboran tortillas o se procesan harinas que pueden ser hidratadas nuevamente para la producción de tortillas y sus derivados.

**Gelatinización:** Es el colapso o rompimiento de orden molecular en el interior del gránulo de almidón, que provoca cambios irreversibles en el hinchamiento del gránulo, fundición de cristales, pérdida de birrefringencia, lo que conduce a desarrollar viscosidad y solubilidad del almidón.

**Retrogradación:** Es el evento que ocurre cuando las moléculas de almidón comienzan a asociarse formando una nueva estructura ordenada después de la gelatinización.

**Tiempo de cocción:** es el tiempo necesario que debe permanecer el maíz nativo en cocimiento en un medio alcalino  $Ca(OH)_2$  para facilitar el desprendimiento manual del pericarpio.

**Tiempo de reposo:** Etapa que sigue a la cocción y puede variar de 0 a 24 horas para la hidratación final del grano de maíz en el agua de cocción.

**Adsorción:** Es la concentración de un soluto en la superficie de un sólido, cual tiene lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con una solución, de tal forma que la adsorción ocurre cuando una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas de Van der Waals, en donde el sólido se denomina adsorbente y el soluto a adsorber se denomina adsorbato.

**Fuerzas de Van der Waals:** Son fuerzas de estabilización moleculares; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

**Estocástico:** Se le denomina a aquel sistema que funciona, sobre todo, por el azar. La palabra proveniente del griego: *στοχαστικός*, hábil en conjeturar. Significa "perteneciente o relativo al azar" según el DRAE. Las leyes conocidas de causa-efecto no explican cómo actúa el sistema (y de modo reducido el fenómeno) de manera determinista, sino en función de probabilidades.

## ABREVIATURAS

**Et al.** es una abreviatura de la expresión latina *et alii*, que significa "y otros". Se usa cuando hay más de dos autores en una referencia, de tal manera que evita tener que enlistarlos a todos. La abreviatura se coloca tipográficamente en cursivas (o subrayada en los manuscritos), como corresponde a los vocablos de otros idiomas.

**RVA:** Analizador Rápido de Viscosidad (*Rapid Visco Analizar*).

## RESUMEN

En este trabajo se realizaron los análisis de dos modelos matemáticos de hidratación, empleados en distintos cereales y la rehidratación de algunas verduras y frutas. Los cuales son el modelo de **Peleg** propuesto en 1988 y el de **Becker** en 1960. Solo se analizaron estos modelos debido a que fueron los únicos encontrados en la literatura y que son ampliamente utilizados por autores contemporáneos.

Durante este trabajo se propuso un modelo matemático de hidratación y dos de deshidratación, aplicados al grano de maíz, donde sus constantes tienen significado físico, el modelo de hidratación fue comparado con el modelo de **Peleg**. Los modelos de deshidratación fueron comparados entre si, para analizar las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. Estos modelos matemáticos fueron desarrollados a través de planteamientos distintos.

Se realizó un análisis de la energía de activación a través de la ecuación de **Arrhenis** durante el proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz a distintas concentraciones de  $Ca(OH)_2$  y distintos tiempos de nixtamalización-secado. Esperando comprender de que manera el  $Ca(OH)_2$  y el tiempo, afectan a la energía mínima necesaria para que difundan las moléculas de agua al interior del grano de maíz y desde el grano hacia el exterior.

Se analizó la viscosidad (RVA) de harinas de maíz nixtamalizadas con distintos tiempos de reposo, las cuales fueron comparadas con dos harinas comerciales, con la finalidad de percibir si el tiempo de reposo afecta de manera significativa a los gránulos de almidón y con esto a la calidad de la harina.

Como posibles trabajos a futuro se propuso un segundo modelo matemático de hidratación el cual se espera comparar con el primero, para decidir cual de los dos presenta el coeficiente de determinación más alto. Para el primer modelo matemático de hidratación se propuso elevar a la  $n$  el tiempo para que con esto se pueda medir el tiempo de retardo al inicio de la hidratación, debido a la impermeabilidad del pericarpio, la cual se puede apreciar más cuando la temperatura de nixtamalización disminuye.

En todos los modelos matemáticos planteados de hidratación y deshidratación se encuentra una constante  $k$ , la cual tiene el mismo significado para todas las ecuaciones, debido a que esta constante enmarca características intrínsecas y extrínsecas al grano de maíz, se plantea realizar más estudios alrededor de esta constante para poderla dividir en dos constantes una que englobe los factores intrínsecos y otra a los extrínsecos al grano de maíz.

## ABSTRACT

In this work analyses of two mathematical models of hydrate were carried out, they are employed in different cereals and the rehidration of some vegetables and fruits. These models were proposed by **Peleg** in 1988 and model of **Becker** in 1960. Alone these two models were analyzed because they were the only ones found in the literature and that they are broadly used by contemporary authors.

In this work a mathematical model of hydrate is proposed where their constants have physical meaning, which is compared with the model of **Peleg**. With regard to the process of dehydration two mathematical models intend, where their constants also have physical meaning, these models were compared among if, to analyze the advantages and disadvantages of each one of them. The hydrate model and the two models of dehydration were developed through different analysis.

An analysis of the activation energy through the equation of **Arrhenis** is carried out during the nixtamalización-drying process of the kernel from corn to different concentrations of  $Ca(OH)_2$  and different times of nixtamalización-drying. Hoping to understand the form in that the  $Ca(OH)_2$  and the time both affect to the necessary minimum energy in that they diffuse the molecules of water to the interior of the grain of corn (activation energy) and from the grain toward the exterior.

An analysis of the viscosity (RVA) is developed in flours of nixtamalized corn with different times of rest, which are compared with two commercial flours, with the purpose of perceiving if the time of rest affects from a significant way to the granules of starch and with this to the quality of the flour.

As possible works to future a second mathematical model of hydrate is proposed which is hoped to compare with the first one, to decide which presents the highest coefficient of determination of both. For the first mathematical model of hydrate we propose to elevate to the  $n$  the time, with this we can measure the time of retard to the beginning of the hydrate, due to the impermeability of the pericarp, which we can appreciate when the nixtamalization temperature diminishes.

In all the model mathematical outlined of hydrate and dehydration, a constant  $k$  is found, which has the same meaning for all the equations, because this constant frames characteristic intrinsic and extrinsic to the grain of corn, we wish to carry out more studies around this constant because is important to divide it in two constants, one that includes the intrinsic factors and another to the extrinsic ones to the grains of corn.

# PRODUCTOS

Mathematical model of the kinetics of water absorption by white corn grain during the alkaline cooking, cartel, XVI International Materials Research Congress, Sociedad Mexicana de materiales A. C., Cancún, Quintana Roo, México, del 28 de octubre al 1 de noviembre de 2007.

Evaluación del color de harinas nixtamalizadas comerciales y tradicionales a través de imagen digitalizada, exposición, XXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Manzanillo Colima, México, del 2 al 4 de mayo de 2007.

Estudio de la difusión de calcio en el grano de maíz durante la nixtamalización dinámica en un equipo rotor pressure, exposición, VIII Taller de Avances de Investigación, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, México D. F., México, del 27 al 30 de noviembre de 2006.

Kinetic of water diffusion in maize grain during the alkaline cooking a different temperatures and concentrations of calcium hydroxide, cartel, II Congreso Internacional de Países en Vías de Desarrollo de Ciencia y Biotecnología de Alimentos, Saltillo Coahuila, México, del 16 al 18 de octubre de 2006.

Evaluación del color de harinas nixtamalizadas comerciales y tradicionales a través de imagen digitalizada, exposición, XXVI Congreso Nacional, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C., Puebla Puebla, México, del 25 al 29 de septiembre de 2006.

Cooking time, cooking temperature, and concentration of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dependence of water diffusion in the maize kernel, cartel, 13° Congreso Mundial de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Nantes, Francia, del 17 al 21 de septiembre de 2006.

Estudio de la difusión de calcio en el grano de maíz durante la nixtamalización dinámica en un equipo rotor pressure, exposición, VII Taller de Avances de Investigación, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, México D. F., México, del 12 al 19 de junio de 2006.

Dependencia del tiempo de reposo y de la temperatura de cocción sobre la difusión de los iones calcio durante el proceso de nixtamalización del maíz mediante la técnica de microondas, cartel, XXV Congreso Nacional, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Zacatecas Zac., México, del 26 al 30 de septiembre de 2005.

Estudio de las características de harinas de maíz nixtamalizado industrial, para determinar la calidad de las harinas, cartel, V Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, Puerto Vallarta Jalisco, México, del 4 al 7 de septiembre de 2005.

Evaluación por medio de RVA de la funcionalidad de las distribuciones de tamaño de partícula de harinas de maíz nixtamalizado como función del tiempo de reposo, cartel, V Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, Puerto Vallarta Jalisco, México, del 4 al 7 de septiembre de 2005.

Estudio de la difusión de calcio en el grano de maíz durante la nixtamalización dinámica en un equipo rotor pressure, exposición, V Taller de Avances de Investigación, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, México D. F., México, del 16 al 24 de junio de 2005.

# 1 ANTECEDENTES

El proceso de difusión se observa en distintos ámbitos, por ejemplo una gota de tinta sobre la superficie de un papel, la cual difunde de forma radial conforme el tiempo avanza, otro caso puede ser la difusión de nutrientes al interior de una célula, esta puede ser por difusión simple o facilitada, un ejemplo de difusión simple es el  $O_2$  el cual no necesita de energía para difundir, en cambio la difusión facilitada demanda de un gasto energético, la cual se lleva a cabo por proteínas transportadoras específicas ancladas en la membrana celular, algunos ejemplos de difusión facilitada son el transporte de aminoácidos o azúcares al interior de la célula. Por mencionar otros ejemplos; la difusión de una cucharada de café en un vaso de leche, el humo del cigarro en el ceno del aire, etc. Estos procesos pueden ser planteados a través de la segunda ley de **Fick**, la cual se describe a continuación.

La ley de **Fick**, recibe su nombre por **Adolf Fick**, que la derivó en 1855. Es una ley cuantitativa en forma de ecuación diferencial que describe diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio.

Este flujo de materia irá en el sentido opuesto del gradiente y si este es débil, podrá aproximarse por el primer término de la serie de Taylor, resultando la ley de **Fick**.

$$\vec{J} = -D \cdot \nabla c$$

Donde:  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie de concentración  $c$ . Cambiando la ley de **Fick** con la ley de conservación para la especie  $c$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

Uniendo ambas leyes resulta la ecuación (1.1) de difusión o segunda ley de **Fick**.

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t} - D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (1.1)$$

Donde:  $x, y, z$  son coordenadas cartesianas del punto considerado en el proceso de difusión. El laplaciano  $\nabla^2$  se puede proponer en coordenadas cilíndricas, esféricas, entre otras geometrías.

# Modelo matemático de hidratación de Peleg

En 1988 Peleg propuso la ecuación (1.1.1) para describir la cinética de hidratación de diversos productos alimenticios en función del tiempo, Peszczola D. E. *et al.*, 1998.

$$M(t) = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \quad (1.1.1)$$

Donde:  $M_0$  es la humedad inicial contenida en el producto o humedad endógena,  $k_1$  y  $k_2$  son constantes y  $t$  es el tiempo transcurrido durante la hidratación.

Y para el ajuste de curvas experimentales en diversos productos alimenticios. Su derivada, ecuación (1.1.2), muestra la rapidez de adsorción.

$$W = \frac{d(M)}{dt} = \frac{k_1}{(k_1 + k_2 \cdot t)^2} \quad (1.1.2)$$

Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada, por ejemplo por Bilbao Sáinz C. *et al.*, 2005 en manzanas deshidratadas, Badau M. H. *et al.*, 2005 en cultivos de perlas de mijo y sorgo cultivados en el norte de Nigeria, entre otros.

Para ejemplificar los cálculos de la ecuación de **Peleg** se mostrara el trabajo de Calzetta Resio A. *et al.*, 2006.

## Cinética de hidratación del grano de amaranto

### 1) Material y métodos

#### Adsorción de agua pura por el grano de amaranto

El agua absorbida por el grano de amaranto fue determinada remojando 10 g de la muestra en 150 ml de agua destilada, dentro de un frasco y enseguida se tapo. Las temperaturas utilizadas para los experimentos de hidratación fueron (30, 40, 50, 60) °C, después de realizar los experimentos se procedió a filtrar los granos a través de un cedazo de malla 80 para así remover el agua superficial de los granos de amaranto, posteriormente se secaron en un horno con una temperatura controlada  $\pm 0.5$  °C, a intervalos regulares los frascos fueron retirados para determinar el contenido de humedad.

### **Adsorción de agua por el grano de amaranto en solución de $SO_2$ , sin ácido láctico.**

Para evaluar el efecto del  $SO_2$  que produce en la adsorción de agua se utilizaron dos solución conteniendo 0.01 y 0.02 %m/v del compuesto, estas soluciones fueron preparadas con  $NaHSO_3$  en agua destilada. El valor del pH en el rango de temperatura de (30 a 60) °C varaba entre 5.5 a 5.7 para la solución de 0.01 %m/v  $SO_2$  y entre 5.1 a 5.4 para la solución de 0.02 %m/v de  $SO_2$ . Ambas soluciones fueron preparadas en frascos con tapa-rosca y selladas para evitar que el  $SO_2$  escapara en forma de gas, estos frascos se sumergieron en un baño maría. La adsorción de agua se determino a las temperaturas de (30, 40, 50, 60) °C.

### **Adsorción de agua por el grano de amaranto en solución de $SO_2$ , con ácido láctico**

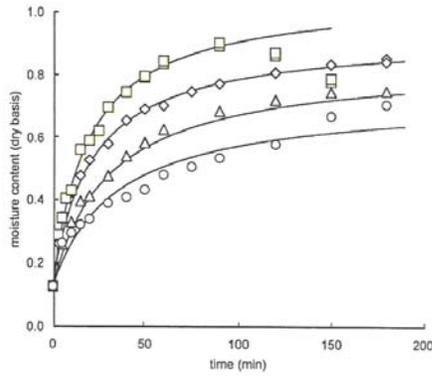
El grano de amaranto es remojado en 0.02 %m/v de  $SO_2$  con ácido láctico al 0.0025 %v/v y 0.005 %v/v. El rango de pH para las respectivas soluciones fue 2.5 a 2.8 y 2.2 a 2.5. La temperatura de remojo fue la misma que para los experimentos de adsorción de agua pura y con  $SO_2$ .

## **2) Resultados y discusión**

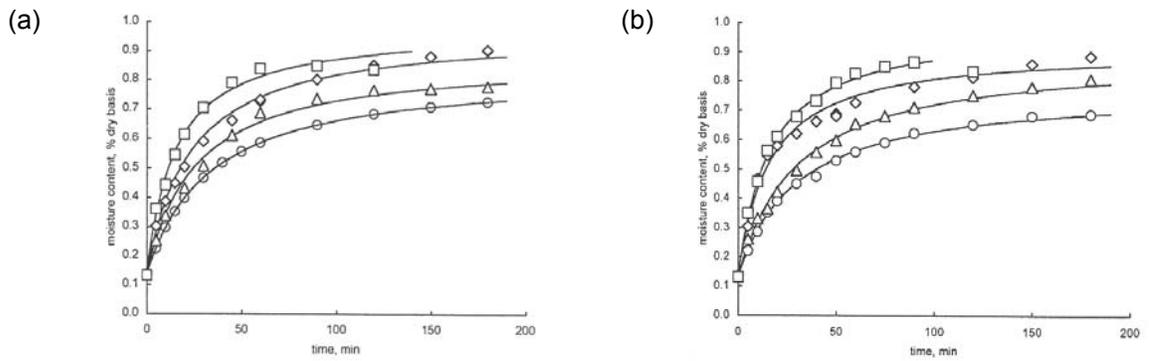
Los resultados obtenidos para el proceso de adsorción de agua pura se muestran en la figura 1.1.1, los coeficientes de determinación oscilaron en un rango de 0.976 a 0.999.

Los resultados del proceso de hidratación con  $SO_2$  al 0.01% y al 0.02% se encuentran en figura 1.1.2, en las partes (a) y (b) respectivamente. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de 0.998 a 0.991.

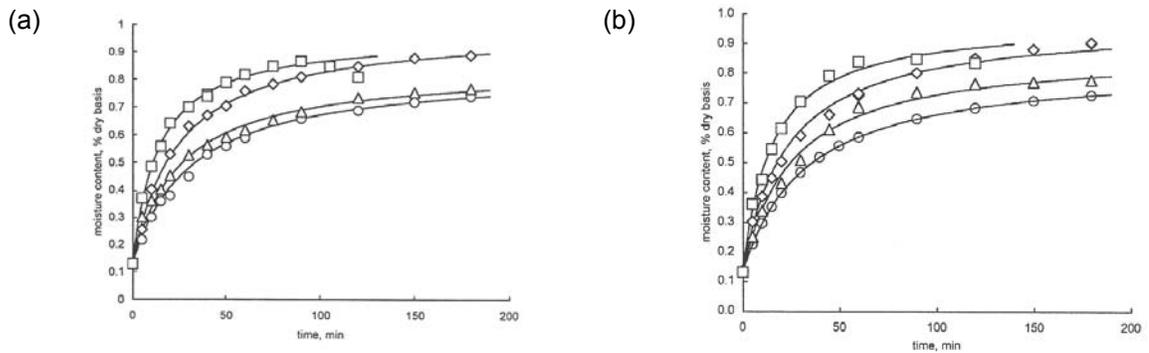
En la figura 1.1.3 se encuentran los resultados de los experimentos de hidratación: (a) con 0.02% de  $SO_2$  y con ácido láctico al 0.0025 %v/v y (b) con 0.02% de  $SO_2$  y ácido láctico al 0.005 %v/v. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de 0.990 a 0.997.



**Figura 1.1.1** Curvas de adsorción de agua pura en el grano de amaranto. Para las temperaturas de reposo: (o) 30 °C, ( $\Delta$ ) 40 °C, ( $\diamond$ ) 50 °C y ( $\square$ ) 60 °C. Calzetta Resio A. *et al.*, 2006.



**Figura 1.1.2** Curvas de adsorción de agua en el grano de amaranto en solución de dióxido de azufre. (a) con 0.01 %m/v SO<sub>2</sub>; (b) con 0.02 %m/v SO<sub>2</sub>. Para las temperaturas de reposo: (o) 30 °C, ( $\Delta$ ) 40 °C, ( $\diamond$ ) 50 °C y ( $\square$ ) 60 °C. Calzetta Resio A. *et al.*, 2006.



**Figura 1.1.3** Curvas de adsorción de agua en el grano de amaranto (a) con 0.02 %m/v SO<sub>2</sub> y 0.0025 %v/v de ácido láctico; (b) con 0.02 %m/v SO<sub>2</sub> y 0.005 %v/v de ácido láctico. Para las temperaturas de reposo: (o) 30 °C, ( $\Delta$ ) 40 °C, ( $\diamond$ ) 50 °C y ( $\square$ ) 60 °C. Calzetta Resio A. *et al.*, 2006.

### 3) Conclusiones

Andrea *et al.*, 2004, observaron que la constante  $k_1$  decrece significativamente conforme la temperatura de hidratación se incrementa de (30 a 60) °C. Valores pequeños de  $k_1$  corresponden a una elevada rapidez de adsorción de agua, el hecho de remojar el grano de amaranto en la solución de SO<sub>2</sub> reduce la constante  $k_1$ . Esta constante describe la rapidez de transferencia de masa al interior del grano.

El incremento del ácido láctico hasta 0.0055 %v/v no modifica significativamente las características de adsorción del grano de amaranto, pero cuando se agrega el SO<sub>2</sub> en la solución de ácido láctico, sí hay un incremento significativo de la rapidez de adsorción de agua por el grano de amaranto.

## 1.1 Modelo matemático de hidratación de Becker

**Becker** *et al.*, 1960, propuso un modelo matemático para describir la cinética de hidratación del grano de trigo, el cual años más tarde fue utilizado por Liang *et al.*, 1963, en maíz y sorgo, el modelo de **Becker** también ha sido utilizado por distintos autores contemporáneos como Gonzalo Ramos *et al.*, 2004, que lo utilizó para describir la cinética de hidratación en varios tipos de maíces mexicanos, entre otros autores.

Para ejemplificar el modelo de **Becker** se utilizó el trabajo de Liang *et al.*, 1963 que se describe a continuación.

### Difusión de agua en granos de maíz y sorgo

#### 1) Material y métodos

Maíz palomero híbrido K-4, maíz dentado híbrido K-1859, maíz dorado-pinto-dulce, sorgo blanco kafir y sorgo atlas.

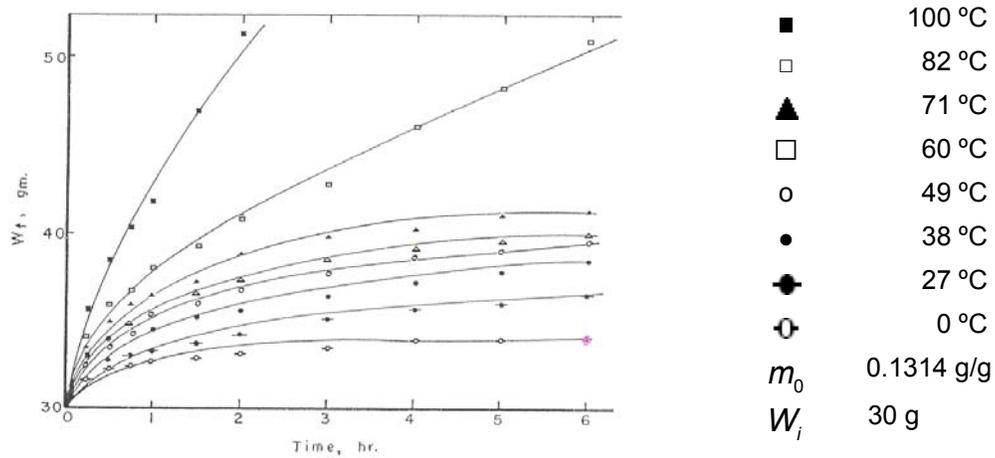
Los experimentos para medir el incremento de masa de las muestras durante la difusión se llevaron a cabo en el rango de temperatura de (0 a 100) °C, y el periodo del tiempo de adsorción fue de (0 a 6) h.

## 2) Resultados y discusión

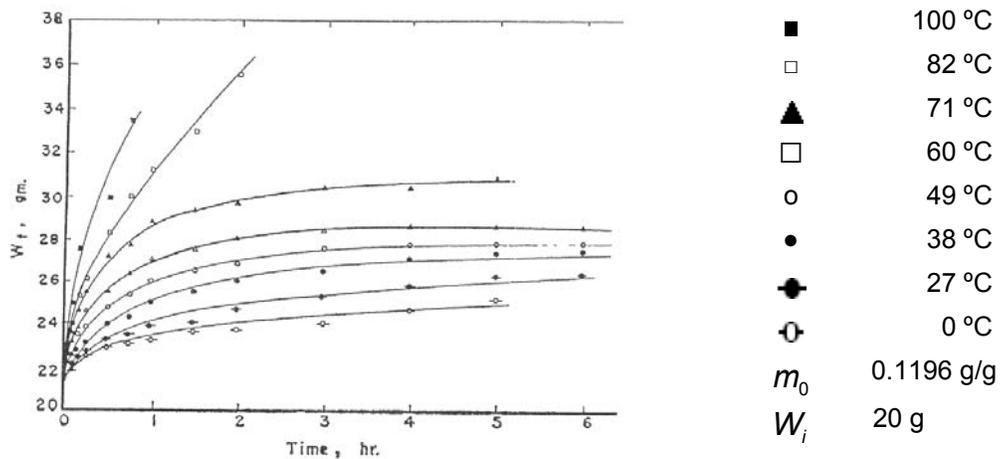
La ecuación (1.2.1) se utilizara para correlacionar la difusión de  $H_2O$  en los granos de maíz y sorgo.

$$k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (m_s - m_0) \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot \sqrt{D} \quad (1.2.1)$$

Donde:  $m_s$  es el contenido efectivo de humedad en la superficie,  $m_0$  es la humedad inicial contenida por el grano,  $S$  superficie efectiva,  $V$  volumen del grano y  $D$  el coeficiente de difusión.



**Figura 1.2.1** Masa del grano de maíz palomero hibrido K-4 en función del tiempo de adsorción. Liang *et al.*, 1963.



**Figura 1.2.2** Masa del grano de sorgo blanco kafir en función del tiempo de adsorción. Liang *et al.*, 1963.

El contenido efectivo de la humedad en la superficie  $m_s$  fue evaluado tomando en cuenta que  $S$ ,  $V$ ,  $D$ ,  $m_s$  y  $m_0$  todas son constantes. La ecuación (1.2.1), **Becker et al.**, 1960, también puede ser escrita como:

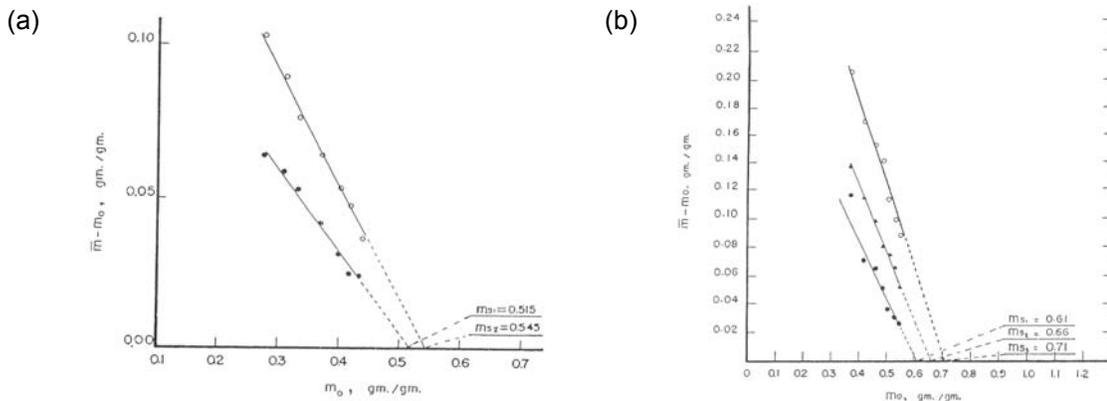
$$\bar{m} - m_0 = k_A (m_s - m_0) \quad (1.2.2)$$

$$k_A = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (1.2.3)$$

$$\bar{m} - m_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot (m_s - m_0) \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{t} \quad (1.2.4)$$

Donde:  $\bar{m}$  es la humedad promedio contenida en el tiempo dado. La ecuación (1.2.2) muestra que  $m_0$  en función de  $\bar{m} - m_0$  es una línea recta, donde la pendiente sería  $k_A$  y  $m_0 = m_s$  cuando  $\bar{m} - m_0 = 0$ . Tomando en cuenta estas relaciones,  $m_s$  podría ser experimentalmente calculada.

Para evaluar la humedad inicial  $m_0$ , diversas muestras fueron remojadas por 15 min. El experimento resultante se muestra en la figura (1.2.3). En estas gráficas se evalúa  $m_s$  extrapolando la línea recta asta  $\bar{m} - m_0 = 0$ .



**Figura 1.2.3**

- (c) Extrapolación de  $\bar{m} - m_0$  como función del  $m_0$  a diferentes temperaturas para obtener el contenido efectivo de humedad en la superficie  $m_s$  para el maíz palomero híbrido K-4, a los 15 min. Para las temperaturas de remojo (o) 71.11 °C, (●) 37.78 °C. Liang *et al.*, 1963.
- (d) Extrapolación de  $\bar{m} - m_0$  en función de  $m_0$  a diferentes temperaturas para el contenido efectivo de humedad en la superficie  $m_s$  para el grano de sorgo, a los 15 min. Para las temperaturas de remojo (o) 71.11 °C, (▲) 54.44 °C, (●) 37.78 °C. Liang *et al.*, 1963.

Material	Temperatura °C	$m_s$ g/g
Maíz palomero hibrido K-4	37.78	0.515
	71.11	0.545
Maíz hibrido dentado K-1859	28.89	0.45
	65.56	0.45
Maíz dorado-pinto-dulce	28.89	0.73
	48.89	0.73
	65.56	0.73
Sorgo blanco kafir	37.78	0.61
	54.44	0.66
	71.11	0.71
Sorgo atlas	37.78	0.500
	54.44	0.525
	71.11	0.545

**Tabla 1.2.1** Resultados del contenido efectivo de humedad en la superficie para los cinco cereales en estudio. Liang *et al.*, 1963.

La relación superficie/volumen, ecuación (1.2.3), **Becker et al.**, 1960, de las muestras pueden ser evaluadas, conociendo su esfericidad  $\psi$  y volumen con la ecuación (1.2.5).

$$\left(\frac{s}{v}\right) = \frac{4.83}{\psi^{Dp}} \quad (1.2.5)$$

$$Dp = (\text{largo} \cdot \text{ancho} \cdot \text{grueso})^{1/3} = V^{1/3} \quad (1.2.6)$$

La relación inicial superficie/volumen fue evaluada para cada muestra. Los resultados se muestran en la tabla 1.2.2.

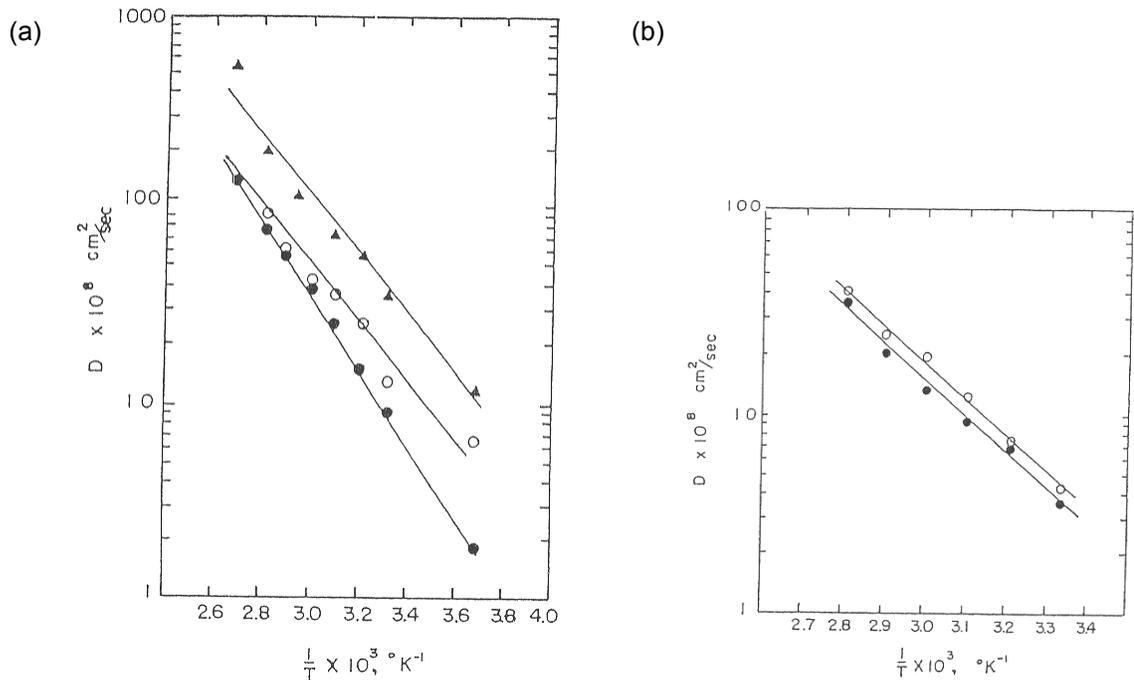
Despejando  $D$  de la ecuación (1.2.1), tenemos:

$$D = \left[ \frac{k}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot (m_s - m_0)} \right]^2 \quad (1.1.7)$$

Para evaluar  $D$  de los cinco diferentes cereales fue utilizada la ecuación (1.1.8) de **Arrhenius**.

$$D = D_\infty \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1.1.8)$$

Donde:  $E_a$  es la energía de activación,  $R = 1.987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $D_\infty$  es una constante.

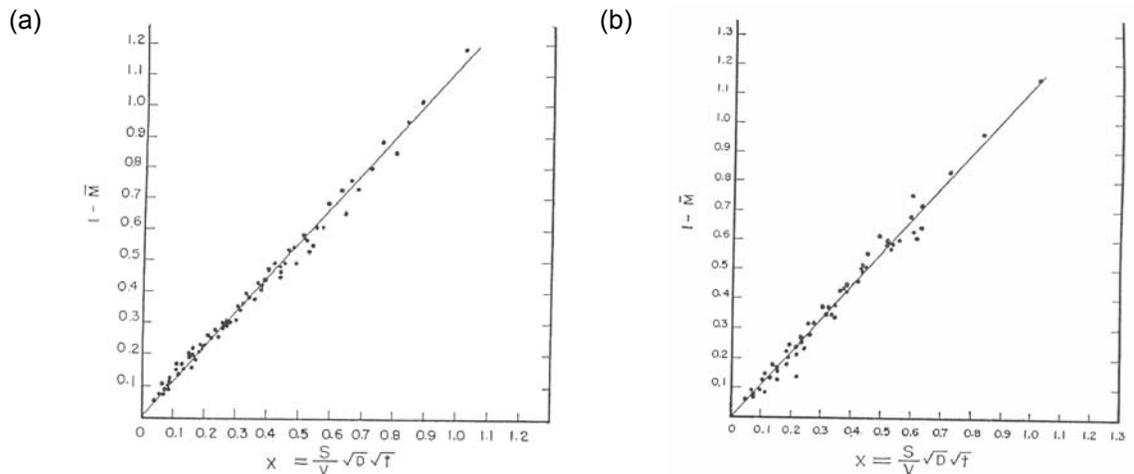


**Figura 1.2.4** (c) Correlación de la masa del grano de maíz: ( $\blacktriangle$ ) dentado híbrido K-1859, (o) palomero híbrido K-4, ( $\bullet$ ) dorado-pinto-dulce, con la ecuación de primer orden para la difusión.  
(d) Correlación de la masa del grano de sorgo: (o) atlas, ( $\bullet$ ) blanco kafir, con la ecuación de primer orden para la difusión. Liang *et al.*, 1963.

Las constantes de la ecuación de **Arrhenius** para los cinco cereales se muestran en la tabla 1.2.2.

Material	S Inicial cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V Inicial cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> kcal·mol <sup>-1</sup>	D <sub>∞</sub> x10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
Maíz palomero hibrido K-4	1.0655	0.1038	6.853	1.535
Maíz hibrido dentado K-1859	2.2745	0.2634	7.578	10.770
Maíz dorado-pinto-dulce	2.3340	0.1874	8.167	8.535
Sorgo blanco kafir	0.3363	0.0150	8.339	4.470
Sorgo atlas	0.3193	0.0141	8.424	6.196

**Tabla 1.2.2** Resultados de la superficie/volumen y de las constantes  $E_a$  y  $D_\infty$  de la ecuación de **Arrhenius**, para los cinco cereales en estudio. Liang *et al.*, 1963.



**Figura 1.2.5** (c) Correlación de la masa del grano de maíz palomero hibrido K-4 con la ecuación de primer orden para la difusión.  
(d) Correlación de la masa del grano de sorgo blanco kafir con la ecuación de primer orden para la difusión. Liang *et al.*, 1963.

### 3) Conclusiones

Liang *et al.*, 1963 concluyeron que la ecuación (1.1) de difusión probada y su evaluación empírica en la ecuación (1.2.1) en el presente trabajo, podría ser considerada para el uso práctico en la operación de remojo para el procesado de maíz y sorgo.

## 2 JUSTIFICACIÓN

El proceso de hidratación de los granos de maíz ha sido investigado por diversos autores, Trejo González, *et al.*, 1982 calcularon la hidratación de los granos de maíz variedad palomero reventador toluqueño con un periodo de calentamiento de 13 minutos a 92 °C como función del tiempo. Demostrando que la hidratación en función del tiempo sigue un patrón no lineal a medida que se incrementa el tiempo de reposo. Ramos *et al.*, 2004 concluyeron que los experimentos de hidratación sin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dependen del tamaño del grano, porcentaje de granos quebrados, variedad, temperatura de nixtamalización. Mencionaron que la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización y reposo ocurre predominantemente por la punta del grano (tip-cap) para tiempos cortos. En cambio Lara *et al.*, 2005 encontraron que el comportamiento de la cinética de hidratación está gobernada durante el proceso de nixtamalización por los cambios fisicoquímicos en los componentes del grano de maíz y la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Noorbakhsh *et al.*, 2006 analizaron y modelaron mediante un modelo matemático los datos experimentales de la hidratación del grano de maíz amarillo. Concluyeron que la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización depende de la rapidez y del grado de gelatinización.

Los modelos matemáticos de hidratación analizados, el de **Peleg** y el de **Becker**, son modelos con grandes ventajas.

El modelo de **Peleg** (1988) es un buen modelo matemático, no solo para describir la cinética de hidratación del grano de maíz sino también para describir la hidratación de distintos cereales, frutas y verduras deshidratadas como lo muestran trabajos experimentales realizados por diversos autores contemporáneos como Bilbao Sáinz C. *et al.*, 2005 en manzanas deshidratadas, Badau M. H. *et al.*, 2005 en cultivos de perlas de mijo y sorgo, por mencionar algunos. El modelo de **Becker** es un modelo propuesto ya hace algunos años, en 1960, debido a que es un modelo con un gran sustento matemático. El cual relaciona el área superficial del alimento que se esta hidratando, el volumen, su energía de activación y el contenido efectivo de humedad en la superficie del alimento, con el incremento de la humedad durante el proceso de hidratación, continua utilizándose asta nuestros días como es por Gonzalo Ramos *et al.*, 2004, que lo utilizo para describir la cinética de hidratación en varios tipos de maíces mexicanos, entre otros autores.

Debido a lo mencionado es realmente difícil superar estas ventajas, pero se intentara proponer un modelo matemático, que de ventajas significativas con respecto al modelo de **Becker** y el de **Peleg**. En lo que se refiere al proceso de deshidratación, debido a que no se encontró algún modelo para describirlo, no tenemos un punto de comparación por esta razón se desarrollaran dos modelos y se compararan entre si.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo general

El objetivo de este trabajo de investigación es estudiar la cinética de hidratación en los procesos de nixtamalización y reposo, y la deshidratación en el proceso de secado del grano de maíz, en función del tiempo, de la temperatura y la concentración de  $Ca(OH)_2$ , para comprender de que manera estos factores afectan a las características fisicoquímicas del grano de maíz.

### 3.2 Objetivos particulares

#### 3.2.1 Desarrollar un modelo matemático para el proceso de hidratación y otro para el de deshidratación del grano de maíz

En esta investigación se proyecta establecer un modelo matemático para describir la cinética de hidratación y otro para describir la deshidratación del grano de maíz; derivar ambos modelos con respecto del tiempo para calcular la rapidez de hidratación y deshidratación. Se pretende que las constantes de estos modelos tengan un significado físico, para que a partir de estos se puedan cuantificar los cambios que experimente el grano de maíz.

#### 3.2.2 Medir la energía de activación durante el proceso de hidratación-deshidratación del grano de maíz

A partir de la rapidez de hidratación y deshidratación de los modelos matemáticos que se esperan proponer se plantea relacionarlos con la ecuación de **Arrhenius** y con esto comprender de que manera el  $Ca(OH)_2$  y el tiempo, afectan a la energía mínima necesaria para que difundan las moléculas de agua al interior del grano de maíz (energía de activación) y desde el grano hacia el exterior.

### **3.2.3 Analizar los perfiles de RVA de harinas de maíz nixtamalizado**

Se desea desarrollar un análisis de la viscosidad (RVA) en harinas de maíz nixtamalizadas con distintos tiempos de reposo, las cuales se esperan compararlas con dos harinas comerciales, con la finalidad de percibir si el tiempo de reposo afecta de manera significativa a los gránulos de almidón y con esto a la calidad de la harina.

## 4 MARCO TEORICO

### 4.1 Propiedades fisicoquímicas del $H_2O$

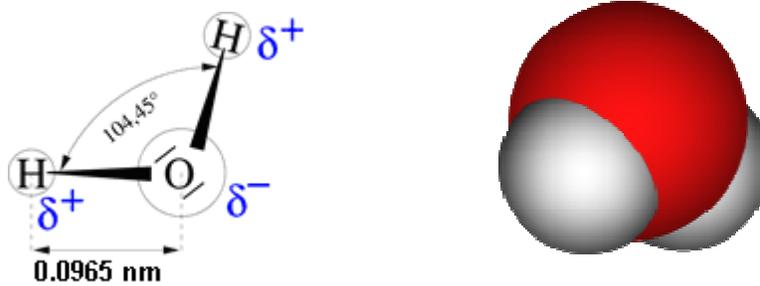
El agua posee un punto de fusión, un punto de ebullición, el calor de vaporización y el de fusión y la tensión superficial, más elevados que otros hidruros comparables, tales como el  $H_2S$  o el  $NH_3$ , o para el caso, que la mayor parte de los líquidos corrientes. Todas estas propiedades indican que en el agua las fuerzas de atracción entre las moléculas y por tanto, su cohesión interna, son relativamente elevadas. Por ejemplo, la tabla 4.1.1 muestra que el calor de vaporización del agua es considerablemente mayor que el de cualquier otro de los líquidos comunes de la lista. El calor de vaporización es una medida directa de la cantidad de energía necesaria para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas adyacentes en un líquido, de modo que las moléculas individuales puedan separarse unas de otras y pasar al estado gaseoso.

Líquido	$\Delta H_{vap.}$ cal·mol <sup>-1</sup>	Líquido	$\Delta H_{vap.}$ cal·mol <sup>-1</sup>	Líquido	$\Delta H_{vap.}$ cal·mol <sup>-1</sup>
Agua	540	n-propanol	164	Cloroformo	59
Metanol	263	Acetona	125		
Etanol	204	Benceno	94		

**Tabla 4.1.1** Calores de vaporización de algunos líquidos comunes en sus puntos de ebullición a 1 atm de presión.

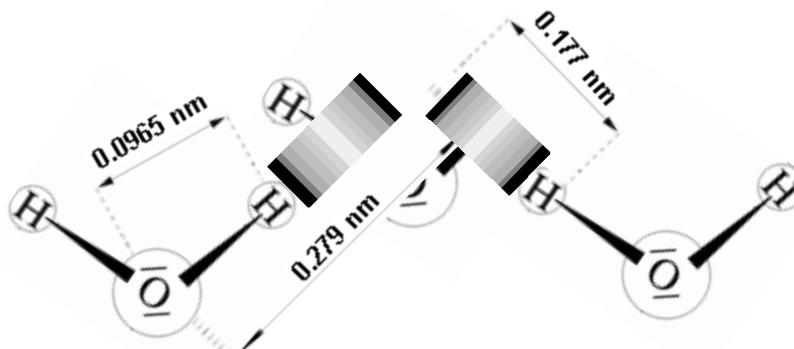
Las potentes fuerzas intermoleculares en el agua líquida están orientadas por la distribución específica de los electrones en la molécula de agua figura 4.1.2. El átomo de oxígeno comparte un par de electrones con cada uno de los átomos de hidrógeno, por superposición de los orbitales  $1s$  de los átomos de hidrogeno con los orbitales híbridos  $sp^3$  del átomo de oxígeno. Mediante análisis espectroscópico y de rayos X se ha determinado el ángulo de enlace  $H-O-H$ , que es de  $104.5^\circ$  y la distancia interatómica media  $H-O$  que es  $0.0965$  nm figura 4.1.1. Esta disposición de electrones en la molécula del agua le comunica asimetría eléctrica. El átomo de oxígeno, más electronegativo, tiende a atraer los electrones no compartidos del átomo de hidrogeno, y deja desnudos los núcleos de hidrógeno.

El resultado es que cada uno de los dos átomos de hidrógeno posee una carga local parcial positiva  $\delta^+$ . El átomo de oxígeno, a su vez, posee una carga local parcial negativa  $\delta^-$ , situada en la zona de los orbitales no compartidos. Así, aunque la molécula de agua no posee una carga neta, es un dipolo eléctrico.



**Figura 4.1.1** Representación esquemática de la molécula de agua, donde se muestra el ángulo entre los hidrógenos y la distribución de los momentos dipolares.

Cuando dos moléculas de agua se aproximan mucho, se establece una atracción electrostática entre la carga parcial negativa situada sobre el átomo de oxígeno de la molécula de agua y la carga parcial positiva situada sobre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua adyacente. Ello va acompañado por una redistribución de las cargas electrónicas en ambas moléculas, lo cual exalta en medida su interacción. Una unión electrostática compleja de esta clase se llama enlace de hidrógeno. Debido a la ordenación casi tetraédrica de los electrones alrededor del átomo de oxígeno, cada molécula de agua es potencialmente capaz de unirse mediante enlaces de hidrógeno con cuatro moléculas de agua vecinas figura 4.1.2. Esta propiedad es la responsable de la elevada cohesión interna del agua líquida.



**Figura 4.1.2** Representación de los puentes de hidrógeno en la molécula de agua.

Los enlaces de hidrógeno son relativamente débiles comparados con los enlaces covalentes. Se calcula que los enlaces de hidrógeno en el agua líquida poseen solamente una energía de enlace de unas  $4.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en comparación con las  $110 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  de los enlaces covalentes  $H-O$  de la molécula de agua. Otra propiedad importante de los enlaces de hidrógeno es que su fortaleza es máxima cuando los dos grupos que interaccionan se hallan orientados de modo que proporcionen el máximo de atracción electrostática. También los enlaces de hidrógeno poseen una longitud de enlace característica, la cual difiere de un tipo de enlace de hidrógeno a otro, que depende de la geometría estructural y de la distribución eléctrica en la molécula unida. En el hielo, por ejemplo, todas las moléculas de agua se hallan unidas mediante enlaces de hidrógeno; la longitud del mencionado enlace es de  $0.177 \text{ nm}$ .

El establecimiento de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua no sucede solamente en estado líquido, sino también en el hielo y en la fase de vapor. En la forma cristalina más corriente del hielo, conocida como hielo I, cada molécula de agua se halla unida mediante enlaces de hidrógeno a exactamente las cuatro moléculas de agua más próximas, constituyendo una red regular, y la distancia media oxígeno-oxígeno es de  $0.276 \text{ nm}$ . En el agua líquida cada molécula de agua a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  se halla unida en cualquier momento dado, por término medio, a  $3.6$  moléculas de agua; la distancia media oxígeno-oxígeno es sólo ligeramente mayor que en el hielo, cerca de  $0.29 \text{ nm}$  a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $0.305 \text{ nm}$  a  $83 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se ha calculado, a partir del calor de fusión del hielo, que cuando éste se funde para producir agua a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  solamente se rompen el  $10\%$  de los enlaces de hidrógeno del hielo. Así el agua líquida presenta una ordenación considerable en un radio pequeño aunque esta estructuración no se extiende a gran distancia. El agua líquida está aún altamente ligada por puentes de hidrógeno a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se desprende de sus altos calor de vaporización y constante dieléctrica.

La pequeña diferencia que existe entre el agua líquida y el hielo en cuanto a la proporción de enlaces de hidrógeno puede parecer sorprendente si se considere la rigidez del hielo y la fluidez del agua. Parte de la explicación reside en la muy elevada velocidad con que se forman y se escinden los enlaces de hidrógeno en el agua líquida. Aunque en un instante dado la mayor parte de las moléculas del agua líquida se hallan unidas mediante enlaces de hidrógeno, la vida media de cada uno de los enlaces de hidrógeno es solamente de  $10^{-11} \text{ s}$ . La estructura de corto radio del agua líquida es, por tanto, estadística, ya que es promediada tanto en el espacio como en el tiempo. Por consiguiente el agua líquida, a la vez que es fluida, se halla también altamente dotada de enlaces de hidrógeno.

Definición	Símbolo	Magnitud	Unidades
Calor de vaporización en su punto de ebullición	$\Delta H_{vap.}$	540	kcal/g
Constante dieléctrica del $H_2O$ líquida a 20 °C	$D$	80	
Masa molecular	M.M.	18.0148	g/mol

**Tabla 4.1.2** Constantes físicas de la molécula de  $H_2O$ .

Definición	0 °C	50 °C	70 °C	90 °C	100 °C
Densidad (g/ml)	0.9998425	0.9880393	0.9777726	0.9653230	0.9583665
Presión de vapor (atm)	0.006025	0.121725	0.307502	0.691795	1.000000

**Tabla 4.1.3** Densidad y presión de vapor del agua líquida, entre otras a las temperaturas que se nixtamalazo el maíz.

## 4.2 Interacción del $H_2O$ - $Ca(OH)_2$

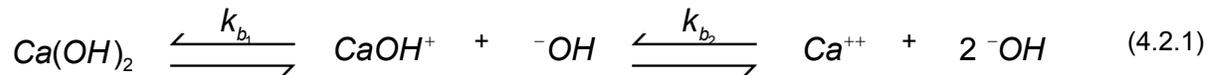
La presencia de  $Ca(OH)_2$  disuelto en el agua provoca cambios en la estructura y en las propiedades del agua líquida. El  $Ca(OH)_2$  al entrar en contacto con el agua se disocia en los iones  $Ca^{++}$ ,  $CaOH^+$ , y  $OH^-$ , los cuales se hallan rodeados de una capa dipolar de moléculas de  $H_2O$ . Estos iones hidratados poseen una geometría algo diferente de las agrupaciones de moléculas de agua unidas mediante enlaces de hidrógeno. Guimara M. J. *et al.*, 1998.

Solubilidad $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$	0 °C	20 °C	50 °C	70 °C	90 °C	100 °C
%m/m	0.1850	0.1200	0.0894	0.0836	0.0814	0.0800
%mol/g $\times 10^{-3}$	2.4968	1.6196	1.2066	1.1283	1.0986	1.0797

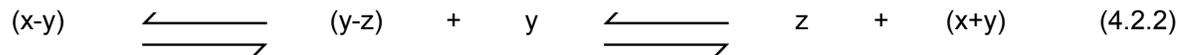
**Tabla 4.2.1** Solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  en agua a diferentes temperaturas.

Constantes	10 °C	25 °C	40 °C
$k_{b_1}$	0.0109	0.0102	0.0111
$k_{b_2}$	0.076	0.071	0.041

**Tabla 4.2.2** Constantes de ionización del  $\text{Ca(OH)}_2$  a diferentes temperaturas.



La reacción (4.2.1) muestra la ionización del  $\text{Ca(OH)}_2$  y la reacción (4.2.2) nos sirve para calcular las especies iónicas presentes en la disociación.



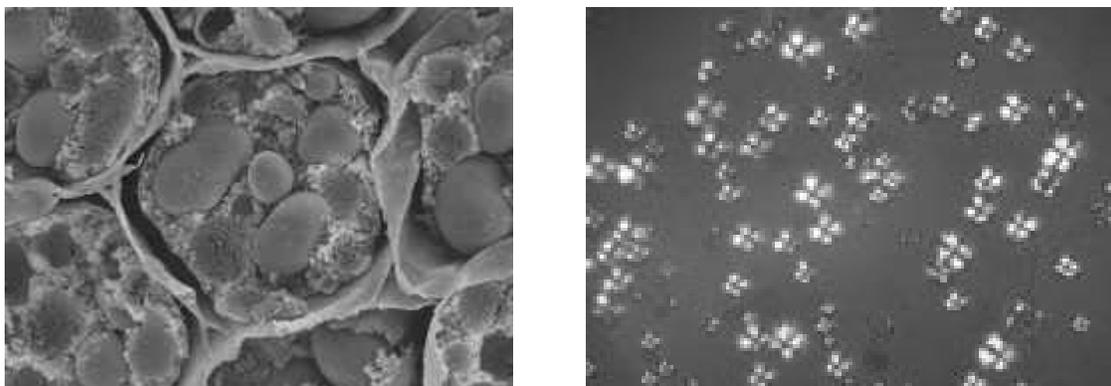
Donde: (x) es la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  en disolución al inicio de la disociación, tabla 4.2.1, (y) el grado de disociación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y (z) el grado de disociación del  $\text{CaOH}^+$ . Con las ecuaciones (4.2.3) y (4.2.4) se puede calcular la concentración de cada una de las especies iónicas presentes en la disociación.

$$y = \sqrt{\frac{k_{b_1}}{x + k_{b_1}}} \quad (4.2.3)$$

$$z = \sqrt{\frac{k_{b_2}}{y + k_{b_2}}} \quad (4.2.4)$$

### 4.3 Características del almidón del grano de maíz

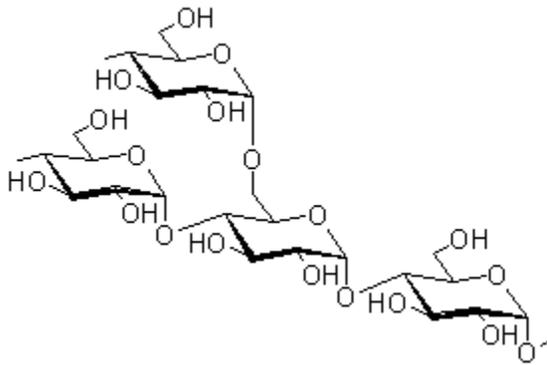
El componente químico principal del grano de maíz es el almidón, figura 4.4.1, al que corresponde hasta el 72 ó 73 % de la masa del grano. Otros hidratos de carbono son azúcares sencillos en forma de glucosa, sacarosa, y fructosa, en cantidades que varían del 1 al 3 % de la masa del grano. El almidón está formado por dos polímeros de glucosa: a) amilopectina y b) amilosa, que describiéremos a continuación.



**Figura 4.4.1** Gránulos de almidón en célula vegetal de una semilla de maíz. Agama Acevedo E. *et al.*, 2005.

#### a) Amilopectina

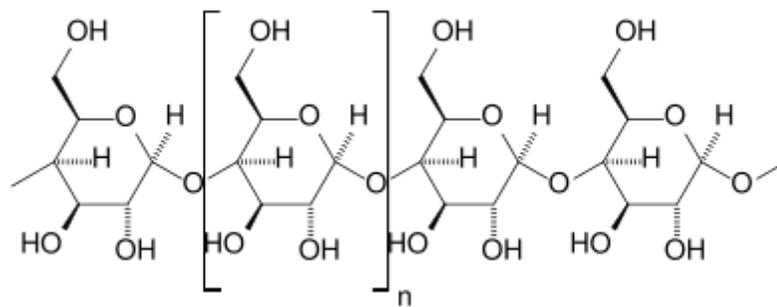
La amilopectina es un sacárido que se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular parecida a la de un árbol, las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces  $\alpha$ -D-(1,6), localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. Su masa molecular es muy alta ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de daltones. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los almidones más comunes. Algunos almidones están constituidos exclusivamente por amilosa y son conocidos como céreos. La amilopectina se diferencia del glucógeno por tener las ramificaciones  $\alpha$ -(1,6) cada 15 a 25 monómeros, pues éste tiene sus ramificaciones cada 8 a 12 unidades de glucosa.



**Figura 4.4.2** Estructura de la molécula de amilopectina.

**b) Amilosa**

La amilosa es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos  $\alpha$ -(1,4), que establecen largas cadenas lineales con 200 a 2500 unidades y masa molecular de hasta un millón de daltones, es decir, la amilosa es una  $\alpha$ -D-(1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la  $\alpha$ -amilosa. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. Los almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos del orden de (52 a 75) %. F. Tester R. *et al.*, 2004.



**Figura 4.4.3** Estructura de la molécula de amilosa.

## 4.4 Estructura del grano de maíz

El fruto de la planta del maíz se llama comercialmente grano, botánicamente es una cariósida y agrícolamente se le conoce como semilla. Está formado por las siguientes partes

**Pericarpio:** Cubierta del fruto de origen materno, se reconoce como testa, hollejo o cáscara.

**Aleurona:** Capa de celulosa del endospermo, de naturaleza proteica.

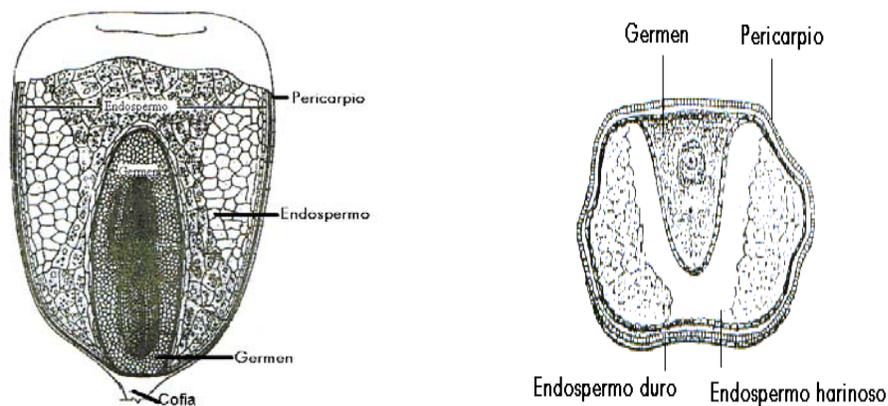
**Endospermo:** Tejido de reserva de la semilla, que alimenta al embrión durante la germinación. Es la parte de mayor volumen. Hay dos regiones bien diferenciadas en el endospermo, el suave o harinoso y el duro o vítreo. La proporción depende de la variedad.

**Escutelo o cotiledón:** parte del embrión.

**Embrión o germen:** Planta en miniatura con la estructura para originar una nueva planta, al germinar la semilla.

**Capa Terminal o cofia:** Parte que se une al olote, con una estructura esponjosa, adaptada para la rápida absorción de humedad.

**Capa hilar:** Se encuentra entre la capa terminal y la base del germen, la cual funciona como un mecanismo sellante durante la maduración del grano. La formación de la capa negra indica que el grano se encuentra maduro.



**Figura 4.4.4** Partes del grano de maíz. Klaus J. L. *et al.*, 1991.

## 5 MATERIAL Y MÉTODOS

Con los resultados experimentales se calculo el porcentaje de hidratación con la ecuación (5.1.1) y la deshidratación con la ecuación (5.1.2).

$$h = 100 \cdot \left( \frac{m_{t \text{ (hidratación)}} - m_0}{m_0} \right) \quad (5.1.1)$$

Donde:  $h$  es el porcentaje de hidratación,  $m_0$  g (maíz nativo +  $H_2O$  endógena),  $m_{t \text{ (hidratación)}}$  los g (maíz nativo +  $H_2O$  endógena +  $H_2O$  absorbida en la hidratación).

$$h = 100 \cdot \left( \frac{m_{t \text{ (hidratación)}} - m_{t \text{ (deshidratación)}} - m_0}{m_0} \right) \quad (5.1.2)$$

Donde:  $h$  es el porcentaje de deshidratación,  $m_{t \text{ (deshidratación)}}$  los g ( $H_2O$  desadsorbida durante la deshidratación).

### 5.1 Preparación de muestras

Los granos de maíz utilizados fueron seleccionados de tal manera que el tamaño y forma fueran lo más homogéneas posibles, con la finalidad de reducir las variaciones del área superficial, para aumentar la reproducibilidad de los resultados.

#### 5.1.1 Proceso de nixtamalización del grano de maíz

##### Métodos

El maíz que fue utilizado para este efecto tenía una humedad endógena de 14.54 %m/m, el proceso de hidratación durante la nixtamalización se realizó manteniendo la proporción de 3:1 v:m de agua en relación al grano de maíz para cada experimento, cada muestra de maíz fue nixtamalizada a las temperaturas de (62, 72, 82, 92) °C, con (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) %m/m de  $Ca(OH)_2$ /maíz para cada temperatura, se tomaron muestras cada 10 min en un intervalo de 0 a 120 min para determinar la humedad para esto se secaron las muestras a 100 °C durante 24 h.

## **Análisis estadístico**

Todos los tratamientos fueron realizados aleatoriamente y los datos de hidratación y de rapidez de hidratación se analizaron estadísticamente usando el SAS Systems for Windows software, versión 6.12 TS020 (SAS, Statistical Analysis System, Institute Inc., Cary, NC, 1996). El análisis de variancia y F-tests se usó para determinar las diferencias significativas entre los tratamientos térmicos con una  $P \leq 0.05$ . Comparaciones múltiples fueron hechas usando el LSD.

### **5.1.2 Proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz**

La humedad endógena del grano utilizado fue de 13.28 %m/m, durante el proceso de nixtamalización se mantuvo la proporción de 3:1 v:m de agua en relación al grano de maíz, cada muestra se nixtamalizó con (0.0, 0.4, 0.8) %m/m de  $\text{Ca(OH)}_2$ /maíz a las temperaturas de (50, 70, 90) °C el proceso de secado se realizó a la misma temperatura de nixtamalización, para el nixtamalizado se midió la humedad en un intervalo de (0 a 60) min al igual que para el secado, estas mediciones se realizaron cada 10 min para ambos procesos, para el proceso de secado se realizó una medición final a los  $\approx 1200$  min, con la finalidad de acercarnos a la humedad mínima posible remanente en el grano bajo las condiciones de secado.

### **5.1.3 Proceso de nixtamalización-reposo-secado del grano de maíz**

Durante la nixtamalización y el reposo, se mantuvo una proporción de 3:1 v:m de agua respecto del maíz, para este propósito solo se utilizó 0.8 %m/m de  $\text{Ca(OH)}_2$ /maíz, la temperatura de nixtamalización fue de 80 °C, durante 1 h, en seguida se reposó el nixtamal a temperatura ambiente (22~23) °C, durante (0, 2, 4, 6, 8) h, al término de cada tiempo de reposo se procedió a escurrir, secar el agua que queda en la superficie y poner a secar las muestras a 50 °C, durante un periodo de  $\approx 2600$  min tomando lecturas durante las primeras 2 h cada 15 min y una lectura final a los  $\approx 2600$  min.

## **5.2 Técnicas de caracterización**

### **5.2.1 Análisis de la hidratación y secado**

El equipo utilizado fue un analizador de humedad marca METLER TOLEDO modelo HR83

### **5.2.2 Análisis de la viscosidad**

Los viscoamilogramas se obtuvieron con un *Rapid Visco Analizar (RVA)*, de *Newport Scientific Narabee, NSW Australia*, el cual tiene una propela que gira durante todo el experimento a una velocidad de 160 rpm, durante el periodo de calentamiento se mantiene una tasa de incremento de  $5.6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual se mantiene constante durante un periodo de 5 min, posteriormente pasa a un periodo de descenso de temperatura con la misma velocidad con la que ascendió, cada prueba tiene una duración de 15 min, con lo cual se obtienen los viscoamilogramas completos para su caracterización.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de difusión se lleva a cabo debido a que existen gradientes de concentración de agua entre el grano de maíz y el entorno. Este gradiente produce un flujo que tiende a homogenizar el sistema, es una consecuencia del movimiento estocástico de las moléculas de  $H_2O$  que da lugar al segundo principio de la termodinámica, conocido también como movimiento térmico casual de las partículas. Así los procesos físicos de difusión pueden ser vistos como procesos termodinámicos irreversibles.

En este capítulo describiremos los experimentos realizados con el fin de proponer un modelo matemático para el proceso de hidratación, se hablara sobre las características del modelo, también se describirán dos métodos para encontrar sus constantes, se derivará la ecuación del modelo para así calcular la rapidez de hidratación. Posteriormente se realizara su análisis, de los resultados experimentales obtenidos con base a estudios realizados por otros autores.

Respecto del proceso de deshidratación se describirán los mecanismos que nos permiten llegar a los modelos propuestos, también se describirán tres métodos para encontrar sus constantes, al igual que en el proceso de hidratación se derivaran los dos modelos para con esto calcular la rapidez de deshidratación. Se realizara un análisis de los dos modelos que se proponen, para describir las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

Se hará una comparación del proceso de hidratación con el de deshidratación, en lo que se refiere al cambio de difusión, la rapidez y la energía de activación y con esto se describirán algunas diferencias de ambos procesos.

También se realizara un proceso de nixtamalización-reposo-secado del grano de maíz, con la finalidad de analizar los cambios sufridos durante el reposo en harinas nixtamalizadas, estos cambios se compararan con harinas comerciales de la marca maseca y minsa en lo que se refiere a la viscosidad, (RVA).

### 6.1 Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización del grano de maíz

De los resultados experimentales obtenidos se calculo la humedad con la ecuación (5.1.1).

## 6.1.1 Resultados experimentales

En las tablas 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3 y 6.1.4 se muestran los resultados de los experimentos de nixtamalización a (62, 72, 82, 92) °C, con (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) %m/m de  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$ , las pruebas se realizaron por triplicado.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	0.0 %m/m· $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$			0.8 %m/m· $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	2.4668	2.6838	3.0838	4.8854	4.9464	3.9744
20	5.0328	5.6138	5.8588	8.5354	8.2304	9.3064
40	10.0498	10.7018	10.7598	15.6254	15.9014	17.0744
60	14.6578	14.1178	14.3108	22.2634	22.3954	24.2874
80	18.5838	17.6688	18.2738	27.1654	27.8504	28.9374
100	20.4288	22.0328	22.0338	30.2944	33.3714	32.3834
120	24.8348	24.0998	22.3718	34.3784	37.5994	37.7884
	1.0 %m/m· $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$			2.0 %m/m· $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	3.8592	4.1626	4.4259	5.5154	6.1954	7.0814
20	10.2042	8.7406	10.4439	10.0684	10.8364	13.1594
40	18.3602	16.1376	16.4639	16.9884	16.0834	18.6804
60	23.4172	23.5606	21.8319	22.6104	26.1344	24.3764
80	29.0522	26.4776	28.3209	28.1514	29.8504	31.6254
100	33.0322	31.7266	33.6819	31.3554	32.1164	34.5594
120	37.2522	34.6846	35.6799	36.2954	36.6764	34.5154

**Tabla 6.1.1** Resultados de los experimentos de la cinética de nixtamalización del grano de maíz a 62 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) % $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{maíz}$ .

Tiempo	humedad (%m/m)					
	0.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			0.8 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	5.2404	4.8094	4.5595	5.2664	7.0214	7.0644
20	9.7674	9.4404	8.7695	9.9364	12.4014	12.6404
40	16.4364	14.0494	13.7005	20.6674	22.5204	23.7964
60	18.4884	20.6914	18.3725	27.3694	29.5574	26.7274
80	21.9024	22.6764	23.0015	32.7504	35.1854	37.5334
100	28.5964	25.8744	27.5355	37.7374	41.5474	40.0594
120	32.3054	31.1844	30.7675	42.2534	41.4794	43.9994

	1.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			2.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	7.2156	5.6963	8.1733	7.7594	7.1554	7.9494
20	13.0676	10.8963	14.7903	14.2924	13.4214	15.2974
40	24.8576	19.9243	24.0293	25.1724	23.9184	23.7964
60	31.1716	29.6153	31.0613	32.1794	31.9774	29.8114
80	36.4026	34.0893	35.1673	37.8394	36.6234	34.5804
100	38.4216	41.3413	41.6633	41.1644	42.2794	42.7084
120	45.2446	44.0443	43.9233	43.4964	44.8594	45.2284

**Tabla 6.1.2** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 72 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	0.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			0.8 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	6.1894	6.0844	7.3074	7.2148	7.3239	7.4522
20	11.1394	11.5074	11.8034	15.4528	14.3239	13.6302
40	18.3764	18.9554	19.3744	25.7648	25.4399	25.7752
60	25.2774	23.5764	23.5184	34.5048	36.4129	34.8222
80	27.5054	28.2994	28.4854	42.1708	46.1439	41.9012
100	33.1454	34.9454	33.9824	46.3648	47.4829	46.6662
120	37.7740	38.0634	37.4940	50.0678	52.3519	49.4042

	1.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			2.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	7.5458	6.8948	5.4498	6.2822	7.3238	8.2388
20	13.4058	12.9618	14.2898	13.9972	18.7548	14.9778
40	26.8648	27.3048	26.9068	26.7202	30.6458	29.8748
60	34.3948	35.2538	33.7468	33.3202	41.7358	38.8048
80	46.2358	41.0648	38.3828	40.7442	46.3688	46.4608
100	46.6118	48.3728	43.3868	45.0112	49.3068	46.5688
120	50.7138	50.5268	49.8628	48.3672	51.3478	52.0498

**Tabla 6.1.3** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 82 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	0.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			0.8 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	8.2184	9.3654	9.5494	8.8284	14.0794	10.3234
20	18.0754	15.4854	16.6834	20.0514	21.2324	19.3064
40	24.6424	25.4744	27.2324	34.3314	35.9354	32.5074
60	33.0834	33.9484	34.7304	44.1484	46.8554	43.4324
80	43.6794	39.6194	38.5734	51.3964	50.4924	51.1924
100	41.8554	51.8504	46.9434	52.0994	53.8784	56.1214
120	52.8564	56.2314	55.0084	54.8504	62.4454	59.6704
	1.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz			2.0 %m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	0	0	0
10	8.4044	10.9634	11.6084	11.9444	7.9794	11.7904
20	21.7474	22.2534	21.6174	22.0684	19.5564	23.0464
40	31.4414	34.5484	36.3574	37.8084	37.3614	35.5194
60	44.4834	45.3624	43.7224	44.6294	44.2614	48.5864
80	50.2914	52.8564	50.0424	52.0394	51.5284	51.4954
100	58.3584	59.1364	58.3014	60.2514	56.1264	60.9294
120	66.4574	61.9714	65.6584	63.4114	59.5774	69.9374

**Tabla 6.1.4** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz a 92 °C, para (0.0, 0.8, 1.0, 2.0) %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

En las tablas 6.1.5, 6.1.6, 6.1.7 y 6.1.8, se muestran los promedios de los resultados experimentales de hidratación.

Tiempo		humedad (%m/m)			
min	62 °C	72 °C	82 °C	92 °C	
0	0	0	0	0	
10	2.745	4.870	6.527	9.044	
20	5.502	9.326	11.483	16.748	
40	10.504	14.729	18.902	25.783	
60	14.362	19.184	24.124	33.921	
80	18.175	22.527	28.097	40.624	
100	21.498	27.335	34.024	46.883	
120	23.769	31.419	37.563	54.699	

**Tabla 6.1.5** Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 0.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)			
min	62 °C	72 °C	82 °C	92 °C	
0	0	0	0	0	
10	4.602	6.451	7.330	11.077	
20	8.691	11.659	14.469	20.197	
40	16.200	22.328	25.660	34.258	
60	22.982	27.885	35.247	44.812	
80	27.984	35.156	43.405	51.027	
100	32.016	39.781	46.838	54.033	
120	36.589	42.577	50.608	58.989	

**Tabla 6.1.6** Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)			
min	62 °C	72 °C	82 °C	92 °C	
0	0	0	0	0	
10	4.149	7.028	6.630	10.325	
20	9.796	12.918	13.552	21.873	
40	16.987	22.937	27.025	34.116	
60	22.937	30.616	34.465	44.523	
80	27.950	35.220	41.894	51.063	
100	32.814	40.475	46.124	58.599	
120	35.872	44.404	50.368	64.696	

**Tabla 6.1.7** Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 1.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)			
min	62 °C	72 °C	82 °C	92 °C	
0	0	0	0	0	
10	6.264	7.621	7.282	10.571	
20	11.355	14.337	15.910	21.557	
40	17.251	24.296	29.080	36.896	
60	24.374	31.323	37.954	45.826	
80	29.876	36.348	44.525	51.688	
100	32.677	42.051	46.962	59.102	
120	35.829	44.528	50.588	65.309	

**Tabla 6.1.8** Promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización del grano de maíz con 2.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

## 6.1.2 Propuesta de un modelo matemático de hidratación

Para describir la cinética de hidratación del grano de maíz durante la nixtamalización se deben de cumplir la siguientes condicione de frontera. Propuestas con base en lo observado experimentalmente.

$$t \rightarrow 0 \quad h = 0 \quad (1)$$

$$t \rightarrow \infty \quad h = h_{sat.} \quad (2)$$

Para este efecto se propone utilizar a la ecuación de **Michaelis-Menten**, usada tradicionalmente en cinética enzimática y haciendo los cambios de parámetros adecuados a esta ecuación se tiene a la ecuación (6.1.1).

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \quad (6.1.1)$$

Evaluando los límites en la ecuación (6.1.1) para las condiciones de frontera (1) y (2), tenemos que la ecuación cumple adecuadamente con estas condiciones.

$$\lim_{t \rightarrow 0} (h) = \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \right) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (h) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \right) = h_{sat.}$$

Donde:  $h_{sat.}$  es la humedad que tendría el grano de maíz si lo hidratáramos por un tiempo infinito o la humedad a la cual se acerca asintóticamente el grano en medida que el tiempo transcurre.

Debido a que  $k$  es una constante de tiempo, la definimos como:

$$\lim_{t \rightarrow k} (h) = \lim_{t \rightarrow k} \left( \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \right) = \frac{h_{sat.}}{2}$$

Haciendo un análisis sobre el parámetro  $k$ , cuando  $k \rightarrow 0$  y  $k \rightarrow \infty$  de la ecuación (6.1.1).

$$\lim_{k \rightarrow 0} (h) = \lim_{k \rightarrow 0} \left( \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \right) = h_{sat.}$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (h) = \lim_{k \rightarrow \infty} \left( \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \right) = 0$$

Cuando  $k \rightarrow 0$  el tiempo en el cual se alcanza  $\frac{1}{2}$  de la humedad de saturación también disminuye y si  $k \rightarrow \infty$ ,  $\frac{1}{2}$  de la humedad de saturación tiende a alcanzarse en mayor tiempo.

Probablemente  $k$  tienda a disminuir debido a dos tipos de factores a) intrínsecos al grano de maíz y b) factores extrínsecos al grano de maíz.

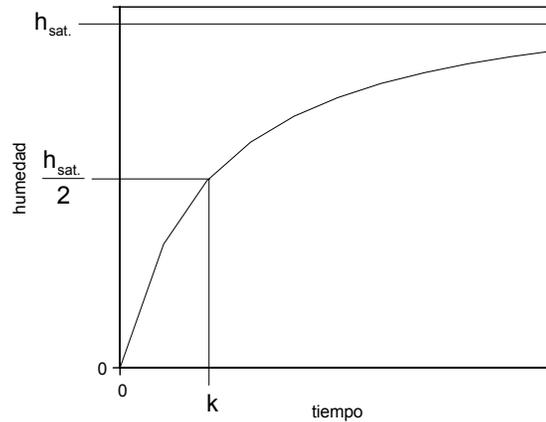
**a) Factores intrínsecos al grano de maíz**

Cuando la humedad endógena tienda a cero, el tamaño del grano sea pequeño, posiblemente el grado de madurez, exista mayor daño en su estructura (que se encuentre quebrado o picado) o exista daño en los gránulos de almidón.

**b) Factores extrínsecas al gano de maíz**

El incremento de la temperatura y/o concentración de  $Ca(OH)_2$ .

Las razones por las cuales  $k$  incrementa son inversas a las razones por las que disminuye.



**Figura 6.1.1** Constantes de la ecuación (6.1.1), propuesta para describir la cinética de hidratación del grano de maíz en función del tiempo de nixtamalización.

Para encontrar las constantes  $h_{sat.}$  y  $k$  en la ecuación (6.1.1), utilizamos dos métodos de ajuste ya conocidos: a) Método **Eadie-hofstee** y b) Método **Lineweaver-burk**, ambos aplicados para el proceso de hidratado, que describimos a continuación.

a) **Método Eadie-hofstee para la cinética de hidratación**

La ecuación (6.1.1) se reacomoda, ecuación (6.1.2), de tal forma que los datos experimentales, humedad y tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.1.3), para encontrar las constantes  $h_{sat.}$  y  $k$ .

$$h = h_{sat.} - k \cdot \frac{h}{t} \quad (6.1.2)$$

$$y = a + bx \quad (6.1.3)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.1.2) con la ecuación (6.1.3), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

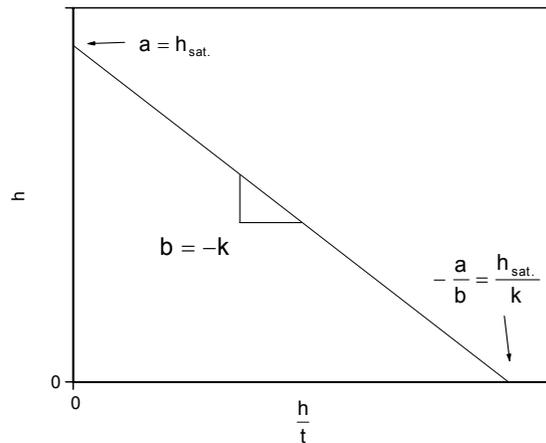
$$x = \frac{h}{t}$$

$$y = h$$

$$a = h_{sat.}$$

$$b = -k$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.1.2) de forma grafica en la figura 6.1.2.



**Figura 6.1.2** Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.1.1), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz, por el método de **Eadie-hofstee**.

**b) Método Lineweaver-burk para la cinética de hidratación**

La ecuación (6.1.1) se reacomoda, ecuación (6.1.4), de tal forma que los datos experimentales, humedad y tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.1.5), para encontrar las constantes  $h_{sat.}$  y  $k$ .

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{sat.}} + \frac{k}{h_{sat.}} \cdot \frac{1}{t} \quad (6.1.4)$$

$$y = a + bx \quad (6.1.5)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.1.4) con la ecuación (6.1.5), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

$$x = t^{-1}$$

$$y = h^{-1}$$

$$a = \frac{1}{h_{sat.}}$$

Despejando  $h_{sat.}$

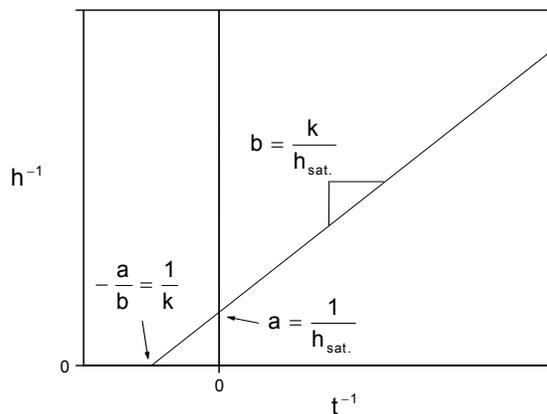
$$h_{sat.} = \frac{1}{a}$$

$$b = \frac{k}{h_{sat.}}$$

Despejando  $k$

$$k = b \cdot h_{sat.}$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.1.4) de forma grafica en la figura 6.1.3.



**Figura 6.1.3** Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.1.1), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz, por el método de **Lineweaver-burk**.

### 6.1.3 Cálculo de las constantes del modelo de hidratación

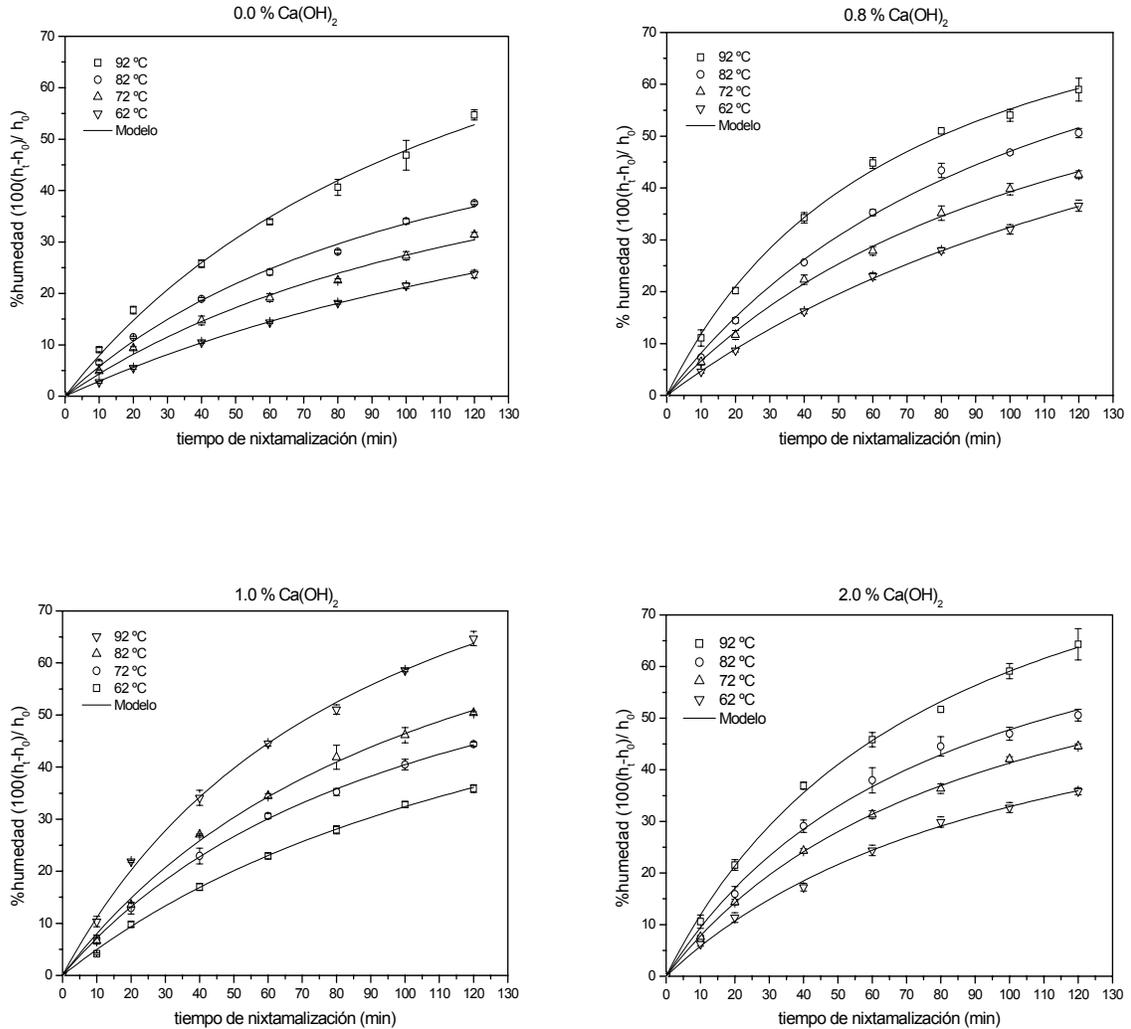
De las tablas 6.1.5, 6.1.6, 6.1.7 y 6.1.8 y con la ecuación (6.1.1) ajustada a una recta por el método de **Lineweaver-burk** para el proceso de hidratación (pág. 35), se calcularon las constantes  $h_{sat.}$ ,  $k$  y  $r$  de la tabla 6.1.9.

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t}$$

Temperatura °C	Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz %m/m	$h_{sat.}$ %m/m	$k$ min	$r$
62	0.0	96.9336	340.8173	0.9997
	0.8	100.6349	209.1113	0.9999
	1.0	229.7272	525.7561	0.9945
	2.0	58.0049	82.9042	0.9989
72	0.0	52.3072	96.7565	0.9990
	0.8	91.9396	133.2068	0.9995
	1.0	87.1152	114.0200	0.9999
	2.0	83.0676	98.3841	0.9998
82	0.0	57.3550	78.4160	0.9994
	0.8	132.2183	168.8127	0.9995
	1.0	189.2677	271.3979	0.9984
	2.0	176.6771	226.1643	0.9958
92	0.0	83.6043	82.3040	0.9991
	0.8	103.4676	83.0987	0.9998
	1.0	132.2224	114.9919	0.9964
	2.0	134.7653	114.9488	0.9976

**Tabla 6.1.9** Constantes de la cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

En la figura 6.1.4 se grafican los promedios de hidratación, tablas 6.1.5, 6.1.6, 6.1.7 y 6.1.8, de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización, con sus barras de error y el modelo matemático propuesto (6.1.1) para este propósito.



**Figura 6.1.4** Cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{maíz}$ .

### 6.1.4 Rapidez de hidratación

Para determinar la rapidez con que el grano absorbe agua, la ecuación (6.1.1) se deriva con respecto del tiempo y evalúa su valor absoluto para obtener a la ecuación (6.1.6).

$$|V| = \left| \frac{dh}{dt} \right| = \frac{h_{sat.} \cdot k}{(k+t)^2} \quad (6.1.6)$$

Condiciones de frontera que debe de cumplir la rapidez de hidratación:

$$t \rightarrow 0 \quad V = V_{m\acute{a}x.} = \frac{h_{sat.}}{k} \quad (1) \qquad t \rightarrow \infty \quad V = 0 \quad (2)$$

Sustituyendo las condiciones de frontera en la ecuación (6.1.6):

$$\lim_{t \rightarrow 0} (V) = \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{h_{sat.} \cdot k}{(k+t)^2} \right) = \frac{h_{sat.} \cdot k}{k^2} = \frac{h_{sat.}}{k} = V_{m\acute{a}x.}$$

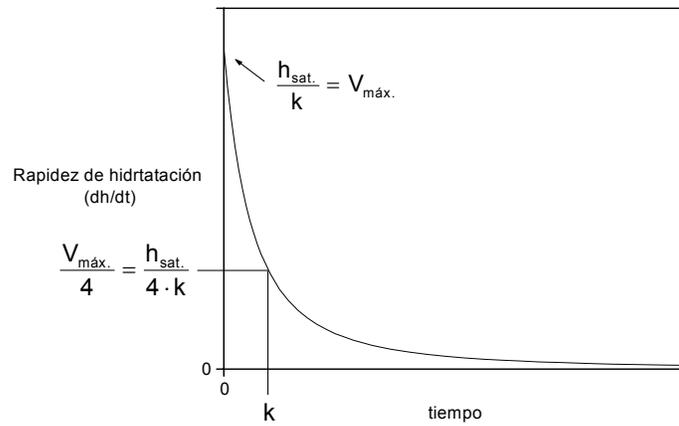
$$\lim_{t \rightarrow \infty} (V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{h_{sat.} \cdot k}{(k+t)^2} \right) = 0$$

Debido a que  $k$  tiene unidades de tiempo, es una constante temporal y se define como:

$$\lim_{t \rightarrow k} (V) = \lim_{t \rightarrow k} \left( \frac{h_{sat.} \cdot k}{(k+t)^2} \right) = \frac{h_{sat.} \cdot k}{4 \cdot k^2} = \frac{h_{sat.}}{4 \cdot k} = \frac{V_{m\acute{a}x.}}{4}$$

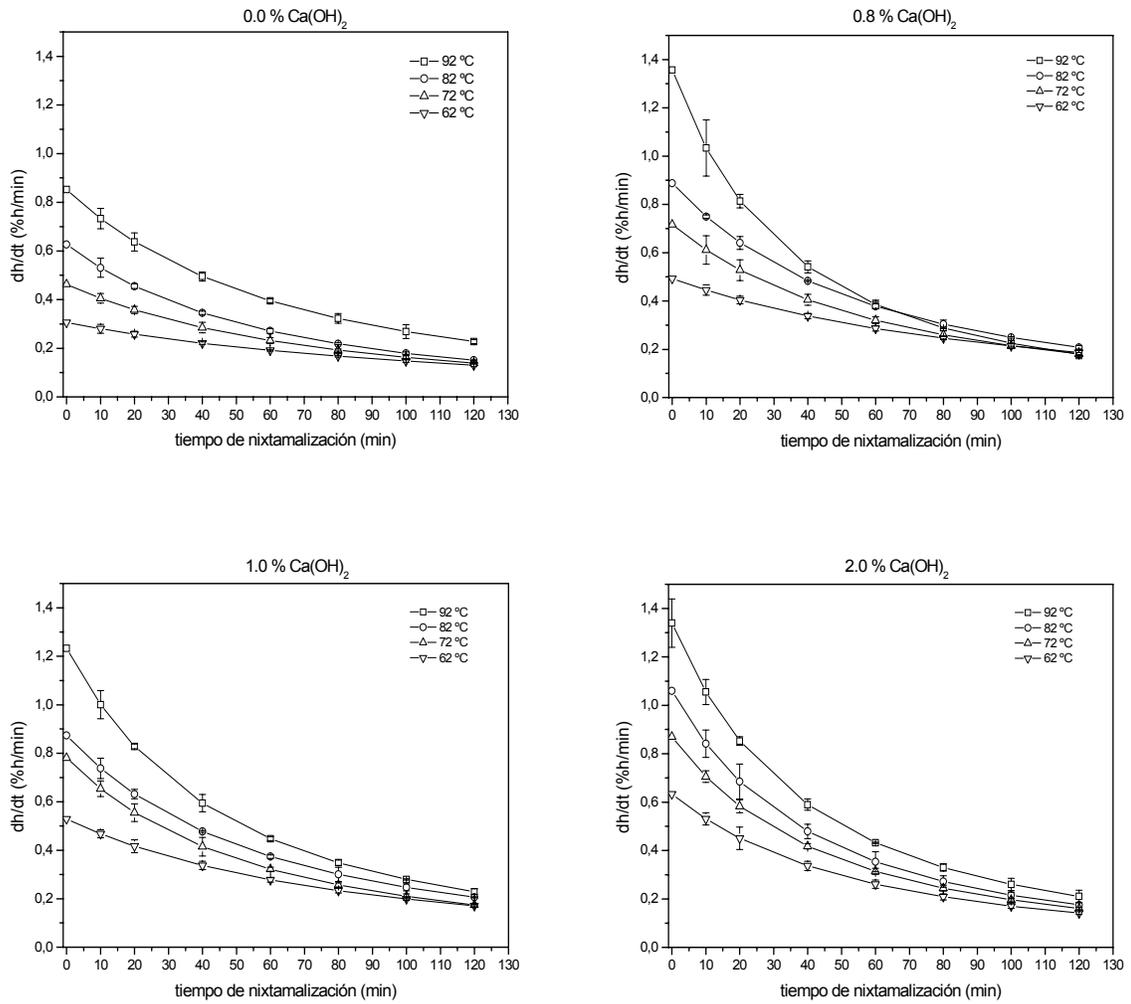
La primera derivada ecuación (6.1.6) de la ecuación de hidratación (6.1.1), cumple con las condiciones de frontera (1) y (2), por lo cual podemos modelar la rapidez de hidratación adecuadamente.

La figura 6.1.5 muestra gráficamente la ecuación (6.1.6) donde es máxima cuando  $t \rightarrow 0$  y mínima cuando  $t \rightarrow \infty$ , además se muestra el límite cuando  $k \rightarrow t$ .



**Figura 6.1.5** Constantes de rapidez de hidratación, ecuación (6.1.6), del grano del maíz.

En la figura 6.1.6 se tiene de forma grafica la rapidez de hidratación, la cual se modelo aplicando las constantes de la tabla 6.1.9 a la ecuación (6.1.6).



**Figura 6.1.6** Rapidez de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización, para diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ /maíz.

### 6.1.5 Relación entre el modelo de hidratación propuesto con la ecuación de Peleg

Entre la ecuación de **Peleg** (1.1.1) y la ecuación propuesta a través del cambio de parámetros de la ecuación de **Michaelis-Menten** (6.1.1) para el propósito de describir la cinética de hidratación, existen las relaciones: (1), (2) y (3).

$$M(t) - M_0 = h \quad (1) \quad k_1 = \frac{k}{h_{sat.}} \quad (2) \quad k_2 = \frac{1}{h_{sat.}} \quad (3)$$

Por lo tanto se puede convertir la ecuación de **Peleg** en la ecuación propuesta (6.1.1) de la siguiente forma:

$$M(t) = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \quad (1.1.1)$$

$$h = M(t) - M_0 = \frac{t}{\frac{k}{h_{sat.}} + \frac{1}{h_{sat.}} \cdot t} = \frac{t}{\left(\frac{1}{h_{sat.}}\right)(k + t)}$$

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \quad (6.1.1)$$

Si se observa el método de ajuste **Lineweaver-burk** (pág. 35) a una línea recta de la ecuación (6.1.1) veremos que:  $b = k_1$  y  $a = k_2$ .

La ecuación de rapidez de hidratación (6.1.6) con la ecuación de **Peleg** en la constante  $k_1$  guarda la siguiente relación.

$$\frac{1}{k_1} = \frac{h_{sat.}}{k} = V_{m\acute{a}x.}$$

## 6.1.6 Análisis de la cinética de hidratación del proceso de nixtamalización

En la figura 6.1.4 podemos observar los perfiles de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas y con diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ /maíz en función del tiempo de nixtamalización. De acuerdo con el ajuste por la ecuación de **Michaelis-Menten** a los datos experimentales se obtiene un coeficiente de determinación de  $r^2$  de 0.9954 a 0.9999 con  $P \leq 0.05$ , se puede señalar que esta ecuación es adecuada para predecir y modelar las cinéticas de hidratación de los granos de maíz durante la nixtamalización alcalina con diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ . El modelo matemático predice que incrementos de la hidratación del grano de maíz para tiempos cortos  $t \rightarrow 0$  tiende a cero y para tiempos largos  $t \rightarrow \infty$  tiende a un valor de saturación. Igualmente se observan que incrementos de la temperatura de nixtamalización, la hidratación es mayor para tiempos cortos, y decrece gradualmente para tiempos largos tendiendo a un punto de saturación, estos resultados están de acuerdo con el modelo matemático que se propone a través de la ecuación de **Michaelis-Menten**. Se puede afirmar que el incremento de la temperatura de nixtamalización al agregarle  $\text{Ca(OH)}_2$  produce una mayor hidratación del grano de maíz de manera significativa comparado sin adición de (cal)  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Las curvas de hidratación a (62, 72, 82, 92) °C exhiben un comportamiento típico de la hidratación del grano de maíz de acuerdo con Gutiérrez *et al.*, 2007 y Fan *et al.*, 1963. La pérdida de materia seca no influye de manera significativa en los perfiles de hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización según lo publicado previamente por Resio *et al.*, 2006. Estos resultados también están de acuerdo con lo publicado previamente por Trejo González *et al.*, 1982, en el cual demostraron que la incorporación de agua al interior del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización sigue un proceso no lineal con el incremento del tiempo de reposo. La humedad óptima del nixtamal es aproximadamente del 50% de acuerdo con Bedolla, *et al.*, 1983, esta es reportada para el maíz cocido a punto de ebullición por 25 minutos y reposado en su agua de nixtamalización por 15 horas.

Esto pareciera contradictorio ya que en este trabajo se alcanza una hidratación del 65%, pero estos resultados obtenidos en esta investigación están de acuerdo con Noorbakhsh *et al.*, 2006, donde demostraron que la hidratación del grano de maíz depende del tiempo y temperatura del proceso de nixtamalización.

Como se indica en el trabajo de Gutiérrez *et al.*, 2007, donde demostraron que durante la hidratación en la fase de nixtamalización un 35% y en la etapa de reposo se incrementara al 50%. Entonces se puede mencionar que el punto de saturación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización dependerá del tiempo, temperatura de nixtamalización y de la concentración del  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Estos resultados están de acuerdo con lo previamente publicado por Martines Herrera *et al.*, 1979, reportaron que al disminuir la concentración del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el agua de nixtamalización se incrementa el tiempo de nixtamalización. Existiendo una relación entre el tiempo de nixtamalización óptimo y la concentración del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el agua de nixtamalización.

En la figura 6.1.6 se puede observar la rapidez de hidratación de los granos de maíz a diferentes temperaturas de nixtamalización y con diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en función del tiempo. La rapidez de hidratación incrementa con el aumento de la temperatura de nixtamalización y concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , observando mayor rapidez para tiempos cortos  $t \rightarrow 0$  y alcanzado una rapidez mínima para tiempos largos  $t \rightarrow \infty$ . Este comportamiento puede ser modelado derivando la ecuación de **Michaelis-Menten** con respecto del tiempo. Los altos valores de la rapidez de hidratación para tiempos cortos se deben a la naturaleza de la capilaridad presente en la superficie del grano de maíz. Cuando estas capilaridades son expuestas al agua, se activa la succión de las zonas capilares dando origen al gradiente de hidratación causando una rápida hidratación de los granos de maíz de acuerdo con Noorbakhsh *et al.*, 2006. Los valores de la rapidez de la hidratación dependen del tiempo, la temperatura del agua de nixtamalización y de la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Podemos observar que la rapidez de hidratación decrece al disminuir la temperatura de nixtamalización y concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## 6.2 Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz

De los resultados experimentales obtenidos se calculo la humedad en función del tiempo de hidratación con la ecuación (5.1.1) y los de deshidratación con la ecuación (5.1.2).

### 6.2.1 Resultados experimentales

De la tabla 6.2.1 a la 6.2.9 se muestran los resultados de los experimentos de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, para las temperaturas de (70, 90, 80) °C, con (0.0, 0.4, 0.8) %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz, las muestras se realizaron por triplicado.

Tiempo		humedad (%m/m)				
min	Hidratación			Deshidratación		
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	18.029	18.000	18.249
15	8.282	9.293	10.214	13.153	13.421	13.447
30	14.211	12.859	14.977	10.017	10.398	10.449
45	15.945	15.217	17.733	7.940	8.445	8.398
60	18.249	16.865	19.530	6.479	7.067	6.908
1200	-----	-----	-----	3.294	3.354	3.399

**Tabla 6.2.1** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)				
min	Hidratación			Deshidratación		
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	20.292	20.822	21.351
15	9.652	10.225	9.716	15.710	15.729	15.748
30	14.274	15.053	14.541	12.661	12.413	12.164
45	16.986	17.631	17.424	10.486	10.080	9.675
60	18.768	21.320	19.343	8.857	8.350	7.844
1200	-----	-----	-----	3.234	3.375	3.425

**Tabla 6.2.2** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.4 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)				
min	Hidratación			Deshidratación		
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	23.252	20.135	22.766
15	10.166	9.004	10.284	18.421	13.978	16.078
30	15.659	16.071	15.733	15.307	10.368	11.875
45	19.100	18.765	19.107	13.133	8.114	8.988
60	21.457	20.152	21.402	11.529	6.715	6.884
1200	-----	-----	-----	2.848	2.972	3.038

**Tabla 6.2.3** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	25.109	23.850	25.975
15	11.578	11.173	12.388	15.557	14.951	17.344
30	17.109	17.668	17.702	10.434	10.486	12.229
45	20.809	21.655	20.656	7.285	7,740	8.845
60	25.23	25.702	22.536	5.076	5.831	6.441
1200	-----	-----	-----	-6.385	-6.988	-7.602

**Tabla 6.2.4** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	30.813	32.560	30,066
15	12.370	12.842	13.830	20.641	20.998	20.292
30	20.072	20.033	22.502	14.614	14.119	14.467
45	25.329	26.612	28.448	10.627	9.853	10.600
60	29.145	32.284	32.778	7.793	7.101	7.846
1200	-----	-----	-----	-7.224	-7.404	-7.330

**Tabla 6.2.5** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.4 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	32.973	33.719	33.367
15	14.612	15.564	13.409	21.998	21.547	21.763
30	23.364	23.110	22.125	15.803	13.942	15.048
45	29.192	29.757	28.246	11.824	9.432	10.670
60	33.352	32.973	32.780	9.052	6.969	7.590
1200	-----	-----	-----	-7.010	-7.284	-6.979

**Tabla 6.2.6** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 70 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	38.159	38.419	38.419
15	13.173	13.304	13.756	24.356	24.254	23.783
30	23.337	23.220	23.496	15.760	16.456	15.345
45	31.503	30.896	30.754	11.128	11.520	9.857
60	36.466	37.014	36.373	7.786	8.115	6.002
1200	-----	-----	-----	-8.129	-8.364	-7.794

**Tabla 6.2.7** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.0 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	45.746	45.143	48.266
15	17.987	18.152	10.113	27.523	26.614	26.570
30	31.245	30.318	18.363	17.570	16.002	15.459
45	41.422	42.152	25.222	11.299	10.407	8.705
60	49.481	49.624	31.015	6.986	6.725	4.166
1200	-----	-----	-----	-7.903	-7.395	-7.587

**Tabla 6.2.8** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.4 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación			Deshidratación		
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0	0	0	0	52.673	54.365	54.365
15	18.706	17.107	15.142	33.747	33.743	32.435
30	32.158	32.342	28.864	20.606	21.467	18.429
45	42.679	44.548	41.357	13.263	15.184	10.896
60	52.842	50.14	52.779	8.650	11.225	6.053
1200	-----	-----	-----	-7.895	-7.425	-6.893

**Tabla 6.2.9** Resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz a 90 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

En las tablas 6.2.10, 6.2.11 y 6.2.12 se tienen los promedios de los experimentos del proceso de nixtamalización-secado.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )			Deshidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )		
	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	0	0	0	18.154	20.316	21.527
15	9.263	9.864	9.818	13.340	15.729	16.159
30	14.016	14.623	15.821	10.288	12.413	12.517
45	16.298	17.347	18.991	8.261	10.080	10.079
60	18.154	20.316	21.527	6.818	8.350	8.376
1200	-----	-----	-----	3.349	3.345	2.953

**Tabla 6.2.10** Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 50 °C.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )			Deshidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )		
	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	0	0	0	24.734	31.274	33.194
15	11.713	13.014	14.528	15.951	20.644	21.769
30	17.493	20.869	22.867	11.050	14.400	14.931
45	21.040	26.796	29.065	7.957	10.360	10.642
60	24.734	31.274	33.194	5.783	7.580	7.870
1200	-----	-----	-----	-6.992	-7.320	-7.091

**Tabla 6.2.11** Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 70 °C.

Tiempo	humedad (%m/m)					
	Hidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )			Deshidratación, (%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> )		
min	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	0	0	0	37.475	44.879	52.861
15	13.411	15.417	16.985	24.131	26.902	33.308
30	23.351	26.642	31.121	15.854	16.344	20.167
45	31.051	36.265	42.861	10.835	10.137	13.114
60	37.475	44.879	52.861	7.301	5.959	8.644
1200	-----	-----	-----	-8.096	-7.628	-7.404

**Tabla 6.2.12** Promedios de los resultados experimentales del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 90 °C.

## 6.2.2 Propuesta de dos modelos matemáticos de deshidratación

Para poder desarrollar un modelo del proceso de secado es necesario que se cumplan las siguientes condiciones de frontera. Propuestas con base en lo observado experimentalmente.

$$t \rightarrow 0 \quad h = h_{m\acute{a}x.} \quad (1)$$

$$t \rightarrow \infty \quad h = h_{m\acute{i}n.} \quad (2)$$

Para este propósito se desarrollaron dos métodos distintos.

- 1) **Se propone invertir la ecuación (6.1.1) de hidratación para describir el proceso de deshidratación**

Reescribiendo esta ecuación, (el 0 es por que la ecuación parte del origen).

$$h = 0 + \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \quad (6.1.1)$$

Para el proceso de deshidratación la humedad del grano disminuye conforme incrementa el tiempo de secado, opuesto a la hidratación, por lo tanto la ecuación (6.1.2) queda de la siguiente forma.

$$h \approx 0 - \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t}$$

Por otro lado la deshidratación no parte de 0, parte de un valor máximo, por lo tanto tenemos que:

$$h \approx h_{m\acute{a}x.} - \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t}$$

Si cambiamos a  $h_{sat.}$  por  $h_{m\acute{a}x.}$ , el límite de la humedad, cuando el  $t \rightarrow \infty$ , es 0, esto significaría que el total de agua introducida al grano de maíz durante la hidratación fue extraída durante la deshidratación, pero puede darse el caso de que quede un remanente de  $H_2O$ , o que se extraiga el total más  $H_2O$  endógena, por lo tanto  $h$  debe de tomar valores de:  $-h$ , 0 y  $h$ .

$$h \approx h_{m\acute{a}x.} - \frac{h_{m\acute{a}x.} \cdot t}{k + t}$$

Y finalmente a  $h_{m\acute{a}x.}$  se le resta  $h_{min.}$ , con esto el límite de la humedad cuando  $t \rightarrow \infty$ , queda como  $h_{min.}$ , en lugar de 0.

$$h = h_{m\acute{a}x.} - \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}) \cdot t}{k + t} \quad (6.2.1)$$

Donde:

$t$  es el tiempo transcurrido durante el secado.

$h_{min.}$  es la humedad a la cual se acerca asintóticamente el grano de maíz en medida que el tiempo de secado transcurre, es decir la humedad que tendría si se secara por un tiempo infinito, como lo muestra el límite en esta condición de frontera. Si  $h_{min.}$  es negativa, significa que extrajimos humedad endógena.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (h) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( h_{m\acute{a}x.} - \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}) \cdot t}{k + t} \right) = h_{min.}$$

$h_{m\acute{a}x.}$  es la humedad que tiene el grano de maíz en el instante en que empieza a secarse menos la humedad endógena, es decir cuando el tiempo es igual a cero:

$$\lim_{t \rightarrow 0} (h) = \lim_{t \rightarrow 0} \left( h_{m\acute{a}x.} - \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot t}{k + t} \right) = h_{m\acute{a}x.}$$

$k$  es una constante temporal y por lo tanto se define como lo muestra el análisis  $t \rightarrow k$ .

$$\lim_{t \rightarrow k} (h) = \lim_{t \rightarrow k} \left( h_{m\acute{a}x.} - \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot t}{k + t} \right) = \frac{h_{m\acute{i}n.} + h_{m\acute{a}x.}}{2}$$

- 2) Se propone que el logaritmo de la deshidratación guarda proporcionalidad lineal con respecto del tiempo

$$\ln(y) = x \quad \text{o} \quad y = e^x$$

En esta ecuación  $y$  se incrementa exponencialmente con respecto de  $x$ , pero el proceso de deshidratado es inverso, es decir la humedad disminuye conforme el tiempo se incrementa.

$$h \approx \frac{1}{e^t} \quad \text{o} \quad h \approx e^{-t}$$

Podemos observar que cuando  $t \rightarrow 0$  el valor de  $h = 1$ , pero  $h$  debe de tomar valores distintos, por lo tanto:

$$h \approx A \cdot e^{-t}$$

Cuando  $t \rightarrow \infty$  tenemos que  $h = 0$ , pero el grano al deshidratarse puede ser que parte del agua se integre a sus estructuras poliméricas de tal forma que no pueda ser extraída totalmente, por lo tanto, necesitamos que cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $h = -B, 0, B$ . Si  $B$  es: positivo (significa que no se extrajo el total de  $H_2O$  que absorbió el grano), cero (quiere decir que el total del  $H_2O$  que absorbió inicialmente fue extraída) y negativo (se extrajo el total del  $H_2O$  más parte del  $H_2O$  endógena).

$$h \approx B + A \cdot e^{-t}$$

Como  $B$  es el valor mínimo al que llega la función (cuando  $t \rightarrow \infty$ ) tenemos que sustituyendo a  $B$  por  $h_{\min.}$ :

$$h \approx h_{\min.} + A \cdot e^{-t}$$

La ecuación parte  $t \rightarrow 0$  en  $h_{\min.} + A$  y termina  $t \rightarrow \infty$  en  $h_{\min.}$ . Desde otro punto de vista en el momento en el que  $t \rightarrow 0$  su humedad es máxima  $h_{\max.}$ , por lo tanto:

$$h_{\min.} + A = h_{\max.} \quad \text{Despejando } A \quad A = h_{\max.} - h_{\min.}$$

Sustituyendo  $A$ :

$$h \approx h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot e^{-t}$$

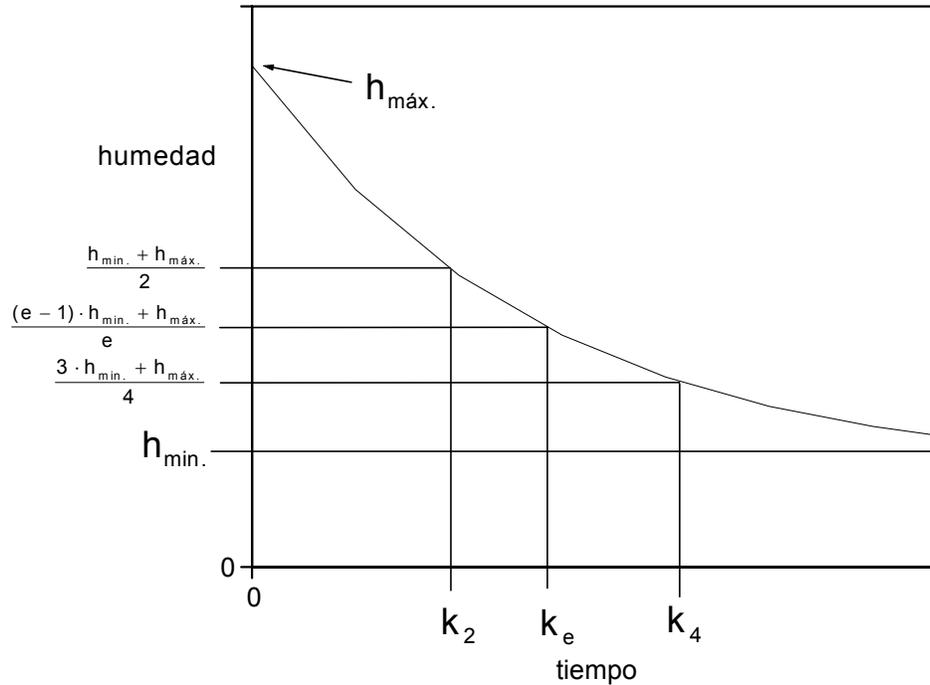
Para poder ajustar la curvatura de la ecuación a datos experimentales se agrega una constante  $k$  al exponente, el exponente debe de ser adimensional por lo tanto  $k$  tiene unidades de tiempo<sup>-1</sup> para que sus unidades se cancelen con las del tiempo.

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot e^{-t \cdot k}$$

En las ecuaciones, de hidratación (6.1.1) y deshidratación (6.2.1)  $k$  tiene unidades de tiempo por lo tanto  $k$  pasa del numerador al denominador para que sus unidades sean iguales.

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot e^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \quad (6.2.2)$$

El valor de  $k$  depende de la base del logaritmo, como se muestra en la figura 6.2.1, que a continuación se muestra.



**Figura 6.2.1** Valores de  $k$  para las bases de logaritmos 2,  $e$  (2.7183...) y 4 de la ecuación (6.2.2), propuesta para la cinética de deshidratado del grano de maíz.

Si en la ecuación (6.2.2), la base del logaritmo la cambiamos por base 2, tenemos que los límites en las condiciones de frontera son los mismos que la ecuación (6.2.1).

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot e^{-\left(\ln(2) \frac{t}{k}\right)}$$

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \quad (6.2.3)$$

Donde:  $h_{\min.}$ ,  $h_{\max.}$  y  $k$ , significan lo mismo que en la ecuación (6.2.1).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (h) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \right) = h_{\min.}$$

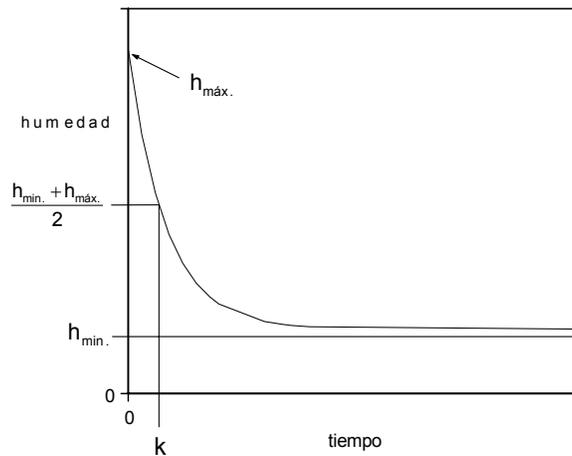
$$\lim_{t \rightarrow 0} (h) = \lim_{t \rightarrow 0} \left( h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \right) = h_{\max.}$$

$k$  es una constante temporal como en la ecuación (6.2.1) de deshidratación y en la ecuación de hidratación (6.1.1).

$$\lim_{t \rightarrow k} (h) = \lim_{t \rightarrow k} \left( h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \right) = \frac{h_{\min.} + h_{\max.}}{2}$$

Probablemente  $k$  cambie por las mismas razones anteriormente explicadas en el modelo de hidratación (6.1.1), pág. 33.

Viendo de forma grafica los limites de las ecuaciones (6.2.1) y (6.2.3), en la figura 6.2.2.



**Figura 6.2.2** Límites de las ecuaciones (6.2.1) y (6.2.3), propuestas para describir el proceso de deshidratación del grano de maíz en función del tiempo.

Para encontrar las constantes  $h_{\min.}$  y  $k$  de la ecuación (6.2.1), se propone que el valor de  $h_{\max.}$ , se determine de forma experimental, método a) **Eadie-hofstee** y b) **Lineweaver-burk**, ambos para el proceso de deshidratado.

En el caso de la ecuación (6.2.3), se propone que el valor aproximado de  $h_{\min.}$  se determine de forma experimental y se calcule  $h_{\max.}$  y  $k$ , c) Método de logaritmos.

a) **Método Eadie-hofstee para la cinética de deshidratación**

La ecuación (6.2.1) se reacomoda, ecuación (6.2.4), de tal forma que los datos experimentales, humedad y tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.2.5):

$$h_{m\acute{a}x.} - h = (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) - k \cdot \frac{h_{m\acute{a}x.} - h}{t} \quad (6.2.4)$$

$$y = a + bx \quad (6.2.5)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.2.4) con la ecuación (6.2.5), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

$$x = \frac{h_{m\acute{a}x.} - h}{t}$$

$$y = h_{m\acute{a}x.} - h$$

$$a = h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}$$

Despejando  $h_{m\acute{i}n.}$

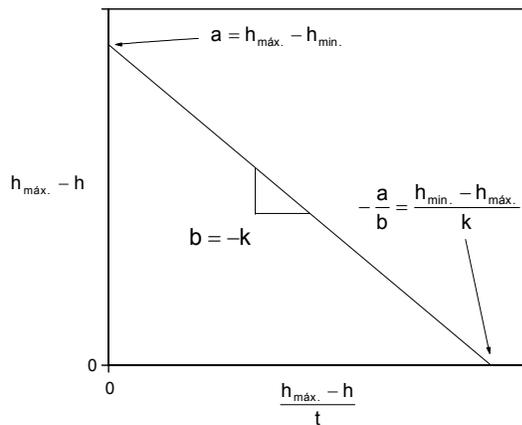
$$h_{m\acute{i}n.} = h_{m\acute{a}x.} - a$$

$$b = -k$$

Despejando  $k$

$$-b = k$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.2.4) de forma grafica en la figura 6.2.3.



**Figura 6.2.3**

Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.2), propuesta para el proceso de hidratación del grano de maíz. Método **Eadie-hofstee** para el proceso de secado.

**b) Método Lineweaver-burk para la cinética de deshidratación**

La ecuación (6.2.1) se reacomoda, ecuación (6.2.6), de tal forma que los datos experimentales, humedad y tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.2.7):

$$\frac{1}{h_{m\acute{a}x.} - h} = \frac{1}{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}} + \frac{k}{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}} \cdot \frac{1}{t} \quad (6.2.6)$$

$$y = a + bx \quad (6.2.7)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.2.6) con la ecuación (6.2.7), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

$$x = t^{-1}$$

$$y = (h_{m\acute{a}x.} - h)^{-1}$$

$$a = \frac{1}{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}}$$

Despejando  $h_{min.}$

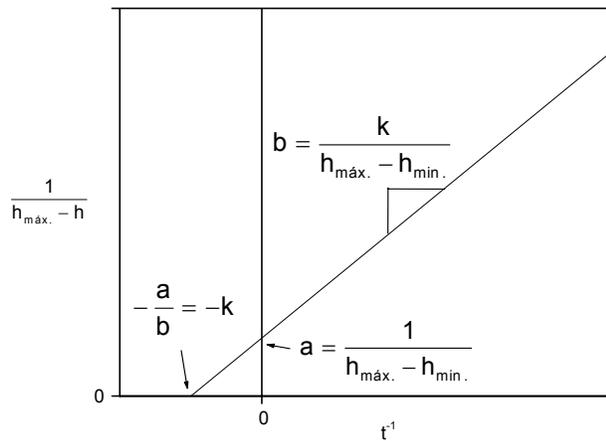
$$h_{min.} = h_{m\acute{a}x.} - \frac{1}{a}$$

$$b = \frac{k}{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}}$$

Despejando  $k$

$$k = b \cdot (h_{m\acute{a}x.} - h_{min.})$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.2.6) de forma grafica en la figura 6.2.4 y la forma en que se obtienen los parámetros.



**Figura 6.2.4**

Ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.1), propuesta para el proceso de deshidratación del maíz. Método **Lineweaver-burk** para el proceso de secado.

c) **Método por logaritmos para la cinética de deshidratación**

La ecuación (6.2.2) se reacomoda, ecuación (6.2.9), de tal forma que los datos experimentales, humedad y tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.2.10):

$$h - h_{\min.} = (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)}$$

$$h - h_{\min.} = 2^{\left[\log_{(2)}(h_{\max.} - h_{\min.}) - \frac{t}{k}\right]}$$

$$\log_{(2)}(h - h_{\min.}) = \log_{(2)}(h_{\max.} - h_{\min.}) - \frac{t}{k} \quad (6.2.8)$$

Si utilizamos logaritmo natural en lugar de logaritmo base 2, para el cálculo.

$$\frac{\ln(h - h_{\min.})}{\ln(2)} = \frac{\ln(h_{\max.} - h_{\min.})}{\ln(2)} - \frac{t}{k} \quad (6.2.9)$$

$$y = a + bx \quad (6.2.10)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.2.9) con la ecuación (6.2.10), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

$$x = t$$

$$y = \frac{\ln(h - h_{\min.})}{\ln(2)}$$

$$a = \frac{\ln(h_{\max.} - h_{\min.})}{\ln(2)}$$

Despejando  $h_{\max.}$

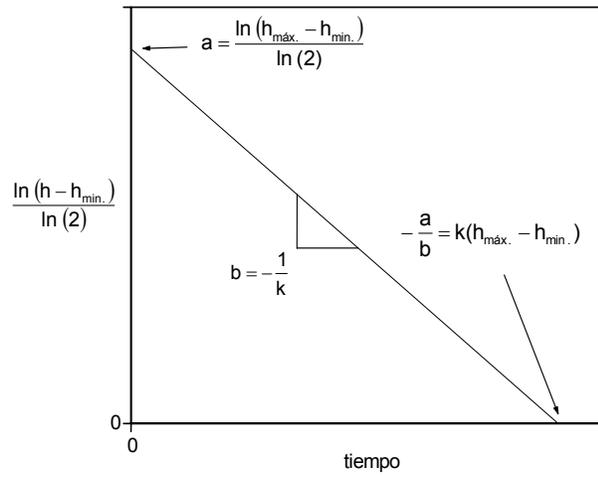
$$h_{\max.} = e^{a \cdot \ln(2)} + h_{\min.}$$

$$b = -\frac{1}{k}$$

Despejando  $k$

$$k = -\frac{1}{b}$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.2.9) de forma grafica en la figura 6.2.5.



**Figura 6.2.5** Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (6.2.3), propuesta para la cinética de deshidratación del grano de maíz, método por logaritmos.

### 6.2.3 Cálculo de las constantes de los modelos de hidratación-deshidratación

Los promedios de los resultados experimentales de hidratación, tablas 6.2.10, 6.2.11 y 6.2.12, se ajustaron con el método **Lineweaver-burk** (pág. 35) a la ecuación (6.1.1), en la tabla 6.2.13 se muestran las constantes  $h_{sat.}$ ,  $k$  y  $r$  obtenidas de este ajuste.

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t}$$

$Ca(OH)_2$ /maíz % m/m	Temp. °C	$h_{sat.}$ %m/m	$k$ min	$r$
0.0	50	26.8163	28.3017	0.9995
	70	36.9326	32.4933	0.9986
	90	91.8886	87.8264	0.9983
0.4	50	29.6261	30.2081	0.9986
	70	57.1687	51.0749	0.9997
	90	115.0842	97.3595	0.9997
0.8	50	36.3254	40.2919	0.9994
	70	57.4361	44.4359	0.9998
	90	180.0247	143.9247	0.9975

**Tabla 6.2.13** Constantes de la ecuación propuesta (6.1.1) para la cinética de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.

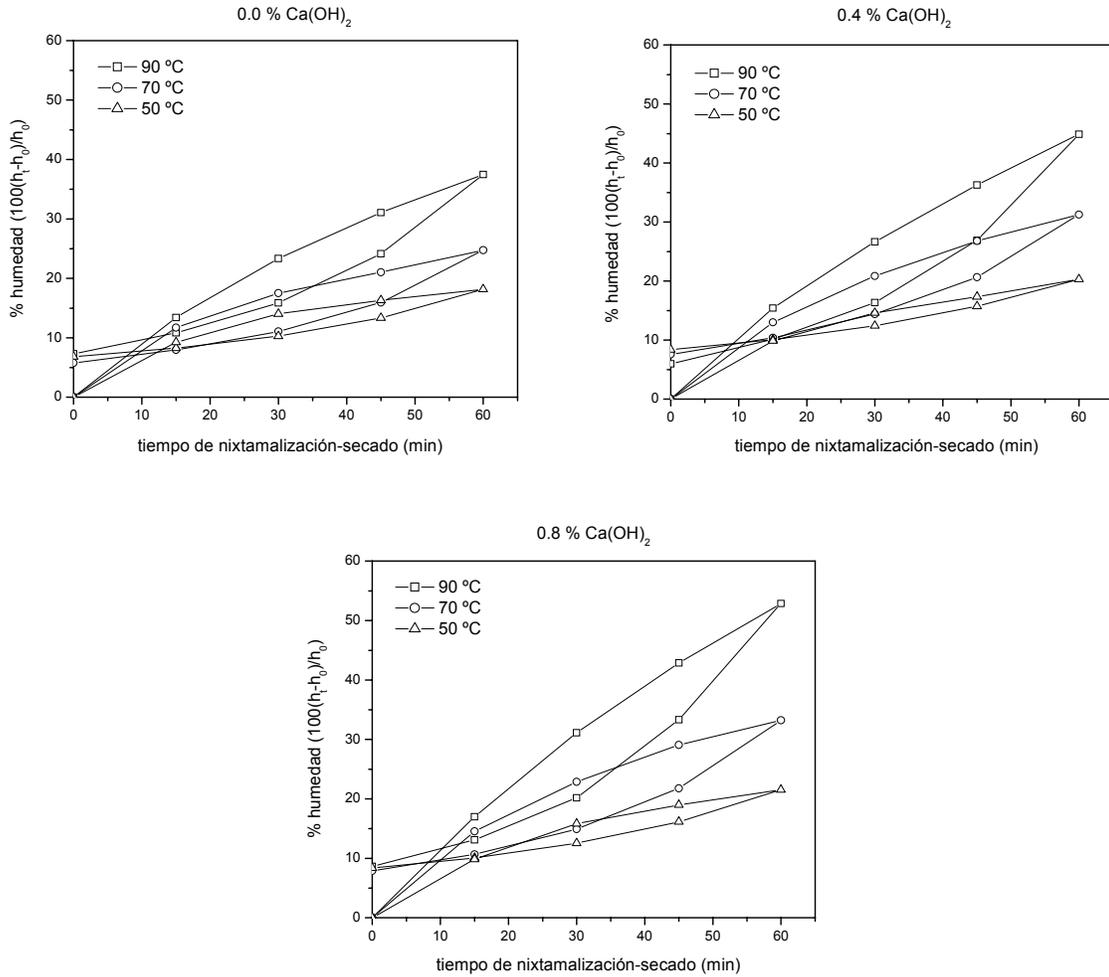
Los promedios de los resultados experimentales de deshidratación, tablas 6.2.10, 6.2.11 y 6.2.12, se ajustaron con el método de logaritmos (pág. 58) a la ecuación (6.2.3), en la tabla 6.2.14 se muestran las constantes  $h_{\min.}$ ,  $h_{\max.}$ ,  $k$  y  $r$  obtenidas de este ajuste.

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)}$$

$\text{Ca(OH)}_2/\text{maíz}$	Temp.	$h_{\min.}$	$h_{\max.}$	$k$	$r$
% m/m	°C	%m/m	min		
0.0	50	3.3490	17.8804	28.7836	0.9996
	70	-6.9920	22.8683	46.2579	0.9894
	90	-8.0957	35.2426	38.4763	0.9943
0.4	50	3.3447	20.1946	34.0767	0.9999
	70	-7.0910	30.9966	42.1265	0.9916
	90	-7.6283	42.1142	30.8685	0.9957
0.8	50	2.9527	21.1053	33.7676	0.9990
	70	-7.0910	30.9966	42.1265	0.9916
	90	-7.4043	49.9991	31.2082	0.9950

**Tabla 6.2.14** Constantes de la ecuación propuesta (6.2.3) para la cinética de deshidratado del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.

En la figura 6.2.6 se describen las gráficas de la cinética de hidratación-deshidratación del grano de maíz de las tablas 6.2.10, 6.2.11 y 6.2.12, donde sus constantes de hidratación se encuentran en la tabla 6.2.13 y sus constantes de deshidratación en la tabla 6.2.14.



**Figura 6.2.6** Gráficas de la cinética de hidratación-deshidratación, del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.

## 6.2.4 Rapidez de hidratación-deshidratación

La rapidez de hidratación se calculo con la ecuación (6.1.6) y con las constantes de la tabla 6.2.13.

Las ecuaciones de rapidez de deshidratación se obtienen al derivar las ecuaciones (6.2.1) y (6.2.3) de deshidratación con respecto del tiempo, para esto las ecuaciones deben de cumplir las siguientes condiciones de frontera, con base a lo observado experimentalmente.

$$t \rightarrow 0 \quad V = V_{m\acute{a}x.} \quad (1)$$

$$t \rightarrow \infty \quad V = 0 \quad (2)$$

- 1) **Rapidez de deshidratación derivada de la ecuación (6.2.1) y evaluando el valor absoluto se obtiene lo siguiente**

$$|V| = \left| \frac{dh}{dt} \right| = \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot k}{(k + t)^2} \quad (6.2.11)$$

Evaluando las condiciones de frontera (1) y (2) en la ecuación (6.2.11) se obtiene:

$$\lim_{t \rightarrow 0} (V) = \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot k}{(k + t)^2} \right) = \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{k} = V_{m\acute{a}x.}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot k}{(k + t)^2} \right) = 0$$

$k$  es una constante temporal y por lo tanto se define como:

$$\lim_{t \rightarrow k} (V) = \lim_{t \rightarrow k} \left( \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot k}{(k + t)^2} \right) = \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{4k} = \frac{V_{m\acute{a}x.}}{4}$$

La ecuación (6.2.11) cumple adecuadamente con las condiciones (1) y (2).

- 2) Rapidez de deshidratación derivada de la ecuación (6.2.3) y evaluando el valor absoluto se obtiene lo siguiente

$$|V| = \left| \frac{dh}{dt} \right| = (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot \left( \frac{2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \cdot \ln(2)}{k} \right) \quad (6.2.12)$$

Evaluando las condiciones de frontera (1) y (2) en la ecuación (6.2.12).

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} (V) &= \lim_{t \rightarrow 0} \left( (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot \left( \frac{2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \cdot \ln(2)}{k} \right) \right) = \ln(2) \cdot \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{k} = V_{m\acute{a}x.} \approx \dots \\ &\dots \approx 0.69 \cdot \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{k} \approx V_{m\acute{a}x.} \end{aligned}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot \left( \frac{2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \cdot \ln(2)}{k} \right) \right) = 0$$

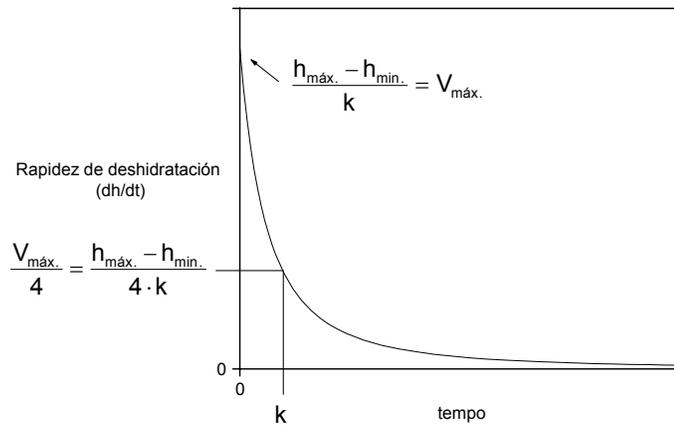
$k$  es una constante con unidades de tiempo por lo tanto encontramos:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow k} (V) &= \lim_{t \rightarrow k} \left( (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot \left( \frac{2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \cdot \ln(2)}{k} \right) \right) = \frac{\ln(2)}{2} \cdot \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{k} = \frac{V_{m\acute{a}x.}}{2} \approx \dots \\ &\dots \approx \frac{1}{2.89} \cdot \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}}{k} \approx \frac{V_{m\acute{a}x.}}{2} \end{aligned}$$

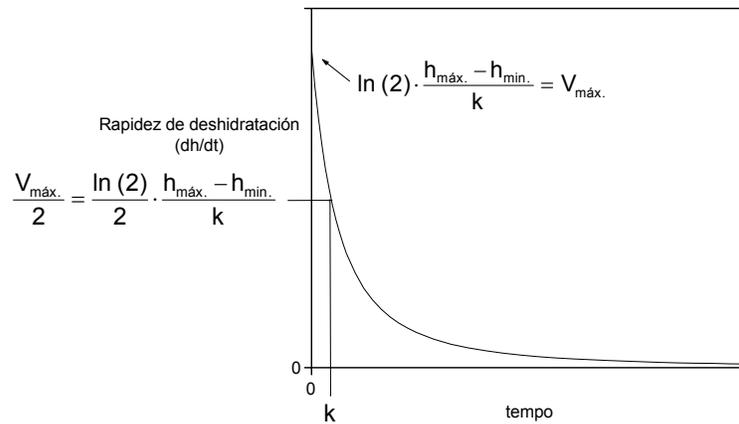
En la ecuación (6.2.12) la relación  $\ln(2)/k$  es una constante, si en lugar de 2 fuera 4 ó e (2.7183...) la relación fuera la misma. Esta constante sólo depende de las condiciones que hacen cambiar a  $k$ . Explicadas anteriormente en la ecuación de hidratación (6.1.1), pág. 33.

En las figuras 6.2.7 se muestra de forma grafica a la ecuación de rapidez de deshidratación (6.2.11), derivada de la ecuación (6.2.1), en la cual se observan sus condiciones de frontera.

En la figura 6.2.8 se tiene la grafica de la ecuación de rapidez de deshidratación (6.2.12), derivada de la ecuación (6.2.3), también se puede observar el significado matemático de  $V_{máx.}$  y  $k$ , los cuales pueden ser comparados con los de la figura 6.2.7.



**Figura 6.2.7** Constantes de rapidez de deshidratación en función del tiempo de secado de la ecuación (6.2.11).



**Figura 6.2.8** Constantes de rapidez de deshidratación en función del tiempo de secado de la ecuación (6.2.12).

La ecuación que se utilizó para encontrar las constantes  $h_{\min.}$ ,  $h_{\max.}$  y  $k$ , para la rapidez de deshidratación fue la (6.2.11) y el método empleado fue el de **Lineweaver-burk** para la cinética de deshidratación (pág. 57), los resultados se muestran en la tabla 6.2.15.

$$|V| = \left| \frac{dh}{dt} \right| = \frac{(h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot k}{(k + t)^2}$$

$\text{Ca(OH)}_2/\text{maíz}$ %m/m	Temp. °C	$h_{\min.}$ %m/m	$h_{\max.}$ %m/m	$k$ min	$r$
0.0	50	0.5931	18.1540	38.5817	-0.9934
	70	-7.0773	24.7340	39.5360	-0.9998
	90	-12.3405	37.4750	40.4463	-0.9990
0.4	50	-0.7476	20.3160	52.3648	-0.9941
	70	-8.8709	31.2740	41.5802	-0.9999
	90	-13.8834	44.8790	33.2689	-0.9939
0.8	50	-0.5443	21.5270	45.4890	-0.9954
	70	-9.3154	33.1940	40.5601	-0.9998
	90	-17.2080	52.8610	37.4811	-0.9939

**Tabla 6.2.15** Constantes de rapidez de deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura del grano de maíz.

En las tablas 6.2.16, 6.2.17 y 6.2.18 se tiene la rapidez de hidratación la cual fue calculada aplicando las constantes de la tabla 6.2.13 a la ecuación (6.1.6). Para la rapidez de deshidratación se utilizó a las constantes de la tabla 6.2.15 aplicadas a la ecuación (6.2.11).

Tiempo min	Rapidez (%m/m·humedad/min)					
	%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , hidratación			%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , deshidratación		
	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	0.9475	0.9807	0.9016	0.4552	0.4022	0.4852
15	0.4048	0.4379	0.4787	0.2360	0.2431	0.2744
30	0.2233	0.2469	0.2962	0.1440	0.1626	0.1762
45	0.1412	0.1582	0.2012	0.0970	0.1164	0.1226
60	0.0973	0.1100	0.1455	0.0697	0.0874	0.0902
1200	-----	-----	-----	0.0040	0.0007	0.0006

**Tabla 6.2.16** Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 50 °C.

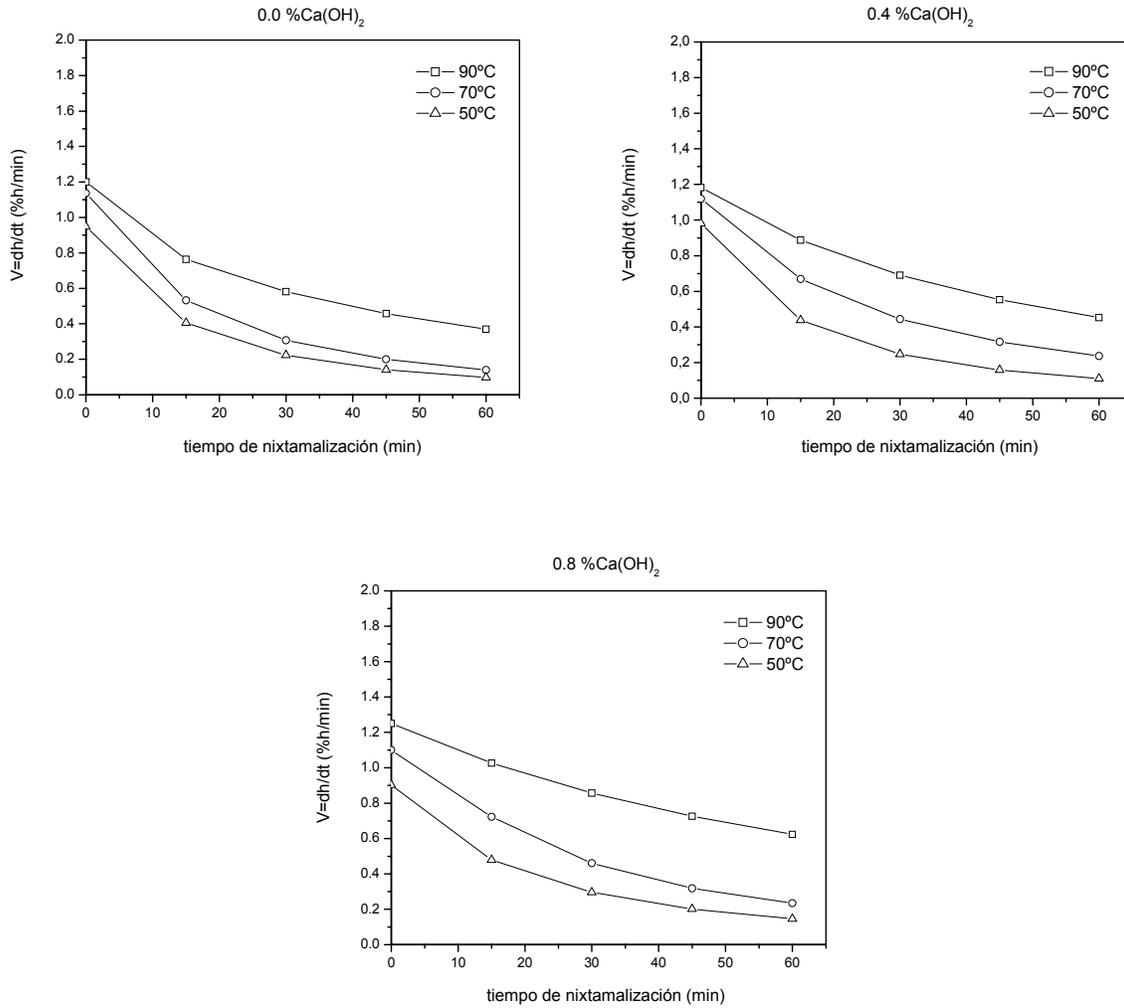
Tiempo min	Rapidez (%m/m·humedad/min)					
	%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , hidratación			%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , deshidratación		
	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	1.1366	1.1193	1.2926	0.8046	0.9655	1.0481
15	0.5320	0.6688	0.7225	0.4224	0.5214	0.5585
30	0.3073	0.4442	0.4606	0.2601	0.3258	0.3463
45	0.1998	0.3163	0.3191	0.1760	0.2227	0.2355
60	0.1403	0.2367	0.2340	0.1269	0.1618	0.1705
1200	-----	-----	-----	0.0008	0.0011	0.0011

**Tabla 6.2.17** Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 70 °C.

Tiempo min	Rapidez (%m/m·humedad/min)					
	%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , hidratación			%m/m·Ca(OH) <sub>2</sub> , deshidratación		
	0.0	0.4	0.8	0.0	0.4	0.8
0	1.0463	1.1821	1.2508	1.2316	1.7663	1.8695
15	0.7633	0.8875	1.0259	0.6554	0.8391	0.9535
30	0.5813	0.6908	0.8565	0.4060	0.4884	0.5767
45	0.4574	0.5529	0.7259	0.2760	0.3191	0.3860
60	0.3693	0.4525	0.6231	0.1997	0.2247	0.2764
1200	-----	-----	-----	0.0013	0.0013	0.0017

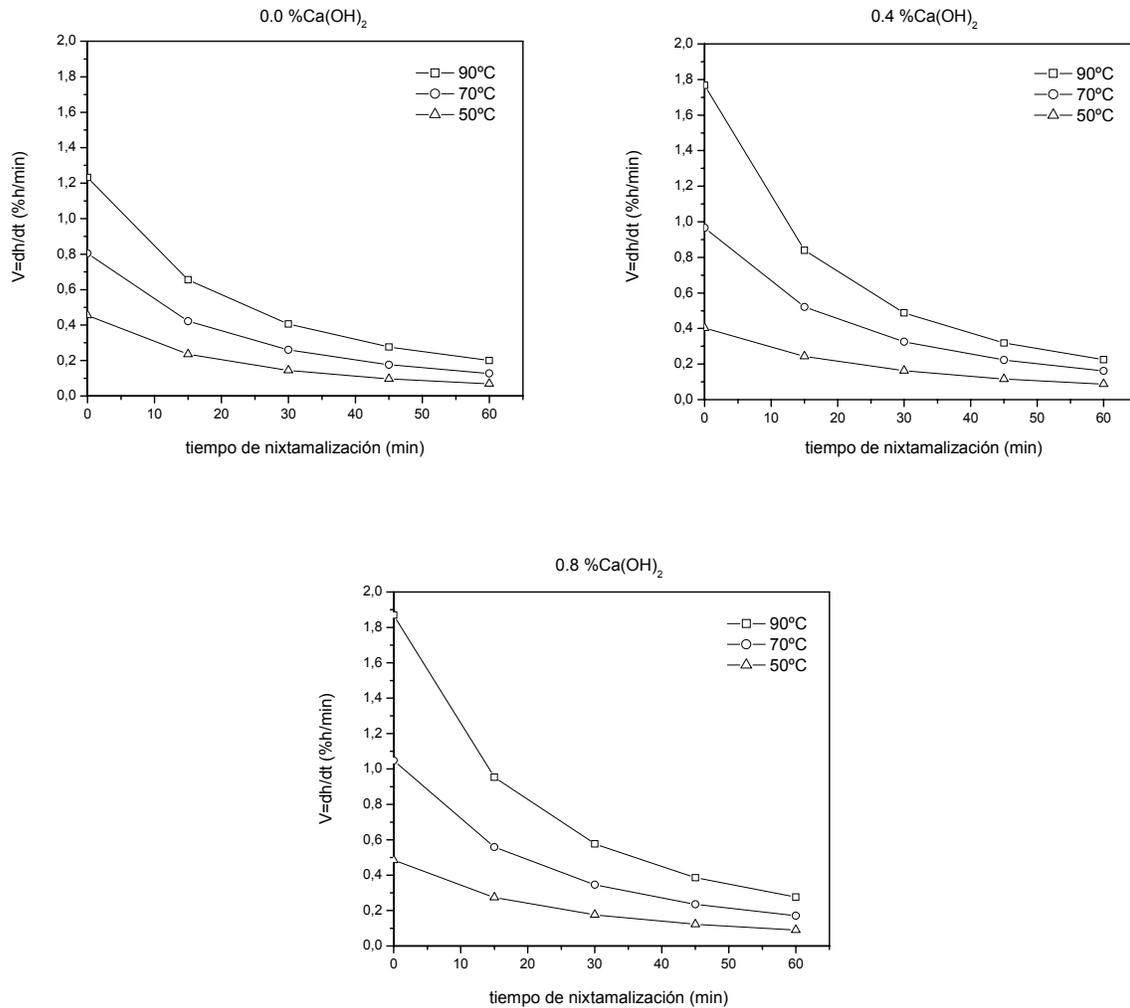
**Tabla 6.2.18** Rapidez de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura, del grano de maíz, a 90 °C.

En la figura 6.2.9 se muestran las gráficas de rapidez de hidratación con respecto del tiempo de nixtamalización, de las tablas 6.2.16, 6.2.17 y 6.2.18, las constantes empleadas para estos cálculos son presentadas en la tabla 6.2.13 y la ecuación utilizada para el calculo de rapidez de hidratación fue la (6.1.6).



**Figura 6.2.9** Rapidez de hidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{maíz}$ .

En la figura 6.2.10 se muestran las gráficas de rapidez de deshidratación con respecto del tiempo de secado de las tablas 3.2.16, 3.2.17 y 6.2.18, las constantes empleadas para estos cálculos son presentadas en la tabla 6.2.15 y la ecuación utilizada fue la (6.2.11).



**Figura 6.2.10** Rapidez de deshidratación del grano de maíz, durante el proceso de nixtamalización-secado, para diferentes temperaturas de nixtamalización y diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ /maíz.

## 6.2.5 Energía de activación del proceso de nixtamalización-secado del grano de maíz

En 1888, el químico sueco **Svante Arrhenius** sugirió que las moléculas deben poseer una cantidad mínima de **energía** para reaccionar. Esa energía proviene de la **energía cinética** de las moléculas que colisionan. La energía cinética sirve para originar las reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, estas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucederá. Para que reaccionen, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado energía de activación  $E_a$ . Una colisión con energía  $E_a$  o mayor, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se lleve a cabo la reacción es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente. La constante de la rapidez de una reacción  $k$  depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre  $k$  y la temperatura está dada por la ecuación (6.2.13) de **Arrhenius**.

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6.2.13)$$

Para el proceso de hidratación del grano de maíz la capacidad de las moléculas de  $H_2O$  para difundir aumenta conforme se incrementa la temperatura o las moléculas incrementan su energía cinética (térmica), con mayor energía cinética, las moléculas se mueven más rápido y chocan con más frecuencia y con mayor energía contra la superficie del grano de maíz, estas moléculas deben de impactarse contra la superficie del grano con una energía mínima para que puedan pasar la barrera termodinámica que presenta el grano de maíz y con esto poder entrar.

Ahora la deshidratación al igual que para la hidratación las moléculas de  $H_2O$  también deben de pasar una barrera termodinámica para poder salir del grano.

$$D = D_{\infty} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6.2.14)$$

Donde:  $D$  es el coeficiente de difusión.

En ambos casos, esta energía mínima esta relacionada con la ecuación (6.2.14) de **Arrhenius**.

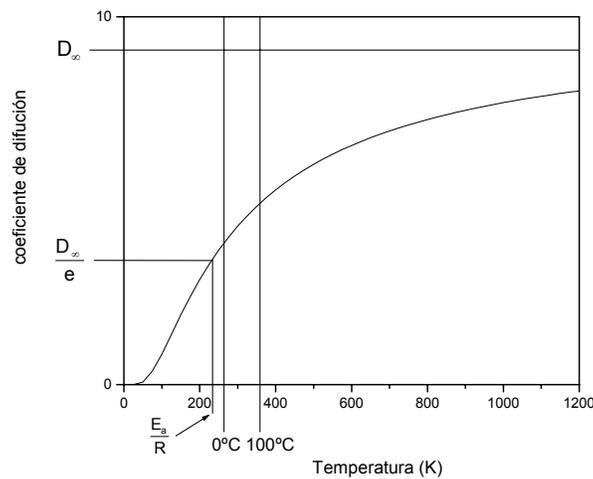
Realizando un análisis en las condiciones de frontera de la ecuación (6.2.14) de **Arrhenius** tenemos que:

$$\lim_{\frac{E_a}{R} \rightarrow T} (D) = \lim_{\frac{E_a}{R} \rightarrow T} \left( D_\infty \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \right) = \frac{D_\infty}{e}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (D) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( D_\infty \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \right) = D_\infty$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (D) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( D_\infty \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \right) = 0$$

En la figura 6.2.11 se muestra gráficamente las condiciones de frontera de la ecuación de **Arrhenius**, también se observa el rango de temperatura en el cual se encuentran los resultados experimentales.



**Figura 6.2.11** Vista grafica de las condiciones de frontera de la ecuación de **Arrhenius**.

Para pasar de rapidez de hidratación a coeficiente de difusión se realizan los cálculos a continuación descritos.

$$D = V \frac{g H_2O}{100g \text{ maíz} \cdot \text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0148 g H_2O} \cdot \frac{0.0272 g \text{ maíz}}{1 \text{ grano}} \cdot \frac{1 \text{ grano}}{0.1318 m^2} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 h}$$

$$D = 1.9093 \times 10^{-6} \cdot V [=] \frac{\text{mol } H_2O}{m^2 \text{ maíz} \cdot h}$$

El coeficiente de difusión esta dado por unidad de área por lo tanto  $m^2$  o  $m^{-2}$  es indistinto, es decir no afecta a la magnitud. El  $\%mol H_2O$  es indistinto ponerlo, por lo tanto:

$$D = 1.9093 \times 10^6 \cdot V [=] \frac{m^2}{h}$$

Para graficar la rapidez en la ecuación de **Arrhenius** de las tablas 6.2.16, 6.2.17 y 6.2.18, se realizan las siguientes conversiones. De acuerdo con Planinić M. *et al.*, 2005.

$$V = (V) \frac{g H_2O}{100 g \text{ maíz} \cdot \text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0148 g H_2O} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 h}$$

En la tabla 6.2.19 se tiene la rapidez de hidratación en  $\text{mol H}_2\text{O/g maíz}\cdot\text{h}$ , de los datos de las tablas 6.2.16, 6.2.17 y 6.2.18, los cuales fueron obtenidos con la ecuación (6.1.6) y con las constantes de la tabla 6.2.13.

Temp.		Rapidez ( $\text{mol H}_2\text{O/g maíz}\cdot\text{h}$ ) $\times 10^{-2}$					
°C	K	Tiempo de hidratación (min)					
		0	15	30	45	60	1200
0.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	3.1557	1.3482	0.7437	0.4703	0.3241	-----
70	307.15	3.7856	1.7719	1.0235	0.6655	0.4673	-----
90	327.15	3.4848	2.5422	1.9361	1.5234	1.2300	-----
0.4 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	0.2663	1.4585	0.8223	0.5269	0.3664	-----
70	307.15	3.7279	2.2275	1.4795	1.0535	0.7884	-----
90	327.15	3.9371	2.9559	2.3008	1.8415	1.5071	-----
0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	0.0029	1.5944	0.9865	0.6701	0.4846	-----
70	307.15	4.3051	2.4064	1.5341	1.0628	0.7794	-----
90	327.15	4.1659	3.4169	2.8527	2.4177	2.0753	-----

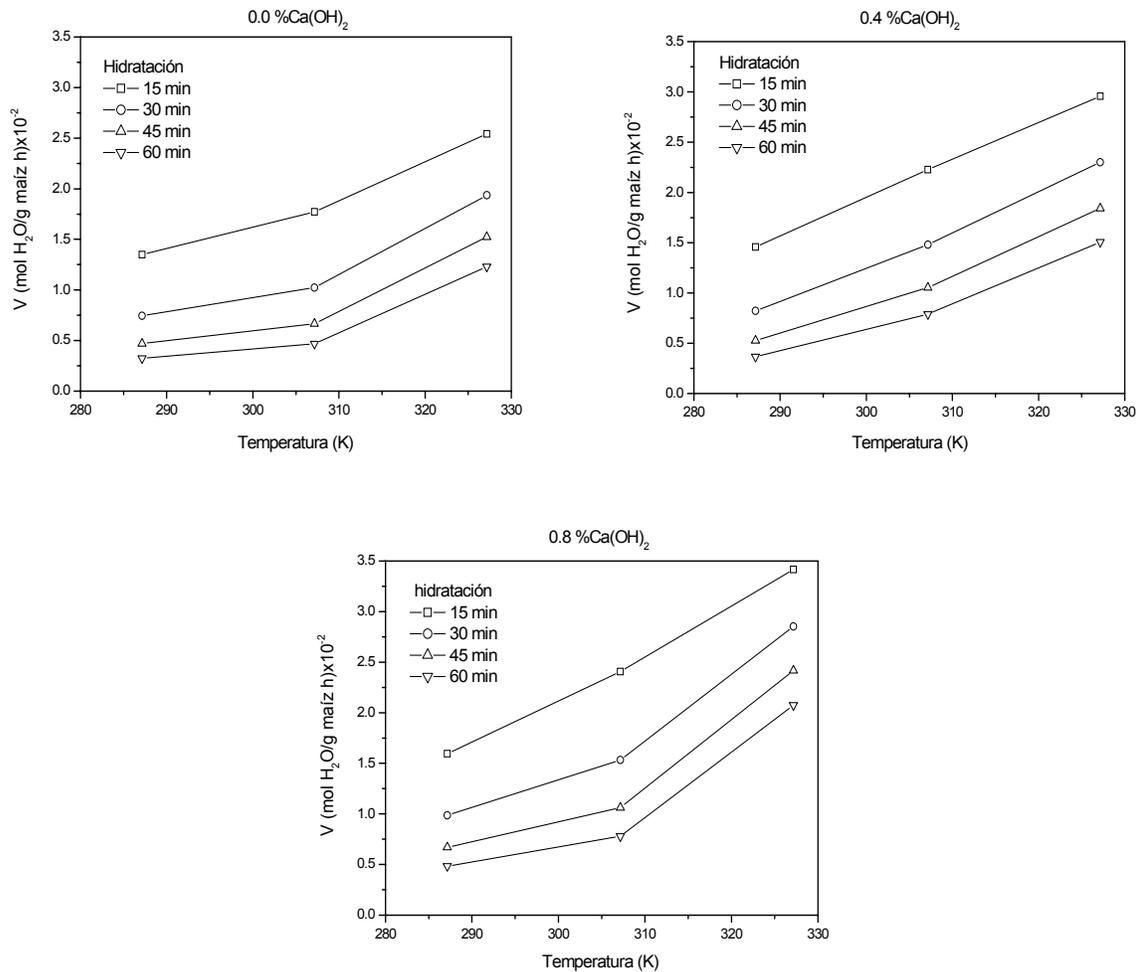
**Tabla 6.2.19** Rapidez de hidratación en moles de  $\text{H}_2\text{O}$  difundidos en el grano de maíz sobre g de maíz en una hora, para el proceso de nixtamalización-secado a los (0, 15, 30, 45, 60) min.

En la tabla 6.2.20 se tiene la rapidez de deshidratación en  $\text{mol H}_2\text{O/g maíz}\cdot\text{h}$ , de los datos de las tablas 6.2.16, 6.2.17 y 6.2.18, los cuales fueron obtenidos con la ecuación (6.2.11) y con las constantes de la tabla 6.2.15.

Temp.		Rapidez ( $\text{mol H}_2\text{O/g maíz}\cdot\text{h}$ ) $\times 10^{-2}$					
°C	K	Tiempo de hidratación (min)					
		0	15	30	45	60	1200
0.0 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	1.5161	0.7860	0.4796	0.3231	0.2321	0.0133
70	307.15	2.6798	1.4068	0.8663	0.5862	0.4227	0.0027
90	327.15	4.1020	2.1829	1.3522	0.9192	0.6651	0.0043
0.4 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	1.3396	0.8097	0.5416	0.3877	0.2911	0.0023
70	307.15	3.2157	1.7306	1.0851	0.7417	0.5389	0.0037
90	327.15	5.8828	2.7947	1.6262	1.0628	0.7484	0.0043
0.8 %Ca(OH) <sub>2</sub> /maíz							
50	287.15	1.6160	0.9139	0.5869	0.4083	0.3004	0.0020
70	307.15	3.4908	1.8601	1.1534	0.7844	0.5679	0.0037
90	327.15	6.2295	3.1757	1.9208	1.2856	0.9206	0.0057

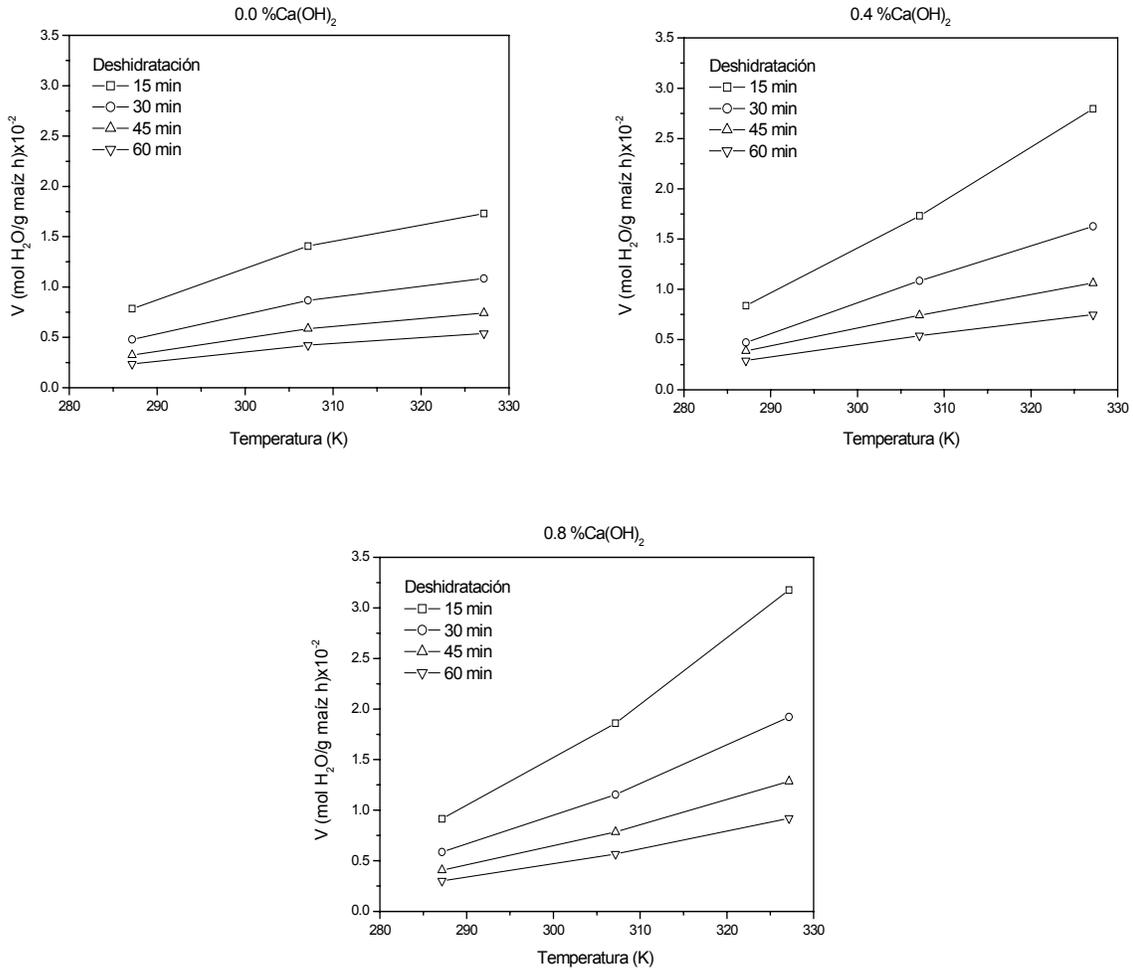
**Tabla 6.2.20** Rapidez de deshidratación en moles de  $\text{H}_2\text{O}$  difundidos en el grano de maíz sobre g de maíz en una hora, para el proceso de nixtamalización-secado a los (0, 15, 30, 45, 60, 1200) min.

En la figura 6.2.12 se tienen las graficas de rapidez de hidratación en función de la temperatura, durante el proceso de nixtamalización a las concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de (0.0, 0.4 y 0.8) %m/m de la tabla 6.2.19.



**Figura 6.2.12** Cambio de la rapidez de hidratación del grano de maíz con respecto de la temperatura, con diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de nixtamalización.

En la figura 6.2.13 se tienen las graficas de rapidez de deshidratación en función de la temperatura, durante el proceso de secado a las concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de (0.0, 0.4 y 0.8) %m/m de la tabla 6.2.20.



**Figura 6.2.13**

Cambio de la rapidez de deshidratación del grano de maíz con respecto de la temperatura, con diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de secado.

### Método para obtener las constantes de la ecuación de Arrhenius

La ecuación (6.2.13) de Arrhenius, se reacomoda, ecuación (6.2.14), de tal forma que los datos experimentales, rapidez de hidratación o deshidratación y el tiempo, se puedan ajustar a una recta ecuación (6.2.15), para el cálculo de la energía de activación se utilizara  $R= 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

$$\ln(D) = \ln(D_{\infty}) - \frac{E_a}{RT} \quad (6.2.14)$$

$$y = a + bx \quad (6.2.15)$$

Igualando los parámetros de la ecuación (6.2.14) con la ecuación (6.2.15), para poder ser ajustados por mínimos cuadrados.

$$x = \frac{1}{T}$$

$$y = \ln(D)$$

$$a = \ln(D_{\infty})$$

Despejando  $a$

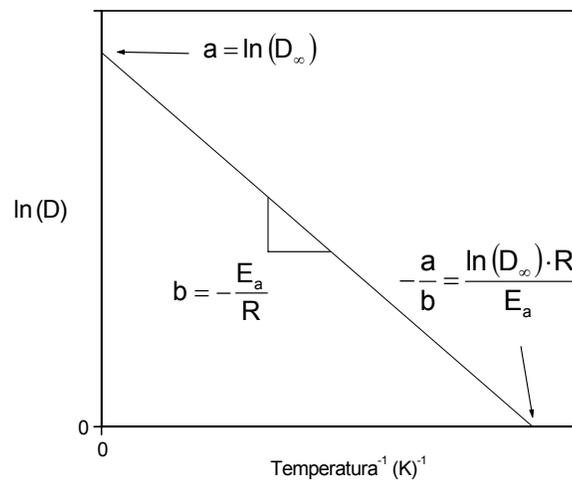
$$D_{\infty} = e^a$$

$$b = -\frac{E_a}{R}$$

Despejando  $E_a$

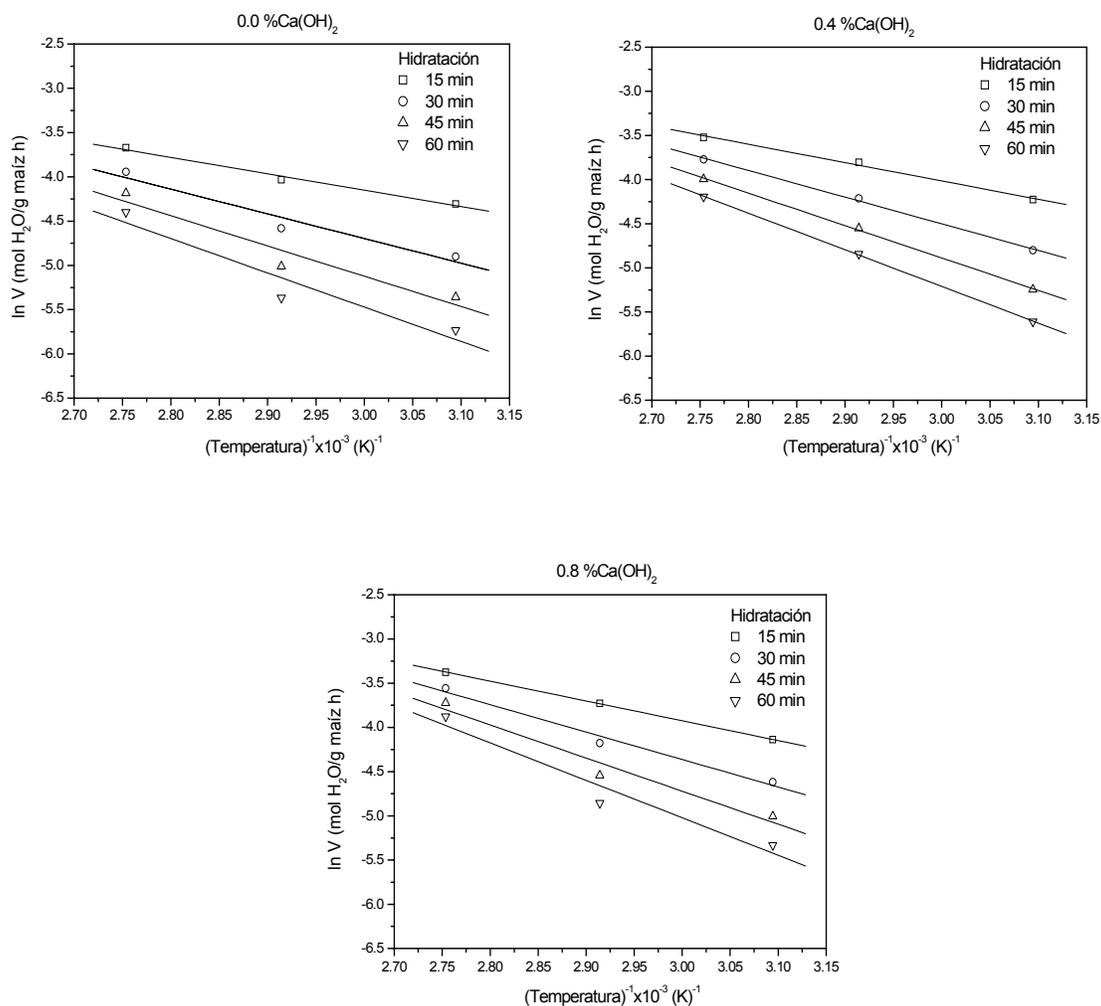
$$E_a = -R \cdot b$$

Se observan los parámetros de la ecuación (6.2.14) de forma grafica en la figura 6.2.14.



**Figura 6.2.14** Constantes del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de **Arrhenius**.

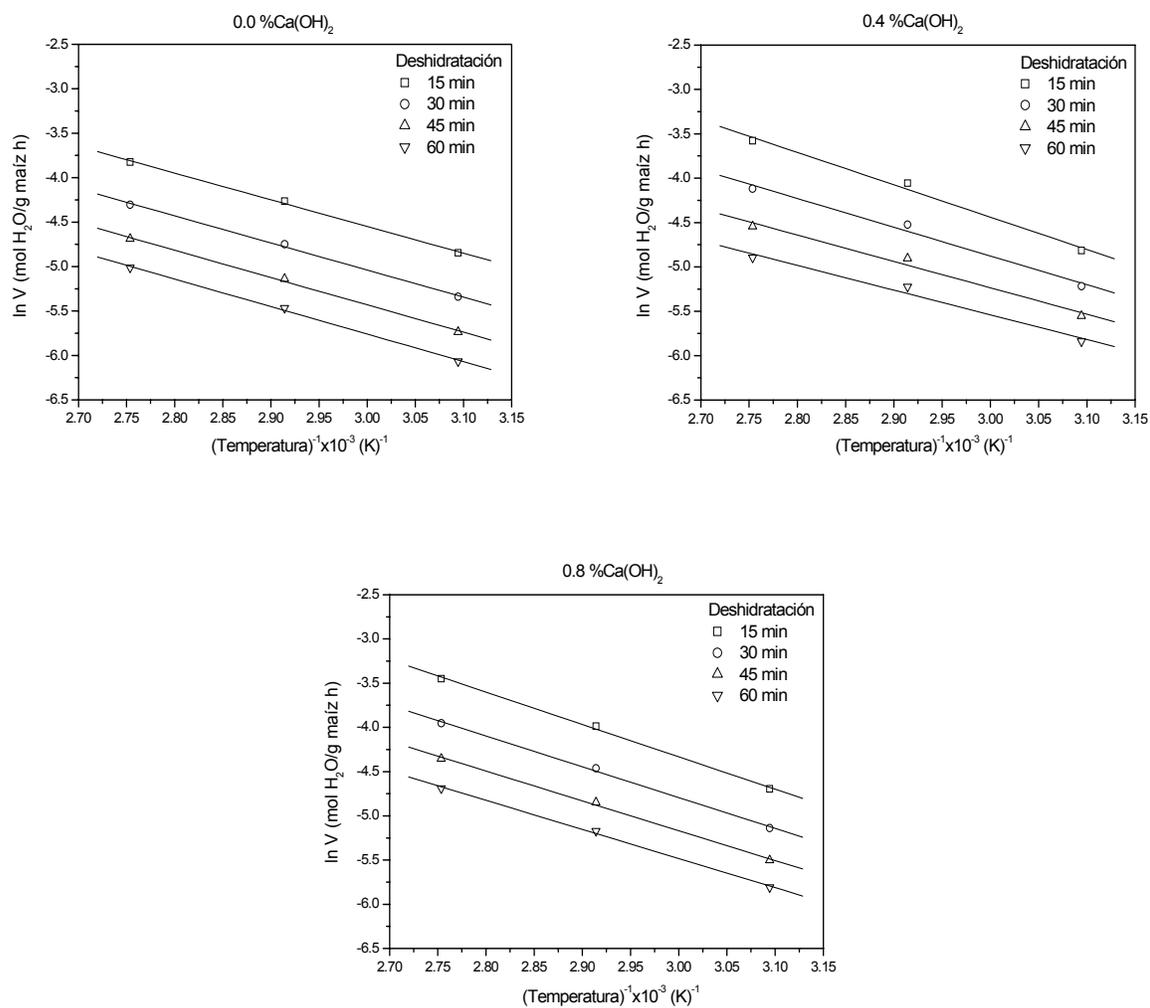
En la figura 6.2.15 se muestran las graficas del  $T^{-1}$  con respecto del  $\ln(V)$  de la cinética de hidratación de la tabla 6.2.19, para el ajuste de la ecuación de **Arrhenius** (6.2.14).



**Figura 6.2.15**

Graficas del  $\ln$  de la rapidez de hidratación con respecto de  $\text{tiempo}^{-1}$  para el ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de **Arrhenius**, con diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de nixtamalización.

En la figura 6.2.16 se muestran las graficas del  $T^{-1}$  con respecto del  $\ln(V)$  de la cinética de deshidratación de la tabla 6.2.20, para el ajuste de la ecuación de **Arrhenius** (6.2.14).



**Figura 6.2.16**

Graficas del  $\ln$  de la rapidez de deshidratación con respecto de tiempo<sup>-1</sup> para el ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de **Arrhenius**, con diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ , para el proceso de nixtamalización-secado a los (15, 30, 45, 60) min de secado.

En la tabla 6.2.21, tenemos las constantes de la ecuación de **Arrhenius** de los experimentos de hidratación del grano de maíz. En la tabla 6.2.22 se encuentran las constantes de la ecuación de **Arrhenius** del proceso de deshidratación.

$$V = V_{\infty} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

$Ca(OH)_2$ /maíz	Tiempo de nixtamalización	$V_{\infty}$	$E_a$	$r$
%m/m	min	$\frac{mol H_2O}{g\ maíz \cdot h}$	$\frac{kJ}{mol}$	
0.0	15	2.3120	12.3297	-0.9931
	30	16.4030	18.5210	-0.9743
	45	58.4160	22.7131	-0.9639
	60	140.7544	25.7502	-0.9575
0.4	15	4.8605	13.8328	-0.9971
	30	38.1141	20.1234	-0.9990
	45	149.3025	24.4553	-0.9997
	60	389.9688	24.6246	-0.9999
0.8	15	8.1601	14.8880	-0.9999
	30	53.6983	20.6286	-0.9910
	45	208.7541	24.8663	-0.9804
	60	582.5180	28.1474	-0.9725

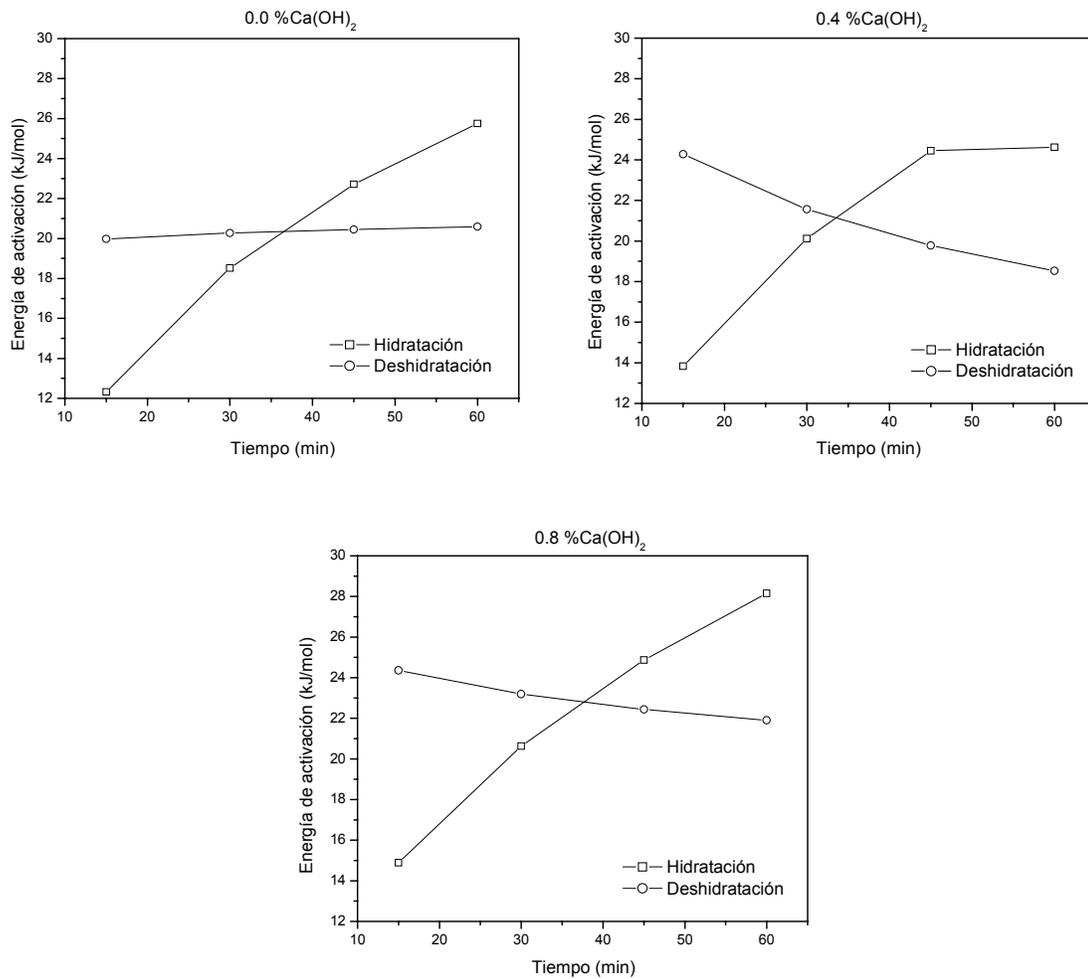
**Tabla 6.2.21** Constantes de la ecuación de **Arrhenius** para la hidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.

$$V = V_{\infty} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

$Ca(OH)_2$ /maíz	Tiempo de nixtamalización	$V_{\infty}$	$E_a$	$r$
%m/m	min	$\frac{mol H_2O}{g\ maíz \cdot h}$	$\frac{kJ}{mol}$	
0.0	15	34.2479	19.9768	-0.9991
	30	23.6587	20.2723	-0.9991
	45	17.1526	20.4478	-0.9991
	60	13.0715	20.5889	-0.9991
0.4	15	217.4913	24.2732	-0.9951
	30	46.8396	21.5605	-0.9935
	45	15.9482	19.7848	-0.9920
	60	7.0916	18.5331	-0.9907
0.8	15	250.4970	24.3605	-0.9990
	30	98.3393	23.1879	-0.9991
	45	4979.6522	22.4311	-0.9991
	60	29.3286	21.9012	-0.9991

**Tabla 6.2.22** Constantes de la ecuación de **Arrhenius** para la deshidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado a igual temperatura.

En la figura 6.2.17 se muestran las energías de activación para la cinética de hidratación y deshidratación del grano de maíz calculadas con la ecuación de **Arrhenius** (6.2.14), de las tablas 6.2.21 y 6.2.22.



**Figura 6.2.17** Graficas de la energía de activación para la cinética de hidratación-deshidratación del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización-secado.

## 6.2.6 Análisis de la cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-secado

De los dos modelos matemáticos propuestos para describir la cinética de deshidratación (6.2.1) y (6.2.3), el que presenta el coeficiente de determinación más alto es el propuesto a partir del concepto del logaritmo ecuación (6.2.3) por esta razón consideramos que es el más adecuado para describir este proceso.

Debido a que la hidratación no es un proceso termodinámicamente reversible en la figura 6.2.6, se percibe que al hidratar durante una hora al grano de maíz para posteriormente deshidratarlo a igual tiempo, queda un excedente de humedad en el grano. Se podría pensar que esto se debe a que la rapidez de hidratación es mayor que la de deshidratación y que por esta razón existe ese remanente, pero en realidad este planteamiento no es válido, si se observan a las figuras (6.2.9) y (6.2.10) y se comparan, nos daremos cuenta que la rapidez inicial de hidratación en realidad es menor que la de deshidratación, también se puede observar que la rapidez de hidratación está cambiando más lento en el tiempo que la rapidez de deshidratación, es decir se acerca más rápido la deshidratación a  $h_{\min}$ , que lo hace la hidratación a  $h_{\max}$ .

El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la temperatura, conforme el tiempo transcurre producen daños a las estructuras del grano de maíz, probablemente incrementando su porosidad y permeabilidad al agua, esto sucede durante la hidratación y continúa durante el secado, el incremento de la porosidad y permeabilidad al agua podrían ser las razones principales por las cuales en la deshidratación la rapidez es mayor que en la hidratación, otro cambio que produce el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la temperatura es la gelatinización parcial de los almidones, Lara *et al.*, 2005, por esta razón queda parte de agua ligada a las estructuras del grano Jamali A. *et al.*, 2005. De esta forma se puede explicar el remanente de humedad en la gráfica 6.2.6.

En lo que se refiere a la energía de activación figura 6.2.17, se puede apreciar que en medida que el tiempo de hidratación aumenta, la energía mínima necesaria para ingresar un mol de  $\text{H}_2\text{O}$  al interior del grano de maíz también se incrementa por este motivo la rapidez de hidratación descende conforme el tiempo transcurre, figura 6.2.9.

Los puentes de hidrógeno en el  $\text{H}_2\text{O}$  líquida poseen una energía de enlace de unos  $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , si la comparamos con la energía de activación del proceso de hidratación del grano de maíz, la cual se encuentra entre  $12$  a  $18 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tenemos que la energía de activación es apenas un  $\approx 28\%$  de la energía de enlace de los puentes de hidrógeno, por este motivo probablemente las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  no entren una a una al interior del grano sino más bien en conglomerados.

## 6.3 Cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-reposo-secado del grano de maíz

Los resultados experimentales de hidratación se calcularon de la ecuación (5.1.1) y los resultados experimentales de deshidratación se obtuvieron de la ecuación (5.1.2).

### 6.3.1 Resultados experimentales

En las tablas 6.3.1, 6.3.2, y 6.3.3 se muestran los resultados de los experimentos del proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz y en la tabla 6.3.4 se encuentran los promedios de este proceso de secado.

Tiempo		humedad (%m/m)				
		Tiempo de reposo 0 h				
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	
0	36.732	38.711	37.778	36.845	38.733	
15	29.147	30.293	28.995	28.646	30.472	
30	23.242	24.139	22.739	22.803	24.094	
45	18.809	19.245	18.462	18.131	19.221	
60	15.795	15.721	15.157	14.880	15.739	
75	13.673	13.309	12.939	12.699	13.202	
90	12.053	11.632	11.284	11.146	11.460	
105	10.790	10.272	9.986	9.824	10.087	
120	9.652	8.912	8.781	8.427	8.826	
2600	4.535	6.269	4.562	5.041	-----	

Tabla 6.3.1 Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante 0 h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)				
		Tiempo de reposo 2 h				
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	
0	46.116	46.718	46.880	46.075	46.182	
15	38.399	39.107	39.748	39.015	38.831	
30	30.986	31.580	32.616	32.288	31.967	
45	24.816	25.339	26.303	26.227	25.887	
60	19.846	20.283	21.509	21.164	20.860	
75	16.220	16.603	17.733	17.365	17.039	
90	13.884	14.130	14.937	14.732	14.363	
105	12.072	11.812	12.889	12.714	12.430	
120	10.559	11.317	11.750	10.878	10.812	
2600	4.872	5.943	5.440	-----	5.302	

		Tiempo de reposo 4 h				
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	
0	48.263	47.137	48.239	47.081	47.673	
15	40.809	39.249	40.887	40.009	40.183	
30	33.700	32.063	33.535	33.073	33.102	
45	27.285	26.006	27.210	27.066	26.881	
60	21.908	21.101	22.210	22.020	21.713	
75	17.896	17.484	18.305	18.189	17.959	
90	15.197	14.869	15.454	15.412	15.348	
105	13.187	12.978	13.318	13.680	13.319	
120	11.444	11.344	11.182	11.680	11.426	
2600	5.105	6.043	6.318	5.653	5.842	

Tabla 6.3.2 Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante (2 y 4) h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Tiempo		humedad (%m/m)				
		Tiempo de reposo 6 h				
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	
0	50.795	48.610	48.647	49.129	48.307	
15	43.154	41.518	41.481	42.068	41.447	
30	35.815	34.436	34.374	35.345	34.524	
45	29.443	28.271	28.219	29.299	28.738	
60	24.131	22.912	23.075	24.199	23.977	
75	19.715	18.988	18.932	20.176	20.112	
90	16.750	16.268	15.899	16.998	17.219	
105	14.574	13.958	13.718	14.693	14.883	
120	12.689	12.183	11.537	12.849	12.704	
2600	5.119	-----	6.055	6.258	5.687	

		Tiempo de reposo 8 h				
min	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	
0	51.599	50.789	51.735	50.373	50.202	
15	43.796	43.033	44.479	43.575	43.061	
30	36.488	35.664	37.274	36.574	36.174	
45	30.109	29.389	30.745	29.337	30.052	
60	24.706	24.124	25.610	25.236	24.878	
75	20.445	20.115	21.280	20.972	20.625	
90	17.262	17.083	17.767	17.704	17.649	
105	14.852	14.750	15.349	15.095	15.257	
120	12.926	12.865	13.328	13.224	13.352	
2600	5.392	6.491	6.116	5.323	5,855	

Tabla 6.3.3 Resultados de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, durante (6 y 8) h de reposo a temperatura ambiente, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

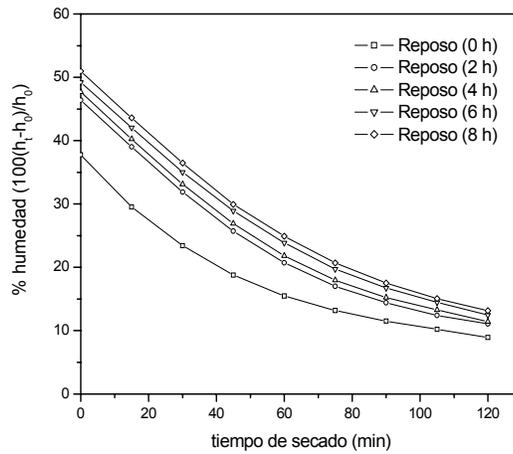
Tiempo	humedad (%m/m)				
	0 h	2 h	4 h	6 h	8 h
0	37.760	46.394	47.680	49.098	50.940
15	29.511	39.020	40.239	41.934	43.589
30	23.403	31.887	33.093	34.899	36.435
45	18.774	25.714	26.892	28.794	29.926
60	15.458	20.732	21.810	23.659	24.911
75	13.164	16.992	17.969	19.585	20.687
90	11.515	14.409	15.233	16.627	17.493
105	10.192	12.383	13.291	14.365	15.061
120	8.920	11.063	11.413	12.392	13.139
2600	3.169	4.311	4.367	3.372	4.664

Tabla 6.3.4 Promedios de los experimentos de deshidratación del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

### 6.3.2 Perfil de hidratación durante el tiempo de reposo

En la figura 6.3.1 se encuentran las gráficas de los experimentos del proceso de secado de la tabla 6.3.4.

En la tabla 6.3.5 se tienen las constantes  $h_{\min.}$ ,  $h_{\max.}$ ,  $k$  y  $r$  calculadas de la cinética de deshidratación de la ecuación (6.2.3), el método utilizado para encontrar las constantes de la ecuación fue el de logaritmos, (pag. 58).



**Figura 6.3.1** Perfil de deshidratación del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización-reposo-secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

$$h = h_{\min.} + (h_{\max.} - h_{\min.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)}$$

Tiempo de reposo	$h_{\min.}$	$h_{\max.}$	$k$	$r$
h	%m/m	%m/m	min	
0	3.1690	35.2577	46.6959	-0.9962
2	4.3110	47.3213	43.8465	-0.9990
4	4.3670	48.8138	44.9242	-0.9995
6	3.3720	50.1184	50.1453	-0.9996
8	4.6640	52.4898	47.9158	-0.9996

**Tabla 6.3.5** Constantes de la cinética de deshidratado del grano de maíz, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Una utilidad practica es el poder predecir con precisión el tiempo que necesitamos nixtamalizar el maíz para que tenga la cantidad de humedad necesaria para elaborar el producto que decimos.

Despejando a  $t$  de la ecuación (6.2.3) tenemos:

$$t = k \cdot \log_{(2)} \left( \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}}{h - h_{min.}} \right)$$

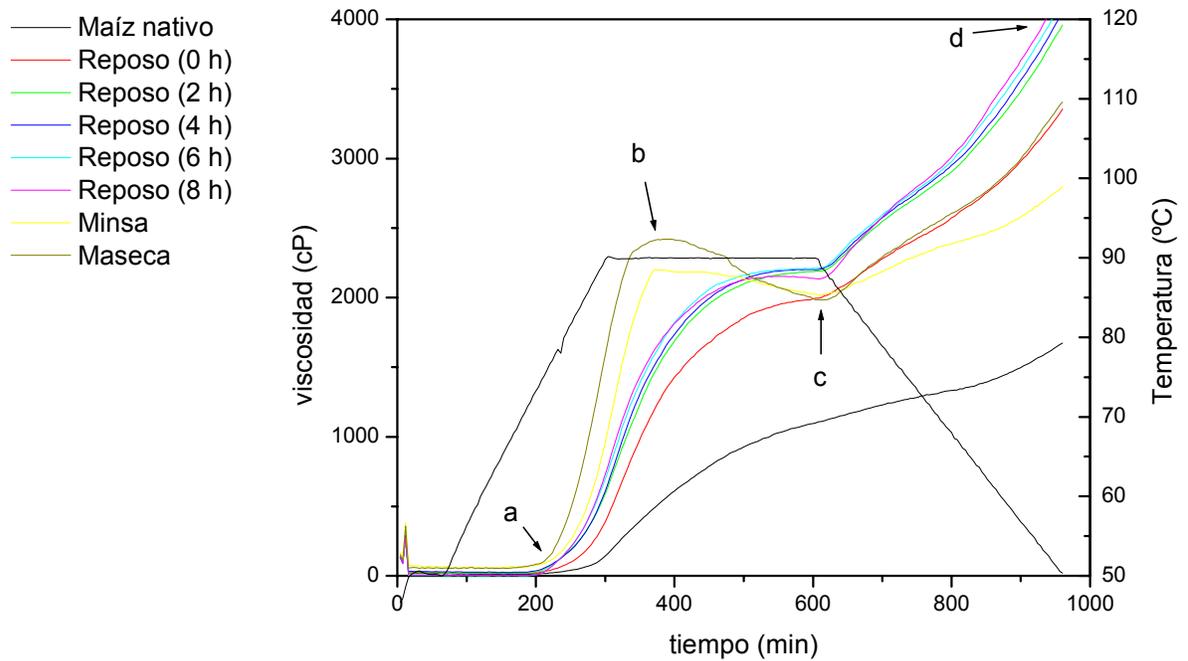
Para utilizar logaritmo natural en lugar de logaritmo base 2 para el cálculo tenemos que:

$$t = \frac{k \cdot \ln \left( \frac{h_{m\acute{a}x.} - h_{min.}}{h - h_{min.}} \right)}{\ln (2)}$$

		Tiempo de reposo (h)				
		0	2	4	6	8
		Tiempo de nixtamalización (min)				
h	%m/m	95.0166	117.7199	123.2875	131.1525	139.7296
Tiempo de nixtamalización (hh:mm:ss)						
11		1:35:01	1:57:43	2:03:17	2:11:09	2:19:44

**Tabla 6.3.6** Tiempos de nixtamalización para obtener el 11% de humedad, para los tiempos de reposo de (0, 2, 4, 6, 8) h, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

### 6.3.3 Perfiles de RVA de harinas de maíz nixtamalizado



- a) Temperatura a la cual la viscosidad empieza a ser vista.
- b) Pico máximo alcanzado por la suspensión calentada durante la fase estacionaria.
- c) Viscosidad de la muestra alcanzada al final de la fase estacionaria a 90 °C.
- d) Viscosidad alcanzada por la muestra cuando finaliza la medición.

De *b – c* se le conoce como viscosidad de rompimiento, de *c – d* viscosidad de retrogradación.

**Figura 6.3.2** Perfil de viscosidad cP (centi-Poise) del grano de maíz, durante el secado, para el proceso de nixtamalización a 80 °C, reposo a temperatura ambiente (22~23) °C y secado a 50 °C, con 0.8 %Ca(OH)<sub>2</sub>/maíz.

Harina	<i>b</i>	<i>c</i>	Harina	<i>b</i>	<i>c</i>
Maíz nativo	-----	1995	Reposo (6 h)	-----	2202
Reposo (0 h)	-----	2189	Reposo (8 h)	-----	2136
Reposo (2 h)	-----	2136	Minsa	2204	2019
Reposo (4 h)	-----	2212	Maseca	2421	1983

**Tabla 6.3.7** Puntos b y c en cP del perfil de viscosidad de la figura 6.3.2.

### 6.3.3 Análisis de la cinética de hidratación-deshidratación del proceso de nixtamalización-reposo-secado

Durante el proceso de reposo a temperatura ambiente, en la tabla 6.3.5 no se observa una tendencia en la constante  $k$ , ni en  $h_{\min}$ . esto se debe a que la temperatura de reposo es baja (22~23) °C a pesar de que el tiempo fue largo. En cambio  $h_{\max}$  presenta un claro incremento en medida que el tiempo de reposo transcurre.

En las harinas preparadas de (0 a 8) h de reposo no presentan viscosidad de rompimiento ( $b - c$ ) en la harina minza fue de 185 cP y en maseca de 438 cP. Los cambios de la viscosidad en las harinas analizadas, figura 6.3.2 se debe principalmente a tres factores a) gelatinización del almidón, b) proceso de gelación y c) retrogradación.

#### c) Gelatinización

Es la ruptura del orden molecular dentro del gránulo de almidón manifestando cambios en propiedades como hinchamiento granular, fusión del cristal nativo, pérdida de birrefringencia y solubilidad del almidón Boyer *et al.*, 1987. Cuando una suspensión de almidón se somete a calentamiento en presencia de agua, en las primeras etapas los gránulos se hinchan por la absorción de agua, aunque conservan aun sus propiedades de birrefringencia; posteriormente se llegará a una temperatura en donde los gránulos se hinchan más rápidamente hasta llegar a un punto en donde algunos presenten hinchamiento irreversible por lo tanto ya no serán birrefringentes. Si continua el calentamiento se observará que durante un estrecho intervalo de temperatura, la población completa de los gránulos se gelatiniza. Entre más pequeños sean los gránulos, se gelatinizarán a una menor temperatura Banks *et al.*, 1975.

#### **d) Gelación**

Después de la gelatinización o formación de pasta del almidón, las moléculas de amilasa y amilopectina pueden considerarse como disueltas, durante el enfriamiento la dispersión de almidón gelatinizado adquiere una consistencia de pasta suave o gel, dependiendo de la concentración, Doublier *et al.*, 1989. Cuando la pasta o gel se almacena por largos períodos de tiempo, las moléculas de amilosa presentan cierta tendencia a reasociarse a través de la formación de enlaces de hidrogeno con moléculas de amilasa adyacentes. El grado de hinchamiento y desintegración del gránulo, al igual que la exudación de la amilosa, depende del tipo y concentración del almidón, temperatura, presencia de otros solutos y el corte o agitación aplicada durante el calentamiento Lineback *et al.*, 1988.

#### **e) Retrogradación**

Durante la gelatinización, al hincharse el gránulo de almidón, las moléculas de amilasa y residuos de amilopectina se lixivian hacia la solución. Posteriormente si la pasta de almidón gelatinizado se enfría lentamente, las moléculas de amilosa tienen suficiente tiempo para alinearse de tal forma que varios enlaces de hidrógeno pueden formarse entre cadenas paralelas adyacentes Lineback *et al.*, 1988; este fenómeno se conoce como retrogradación. Se ha llegado a la conclusión de que las moléculas de amilosa son las responsables de este fenómeno ya que se ha comprobado que esta molécula es capaz de formar geles a bajas concentraciones del orden de 1.5 %, y tiene gran influencia en las propiedades reológicas de los productos Kokini *et al.*, 1992. Dicho fenómeno ocurre debido a la formación de puentes de hidrógeno entre dos moléculas de amilosa adyacentes por lo que la misma amilosa va perdiendo la capacidad de hidratación. La unión por puentes de hidrógeno se incrementa hasta alcanzar un tamaño determinado que provoca una precipitación con cristales de almidón. Un almidón retrogradado es más difícil que se solubilice, presenta baja afinidad por los iones y no es fácilmente hidrolizado por enzimas. La retrogradación es más significativa en la fracción de amilosa que en la de amilopectina debido a que su estructura lineal permite una mayor cohesión entre gránulos de almidón. En la figura 6.3.2 se encuentra del punto c al d.

## 7 CONCLUSIONES

El modelo matemático de hidratación propuesto a través del cambio de parámetros de la ecuación de **Michaelis-Menten**, resulta ser un modelo adecuado para esta finalidad debido a que los valores de los coeficientes de determinación de 0.9975 a 0.9998 fueron altos; pero hay que tener precaución al aplicarlo a granos blandos, como los granos de amaranto debido a que estos pueden desintegrarse conforme el tiempo transcurre y afectar a los resultados de forma significativa, Calzetta Resio A. *et al.*, 2006.

En lo que se refiere al modelo de **Peleg** y al de **Becker**, planteados para el proceso de hidratación en comparación con el modelo matemático propuesto a través del cambio de parámetros de la ecuación de **Michaelis-Menten**, este último guarda la sencillez del modelo de **Peleg** y con la ventaja que sus constantes tienen significado físico. En lo que se refiere al modelo de **Becker**, este tiene un gran sustento matemático, pero poco sentido práctico ya que experimentalmente hay que determinar el área superficial del grano, el volumen y el contenido efectivo de humedad en la superficie del grano, sin que esto nos garantice mejores coeficientes de determinación, por que al involucrar más experimentos se puede estar incrementando el error experimental y este verse reflejado en bajos coeficientes de determinación. A pesar de lo mencionado probablemente el modelo de **Peleg** y el de **Becker** presenten ventajas importantes con respecto al modelo propuesto pero en el análisis realizado en esta tesis no fue posible percibir las.

El modelo matemático de deshidratación planteado desde el desarrollo del logaritmo natural es adecuado para describir este proceso. Por otra parte no tenemos bases suficientes para descartar al modelo desarrollado a partir de la transformación del modelo de hidratación por que a falta de aplicarlo a otros cereales y a algunas frutas deshidratadas, por mencionar algunas razones.

## 8 RECOMENDACIONES

1. Para el diseño de un modelo matemático se pueden seguir distintos planteamientos, en esta tesis solo se desarrollaron tres. El hecho de que una ecuación, al ser ajustada a los datos experimentales, tenga un alto coeficiente de determinación, es un buen indicio de que el modelo planteado refleja lo que en realidad está sucediendo, pero no es suficiente, debido a que también debe poder relacionarse con otras ecuaciones ya existentes, debe existir teoría con base experimental que la sustente y sus constantes deben tener un significado físico.
2. En los modelos matemáticos que se proponen en esta tesis, ya sea para la hidratación o la deshidratación, el cambio de humedad está dado en función del tiempo, pero simultáneamente a la hidratación suceden más fenómenos fisicoquímicos, algunos pueden acentuarse cada vez más conforme el tiempo transcurre y algunos de ellos pueden influir en los resultados experimentales esperados, de tal manera que estos se alejen cada vez más del modelo propuesto, como la desintegración del grano, la cual puede ser más apreciable en granos blandos.
3. “ $D_0$  o  $D_\infty$ ”. En la ecuación de **Arrhenius** lo que en esta tesis se nombra como  $D_\infty$ , diversos autores lo nombran  $D_0$ . Antes de tomar una decisión de cuál es la forma correcta, recomendamos analizar el límite de  $D$  cuando  $T \rightarrow \infty$  y  $T \rightarrow 0$ , (Pág. 72).

$$D = D_\infty \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6.2.14)$$

4. “Velocidad o rapidez”. La derivada de la hidratación o deshidratación con respecto del tiempo, es un escalar por lo tanto se llama rapidez y no velocidad, debido a que la velocidad es un vector no un escalar.
5. “Peso o masa”. El peso tiene unidades de fuerza por ejemplo  $\vec{g}$  o N, es un vector, por otro lado la masa es un escalar sus unidades son g o lb y ambas están relacionadas por la gravedad,  $g \approx 9.80665 \text{ m/s}^2$ , de acuerdo con.

$$W = m \cdot g$$

Por lo tanto cuando se desee reportar la masa de un cuerpo como peso, se sugiere tomar en cuenta la gravedad, la cual principalmente depende de la altitud y la latitud de acuerdo con la fuerza de **Coriolis**.

## 9 TRABAJOS A FUTURO

La ecuación (6.1.1) para el proceso de hidratación describe una hipérbola rectangular. En experimentos de hidratación, realizados a bajas temperaturas  $\approx 25$  °C hemos observado un comportamiento sigmoide.

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t}{k + t} \quad (6.1.1)$$

Este comportamiento se debe a que existe una fase de retardo la cual puede ser causada por las propiedades fisicoquímicas del pericarpio que impide la entrada de  $H_2O$  al interior del grano, pero esta barrera es hidrolizada en función del tiempo, por el efecto del  $Ca(OH)_2$  y la temperatura. Por medio de la ecuación (9.1.1), se podría describir este efecto y con la segunda derivada respecto del tiempo se podría encontrar el punto en el cual ya se ha pasado esta barrera.

$$h = \frac{h_{sat.} \cdot t^n}{k + t^n} \quad (9.1.1)$$

En este trabajo se transformo la ecuación de hidratación (6.1.1) para proponer a la ecuación de deshidratación (6.2.1), después se propuso a la ecuación (6.2.3) para el mismo propósito y se observo que esta última describe mejor el proceso de deshidratación. Faltaría transformar a la ecuación (6.2.3) de deshidratación en una ecuación de hidratación (9.1.2) y compararla con la ecuación (6.1.1) para analizar cual de las dos describe mejor el proceso de hidratación.

$$h = h_{m\acute{a}x.} - \frac{(h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot t}{k + t} \quad (6.2.1)$$

$$h = h_{m\acute{i}n.} + (h_{m\acute{a}x.} - h_{m\acute{i}n.}) \cdot 2^{-\left(\frac{t}{k}\right)} \quad (6.2.3)$$

$$h = h_{sat.} \cdot 2^{\left(\frac{t}{k}\right)} \quad (9.1.2)$$

En todos los modelos planteados de hidratación y deshidratación se propone una constante  $k$  la cual tiene el mismo significado físico para todos los modelos, (pag. 33), debido a que esta constante engloba características intrínsecas y extrínsecas al grano de maíz se expone realizar más estudios alrededor de esta constante, para con esto poderla dividir en dos constantes una que enmarque los factores intrínsecos y otra a los factores extrínsecos al grano de maíz.

# 10 REFERENCIAS

## Revistas

- [1] Solomon, W. S., Hydration Kinetics of Lupin (*Lupinus Albus*) Seeds. *Journal of Food Process Engineering*, **2007**, 30, 119–130.
- [2] Gutiérrez, E., Rojas-Molina, I., Pons-Hernández, J. L., Guzmán, H., Aguas-Ángel, B. Arenas, J., Fernández, P., Palacios-Fonceca, A., Herrera, G., Rodríguez, M. E., Study of Calcium Ion Diffusion in Nixtamalized Quality Protein Maize as a Function of Cooking Time. *Cereal Chemistry*, **2007**, 79, 162–166.
- [3] Noorbakhsh, S., Tabil, L., Ghazanfari, A., Analysis and Modeling of Water Absorption by Yellow Dent Corn Kernels Before and During Gelatinization Process. *Asian Journal of Plant Sciences*, **2006**, 5(5): 805-810.
- [4] Calzetta Resio A., J. Aguerre R. and Suarez C., Hydration kinetics of amaranth grain. *Journal of food engineering*, **2006**, 72 247-253.
- [5] Laria, J., Meza, E., Mondragon, M., Silva, R., Peña, J. L., Comparison of overall water uptake by corn kernel with and without dissolution calcium hydroxide at room temperature. *Journal of Food Engineering*, **2005**, 78, 451-456.
- [6] Jamali A., Kouhila M., Ait Mohamed L., Idlimam A. and Lamharrar A., Moisture adsorption-desorption isotherms of *Citrus reticulata* leaves at three temperatures. *Journal of food engineering*, **2005**.
- [7] Agama Acevedo E., Ottenhof M. A., Farhat I. A., Paredes López O., Ortiz Cereceres J. y Bello Pérez L. A., Aislamiento y caracterización del almidón de maíces pigmentados, *Agrociencia*, **2005**, 39: 419-429.
- [8] Planinić M., Velić D., Tomas S., Bilić M., and Bucić A., Modelling of drying and rehydration of carrots using Peleg's model, *Eur Food Res Technol* **2005**, 221:446-451.
- [9] Badau M. H., Nkama I. and Jideani I. A., Water absorption characteristics of various pearl millet cultivars and sorghum grown in northern Nigeria. *Journal of food process engineering* **2005**, 28 282-298.
- [10] Bilbao Sáinz C., Andrés A. and Fito P., Hydration kinetics of dried apple as affected by drying conditions. *Journal of food Engineering*, **2004**, 68, 369-376.

- [11] F. Tester R., Karkalas J. and Qi X., Starch-composition, fine structure and architecture, *Cereal science*, **2004**, 39:151-165.
- [12] Ramos R., Peset-Valdez, M., O'Connor-Sánchez, A., Placencia, C., and Pless, C. R., Hydration Rates for Various Types of Mexican Base on Single-Kernel Measurements. *Cereal Chemistry*, **2004**, 81(3), 308–313.
- [13] Gonzalo Ramos, Marisol Pezet Valdez, Ailee O'Connor Sánchez, Celia Placencia, and Reynaldo Pless C., Hydration Rates for Various Types of Mexican Maize Based on Single-Kernel Measurements, *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, **2004**, 81 (3):308-313.
- [14] Fernández Muños J. L., Rodríguez M. E., Pless R. C., Martínez Flores H. E., Leal M., Martínez J. L., and Baños L., Changes in Nixtamalized Corn Flour Dependet on Postcooking Steeping Time, *Cereala Chemistry*, **2002**, 79 (1):162-166.
- [15] Peszczola D. E., Specialty grains: what's beyond the horizon. *Food Technology*, **1998**, 52 (9), 94-101.
- [16] Guiomara M. J., Lito H. M., Filomena M., Camoes G. F. C. and Corington Arthur K., Equilibrium in Saturated Ca(OH)<sub>2</sub> Solutions: Parameters and Dissociation Constants, *Journal of Solution Chemistry*, **1998**, vol. 27 No. 10, 925-933.
- [17] Almeida Domínguez H. A., Suhendro E. L. and Rooney L. W., Corn Alkaling Properties Related to Grain Characteristics and Viscosity (RVA), *Journal of Food Science*, **1997**, Vol. 62, 3, 516-524.
- [18] Bedolla, S., De Palacios, M. G., Rooney, L. W., Diehl, K. C., and Khan, M. N., Cooking characteristics of sorghum and maize for tortilla preparation by several cooking methods. *Cereal Chem.*, **1983**, 60:263-268.
- [19] Martinez Herrera M., and Lanchance P. A., Corn (*Zea mays*) Hardness as an Index of the Alkaline Cooking Time for Tortilla Preparation. *Journal of Food Science*, **1979**, 84(2), 188–194.
- [20] Liang Tseng F, Pu Shan C, and John A., Diffusion of water in kernels of corn and sorghum *Shellenberger Starch*. **1963**, 40 303-313.
- [21] Becker, H. A., on the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chem.*, **1960**, 37: 309-323.

## Libros

- [22] A. L. Lehninger. *"Bioquímica"*, **1993**, cap. 2 y 9, ed. Ediciones Omega, S. A., Barcelona.
- [23] N. M. Navarrete, A. G. Ana M., C. B. Amparo y F. M. Pedro. *"Termodinámica y cinética de sistemas alimenticios"*, **1999**, cap. 7 y 8, ed. Dirección de Publicaciones y Materiales Educativos, IPN, México, México.
- [24] D. R. Askeland. *"Ciencia e ingeniería de los materiales"*, **1998**, pags. 105-121, ed. Thomson Editores, Monterrey México.

## Manuales

- [25] Klaus J. L. and Karen K. *Handbook of Ceria Science and Technology*. **1991**.
- [26] Trejo González A., Feria Morales, A., and Wild Altamirano, C., The role of lime in the alkaline treatment of maize for tortilla production, modifications of proteins: Food, nutritional, and pharmacological aspects. Pages 245-263 in: *Advances in Chemistry*. R. E. Feeney and J. R. Whitaker, eds. *Am. Chem. Soc.*: Washington, D. C. **1982**.

## Paginas web

- [27] <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/transporte/difusion/difusion.htm>
- [28] <http://www.uninet.edu/fornefro/artega/fisio/sld012.htm>