

Tesis de Posgrado

Molienda húmeda de Maíz : Optimización del proceso y desarrollo de nuevas técnicas tendientes a mejorar la calidad de sus productos

Haros, Claudia Mónica

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Haros, Claudia Mónica. (1999). Molienda húmeda de Maíz : Optimización del proceso y desarrollo de nuevas técnicas tendientes a mejorar la calidad de sus productos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3217_Haros.pdf

Cita tipo Chicago:

Haros, Claudia Mónica. "Molienda húmeda de Maíz : Optimización del proceso y desarrollo de nuevas técnicas tendientes a mejorar la calidad de sus productos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3217_Haros.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS

Molienda Húmeda de Maíz: Optimización del Proceso y Desarrollo de Nuevas Técnicas Tendientes a Mejorar la Calidad de sus Productos

Claudia Mónica Haros

Tesis presentada para optar al Título
de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Director de Tesis:
Dr. Constantino Suárez

1999

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to investigate some fundamentals aspects of the conventional corn wet milling as well as to evaluate the millability of the three regional types: dent, semident and flint corn. Other objectives were to evaluate the incidence of post-harvesting conditions on the yield and quality of the isolated starch, to determine the kinetics of diffusion and chemical reaction of sulfur dioxide in corn grain and to propose modifications of to the classical wet milling to reduce the time and cost of the hybrids under various drying conditions and the results compared with undried samples. The starch recovery of undried samples was similar for flint and dent corn. It decreased as both initial moisture content of the grains and drying air temperature increased. The reduction of starch recovery and contamination by protein was greater for flint than for dent corn. Swelling, solubility and gelatinization range of isolated corn was affect by the drying conditions. The reaction kinetics of sulfur dioxide in corn was evaluated by isothermal method at temperature range of 25-55°C. It was found that the loss of sulfur dioxide follows first-order kinetics with the range constant varying from 4.3 to $9.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; the activation energy for chemical reaction was 60.5 kJ/mol . The rate of diffusion and reaction of sulfur dioxide in corn grain during steeping was simulated by the diffusion coefficients, were evaluated by fitting of the experimental absorption curves of SO_2 in corn grain to the model, being the activation for the diffusive process of 39.8 kJ/mol . The relative effectiveness of dehulling, potassium hydroxide dipping and ethyl oleate spraying aqueous emulsion to increase the rate of water absorption by dent and flint corn during steeping was compared with untreated corn samples. These pretreatments increased the water absorption rate of both hybrids when compared to the untreated control samples. Corn grain steeped in SO_2 aqueous solution and variable lactic acid concentration ere performed. For lactic acid concentrations, about 0.5% higher absorption rates than those steeped only in SO_2 solution were observed, this effect being more marked for dent than for flint corn. Corn samples pretreated with potassium hydroxide had lower starch yields than the control. However, the presence of lactic acid in steepwater increased the starch yield of dent and flint corn, particularly for the samples treated with alkaline solution. This procedure was particularly beneficial for flint corn; an effective release of the starch granules was achieved within 24 hr of steeping.

Keywords: corn wet milling, flint corn, dent corn, steeping, water diffusion, drying, starch yields, gelatinization range, sulfur dioxide reaction, sulfur dioxide diffusion, lactic acid, ethyl-oleate, potassium hydroxide

RESUMEN

El propósito de esta tesis fue investigar algunos aspectos básicos de la molienda húmeda convencional de maíz y evaluar la capacidad de molienda de tres híbridos regionales de este grano: dentado, semidentado y colorado duro. Otros objetivos fueron evaluar la incidencia de las condiciones post-cosecha en el rendimiento y calidad de la fracción amilácea, determinar la cinética de difusión y de reacción química del anhídrido sulfuroso en el grano de maíz y proponer modificaciones en la molienda húmeda tradicional con miras a reducir el tiempo y costo del proceso. Se evaluó el efecto del secado en el rendimiento de almidón de maíz dentado y colorado duro. El rendimiento decrece al aumentar la temperatura y contenido de humedad inicial de los granos. La reducción en la recuperación de almidón y la contaminación proteica fue mayor en maíz colorado duro. El hinchamiento, solubilidad y temperatura de gelatinización del almidón aislado fue afectado por el secado. La constante cinética de reacción de SO₂ en maíz fue evaluada por un método isotérmico en el rango de temperaturas de 25-55°C. La pérdida de SO₂ por reacción química sigue una cinética de primer orden con una constante que varía de 4.3 a $9.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; la energía de activación fue de 60.6 kJ/mol. La cinética de difusión y reacción de SO₂ en el grano se simuló mediante la ecuación de difusión con reacción química simultánea. Los coeficientes de difusión se evaluaron por resolución del modelo propuesto; la energía de activación del proceso difusivo fue de 39.8 kJ/mol. El efecto relativo del descascarado, pretratamiento con solución de KOH y emulsión de oleato de etilo en la velocidad de absorción de agua durante la maceración se comparó con la absorción de muestras de maíz sin pretratar. Dichos pretratamientos aumentan la absorción de agua tanto en maíz dentado como en colorado duro. La absorción de agua en el grano macerado en presencia de ácido láctico. Para concentraciones de ácido láctico 0.5% (v/v) y mayores se encontró que se incrementa ligeramente la velocidad de absorción de agua durante la maceración. Las muestras de maíz pretratados con KOH tuvieron menor rendimiento que las muestras sin tratar. Sin embargo, la presencia de ácido láctico en las aguas de maceración aumentaron el rendimiento en almidón de los híbridos dentado y colorado duro, particularmente en las muestras tratadas en solución alcalina. Para el maíz colorado duro se encontraron condiciones de molienda óptimos a las 24 horas de maceración.

Palabras claves: molienda húmeda de maíz, maíz colorado duro, maíz dentado, maceración, difusión de agua, secado, rendimiento de almidón, temperatura de gelatinización, cinética de reacción de anhídrido sulfuroso, difusión de anhídrido sulfuroso, ácido láctico, oleato de etilo, hidróxido de potasio.

*A Ti mi querido Dios, que iluminas cada paso de
mi camino, te ofrezco este trabajo*

Agradecimientos

A mi adorada madre por su amor, incansable dedicación, apoyo constante y confianza para la realización de esta tesis.

Al Dr. Constantino Suárez por brindarme sus conocimientos y apoyo, otorgándome plena libertad en la realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. Ursula Böhm de Bordenave por sus valiosos consejos e interés porque se concrete este trabajo.

A mi querida amiga Ana María por su valiosa ayuda e interés incondicional para la culminación de este trabajo.

A mis queridas amigas Ing. Claudia Falabella y Dra. Marcela Tolaba, no solo por su aporte profesional, sino también por su apoyo espiritual en los momentos difíciles durante el desarrollo de esta tarea.

A la Dra. Sandra Guerrero y Dra. Ana María Rojas por su valiosa contribución en el desarrollo del tema expuesto en el Capítulo III de esta tesis.

A mi querido colaborador Lic. Marcelo Bello por su valioso aporte en la realización del trabajo experimental incluido en el Capítulo V de esta tesis.

A mi querida hermana Alexandra Haros por su dedicación en el diseño, diagramación y gráfica de este trabajo.

Al Dr. Carlos Ojeda por trasmitirme sus conocimientos en el manejo del calorímetro diferencial de barrido con suma dedicación y paciencia.

Al Ing. José Robutti y al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA de Pergamino) por proveer las muestras de maíz utilizadas en este trabajo.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente han contribuido en la realización de este trabajo de investigación.

Este trabajo se realizó en las dependencias del Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales con la financiación de la Universidad de Buenos Aires, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de la Secretaría de Ciencia y Tecnología.

INDICE

I – INTRODUCCION.....	1
I.1 – EL GRANO DE MAÍZ	1
I.1.1 – Estructura y composición.....	2
I.1.2 – Tipos de maíz.....	6
I.2 – INDUSTRIALIZACION DEL MAIZ	9
I.2.1 – Descripción del proceso industrial de molienda húmeda.....	11
I.2.2 – Estructura química y características del almidón.....	14
I.2.3 – Derivados del almidón de maíz.....	17
I.3 – MOLIENDA HUMEDA A ESCALA LABORATORIO Y PLANTA PILOTO	22
I.3.1 – Métodos de molienda húmeda a escala laboratorio.....	23
I.3.2 – Rendimiento, recuperación y calidad de la fracción amilácea.....	24
I.4 – FACTORES QUE AFECTAN LA CAPACIDAD DE MOLIENDA	26
I.4.1 – Efecto varietal.....	27
I.4.2 – Tratamiento postcosecha.....	27
I.4.3 – Maceración.....	29
I.5 – OBJETIVOS.....	32
 II – MACERACION DEL GRANO DE MAIZ.....	 34
II.1 - INTRODUCCIÓN.....	35
II.1.1 – Cinética de difusión de agua durante la maceración.....	36
II.1.2 – Ecuaciones para el proceso de remojado de granos.....	38
II.2 – MATERIALES	43
II.2.1 – Tipo de grano utilizado.....	43
II.2.2 – Composición química del grano	43
II.2.3 – Caracterización geométrica del grano.....	45
II.3 - MÉTODOS	48
II.3.1 – Determinación de curvas de absorción de agua.....	48
II.3.2 – Cambios de composición en las aguas de maceración	49
II.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
II.4.1 – Modelo matemático	51
II.4.2 – Estimación de los coeficientes de difusión de agua en el grano.....	53
II.4.3 – Efecto varietal en el coeficiente de difusión.....	60
II.4.4 – Efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión y cálculo de la energía de activación	61
II.4.5 – Comparación con valores de bibliografía.....	63
II.4.6 – Cambios químicos en el agua de remojado	66
II.5 – CONCLUSIONES	73
 III – CINETICA DE ABSORCION Y REACCION DE SO₂ EN MAIZ.....	 75
III.1 - INTRODUCCIÓN	76
III.2 - MATERIALES	82

III.2.1 - Tipo y composición.....	82
III.2.2 - Caracterización del tamaño del grano	82
III.3 - MÉTODOS.....	83
III.3.1 - Cinética de absorción de SO ₂	83
III.3.2 - Cinética de reacción de SO ₂	84
III.3.3 - Determinación de SO ₂	85
III.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
III.4.1 - Modelo matemático.....	87
III.4.2 - Cálculo de la constante cinética de reacción.....	89
III.4.3 - Resolución de la ecuación (3.1) y cálculo del coeficiente de difusión de SO ₂ en maíz	93
III.4.4 - Estimación de la energía de activación de la cinética de reacción.....	95
III.4.5 - Estimación del coeficiente de difusión de SO ₂ en el grano y cálculo de la energía de activación.....	96
III.5 - CONCLUSIONES	101

IV – EFECTO DEL SECADO EN LA MACERACION Y SEPARACION DE SUBPRODUCTOS DE LA MOLIENTA HUMEDA..... 102

IV.1 - INTRODUCCION	103
IV.2 - MATERIALES	105
IV.3 - MÉTODOS.....	105
IV.3.1 - Rehumectación del grano para los ensayos de secado.....	105
IV.3.2 - Secado del grano.....	107
IV.3.3 - Determinación de curvas de absorción.....	110
IV.3.4 - Descripción del método de molienda húmeda.....	110
IV.3.5 - Índice de maceración.....	113
IV.3.6 - Propiedades del almidón aislado	116
IV.3.6.a - Hinchamiento y Solubilidad	116
IV.3.6.b - Temperatura de gelatinización.....	117
IV.3.6.c - Concentración para formar gel	120
IV.3.6.d - Isoterma de desorción.....	120
IV.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
IV.4.1 - Efecto del secado en la absorción de agua.....	122
IV.4.2 - Efecto del secado en el índice de maceración	129
IV.4.3 - Análisis de las aguas de maceración	132
IV.4.4 - Efecto del secado en el rendimiento de almidón y subproductos.....	139
IV.4.5 - Efecto del secado en la calidad del almidón.....	143
IV.4.6 - Efecto del secado en las propiedades físico-químicas de almidón.....	146
IV.4.6.a - Temperatura de gelatinización.....	146
IV.4.6.b - Hinchamiento, solubilidad y gelificación.....	150
IV.4.6.c - Isoterma de desorción	155
IV.5 - CONCLUSIONES	159

V – EFECTO DE AGENTES QUIMICOS EN LA VELOCIDAD DE ABSORCION DE AGUA Y EN EL RENDIMIENTO DE ALMIDON..... 161



V.1 - INTRODUCCIÓN	162
V.2 - MATERIALES	165
V.3 - MÉTODOS	166
V.3.1 – Pretratamientos del grano de maíz	166
V.3.2 – Cinética de absorción de agua	167
V.3.3 – Separación y obtención de subproductos de maíz.....	167
V.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	169
V.4.1 - Efecto de agentes químicos en la absorción de agua.....	169
V.4.2 – Cambios químicos en el agua de remojado	181
V.4.3 – Efecto de agentes químicos en la molienda húmeda	191
V.5 – CONCLUSIONES.....	197
 VI – CONCLUSIONES GENERALES	 199
 APENDICE	 207
A.1 - Nomenclatura.....	207
A.2 - Algoritmo de resolución numérica de las ecuaciones (3.7) y (3.8)	209
 BIBLIOGRAFIA	 214

Capítulo I
INTRODUCCION



I.1 – EL GRANO DE MAÍZ

El maíz, *Zea mays* L., es una planta de la familia de las gramíneas y probablemente el cereal más antiguo cultivado en el continente americano (Inglett, 1970). Los rastros arqueológicos encontrados en América Central, lugar de probable origen de esta planta, retrotraen su uso al año 5000 a.C. (Benson y Pearce, 1991). El maíz fue cultivado por los nativos de América central centurias antes de la llegada de Cristóbal Colón. Su cultivo se extendió por América del Norte y América del Sur, siendo una fuente esencial en la alimentación de las poblaciones indígenas. A partir del descubrimiento de América se difundió desde Méjico a Europa, Africa y Asia (Benson y Pearce, 1991). Por su tolerancia a distintas condiciones ambientales, el maíz se adaptó a diferentes climas, altitudes y estaciones de cultivo. En la actualidad la producción mundial de maíz alcanza las 6×10^8 toneladas. Los principales productores son Estados Unidos y China, con cantidades que superan las 1.5×10^8 toneladas. En nuestro país la producción anual es del orden de 1.5×10^7 toneladas (Strecker y col., 1997).

La importancia del maíz desde el punto de vista tecnológico radica en su bajo costo y gran versatilidad. El grano se consume como tal o elaborado, ya sea como maíz inflado, *snacks* y eventualmente en la elaboración de pan. Sin embargo, su principal destino es su industrialización en procesos tales como molienda seca y húmeda, elaboración de alimentos balanceados y cerveza. En lo que a la molienda húmeda respecta, este cereal es una fuente importante de almidón, jarabes, aceite y alcohol, los cuales se emplean en la elaboración de diversos alimentos y bebidas.



I.1.1 – Estructura y composición

El grano de maíz es un fruto compuesto por un pericarpio que encierra una única semilla. Este tipo de fruto, en el cual el pericarpio no se abre para liberar la semilla, es característico de los cereales y se conoce como cariopse. Los granos están dispuestos en una espiga o mazorca unidos a esta por un apéndice inferior (*tip-cap*), el cual a menudo se pierde durante el desgranado mecánico. El tamaño y la forma de los granos en la mazorca depende de la posición del ellos en la misma. Los granos de los extremos son redondeados mientras que los restantes son más o menos planos. Este hecho se debe a las diferentes presiones que soportan los granos durante su desarrollo según sea la posición en que se ubiquen en la mazorca.

En el grano de maíz existen tres partes bien diferenciadas: pericarpio, endosperma y germen. Según Zuber y Darrah (1991), el principal componente es el endosperma, con aproximadamente 85% en peso, seguido por el germen, 10% en peso, y finalmente el pericarpio, 5% en peso. Un esquema del grano de maíz se muestra en la Fig. 1.1. El pericarpio que recubre el grano está formado por un conjunto de capas discontinuas, firmemente adheridas una a otras. Se distinguen 4 capas las cuales se muestran en la Figura 1.1: epidermis, mesocarpio y las capas de células transversales y tubulares. La superficie externa de la epidermis está cutinizada dado que está impregnada con ceras, lo cual la hace bastante impermeable al agua. De hecho, la función de esta cutícula es evitar la pérdida de humedad durante el desarrollo del grano. El mesocarpio está compuesto por células elongadas de pared gruesa que forman una estructura compacta prácticamente sin espacios intercelulares. Por el contrario las capas internas de células transversales y tubulares exhiben numerosos espacios intercelulares debido a que las mismas se contactan parcialmente entre sí. Debido a estas características se genera entre el mesocarpio y las capas internas del

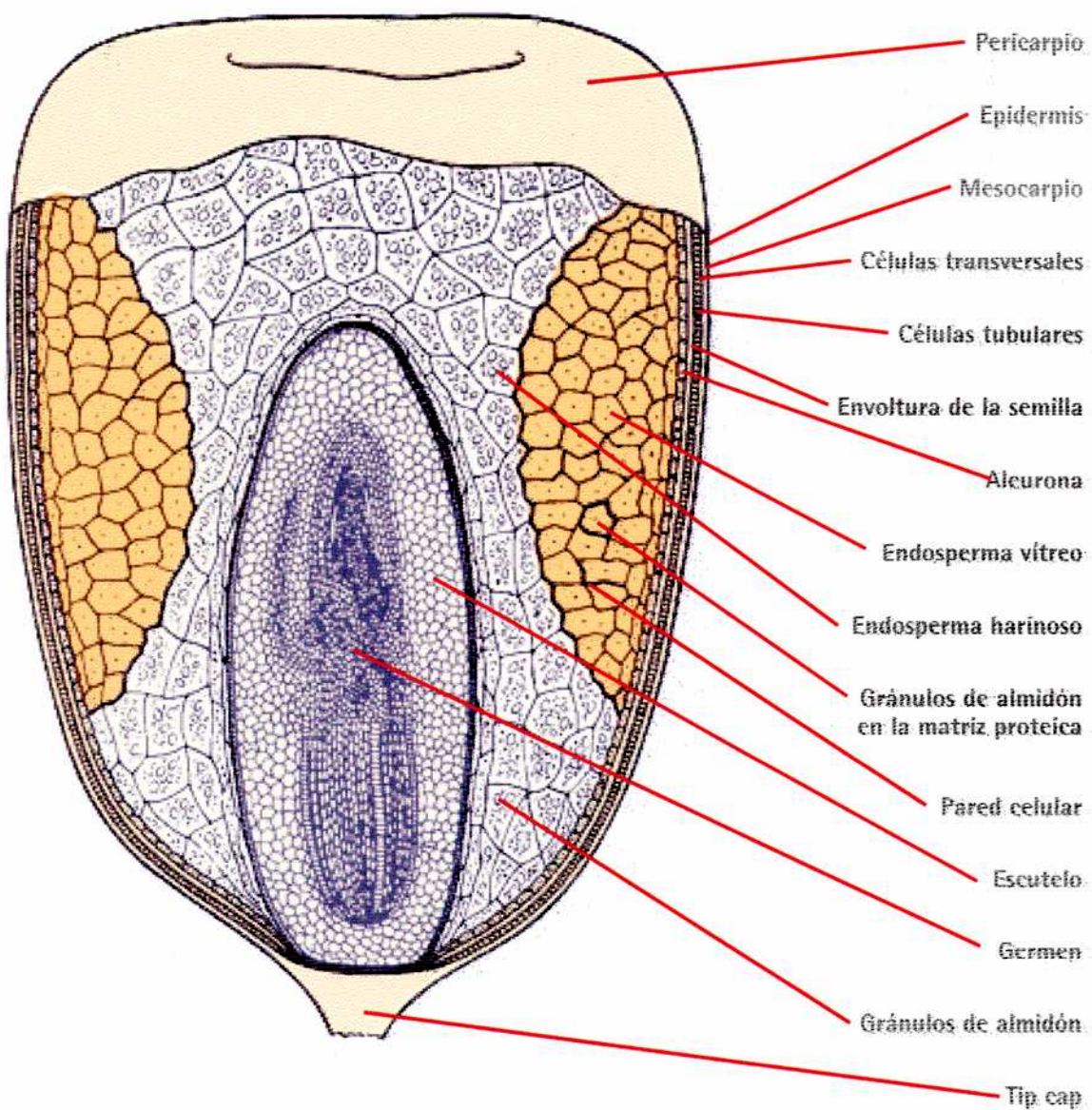


Figura 1.1: Sección transversal del grano de maíz, Pomeranz (1987)



pericarpio una línea de debilitamiento a lo largo de la cual se separa fácilmente el pericarpio de la semilla. Este desprendimiento se ve favorecido por absorción de agua, dado que la misma agranda los espacios intercelulares debilitando la unión entre el mesocarpio y las capas internas del pericarpio. Por otra parte, dado que la epidermis y el mesocarpio constituyen un tejido compacto y resistente, el pericarpio se desprende en grandes pedazos casi sin romperse. Este último se continúa hacia la base del grano donde desaparece la epidermis, confundiéndose con la zona de unión con el marlo o *tip cap*. Si se desprende la *tip-cap* aparece un disco oscuro, o hielina, que representa el cierre del sistema conductor, el cual brinda los nutrientes para el desarrollo de la semilla. El espesor del pericarpio es variable siendo más grueso en la base del grano que en las regiones central y superior, alcanzando su menor espesor sobre el germen.

El endosperma, en contraste con el pericarpio, es un tejido continuo en el cual podemos diferenciar una zona externa formada por células ricas en proteínas y aceite, la cual se conoce con el nombre de aleurona (Pomeranz, 1987). En el resto del tejido, conocido como endosperma amiláceo se distinguen además dos regiones. Una zona externa, cercana a la aleurona, de consistencia dura la cual se conoce como endosperma córneo o vítreo con un alto contenido proteico; y otra interna de apariencia opaca conocida como endosperma harinoso. El almidón se encuentra fundamentalmente en células elongadas del endosperma, empaquetado en gránulos de 5 – 30 μm y embebido en una matriz proteica continua (Watson, 1991). El endosperma harinoso es opaco debido a la forma de refractar la luz (Duvick, 1961). La matriz proteica en el endosperma harinoso es delgada y no cubre completamente al gránulo de almidón, el cual adopta una forma redondeada. El endosperma vítreo o córneo posee una matriz proteica más gruesa, con gránulos de forma poliédrica por la compresión de los mismos, según se ha podido observar por microscopía electrónica de barrido (Watson, 1991). La matriz proteica de ambos endospermas está compuesta por una proteína amorfa en la



cual se encuentran incrustados cuerpos proteicos. Estos cuerpos proteicos están compuestos casi enteramente de zeína, una fracción proteica extremadamente baja en lisina.

Para recuperar el almidón los gránulos deben ser liberados de la matriz proteica en donde se encuentran inmersos. La fracción rica en proteínas obtenida por molienda húmeda se la suele llamar “gluten”, la cual también contiene células de la pared celular del endosperma y pequeños gránulos de almidón. Este gluten si bien no tiene las propiedades viscoelásticas del gluten de trigo, recibe en la bibliografía esta designación. El extracto lipídico del gluten de maíz es rico en pigmentos carotenoides, dentro de los cuales se encuentran los carotenos y las xantófilas. Estos compuestos son los principales responsables del color amarillo y/o anaranjado del endosperma de maíz. Por otro lado, estos pigmentos se encuentran en mayor proporción en el endosperma vítreo (Weber, 1991). Estos compuestos coloreados naturales del grano de maíz cobran importancia en los subproductos de la molienda húmeda destinados a elaboración de alimentos balanceados.

Finalmente, el tercer componente del grano de maíz es el germen, el cual está compuesto por el embrión y el escutelo. En esta parte del grano se encuentran enzimas que son capaces de degradar las sustancias almacenadas en el endosperma, las cuales servirán como nutrientes del embrión durante la germinación. El germen contiene poco almidón pero es rico en aceite y proteínas. En el proceso de molienda húmeda, luego de la etapa de maceración con SO_2 , el germen se separa entero y prácticamente libre de endosperma, para su posterior uso en la extracción de aceite.



I.1.2 – Tipos de maíz

Según Watson (1991) existe una clasificación de maíz basada en las características del grano. Las cinco clases generales de maíz son: maíz colorado duro o *flint*, pisingallo o *porcorn*, maíz harinoso o *flour corn*, maíz dentado o *dent corn* y maíz dulce o *sweet corn* (Figura 1.2).

El maíz colorado duro tiene una corona redondeada y presenta una mayor dureza debido a la presencia de un largo y continuo volumen de endosperma córneo (Figura 1.2.b). Las variedades de maíz colorado duro son muy populares en Argentina, algunas partes de Italia y en el sur de Africa.

El *popcorn* es un tipo de maíz colorado duro pequeño (Fig 1.2.c). El maíz harinoso generalmente tiene una corona redondeada o lisa y su endosperma es casi exclusivamente harinoso (Figura 1.2.d). Esta variedad de maíz es típica de Latino América y se consume como tal.

El maíz dentado (Figura 1.2.a), como su nombre lo indica, presenta una depresión en la corona que se forma naturalmente en los granos deshidratados. En este maíz, a diferencia del colorado duro, la distribución del endosperma córneo forma un cilindro que le da rigidez, pero no cubre la corona del grano. Por este motivo, al desarrollarse el grano y perder humedad durante su maduración se produce un encogimiento en la corona, dándole la forma dentada de la cual deriva su nombre (Figura 1.2.a). El maíz dentado resultó de cruzar maíz colorado duro y maíz harinoso, por lo cual este tipo de maíz presenta diferentes relaciones entre endosperma córneo y endosperma harinoso (Hamilton y col., 1951).

El maíz dulce posee genes mutantes recesivos los cuales interfieren en la síntesis de almidón (Nelson, 1978). El más conocido de ellos es el *sugary-1* (*su₁*) el cual da

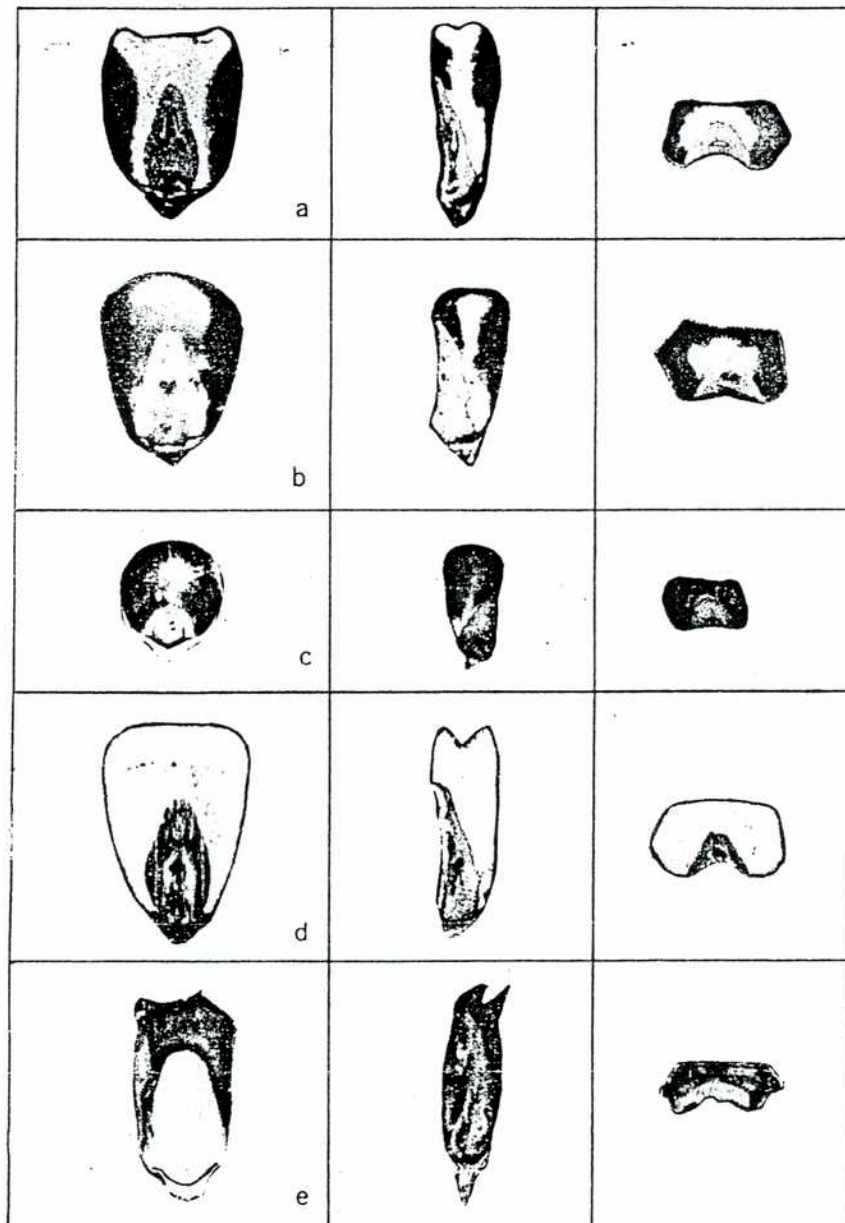


Figura 1.2: Distribución del endosperma córneo y harinosos de distintos tipos de maíz
a) maíz dentado, b) maíz colorado duro, c) popcorn, d) maíz harinoso, e) maíz dulce,
Watson (1991)



origen al maíz dulce estándar (Figura 1.2.e), con alto contenido de sacarosa (Cobb y Hannah, 1981), siendo el principal productor Estados Unidos de Norte América.

Tradicionalmente los maíces argentinos se han clasificado en tres tipos: colorado duro, semidentado y dentado (de Dios y col., 1992). Si bien el tipo duro o *flint* (también conocido como “plata”) ha sido predominante en nuestro mercado, éste ha comenzado a ser desplazado por híbridos dentados y semidentados. El mejoramiento genético de los clásicos maíces argentinos ha reducido las diferencias entre las características de los maíces comerciales que se conocen en la actualidad. La incorporación de líneas dentadas en las tipo *flint*, con el objeto de incrementar los rendimientos, permitió aumentar la productividad promedio por hectárea. Esto, sin embargo, se produjo a costa de una disminución de la calidad original del maíz *flint*, la cual le dio renombre en el mundo. Por ello el tipo de maíz que produce Argentina sigue siendo el colorado duro o *flint*, el cual por sus cualidades le confiere un sobreprecio en países europeos.

Las principales razones por lo cual nuestro país produce maíz *flint* son las siguientes (Coscia, 1980): se le atribuye mejores condiciones de conservación por su resistencia al ataque de insectos y hongos, además de ser resistente frente a períodos de sequía habituales en la región típicamente maicera de nuestro país. Otro argumento respecto a su calidad en comparación al maíz dentado es su mayor dureza, lo cual lo hace menos propenso a quebrarse o partirse durante su manipuleo. Otra de las cualidades del maíz *flint* a que se hace referencia es su contenido en proteína, algo más elevado que los dentados y de mejor valor nutritivo, lo cual ha sido verificado por ensayos biológicos. Junto con ello se argumenta el mayor contenido de carotenoides, aspecto importante en la elaboración de alimentos balanceados, ya que de éstos pigmentos depende la coloración de la piel de los pollos parrilleros y de la yema del huevo. Otra característica importante del maíz *flint* como grano forrajero es el mayor



contenido en aceite del mismo, lo cual tiene importancia en la producción de huevos (Bonino y Azcona, 1980).

1.2 – INDUSTRIALIZACION DEL MAIZ

La producción argentina de maíz ha tenido como destino tradicional la exportación como grano forrajero, ya sea como tal o bien para la elaboración de alimentos balanceados o piensos (de Dios y col., 1990). En nuestro país la tendencia en cuanto a su uso ha sido similar, aunque en los últimos años cierta cantidad de la producción ha sido destinada a la industria molinera, sea ésta de molienda seca o húmeda. De la primera de ellas se obtienen principalmente harina de maíz para polenta, sémolas de distinta granulometría y endosperma partido o *grits* para la industria cervecera y elaboración de alimentos para desayuno.

La molienda húmeda es fuente de gran diversidad de productos, siendo este proceso más complejo que el anterior. Si bien el principal producto de la molienda húmeda es el almidón, otros subproductos de interés tecnológico y alimenticio son el *gluten feed* y el *gluten meal*. Estos últimos se destinan a exportación para elaboración de alimentos balanceados. El aceite de maíz, obtenido a partir del germen, es otro de los subproductos importantes, siendo la industria de la molienda húmeda la principal fuente del mismo (Strecker y col., 1997). El almidón de maíz no solo se comercializa como tal sino que también se destina para la elaboración de dextrinas, jarabes y alcohol combustible. En los últimos años también está cobrando importancia la utilización del almidón de maíz como materia prima en la preparación de polímeros especiales para la



industria del plástico. Estos materiales, mezclados con otros similares de la industria petroquímica, tienen la ventaja de ser biodegradables y renovables.

Los orígenes de la industria de la molienda húmeda de maíz se remonta al año 1842, cuando el americano Thomas Kingsford comenzó con la fabricación de almidón de maíz a nivel industrial (Inglett, 1970). Con anterioridad, el almidón nativo se obtenía a partir de trigo y papa. Hacia el año 1860 una cantidad substancial de almidón era producido por pequeñas plantas distribuidas a lo largo de los EE.UU y noroeste de Europa. En 1890 ya el maíz había reemplazado al trigo y a la papa como la fuente principal de almidón. En consecuencia, la industria de refinación de maíz tuvo un crecimiento continuo además de diversificarse y transformarse en la compleja planta de procesamiento que es hoy en día (C.R.A., 1997). El desarrollo de esta industria ha sido enorme no solo a nivel mundial si no también local. En nuestro país la industrialización del maíz comenzó en 1928 y su desarrollo en las últimas décadas ha sido muy acelerado (de Dios y col., 1990). El consumo local de maíz destinado a la molienda húmeda es del orden de 7×10^5 toneladas / año y va en aumento. La razón de esta gran demanda de almidón es el bajo precio del producto junto con la diversidad y adaptabilidad del mismo a una gran cantidad de procesos industriales que van desde la industria alimenticia, farmacéutica, adhesivos y papelera.

Aunque el proceso de molienda húmeda se diseñó originalmente para producir almidón para uso industrial y alimenticio, hoy en día la meta es encontrar un óptimo en la eficiencia del proceso para el cual exista un máximo en la separación de cada fracción del grano de maíz. Las mejoras en el rendimiento y la calidad de los productos de la molienda se suceden constantemente en respuesta a necesidades del consumidor, requerimientos nutritivos de animales de granja, como también al desarrollo de nuevas tecnologías.



I.2.1 – Descripción del proceso industrial de molienda húmeda

La molienda húmeda de maíz involucra operaciones químicas, bioquímicas y mecánicas para separar el grano en sus principales componentes: almidón, gluten, germen y fibra. El proceso comienza con una maceración del grano con el fin de ablandarlo, seguido por operaciones de molienda y separación. Las fracciones tienen propiedades físicas diferentes por lo que pueden ser separadas por métodos basados en diferencias de densidad y tamaño de partícula. La característica básica de esta industria es lograr la separación de los principales componentes del maíz empleando grandes cantidades de agua, lo que la diferencia de la molienda seca de maíz, la cual puede ser comparada con la molienda de trigo (Lasseran, 1973).

Un esquema del proceso de molienda húmeda de maíz se ilustra en la Figura 1.3. En primer lugar el maíz se limpia para eliminar todo tipo de material extraño. El grano se transporta a grandes cubas llamadas “tanques de maceración” en donde se remoja en una solución acuosa de SO_2 durante un período de 2 a 3 días, a una temperatura de aproximadamente 50°C . Durante el proceso de maceración, alrededor del 6% del peso seco del grano se disuelve. Estos componentes disueltos son la fracción nutritiva del extracto de maíz fermentado y condensado (licor de maceración) que luego se lleva a deshidratación. Normalmente este subproducto se deshidrata en un secador de tambor horizontal, y la mezcla finalmente se muele para ser pelletizada. Luego de la maceración, el grano de maíz absorbió abundante agua y reaccionó con el SO_2 por lo que se ablandó lo suficiente como para poder ser desintegrado, inclusive, por simple fricción con los dedos.

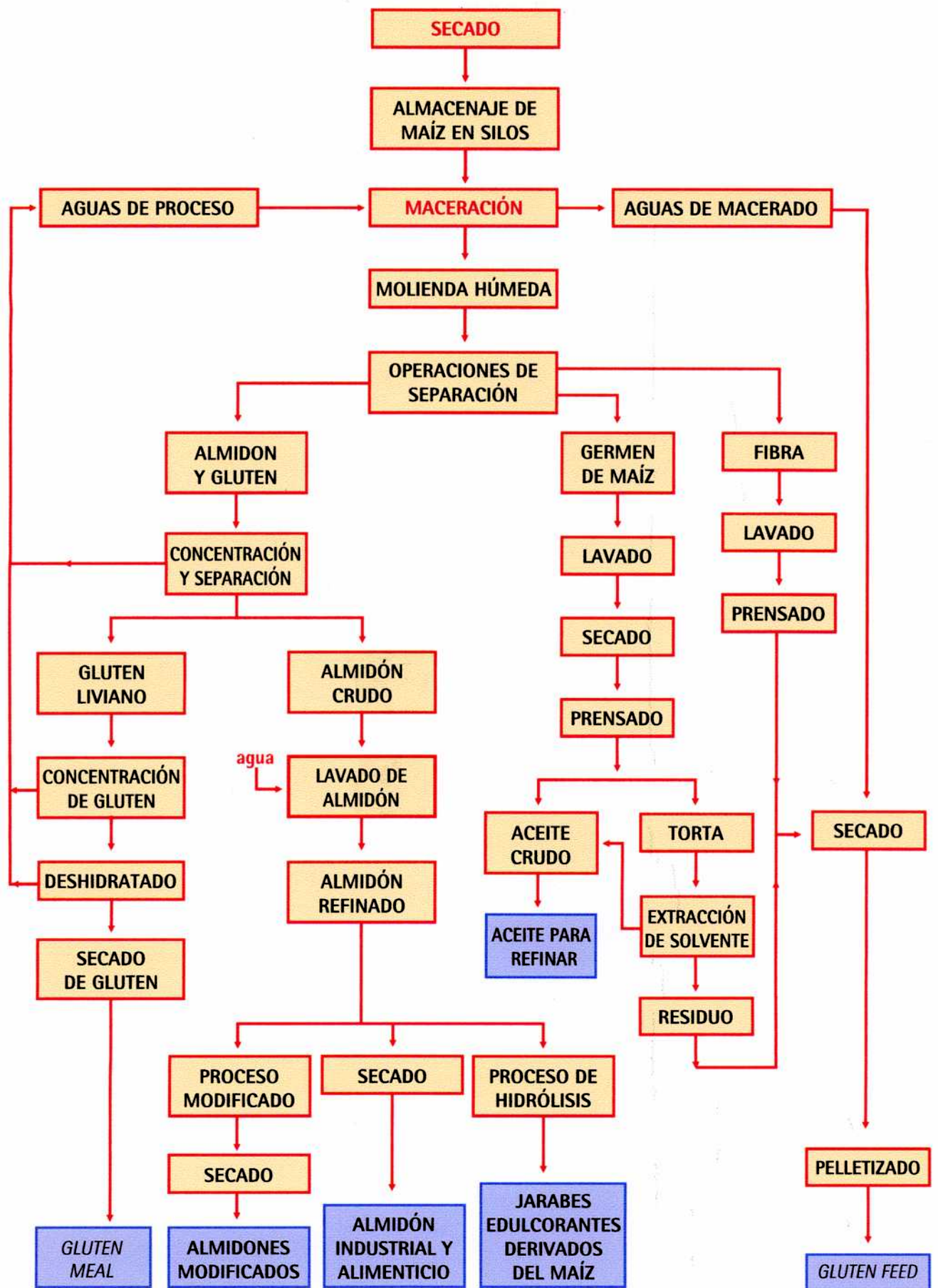


Fig.1.3: diagrama de flujo de la molienda húmeda



Posteriormente se realiza una primera molienda gruesa en discos rotatorios dentados. La distancia entre dientes es variable dependiendo del tamaño de los granos. El germen se desprende entero y se separa por flotación, se seca y se destina para la elaboración de aceite mediante un prensado *expeller* y extracción con hexano; el aceite crudo posteriormente se refina. El germen seco puede emplearse como ingrediente del *gluten feed* (C.R.A., 1997). Luego de la separación del germen la suspensión resultante se muele en un molino de impacto para pulverizar las partículas de endosperma, mientras deja el material fibroso intacto. La suspensión se filtra por una serie de tamices con tamaño de malla decreciente (75 a 50 μm), impactando la suspensión en el último tamiz para permitir el pasaje del almidón y el gluten. La fibra separada es el mayor ingrediente del *gluten feed*. Este subproducto de la molienda húmeda de maíz se elabora combinando la fibra con el licor de maceración, y en algunas plantas se mezcla con el germen.

El almidón y el gluten se separan por centrifugación en hidrociclones en serie de manera tal de optimizar la separación. La suspensión más liviana corresponde al gluten, la cual se concentra y posteriormente se deshidrata mediante decantadores rotativos del cual se obtiene una torta de gluten que se seca en horno rotativo con flujo de aire caliente. Este producto seco se denomina *gluten meal*. Por otro lado la suspensión o lechada de almidón que emerge del extremo inferior del hidrociclón se concentra y se lava en contracorriente. Esta suspensión de almidón es utilizada en los distintos canales de producción con que cuenta la planta. Estos podrán ser almidones modificados, procesos de hidrólisis para la elaboración de jarabes o simplemente su deshidratación en lecho fluidizado con aire caliente.



1.2.2 – Estructura química y características del almidón

El almidón es un polisacárido de glucosa. De todos los polisacáridos, éste es el único producido universalmente en pequeños agregados individuales, denominados gránulos. Dentro de estos gránulos las moléculas se organizan radialmente. El almidón está compuesto por dos glucanos, amilosa y amilopectina (Fig. 1.4).

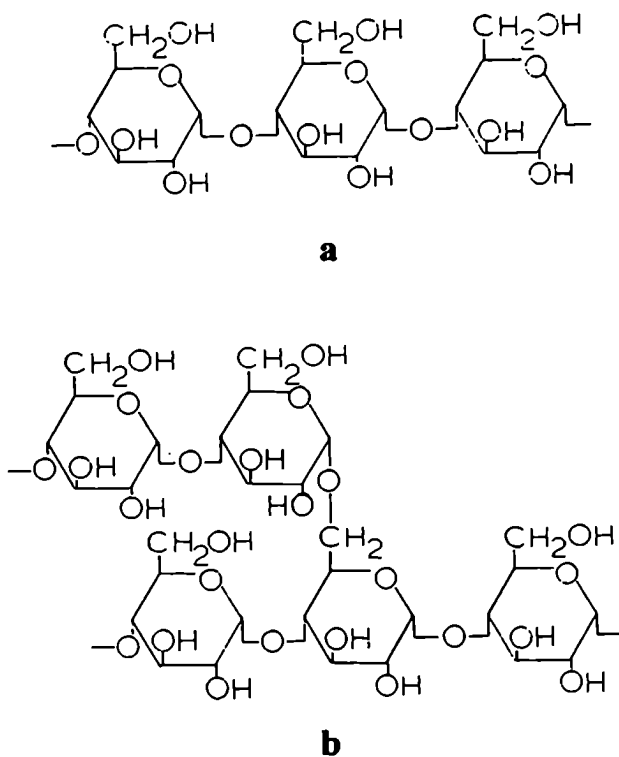


Fig. 1.4: estructura química de a) amilosa y b) amilopectina



Los almidones de cereales están formados por un 25 - 30% de amilosa y un 70 - 75% de amilopectina. La amilosa se compone exclusivamente de cadenas lineales de restos de α -D-glucopiranosilo unidas por enlaces (1 $\rightarrow$ 4), en donde la amilosa de maíz tiene un grado de polimerización de 100 - 1000 unidades de glucosa. La amilopectina, por otra parte, es un glucano ramificado donde las uniones involucradas son α - (1 $\rightarrow$ 4) en la zona lineal y α - (1 $\rightarrow$ 6) en los puntos de ramificación. En promedio, existe un punto de ramificación cada 15 - 30 restos de glucosa, si bien su reparto es bastante irregular (Whistler y Daniel, 1993).

El almidón comercial más abundante y barato es el almidón de maíz, no obstante existen otras fuentes comerciales tales como el de trigo, arroz, mandioca, papa y sorgo. Todos los gránulos muestran una hendidura, denominada hilio, que constituye el centro de nucleación alrededor del cual se desarrolla el gránulo. Frente a la luz polarizada con lentes de Nicol los gránulos son birrefringentes, pudiendo observarse una cruz oscura con centro en hilio. Ello es indicativo de la estructura esferocristalina, en la que la mayor parte de las moléculas de almidón se arreglan en dirección radial desde el hilio hacia la periferia. Incluso las cadenas principales y muchas de las ramificaciones de amilopectina se estructuran de esta forma. Además, la mayor parte de los gránulos de almidón muestran láminas más o menos nítidas, es decir, anillos de crecimiento alrededor del hilio central (Boyer y Shannon, 1991). No es conocida todavía la disposición relativa de las moléculas de amilosa y amilopectina, pero los dos tipos de molécula parecen estar distribuidos de manera uniforme en el gránulo. El almidón de maíz tiene una estructura cristalina comprobada por birrefringencia de la luz polarizada y tiene un patrón de difracción de rayos X definido (Boyer y Shannon, 1991).

Algunos almidones de variedades seleccionadas de maíz, son ricos en amilosa y pueden llegar a contener hasta un 85% de ella. Este tipo de almidón no posee un alto



grado de cristalinidad y frecuentemente posee extensiones amorfas (Boyer y col., 1977). En el extremo contrario, algunos almidones están constituidos casi exclusivamente por amilopectina, los cuales se extraen del maíz *waxy* o céreo (Brown y col., 1971).

Los gránulos de almidón intactos no son solubles en agua fría, pero pueden embeber pequeñas cantidades de agua en forma reversible, ocasionando un pequeño hinchamiento. Este incremento del diámetro del gránulo varía entre 9 y 23%. Sin embargo cuando se incrementa la temperatura, las moléculas de almidón vibran vigorosamente, rompiendo los enlaces intermoleculares y permitiendo así la formación de puentes de hidrógeno con el agua (Orthoefer, 1991). La penetración de agua abundante resulta en la pérdida completa de la cristalinidad, como puede apreciarse por la pérdida de birrefringencia y la naturaleza del espectro de difracción de rayos X. La temperatura a la cual desaparece la birrefringencia se conoce como punto de gelatinización o temperatura de gelatinización. Normalmente, ésta se produce dentro de un estrecho margen de temperatura, gelatinizando primero los gránulos más grandes y por último los más pequeños. En la gelatinización los gránulos sufren un gran hinchamiento. Como consecuencia de ello, una suspensión de almidón en agua fría en principio posee una baja viscosidad, por calentamiento se obtiene una pasta viscosa en la que casi toda el agua ha penetrado en los gránulos. La viscosidad de la pasta resulta de la resistencia al flujo de los gigantescos gránulos, los cuales ocupan prácticamente todo el volumen, donde los gránulos ejercen una fuerte presión unos contra otros. En este estado los gránulos son fácilmente desintegrados mediante agitación, lo cual provoca una disminución de la viscosidad de la pasta. Las moléculas de amilosa, en la fase inicial del proceso de gelatinización, difunden hacia y a través de la membrana superficial y pasan así a la solución extragranular. Por enfriamiento rápido del engrudo de almidón se produce en general un incremento de la viscosidad, mientras que en ausencia de agitación lo que se produce es la formación de un gel de almidón. Los geles,



sin embargo tienden a sufrir retrogradación. Se designa con este término a la intensa e irreversible transición desde el estado soluble o disperso a otro insoluble, no hinchado y microcristalino, que puede ser también alcanzado por enfriamiento lento del engrudo. La tendencia a la retrogradación se ve incrementada por las bajas temperaturas, esencialmente alrededor de 0°C, el pH neutro, las altas concentraciones y la ausencia de compuestos tensioactivos (Belitz y Grosch, 1988).

I.2.3 – Derivados del almidón de maíz

El objetivo de la modificación del almidón es alterar las características físicas y químicas del almidón nativo para mejorar sus propiedades funcionales (Orthoefer, 1991). Los productos finales producidos por tratamiento del almidón pueden ser divididos en cuatro grupos principales: dextrinas, almidones modificados, almidón pregelatinizado y jarabes edulcorantes.

Dextrinas

Las dextrinas son una mezcla de polímeros de glucosa de cadena corta de distinto peso molecular. La reacción que la produce se denomina dextrinificación, la cual puede ser un proceso seco o húmedo. Consiste en el tostado de almidón en presencia de un catalizador seguido de enfriamiento. Junto a la ruptura de cadenas durante la dextrinificación se producen además ramificaciones. Estas ramificaciones son las responsables de las propiedades adhesivas de la dextrina. Son empleadas principalmente en la industria del papel y en la industria textil donde en esta última es usada la llamada dextrina blanca para aprestos (Sanford y Baird, 1983).



Almidones modificados

Estos son almidones tratados químicamente. Existe almidón ácido, almidón oxidado, ésteres y éteres de almidón, almidón entrecruzado, acetato de almidón.

- ***Almidón ácido.*** Durante el tratamiento ácido hay ruptura hidrolítica del almidón, lo cual convierte en parte a la amilopectina en amilosa. Este almidón modificado tiene incontables aplicaciones en la industria textil, papelera y alimenticia. La hidrólisis ácida por debajo de la temperatura de gelatinización tiene lugar en regiones amorfas de los gránulos, permaneciendo las cristalinas prácticamente intactas. El ácido hidroliza más intensamente la amilopectina que la amilosa como resultado de este tratamiento se produce descenso de la viscosidad (Lansky y col., 1949), decrecimiento de la firmeza del gel (Bechtel, 1950) e incremento de la temperatura de gelatinización (Leach y Schoch, 1962). Son utilizados en la elaboración de caramelos de goma y otros productos de confitería, por formar pastas concentradas en caliente que gelifican al enfriar.
- ***Almidón oxidado.*** Es un almidón que ha sufrido reacción oxidativa con soluciones alcalinas de hipoclorito a temperaturas de subgelatinización (Belitz y Grosch, 1988). Este tratamiento provoca un descenso en la viscosidad, incremento de la solubilidad y gel más claro. Sus soluciones son claras y estables, lo cual es una importante materia prima en la industria del papel. También es usado en la industria textil para la elaboración de hilo.
- ***Eteres y ésteres de almidón.*** Los almidones pueden sufrir muchas de las reacciones de los alcoholes, tales como esterificación y eterificación. Puestos que los monómeros de glucosa poseen tres grupos hidroxilo libres, el grado de sustitución puede variar. Los éteres hidroxietilo de almidón son producidos por reacción de almidón con óxido de etileno. Esta modificación ocasiona reducción de la temperatura de gelatinización (Schoch y Maywald, 1956), incremento de la



velocidad de hinchamiento y menor tendencia a la retrogradación (Fennema, 1993). Otros almidones hidroxialquílicos, como los hidroxipropílicos, encuentran su uso como aditivos espesantes de alimentos.

Los monoésteres fosfóricos pueden ser preparados por reacción de una mezcla seca de almidón y sales ácidas de orto-, piro- o tripolifosfato a elevada temperatura (Belitz y Grosch, 1988). Estos poseen una menor temperatura de gelatinización, y se hinchan en agua fría, poseen mayor viscosidad, claridad y menor tendencia a retrogradación. Los monofosfatos de almidón son muy útiles en alimentos congelados donde se emplean como espesantes.

- *Almidón entrecruzado.* Los diésteres de fosfato forman un puente químico entre cadenas adyacentes con lo que se obtiene entrecruzamientos. Este enlace covalente entre cadenas previene el hinchamiento normal del gránulo y le proporciona mayor estabilidad frente al calor, agitación, hidrólisis y ruptura. El entrecruzamiento puede ser producido con cloruro de fosforilo o trimetafosfato. Esta modificación incrementa la estabilidad del gránulo hinchado y cambia la viscosidad. Los que poseen mayor grado de entrecruzamiento son muy estables a altas temperaturas, bajo pH y agitación mecánica. Son utilizados principalmente como espesantes y estabilizantes de alimentos (Orthofer, 1984).
- *Acetatos de almidón.* Son producidos por tratamiento de almidón granular con ácido acético o anhídrido acético. Los acetatos de almidón de bajo grado de sustitución producen soluciones estables por inhibir la asociación de las moléculas de amilosa y amilopectina. Estos almidones muestran temperaturas de gelatinización menores y buena resistencia a la retrogradación. Son utilizados en alimentos por la claridad y estabilidad de sus soluciones.



Almidón pregelatinizado

El propósito de la producción del almidón pregelatinizado es obtener un producto que tenga las propiedades del almidón gelatinizado pero inmediatamente soluble en agua fría (Belitz y Grosch, 1988). Normalmente es preparado haciendo pasar una suspensión de almidón por un canal entre dos rodillos horizontales girando en sentidos opuestos calentados internamente mediante vapor. La suspensión de almidón es calentada por encima de la temperatura de gelatinización y pasada entre los rodillos calientes para formar una fina película, la cual finalmente se deseca. También puede ser preparado por desecación de la pasta gelatinizada. En el procesado de alimentos puede ser incorporado como espesante y otras propiedades las cuales las ofrece sin calentamiento. En la manufactura del papel se emplea como satinador y en la industria petrolera como estabilizador de lodos de perforación.

Jarabes edulcorantes

La producción de jarabes de almidón es llevada a cabo en la industria por hidrólisis ácida, ácido-enzimática o enzimática (Stansell, 1993). Estos jarabes son productos de la hidrólisis de almidón para obtener D-glucosa. El grado de conversión de almidón en D-glucosa es medido en términos de equivalente de dextrosa (Hebeda, 1991). El primer método utilizado fue la conversión ácida, en el cual el almidón es tratado con ácido clorhídrico y temperatura hasta alcanzar el equivalente de dextrosa deseado, se enfría y neutraliza con carbonato sódico.

Los jarabes de almidón que se obtienen por hidrólisis ácido – enzimática utilizan el mismo proceso ácido descrito anteriormente, seguido de un tratamiento enzimático. Las enzimas utilizadas en este proceso son α -amilasa, β -amilasa o glucoamilasa, dependiendo del producto final deseado. La hidrólisis del almidón de maíz para obtener D-glucosa casi pura, utiliza una secuencia enzimática de α -amilasa y glucoamilasa. En



la elaboración de jarabes de alta fructosa se realiza una posterior isomerización mediante la glucosa isomerasa hasta conseguir una mezcla de 54% D-glucosa y 42% D-fructosa. Este edulcorante de bajo precio reemplazó rápidamente casi el 25% del mercado de la sacarosa y encuentra su aplicación mayoritariamente en la industria de confitería y bebidas refrescantes. Los jarabes de almidón ricos en maltosa son también de hidrólisis ácida-enzimática. Luego del tratamiento ácido y tras la neutralización se añade la α y β -amilasa y se deja actuar hasta el grado de equivalente de dextrosa deseado.

Los jarabes de conversión enzimática-enzimática son más específicos. Se requiere de la gelatinización previa del almidón de maíz, de modo que los polímeros sean más accesibles a la acción enzimática. El tratamiento inicial del almidón gelatinizado con α -amilasa y/o glucoamilasa es seguido por el procesado con una segunda enzima, la naturaleza de la cual depende del tipo de jarabe deseado (Hebeda, 1991). El de mayor importancia de todos ellos es el jarabe de alta fructosa.



I.3 – MOLIENDA HUMEDA A ESCALA LABORATORIO Y PLANTA PILOTO

Uno de los criterios utilizados en la bibliografía para evaluar la capacidad o aptitud del grano de maíz para la molienda húmeda, se basa en estimar el rendimiento y calidad de la fracción amilácea resultante de dicho proceso (Singh y Eckhoff, 1996). En los últimos 50 años se han desarrollado métodos de molienda húmeda tanto a escala laboratorio como a escala planta piloto con miras a evaluar el rendimiento y calidad del almidón obtenido de dicho proceso, como también, el efecto de las variables operativas y posibles modificaciones a la molienda tradicional. La ventaja de estos métodos es la posibilidad de usar pequeños tamaños de muestras para cuantificar rendimientos y calidad de los distintos productos de la molienda. La industria de la molienda húmeda ha invertido una considerable cantidad de recursos para mejorar el control del proceso y aumentar la eficiencia de los equipos (Blanchard, 1992). Sin embargo, la eficiencia de dicho proceso no ha alcanzado aún el nivel de desarrollo de otros procesos tecnológicos debido a la variabilidad del grano de maíz en cuanto a su capacidad de molienda. Las condiciones de cultivo, variedad, condiciones de cosecha y secado pueden afectar considerablemente la calidad del grano destinado a molienda (Mistry y col., 1993; Weller y col., 1988). A su vez, los recientes desarrollos en biotecnología e ingeniería genética han incrementado la diversidad de los híbridos comerciales. Esto, sin embargo, trajo aparejado la atención de la industria sobre los inconvenientes derivados de esa diversidad en cuanto a la operabilidad y eficiencia del proceso.

La capacidad de molienda de un tipo de grano puede ser estimada ya sea a escala laboratorio o escala planta piloto. Esta diferencia de escala es más que un simple cambio de tamaño de muestra, aunque esta diferencia es la más significativa. El proceso a escala de laboratorio emplea de 25 g a 2 kg de maíz, en tanto que a escala planta piloto



usa cantidades que superan los 100 kg. Por otra parte, el procedimiento a escala laboratorio requiere de equipos pequeños, mayormente diferentes de los usados a escala industrial.

Cualquiera sea la metodología empleada para el estudio de la molienda húmeda, las principales etapas involucradas son:

- ♦ Preparación de la muestra
- ♦ Maceración
- ♦ Molienda propiamente dicha
- ♦ Separación del germen
- ♦ Separación de la fibra
- ♦ Separación almidón – gluten
- ♦ Estimación de rendimiento y recuperación

I.3.1 – Métodos de molienda húmeda a escala laboratorio

El primer método para simular la molienda húmeda a escala de laboratorio fue desarrollado por Zipf y col. (1950) quienes propusieron macerar el grano en un sistema *batch*, en presencia de SO₂. Basándose en dicho método, en los últimos años se han propuesto algunas modificaciones del mismo tendientes a mejorar la separación de los componentes del grano (Steinke y Johnson, 1991; Eckhoff y col., 1996). Steinke y col. (1991) desarrollaron un método de molienda más sofisticado consistente en el remojo de los granos en un proceso *semi-batch* en contracorriente. De esta manera, dichos investigadores lograron una mejor simulación del proceso a escala industrial.



En general, los métodos de separación de almidón y gluten se basan en la diferencia de densidades de dichos componentes o en la distinta granulometría de los mismos. Steinke y Johnson (1991) emplearon el método de centrifugación para separar el almidón del gluten, dado que la densidad de los gránulos de almidón es 1.5 g/cm^3 , comparada con la correspondiente a la fracción proteica cuyo valor es de 1.1 g/cm^3 . Otro método de separación basado en la diferencia de densidad es el método de la tabla o plano inclinado. En este método la suspensión de almidón / gluten se hace circular sobre un plano inclinado, donde se produce la sedimentación de la fracción amilácea, en tanto que la proteína queda en suspensión. Este método, propuesto originalmente por Watson y col. (1951), se ha utilizado en varios trabajos de investigación (Anderson, 1963; Eckhoff y col., 1993b).

Finalmente, el método basado en la diferencia de tamaño entre el almidón y el gluten se basa en el hecho que las partículas de almidón tienen un diámetro del orden de $10 - 30 \mu\text{m}$ en tanto que las de gluten son de $5 - 10 \mu\text{m}$ (Singh y Eckhoff, 1996). Basándose en esta diferencia de tamaño entre las partículas de gluten y almidón, Neryng y Reilly (1984) propusieron un método de separación mediante una batería de tamices. Si bien el método es relativamente simple y de bajo costo, el mismo no ha sido muy utilizado en la bibliografía.

I.3.2 – Rendimiento, recuperación y calidad de la fracción amilácea

Uno de los criterios utilizados para evaluar de manera cuantitativa los resultados de una molienda húmeda es el rendimiento en almidón, RA, el cual se define:



$$RA(\%) = \frac{\text{peso de almidón seco obtenido}}{\text{peso de grano seco}} \times 100$$

También se utiliza el grado de recuperación, GR, definido como:

$$GR(\%) = \frac{\text{peso de almidón seco obtenido}}{\text{peso de almidón seco presente en el grano}} \times 100$$

Los valores de rendimientos encontrados en bibliografía para la molienda húmeda a escala de laboratorio si bien, dependen de la técnica empleada y del tipo de grano utilizado, se encuentran en el rango de 65 a 72% (Lasseran, 1973). En cuanto al valor de recuperación, el cual es independiente del contenido de almidón en el grano, se verá afectado también por el método de molienda utilizado. Los valores encontrados en la bibliografía oscilan entre 73% y 94% (Singh y col., 1997a).

La calidad de la fracción amilácea suele estimarse en términos del contenido en proteínas de dicha fracción (Le Bras, 1982). El contenido en proteínas del almidón resultante de la molienda húmeda depende de diversos factores tales como el método de separación empleado, ya sea a escala laboratorio o industrial. A escala de laboratorio el contenido en proteínas suele estar comprendido en el rango de 0.5 a 7.0% (Neryng y Reilly, 1984; Singh y Eckhoff, 1996), dependiendo del método de separación utilizado. Cabe mencionar que el grado de pureza del almidón a escala industrial es menor que el



obtenido a escala de laboratorio. La razón de esta diferencia es el proceso de purificación de la fracción amilácea mediante batería de hidrociclones. El contenido proteico de la fracción amilácea que emerge del primer hidrociclón se encuentra entre 3 – 5%, mientras que luego del lavado cae a 0.30 – 0.35% (Watson, 1991).

I.4 – FACTORES QUE AFECTAN LA CAPACIDAD DE MOLIENDA

Para determinar la capacidad de molienda del grano se evalúan el rendimiento y calidad de las distintas fracciones. Teniendo en cuenta que el proceso de molienda húmeda es relativamente complejo, tanto el rendimiento como la calidad de estas fracciones se ven afectadas por diversos factores, tales como:

- Efecto varietal o híbrido empleado
- Tratamiento postcosecha (secado y almacenamiento)
- Condiciones de maceración (temperatura, tiempo, concentración de SO₂, pH)

Existen además otros criterios como es el criterio tecnológico es decir como se comporta el grano durante el proceso con respecto al tiempo de maceración, susceptibilidad a la rotura, degenerminación eficiente y principalmente buena separación entre el gluten y el almidón. Existen además criterios de calidad para el grano de maíz como por ejemplo carga microbiana, contenido en micotoxinas, ácidos grasos en el germen.

A continuación pasaremos a analizar cada uno de los aspectos mencionados.



1.4.1 – Efecto varietal

Según Mazzoni y Robutti (1990) la determinación analítica cuantitativa del almidón no refleja necesariamente el comportamiento de un determinado maíz en el proceso de molienda húmeda. Se ha comprobado que no siempre los maíces más ricos en almidón son los de mayor rendimiento en ese producto (Kempf y Tegge, 1961). Existen otros factores a tener en cuenta si se considera además el rendimiento y calidad de los subproductos de la molienda húmeda. Estos otros factores son por ejemplo bajo porcentaje de granos rotos y quebrados, baja susceptibilidad a la rotura, alto peso hectolítrico, alta recuperación de aceite, alta calidad de proteína, bajo recuento en hongos. Por ello el tipo de grano preferido no solo en la molienda húmeda, sino en la molienda seca, industria cervecera y elaboración de alimentos balanceados, es el tipo colorado duro (IV Congreso Nacional de Maíz, 1988).

Por otro lado gran parte de la bibliografía registran diferentes datos y análisis sobre calidad de los granos de maíz destinados a la molienda húmeda, pero se refieren especialmente al maíz tipo dentado. Es sabido que existen claras diferencias entre el tipo dentado y el colorado duro o *flint*, en particular en la estructura del endosperma (sección I.1.2), por lo tanto es de esperar que el comportamiento de ambos granos frente a la molienda húmeda sean diferentes. Es sabido, debido a la mayor compactación del endosperma del maíz *flint* que requiere mayores tiempos de maceración.

1.4.2 – Tratamiento postcosecha

Durante el almacenaje y transporte, el grano se ve expuesto a deterioro mecánico, debido al manipuleo y movimiento del mismo. La minimización del deterioro



mecánico pasa por el diseño de las plantas de secado y almacenaje, mientras que la optimización del proceso de secado permitirá disminuir y/o evitar los daños producidos por este tratamiento.

El secado artificial de maíz constituye una operación corriente en nuestro país, dado que más del 70% de la cosecha se somete a este proceso. Sin embargo la capacidad de los equipos de secado no ha crecido con el mismo ritmo que la cosecha a granel. En consecuencia para aumentar la capacidad de los secaderos se opera a temperaturas y/o la velocidades de aire excesivas. De esta manera se ocasionan grandes pérdidas en la calidad del grano, dicho en otras palabras, se aumenta la capacidad de secado a expensas de la calidad del producto seco. El incremento excesivo de la temperatura y la velocidad del aire produce una fragilización del grano, lo cual puede posteriormente manifestarse o no en forma de fisuras y grano quebrado. La formación de grietas o fisuras en los granos ha sido objeto de análisis por parte de distintos investigadores (Gustafson y col., 1979; Le Bras, 1982). Cabe destacar que la presencia de grano quebrado o fisurado, aún cuando se trate de grano seco, favorece la entrada de microorganismos que en virtud de su actividad pueden alterar las condiciones de humedad y temperatura durante el ensilado, desencadenando reacciones fermentativas que son causa de explosión e incendio del silo. Otro de los efectos directos del secado usando altas temperaturas es el deterioro químico resultante de la desnaturalización proteica y la pérdida de carotenoides, tan importantes en la formulación de alimentos balanceados.

El deterioro de la calidad del grano no afecta solamente el grano como tal, sino que influye directamente en la calidad de los productos obtenidos por industrialización del mismo. Por esta razón es tan importante la optimización del proceso de secado.

Los problemas que ocasiona el cereal dañado en la industria maicera son varios. En lo que a molienda húmeda se refiere se presenta una difícil separación de los



componentes del grano debido a la alteración del endosperma inducida por altas temperaturas de secado. También se obtiene un bajo rendimiento de aceite debido al quebrado del grano, el cual favorece la migración de aceite hacia el endosperma de donde no puede ser recuperado. Las altas temperaturas de secado pueden alterar la viscosidad del almidón obtenido, lo cual redundará en la capacidad del mismo para formar pastas homogéneas. También se pueden producir pérdidas en la pigmentación del gluten, como resultado de la oxidación de compuestos xantófilos por las altas temperaturas de secado. Este efecto multiplicativo del deterioro es aún mayor si se considera la gran variedad de aplicaciones que tienen los subproductos del maíz en la industria textil, papelera, metalúrgica, petrolera y petroquímica.

1.4.3 – Maceración

Esta etapa consiste en la inmersión en agua en condiciones controladas tales como temperatura, tiempo, concentración de anhídrido sulfuroso (SO_2) y contenido de ácido láctico. Es un proceso complejo en donde se producen reacciones químicas y bioquímicas, además de cambios físicos que resultan en un debilitamiento de la matriz proteica del endosperma. Uno de los cambios físicos que se producen durante la maceración es la absorción de agua, lo cual ayuda al ablandamiento del grano como así también actúa como transporte o *carrier* del SO_2 (Ruan y col., 1992). La velocidad de difusión y el camino difusional afecta la eficacia de la operación de maceración, teniendo en cuenta que la dispersión de la matriz proteica no puede ocurrir sin la presencia de ácido sulfuroso. El SO_2 causa un debilitamiento a la matriz proteica por ruptura de los puentes disulfuro formando S-sulfoproteínas solubles, proporcionando un medio reductor que evita la recombinación de los mismos (Boundy y col., 1967).



La presencia de SO_2 en las aguas de maceración además inhibe el crecimiento microbiano y proporciona el medio adecuado para que se desarrollen las bacterias lácticas (Car, 1981; Watson y col., 1955). Hay que tener en cuenta que el SO_2 en solución acuosa forma el ácido sulfuroso, el cual se disocia de acuerdo al pH del medio. Por lo tanto la difusión de este compuesto como así también su rol como agente reductor e inhibidor de microorganismos estará condicionado al pH. Al comienzo de la maceración el pH de la solución es de aproximadamente 3.5, el cual evoluciona con el tiempo y no supera el valor de 5.5 en condiciones normales de proceso.

La concentración de SO_2 empleada en la etapa de maceración oscila entre 0.1% a 0.3%. Algunos autores demostraron que aumentando la concentración de SO_2 de 0.1% a 0.2-0.4% en las aguas de maceración se incrementaba la recuperación de almidón (Cox y col., 1944; Watson y Sanders, 1961; Krochta y col., 1980). Sin embargo la recuperación de almidón no aumenta indefinidamente con el aumento de los niveles de SO_2 . Niveles superiores a 0.3% en las aguas de remojo inhibe el crecimiento de *Lactobacillus*. Estos microorganismos producen la fermentación láctica a partir de los azúcares solubles liberados por el grano a las aguas de maceración. La presencia de ácido láctico en las aguas de remojo puede ayudar a incrementar el rendimiento de almidón. Eckhoff y Tso (1991) demostraron que con la adición de ácido láctico en el proceso de maceración, el rendimiento y calidad del almidón obtenido mejoró. Sin embargo aún no se ha dilucidado por completo el mecanismo de acción de este compuesto.

Por otro lado la etapa de maceración requiere de tiempo y temperatura para que se produzcan los cambios físicos, químicos y bioquímicos necesarios para el ablandamiento del grano. La temperatura suele estar comprendida entre los 45 – 55°C y el tiempo de remojo entre las 22 y 50 horas (May, 1991). Las condiciones de



maceración dependen de numerosos factores, entre los cuales el tiempo estará condicionado al tipo de grano empleado, siendo en todos los casos la temperatura de proceso inferior a la de gelatinización.



I.5 - OBJETIVOS

La obtención de almidón a través de la molienda húmeda del maíz es uno de los principales objetivos de ese proceso. No solamente importa obtener la mayor cantidad de almidón sino también que este sea de excelente pureza y calidad. En términos generales el presente trabajo tiene como objetivo adquirir un mejor conocimiento sobre el efecto relativo de las variables involucradas en el proceso de molienda húmeda tradicional de variedades regionales de maíz. Asimismo, se propondrán modificaciones al proceso tradicional que redunden no solo en una mejora del proceso desde el punto de vista operativo, sino también en el rendimiento y calidad de la fracción amilácea.

En base a lo expuesto podemos enumerar a continuación los objetivos parciales del presente trabajo.

- ❖ Ahondar en los conocimientos con que se cuenta hasta el presente sobre la etapa de remojado y maceración del grano. Dado que ésta es una etapa clave en el proceso de molienda húmeda, un mejor conocimiento y control de la misma redundará en la eficiencia global del proceso.
- ❖ Para ello se determinarán las curvas de cinética de absorción de agua en granos de maíz, el efecto que la temperatura y la presencia de SO_2 en las aguas de remojado tienen en dicha cinética.
- ❖ Estudiar el comportamiento cinético a la absorción de agua de tres variedades regionales de maíz bien tipificadas: colorado duro o *flint*, maíz dentado y semidentado.



- ❖ Para cada una de las variedades enumeradas se investigará el efecto de la temperatura y SO_2 en la cinética de absorción de agua durante la etapa de maceración de los granos, a los fines de evaluar la influencia de la estructura del grano en la capacidad de absorción.
- ❖ El secado es uno de los procesos postcosecha que mayor incidencia puede tener en el comportamiento del grano durante la etapa de remojado y posterior separación de almidón. Por ello, se analizará el efecto de las condiciones de secado tanto en la etapa de maceración como en el rendimiento y calidad de la fracción amilácea.
- ❖ A los fines de poder evaluar la incidencia del SO_2 en la molienda húmeda del maíz, se estudiarán las cinéticas de absorción y de reacción química de dicha sustancia en el grano.
- ❖ Proponer modificaciones a la molienda húmeda tradicional con el objeto de mejorar las condiciones operativas existentes. Las modificaciones propuestas están dirigidas a reducir el tiempo de remojado o maceración del grano, como así también aumentar el rendimiento de la fracción amilácea.
- ❖ Para tal fin se investigará el efecto de diferentes agentes químicos en la capacidad de absorción de agua en el grano como también en el rendimiento de las distintas fracciones obtenidas por molienda húmeda

Capítulo II
MACERACION DEL
GRANO DE MAIZ



En este capítulo se realiza un estudio comparativo de cinética de absorción de agua en tres híbridos de maíz (colorado duro, semidentado y dentado), y el efecto del SO_2 en la velocidad de absorción. Se busca de esta manera lograr un mejor conocimiento sobre una de las etapas más importantes de la molienda húmeda, como es el remojado o maceración del grano de maíz. A los fines comparativos, se evaluó el coeficiente de difusión de agua en el grano a partir de la solución de la ecuación de difusión para geometría esférica y coeficiente de difusión independiente del contenido de humedad. Se determinó el efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión y se determinó la energía de activación del proceso difusivo para los tres híbridos investigados.



II.1 - INTRODUCCIÓN

El proceso de maceración o remojado del grano de maíz tiene como objeto facilitar la desintegración de la matriz proteica que encapsula el gránulo de almidón en el endosperma, extrayendo además solubles del mismo (Cox y col., 1944). Este proceso se realiza en presencia de ácido sulfuroso, el cual además de ayudar a la desintegración proteica, actúa como inhibidor de ciertos microorganismos evitando procesos de fermentación (Fan y col., 1965). La maceración suele considerarse como la etapa más importante de la molienda húmeda, ya que dependiendo de la forma en que se realice, la separación de los distintos componentes del grano se verá más o menos favorecida. Una de las formas de llevar a cabo el estudio de esta etapa a escala de laboratorio es operando en condiciones *batch* (Eckhoff y col., 1996). Según dichos autores tal condición de maceración permite reproducir con bastante precisión el proceso a escala industrial.

El efecto del anhídrido sulfuroso en la absorción de agua fue estudiado primeramente por Fan y col. (1965). Estos autores encontraron que el anhídrido sulfuroso presente en las aguas de remojado aumentaba la velocidad de absorción de agua, siendo este efecto particularmente notable después de un cierto tiempo de absorción. Fan y col. (1965) señalan además que al comienzo del remojado, la absorción de agua se ve dificultada por el efecto de bloqueo de las moléculas de SO_2 , las cuales obturarian parte de la estructura porosa del pericarpio. Es sabido que la cutícula cerosa que forma parte del pericarpio actúa como barrera tanto a las moléculas de agua como a otras moléculas de mayor tamaño como las de SO_2 (Eckhoff y Okos, 1990). Sin embargo, el proceso de difusión de agua dentro del grano facilita la incorporación de SO_2 disuelto en las aguas de remojado, como también la transferencia de calor desde la superficie al centro del endosperma (Lorenz y Kulp, 1978).



II.1.1 – Cinética de difusión de agua durante la maceración

Dada la importancia preponderante del agua en el proceso de molienda, es por lo tanto necesario no solo conocer los caminos de acceso al endosperma como también la velocidad con que tiene lugar el proceso de absorción.

En cuanto a los posibles caminos de acceso del agua en el grano, Wolf y col. (1952) sugirieron que el agua es en parte absorbida por el extremo inferior del grano (*tip cap*), ya que las membranas externas del pericarpio están prácticamente impermeabilizadas como resultado de la cutícula cerosa que recubre el grano. Desde allí, fuerzas capilares la mueven rápidamente a través de las células tubulares y transversales del pericarpio hasta la cresta del grano. El agua difunde luego lentamente a través de la envoltura de la semilla y la aleurona para finalmente distribuirse por el endosperma y germen (Krochta y col., 1980). La estructura del endosperma juega también un rol importante en la absorción de agua. El endosperma córneo es más duro y compacto que el endosperma harinoso, por lo que la entrada de agua en el primero se ve fuertemente dificultada (Ruan y col., 1992). Dado que la relación entre endosperma córneo y harinoso varía según el tipo o variedad de grano (Robutti, 1972), cabe esperar que la velocidad de absorción se vea afectada por el tipo de grano.

A pesar de la compleja estructura del grano de maíz y de las posibles rutas de acceso de agua al endosperma, a los fines de cuantificar y modelar la cinética de absorción se suele considerar a dicho grano como un material homogéneo y de geometría convencional. La ventaja de adoptar una geometría convencional es la posibilidad de disponer de ecuaciones analíticas relativamente simples.

Dado que el proceso difusivo tiene lugar en estado transiente, puede usarse la segunda ley de Fick para describir la difusión molecular:



$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla(D \nabla u) \quad (2.1)$$

donde u es el contenido de agua en el grano, t el tiempo y D el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión es por lo general dependiente de la concentración, ya sea en secado o humidificación, particularmente cuando el agua es la especie que difunde. Se han propuesto algunas soluciones numéricas para resolver la ecuación (2.1) con difusividad variable (Chu y Hustrulid, 1968; Husain, 1972). El mayor inconveniente en la aplicación de métodos numéricos a la solución de la ecuación de difusión con difusividad variable es la extremada dificultad para lograr la estabilidad y convergencia del método a una solución única.

La ecuación de difusión con difusividad constante ha sido resuelta analíticamente para diversas condiciones iniciales y de contorno (Crank, 1957; Luikov, 1968). Para geometría infinita, cuando una coordenada espacial es mucho mayor que las otras direcciones, la ecuación de difusión puede resolverse unidireccionalmente.

Existen, por lo general, dos métodos para determinar el coeficiente de difusión (Schoeber, 1976):

1. Uno de ellos se basa en el uso de fenómenos físicos similares a la difusión, por ejemplo, la resonancia magnética nuclear para seguir la movilidad de ciertas moléculas (Crank y Park, 1968). Este método no es utilizado con frecuencia en sistemas complejos como los alimentos, dado que requiere además de instrumental sofisticado.
2. El más usado se basa en la posibilidad de describir los resultados experimentales mediante la solución de la ecuación de difusión, conocido como “estimación de parámetros”. En este caso el coeficiente de difusión está mas o menos afectado por



las propiedades del sistema. El proceso difusivo se sigue a través de la determinación experimental de la concentración media, el flujo superficial o concentración superficial de la especie que difunde. Para un proceso como el de maceración, la humedad media del grano es el método más utilizado para la determinación del coeficiente de difusión.

II.1.2 – Ecuaciones para el proceso de remojado de granos

Varios investigadores han trabajado para modelar el remojado de granos en diversos procesos hidrotérmicos (molienda húmeda, parbolizado, etc). Becker (1960) desarrolló un modelo para el remojado de granos de trigo, basándose en la ley de Fick de difusión en sólidos de forma arbitraria. La solución resultante (en términos de series de potencia de MacLaurin), es:

$$\bar{M} = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \chi + B_1 \chi^2 + B_2 \chi^3 + \dots \quad (2.2)$$

donde

$$\bar{M} = \frac{\bar{u} - u_s}{u_o - u_s} \quad \text{y} \quad \chi = \frac{S}{V} (Dt)^{1/2}$$



donde

—

u = humedad media

u_s = humedad superficial o de saturación

u_0 = humedad inicial

S = área superficial del sólido

V = volumen del sólido

D = coeficiente de difusión

t = tiempo

Becker (1960) demostró que la segunda ley de Fick puede ser integrada de manera aproximada si se supone que el tiempo en que tiene lugar el proceso difusivo es relativamente corto. Para tiempos cortos la ecuación (2.2) puede ser aproximada por la ecuación:

$$1 - \bar{M} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \chi \quad (2.3)$$

Esta solución, conocida como solución de tiempos cortos, fue usada por Fan y col. (1965) para modelar la absorción de agua en granos de maíz con y sin el agregado de anhídrido sulfuroso. La ecuación (2.3) fue posteriormente modificada por Bandyopadhyay y Ghose (1965), mediante el agregado de una constante resultante de considerar la dependencia del D con la temperatura, resultando



$$\bar{u} - u_o = k_1 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.4)$$

donde

$$k_1 = \frac{2}{\pi^{1/2}} (u_s - u_o) \left(\frac{S}{V} \right) D^{1/2} \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.5) fueron utilizadas para modelar la absorción de agua en granos de arroz, sin embargo el ajuste de los datos experimentales a dichas ecuaciones no fue totalmente satisfactorio. La rápida absorción de agua por el grano de arroz en los espacios entre la cáscara y pericarpio, sumado al efecto de capilaridad ofrecido por los poros del pericarpio, fueron la principal causa de desviación del modelo.

Crank (1975) desarrolló varias soluciones analíticas de la segunda ley de Fick para las tres geometrías convencionales y diversas condiciones de contorno, sin la restricción de tiempos cortos. Dichas soluciones han sido ampliamente usadas en la bibliografía para simular los procesos de desorción y/o absorción de agua en granos y evaluar así el coeficiente de difusión (Suárez y col, 1980; White y col, 1981; Steffe y Singh, 1982; Pathak y col, 1991).

Bakshi y Singh (1980) desarrollaron una solución analítica, a partir de la ecuación de difusión en estado transiente la cual fue usada para describir la absorción de agua en el grano de arroz. La geometría adoptada para el grano de arroz fue la de un cilindro con



una relación longitud a radio suficientemente grande como para suponer cilindro infinito. La solución a la ecuación diferencial resultó:

$$\frac{\bar{u} - u_o}{u_s - u_o} = 1 - 4 \sum_1^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp\left(-\frac{Dt}{r^2} q_n^2\right) \quad (2.6)$$

donde los valores q_n están dados por la función de Bessel de orden cero.

Dado que la ecuación (2.6) converge muy lentamente, algunos investigadores han sugerido el uso de modelos empíricos para describir el proceso de absorción y/o desorción de agua en granos. Sharaf-Eldeen y col. (1979), propusieron una solución en serie

$$\bar{M} = 1 - \{A_o e^{-G_o Dt} + A_1 e^{-G_1 Dt} + \dots\} \quad (2.7)$$

donde A_o , A_1 , G_o , G_1 son constantes características del sólido a tratar. El uso de ecuaciones empíricas permite disponer de modelos relativamente simples desde el punto de vista del cálculo ingenieril. Como a su vez hay grandes diferencias entre los materiales biológicos, el modelo empírico puede describir el remojado sin especificar la dimensión real del material. Esto está contemplado en las constantes que se obtienen de los datos experimentales. Sin embargo, la falta de sentido físico de las mismas hace difícil toda interpretación teórica del fenómeno.



En este capítulo se hará uso de la solución de la segunda ley de Fick para geometría esférica, con el objeto de evaluar la velocidad de absorción de agua en granos de maíz. Se intenta así, disponer de una herramienta sencilla para simular la cinética de absorción durante la etapa de maceración y evaluar el coeficiente de difusión de agua en el grano. Esta metodología se usará para comparar la velocidad de absorción de agua en granos macerados con y sin el agregado de anhídrido sulfuroso, como también realizar un análisis comparativo de la velocidad de absorción de tres variedades locales de maíz: colorado duro, semidentado y dentado.



II.2 – MATERIALES

II.2.1 – Tipo de grano utilizado

Se emplearon tres híbridos comerciales de maíz: colorado duro (CARGILL T-42), semidentado (ICI RF₆₇) y dentado (PIONEER 3379). Los granos fueron cosechados en la Estación Experimental Agropecuaria INTA, Pergamino (Pcia. de Buenos Aires). Una vez separados de la mazorca los granos fueron limpiados de todo material extraño y envasados en bolsas cerradas para ser almacenados a -18°C previos de ser utilizados para los distintos ensayos.

II.2.2 – Composición química del grano

Cada uno de los híbridos mencionados fueron analizados para determinar el contenido de humedad, almidón, proteínas, materia grasa y cenizas; los resultados se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1: Composición química del grano, expresadas en g/100 g de base seca**

	<i>Material</i>		
	<i>Colorado duro</i> <i>CARGILL T-42</i>	<i>Semidentado</i> <i>ICI RF₆₇</i>	<i>Dentado</i> <i>PIONEER 3379</i>
<i>Humedad</i>	16.60 ± 0.02^a	14.23 ± 0.01^b	16.80 ± 0.12^a
<i>Almidón</i>	71.3 ± 2.3^b	81.3 ± 3.9^b	75.9 ± 3.4^b
<i>Proteínas</i>	9.24 ± 0.09^a	6.39 ± 0.12^b	6.30 ± 0.03^a
<i>Materia grasa</i>	5.2 ± 0.2^a	4.9 ± 0.4^b	4.5 ± 0.2^a
<i>Cenizas</i>	1.5 ± 0.1^a	1.4 ± 0.1^a	1.2 ± 0.1^a

^a Media $\pm$ desviación estándar (n=2)^b Media $\pm$ desviación estándar (n=3)

La humedad de los granos se determinó gravimétricamente en balanza analítica (± 0.1 mg) según la técnica propuesta por Corn Refiners Association (CRA, 1983). Para ello los granos se muelen en molinillo BOSCH MKM 7000 y se pesan 5 g en forma exacta en cápsulas de aluminio. Luego de 6 hs en estufa de vacío ($P < 150$ mmHg), en presencia de P_2O_5 como agente desecante a $115^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, se vuelve a pesar y por diferencia de peso se determina la cantidad de agua evaporada por gramo de producto seco.

El contenido de materia grasa fue determinado por extracción en equipo Soxhlet a partir de harina de maíz, durante 24 horas, con una cantidad de muestra de 6-7 g y 200-250 ml de hexano como solvente de extracción (Bertoni y col., 1994).



El contenido de almidón se determinó por polarimetría empleando la técnica descripta por Twers (Egan y col., 1987). La fracción proteica (Nx6.25) se determinó por macroKjeldahl con digestor Büchi 430 y destilador Büchi 320 (A.O.A.C., 1980). El contenido de cenizas se determinó por calcinación del grano molido en mufla a 900°C, hasta peso constante.

II.2.3 – Caracterización geométrica del grano

A los fines de obtener granos de un tamaño lo más uniforme posible, se procedió al tamizado de los mismos mediante tamices metálicos de diámetro de abertura específicos. Los granos retenidos entre los diámetros comprendidos entre 9.0 y 9.5 mm fueron separados y utilizados en los ensayos de absorción. Tres fracciones, de aproximadamente 3 g cada una conteniendo 10-12 granos se separaron para medir el volumen de los granos. La medición se efectuó por picnometría con clorobenceno como fluido. El peso de líquido desplazado se determinó por gravimetría, con balanza analítica ± 0.1 mg, y se determinó su volumen a partir del valor de densidad del líquido picnométrico a la temperatura de trabajo. Se determinó el volumen correspondiente a un grano y de este valor el radio de la esfera equivalente. Se determinaron además algunas dimensiones geométricas del grano, mediante calibre, las cuales incluyeron: longitud máxima, a , el ancho, b , y espesor, c , como se muestra en la Fig. 2.1. Estas determinaciones se realizaron con lotes de 50 granos, calculándose luego los valores

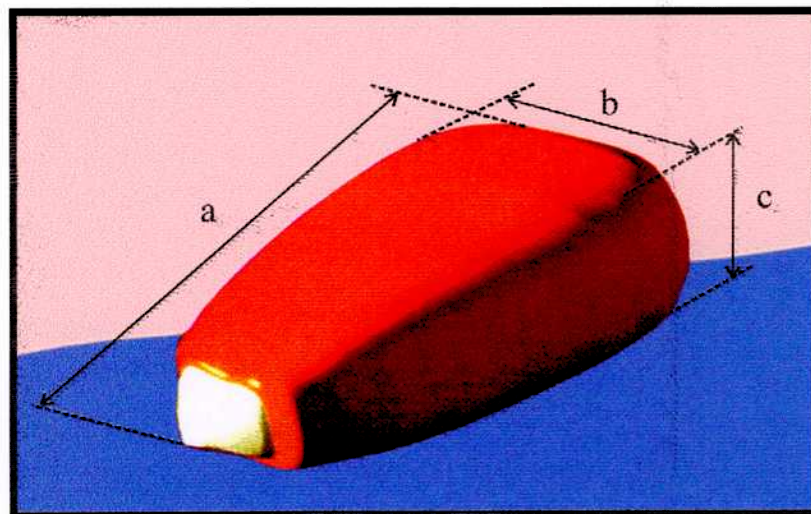


Fig. 2.1: Dimensiones del grano de maíz medidas con calibre

medios de cada una de las dimensiones mencionadas. A partir de esta información se determinó el parámetro Ψ , definido por la siguiente ecuación (Tolaba y col., 1989), el cual es una medida de la esfericidad del grano:



$$\Psi = \left(\frac{8R_{eq}^2}{cd \left(\frac{d}{c} + \frac{\arcsen e}{e} \right)} \right)^2 \quad (2.8)$$

siendo $d = (a+b)/2$ y $e = \{(a^2 - d^2)/a^2\}^{1/2}$. En la Tabla 2.2 se resumen los resultados de las determinaciones efectuadas para los tres híbridos. Cabe mencionar que los valores consignados en dicha Tabla corresponden a los granos con el contenido de humedad de cosecha.

Tabla 2.2: Caracterización del tamaño del grano de maíz

Híbrido	Radio equivalente ^b (mm)	longitud a, (mm) ^c	ancho b, (mm) ^c	espesor c, (mm) ^c	esfericidad Ψ^c
Colorado duro Cargill T-42	4.35±0.004	11.30±0.15	9.53±0.89	6.01±1.75	0.78±0.09
Semidentado ICI RF ₆₇	4.54±0.003	12.12±1.18	9.45±0.35	6.00±0.31	0.82±0.21
Dentado Pioneer 3379	4.45±0.007	13.25±0.26	9.39±0.32	4.82±0.68	0.75±0.05

^b Media ± desviación estándar (n=3)

^c Media ± desviación estándar (n=50)



II.3 - MÉTODOS

II.3.1 – Determinación de curvas de absorción de agua

Se realizaron dos tipos de ensayos: en uno los granos fueron sumergidos en agua pura y se siguió la evolución en el tiempo del peso de los mismos; en el otro, los granos fueron sumergidos en solución acuosa de SO_2 , procediéndose luego de manera similar al anterior. En todos los casos el volumen de agua o de solución fue de 100 ml. La solución de anhídrido sulfuroso contenía 0.25% de dicha sustancia, la que se preparó por disolución de la sal NaHSO_3 en agua destilada. La masa de granos utilizada fue de 10g, de modo que en aquellos ensayos realizados en presencia de anhídrido sulfuroso, la concentración de soluto no se modifique sustancialmente durante la absorción. El contenido de SO_2 se determinó por yodometría; para ello se tomó una alícuota de 5.0 ml de la solución en cuestión y se tituló con solución estándar de I_2 0.05N, empleando como agente indicador solución de almidón 1%. El pH inicial de la solución de ácido sulfuroso fue de aproximadamente 3.4 para todos los ensayos efectuados.

La maceración se realizó en matraces aforados de 100 ml; el volumen de líquido ocupaba prácticamente la totalidad del matraz para reducir así la posible oxidación del SO_2 en contacto con el aire remanente. Las muestras fueron mantenidas en estufa a temperatura controlada ($\pm 0.5^\circ\text{C}$); las temperaturas ensayadas fueron 45, 55 y 65°C , todas ellas por debajo de la temperatura de gelatinización del gránulo de almidón. Durante la absorción los granos fueron sometidos a agitación mediante agitador magnético para reducir así la resistencia pelicular externa. Las muestras eran retiradas a distintos tiempos hasta cubrir las 48-50 horas de inmersión; a cada una de ellas se le determinó la cantidad de agua absorbida por pesada analítica. Los ensayos cinéticos



fueron realizados en la mayoría de los casos por duplicado. La humedad de saturación se determinó manteniendo los granos en solución de SO_2 , a cada una de las temperaturas indicadas y siguiendo la variación de peso con el tiempo. Cuando la variación de peso fue menor de $\pm 1\%$ entre pesadas sucesivas (tomadas con intervalo de 12 - 14 hr), se consideró que el grano alcanzó la humedad de saturación o de equilibrio.

Para determinar la cantidad de agua absorbida los granos se separaron de la solución de maceración, se los colocó sobre papel absorbente para eliminar el agua superficial y se los pesó inmediatamente en balanza analítica. Luego se llevaron a sequedad en estufa de convección forzada a 70°C durante 4 días y luego en estufa de vacío a la misma temperatura, hasta peso constante. Como desecante se empleó P_2O_5 ; el contenido de agua se expresó en base seca.

II.3.2 – Cambios de composición en las aguas de maceración

Durante la etapa de remojo del maíz se producen una serie de modificaciones físicas y químicas tanto en el grano como en las aguas de maceración. Para cuantificar los cambios de composición producidos en las aguas de remojo se determinaron el contenido de sólidos totales, el cambio de pH y el contenido de proteínas solubles.

La determinación de sólidos totales en las aguas de maceración se realizó por el método descripto por Steike y Johnson (1991). A distintos tiempos de maceración se tomaron alícuotas de 10.0 ml de las aguas de remojo previamente agitada y se llevaron a sequedad en pesafiltros tarados a 65°C en estufa de convección forzada durante 24 hr. A continuación se llevaron hasta constancia de peso en estufa de vacío a



65°C en presencia de P_2O_5 . El porcentaje de sólidos solubles totales en las aguas de maceración se expresó en g de sólidos totales / 100 g de masa seca de maíz.

La evolución del pH en las aguas de maceración se efectuó a partir de muestras tomadas a distintos tiempos, las cuales se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura de 25°C. La medición del pH se hizo con un pHmetro Metrohm E-632 calibrado con buffers a pH 4.00 y 7.00.

El contenido de proteínas solubles en las aguas de maceración se determinó por el método de Bradford (1976). Este se basa en la medición espectrofotométrica del complejo formado entre el colorante Coomassie Brilliant Blue G-250 y la proteína dando una coloración roja. Se lee a 595 nm en espectrofotómetro contra blanco de reactivos. Se realizó una curva de calibración empleando albúmina bovina solución estándar 1 mg por ml. Los resultados se expresaron en g de proteínas / 100 g de masa seca de maíz.



II.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.4.1 – Modelo matemático

Para describir la absorción de agua en el grano de maíz se hará uso de la segunda ley de Fick en términos del contenido de humedad en base seca. Para geometría esférica y coeficiente de difusión independiente del contenido de agua, dicha ecuación responde a la forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r^2 u] \quad (2.9)$$

En este trabajo se adoptarán las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$t = 0 ; u = u_0 \quad (2.10)$$

$$t > 0 ; r = R_{eq} ; u = u_s \quad (2.11)$$

$$t > 0 ; r = 0 ; \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (2.12)$$

donde u_0 es el contenido de humedad inicial del grano y u_s la humedad de saturación del mismo para las condiciones de trabajo. La ecuación (2.10) expresa que la humedad inicial está distribuida uniformemente en el grano. La ecuación (2.11) expresa que la superficie del grano alcanza la humedad de saturación durante el proceso de absorción, en tanto que la ecuación (2.12) es una condición de simetría dada por la geometría



esférica. La solución de la ecuación (2.9) con las condiciones iniciales y de contorno (2.10), (2.11) y (2.12), en términos de humedad media del grano está dada por la siguiente ecuación (Crank, 1975):

$$\left(\frac{\bar{u} - u_o}{u_s - u_o} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo) \quad (2.13)$$

Esta solución es válida para las siguientes condiciones experimentales:

- a) la velocidad de absorción está controlada por la migración de agua en el grano
- b) el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad
- c) el grano no presenta cambio de tamaño durante la maceración, por lo que se desprecia el hinchamiento del mismo
- d) los efectos térmicos son despreciables; por lo tanto el proceso de absorción ocurre a temperatura constante e igual a la de la solución de maceración

Uno de los inconvenientes que resulta de aplicar la ecuación (2.13) al grano de maíz es la forma irregular del mismo. A los fines de minimizar este efecto y evaluar un coeficiente de difusión que no esté afectado por la forma más o menos irregular del grano, se propuso introducir un factor de corrección siguiendo el criterio de Luikov (1968) y extender así la solución analítica de la segunda ley de Fick para esferas, a formas geométricas irregulares. Basándose en esta consideración, Tolaba y col. (1989) propusieron utilizar como factor de corrección la esfericidad (Ψ) en la ecuación (2.13) por lo que la misma resulta:



$$\left(\frac{\bar{u} - u_o}{u_s - u_o} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 \Psi Fo) \quad (2.14)$$

Una ventaja interesante de la ecuación (2.14) frente a la ecuación (2.13) es que aquella permite evaluar un coeficiente de difusión mínimamente afectado por la forma más o menos irregular del cuerpo, por lo que puede considerarse como un coeficiente de difusión intrínseco del material en cuestión. Esta condición es muy ventajosa particularmente si se quieren comparar valores de coeficiente de difusión entre distintos granos o entre variedades de un mismo grano.

II.4.2 – Estimación de los coeficientes de difusión de agua en el grano

Se analizarán aquí las curvas de absorción de agua durante la etapa de maceración, tanto en agua pura como en presencia de SO₂. Para calcular el coeficiente de difusión de agua en el grano mediante la ecuación (2.14) es necesario conocer la humedad de saturación. Los valores de la misma para las distintas variedades investigadas se dan en la Tabla 2.3. Cabe destacar dos aspectos relacionados con los valores allí dados. Por un lado no fue posible determinar el valor de saturación cuando el remojado se hizo en agua pura. Esto fue debido a que después de las 48 hr de

**Tabla 2.3: Humedad de saturación para los distintos tipos de maíz estudiados**

<i>Tipo</i>	<i>u_s (g/g)</i>
<i>Colorado duro</i>	0.680 ± 0.006^a
<i>Semidentado</i>	0.663 ± 0.001^a
<i>Dentado</i>	0.790 ± 0.001^a

^a Media $\pm$ desviación estándar (n=6)

remojado los granos comenzaron a despedir el clásico olor de putrefacción. Como resultado de ello los valores indicados en la Tabla 2.3 se usaron indistintamente en ambos tipos de remojo para el cálculo de los coeficientes de difusión. Por otra parte, los granos macerados en presencia de SO₂ no mostraron variaciones significativas en el valor de u_s con la temperatura de remojo.

Para calcular el coeficiente de difusión se programó la ecuación (2.14) en una computadora digital. El ajuste de los datos experimentales a dicha ecuación se hizo por regresión no lineal mediante el programa REGRE. Este programa se emplea para resolver problemas de optimización con restricciones. El parámetro de ajuste es el coeficiente de difusión, el cual se hace variar hasta que la humedad del grano determinada experimentalmente y la predicha por la ecuación (2.14) difieren en un valor mínimo, previamente estipulado. Este procedimiento se empleó tanto para los ensayos de remojo realizados en agua pura como en presencia de ácido sulfuroso. Los resultados del ajuste para maíz colorado duro, semidentado y dentado se ilustran en las Figuras 2.2, 2.3 y 2.4, respectivamente. Puede observarse en general una buena concordancia entre las curvas predichas por la ecuación (2.14) y las experimentales.

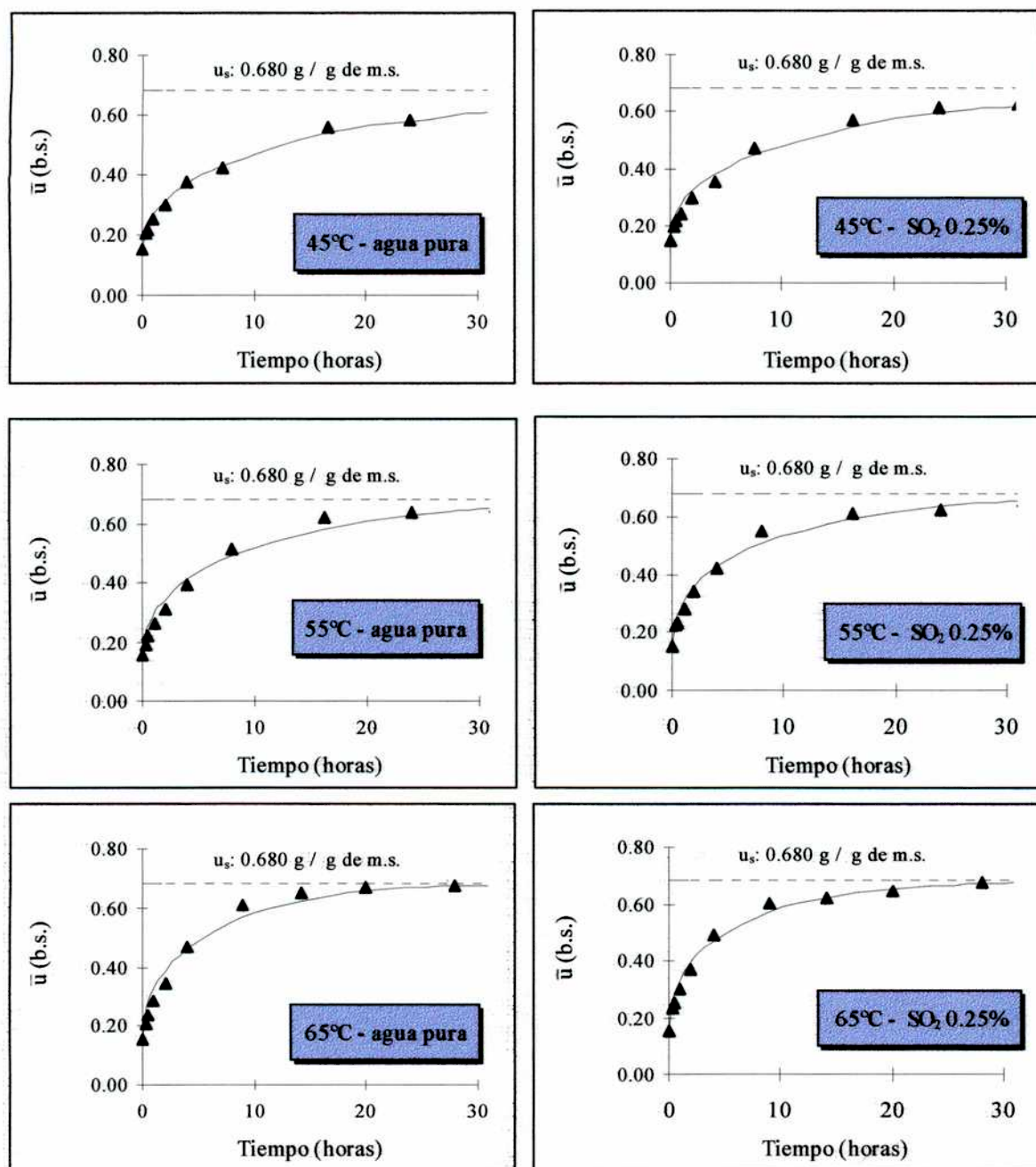


Fig. 2.2: Curvas de absorción de agua para maíz colorado duro en agua pura y en solución de SO₂ (0.25%): ▲ experimental, — predicha por la ecuación (2.14)

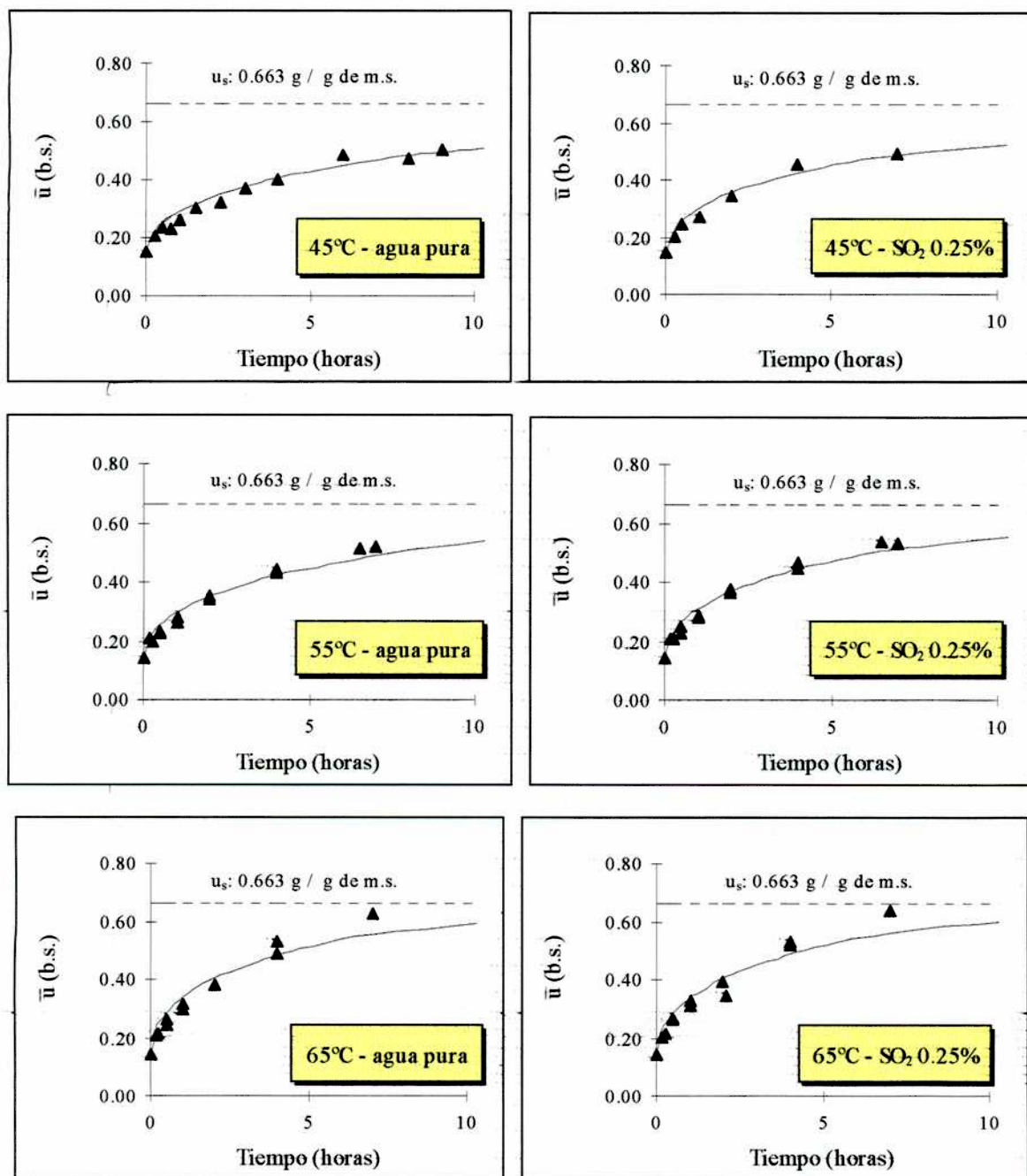


Fig. 2.3: Curvas de absorción de agua para maíz semidentado en agua pura y en solución de SO₂ (0.25%): ▲ experimental, — predicha por la ecuación (2.14)

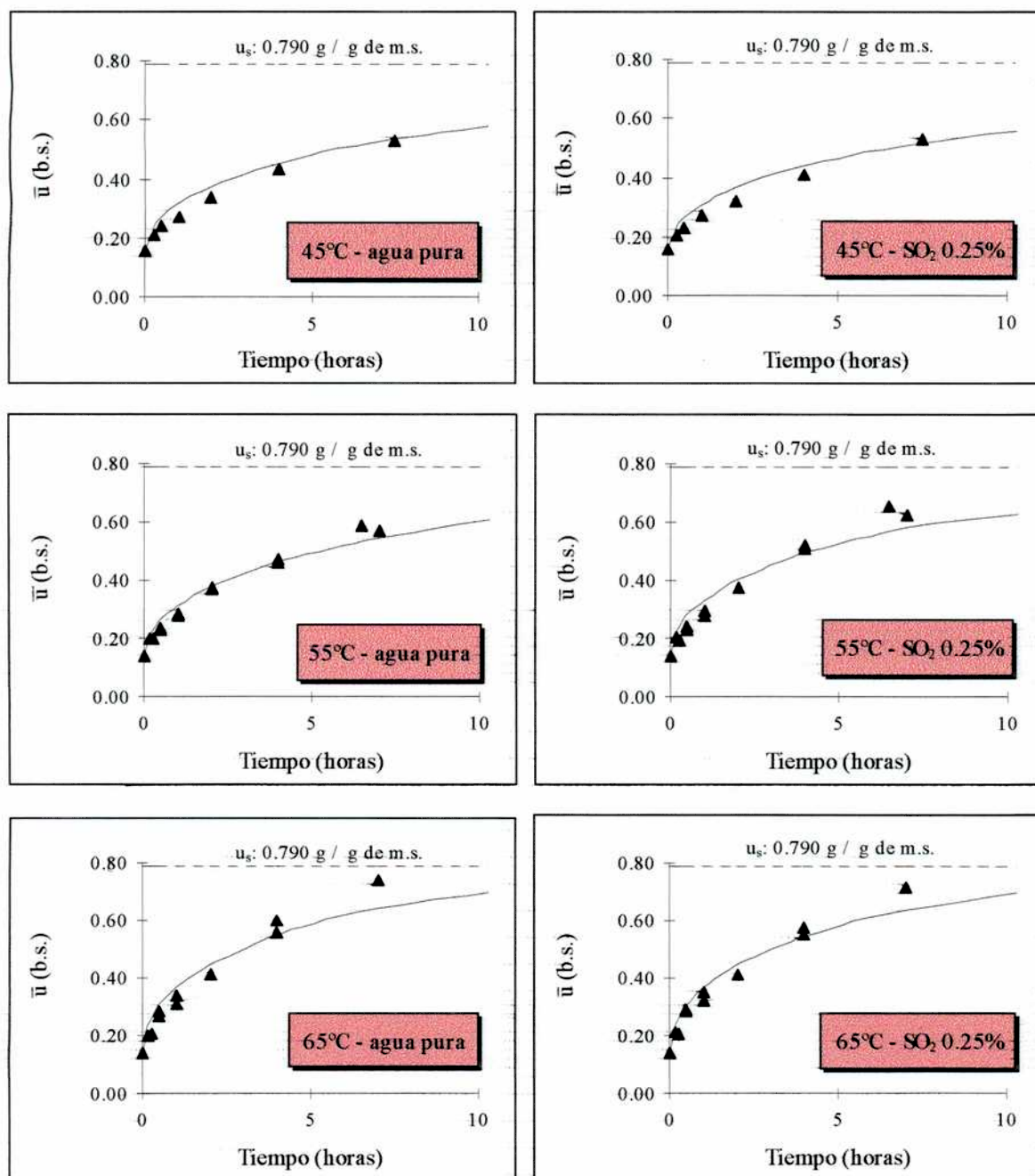


Fig. 2.4 Curvas de absorción de agua para maíz dentado en agua pura y en solución de SO₂ (0.25%): ▲ experimental, — predicha por la ecuación (2.14)



Se observan sin embargo ciertas discrepancias entre las curvas predichas y las experimentales. A tiempos de remojado relativamente cortos los valores experimentales son por lo general menores que los calculados por la ecuación (2.14). Así mismo, para tiempos de remojado suficientemente largos puede observarse que en algunos ensayos los valores experimentales de humedad son mayores que los predichos. En este caso es probable que la pérdida de sólidos por parte del grano sea la principal causa de esta discrepancia.

En la Tabla 2.4 se muestran los valores del coeficiente de difusión resultantes del análisis por regresión para los tres híbridos estudiados. Se observa que la presencia de SO_2 en la solución de maceración produjo un marcado aumento de la velocidad de absorción de agua. La función del SO_2 en las aguas de maceración tiene un efecto acelerador en la velocidad de absorción de agua, debido probablemente a la desintegración de la red proteica que rodea al gránulo de almidón. La absorción de agua durante la maceración provoca el hinchamiento de esta red tendiendo a formar pequeños glóbulos de proteína hidratada para finalmente dispersarse. Esto conduce finalmente a un ablandamiento del endosperma facilitando la absorción de agua. Según Boudy y col. (1967), la desintegración de la matriz proteica se produce por ruptura de los enlaces disulfuro, dando como resultado S-sulfoproteínas solubles, previniéndose además la reformación de dichos enlaces. Para aquellos ensayos realizados en presencia de SO_2 éste podría en principio bloquear sitios disponibles para la entrada de agua, reduciendo así la capacidad de absorción del grano. Fan y col. (1965) postulan que el retardo se debe a un proceso de bloqueo de las moléculas de SO_2 al flujo de agua. El agua debe pasar a través de membranas semipermeables tales como el pericarpio, la envoltura de la semilla y aleurona antes de llegar al endosperma. El tamaño de la molécula de SO_2 es



Tabla 2.4: Coeficientes de difusión efectivos en granos de maíz para la absorción en agua pura y en solución acuosa de SO_2 , (0.25%)

Tipo de maíz	Temperatura °C	$D \times 10^{11}, \text{m}^2/\text{s}^a$	
		agua pura	Sol. SO_2
Colorado duro	45	1.5 ± 0.1	1.9 ± 0.1
	55	2.7 ± 0.1	3.5 ± 0.1
	65	3.4 ± 0.3	4.6 ± 0.7
Semidentado	45	3.4 ± 0.1	4.0 ± 0.7
	55	4.3 ± 0.1	5.1 ± 0.4
	65	7.1 ± 0.4	7.9 ± 0.1
Dentado	45	2.8 ± 0.1	3.1 ± 0.1
	55	4.0 ± 0.1	5.2 ± 0.1
	65	6.4 ± 0.3	7.2 ± 0.2

^a Significancia, $\alpha = 0.05$

mayor que el de la molécula de agua, pudiendo la primera bloquear completa o parcialmente los microporos de estas membranas semipermeables, y reducir así el pasaje de agua. Según dichos autores este efecto de retardo sería solo importante en los primeros tiempos de remojo.



II.4.3 – Efecto varietal en el coeficiente de difusión

En la Tabla 2.4 se observa que los coeficientes de difusión de agua en maíz colorado duro son menores que los correspondientes a maíz dentado y semidentado. Este resultado está en concordancia con la morfología y composición de los tres híbridos estudiados. El maíz colorado duro debe su textura tanto a la mayor proporción de endosperma córneo como también a la distribución del mismo en el grano. En dicha variedad, el endosperma córneo forma una masa continua y gruesa que envuelve al endosperma harinoso en casi toda su totalidad. En el maíz dentado y semidentado el endosperma córneo no recubre en su totalidad al endosperma harinoso, sino que existe una depresión en la corona del grano hasta donde se extiende la fracción harinosa. Este hecho sumado a que el maíz dentado posee una menor proporción de endosperma córneo justifica en parte las diferencias en el coeficiente de difusión entre variedades.

A su vez, Ruan y col. (1992) han encontrado que el endosperma córneo lleva más tiempo para ser hidratado que el endosperma harinoso. Esto puede explicarse por la forma en que están organizados los gránulos de almidón en ambos tipos de endospermas. Los gránulos de almidón en el endosperma córneo son más pequeños y están fuertemente empaquetados, en comparación con los gránulos relativamente mayores y con menor grado de compactación del endosperma harinoso. Cabría esperar que el endosperma harinoso tendría más sitios para absorber el agua en comparación con el endosperma córneo. De hecho, la velocidad de deshidratación durante el secado de maíz es mayor en el endosperma córneo que en el harinoso. Muthukumarappan y Gunasckaran (1994) encontraron que el coeficiente de difusión del vapor de agua en el endosperma harinoso era prácticamente el doble que el correspondiente al endosperma córneo ($1.51 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{hr}$ frente a $0.84 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{hr}$).



II.4.4 – Efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión y cálculo de la energía de activación

Puede verse de la Tabla 2.4 que el coeficiente de difusión de agua en el grano de maíz aumenta con la temperatura, tal como es de esperar. Según Ruan y col. (1992), el aumento de la temperatura del agua de remojado provoca un efecto de expansión del grano, generando una estructura porosa más abierta, facilitándose así la entrada de agua en el mismo. Por otra parte el aumento del coeficiente de difusión con la temperatura está bien justificado por la teoría de difusión. Cabe mencionar que desde el punto de vista del proceso de maceración propiamente dicho, el rango de temperatura en el que generalmente se opera se encuentra entre 49 - 53°C. Desde el punto de vista de la molienda húmeda este rango es el que tiene un interés práctico concreto si se quiere lograr una buena separación de los distintos constituyentes del grano (Watson y col., 1955).

Para cuantificar la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp (-E_a / RT) \quad (2.15)$$

Los valores de energía de activación, E_a , y factor preexponencial, D_0 , se obtuvieron por regresión lineal al correlacionar $\ln D$ versus $1/T$; dichos valores se dan en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5: Energía de activación y factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius**

<i>Material</i>	<i>Solución</i>	<i>D_o x 10⁵</i> <i>(m² / seg)</i>	<i>E_a^a</i> <i>(kJ / mol)</i>
<i>Colorado duro</i>	<i>Agua pura</i>	<i>0.303</i>	<i>31.9 ± 6.2</i>
	<i>Solución SO₂ (0.25%)</i>	<i>6.655</i>	<i>39.7 ± 6.8</i>
<i>Semidentado</i>	<i>Agua pura</i>	<i>2.240</i>	<i>35.7 ± 5.1</i>
	<i>Solución SO₂ (0.25%)</i>	<i>1.819</i>	<i>34.8 ± 4.3</i>
<i>Dentado</i>	<i>Agua pura</i>	<i>7.027</i>	<i>39.2 ± 2.9</i>
	<i>Solución SO₂ (0.25%)</i>	<i>5.451</i>	<i>38.0 ± 3.6</i>

^a Significancia, $\alpha = 0.05$ ($n = 6$), según Labuza y Kamman (1983)

Para maíz dentado, Fan y col. (1965) encontraron valores de energías de activación de 45.6 y 48.5 kJ / mol para absorción en agua pura y en solución de SO₂, respectivamente. Como puede verse, los valores encontrados en este trabajo para maíz dentado son considerablemente menores que los publicados por Fan y col (1965). Cabe mencionar que la solución analítica utilizada por dichos investigadores para estimar el coeficiente de difusión es la correspondiente a la solución de la segunda ley de Fick para tiempos cortos.



Los valores de E_a dados en la Tabla 2.5 para absorción en agua pura, fueron comparados con la energía de activación correspondiente al secado de maíz y otros cereales. Así, Pabis y Henderson (1961) encontraron que la energía de activación para el secado de maíz es de 32.2 kJ / mol. A los fines comparativos con otros cereales cabe mencionar que el valor de E_a para el secado de trigo es de 36.5 kJ / mol (Escardino-Beulloch y col., 1969), en tanto que para arroz entero $E_a = 41.5$ kJ / mol (Aguerre y col., 1982). Como puede verse el valor de energía de activación correspondiente al proceso de secado de granos es comparativo con el encontrado para el proceso de absorción. Esto permite concluir que la energía de activación correspondiente al proceso de difusión de agua en el grano es independiente de la dirección en que tenga lugar el flujo de agua en el mismo. Finalmente, cabe mencionar que la energía de activación correspondiente a la absorción de agua en presencia de SO_2 resultó prácticamente coincidente con la de absorción en agua pura. En base a ello cabría inferir que la presencia de SO_2 en las aguas de maceración, si bien acelera el proceso difusivo, no modifica sustancialmente el mecanismo por el cual tiene lugar la absorción de agua. Su principal función sería desbloquear los centros de absorción en el endosperma, como resultado de la disgregación de la matriz proteica que rodea al gránulo de almidón, acelerando así el proceso cinético.

II.4.5 – Comparación con valores de bibliografía

En la Tabla 2.6 se informan valores de coeficientes de difusión de agua en maíz publicados en bibliografía para distintas condiciones de remojado. Puede observarse que existe una considerable diferencia no solo entre los valores publicados por los distintos investigadores, sino también con los encontrados en este trabajo. Así, por ejemplo, para



el tipo semidentado el valor de D publicado por Robutti (1972) es aproximadamente cinco veces mayor que el encontrado en este trabajo (Tabla 2.4). Para el tipo dentado, los valores indicados en la Tabla 2.4 son considerablemente menores que los publicados por Fan y col. (1965). Por otro lado, Steinke y Johnson (1991) informan para el tipo dentado un valor de D de un orden de magnitud mayor que el encontrado en este trabajo.

Tabla 2.6: Coeficientes de difusión obtenidos de bibliografía para absorción de agua en maíz

<i>Condiciones</i>	<i>Tipo</i>	<i>Temperatura,</i> <i>°C</i>	<i>$D \times 10^{11}, m^2/s$</i>	<i>Referencia</i>
<i>Agua pura</i>	<i>Semidentado</i>	<i>50</i>	<i>22.5</i>	<i>Robutti (1972)</i>
<i>Agua pura</i>	<i>Dentado</i>	<i>49</i>	<i>4.1</i>	<i>Fan y col. (1965)</i>
		<i>60</i>	<i>6.3</i>	
<i>Solución 0.20%</i>		<i>49</i>	<i>8.9</i>	
<i>SO₂</i>		<i>60</i>	<i>14.1</i>	
<i>Solución 0.25%</i>	<i>Dentado</i>	<i>50</i>	<i>13.6</i>	<i>Steinke y Johnson (1991)</i>
<i>SO₂</i>				

Caben destacar diferentes causas que justifican las discrepancias entre los valores de D encontrados por los distintos investigadores. Entre ellas podemos citar la



heterogeneidad propia del grano. El grano de maíz es de una estructura compleja en el que los distintos componentes que lo integran (germen, cáscara, endosperma) ofrecen distinta resistencia al flujo de agua. Cabría esperar que la diferente proporción de estos componentes como resultado de la diferencia varietal afecte al proceso difusivo en su totalidad. Por otra parte, el contenido de humedad inicial del grano y el rango de humedad barrido durante la absorción pueden ser factores influyentes en el coeficiente de difusión (Ruan y col., 1992). Estrictamente hablando, el coeficiente de difusión depende del contenido de humedad del grano (Lomauro y Bakshi, 1985), y por lo tanto su valor variará con el rango de humedad estudiado. Cabe mencionar, también, que el tratamiento a que hubiese sido sometido el grano previo al proceso de remojado es un factor importante en la velocidad de absorción. Así, por ejemplo, la presencia de macro y micro fisuras en el grano causadas por condiciones de secado más o menos drásticas, puede aumentar la velocidad de absorción. De hecho, Eckhoff y col. (1993a) propusieron un método de molienda húmeda basado en el uso de granos partidos para mejorar la eficiencia en la separación. De acuerdo con estos autores, el uso del grano partido permite reducir considerablemente el tiempo de remojado como resultado del aumento en la velocidad de absorción.

Otro factor a tener en cuenta es la diferencia entre modelos matemáticos usados por distintos investigadores. Steinke y Johnson (1991) utilizaron la solución de la segunda ley de Fick para un paralelepípedo, dado que asemejaron al grano de maíz a esa forma geométrica. Fan y col. (1965) propusieron un modelo más simple, basado en la solución de la segunda ley de Fick para tiempos cortos. Esta solución propone una dependencia lineal entre la ganancia de humedad y la raíz cuadrada del tiempo, de la cual la pendiente es proporcional al coeficiente de difusión. Para un grano del tamaño del maíz dicha solución permitió describir el proceso de remojado durante solo las primeras 8 hr de absorción.



Finalmente, cabe mencionar que la forma irregular del grano es otro factor a tener en cuenta en la estimación del coeficiente de difusión. Si bien la geometría esférica es la más utilizada para describir el proceso de difusión en granos, la mayor o menor desviación de la forma del grano de esta geometría convencional es otra posible causa de dispersión en los valores de D publicados por los investigadores. El uso de un factor de corrección como la esfericidad permiten obtener valores de coeficiente de difusión que estén menos afectados por la forma irregular del grano, y por lo tanto más adecuados para los fines comparativos. Sin embargo esta metodología es poco utilizada en la bibliografía y de hecho los autores citados en la Tabla 2.6 no la han tenido en cuenta.

II.4.6 – Cambios químicos en el agua de remojo

Con el fin de estudiar los cambios de composición producidos en las aguas de remojo durante la maceración, se determinó el contenido de sólidos totales liberados por el grano de maíz durante dicho proceso. Los resultados obtenidos para maíz colorado duro se muestran en la Figura 2.5. En esta Figura se observa un marcado aumento en el contenido de los sólidos totales con el incremento de la temperatura de maceración. Este hecho se debe en parte al aumento de la solubilidad de algunos componentes del grano por efecto de la temperatura. La liberación de sólidos por parte del grano se ve favorecida por la acción de ciertas enzimas capaces de solubilizar las proteínas del endosperma como también algunos componentes del pericarpio. En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestran los resultados obtenidos para maíz semidentado y dentado, respectivamente.

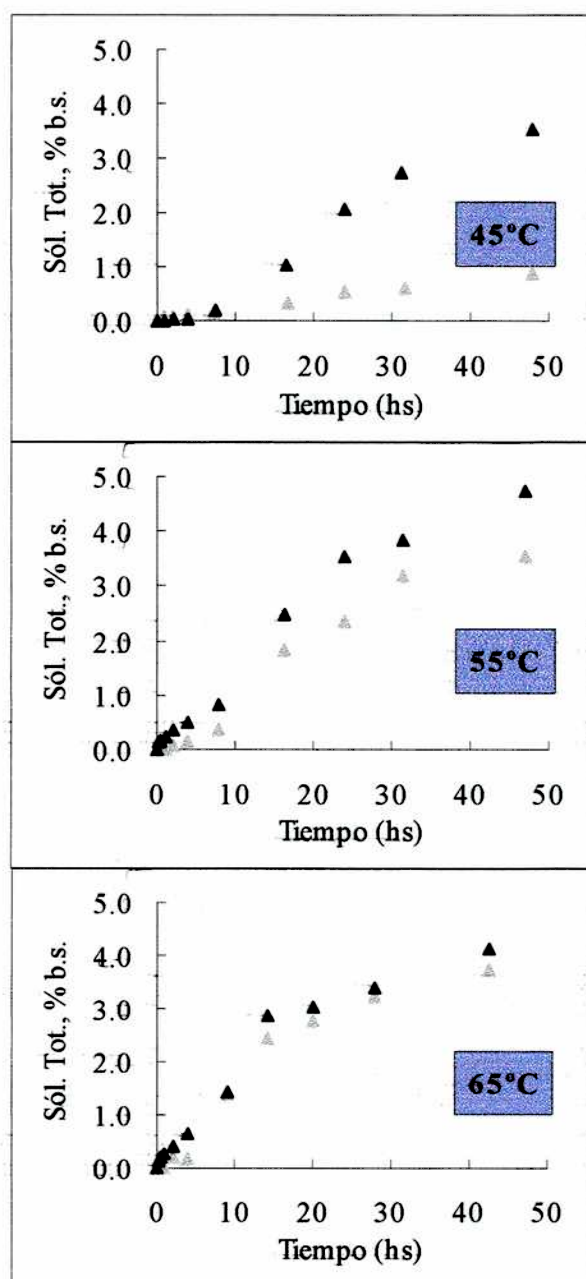


Fig. 2.5: Efecto de la temperatura de maceración y del SO₂ en los sólidos totales, maíz colorado duro; ▲ agua pura, ▲ solución 0.25% de SO₂

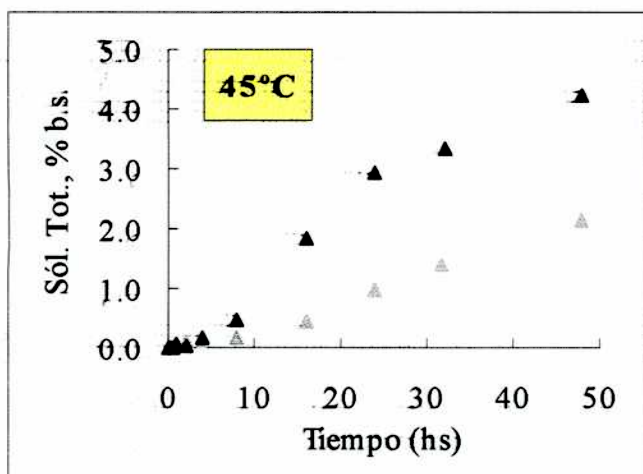


Fig. 2.6: Efecto del SO₂ en sólidos totales para maíz semidentado: ▲ agua pura, ▲ solución 0.25% de SO₂

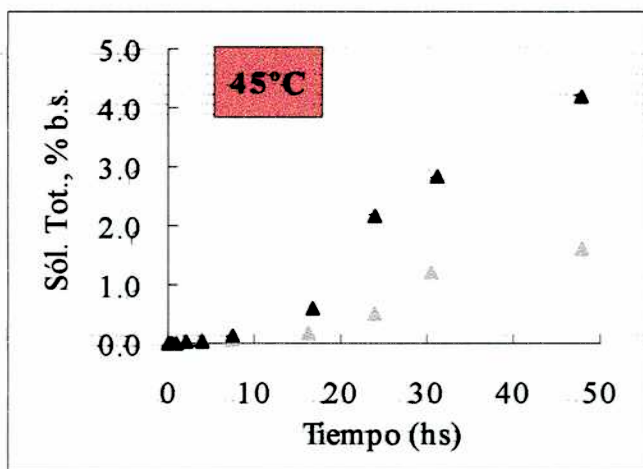


Fig. 2.7: Efecto del SO₂ en sólidos totales para maíz dentado: ▲ agua pura, ▲ solución 0.25% de SO₂



Según Paulis y Wall (1969), aproximadamente el 17% de las proteínas del maíz consisten en albúmina y globulina, las cuales pueden difundir y disolverse durante la maceración del grano. Otros compuestos que se solubilizan son básicamente minerales y azúcares reductores tales como glucosa (Wu, 1988). Todas estas sustancias pueden contribuir a la cantidad de sólidos totales en las aguas de maceración. El contenido de SO_2 no fue incluido por haber sido descontado oportunamente como blanco en la determinación de sólidos totales.

Las Figuras 2.5, 2.6 y 2.7 presentan una primera etapa, de aproximadamente 8 hr, donde no se observa una presencia importante de sólidos, seguida por un crecimiento rápido en el contenido de los mismos, el cual finaliza una vez alcanzadas las 25 hr de maceración. Por último se observa un aumento menos marcado de sólidos, en particular en aquellos ensayos con SO_2 . Como ya se comentó anteriormente, la naturaleza reductora del SO_2 permite abrir la estructura proteica del endosperma por ruptura de los puentes disulfuro entre proteínas. Este agente reductor solubiliza proteínas insolubles tales como zeína y glutelina (Biss y Cogan, 1996) siendo este efecto más marcado cuando mayor es la concentración de anhídrido sulfuroso. Además induce la fermentación láctica sobre los azúcares reductores por desarrollo de lactobacilos (Roushdi y col., 1981). En las Figuras 2.5, 2.6 y 2.7 se observa el efecto solubilizante del SO_2 . En todos los casos la presencia de SO_2 incrementa los sólidos totales en las aguas de maceración. Biss y Cogan (1988) encontraron que la velocidad de degradación de la proteína insoluble durante el proceso de maceración en presencia de SO_2 consiste en tres fases. Un primer período de aproximadamente 6 hr, prácticamente sin cambios, seguido de un período rápido de solubilización hasta 24 hr y por último un período de aumento gradual hasta las 52 hr. Este comportamiento es similar a lo observado en las



Figuras 2.5, 2.6 y 2.7. Para confirmar estos resultados se determinó la evolución de los sólidos liberados a las aguas de maceración y el contenido proteico en las mismas a 52°C y en presencia de SO₂. Los resultados se muestran en la Figura 2.8. En esta Figura se observa que alrededor del 50% de los sólidos contenidos en las aguas de maceración son proteínas solubles. Se observa nuevamente que al comienzo de la maceración prácticamente no hay proteínas solubles, requiriéndose de un cierto período de inducción. Al finalizar éste se observa un aumento pronunciado de las proteínas solubles, seguido de un aumento gradual de las mismas.

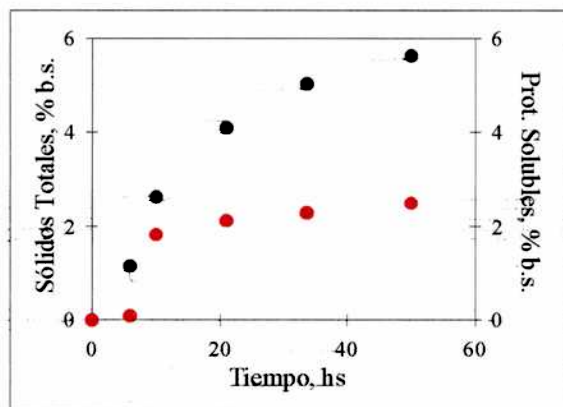


Fig. 2.8: Evolución de los sólidos totales (●) y proteínas solubles (●) en las aguas de maceración: maíz colorado duro; Temperatura de maceración 52°C; concentración de SO₂ 0.25%

Al finalizar la maceración también se observó que los granos sumergidos en agua pura estaban fermentados y pardeados a diferencia de los granos remojados en solución de SO₂. Este hecho se debe al efecto conservante del SO₂, además de inhibir el



pardeamiento no enzimático por bloqueo de grupos carbonilo libres (McWeeny y col., 1974). Las aguas de remojo correspondientes a la maceración sin SO_2 presentaron una coloración pardo-amarillenta en tanto que las que contenían SO_2 fueron incoloras.

El distinto comportamiento encontrado entre las muestras maceradas en agua pura y maceradas en solución de SO_2 no solo se debe a la capacidad conservante y reductora de éste último, sino también a la acidez que provee al medio. En la Figura 2.9 se muestra la evolución del pH de las aguas de maceración cuando se macera maíz colorado duro a 55°C en agua pura y en solución de SO_2 0.25% (resultados similares se encontraron a 45 y 65°C). Puede verse de esta Figura que durante la maceración en presencia de SO_2 el pH evoluciona desde un valor inicial de 3.4 hasta un valor de 4.8, en tanto que en agua pura el pH se mantiene en un valor prácticamente constante 5.8. El cambio de pH en el medio de maceración es debido a compuestos solubles liberados

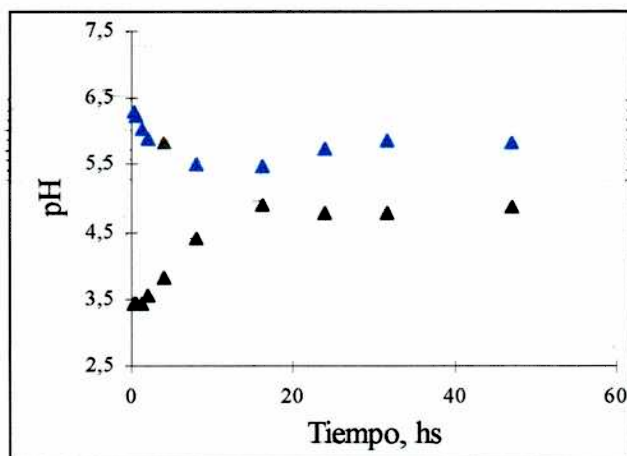


Fig. 2.9: Evolución del pH durante la maceración a 55°C en agua pura (▲) y en solución de SO_2 (▲) para maíz colorado duro



por el maíz durante este proceso. Se determinó además el cambio de pH del grano. Las determinaciones se hicieron al comienzo y al cabo de 48 hr de remojo. En el caso del maíz colorado duro el valor de pH inicial de la suspensión en agua destilada de la harina del grano fue de 6.3, en tanto que al cabo de 48 hr cayó a un valor de 5.4. Esta disminución de pH facilitaría la acción de ciertas enzimas propias del grano, tales como proteasas. Craine y Fahrenholtz (1958) encontraron que extractos acuosos de maíz poseen enzimas capaces de hidrolizar proteínas endógenas. Estas enzimas poseen un óptimo de actividad a pH alrededor de 4 y son inactivas a pH 7. Además son activas a 40°C y su actividad decrece con la disminución de la temperatura. Este hecho podría también explicar la diferencia en los sólidos totales liberados a las aguas de maceración en agua pura y en solución de SO₂.



II.5 – CONCLUSIONES

Se observó que la velocidad de absorción de agua en granos de maíz durante la etapa de remojo se vio incrementada por efecto del anhídrido sulfuroso disuelto en las aguas de maceración.

Para evaluar estos incrementos se modeló el proceso cinético mediante la ecuación de difusión basada en la segunda ley de Fick para esferas, determinándose los coeficientes de difusión por una técnica de regresión. El modelo propuesto permitió ajustar los datos de cinética de absorción en todo el rango de contenido de humedad del grano investigado.

La temperatura de absorción tuvo un marcado efecto en los coeficientes de difusión de agua en el grano para los tres híbridos investigados, tanto para los ensayos de absorción en agua pura como en presencia de sulfuroso. Para el híbrido colorado duro o *flint* el incremento en los coeficientes de difusión por efecto del anhídrido sulfuroso fue del orden de un 30%, en tanto que para los híbridos dentado y semidentado ese incremento fue de solo 17%.

Los coeficientes de difusión de agua en el maíz *flint* fueron en general sustancialmente menores que para los tipos semidentado y dentado. La mayor proporción de endosperma córneo y su distribución en el maíz *flint* son las principales causas de esta diferencia.

Las energías de activación para la difusión de agua en el grano en presencia de anhídrido sulfuroso fueron prácticamente coincidentes con las correspondientes a agua pura, en los tres híbridos estudiados. Se puede concluir que si bien el anhídrido sulfuroso incrementa la velocidad de absorción de agua, no modifica sustancialmente el mecanismo por el cual tiene lugar este proceso.



El contenido de sólidos en las aguas de maceración se ve incrementado cuando el proceso de remojado se realiza en presencia de anhídrido sulfuroso. Este efecto es en parte el resultado de la acción solubilizante del SO_2 sobre las proteínas del endosperma, lo cual se vio corroborado por la determinación proteica de las aguas de remojado.

Capítulo III
CINETICA DE
ABSORCION Y REACCION
DE SO₂ EN MAIZ



En este capítulo se realiza un estudio de la cinética de absorción y reacción de SO_2 en maíz colorado duro. Se determina la velocidad específica de reacción de SO_2 en el grano de maíz para distintas temperaturas y el orden de la reacción. Los valores de la constante de reacción son utilizados para simular el proceso de difusión con reacción química durante la etapa de absorción de SO_2 en el grano. A partir de los ensayos de cinética de absorción de SO_2 en el grano se evaluó el coeficiente de difusión de dicha especie por comparación al modelo propuesto. Se estimaron además las energías de activación del proceso difusivo y de reacción química.

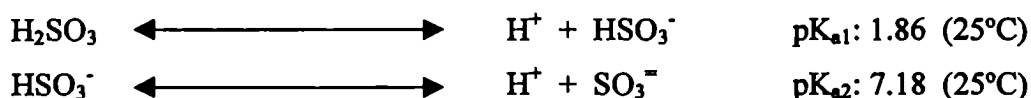


III.1 - INTRODUCCIÓN

El dióxido de azufre (SO_2), bisulfito de sodio (NaHSO_3) y especies relacionadas son usados en productos alimenticios como inhibidores de mohos, levaduras y bacterias aeróbicas. También evitan el oscurecimiento de frutos y legumbres debido a reacciones enzimáticas, actuando también como antioxidantes (Egan y col., 1987). En alimentos líquidos y sólidos los oxocompuestos de S(IV) más comunmente usados como aditivos son las sales de sodio o de potasio del bisulfito (sulfito ácido) o el gas dióxido de azufre, conocidos comúnmente como agentes de sufitado. Sus funciones no solo dependen del nivel inicial de éstas especies sino también de la concentración activa remanente de las mismas durante el almacenamiento.

El dióxido de azufre es bastante soluble en agua (3937 ml/100g a 20°C y 1877 ml/100g a 100°C), conteniendo la solución saturada un 53.5% de SO_2 en condiciones normales de presión y temperatura. Las soluciones de gas en agua obedecen a la ley de Henry en un amplio rango de concentraciones (0.0025 – 1.5 molal), siendo los valores de la constante de Henry de 3.28 a 0°C y 0.56 a 50°C (Johnstone y Leppla, 1934).

El SO_2 en solución acuosa existe como tal, con débil interacción con las moléculas de agua, y por eso a menudo se lo expresa en este estado como $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El SO_2 reacciona con el agua para dar ácido sulfuroso (H_2SO_3) el cual se disocia de acuerdo al siguiente equilibrio:





Teniendo en cuenta las constantes de ionización en agua, las cantidades relativas de las especies $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o H_2SO_3 , SO_3H^- y SO_3^{2-} presentes en equilibrio en dicho solvente a distintos pHs se observa en la Figura 3.1

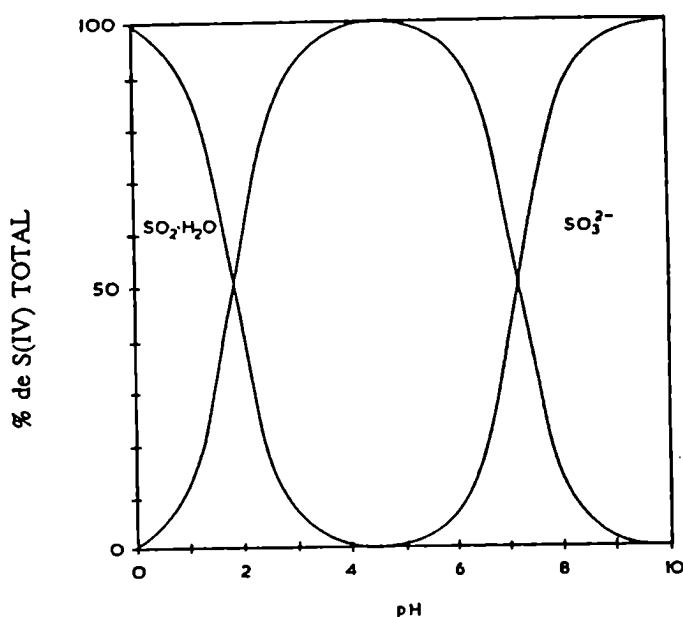


Figura 3.1: Distribución de las especies $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SO_3H^- y SO_3^{2-} como función del pH en solución diluida, Wedzicha (1984)

El SO_2 reacciona con los constituyentes del alimento tanto en forma reversible como irreversible. Cuando es adicionado a los alimentos, experimenta reacciones de asociación-disociación en la fase acuosa y se establece el equilibrio entre sus distintas formas. El equilibrio depende del pH del alimento, como de otras especies reaccionantes



presentes en la matriz alimentaria (Egan y col., 1987). En el rango de pH de los alimentos (3-7) predomina la especie química sulfito monoácido (SO_3H). Cuando está presente en alimentos, el bisulfito o el SO_2 total puede ser encontrado en tres formas químicas, las cuales son distinguibles por los métodos analíticos utilizados para la determinación de dióxido de azufre: libre, unido reversiblemente o combinado y unido irreversiblemente (Wedzicha, 1984).

La legislación requiere la determinación del dióxido de azufre (expresado como tal) libre y reversiblemente unido o combinado. El primero se dosa acidificando la muestra, el segundo requiere un tratamiento con álcali, previo a la acidificación; este último análisis da el SO_2 total (libre + combinado). La contribución más importante a la fracción de SO_2 combinada proviene de la presencia de grupos carbonilo en el alimento (Rojas, 1995). Las combinaciones irreversibles del SO_2 , resultan de la formación de productos orgánicos o inorgánicos que no se descomponen liberando bisulfito en las condiciones del análisis.

La pérdida de SO_2 en los alimentos es debido a que éste reacciona con los componentes del mismo incluyendo, tiamina, proteínas, lípidos, azúcares, aldehídos y pectinas oxidándose a sulfato, tiosulfato, piro-sulfato, ditionato, tiourea, tetratiónato, u otros politiónatos. La velocidad de éstas reacciones dependerá de la actividad de agua, temperatura, pH, composición del alimento, efectos catalíticos e inhibitorios (Eckhoff y Okos, 1986).

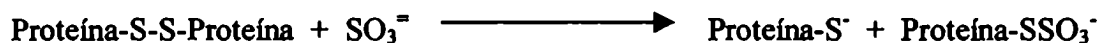
El SO_2 es el principal responsable de los cambios físicos y químicos que se produce durante la maceración de maíz. Durante este proceso el grano entero es remojado en una solución diluida de ácido sulfuroso, 0.1 – 0.3 %, a una temperatura entre 45 – 55°C, durante 30 – 55 horas.

El método convencional de maceración del grano consiste en agregar SO_2 a las aguas de maceración ya sea quemando azufre elemental o burbujeando SO_2 gaseoso en



agua. Ambos procedimientos requieren del SO_2 gaseoso, por lo que dada su reactividad y olor pungente lo hacen altamente tóxico y contaminante del medio ambiente. Para evitar estos problemas, se han propuesto algunas alternativas tales como el uso de la sal del ácido. Rausch y col. (1993) propusieron el uso sulfito de sodio y sulfito de magnesio como agentes de maceración. De los resultados de estos estudios puede concluirse que la mayor ventaja del uso de las sales es que se evitan problemas de contaminación ambiental y de toxicidad, ya que los rendimientos y calidad del almidón obtenidos no fueron diferentes de los obtenidos con el método convencional.

El ácido sulfuroso penetra al grano a través del endosperma, y dispersa la matriz proteica que rodea al gránulo de almidón (Cox y col., 1944). La eficiencia de esta etapa de maceración depende de la velocidad de difusión del agua de remojo ya que la desintegración de la red proteica no podría ocurrir sin la entrada de SO_2 impulsado por el agua. Se ha comprobado que el SO_3^- y no el HSO_3^- es la especie reactiva en el clivaje de los puentes disulfuro de numerosos disulfurocompuestos para formar S-sulfonatos de acuerdo a la siguiente ecuación (Cecil y McPhee, 1955; McPhee, 1956):



Por otro lado en solución acuosa el SO_2 presenta un equilibrio ácido-básico, donde el pH en la vecindad de las moléculas de proteínas sería un factor determinante de la velocidad de clivaje de los puentes disulfuro por parte del SO_2 .

Sin embargo el paso limitante en la maceración es la velocidad de absorción de SO_2 en el grano (Eckhoff y Tso, 1991). Las formas ionizadas de esta especie poseen baja permeabilidad ante las cargas superficiales de membranas y paredes celulares (Biss



y Cogan, 1996). Según Cox y col. (1944) se requieren de 8 hs de maceración para que este compuesto penetre completamente en los granos de maíz. Por otro lado Watson y Sanders (1961) encontraron que la liberación de almidón se logra en un período de 2 a 6 horas una vez completada la etapa de absorción.

El agregado de SO_2 al agua de maceración tiene como objeto además inhibir el pardeo enzimático y no enzimático (McWeeny y col., 1974). Este además inhibe el crecimiento microbiano y proporciona el medio adecuado para que se desarrollen las bacterias lácticas (Car, 1981; Watson y col., 1955). De las tres formas del SO_2 en solución acuosa (H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}), el H_2SO_3 es el más activo en el control del crecimiento microbiano. Este tiene una capacidad inhibitoria de 100-1000 mayor que el ión SO_3^{2-} (Schimz y Holzer, 1979; Schimz, 1980) probablemente por bloquear la actividad de enzimas esenciales por la reducción de cisteína de los puentes difulfuro (Chichester y Tanner, 1972).

Para describir la absorción de SO_2 en papas (Rodriguez y Zaritzky, 1986) y en damascos (Rossello y col., 1993) se empleó un modelo difusivo basado en la ley de Fick. Eckhoff y Okos (1990) investigaron la velocidad de absorción de SO_2 gaseoso en maíz dentado. Dichos autores simularon el proceso suponiendo que el gas es absorbido por un extremo del grano (*tip cap*) y que difunde desde allí hacia el interior del grano. Para evaluar el coeficiente de difusión de SO_2 gaseoso en el grano, Eckhoff y Okos (1990) adoptaron la geometría de cilindro semi-infinito.

Hasta el presente no existe información concerniente a la velocidad de absorción de SO_2 durante la etapa de maceración del grano de maíz. En esta sección se propondrá un modelo matemático basado en la ecuación de transferencia de masa para simular la difusión y reacción de SO_2 en granos de maíz. Para ello se determinarán los niveles de SO_2 en el grano sin reaccionar para distintas condiciones de maceración. Se incluye además la determinación experimental de la constante cinética de reacción de SO_2 por



pérdida del mismo en maíz, lo cual dependerá de la temperatura de maceración. Las constantes cinéticas se determinarán considerando que la reacción responde a una cinética de pseudo-primer orden. La cinética de absorción se modelará a partir de la solución de la segunda ley de Fick para esferas con reacción química. Los coeficientes de difusión para las distintas temperaturas se evaluarán ajustando los datos experimentales al modelo por regresión no lineal. Tanto las constantes cinéticas de reacción como los coeficientes de difusión se correlacionarán con la inversa de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, calculándose la energía de activación de ambos procesos.



III.2 - MATERIALES

III.2.1 - Tipo y composición

Se empleó maíz colorado duro (CARGILL T-42) el cual fue cosechado en la Estación Experimental Agropecuaria INTA, Pergamino, Pcia. de Buenos Aires (ver sección II.2.2).

III.2.2 - Caracterización del tamaño del grano

Las muestras destinadas a ensayos de cinética de absorción de SO_2 , se tamizaron con tamices metálicos de diámetros de abertura específicos para obtener muestras de tamaño lo más uniforme posible.

Los granos retenidos entre los diámetros de abertura 8.5 y 9.0 mm se usaron para los ensayos mencionados. Se determinó el radio equivalente (R_{eq}) por picnometría (sección II.2.3); el valor resultante fue 3.78 ± 0.03 mm (media $\pm$ desviación estándar, $n=3$).



III.3 - MÉTODOS

III.3.1 - Cinética de absorción de SO₂

La metodología para determinar el contenido de SO₂ en el grano de maíz incluyeron los siguientes pasos:

- a. Preparación de la solución de maceración por disolución de bisulfito de sodio en agua destilada termostatizada a la temperatura de trabajo. El NaHSO₃ adicionado dio una concentración de SO₂ de 0.25%, el pH de la solución fue de 3.4 ± 0.1 .
- b. La temperatura de la maceración se predeterminó en los siguientes valores: 25, 35, 45 y 55°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$).
- c. Se emplearon muestras de aproximadamente 10 g, las cuales se colocaron en matraces aforados de 100 ml, junto con la solución de maceración termostatizada sellados herméticamente. La cámara de aire dentro del matraz se redujo a un mínimo para evitar la oxidación del SO₂ en contacto con el aire por llenado completo del matraz con la solución de maceración.
- d. Los matraces fueron colocados en estufa a temperatura controlada, con agitación magnética permanente (70-80 r.p.m.) para reducir la resistencia a la transferencia de SO₂ en las aguas de remojo.
- e. Los granos eran retirados a distintos tiempos de maceración para la determinación del contenido de SO₂ sin reaccionar (libre + combinado). Para ello se descarta la solución de maceración y los granos se enjuagan dos veces con 20 ml de agua destilada cada vez. El contenido de SO₂ en el grano se realizó empleando la metodología descripta en la sección III.3.3.



- f. La concentración de SO_2 correspondiente a la de saturación para cada temperatura de maceración fue obtenida a las 50 horas de maceración. Se adoptó este tiempo como un compromiso entre la reproducibilidad de dicha determinación y la pérdida de la estructura del grano como resultado del ablandamiento del endosperma.

III.3.2 – Cinética de reacción de SO_2

La pérdida de SO_2 por reacción química se determinó con maíz molido. Para ello el grano fue primero triturado en un molinillo de café. El grano molido se dividió en fraccionadas de 15.0 g en tubos de ensayo, a los cuales fueron adicionados con 15.0 ml de una solución 0.185 % de SO_2 preparada con agua destilada previamente termostatzada a la temperatura del ensayo. El contenido de cada tubo fue mezclado con varilla de vidrio para homogeneizar perfectamente la muestra con la solución y despojar el aire de la mezcla. Seguidamente los tubos fueron tapados herméticamente con tapones de parafina para evitar la pérdida de SO_2 por volatilización. Una de las muestras fue destinada a la determinación de humedad según el método de la A.O.A.C. N° 14.014 (1980). Otra muestra fue destinada a la determinación de SO_2 inicial del ensayo. Simultáneamente los tubos fueron almacenados en estufa de convección forzada a temperatura controlada (25, 35, 45 y 55°C). A distintos intervalos de tiempo las muestras se retiraron para determinar el contenido de SO_2 remanente (libre + combinado) luego del almacenamiento según la técnica descrita en la sección III.3.3.



III.3.3 – Determinación de SO_2

El contenido de ácido sulfuroso total en el grano se determinó por modificación del método de Ponting y Johnson (1945) empleado para la determinación de SO_2 en frutas. El método involucra una extracción del SO_2 (libre y combinado) a temperatura ambiente, seguido de una titulación con yodo. En maíz, el método admite un límite de detección de aproximadamente 30 mg/kg. Este método fue empleado para detectar los niveles de SO_2 en las muestras de maíz molido y entero, es decir tanto para los ensayos de cinética de reacción y como de cinética de absorción, respectivamente.

Las muestras destinadas para evaluar la cinética de absorción, luego de ser maceradas, fueron molidas en licuadora durante 3 minutos en presencia de 10 ml de buffer tartrato 0.5 M a pH: 4.5 (ácido tartárico + NaOH) y 400 ml de solución 20% en NaCl. Las muestras destinadas para evaluar la cinética de reacción también fueron licuadas por 3 minutos en la misma solución. La presencia del ácido tartárico según Ponting y Johnson (1945), inhibiría la oxidación del anhídrido sulfuroso durante la trituration del grano por licuadora. A la concentración y pH del buffer mencionados la pérdida de SO_2 por oxidación es menor del 0.4%. El material obtenido se alcaliniza con el agregado de 2 ml de NaOH 1N, se deja estacionar 45 minutos con el fin de extraer el SO_2 combinado y se lleva a 500 ml con solución NaCl 20%. El agregado de esta sal tuvo como fin reducir la oxidación del ión SO_3^- por el oxígeno molecular, la cual se ve facilitada en medio fuertemente alcalino y cuando el NaCl no está presente en la solución. Al cabo de ese tiempo se toman alícuotas de 100 ml de la suspensión resultante y se filtra por gasa cuádruple. Al filtrado se acidifica con 2 ml de HCl 6 N y finalmente se titula con solución 0.02 N de I_2 , en presencia de 1 ml de almidón 1% como indicador.



Se realiza un blanco de la misma manera, excepto que previo a la titulación con I_2 se agrega 1 ml de formaldehído al 40%. Se deja en reposo 10 minutos y se titula con solución 0.02 N de I_2 en presencia de almidón. Los ensayos se realizaron por triplicado. El contenido de SO_2 fue expresado en mg/kg de maíz en base seca.



III.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1 – Modelo matemático

La absorción de SO_2 durante la maceración del grano de maíz puede considerarse como un proceso en el cual la sustancia que se absorbe difunde a través de la estructura capilar del grano y reacciona simultáneamente con alguno de los componentes de la matriz sólida. A los fines de formular un modelo que describa el proceso de difusión y reacción química simultánea se hará además las siguiente suposiciones:

- a) La ley de Fick es válida para la difusión del SO_2 no reaccionante.
- b) La desaparición de SO_2 en el grano sigue una cinética de reacción de pseudo-primer orden irreversible; esta suposición se verificará experimentalmente con posterioridad
- c) El grano de maíz se considera un sólido de forma esférica cuyas dimensiones no presenta cambio de tamaño durante la maceración, por lo que se desprecia el hinchamiento del mismo.
- d) Los efectos térmicos son despreciables; por lo tanto el proceso de absorción ocurre a temperatura constante e igual a la de las condiciones de maceración
- e) El coeficiente de difusión y la constante cinética de reacción son independientes del nivel de SO_2 .

La primera suposición fue objeto de discusión por otros investigadores. Eckhoff y Okos (1990) usaron una suposición similar para describir la cinética de absorción de SO_2 gaseoso en maíz durante el almacenamiento del grano en atmósfera controlada.



Una suposición similar fue investigada por otros investigadores para describir la absorción de soluciones acuosas de SO₂ en frutas y vegetales (Rodriguez y Zaritzky, 1986; Rossello y col., 1993). Con respecto a la segunda suposición existe poca evidencia experimental en la bibliografía. Eckhoff y Okos (1986) encontraron que la desaparición de SO₂ previamente absorbido en maíz dentado sigue una cinética de primer orden. Resultados similares fueron encontrados por otros investigadores para describir la pérdida de SO₂ en varios productos naturales (Legault y col., 1949; Bolin y Boyle, 1972).

Aunque el grano de maíz es de forma irregular, se asumió una configuración simple para facilitar los cálculos. A tal efecto, el grano de maíz ha sido considerado de forma esférica en publicaciones previas, para simular el proceso de secado o bien procesos de absorción (Fan y col., 1965; Parti y Dugmanics, 1990). Finalmente, la hipótesis de proceso isotérmico ha sido frecuentemente empleada en bibliografía para simular el proceso de remojado y absorción en diversos cereales (Fan y col., 1963; Becker, 1960).

Basándonos en las presentes consideraciones, la ecuación diferencial que describe el proceso de difusión y reacción química simultáneo, para una cinética irreversible de primer orden es (Crank, 1957):

$$D_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - kC = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.1)$$

donde C es la concentración local de SO₂ en el grano, D_s y k las constantes de difusión y reacción química, respectivamente. Para resolver la ecuación (3.1) se supuso además que la concentración de SO₂ en la superficie del sólido está en equilibrio con la de la



solución circulante, la resistencia pelicular externa en las aguas de maceración es despreciable. Las condiciones iniciales y de contorno empleadas para resolver la ecuación (3.1) son:

$$t = 0 ; C = C_o = 0 \quad (3.2)$$

$$t > 0 ; r = R_{eq} ; C = C_e \quad (3.3)$$

$$t > 0 ; r = 0 ; \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (3.4)$$

La ecuación (3.2) expresa que no existe SO_2 inicialmente en el grano. La ecuación (3.3) expresa que la superficie del grano alcanza la saturación de SO_2 en el mismo, en tanto que la ecuación (3.4) es una condición de simetría dada por la geometría esférica.

III.4.2 – Cálculo de la constante cinética de reacción

La pérdida de SO_2 en alimentos se produce en general según una cinética de primer orden (Legault y col., 1949; Eckhoff y Okos, 1986), por lo que depende de la concentración de esa especie,

$$\frac{dC'}{dt} = -k C' \quad (3.5)$$



siendo k la constante cinética y C' la concentración de SO_2 (libre + combinado) en la mezcla de reacción. Integrando la ecuación (3.5), se obtiene la expresión integral

$$\ln \frac{C'}{C_1'} = -k t \quad (3.6)$$

siendo C_1' la concentración inicial de ácido sulfuroso en la mezcla de reacción.

En la Figura 3.2 se muestra la pérdida de SO_2 por reacción química en maíz molido, para las temperaturas investigadas. Se comprueba que la reacción sigue una cinética de primer orden. La constante cinética y el valor de intersección, C_1' obtenidos de la regresión lineal para una de las temperaturas investigadas se muestran en la Tabla 3.1. En dicha Tabla se incluyen los respectivos coeficientes de correlación resultantes de la regresión lineal. Los valores de SO_2 que resultan de la intersección con el eje de las

Tabla 3.1: Constante cinética de primer orden, k , y valores de intersección, C_1' , de SO_2 en maíz colorado duro a diferentes temperaturas

<i>Temperatura, K</i>	<i>C_1', mg / kg</i>	<i>$k \times 10^7, \text{s}^{-1} \text{ (a)}$</i>	<i>Coefficiente de correlación</i>
298	1382	1.49 ± 0.22	0.988
308	1366	3.28 ± 0.19	0.964
318	1394	6.88 ± 0.38	0.960
328	1387	9.78 ± 0.47	0.991

^(a) Significancia, $\alpha = 0.05$ ($n=30$)



ordenadas fueron ligeramente menores que el correspondiente a la concentración inicial en el maíz molido (1425 mg/kg). Esta discrepancia podría deberse a la oxidación del SO_2 por el oxígeno molecular disuelto en la mezcla de reacción. Según Ponting y Johnson (1945) esta oxidación tendría lugar durante los primeros 30 segundos, por lo que se consumiría la totalidad del oxígeno disuelto en el medio.

Las constantes cinéticas de reacción encontradas en este trabajo (Tabla 3.1) son uno o dos órdenes de magnitud mayores que aquellas encontradas por Eckhoff y Okos (1986) para maíz dentado. Estas discrepancias en la reactividad del SO_2 puede deberse en parte a diferencias en la composición del endosperma entre variedades de maíz. El maíz colorado duro posee por lo general una mayor proporción de endosperma corneo en relación con el maíz dentado. Esta diferencia en la relación entre endosperma córneo y harinoso, implica además una marcada diferencia en el contenido proteico. Según Robutti (1980) el endosperma vítreo o córneo posee una mayor proporción de proteínas. Por otra parte no solo la concentración proteica sería responsable de las diferencias en las constantes de reacción sino también el tipo de proteínas involucradas en el proceso. Robutti y col. (1997) encontraron que la dureza del endosperma no solo depende de la cantidad de proteína presente en el mismo, sino también de la composición de las mismas. Dichos autores identifican la dureza del grano con ciertos tipos de zeínas.

Otro factor que puede contribuir a modificar la cinética de reacción de SO_2 es el contenido de humedad del grano. Eckhoff y Okos (1986) encontraron que la velocidad de reacción se incrementa hasta tres veces cuando el contenido de humedad en el grano pasa de 13 g / 100 g a 27 g/ 100 g, en base seca. Un efecto similar fue también observado en estudios cinéticos de pérdida de SO_2 en varios vegetales (Legault y col., 1949). En los dos casos mencionados se observó un incremento en la velocidad de desaparición de SO_2 con el contenido de humedad. En el presente estudio la constante

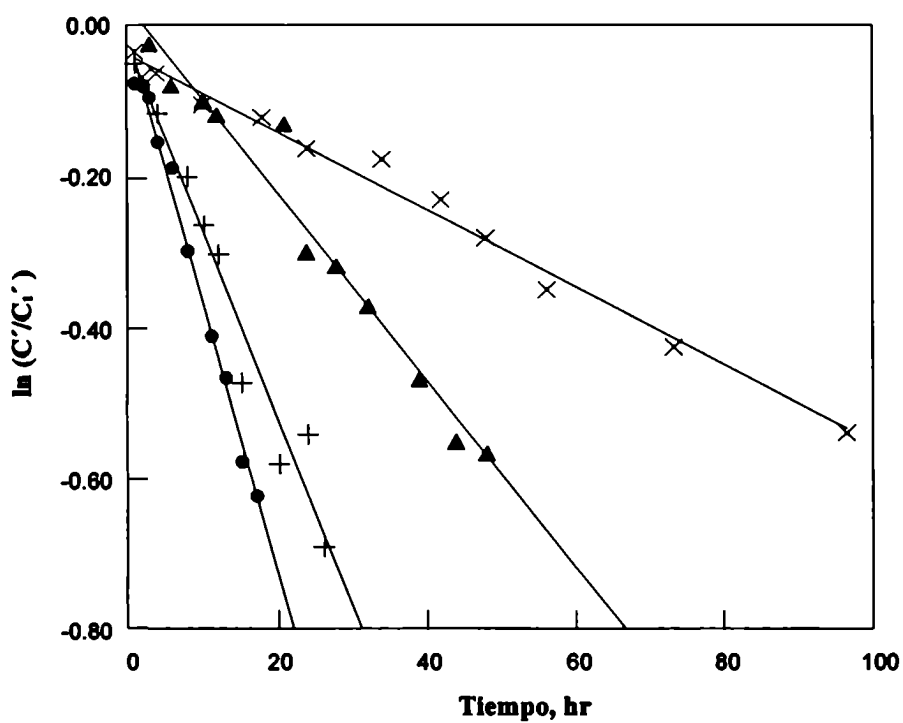


Figura 3.2: Cinética de reacción de SO_2 en maíz colorado duro (molido) a diferentes temperaturas: (x) 25°C; ($\blacktriangle$) 35°C; (+) 45°C; ($\bullet$) 55°C

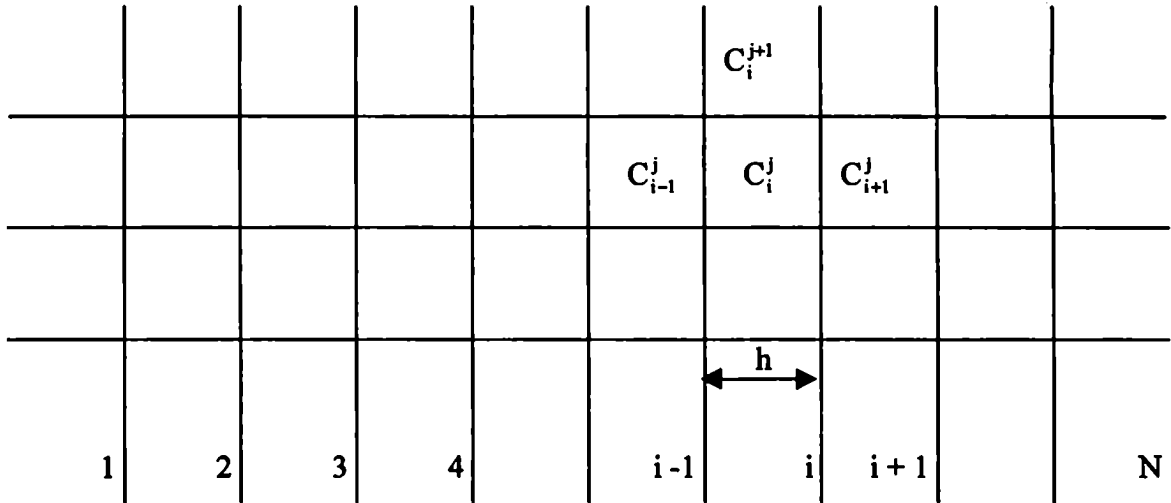


cinética se calculó para un contenido de humedad de aproximadamente 70g/100g de grano seco, el cual se alcanza al final del proceso de maceración.

Es interesante destacar que la constante cinética de reacción de SO_2 en maíz resulta ser varios órdenes de magnitud menor que la correspondiente a la oxidación de SO_2 en solución acuosa. Una posible causa de este comportamiento es el hecho experimental observado por Schreoter (1966), quién encontró que algunos compuestos volátiles presentes en los alimentos, como alcoholes aldehídos y sustancias aromáticas, pueden inhibir la oxidación del sulfito. Maga (1978) ha podido establecer que dichas sustancias están presentes en el grano de maíz y otros cereales, en cantidades suficientes como para actuar de inhibidores en la oxidación del SO_2 .

III.4.3 – Resolución de la ecuación (3.1) y cálculo del coeficiente de difusión de SO_2 en maíz

El modelo propuesto para describir la migración y reacción de SO_2 en el grano de maíz fue resuelto numéricamente. La integración de la ecuación (3.1) y las condiciones de contorno (3.2), (3.3) y (3.4) fue realizada utilizando el método de diferencias finitas, usando un esquema de diferencias adelantadas para la derivada temporal y diferencias centradas para la segunda derivada. Se adoptó un sistema de grilla como el que se indica a continuación



El punto N representa la superficie del grano y el punto “2” coincide con el centro del mismo. La distancia entre nodos se indica con “h”, en tanto que los puntos 1 y 3 tienen, por simetría, igual valor de C para un tiempo dado. El subíndice “i” indica la variación espacial, en tanto que los subíndices “j” y “j + 1” la temporal (“j” es el tiempo base y “j + 1” el incógnita). En base a este criterio la ecuación (3.1) expresada en términos de diferencias finitas resulta:

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \frac{q}{h^2} \left\{ C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j + \frac{C_{i+1}^j - C_{i-1}^j}{i-1} - \frac{k q R_{eq}^2}{D_s} (C_i^j - 1) \right\} \quad (3.7)$$

siendo “q” el incremento temporal. En el centro, $r = 0$, la ecuación (3.1) se puede expresar de la siguiente manera:



$$C_i^{j+1} = C_i^j + \frac{q}{h^2} \left\{ 6(C_2^j - C_i^j) - \frac{q k R_{\alpha}^2}{D_s} (C_i^j - 1) \right\} \quad (3.8)$$

El diagrama de flujo para resolver las ecuaciones (3.7) y (3.8) se da en el Apéndice.

III.4.4 – Estimación de la energía de activación de la cinética de reacción

Los valores de velocidad específica de reacción dados en la Tabla 3.1 se correlacionaron mediante la ecuación de Arrhenius a los fines de calcular la energía de activación de dicho proceso. Mediante regresión lineal se calculó el valor de la constante que resulta de correlacionar el $\ln k$ versus $1/T$. Como resultado de dicho cálculo se estimó el valor de la energía de activación que resultó ser igual a 60.5 kJ/mol. Este valor resultó ser considerablemente menor que el encontrado por otros investigadores para la oxidación de SO_2 en algunos vegetales. Así, Bolin y Boyle (1972) encontraron que la oxidación de SO_2 en manzana deshidratada se produce con una energía de activación de 85.6 kJ/mol. En el caso de vegetales deshidratados es aún más marcada ya que Legault y col. (1949) informan una energía de activación del orden de 102.0 kJ/mol.



III.4.5 – Estimación del coeficiente de difusión de SO_2 en el grano y cálculo de la energía de activación

Para calcular el coeficiente de difusión se programaron las ecuaciones (3.7) y (3.8) en una computadora digital. El ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto se realizó mediante una técnica de regresión. La técnica consistió en variar el valor del coeficiente de difusión de SO_2 en las ecuaciones (3.7) y (3.8) para predecir la concentración local no reaccionante de SO_2 en el grano. Obtenido el perfil de concentración de SO_2 se calculó la concentración media del mismo para cada intervalo de tiempo. Este valor se comparó con el experimental hasta que la diferencia entre ambos fuera menor que un valor prefijado.

La concentración de SO_2 fue expresada en mg de SO_2 / kg de maíz en base seca. En la Fig. 3.3 se muestra la comparación de los valores del procedimiento de cálculo con los valores experimentales de las cuatro temperaturas de maceración investigadas.

En la Figura 3.3 se observó que durante el primer período de maceración, el modelo predice menores concentraciones de SO_2 que los valores experimentales, lo cual puede ser debido a un fenómeno diferente al difusivo. En este sentido la absorción de agua por algunos granos de cereal es acelerada por la presencia de capilares naturales y fisuras estructurales en el grano (Becker, 1960).

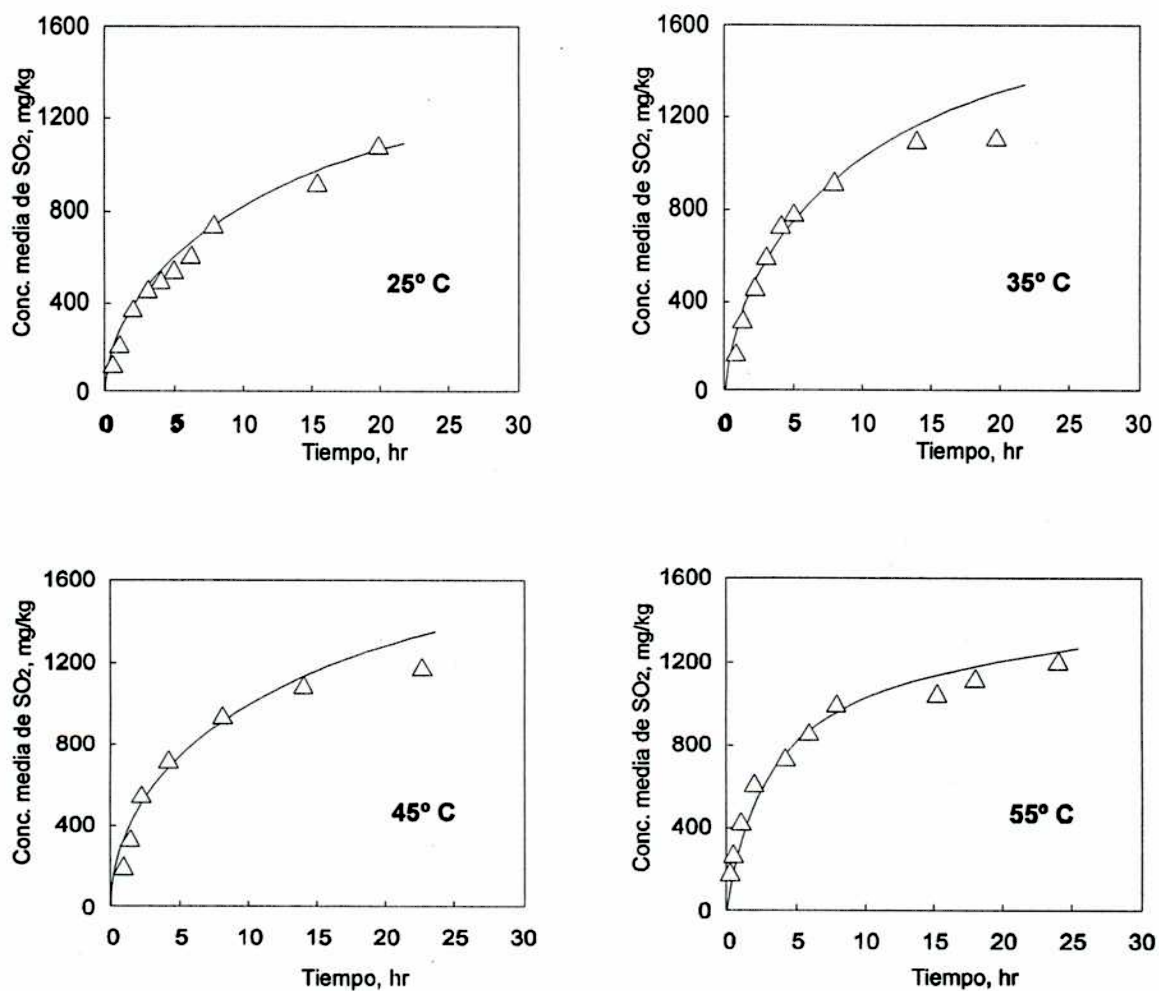


Fig. 3.3: Curvas de absorción de SO_2 para maíz colorado duro en solución acuosa de SO_2 (0.25%): Δ experimental, — predicha por resolución numérica de la ecuación (3.1)



Los valores de D_s junto con las concentraciones de equilibrio de SO_2 experimentalmente se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 : Coeficientes de difusión, D_s , y concentración de equilibrio de SO_2 , C_e , en maíz colorado duro durante la maceración

<i>Temperatura (K)</i>	<i>C_e (mg/kg)</i>	<i>$D_s \times 10^{11}$ (m^2/s)</i>
298	1900	1.17 ± 0.13^a
308	1800	2.05 ± 0.17^b
318	1500	3.12 ± 0.23^c
328	1350	5.18 ± 0.11^a

Significancia, $\alpha = 0.05$ ($^a n=30$; $^b n=27$; $^c n=21$)

El coeficiente de difusión se incrementa desde $1.17 \times 10^{-11} m^2/s$ a $25^\circ C$ a $5.18 \times 10^{-11} m^2/s$ a $55^\circ C$. Eckhoff y Okos, (1990) encontraron que el coeficiente difusión SO_2 gaseoso en maíz dentado a $25^\circ C$ fue de $2.7 \times 10^{-8} m^2/s$, casi tres ordenes de magnitud mayor que el valor determinado en este estudio a la misma temperatura. EL valor de D_s encontrado por dichos autores está dentro del rango de difusividades de gases en líquidos a $25^\circ C$. En el caso particular de la difusión de SO_2 en agua, el valor de dicho coeficiente es de $1.7 \times 10^{-9} m^2/s$ (Schreoter, 1966). Es también notorio la gran discrepancia entre los valores de D_s dados en la Tabla 3.2 con los encontrados por otros investigadores para la difusión de SO_2 en otros vegetales.

Rodríguez y Zaritzky (1986) encontraron que el coeficiente de difusión en rodajas de papa es $1.08 \times 10^{-9} m^2/s$ a $25^\circ C$, ligeramente menor al valor del coeficiente de



difusión de SO_2 en agua. Por otra parte, Rossello y col. (1993) encontraron que el coeficiente de difusión de SO_2 en damasco es $1.05 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. La diferencia estructural entre vegetales de alto contenido acuoso y el maíz, cuya estructura es más densa y compacta, sería la principal causa de las diferencias mencionadas.

La relación entre el coeficiente difusión y la temperatura fue estimada por la ecuación de Arrhenius. El logaritmo de D_s vs la inversa de la temperatura absoluta, T , fue correlacionada, siendo la energía de activación para el proceso difusivo calculada por regresión lineal. La expresión lineal obtenida fue :

$$D_s (\text{m}^2/\text{s}) = 2.7289 \times 10^{-5} \exp (-3673, 85/ T) \quad (3.9)$$

La energía de activación del proceso difusivo de SO_2 en maíz colorado duro resultante de la ecuación (3.9) fue de 39.8 kJ/mol. Por otro lado, el valor de E_a del fenómeno de absorción de SO_2 gaseoso en maíz dentado fue de 30.9 kJ/mol (Eckhoff y Okos, 1990). Existe mayor discrepancia cuando se compara este valor con otros alimentos, en damasco por ejemplo, el valor de E_a fue de 78.3 kJ/mol (Rossello y col., 1993).

Comparando con la energía de activación del proceso de difusión de SO_2 en agua, la cual tiene un valor de 27.9 kJ/mol (Perry y Chilton, 1973), es posible concluir que el mecanismo de migración de SO_2 en el maíz difiere con respecto al sistema agua- SO_2 . Factores tales como la variación en el contenido de humedad e hinchamiento del grano de maíz durante el proceso de maceración, el cual no es tenido en cuenta en el modelo difusional, podrían tener efecto sobre el mecanismo de difusión de SO_2 . De hecho, la velocidad de absorción de SO_2 gaseoso en granos de maíz dentado se



incrementa con el contenido de humedad de los mismos (Eckhoff y Okos, 1990). Durante el proceso de maceración la humedad de los granos podría variar desde un valor inicial de aproximadamente 13% hasta 70%, en base seca, esto podría causar cambios importantes en la estructura del grano. Estos cambios se manifiestan desde una estructura relativamente cerrada y rígida a bajos niveles de humedad, a una estructura abierta y laxa a altas humedades. Bajo estas circunstancias es probable que la migración del SO_2 consista en varias etapas, desde una primera influenciada por la estructura del grano, hasta un mecanismo relativamente simple de difusión en agua líquida.



III. 5 - CONCLUSIONES

Se estudió la cinética de reacción de SO_2 en el grano de maíz colorado duro a las temperaturas de 25, 35, 45 y 55°C, encontrándose que la velocidad de desaparición de esa especie sigue una cinética de reacción de primer orden, irreversible.

Los valores de la constante cinética de reacción se encuentran comprendidos en el rango de $1.49\text{--}9.78 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, la cual resultó ser unos cuatro órdenes de magnitud inferior a la oxidación de anhídrido sulfuroso en solución acuosa.

Los valores de la constante específica de reacción se correlacionaron con la inversa de la temperatura absoluta para estimar la energía de activación, siendo su valor igual a 60.5 kJ/mol.

Se midió la cinética de difusión de SO_2 en el grano de maíz a las temperaturas de 25, 35, 45 y 55°C, la cual se simuló mediante la ecuación de difusión con reacción química simultánea en estado no estacionario. Dicha ecuación se resolvió mediante un método numérico de diferencias finitas y su solución se comparó con las curvas experimentales de cinética de absorción de anhídrido sulfuroso para evaluar así el coeficiente de difusión de esa especie en el grano.

Los coeficientes de difusión de SO_2 en el grano de maíz *flint* variaron entre $1.17 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 25°C y $5.18 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 55°C. Dichos valores del coeficiente de difusión resultaron sensiblemente inferiores a los correspondientes a la difusión de SO_2 en agua pura.

Se estimó la energía de activación del proceso difusivo de SO_2 en el grano de maíz mediante la ecuación de Arrhenius, encontrándose que su valor es de 39.8 kJ/mol. Este valor es mayor que el correspondiente al proceso de difusión de dicha especie en agua pura, por lo que cabe concluir que el mecanismo de migración de SO_2 en el grano de maíz difiere del sistema SO_2 – agua.

Capítulo IV
EFEECTO DEL SECADO EN LA
MACERACION Y SEPARACION
DE SUBPRODUCTOS DE LA
MOLIENDA HUMEDA



En este capítulo se estudió el efecto de la temperatura de secado en el proceso de maceración. Para ello se evaluó la velocidad de absorción de agua en el grano sometido a distintas condiciones de secado. Se evaluó además el efecto del contenido de humedad inicial del grano y de la temperatura de secado en el rendimiento de almidón de maíz. Se analizó el efecto del tratamiento térmico sobre la calidad del almidón obtenido determinándose para ello algunas de sus propiedades fisico-químicas y térmicas: poder de hinchamiento, solubilidad, temperatura de gelatinización y características sorcionales.



IV.1 - INTRODUCCION

Debido a la creciente demanda mundial de subproductos de maíz, la industrialización del almidón es uno de los procesos que requiere mayores cantidades de este grano. Esto ha llevado al uso intensivo del secado como método de disponer de un stock adecuado con dicha demanda. El secado artificial es el método más utilizado para tal fin. Tanto esta etapa como el posterior almacenamiento del producto requieren de un manejo adecuado de las distintas variables involucradas en ambos procesos. Variables tales como temperatura de secado, velocidad y humedad relativa pueden provocar en el grano cambios físicos y químicos, que afecten la separación de los distintos componentes del mismo durante el proceso de molienda húmeda. Así, por ejemplo, es sabido que las altas temperaturas de secado provocan una reducción en el rendimiento de almidón y un incremento en el contenido proteico del mismo (Watson y Hitara, 1962).

El secado artificial de cereales se origina a partir de la cosecha a granel, anticipada o húmeda, la cual se practica con el objeto de disminuir los riesgos a que está expuesto el cultivo. De este modo el secado pasa a integrar el último eslabón de una cadena de eventos que incluyen el cultivo, cosecha y preservación. Dicha operación tiene como fin reducir el contenido de humedad del grano hasta un nivel adecuado para su almacenaje por un período prolongado. Para los cereales la humedad de almacenamiento está comprendida entre 12% y 14%, en base seca. Este nivel corresponde a un valor de actividad de agua de aproximadamente 0.65 por debajo del cual no se observa crecimiento de microbiano. Otro proceso de deterioro posible bioquímico es el ardido o agriado. Este se produce por la fermentación de hidratos de carbono lo que produce la liberación de sustancias como alcoholes, aldehídos y ácido acético) que se produce



según las condiciones de humedad y temperatura del grano. Otro tipo de deterioro son producidos por insectos u hongos que infectan el grano produciendo eventualmente toxinas.

MacMasters y col. (1959) han demostrado que secando a temperaturas por encima de 60°C, decrecen los sólidos solubles extraíbles, como así también el rendimiento y pureza del almidón obtenido. Watson y Hitara (1962) demostraron que el rendimiento se reduce solo a temperaturas de secado superiores a 82.2°C, y el maíz secado a 93.3°C tiene un rendimiento muy bajo por quedar el almidón retenido en la fracción de fibra.

Por otro lado Lasseran (1973) encontró que secando el maíz a temperatura moderada (50 a 80°C) no se ha observado influencia en el rendimiento del almidón. Más recientemente, Mistry y col. (1993) evaluaron el efecto de las temperaturas y humedades altas en la molienda húmeda.

El objeto de este capítulo es determinar el efecto del secado tanto en el proceso de maceración, como en el rendimiento y calidad del almidón obtenido. Evaluar el rendimiento de almidón de dos híbridos comerciales colorado duro y dentado. Determinar el efecto de la temperatura de secado y la humedad inicial en dicho rendimiento. Finalmente evaluar el contenido proteico, solubilidad, poder de hinchamiento, temperatura inicial de gelatinización y capacidad de sorción del almidón obtenido de la molienda húmeda. Para ello se evaluará la capacidad de absorción de agua durante la etapa de maceración y su correlación con las condiciones de secado. Así mismo, se determinará el rendimiento de las distintas fracciones resultantes de la molienda húmeda, como también la incidencia de las condiciones de secado en la calidad del almidón obtenido.



IV.2 - MATERIALES

Para este estudio se emplearon dos híbridos comerciales de maíz, colorado duro y dentado, los cuales fueron descriptos en la sección II.2.1 y II.2.2.

Las muestras destinadas a ensayos de cinética de absorción de agua, se tamizaron con tamices metálicos de diámetros de abertura específicos, utilizándose los granos retenidos entre los diámetros de abertura 8.5 y 9.5 mm. El radio de la esfera equivalente (R_{eq}) y la esfericidad (Ψ) se determinaron tal como se describe en la sección II.2.3.

IV.3 - MÉTODOS

IV.3.1 - Rehumectación del grano para los ensayos de secado

Con el objeto de disponer de granos de maíz de distintos niveles de humedad, se procedió a la humectación de los mismos tal como se describe a continuación. Los granos fueron humectados por inmersión en agua destilada a temperatura ambiente por breves períodos de tiempo. Luego de la inmersión éstos fueron secados superficialmente y almacenados en desecadores en presencia de agua líquida de modo de generar una atmósfera de vapor de agua lo más saturada posible. Los granos se mantuvieron durante dos semanas en heladera (4-5°C) para favorecer la distribución homogénea de agua en los distintos componentes y equilibrar la humedad del grano. Durante este período no se observó crecimiento de hongos, ni desarrollo de olor causado por posibles procesos fermentativos. El tiempo de inmersión y la humedad alcanzada por los granos se



muestran en la Tabla 4.1. El lote de granos así obtenido fue utilizado para los ensayos de secado.

Tabla 4.1: Tiempo de rehumectación en agua a temperatura ambiente y humedad resultante

<i>Material</i>	<i>Tiempo de inmersión minutos</i>	<i>Humedad^a g / g de masa seca</i>
<i>Colorado duro</i>	25	0.277 ± 0.001
	40	0.344 ± 0.002
<i>Dentado</i>	25	0.245 ± 0.001
	40	0.300 ± 0.002

^a Media $\pm$ desviación estándar, $n=2$

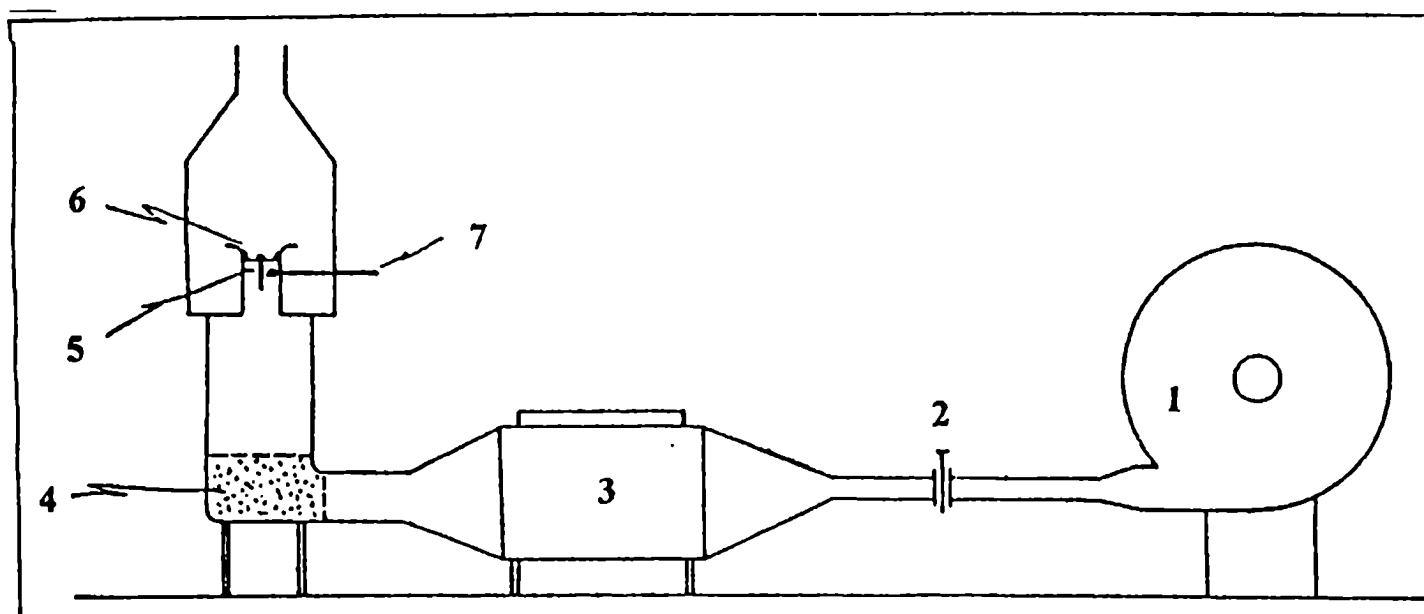
Los granos rehumectados a los niveles dados en la Tabla 4.1 fueron utilizados en el proceso de secado, según el procedimiento que se describe a continuación.



IV.3.2 - Secado del grano

El secado de los granos se llevó a cabo en un secadero experimental, el cual se muestra en la Figura 4.1. El flujo de aire provisto por el ventilador centrífugo fue regulado por medio de un diafragma y acondicionado en la cámara de calentamiento y humidificación. Para tal fin dicha cámara cuenta con seis resistencias calefactoras blindadas de 2 KW cada una y una entrada regulable de vapor de agua proveniente de una caldera. La corriente de aire calefaccionada y acondicionada a una temperatura y humedad relativa prefijada, se hacía fluir hacia la zona de secado propiamente dicha. Para mantener la temperatura del aire lo más homogénea posible, este se hacía pasar a través de un lecho relleno.

Termómetros de bulbo seco y bulbo húmedo fueron colocados en la corriente de aire para evaluar la humedad relativa de la misma. La temperatura de bulbo seco se reguló en $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ por medio de un controlador electrónico proporcional conectado a una de las resistencias calefactoras. La velocidad de la corriente de aire se midió mediante un velómetro marca ALNOR, con una precisión de aproximadamente 3%. La velocidad de aire empleada en todos los ensayos fue de 5 m/s. El grano fue colocado en un portamuestras con tapa y fondo de malla metálica, formando una capa delgada. El portamuestra se introdujo en el secadero, justo a la salida del conducto de circulación de aire. La corriente de aire provocaba una vigorosa agitación de los granos favoreciendo así un buen contacto de los mismos con el fluido calefactor. En la Tabla 4.2 se indican las temperaturas y tiempos de secado empleados, junto con el contenido de humedad alcanzada por los granos al final de dicho proceso.



- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| 1. Ventilador centrífugo | 5. Portamuestra |
| 2. Válvula | 6. Cámara de secado |
| 3. Cámara de calentamiento del aire | 7. Termómetro |
| 4. Lecho relleno | |

Figura 4.1: Equipo de secado, Tolaba (1989)



Tabla 4.2: Rango de humedad, temperatura y tiempo de secado de los híbridos de maíz investigados

Material	Temperatura de secado (°C)	Tiempo de secado (min)	Humedad Inicial^a (g / g b.s.)	Humedad Final^a (g / g b.s.)
Colorado duro	70	120	0.277 ± 0.001	0.132 ± 0.001
	70	150	0.344 ± 0.002	0.132 ± 0.002
	90	55	0.277 ± 0.001	0.144 ± 0.001
	90	90	0.344 ± 0.002	0.118 ± 0.002
	110	30	0.277 ± 0.001	0.136 ± 0.002
	110	45	0.344 ± 0.002	0.114 ± 0.004
Dentado	70	120	0.245 ± 0.001	0.114 ± 0.001
	70	150	0.300 ± 0.002	0.124 ± 0.003
	90	60	0.245 ± 0.001	0.117 ± 0.001
	90	90	0.300 ± 0.002	0.135 ± 0.001
	110	30	0.245 ± 0.001	0.110 ± 0.002
	110	45	0.300 ± 0.002	0.121 ± 0.002

^a Media ± desviación estándar, n=2



IV.3.3 - Determinación de curvas de absorción

Se determinaron las curvas de absorción de agua de los granos deshidratados. Para ello los granos fueron sumergidos en una solución acuosa de SO_2 , 0.25%, a la temperatura de 52°C. La metodología seguida para evaluar la cinética de absorción del maíz colorado duro y dentado es la descrita en la sección II.3.1. Se evaluó, además, la variación con el tiempo del contenido de sólidos totales y pH en las aguas de remojo. La técnica utilizada para ello es la descrita en la sección II.3.2.

IV.3.4 – Descripción del método de molienda húmeda

El proceso de molienda húmeda utilizado a escala de laboratorio es una modificación del método propuesto por Mazzoni y Robutti (1990). Un esquema del proceso se detalla en la Figura 4.2. Se pesan 100 g de maíz en matraz aforado, al cual se le agregan 500 ml de solución de NaHSO_3 , correspondiente a una concentración de SO_2 de 0.25%; el pH de la solución resultante estuvo comprendido en el rango de 3.5-4.0. El proceso de maceración se realizó en estufa a $52 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 48 hr. Al cabo de ese tiempo la solución de maceración se decanta y se mide el volumen total remanente de la misma para su posterior análisis.

Los granos macerados se molieron en una licuadora comercial con 100 ml de agua destilada, durante 3 minutos. De esta manera se logró romper el endosperma, para facilitar la separación de los distintos componentes que la integran. El producto resultante se filtra a través de tamices cuyo tamaño de abertura son 0.420, 0.074 y 0.053 mm (40, 200 y 270 mesh, respectivamente). El material retenido en el primer tamiz está compuesto por fibra y germen, el cual se lava con 300 ml de agua destilada. Este se

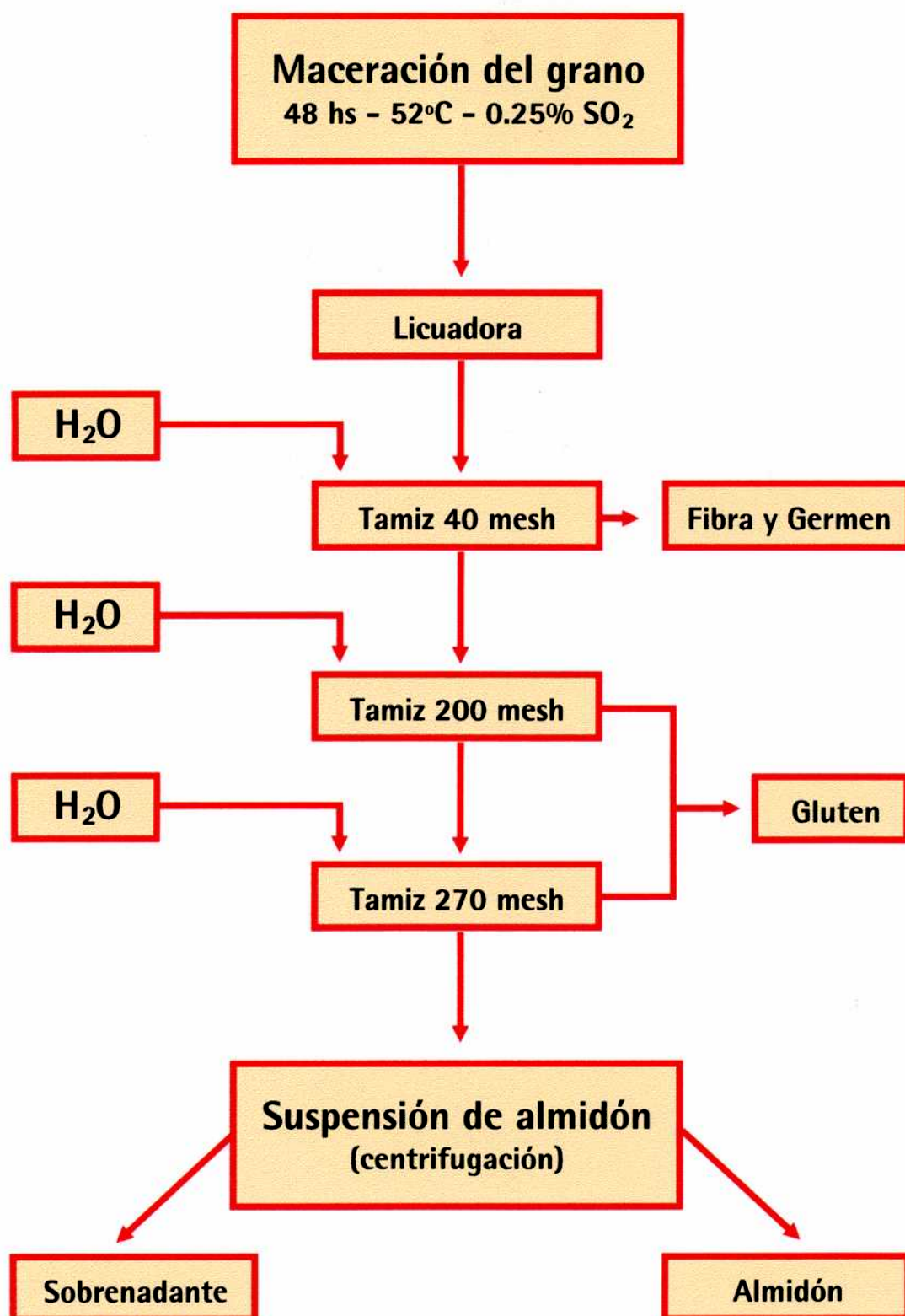


Fig.4.2: esquema del proceso de molienda húmeda



retira del tamiz, se trata con mortero y agregados de pequeñas porciones de agua cada vez (20 ml), hasta completar 100 ml y se vuelve a tamizar. Este tratamiento tuvo como fin desintegrar por completo el endosperma para favorecer la separación completa de gluten y almidón.

Los tamices de 0.074 y 0.053 mm de abertura permitieron retener esencialmente el gluten, el cual se lavó 10 veces con 200 ml de agua destilada por vez hasta obtener un filtrado límpido. De esta manera se aseguró la total separación de las fracciones de gluten y almidón. La suspensión resultante del proceso de tamizado se centrifugó a 2000 r.p.m. (1200 g) en una centrífuga marca Rolco 3505, por un período de 20 minutos. El líquido sobrenadante se descartó, obteniéndose así una fracción sólida constituida esencialmente por almidón. Las tres fracciones obtenidas, tal como se indica en la Figura 4.2, consistieron en los siguientes componentes: la primera, constituida esencialmente por fibra + germen, una segunda rica en gluten y finalmente una tercera rica en almidón.

El proceso final consistió en una eliminación del agua retenida por cada una de las fracciones mencionadas. Esta etapa se llevó a cabo mediante liofilizado de las distintas fracciones y posterior secado hasta constancia de peso. Esta última etapa es importante para evaluar así el rendimiento y/o recuperación del proceso de molienda húmeda. La etapa de liofilizado se llevó a cabo en un equipo Stokes modelo 21 (F.J. Stokes Company, Equipment Div., Pennsalt Chem. Corp., Philadelphia, PA) en el cual la placa condensadora se empleó a una temperatura de -40°C y a una presión de cámara menor a 100 $\mu\text{m Hg}$. Una vez retiradas del liofilizador, las tres fracciones se secaron hasta constancia de peso e estufa de vacío a 70°C en presencia de P_2O_5 como agente desecante. La constancia de peso se alcanzó luego de las 72 horas de secado.



Para determinar el grado de pureza del almidón obtenido se determinó el contenido proteico de dicha fracción por el método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1980), empleando digestor Büchi 430 y destilador Büchi 320. Se determinó además el contenido de sólidos totales en las aguas de maceración al finalizar el tiempo de remojo, tal como se describió en la sección II.3.2.

IV.3.5 - Índice de maceración

El índice de maceración, IM, ha sido propuesto por Brown y col. (1979) como método para cuantificar los cambios sufridos por el grano durante la etapa de maceración. Según dichos autores el índice de maceración es un parámetro que permite evaluar de manera objetiva las modificaciones estructurales en el endosperma, las cuales redundarán en la mayor o menor dificultad para separar los distintos componentes derivados de la molienda húmeda. Según dichos autores, el grano una vez sometido al proceso de maceración, puede encuadrarse dentro de tres categorías bien definidas:

1. endosperma vítreo intacto y duro
2. grano blando con apariencia seca en su interior
3. grano totalmente hinchado y húmedo

En la Figura 4.3 se muestra la fotografía de tres cortes longitudinales de granos de maíz (paralelos al germen), los cuales ejemplifican cada una de las categorías enumeradas.

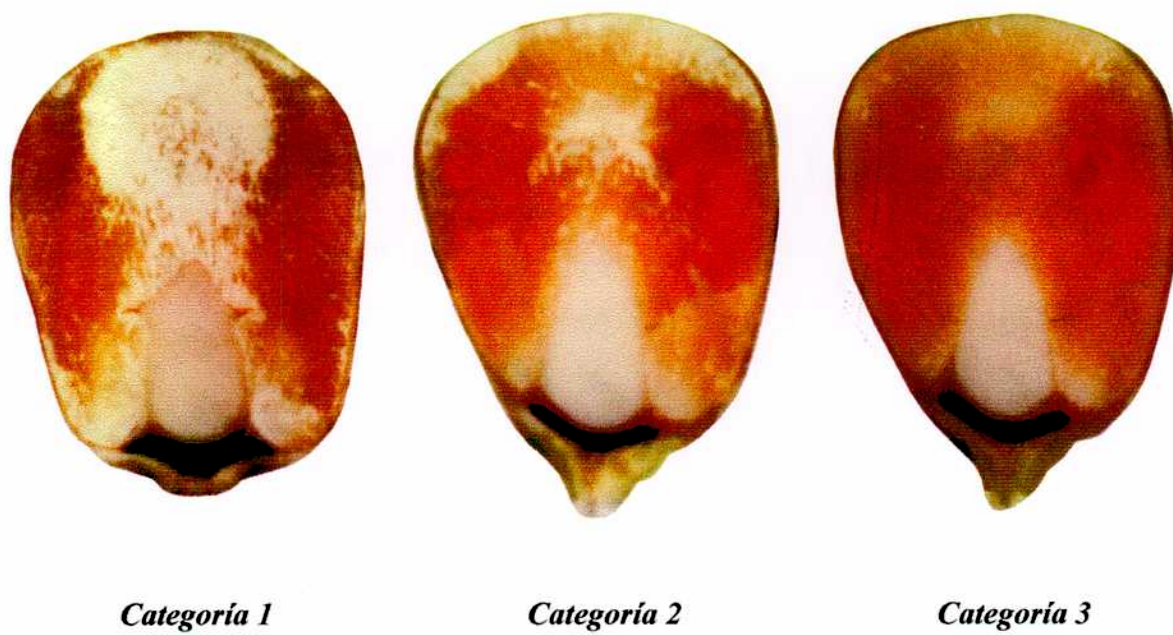


Fig. 4.3: Fotografía de corte longitudinal de maíz macerado a 52°C durante 32 horas



Cabe destacar que un grano perteneciente a la categoría 3, será fácilmente separable en sus componentes durante la etapa de molienda. Esa facilidad se verá disminuida a medida que el grano pertenezca a las categorías 1 y/o 2. Puede decirse que los granos pertenecientes a la categoría 1 verán dificultada la etapa de molienda, redundando en un bajo rendimiento de almidón y un alto grado de contaminación proteica.

Los ensayos de IM se realizaron sobre muestras de 100 granos de maíz. Las condiciones de maceración fueron: solución acuosa de SO_2 0.25% a 52°C; tiempo de remojo 32 horas. Se usaron para estos ensayos muestras de maíz previamente secadas según las condiciones descriptas en IV.3.2. Los granos fueron seccionados longitudinalmente y por observación visual categorizados según los criterios previamente enumerados. Para cada una de las temperaturas de secado, los ensayos se realizaron por duplicado. La desviación del método resultó ser de 20.

El IM se obtuvo mediante la siguiente ecuación (Brown y col., 1979):

$$\text{IM} = \{(\text{Nro. de granos categoría 1}) \times 1 + \\ + (\text{Nro. de granos categoría 2}) \times 2 + \\ + (\text{Nro. de granos categoría 3}) \times 3\} \times 100 / \text{NT}$$

NT: Nro. Total de granos

De esta ecuación puede verse que si se toman 100 granos, un índice de 300 indica que todos los granos están completamente macerados. Por otra parte, un índice de 100 denota que todos los granos mantienen intacto el endosperma vítreo.



IV.3.6 - Propiedades del almidón aislado

Se describen a continuación los métodos experimentales utilizados para evaluar la calidad del almidón aislado.

IV.3.6.a - Hinchamiento y Solubilidad

El poder de hinchamiento y solubilidad del almidón se determinaron según el método descripto por Leach y col. (1959). En un tubo de centrifuga tarado se suspenden alrededor de 0.2 g de almidón (± 0.1 mg) y se agregan 18 ml de agua destilada. La suspensión se la coloca en baño María termostatzada por 30 minutos a distintas temperaturas: 60, 65, 70, 75, 80 y 85°C. Esta se agita frecuentemente con varilla de vidrio, la cual posteriormente es enjuagada con 2 ml de agua destilada. Se mezcla por rotación y se centrifuga durante 15 minutos a 2200 r.p.m. (700 g). Se retiran 10 ml del sobrenadante, se colocan en un cristalizador tarado y se evapora a sequedad, primero en estufa de convección forzada a 70°C y luego en estufa de vacío durante 4 hr a 120°C con P_2O_5 como desecante.

El porcentaje de almidón soluble, S, expresado en base seca, se calculó por la siguiente ecuación:

$$S = m_s V 100 / m_a (1 - h_a) v \quad (4.1)$$



donde m_a es la masa de almidón pesada, m_s la masa de sólidos remanente por evaporación, v es el volumen de la alícuota, V el volumen total y h_a es la humedad por gramo de almidón en base húmeda.

El resto del sobrenadante se extrae en forma cuantitativa del tubo de centrífuga por succión con pipeta Pasteur y se pesa la pasta de almidón sedimentada. El poder de hinchamiento, P , se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P = m_p / m_a (1 - h_a) \quad (4.2)$$

siendo m_p el peso de la pasta luego de centrifugar.

IV.3.6.b – Temperatura de gelatinización

Con el objeto de estimar la temperatura de gelatinización del almidón obtenido por molienda húmeda se utilizó calorimetría diferencial de barrido. Los ensayos calorimétricos se realizaron en un equipo Polymer Laboratories PL-DSC que fue diseñado para operar conjuntamente con el sistema de adquisición de datos PL Data Acquisition System. El equipo consta de tres módulos principales: el horno o zona de medición propiamente dicha, una computadora Olivetti M 300-02, IBM compatible, que permite el control del mismo y un registrador gráfico Hewlett Packard Color Pro. El programa que procesa y almacena los datos para ser analizados es el Rheometric Scientific® Plus V, versión 5.40.



Las cápsulas usadas de diámetro 4.7 mm en la base, capacidad de 20 μ l, están construidas con aleación especial de aluminio y hierro. Están provistas de una tapa del mismo material que se utiliza para sellar herméticamente, mediante selladora manual.

El equipo fue calibrado con el elemento Indio de acuerdo a la rutina establecida por el programa Rheometric Scientific® Plus V. El programa permite controlar sólo la fase de calentamiento del horno. El enfriamiento del mismo se efectuó mediante el suministro de aire por un pequeño ventilador colocado sobre la celda de medición. La celda de medición consta de una placa de calentamiento sobre la cual se colocan las cápsulas herméticas que contienen la muestra y la referencia (aire). A través de la celda se hace circular gas nitrógeno con una velocidad de 10-12 cm^3/min . La relación agua / almidón empleada para los ensayos fue de 3/1.

Condiciones de operación:

- Masa total de muestra: 15 – 20 mg
- Velocidad de adquisición de los registros: 1 s^{-1}
- Isotherma inicial: 35°C durante 1 minuto
- Rampa: 35 – 90°C con velocidad de calentamiento 10 °C / min

En la Figura 4.4 se representa un termograma tipo, correspondiente al proceso de gelatinización de almidón de maíz. En el mismo se indica la temperatura de pico, T_p , la temperatura de inicio, T_o , y la temperatura final de gelatinización, T_f . Para determinar la línea de base se requiere adoptar un criterio. Uno de los criterios adoptados en la bibliografía es someter la muestra a ciclos consecutivos de calentamiento y enfriamiento en el calorímetro. Sin embargo esta metodología no pudo usarse en este trabajo debido a que el equipo utilizado no disponía de un ciclo de enfriamiento programado. Por lo tanto fue necesario adoptar un criterio distinto para fijar la línea de base a los fines de



solucionar dicha limitación. La T_o se estableció como resultado de la intersección entre la línea de base y la prolongación de la pendiente descendente del pico, tal como se muestra en la Figura 4.4. La línea de base en la zona inicial del pico fue fácilmente reconocible en los termogramas obtenidos, dado que el comienzo del pico correspondía a un cambio abrupto en la pendiente, por lo tanto se trazó una línea recta desde este punto hasta la temperatura final de gelatinización, T_f . Esta última definida como el punto de mínima pendiente.

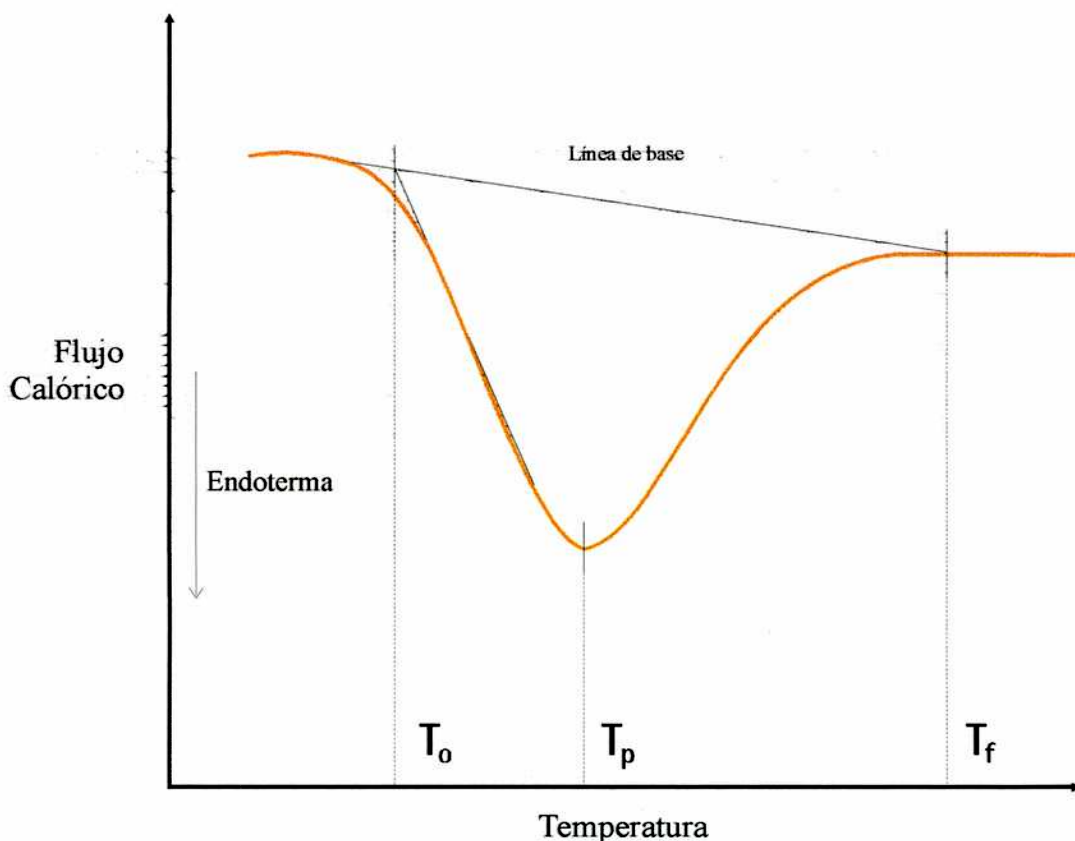


Figura 4.4: Termograma correspondiente a un proceso de gelatinización de almidón de maíz



IV.3.6.c - Concentración para formar gel

Para determinar la concentración mínima de almidón para formar gel se empleó la técnica descrita por Sathe y Salunkhe (1981). Se preparan suspensiones de almidón de 5 ml de distintas concentraciones: 2, 4, 6, 8, 10, y 15%. Estas suspensiones se sumergen en un baño de agua a 95°-100°C durante 1 hora, enfriándose rápidamente al cabo de ese tiempo. Las muestras son luego almacenadas a 4°C durante 2 hr. Al cabo de ese tiempo se considera que la concentración mínima para formar gel es aquella para la cual la pasta de almidón no fluye al invertir el tubo.

IV.3.6.d - Isoterma de desorción

El almidón proveniente de la molienda húmeda fue hidratado hasta un nivel de humedad de aproximadamente 35 - 40%, en base seca. Para ello la muestra fue colocada en un desecador en presencia de agua pura por un período de dos semanas. Al cabo de ese tiempo, la muestra se separó en fracciones de aproximadamente 2 g y se procedió a la deshidratación parcial de las mismas. Esta operación se llevó a cabo en desecadores con soluciones salinas saturadas de modo de proveer una humedad relativa menor que la correspondiente a la de saturación de la muestra. Las soluciones salinas utilizadas fueron: LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, NaCl, (NH₄)₂SO₄, BaCl₂. Los desecadores fueron evacuados para facilitar la desorción y colocados en heladera a 4 - 5°C durante diferentes períodos. El almidón contenido en cada desecador fue periódicamente removido para facilitar la homogeneización de las muestras. Mediante este procedimiento se obtuvieron 7 muestras con diferentes niveles de humedad, dentro del rango comprendido entre 5 - 30%, aproximadamente. A cada una de ellas se le



determinó la actividad de agua y el contenido de humedad correspondiente. La actividad de agua se midió en un higrómetro marca Novasina (Thermoconstanter Humidat TH-2, rango de a_w : 0.1-1.0) con control de temperatura (0-50°C). Una celda consistente en un electrolito higroscópico, montada en el cabezal de la cámara de medición sirvió además de cierre hermético durante el tiempo que duró la medición. El equipo fue calibrado a la temperatura de 25°C, usando soluciones salinas saturadas de actividad de agua conocida. Las sales utilizadas fueron LiCl, $Mg(NO_3)_2$ y KCl; para el rango de actividad de agua provisto por dichas sales se encontró una correlación lineal entre los valores de a_w medidos y los provistos por la bibliografía (Greenspan, 1977). El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en la cámara de medición fue menor de 90 minutos, adoptándose el correspondiente a 1 hora para todas las determinaciones.

El contenido de humedad se determinó en estufa de vacío a 70°C en presencia de P_2O_5 como desecante, hasta constancia de peso.



IV.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.4.1 - Efecto del secado en la absorción de agua

En la Figura 4.5 se muestra la evolución en el contenido de agua de granos de maíz colorado duro, previamente sometidos a distintas temperaturas de secado. Puede verse que los granos secados a la temperatura de 110°C muestran la menor capacidad de absorción de agua. Resultados similares se muestran en la Figura 4.6 para la variedad dentado.

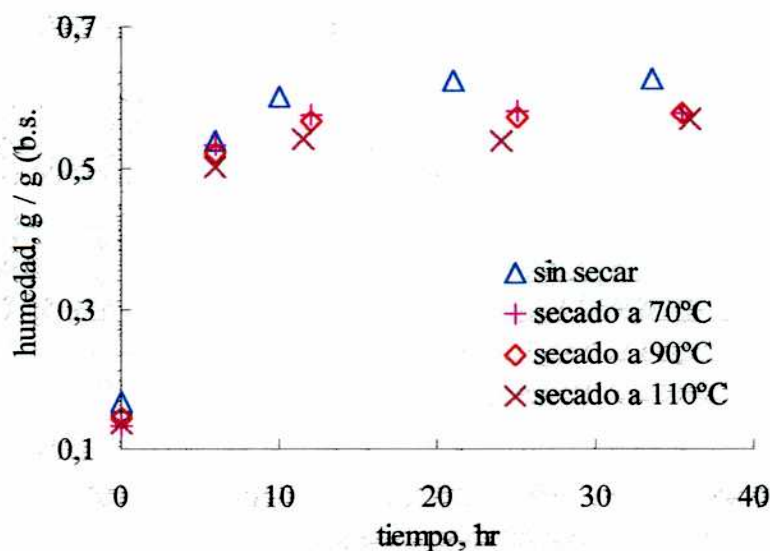


Fig. 4.5: Efecto de la temperatura de secado en la absorción de agua en maíz colorado duro, durante la etapa de maceración

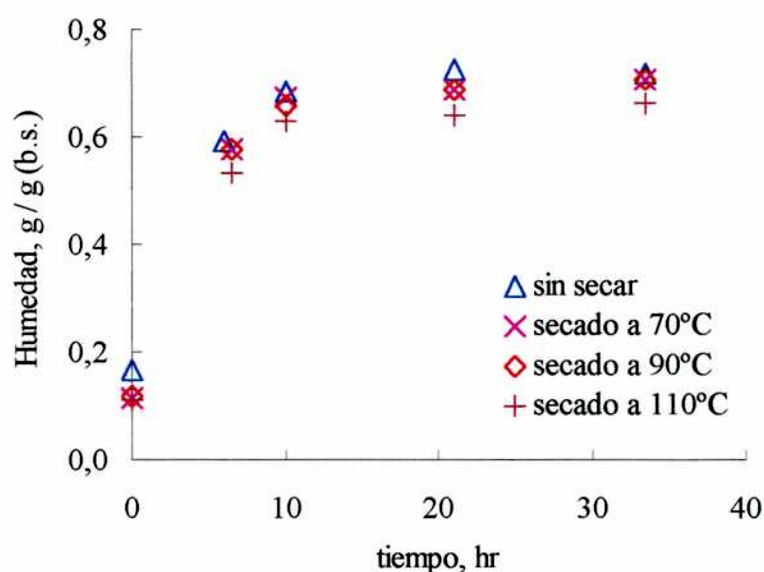


Fig. 4.6: Efecto de la temperatura de secado en la absorción de agua en maíz dentado, durante la etapa de maceración

A los fines de cuantificar las diferencias en la velocidad de absorción las curvas cinéticas se modelaron mediante la segunda ley de Fick (ec. 2.9). El valor de la humedad de equilibrio correspondiente a cada una de las curvas cinéticas fueron obtenidos de dichas curvas. En todos los casos el valor de u_s adoptado fue el correspondiente al de máxima absorción. Dichos valores se incluyen en la Tabla 4.3 conjuntamente con los valores de humedad inicial correspondiente a la muestra sin secar, para los dos híbridos estudiados. Tanto para la variedad colorado duro como para el dentado se puede ver que el valor de u_s es menor cuando mayor es la temperatura de secado.



Tabla 4.3: Temperatura de secado, humedad inicial y de saturación para maíz colorado duro y dentado

Tipo	Humedad inicial previo al secado⁽¹⁾ g / g (b.s.)	Temperatura de secado °C	$u_s^{(1)}$ g / g (b.s.)
Colorado duro	0.166 ± 0.001	<i>Sin secar</i>	0.634 ± 0.002
	0.277 ± 0.001	70	0.614 ± 0.001
		90	0.588 ± 0.003
		110	0.570 ± 0.002
	0.344 ± 0.002	70	0.627 ± 0.010
		90	0.605 ± 0.008
		110	0.614 ± 0.004
	0.245 ± 0.001	70	0.715 ± 0.010
		90	0.714 ± 0.002
Dentado	0.168 ± 0.001	<i>control</i>	0.734 ± 0.004
	0.245 ± 0.001	70	0.715 ± 0.010
		90	0.714 ± 0.002
		110	0.689 ± 0.001
	0.300 ± 0.002	70	0.740 ± 0.004
		90	0.695 ± 0.008
		110	0.684 ± 0.006

^a Media $\pm$ desviación estándar, $n=2$



Asimismo se observa también que el valor de la humedad de saturación fue menor que el correspondiente a la muestra control. Esto sugiere que la temperatura a la que se sometió el grano durante el secado parece afectar la estructura del grano al reducir su capacidad de absorción.

Según Wall y col. (1975) la disminución en la capacidad de absorción de agua en granos presecados está asociada a cambios estructurales irreversibles. Por otra parte, cualquiera sea la modificación sufrida por el grano, ésta ocurrió al aumentar la temperatura de secado. Cabe destacar por otra parte que los granos secados en condiciones más drásticas sufrieron cambios físicos considerables. Estas modificaciones fueron observables a simple vista ya que involucraron cambios de color (mayor tendencia al pardeamiento), como también la aparición de fisuras múltiples.

Se procedió al cálculo del coeficiente de difusión correspondiente a las curvas de absorción de las Figuras 4.5 y 4.6, a los fines de cuantificar el efecto de la temperatura de secado en la velocidad de absorción de agua. Los valores obtenidos para las distintas variedades investigadas se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5. En ambos casos se observa que el coeficiente de difusión de agua en el grano tiende a disminuir en aquellos granos secados a mayores temperaturas. Este resultado es consistente con lo enunciado por algunos investigadores, en cuanto que las altas temperaturas de secado provocan el endurecimiento del endosperma como resultado de la desnaturalización proteica (Freeman, 1973). Desde este punto de vista cabe esperar que la velocidad de absorción de agua de aquellos granos sometidos a altas temperaturas de secado se vea reducida como resultado de la contracción de los mismos. La contracción provocaría la desaparición y/o bloqueo de buena parte de la estructura porosa del endosperma, dificultando el acceso de agua al interior del grano. De ser así, este efecto podría ser más marcado en el endosperma harinoso y por lo tanto afectar, particularmente, a aquellas variedades donde es mayor la proporción de éste.



Tabla 4.4: Efecto del secado en el coeficientes de difusión de agua en maíz colorado duro durante la etapa de maceración. Condiciones de maceración: solución acuosa de SO_2 0.25%, 52°C

<i>Humedad inicial previo al secado, g / g (b.s.)</i>	<i>Temperatura de secado °C</i>	<i>$D \times 10^{11(a)}$ m^2 / s</i>
<i>Sin secar</i>	—	3.8 ± 0.6
<i>0.277</i>	<i>70</i>	5.6 ± 4.9
	<i>90</i>	5.0 ± 1.7
	<i>110</i>	4.7 ± 1.9
<i>0.344</i>	<i>70</i>	5.9 ± 0.1
	<i>90</i>	5.2 ± 1.0
	<i>110</i>	5.1 ± 0.3

^(a) Significancia, $\alpha = 0.05$



Tabla 4.5: Efecto del secado en el coeficientes de difusión de agua en maíz dentado durante la etapa de maceración. Condiciones de maceración: solución acuosa de SO_2 0.25%, 52°C

<i>Humedad inicial previo al secado, g / g (b.s.)</i>	<i>Temperatura de secado °C</i>	<i>$D \times 10^{11(a)}$ m^2/s</i>
<i>Sin secar</i>	—	5.7 ± 1.6
<i>0.245</i>	<i>70</i>	7.2 ± 0.2
	<i>90</i>	6.8 ± 1.1
	<i>110</i>	6.5 ± 0.3
<i>0.300</i>	<i>70</i>	5.8 ± 0.2
	<i>90</i>	6.0 ± 0.1
	<i>110</i>	7.3 ± 0.9

^a Significancia, $\alpha = 0.05$



Otro factor a tener en cuenta al analizar el efecto de la temperatura de secado en la etapa de remojado es la diferencia de composición entre el endosperma vítreo y harinoso. Según Robutti y col. (1974) la mayor proporción de proteínas está concentrada en el endosperma vítreo, ya que éstas serían las responsables de darle dureza a esa fracción de endosperma. Estas proteínas se encuentran rodeando principalmente a los gránulos de almidón, favoreciendo así un empaquetamiento ordenado y estrecho de los mismos. La temperatura de secado tendría particular efecto en esta fracción del endosperma, ya que puede provocar la desnaturalización irreversible de la proteína que engarza al gránulo de almidón, con la consiguiente impermeabilidad del endosperma al flujo de agua. En base a lo expuesto parece difícil inferir cual debería ser el efecto varietal en la absorción de agua, dado que las altas temperaturas de secado pueden provocar cambios significativos tanto en el maíz colorado duro como el dentado. De hecho, esto se ve confirmado por los resultados encontrados aquí ya que no se observó ninguna diferencia significativa entre los valores de D dados en las Tablas 4.4 y 4.5 para ambas variedades.

Es interesante observar que el coeficiente de difusión de agua en granos sin secar es considerablemente menor que el correspondiente a granos previamente deshidratados, cualquiera sea la temperatura de secado. Este efecto se observó tanto para la variedad colorado duro como dentado, tal como se ve de las Tablas 4.4 y 4.5. Sin embargo este comportamiento podría tener otras causas que las previamente enumeradas. Es sabido que el secado rápido de granos provoca fisuras de diferentes tamaños cuando se utilizan temperaturas elevadas (Gunasekaran y col., 1985). Estas



fisuras no solo son causadas por las altas temperaturas de secado sino también por los gradientes de humedad existentes en el grano (Ekstrom y col., 1966). Estos gradientes de humedad dependerán, entre otras cosas, del contenido de humedad de los granos previo a la etapa de secado. Ross y White (1972) encontraron que durante el secado de maíz el porcentaje de granos fisurados se incrementa cuando el rango de humedad de los granos previo al secado se encuentra comprendido entre el 30 y el 20%.

El hecho es que como resultado de dichas fisuras el agua encontraría rutas alternativas para penetrar en el grano, lo que traería aparejado un aumento en la velocidad de absorción de agua de aquellos granos sometidos al secado con respecto a aquellos que no fueron sometidos a ese proceso.

IV.4.2 – Efecto del secado en el índice de maceración

En las Tablas 4.6 y 4.7 se muestran los resultados obtenidos de evaluar el índice de maceración, IM, tanto para el maíz colorado duro como para el dentado. En dichas Tablas se informa también el valor de las temperaturas a las que fueron secados los granos, previo a la etapa de maceración. Puede observarse la fuerte influencia de la temperatura de secado en el valor de IM. Para ambas variedades se puede concluir que el endosperma se remoja solo parcialmente, siendo este efecto más marcado cuando



Tabla 4.6: Índice de maceración, IM, para malz colorado duro sin secar y secado a distintas temperaturas. Condiciones de maceración: 52°C en solución 0.25% SO₂

<i>Temperatura de secado, °C</i>	<i>IM</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Sin secar</i>	<i>259</i>	—
<i>70</i>	<i>238</i>	—
<i>90</i>	<i>215</i>	<i>Germen ligeramente pardeado</i>
<i>110</i>	<i>161</i>	<i>Germen totalmente pardeado y agua de maceración coloreada</i>



Tabla 4.7: Índice de maceración, IM, para maíz dentado control y secado a distintas temperaturas. Condiciones de maceración: 52°C en solución 0.25% SO_2 .

<i>Temperatura de secado, °C</i>	<i>IM</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Sin secar</i>	<i>253</i>	—
<i>70</i>	<i>241</i>	—
<i>90</i>	<i>223</i>	<i>Germen pardeado y agua de maceración ligeramente coloreada</i>
<i>110</i>	<i>138</i>	<i>Germen totalmente pardeado y agua de maceración fuertemente coloreada</i>



mayor es la temperatura de secado. Es interesante observar también que en comparación con las muestras sin secar, la caída en el valor de IM es menor en el maíz dentado que en el colorado duro.

En las Tablas 4.6 y 4.7 se indican además algunos de los resultados de la simple observación física del grano luego del remojado, como así también de las aguas de maceración. Cabe destacar que Brown y col. (1979) encontraron una correlación directa entre el valor de IM y la recuperación de almidón después de la etapa de molienda. Un análisis más detallado de lo expuesto se verá en la sección IV.4.2.

IV.4.3 - Análisis de las aguas de maceración

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran los cambios producidos en el contenido de sólidos totales en las aguas de maceración como resultado de las condiciones de secado de ambos tipos de maíz, colorado duro y dentado, respectivamente.

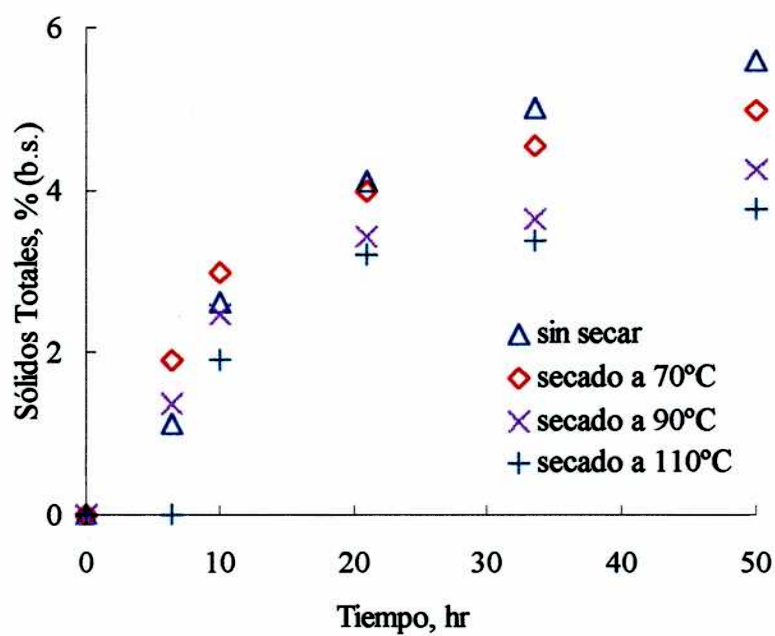


Figura 4.7: Efecto de la temperatura de secado en el contenido de sólidos en las aguas de maceración (maíz colorado duro)

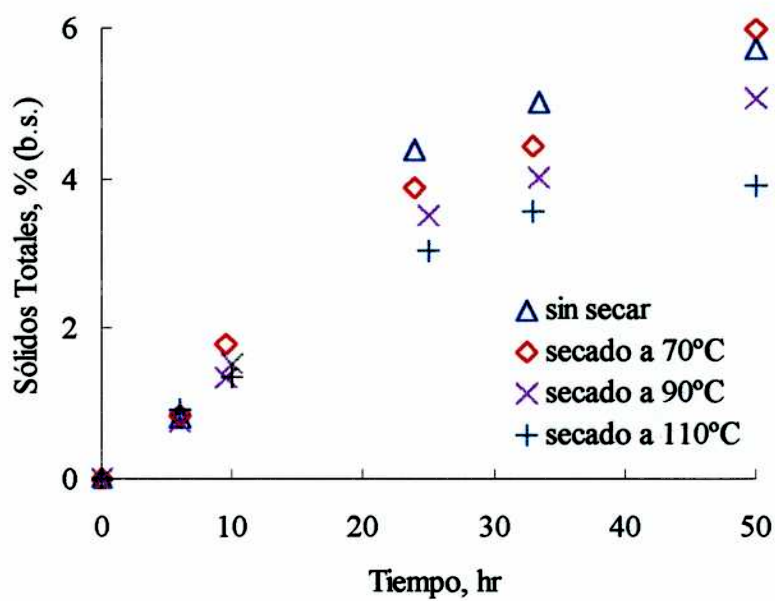


Figura 4.8: Efecto de la temperatura de secado en el contenido de sólidos en las aguas de maceración (maíz dentado)



Se observa que para ambos granos la temperatura de secado tiene un efecto negativo en la extracción de sólidos en las aguas de remojo. Esta disminución sería el resultado de diversos factores. Uno de ellos podría ser la disminución en azúcares reductores ya que se observó que las muestras secadas a mayores temperaturas presentaban un pardeamiento mayor, lo que indicaría pérdida de azúcares por formación de compuestos insolubles coloreados por reacción de Maillard. Otro factor sería en mayor o menor medida la desnaturalización física de las proteínas del grano, las cuales se insolubilizan (Lasseran, 1973). Esta desnaturalización proteica provocaría además desactivación de enzimas endógenas, que actuarían como solubilizantes de algunos componentes del grano (French Kingsolver, 1962; Peplinski y col., 1994). Algunas de estas enzimas poseen actividad proteolítica por lo tanto tendrían un efecto de ablandamiento de la matriz proteica con la consiguiente liberación del gránulo de almidón. Este efecto de insolubilización de proteínas solubles del grano y desactivación parcial o completa de enzimas proteolíticas por efecto del secado se confirmó con la cuantificación del contenido proteico en las aguas de remojo para maíz colorado duro (Figura 4.9).

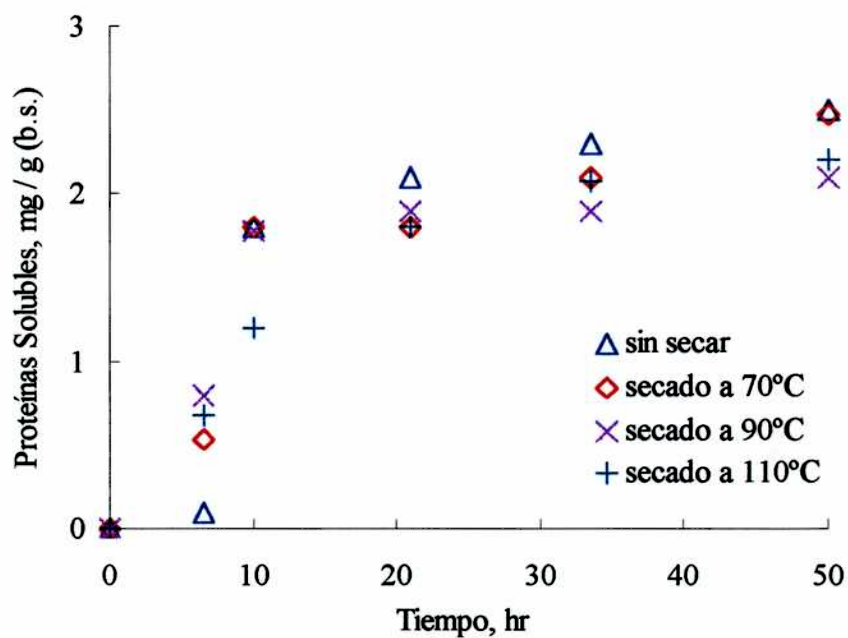


Figura 4.9: Efecto de la temperatura de secado en la extracción de proteínas solubles en las aguas de maceración (maíz colorado duro)



En esta Figura se observa, sin embargo, que a tiempos de maceración relativamente cortos (aproximadamente 6 hr) el contenido de proteínas solubles en las aguas de remojo, es mayor en las muestras secadas que con respecto a las muestras sin secar. Este resultado puede deberse a la presencia de fisuras en el grano debido al tratamiento térmico, como se explicó anteriormente. Por otro lado, superadas las 10 horas de maceración, este resultado se revierte observándose que los niveles de proteínas solubles en las aguas de maceración son ligeramente inferiores en las muestras tratadas térmicamente, con respecto a las muestras sin tratar. Por otro lado estas diferencias pueden afectar la evolución del pH en las aguas de remojo. En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestra la evolución de éste tanto para el maíz colorado duro como para el maíz dentado. En estas Figuras se observa que a medida que transcurre el tiempo de

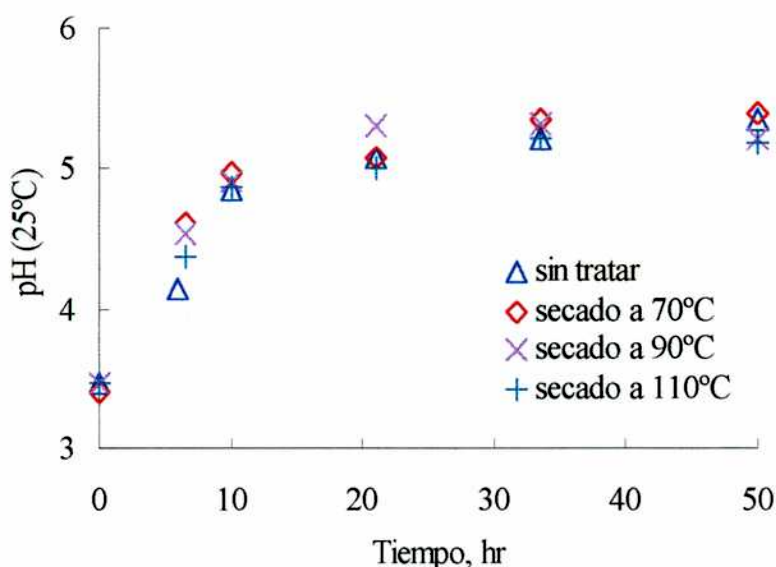


Figura 4.10: Efecto de la temperatura de secado en el pH de las aguas de maceración (maíz colorado duro). Condiciones de maceración: 52°C, solución 0.25% de SO_2 .

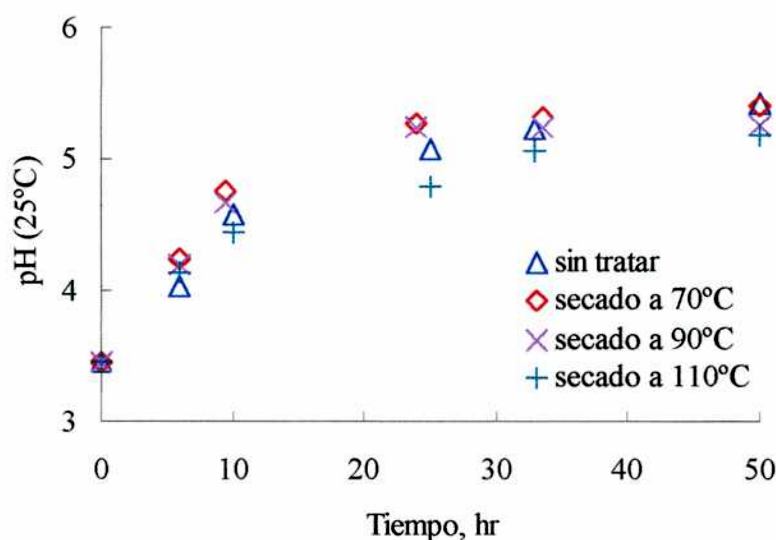


Figura 4.11: Efecto de la temperatura de secado en el pH de las aguas de maceración (maíz dentado). Condiciones de maceración: 52°C, solución 0.25% de SO₂.

maceración, el pH se incrementa debido a la difusión de componentes del grano, acción de enzimas solubilizantes de microorganismos y acción de enzimas endógenas del grano. El pH comienza con un valor de aproximadamente 3.5 dado por el SO₂ disuelto en las aguas de remojo. Durante el tiempo de maceración el pH evoluciona hacia valores más altos por liberación de aminoácidos y péptidos solubles por acción de proteasas, además del desarrollo de la fermentación láctica a partir de azúcares solubles del grano. Todas estas sustancias en conjunto forman un buffer, tendiendo las aguas de maceración a un valor de pH constante (aproximadamente de 5.0 - 5.5). El tratamiento térmico no mostró un efecto marcado en este equilibrio ácido-básico, ya que el pH de las aguas de remojo de ambos híbridos, tanto de las muestras tratadas como sin tratar fueron similares.



IV.4.4 - Efecto del secado en el rendimiento de almidón y subproductos

Los resultados de la molienda húmeda del grano de maíz sometido a diferentes condiciones de secado se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9. En éstas los rendimientos de

Tabla 4.8: Efecto de las condiciones de secado en el rendimiento de la molienda húmeda de maíz colorado duro

<i>Humedad inicial (g / g, b.s.)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Almidón^{a, b} (%)</i>	<i>Fibra + Germen^{a, b} (%)</i>	<i>Gluten^{a, b} (%)</i>	<i>Sólidos Totales^{a, b} (%)</i>	<i>Total (%)</i>
0.277	70	65.8 ± 0.4	8.6 ± 0.1	18.0 ± 0.2	5.8 ± 0.1	98.2
	90	65.9 ± 0.4	8.7 ± 0.2	19.5 ± 0.2	5.1 ± 0.1	99.2
	110	58.5 ± 0.5	9.0 ± 0.4	28.4 ± 0.3	4.0 ± 0.1	99.9
0.344	70	64.1 ± 0.4	10.5 ± 0.3	17.1 ± 0.2	5.0 ± 0.1	96.7
	90	63.4 ± 0.3	11.3 ± 0.4	23.2 ± 0.3	3.2 ± 0.1	101.1
	110	61.2 ± 0.5	11.0 ± 0.3	22.7 ± 0.2	3.1 ± 0.1	98.0
Sin secar	---	68.8 ± 0.6	7.9 ± 0.1	15.6 ± 0.3	5.6 ± 0.1	97.9

^a Media ± desviación estándar, n=2

^b Todos los rendimientos están expresados en base seca



Tabla 4.9: Efecto de las condiciones de secado en el rendimientos de la molienda húmeda de maíz dentado

Humedad inicial (g / g, b.s.)	T (°C)	Almidón^{a, b} (%)	Fibra + Germen^{a, b} (%)	Gluten^{a, b} (%)	Sólidos Totales^{a, b} (%)	Total (%)
0.245	70	73.8 ± 0.5	7.3 ± 0.4	11.4 ± 0.2	5.3 ± 0.2	97.8
	90	74.4 ± 0.2	8.9 ± 0.3	11.1 ± 0.2	4.7 ± 0.1	99.1
	110	69.3 ± 0.5	8.8 ± 0.3	13.5 ± 0.3	3.7 ± 0.2	94.2
0.300	70	74.3 ± 0.4	8.7 ± 0.4	10.0 ± 0.2	6.0 ± 0.1	99.0
	90	72.1 ± 0.4	9.6 ± 0.4	11.7 ± 0.3	5.1 ± 0.1	98.7
	110	67.9 ± 0.7	10.1 ± 0.4	17.7 ± 0.3	3.9 ± 0.1	99.6
Sin secar	---	74.0 ± 0.1	8.8 ± 0.4	7.9 ± 0.3	5.7 ± 0.1	96.4

^a Media ± desviación estándar, n=2

^b Todos los rendimientos están expresados en base seca

las distintas fracciones fueron calculados tomando como base 100 g de grano totalmente seco. Se han incluido además el contenido de sólidos totales obtenidos de las aguas de



maceración, referido también a 100 g de grano seco. A los fines de corroborar la escasa pérdida de material durante la molienda, se incluye en las mencionadas Tablas la columna que expresa el total de subproductos obtenidos. Se puede observar que para los dos niveles de humedad inicial investigados, el efecto de la temperatura de secado fue similar. A medida que aumenta dicha temperatura se produce un incremento de la fracción rica en gluten. También se observa un ligero aumento en la fracción caracterizada como fibra + germen. En todos los casos dichas fracciones fueron considerablemente mayores que las correspondientes a la muestra sin secar.

La temperatura de secado tuvo un efecto similar para los dos híbridos. Los rendimientos de almidón disminuyeron en un 15.4% y 8.2% para maíz colorado duro y dentado, respectivamente, cuando la temperatura de secado fue de 110°C con respecto a la muestra sin secar. Esta disminución en el rendimiento de almidón con la temperatura de secado puede atribuirse a la contracción de la matriz proteica que rodea el gránulo de almidón (Le Bras, 1982) como resultado de la desnaturalización proteica.

Por otro lado es sabido que durante la etapa de maceración el SO_2 reacciona con los puentes disulfuro propios de las proteínas del endosperma formando S-sulfoproteínas solubles. Este compuesto a su vez proporciona un medio reductor en las aguas de remojado evitando que estos puentes vuelvan a formarse. Como resultado de esta acción reductora del SO_2 se libera el gránulo de almidón de la matriz proteica en el cual se encuentra engarzado (Boundy y col., 1967).

Sin embargo el tratamiento térmico puede provocar la formación de nuevos puentes disulfuro en la matriz que rodea al gránulo de almidón (Wall y col., 1975). La desnaturalización proteica ocasionada por secado produce que estas proteínas se tornen menos solubles durante la maceración. Esto evita que el almidón se libere completamente quedando retenido principalmente en el endosperma vítreo (Watson y Hitara, 1962). Este endosperma, a su vez, contiene mayor proporción proteica con



respecto al endosperma harinoso, por este motivo es el que se ve más afectado por el efecto de la temperatura de secado (Le Bras, 1982). Por ello se observa que el maíz colorado duro fue más afectado con respecto al dentado, ya que posee mayor proporción de endosperma vítreo (Tablas 4.8 y 4.9).

Es sabido que la matriz proteica está compuesta de una proteína amorfa en la cual se encuentran incrustados en forma discontinua cuerpos proteicos (Christianson y col., 1969). Estos cuerpos proteicos están formados casi exclusivamente por zeínas (Watson, 1991). Según Dombrik-Kuzrtman y Bietz (1993) el endosperma vítreo tiene un mayor contenido de zeínas azufradas, y son ellas las que estarían asociadas a la dureza del endosperma del maíz (Wallace y col., 1990; Paulis y col., 1992; Peralta y Robutti, 1992). Esto podría explicar la particulación mayor del endosperma vítreo observada luego de la molienda para las muestras secadas a 90 y 110°C, para los dos híbridos estudiados. Esto sugeriría una mayor dureza del endosperma por la formación de nuevos puentes disulfuro por efecto del secado drástico. Este aumento en la granulometría del endosperma fue tal que éstas partículas quedaron retenidas en el primer tamiz (40 mesh) junto con la fracción de fibra + germen, de allí el aumento de las mismas por incremento de la temperatura de secado (Tablas 4.8 y 4.9). Este efecto se presentó para los dos híbridos investigados, pero fue más pronunciado para el maíz colorado duro. Este resultado indicaría que la maceración de muestras secadas drásticamente es deficiente, la molienda del endosperma es incompleta lo que produjo como consecuencia una extracción de almidón parcial, en particular el proveniente del endosperma vítreo (Watson y Sanders, 1961).

El mayor contenido de humedad inicial previo al secado redujo también el rendimiento de almidón, como se muestra en las Tablas 4.8 y 4.9. Esto puede relacionarse con el mayor tiempo de secado que requiere la muestra con mayor



humedad de cosecha para alcanzar la misma humedad final, por lo tanto el daño térmico será mayor. El efecto fue más marcado para el maíz dentado que para el colorado duro.

Otro efecto resultante de la desnaturalización proteica causada por el excesivo secado es el descenso de la actividad enzimática endógena del grano (French y Kingsolver, 1962; Peplinski y col., 1994). Algunas de estas enzimas poseen actividad proteolítica por lo cual tendrían un efecto de ablandamiento de la matriz proteica necesario para la liberación de almidón.

En las Tablas 4.8 y 4.9 se observa que los sólidos totales en las aguas de maceración se encuentran disminuidos con el incremento de la temperatura de secado, para los dos híbridos estudiados. Este resultado, se relaciona también con la desnaturalización proteica anteriormente mencionada.

IV.4.5 - Efecto del secado en la calidad del almidón

Para evaluar la calidad del almidón obtenido por molienda húmeda se utilizó el criterio propuesto por Lasseran y col. (1988). El mismo se basa en cuantificar el contenido proteico de dicha fracción, ya que como vimos anteriormente la asociación proteína-almidón se ve fuertemente favorecida como resultado de un sobrecalentamiento del grano durante la etapa de secado. Los resultados obtenidos de cuantificar la cantidad de proteína presente en la fracción de almidón se dan en las Figuras 4.12 y 4.13, para las dos variedades estudiadas.

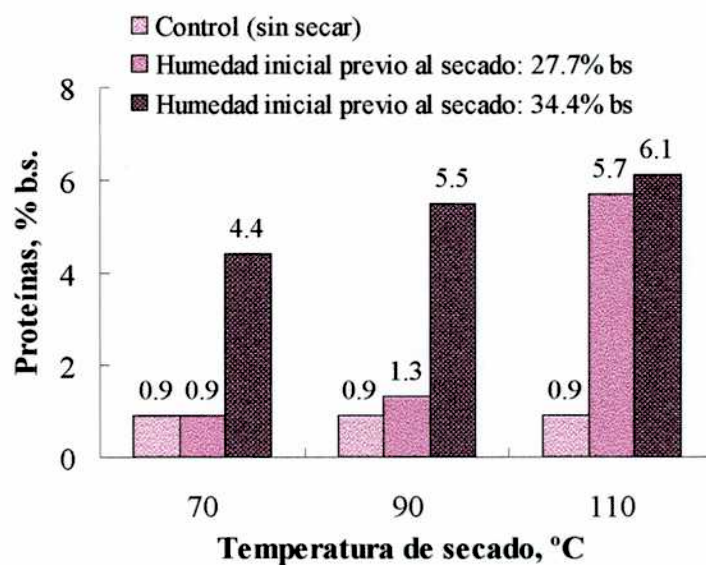


Fig. 4.12: Influencia de las condiciones de secado en el contenido de proteínas de almidón de maíz (colorado duro)

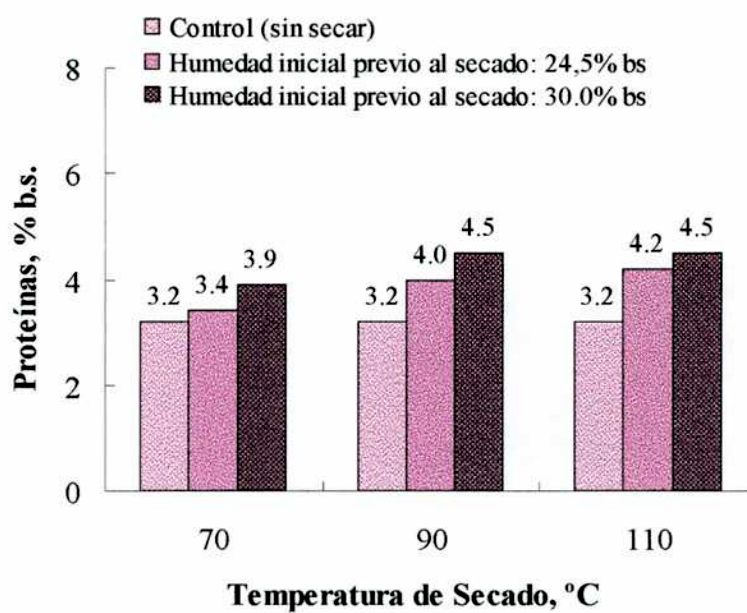


Fig. 4.13: Influencia de las condiciones de secado en el contenido de proteínas de almidón de maíz (dentado)



En maíz dentado, el contenido proteico resultó similar para las dos niveles de humedad de secado inicial, observándose un ligero incremento con el aumento de la temperatura de secado. Por el contrario, el efecto de la humedad de secado inicial fue más marcado en el maíz colorado duro. Así mismo, se observa un aumento en el contenido de proteínas con el aumento de la temperatura de secado. Como el maíz colorado duro posee mayor proporción de endosperma vítreo que el dentado, el primero se verá más afectado por el secado ya que posee mayor proporción de proteínas azufradas. El secado produce una especie de amalgama íntima entre los gránulos de almidón más pequeños y la proteína, por lo que estos gránulos serán los más difíciles de separar (Le Bras, 1982), como también los más contaminados con proteína.

La diferencia observada entre muestras secadas con distintos niveles de humedad inicial, se debió simplemente a que las de mayor contenido de humedad requieren mayor tiempo para alcanzar el mismo nivel de humedad final y por tanto serán las que sufran mayor daño térmico.

IV.4.6 – Efecto del secado en las propiedades físico-químicas de almidón

IV.4.6.a – Temperatura de gelatinización

La asociación físico-química entre el almidón y la proteína producida por el secado, condujo también a cambios en las de las propiedades del mismo. Los termogramas de las muestras de almidón aislado de los maíces *flint* y dentado secados a distintas temperaturas se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15, respectivamente. A partir de los mismos se evaluaron las temperaturas de inicio, de pico y de finalización del proceso de gelatinización, las cuales se informan en las Tablas 4.10 y 4.11 para los dos



híbridos mencionados. Se observa que el rango de temperatura de gelatinización es

Tabla 4.10: Efecto de la temperatura de secado en el rango de gelatinización de almidón (colorado duro)

Temperatura de gelatinización, °C	Temperatura de secado			
	Control	70°C	90°C	110°C
T_o	69.3 ± 0.2	68.8 ± 0.3	69.1 ± 0.5	70.0 ± 0.5
T_p	74.0 ± 0.2	73.6 ± 0.4	74.0 ± 0.3	75.2 ± 0.3
T_f	82.3 ± 0.2	82.7 ± 0.3	84.0 ± 0.5	83.8 ± 0.4

Media $\pm$ desviación estándar, n=4

Tabla 4.11: Efecto de la temperatura de secado en el rango de gelatinización de almidón (dentado)

Temperatura de gelatinización, °C	Temperatura de secado			
	Control	70°C	90°C	110°C
T_o	69.7 ± 0.5	68.8 ± 0.4	69.5 ± 0.3	70.4 ± 0.3
T_p	73.2 ± 0.5	73.5 ± 0.3	75.3 ± 0.2	75.2 ± 0.4
T_f	81.6 ± 0.3	82.1 ± 0.6	82.6 ± 0.6	84.1 ± 0.2

Media $\pm$ desviación estándar, n=4

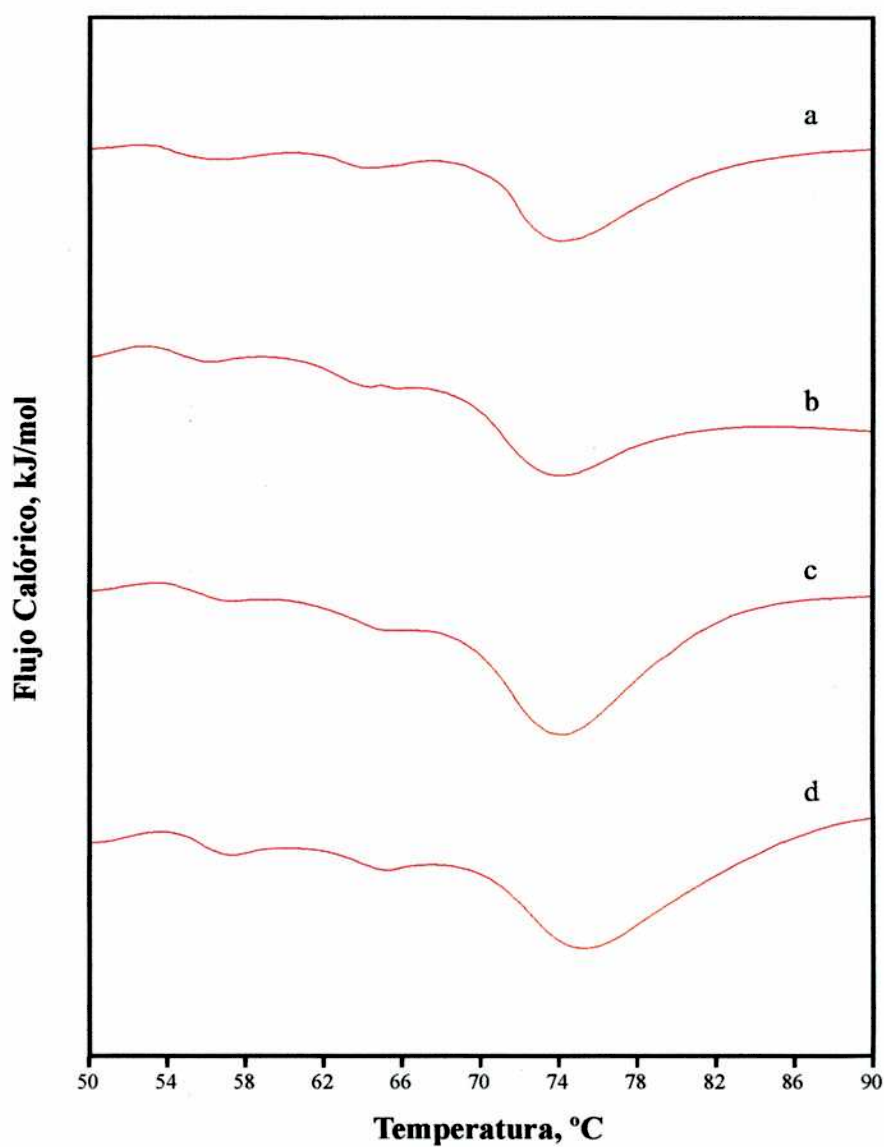


Figura 4.14: Termogramas de almidón de maíz (colorado duro), aislado de muestras secadas a distintas temperaturas: a) sin secar, b) 70°C, c) 90°C, d) 110°C

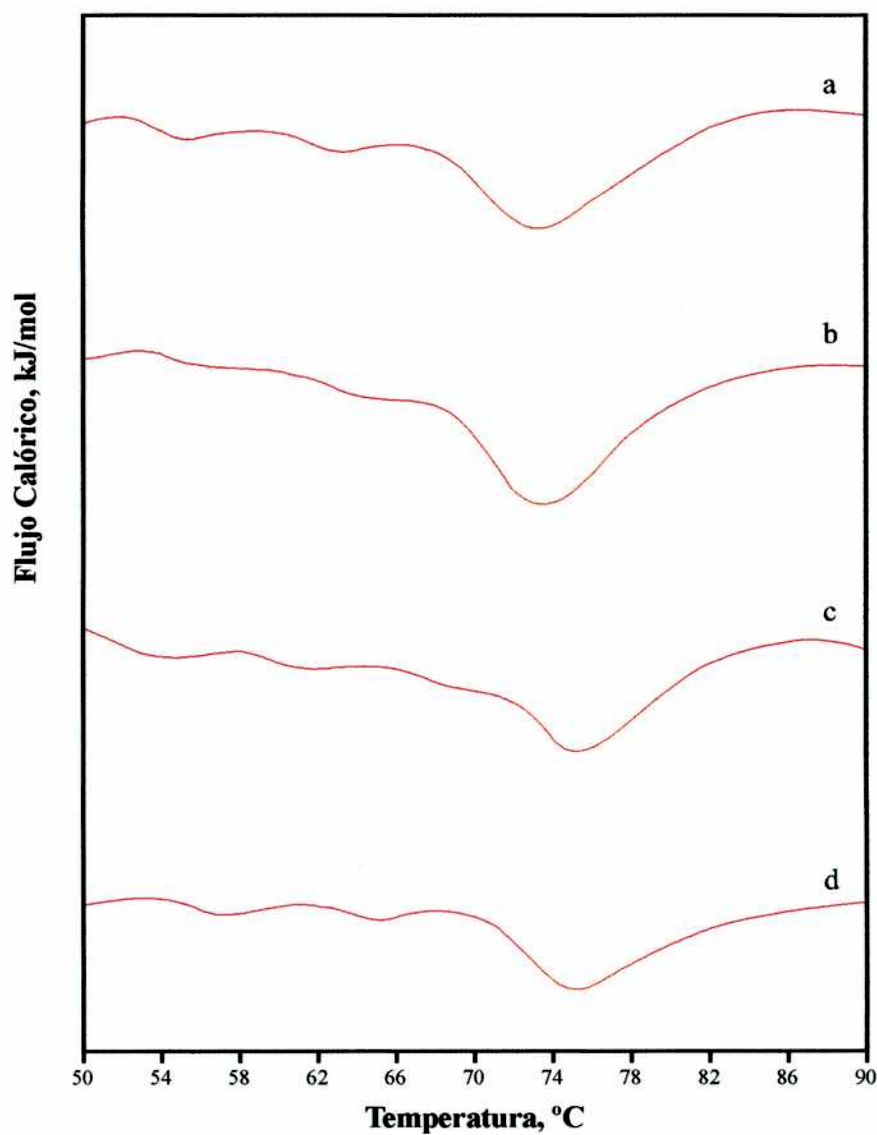


Figura 4.15: Termogramas de almidón de maíz (dentado), aislado de muestras secadas a distintas temperaturas: a) sin secar, b) 70°C, c) 90°C, d) 110°C



es similar para el almidón de ambos híbridos. Éste, sin embargo, se desplaza hacia valores más altos para aquellas muestras de almidón aislado de granos secados a 110°C, aunque para el almidón de maíz dentado secado a 90°C también se observa ese desplazamiento. Es sabido que no todos los gránulos de almidón poseen el mismo tamaño y no se encuentran distribuidos homogéneamente en el endosperma. Los gránulos del endosperma córneo son pequeños (3 a 6 μm) en tanto que los del endosperma harinoso son mayores, (entre 15 y 30 μm), según Le Bras (1982). El sobrecalentamiento en la periferia del grano produce la gelatinización de los gránulos más pequeños (Roushdi y col., 1979; Le Bras, 1982). La gelatinización o gelatinización parcial del almidón sucede siempre que se superen los 65°C y exista suficiente cantidad de agua presente para que ocurra el proceso. Por ello las propiedades térmicas pueden verse afectadas con el tratamiento térmico drástico.

Por otro lado el contenido en proteínas en la fracción amilácea aumenta con la temperatura de secado, por lo que sería otro factor a tener en cuenta cuando analizamos las propiedades del mismo. Krueger y col. (1987) encontraron diferencias en las propiedades térmicas de almidón de maíz obtenidos por molienda húmeda de granos macerados a distintos tiempos. Según dichos autores, esas diferencias son debidas al mayor o menor grado de contaminación por proteínas del almidón aislado, lo que dificulta la libre interacción entre gránulos durante la gelatinización.

IV.4.6.b – Hinchamiento, solubilidad y gelificación

El poder de hinchamiento del almidón también fue investigado. Los resultados se muestran en las Figuras 4.16 y 4.17 para ambos híbridos. Se observa que el almidón

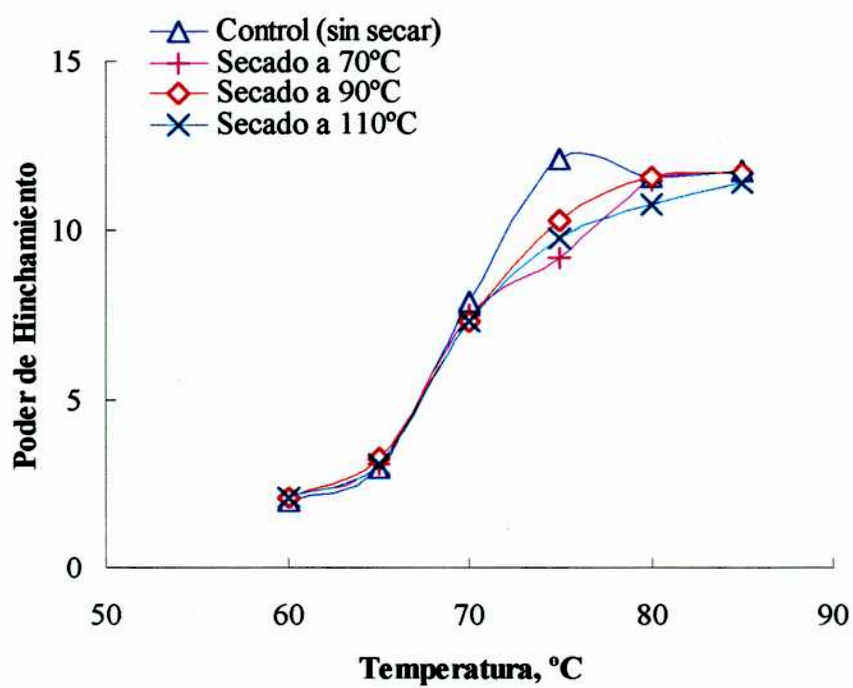


Figura 4.16: Poder de hinchamiento del almidón de maíz (colorado duro)
Efecto del secado del grano en dicha variable

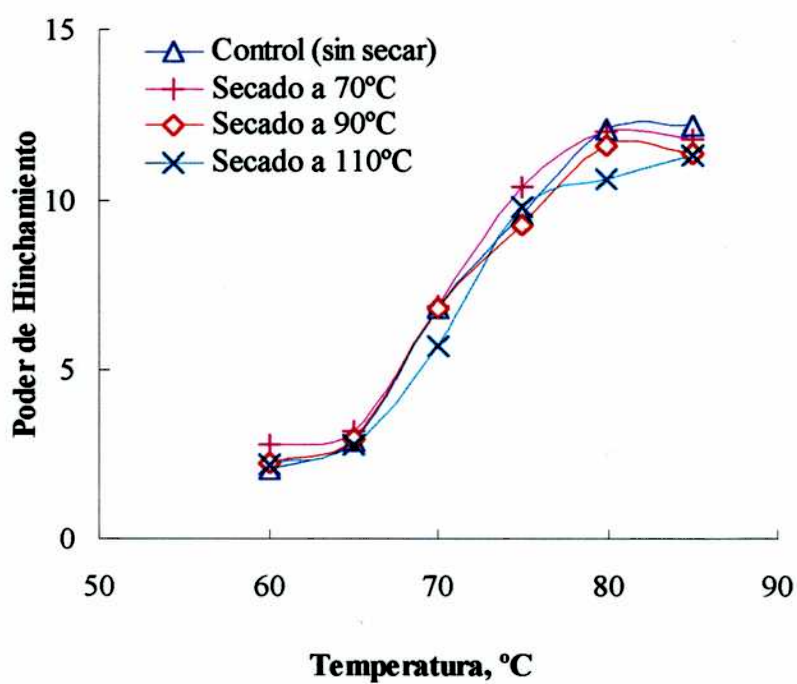


Figura 4.17: Poder de hinchamiento del almidón de maíz (dentado).
Efecto del secado del grano en dicha variable



comienza a hincharse a temperaturas inferiores a la de gelatinización, alcanzando su máximo hinchamiento a temperaturas cercanas a los 80°C. Resultados similares fueron encontrados por Tester y Morrison (1990) en almidón de maíz, para quienes el factor de hinchamiento aumentó de 5 a 10 en un rango de temperatura de 60 a 80°C. Por otro lado Leach y col. (1959) encontraron para la misma sustancia que este parámetro varía entre 3 y 11 entre 60 y 90°C. En las Figuras 4.16.y 4.17 puede verse también que el poder de hinchamiento se reduce ligeramente con la temperatura de secado del grano.

La solubilidad del almidón correspondiente a variedades *flint* y dentado se da en las Figuras 4.18 y 4.19. Para el almidón obtenido del maíz colorado duro se observa que

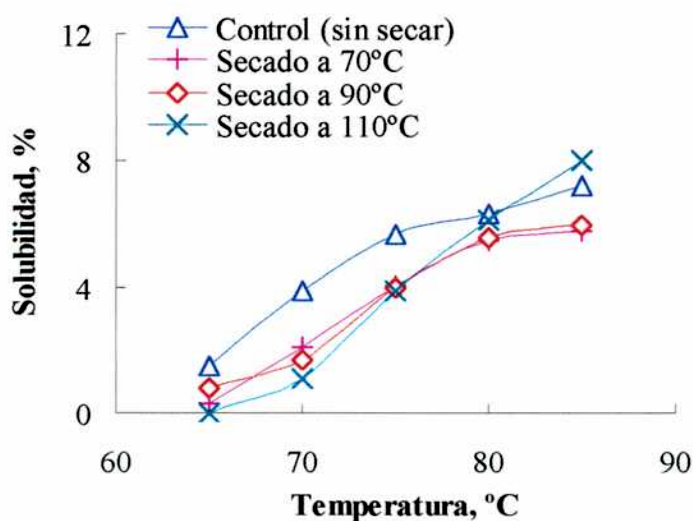


Figura 4.18: Solubilidad de almidón de maíz (colorado duro)
Efecto del secado del grano en dicha variable

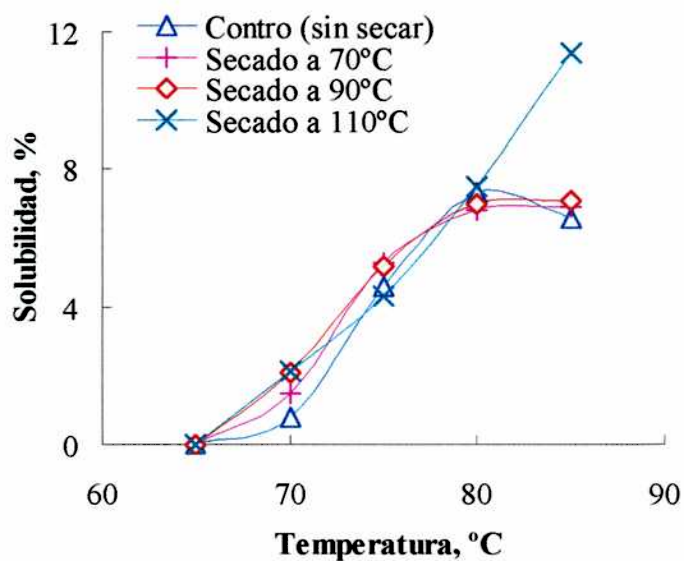


Figura 4.19: Solubilidad de almidón de maíz (dentado)
Efecto del secado del grano en dicha variable

la solubilidad de la muestra control es mayor que la del almidón proveniente de granos previamente deshidratados, excepto en aquellos secados a 110°C, donde la solubilidad es mayor. Un efecto similar se encontró también en almidón aislado del maíz dentado. Por otro lado, la concentración mínima de almidón necesaria para formar gel no se vio afectada por las condiciones en que fueron secados los granos. En todos los casos la mínima concentración para formar gel fue de 3%, en base seca.



IV.4.6.c - Isoterma de desorción

En las Figuras 4.20 y 4.21 se observan las isotermas de desorción del almidón proveniente de la molienda húmeda del maíz colorado duro y dentado, respectivamente. En dichas Figuras se comparan los valores de equilibrio correspondientes al almidón aislado de granos secados y sin secar. Puede verse que tanto para el maíz colorado duro y dentado no se aprecian cambios significativos en los valores de equilibrio de los respectivos almidones. Para una mejor cuantificación del fenómeno se procedió a calcular los valores de humedad de monocapa, a partir de la ecuación de G.A.B. (Weisser, 1985). Dicha ecuación está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{m}{m_m} = \frac{C_G K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad (4.1)$$

Los valores de la humedad y actividad de agua correspondientes a los almidones aislados fueron modelados mediante la ecuación (4.1), calculándose las constantes de dicha ecuación por regresión no lineal. Los resultados de este análisis se resumen en la Tabla 4.11, junto con los coeficientes de correlación resultantes del mismo. Puede verse que la humedad de monocapa es prácticamente coincidente en todos los casos; esto se observa tanto para el almidón aislado del maíz colorado duro como el obtenido del dentado. Los valores de monocapa son sin embargo coincidentes con los

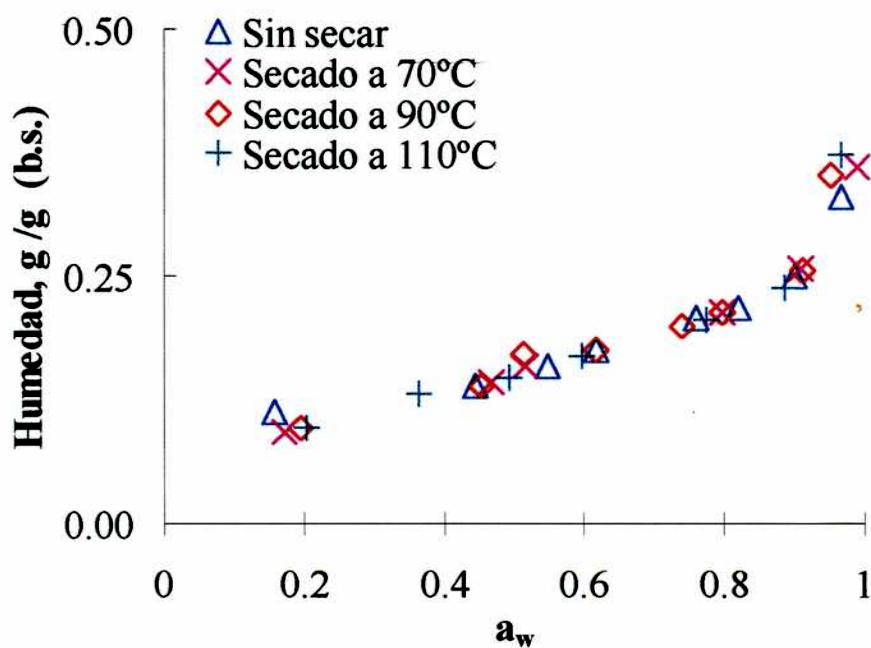


Figura 4.20: *Isoterma de desorción de almidón de maíz (colorado duro) a 25°C*
Efecto del secado del grano en el equilibrio sorcional

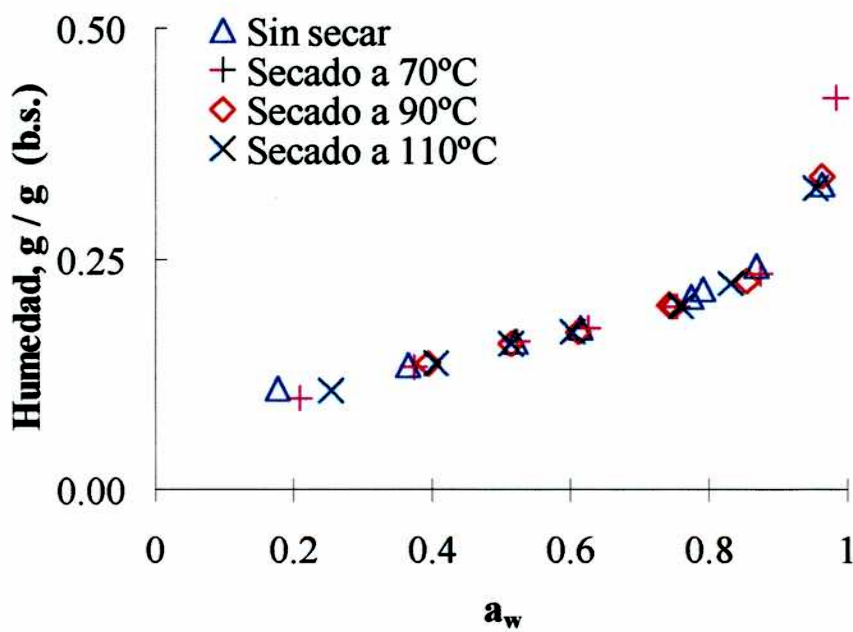


Figura 4.21: Isotermas de desorción de almidón de maíz (dentado) a 25°C
Efecto del secado en el equilibrio sorcional



Tabla 4.11: Efecto del secado de maíz en los parámetros de la ecuación de G.A.B. para almidón obtenido por molienda húmeda

Tipo	Temperatura de secado	m_m g / 100 g (b.s.)	C_G	K	r^2
Colorado duro	Control	12.87 ± 1.97	12.04 ± 6.87	0.576 ± 0.056	0.995
	70°C	11.56 ± 0.95	20.87 ± 7.63	0.621 ± 0.036	0.995
	90°C	12.24 ± 1.52	19.21 ± 10.11	0.588 ± 0.058	0.982
	110°C	12.18 ± 0.67	18.42 ± 3.68	0.577 ± 0.026	0.998
Dentado	Control	11.79 ± 0.67	30.25 ± 12.81	0.600 ± 0.027	0.999
	70°C	12.95 ± 0.89	17.09 ± 3.54	0.545 ± 0.034	0.997
	90°C	12.10 ± 1.09	24.91 ± 14.45	0.572 ± 0.040	0.997
	110°C	13.20 ± 1.40	15.33 ± 4.42	0.539 ± 0.053	0.995

correspondiente a otros almidones nativos (van den Berg y Bruin, 1981). Tampoco se observan cambios significativos en los valores de las constantes C_G y K dados en la Tabla 4.11, las cuales están relacionadas con la energía de interacción de la primera capa y de la multicapa, respectivamente. Cabe mencionar sin embargo que los valores de la constante K son inferiores a los encontrados en bibliografía (van den Berg y Bruin, 1981).



IV.5 - CONCLUSIONES

Se investigó el efecto de la temperatura del aire y contenido de humedad inicial del grano en la velocidad de absorción de agua durante la etapa de maceración y en el rendimiento, calidad y propiedades funcionales del almidón.

Se observó que el secado provoca un incremento en la velocidad de absorción de agua en el grano durante la etapa de maceración, lo cual podría atribuirse a la formación de fisuras en el grano que favorecerían la penetración de agua en el mismo. Sin embargo pudo observarse que el incremento en las temperaturas de secado provoca una disminución de esa tendencia. Esto sería debido al endurecimiento del endosperma como resultado de la desnaturalización proteica.

Como criterio para evaluar la capacidad de molienda del grano macerado se determinó el índice de maceración. Para el maíz colorado duro dicho índice fue de 238 para el grano secado a 70°C y de 161 a 110°C; esta disminución refleja la capacidad de este parámetro para evaluar la calidad del grano destinado a la molienda.

El aumento de la temperatura de secado provocó una fuerte disminución en los rendimientos de almidón. Así por ejemplo para el maíz *flint* el rendimiento en almidón cayó de 65.8 a 58.5% cuando la temperatura de secado se incrementó de 70°C a 110°C, mientras que para el maíz dentado dicha disminución fue de 74.3 a 67.9% para el mismo rango de temperaturas.

El daño térmico se manifestó también en las aguas de remojo, por lo cual el seguimiento de las mismas podría emplearse como un índice más de maceración. Se observó que el incremento de la temperatura de secado produce una disminución en el contenido de sólidos totales de las aguas de maceración, lo cual puede atribuirse a la desnaturalización proteica del endosperma. Esto fue corroborado experimentalmente a



partir de la disminución en el contenido de proteínas extraíbles en las aguas de remojado.

El efecto de las condiciones de secado en la calidad del almidón aislado por molienda húmeda fue significativo, particularmente para el maíz *flint*. Para el grano secado a la temperatura de 90°C en un rango de humedad comprendido entre 27.7 y 14.4% el contenido proteico de la fracción amilácea fue de 1.3 g de proteína / 100 g de almidón seco, en tanto que para un rango de humedad de secado de 34.4 y 11.8% e igual temperatura el grado de contaminación proteica fue de 5.5 g de proteína / 100 g de almidón seco.

El aumento de la temperatura de secado provoca modificaciones en el poder de hinchamiento y solubilidad del almidón, lo cual puede deberse tanto a la contaminación por proteínas de esa fracción como también a posibles alteraciones del gránulo de almidón durante el secado. En cuanto a las propiedades sorcionales, las mismas no se vieron afectadas por las condiciones de secado.

El rango de temperaturas de gelatinización se vio también afectado por las condiciones de secado. Si bien la temperatura inicial de gelatinización no fue afectada sensiblemente por las condiciones de secado, los mayores cambios se produjeron en las temperaturas de pico y final de dicho proceso. Así por ejemplo para el maíz dentado la T_p para la muestra sin secar fue de 73.2°C mientras que para el grano secado a 110°C dicho valor fue de 75.2°C.

Capítulo V
EFECTO DE AGENTES
QUIMICOS EN LA
VELOCIDAD DE ABSORCION
DE AGUA Y EN EL
RENDIMIENTO DE ALMIDON



En este capítulo se estudió el efecto del descascarado, pretratamiento con KOH y oleato de etilo en la velocidad de absorción de agua de maíz durante la etapa de maceración en comparación con muestras sin tratar. Para ello se modelaron los datos experimentales mediante la ecuación de difusión para esferas, con coeficiente de difusión constante y ausencia de control externo para la transferencia de materia. Utilizando un algoritmo de optimización se obtuvieron los coeficientes de difusión efectivos para distintas condiciones de trabajo. Se estudió el efecto de estos pretratamientos en dos híbridos comerciales colorado duro y dentado. Los granos fueron macerados en solución acuosa de SO_2 con el agregado o no de ácido láctico con el objeto de estudiar además el efecto de este ácido en la velocidad de absorción de agua, para ambos híbridos. Paralelamente se estudió el efecto de estos tratamientos en los rendimientos de las distintas fracciones, con particular referencia en la fracción amilácea.



V.1 - INTRODUCCIÓN

Desde los primeros trabajos de investigación sobre la función del anhídrido sulfuroso como agente de maceración (Watson y Sanders, 1961; Fan y col., 1965), algunas investigaciones inclinaron su atención a reducir el tiempo de maceración por incremento de la velocidad de absorción de agua. El efecto de la concentración de SO₂ en las aguas de maceración sobre la recuperación del almidón fue analizado por Roushdi y col. (1981). Estos investigadores encontraron que muestras maceradas con bajos niveles de anhídrido sulfuroso, a los cuales se le agregaron ácido láctico exógeno, proporcionan altos rendimientos de almidón con un bajo contenido proteico. También la separación de la fibra y la proteína se vio facilitada en estas condiciones. Por otro lado Eckhoff y Tso (1991) encontraron que la aplicación de SO₂ gaseoso en la molienda húmeda y la adición de ácido láctico resulta en un incremento en el rendimiento de almidón.

La maceración es el paso que insume la mayor cantidad de tiempo en el proceso de molienda húmeda, entre 36 – 52 hr, por lo que cualquier procedimiento que conduzca a una reducción del tiempo de maceración traerá aparejado un beneficio económico. Roushdi y col. (1979) encontraron que el raspado de la cutícula que recubre el grano de maíz facilita la penetración de agua en el grano, reduciendo el tiempo de maceración en un 40%. La capacidad de esta membrana para reducir el intercambio de sustancias con el exterior es bien conocida a partir de los trabajos de Cox y col. (1944). Algunos autores han sugerido remover la membrana cerosa como método para mejorar la velocidad de absorción y reducir los tiempos de maceración (Watson y Sanders, 1961). Mas recientemente se han sugerido otros métodos alternativos como el uso de grano quebrado y/o fisurado para aumentar la velocidad de absorción, (Eckhoff y col., 1993a).



Por otro lado, Wall y Paulis (1978) encontraron que los granos tratados con una solución de álcali desintegran y dispersan la matriz proteica, facilitando así la liberación del gránulo de almidón. Mistry y Eckhoff (1992) desarrollaron un proceso de descascarado con álcali, donde el pericarpio es químicamente removido. Encontraron además que los granos descascarados absorben agua más rápidamente, reduciéndose así el tiempo de maceración. Más recientemente, Singh y col. (1997b) investigaron el efecto de diversos álcalis como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio e hidróxido de potasio en el descascarado de maíz. De acuerdo con estos autores, dichos álcalis provocan la total solubilización química del pericarpio.

Steinke y Johnson (1991) propusieron otras modificaciones al proceso de molienda húmeda tradicional. Estos autores encontraron que la maceración del grano durante 24 horas en una solución conteniendo diversos tipos de enzimas (celulasa, hemicelulasas, pectinasas, bromelina y β -glucanasas), junto con ácido sulfuroso producen resultados equivalentes a los obtenidos por 48 hr de maceración en una solución 0.20% de SO_2 . Esta mejora en la separación se atribuyó a la acción de dichas enzimas sobre el pericarpio del grano. También se ha propuesto modificar la etapa de maceración con el uso de enzimas proteolíticas, que serían las responsables de hidrolizar las uniones peptídicas de las proteínas que envuelven a los gránulos de almidón, facilitando así la liberación del mismo en la etapa de maceración.

Es sabido que los etil ésteres de ácidos grasos incrementan la velocidad de deshidratación de algunas frutas cerosas tales como uvas (Radler, 1964; Ponting y McBean, 1970). Suárez (1987) han encontrado que suspensiones acuosas de oleato de etilo, en baja concentración del éster, eran capaces de aumentar considerablemente la velocidad de secado del maíz dulce. La acción de esta sustancia sobre el pericarpio del maíz sería equivalente a la encontrada por otros investigadores en ciertos frutos con membrana cerosa como uvas y ciruelas. Esta acción de los etil ésteres sobre la cutícula



cerosa de frutas y vegetales no es conocida. Algunos autores suponen que los ésteres son capaces de eliminar las sustancias cerosas de la cutícula (Riva y Masi, 1986), mientras que otros investigadores encontraron que las sustancias cerosas de la cutícula no son eliminadas por la acción de dichos ésteres y que el lavado restituye la impermeabilidad de la cutícula (Grncarevic y Radler, 1971).

Existe poca información en la bibliografía en relación a las condiciones de molienda húmeda de maíz *flint*. Según Neryng y Reilly (1984), el tipo de maíz tiene un fuerte efecto en el rendimiento y pureza del almidón obtenido. El maíz *flint*, muy difundido en nuestro país, es un grano duro debido a la mayor proporción de endosperma córneo. La molienda húmeda tradicional del maíz dentado requiere un tiempo de maceración de 30 a 40 hr, mientras que para ese intervalo de tiempo el *flint* carecería de una consistencia adecuada para su molienda. Tal lo informado por May (1991), el tiempo de maceración del maíz colorado duro puede ser de alrededor de las 60 horas, en tanto que Mazzoni y Robutti (1990) encontraron que la separación gluten-almidón es muy dificultosa.

Hasta el presente no se dispone de información sobre la acción de diversos tratamientos físicos y químicos en las condiciones de molienda del maíz *flint* y dentado. En este capítulo nos proponemos realizar un estudio sistemático sobre la acción de agentes químicos, tanto previo al proceso de maceración, como durante el proceso mismo. Se investigará además el efecto que la eliminación del pericarpio tiene en la maceración y en la absorción de agua durante esta etapa. El estudio comparativo entre variedades permitirá establecer las ventajas relativas de las mismas. El objetivo final será establecer la posibilidad de reducir el tiempo de maceración, en particular en el maíz *flint*, dado que esto traería aparejado ventajas técnicas y económicas.



V.2 - MATERIALES

Para este estudio se emplearon dos híbridos comerciales de maíz, colorado duro y dentado, los cuales fueron descriptos en la sección II.2.1. y II.2.2.

Las muestras destinadas a ensayos de cinética de absorción de agua, se tamizaron con tamices metálicos de diámetros de abertura entre 8.5 - 9.0 mm y 7.0 - 8.0 para maíz colorado duro y dentado, respectivamente. El radio de la esfera equivalente (R_{eq}) y la esfericidad (Ψ) se determinaron tal como se describen en la sección II.2.3.

En la Tabla 5.1 se resumen los resultados de las determinaciones efectuadas para los distintos híbridos.

Tabla 5.1: Caracterización del tamaño del grano de maíz

Híbrido	Radio equivalente^a (mm)	longitud a, (mm)^b	ancho b, (mm)^b	espesor c, (mm)^b	esfericidad Ψ^b
<i>Colorado duro Cargill T-42</i>	3.92 ± 0.04	10.45 ± 0.06	8.74 ± 0.01	4.99 ± 0.16	0.78 ± 0.03
<i>Dentado Pioneer 3379</i>	3.68 ± 0.05	10.90 ± 1.57	7.71 ± 0.19	4.16 ± 0.25	0.74 ± 0.29

^a Media $\pm$ desviación estándar (n=3)

^b Media $\pm$ desviación estándar (n=50)

Cabe mencionar que los datos consignados corresponden a los granos con contenido de humedad de cosecha.



V.3 - MÉTODOS

V.3.1 – Pretratamientos del grano de maíz

Para evaluar el efecto del pericarpio en la absorción de agua se procedió al descascarado del grano de manera manual, cuidando de no dañarlo. Para ello fue necesario sumergir al grano en agua fría durante un minuto. Cabe destacar que la inmersión en agua de los granos no modificó la humedad inicial de los mismos, dado el breve tiempo de inmersión y la baja permeabilidad al agua de la epidermis del pericarpio. Es sabido que la inmersión en agua provoca el debilitamiento de las paredes de las células del pericarpio, favoreciendo la separación del mismo (Tolaba, 1989).

Se estudiaron dos tipos de pretratamientos. Uno de ellos consistió en sumergir muestras de maíz en una solución acuosa de KOH a diferentes concentraciones (0.2, 0.5 y 1.0%) por un período de 5 minutos. La temperatura de las soluciones alcalinas se mantuvo constante a 52°C.

Un segundo pretratamiento consistió en rociar al grano con una emulsión acuosa de oleato de etilo 1.0% (v/v), seguido de almacenamiento del mismo por un período de 20 horas en estufa a una temperatura de 45°C.

Luego de cada pretratamiento las muestras fueron enjuagadas tres veces con agua destilada a temperatura ambiente, con el fin de remover el álcali u oleato de etilo retenido en la superficie del grano. Las muestras así pretratadas se sometieron al proceso de remojado o maceración para determinar la cinética de absorción de agua de cada una de ellas.



V.3.2 - Cinética de absorción de agua

Se determinaron las curvas de absorción de agua de los granos deshidratados. Para ello muestras de aproximadamente 10 g, pretratadas y sin tratar, fueron sumergidas en 100 ml de solución acuosa de SO_2 , 0.25%. Esta solución fue preparada por disolución de una cantidad apropiada de NaHSO_3 en agua destilada. La temperatura de maceración fue de 52°C .

Se realizaron, además, ensayos de maceración con SO_2 (0.25%) y tres concentraciones de ácido láctico: 0.2, 0.5 y 1.0% v/v. La metodología seguida para evaluar la cinética de absorción de los granos de maíz es la descrita en la sección II.3.1. Se evaluó además la variación con el tiempo de maceración de los sólidos totales y el pH en las aguas de remojo. Las técnicas utilizadas para ello son las descritas en la sección II.3.2.

V.3.3 – Separación y obtención de subproductos de maíz

El proceso de molienda húmeda a escala laboratorio fue empleado tanto para las muestras control como para las muestras pretratadas con KOH 1.0%. Muestras de 50 g fueron maceradas en 250 ml de una solución de NaHSO_3 (correspondiente una solución 0.25% de SO_2) a un pH de 3.5-4.0. La temperatura de maceración fue de 52°C . Se emplearon dos tiempos de maceración 24 y 48 hr. Las muestras control y pretratadas con KOH (1.0%) fueron maceradas también con 0.25% de SO_2 y en presencia de 0.5% (v/v) de ácido láctico (pH de la solución de maceración 2.5-2.7), durante 24 y 48 hr a 52°C . Luego del período de maceración los granos fueron molidos y tratados de la manera descrita en la sección IV.3.4, con el fin de obtener el rendimiento de las



distintas fracciones y poder evaluar el efecto comparativo entre tratamientos para el maíz colorado duro y el maíz dentado.

El contenido proteico en la fracción amilácea fue determinado por el método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1980) empleando digestor Büchi 430 y destilador Büchi 320.

El contenido de sólidos totales en las aguas de maceración al final del proceso de remojado se realizó tal como se describe en la sección II.3.2.



V.4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.4.1 - Efecto de agentes químicos en la absorción de agua

Se analizará aquí el efecto de distintos agentes químicos en las curvas de absorción de agua de maíz colorado duro y dentado. A los fines de cuantificar la diferencia en las curvas de absorción se evaluaron los coeficientes de difusión según la ecuación (2.14). El valor de la humedad de equilibrio correspondiente a cada una de las curvas cinéticas se determinó experimentalmente a partir de las curvas de absorción. En todos los casos el valor de saturación empleado fue el correspondiente al de máxima absorción, es decir la humedad resultante luego de 48 horas de maceración. Dicho valor fue, para colorado duro 0.625 ± 0.011 g / g de masa seca y para el maíz dentado de 0.721 ± 0.009 g / g de masa seca.

En la Figura 5.1 se comparan las curvas de absorción del maíz dentado para grano control (sin ningún pretratamiento) y grano sin pericarpio. En la Figura 5.2 se comparan la curva del grano control con la correspondiente al grano pretratado con álcali. Las condiciones de maceración fueron en todos los casos las mismas: 52°C y 0.25% de SO₂.

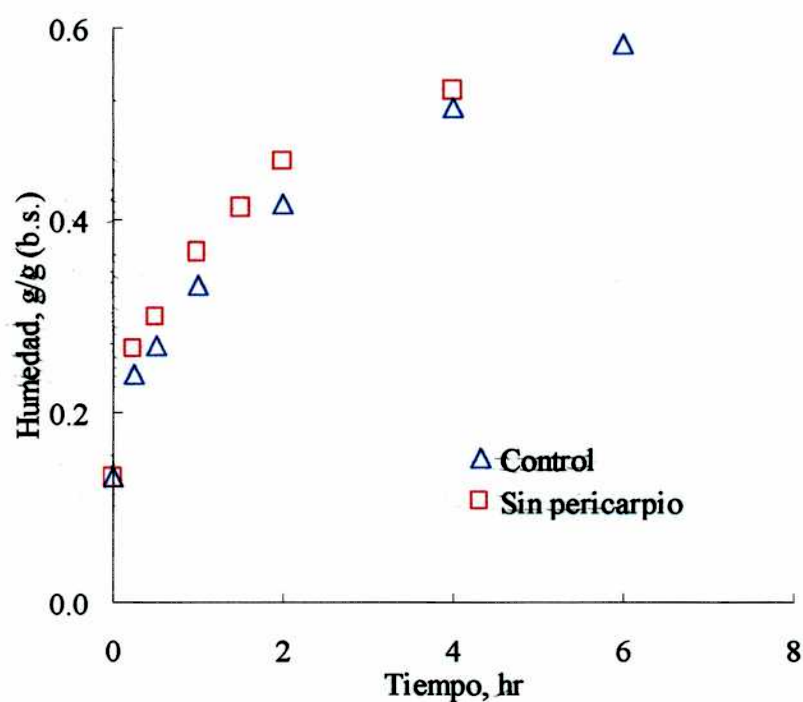


Fig. 5.1: Efecto del descascarado en la absorción de agua en maíz dentado durante la etapa de maceración

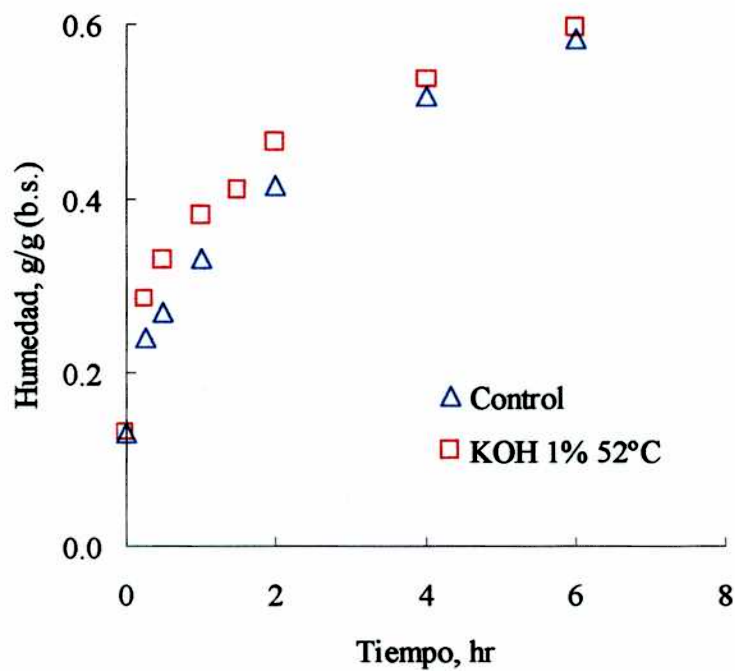


Fig. 5.2: Efecto del pretratamiento con KOH en la absorción de agua en maíz dentado durante la etapa de maceración



En la Figura 5.1 se observa que la ausencia del pericarpio afecta la cinética de absorción de agua del grano de maíz como era predecible. Dada la estructura del pericarpio, este actúa como membrana semipermeable. El pericarpio recubre el grano y está formado por un conjunto de capas discontinuas: epidermis, mesocarpio y las capas de células transversales y tubulares. La superficie externa de la epidermis está impregnada con ceras, lo cual la hace bastante impermeable al pasaje del agua (Watson, 1991). De hecho la función de esta cutícula es evitar la pérdida de humedad durante el desarrollo del grano. El mesocarpio está formado por células fibrosas que forman una estructura compacta prácticamente sin espacios intercelulares (Tolaba, 1989). Por lo tanto el grano despojado de su envoltura muestra un aumento en la velocidad de absorción de agua líquida por eliminación de capas hidrofóbicas y compactas.

En la Figura 5.2 también se observa un aumento en la cinética de absorción de agua durante la etapa de maceración de una muestra pretratada con álcali con respecto a otra control. Este efecto se puede deber a que el KOH altera la permeabilidad del pericarpio, aumentando así la velocidad de absorción. Según Singh y col. (1997b) la pérdida o disolución de los componentes del pericarpio dependerá del tipo de álcali empleado, de su concentración y tiempo de pretratamiento. Esta práctica puede llegar a producir la pérdida total del pericarpio y de hecho es utilizada como método para la separación de esa membrana del endosperma (Mistry y Eckhoff, 1992).

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran las curvas de absorción de maíz dentado, control y pretratada con oleato de etilo, maceradas en presencia de ácido láctico a las concentraciones de 1.0 y 0.5% (v/v), respectivamente.

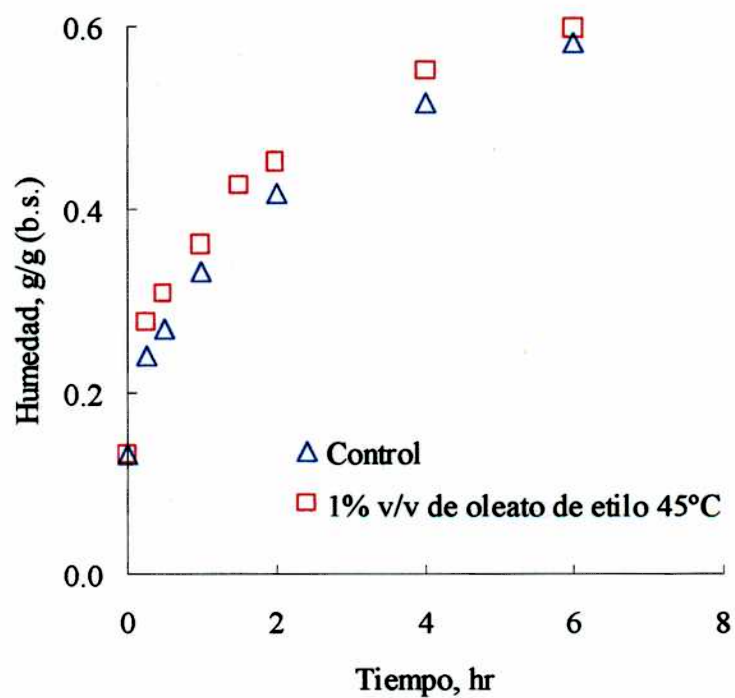


Fig. 5.3: Efecto del pretratamiento con oleato de etilo en la absorción de agua en maíz dentado durante la etapa de maceración

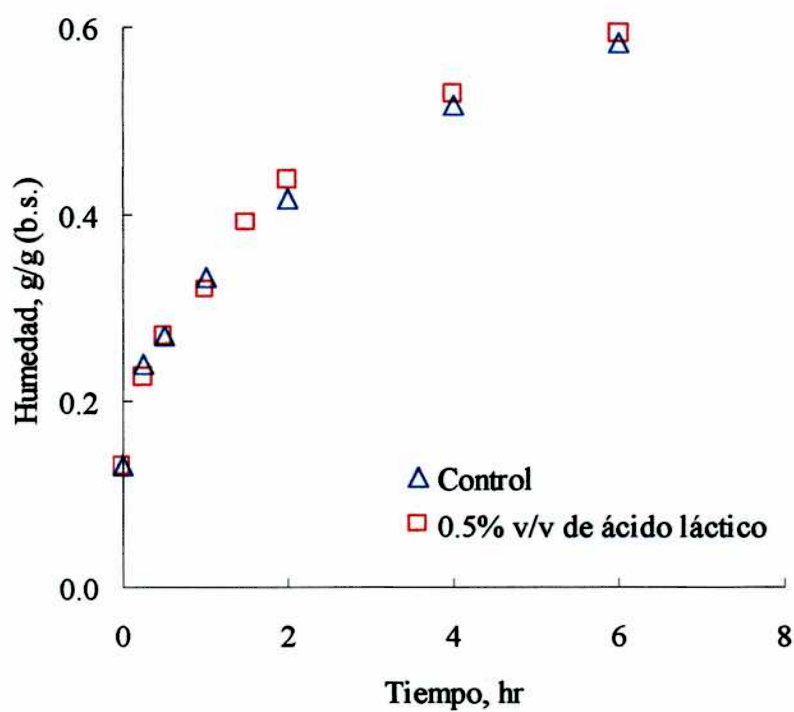


Fig. 5.4: Efecto de la presencia de ácido láctico en la absorción de agua en maíz dentado durante la etapa de maceración



En la Figura 5.3 se observa un efecto similar al que se observó en las Figuras 5.1 y 5.2. El pretratamiento con oleato de etilo produjo un aumento en la cinética de absorción de agua durante la maceración. Si bien existe cierta información relacionada con el aumento en la velocidad de deshidratación de frutas y granos pretratados con etil ésteres, no existe información referente al efecto de este pretratamiento en la absorción de agua líquida. Sin embargo, la causa del incremento en la velocidad de absorción debería ser la misma ya que aparentemente estos compuestos afectarían la permeabilidad del pericarpio posiblemente por disolución de la cutícula cerosa, actuando como un disolvente de la misma.

En la Figura 5.4 se observa que velocidad de absorción de agua se ve ligeramente incrementada por la presencia de ácido láctico. Cox y col. (1944) observaron por microscopía óptica que el ácido láctico es capaz de dañar la pared celular, por lo que cabría esperar un aumento en la velocidad de absorción de agua. Otros investigadores atribuyen al ácido láctico un efecto de ablandamiento de la pared celular (Watson y col., 1955; Watson, 1970). Según Earp y col. (1985) la acción combinada de SO_2 y ácido láctico sería capaz de provocar daños en dicha pared. Más recientemente, Ruan y col. (1992) observaron mediante la técnica de resonancia magnética nuclear por imágenes, que la presencia de ácido láctico en las aguas de maceración incrementa la velocidad de penetración de agua.

Con el fin de cuantificar los distintos efectos que producen los agentes químicos se calculó el coeficiente de difusión. Para ello se programó la ecuación (2.14) en una computadora digital. El ajuste de los datos experimentales a dicha ecuación se hizo por regresión no lineal tal como se explicó en la sección II.4.1. Los valores del coeficiente de difusión para maíz colorado duro y dentado como resultado de los diferentes pretratamientos se resumen en la Tabla 5.1. En esta Tabla también se incluyeron los valores del coeficiente de difusión de los granos control.



Tabla 5.1: Coeficientes de difusión de granos de maíz pretratados macerados en solución acuosa de SO_2 a 52°C

<i>Pretratamiento</i>	<i>$D \times 10^{11} \text{ (m}^2\text{/seg)}^a$</i>	
	<i>Colorado duro</i>	<i>Dentado</i>
<i>Control</i>	$4.2 \pm 0.2^{(1)}$	$4.9 \pm 0.2^{(1)}$
<i>Descascarado</i>	$5.1 \pm 0.1^{(2)}$	$6.0 \pm 0.2^{(2)}$
<i>KOH</i>		
0.2%	$4.6 \pm 2.1^{(4)}$	$5.5 \pm 0.9^{(3)}$
0.5%	$4.7 \pm 1.2^{(4)}$	$5.8 \pm 1.1^{(3)}$
1.0%	$6.1 \pm 1.5^{(4)}$	$7.2 \pm 1.3^{(4)}$
<i>Oleato de etilo (1%, v/v)</i>	$5.8 \pm 1.1^{(3)}$	$5.9 \pm 0.7^{(3)}$

^aMedia $\pm$ error estándar, significancia, $\alpha = 0.05$ ($n = ^{(1)}20, ^{(2)}13, ^{(3)}12, ^{(4)}10$)



Nuevamente se observa que los coeficientes de difusión de agua en maíz colorado duro son menores que los correspondientes a maíz dentado. Esto es principalmente atribuido a la mayor proporción de endosperma vítreo presente en las variedades de maíz colorado duro. En esta variedad los gránulos de almidón están fuertemente empaquetados en comparación con la estructura más abierta de la fracción harinosa del endosperma (Watson y Sanders, 1961). Además, la diferencia en composición de la matriz proteica entre maíz dentado y *flint* podría influir en los coeficientes de difusión de dichos híbridos (Robutti, 1980).

La ausencia de pericarpio incrementa el coeficiente de difusión en los dos híbridos estudiados, siendo este incremento de alrededor del 23% en ambos híbridos (Tabla 5.1). Este resultado corrobora el hecho que el pericarpio actúa como barrera a la penetración de las moléculas de agua (Cox y col., 1944; Fan y col., 1965). Syarief y col. (1987) encontraron que durante el secado del grano, la principal resistencia a la migración de agua estaba en el pericarpio del grano. Más tarde, Tolaba (1989) encontró que la difusividad del grano de maíz descascarado es en promedio 1.3 veces mayor con respecto a la de grano entero durante la etapa de secado. Tolaba y col. (1990) encontraron que la difusividad del pericarpio es aproximadamente ocho veces menor que la del grano descascarado en maíz dentado durante el proceso de secado.

El pretratamiento con álcali tuvo un efecto benéfico en la velocidad de absorción de agua en ambos híbridos, particularmente para la mayor de las concentraciones investigadas. Esto puede ser atribuido a la acción que posee el KOH de disolver parte de pericarpio, la cual reduciría la resistencia a la entrada de agua dentro del grano. Singh y col. (1997b) encontraron que durante el remojo de granos de maíz en solución de



KOH, existe un gran incremento de la masa de sólidos presentes en las aguas de maceración, lo cual se debe principalmente a la destrucción del pericarpio por acción del álcali. El pretratamiento con KOH en una concentración de 1% provocó un incremento en la velocidad de absorción del orden del 45%, el cual fue mayor que el obtenido en las muestras descascaradas. Esto nos lleva a la conclusión que el tratamiento con álcali no solo altera el pericarpio sino que también su acción puede propagarse al endosperma. Según Watson (1991) los álcalis tienen la capacidad de dispersar la matriz proteica del endosperma, por lo que suelen emplearse en la maceración de granos y otros materiales ricos en almidón (tubérculos, legumbres) para la posterior obtención de dicho componente.

La capacidad de absorción del maíz colorado duro y dentado, pretratada con oleato de etilo, resultó ser prácticamente similar, tal como resulta de la Tabla 5.1. El tratamiento con oleato de etilo fue, sin embargo, más eficiente para el maíz colorado duro. De hecho, el incremento del coeficiente de difusión con respecto al control fue de 38%, siendo este incremento superior a la del grano descascarado.

En la Tabla 5.2 se muestra el efecto de la concentración de ácido láctico en el coeficiente de difusión de agua en granos. El coeficiente de difusión de agua, tanto para maíz colorado duro como para maíz dentado, macerados en presencia de ácido láctico 0.2% (v/v) y SO₂ 0.25% fue similar al obtenido en solución de 0.25% de SO₂, sin ácido láctico (Tabla 5.2). El efecto benéfico de este ácido en la velocidad de absorción de agua se observó recién a partir de una concentración de 0.5% (v/v). Si bien este efecto se observó en ambos híbridos, fue más marcado en el maíz dentado. El valor del coeficiente de difusión, con respecto al control, se incrementó en aproximadamente un 14% para el maíz dentado, mientras que para el colorado duro solo fue de 5.5%. Por otro lado, este incremento se mantuvo prácticamente constante con el aumento en la



Tabla 5.2: Coeficientes de difusión de granos de maíz macerados en solución acuosa de SO_2 y varias concentraciones de ácido láctico a $52^\circ C$

Concentración de ácido láctico, % (v/v)	$D \times 10^{11} (m^2/seg)^a$	
	Colorado duro	Dentado
Control	$4.2 \pm 0.2^*$	$4.9 \pm 0.2^*$
0.2 %	$4.0 \pm 0.5^{**}$	$4.9 \pm 0.3^{**}$
0.5 %	$4.4 \pm 0.6^{**}$	$5.7 \pm 0.4^{**}$
1.0 %	$4.4 \pm 0.5^{**}$	$5.5 \pm 0.4^{**}$
Pretratado ^b	$5.8 \pm 1.4^{**}$	$6.9 \pm 1.3^{**}$

^aMedia $\pm$ error estándar, significancia, $\alpha = 0.05$ ($n = ^*20, ^{**}10$)

^bPretratado con KOH (1%) y macerado con ácido láctico (0.5% v/v)



concentración de ácido láctico en las aguas de maceración.

Otra posible explicación del efecto benéfico del ácido láctico en la absorción de agua puede encontrarse en su naturaleza ácida, es decir, este compuesto proporciona mayor acidez a las aguas de maceración modificando el equilibrio ácido-básico de las mismas. El descenso en el pH produce que las especies disueltas en las aguas de maceración provenientes del ácido sulfuroso (HSO_3^- , SO_3^{2-}) se desplacen hacia la forma no disociada (H_2SO_3). Esto facilita la entrada del agente reductor al grano por aumentar la concentración de la especie no iónica, la cual es capaz de atravesar las membranas celulares (Lindsay, 1985). Esta mayor capacidad de penetración del SO_2 permitiría incrementar los niveles del mismo dentro del grano, provocando una mayor apertura de la red proteica del endosperma.

El efecto combinado del pretratamiento con KOH (1.0%), seguido de la maceración en presencia de ácido láctico (0.5%, v/v), presentó un incremento en el coeficiente de absorción de agua con respecto a la muestra control de aproximadamente 40%, para los dos híbridos estudiados. Sin embargo, los coeficientes de difusión obtenidos para ambos híbridos resultaron ligeramente menores que los correspondientes al grano pretratado solamente con álcali a la misma concentración (Tabla 5.1). El pretratamiento con álcali pudo haber modificado el pH interno del grano, ya que parte de esta sustancia queda impregnada o absorbida en las porciones más externas del mismo durante el mencionado pretratamiento. El ingreso del ácido láctico durante la maceración contrarrestaría la acción dispersante del álcali en la matriz proteica. A su vez, el álcali condicionaría la entrada de SO_2 al grano por desplazar el equilibrio de esta sustancia a sus formas ionizadas.



V.4.2 – Cambios químicos en el agua de remojo

En las Figuras 5.5.a y 5.5.b se muestran los cambios en el contenido de sólidos totales y pH en las aguas de maceración, respectivamente, de maíz colorado duro. En dichas Figuras se incluyen los resultados obtenidos para el grano descascarado. Similarmente, Las Figuras 5.6.a y 5.6.b muestran los resultados obtenidos con maíz dentado.

Se observa que el descascarado provoca un aumento en el contenido de sólidos totales, en las aguas de remojo (Figuras 5.5.a y 5.6.a). Este hecho parece razonable dado que la ausencia del pericarpio facilita la disolución de solutos como también la entrada de agua. Los compuestos solubles y no solubles de la periferia del grano pasan fácilmente a las aguas de remojo por ausencia de la barrera semipermeable que es el pericarpio. Además, el SO₂ tendrá menor resistencia a la difusión dentro del grano, por lo que actuará en mayor medida solubilizando las proteínas del endosperma. A las 24 y 48 horas de maceración los niveles de los sólidos totales en las aguas de remojo fueron mayores en las muestras descascaradas que en las muestras control, tal como se muestra en la Tabla 5.3.

Las diferencias en el contenido de sólidos en las aguas de remojo afectaron la evolución del pH de las mismas. En las Figuras 5.5.b y 5.6.b se observa que el pH aumenta más rápidamente hacia el valor de equilibrio en las muestras descascaradas. De hecho luego de 24 horas de maceración, el pH se estabiliza prácticamente en el mismo valor tanto para las muestras descascaradas como para las muestras control (Tabla 5.3).

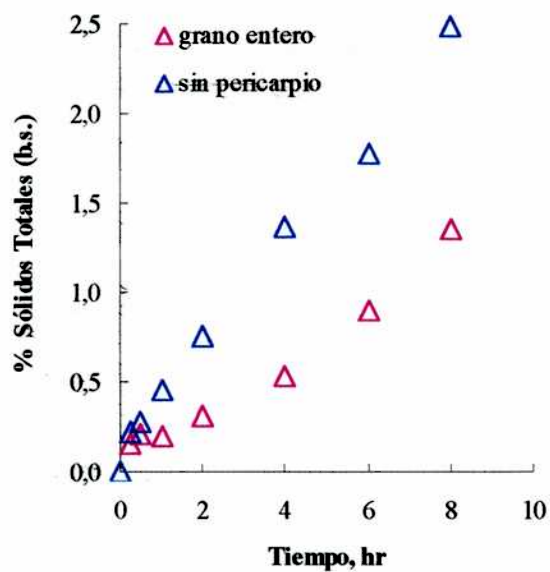


Figura 5.5.a: Efecto del descascarado en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

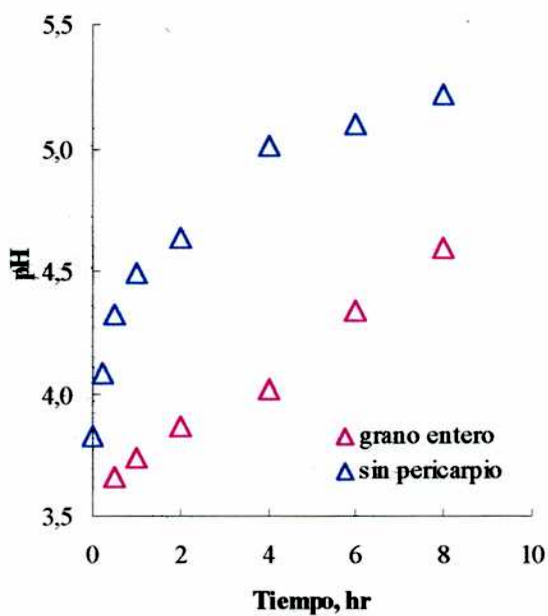


Figura 5.5.b: Efecto del descascarado en el pH de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

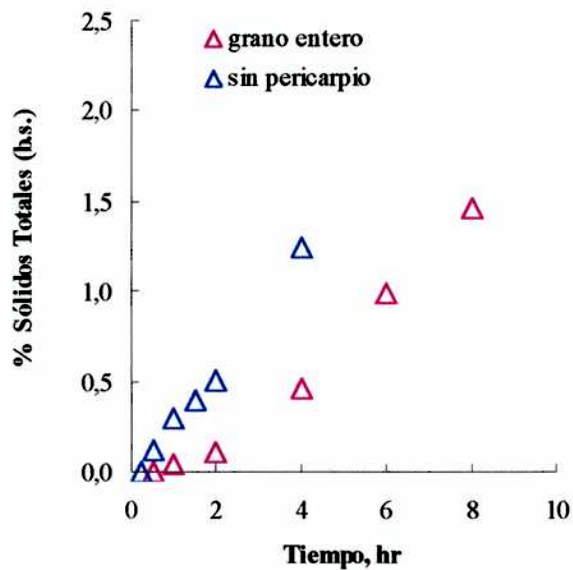


Figura 5.6.a: Efecto del descascarado en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz dentado)

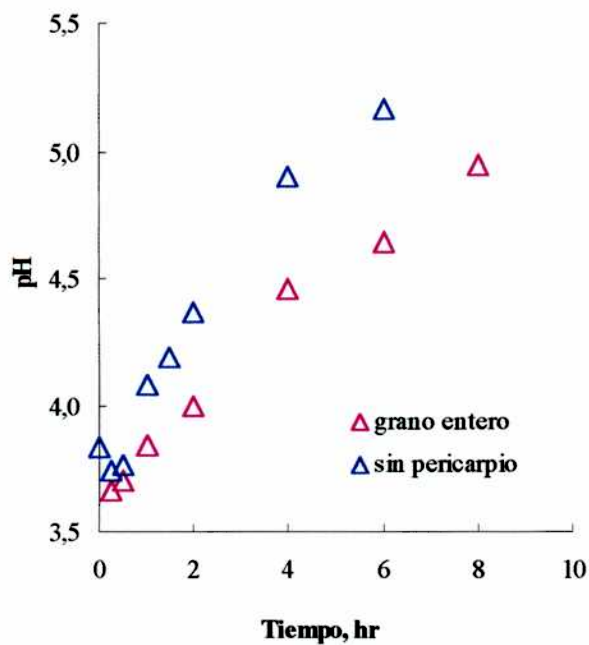


Figura 5.6.b: Efecto del descascarado en el pH de las aguas de maceración (maíz dentado)



En las Figuras 5.7.a y 5.7.b se muestra el efecto del pretratamiento del grano de maíz con KOH, en el contenido de sólidos y pH en el agua de remojo en maíz colorado duro, respectivamente. No se observan diferencias en el contenido de sólidos totales de las muestras pretratadas y control. Por otro lado, este pretratamiento en el maíz dentado produjo un leve aumento en la cantidad de sólidos de las aguas de remojo (Figura 5.8.a). Este resultado puede deberse al aumento de pH en el grano producido por el pretratamiento con KOH, como así también en las aguas de maceración (Figura 5.8.b). Dicho aumento dificultaría el ingreso del ácido sulfuroso al grano, ya que las formas ionizadas de esta especie, favorecidas por el incremento del pH, poseen una baja permeabilidad ante las cargas superficiales de las membranas de las células del endosperma (Biss y Cogan, 1996). El retraso en el flujo de SO_2 reduciría la acción de esta sustancia en el clivaje de los puentes disulfuro. Puede decirse, por lo tanto, que el efecto del pretratamiento alcalino es el resultado de dos factores más bien opuestos. Si bien mejora la permeabilidad del pericarpio al flujo del agua de maceración, el efecto residual resultante del cambio de pH del grano puede ser contraproducente. Luego de 24 y 48 horas de maceración los niveles de los sólidos en las aguas de remojo fueron menores que las muestras control, tal como se muestra en la Tabla 5.3.

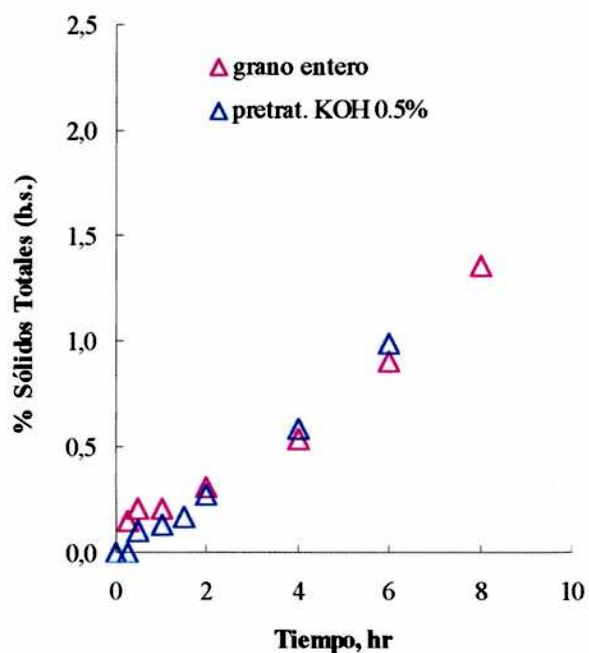


Figura 5.7.a: Efecto del pretratamiento con KOH en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

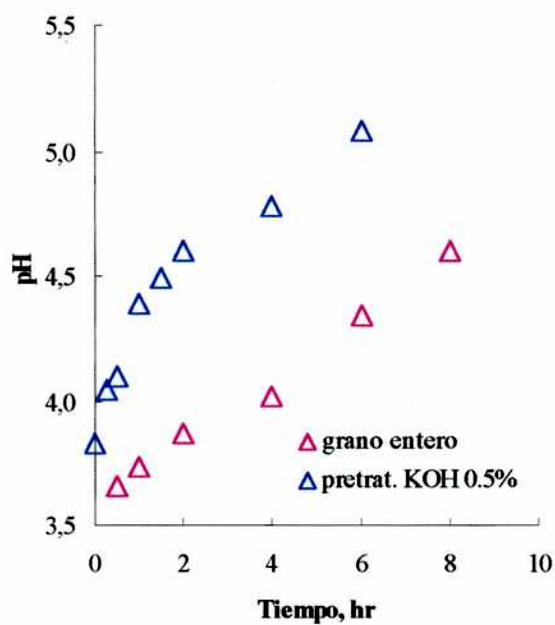


Figura 5.7.b: Efecto del pretratamiento con KOH en el pH de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

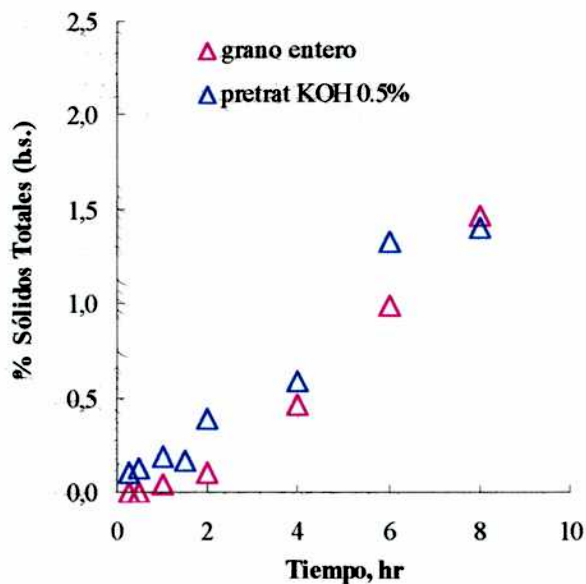


Figura 5.8.a: Efecto del pretratamiento con KOH en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz dentado)

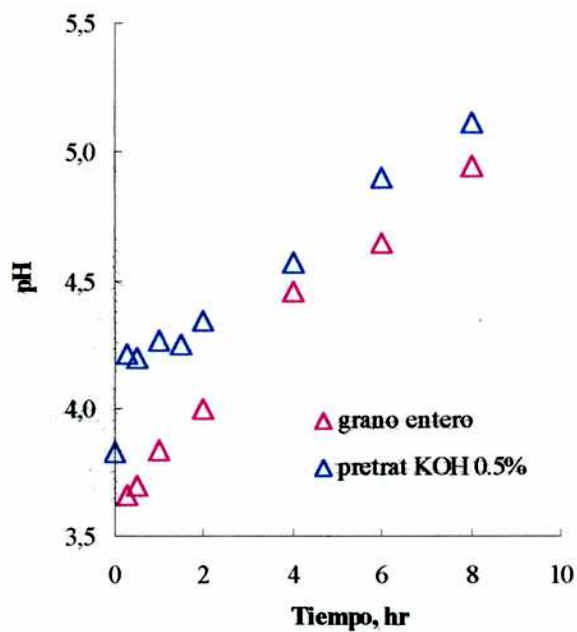


Figura 5.8.b: Efecto del pretratamiento con KOH en el pH de las aguas de maceración (maíz dentado)



Con respecto a la evolución de los sólidos en las aguas de remojado de muestras pretratadas con oleato de etilo también se observó un leve incremento con respecto a las muestras control para los dos tipos de maíz investigados (Figuras 5.9.a y 5.10.a). El incremento en el contenido de sólidos que se observa en dichas Figuras puede deberse a la extracción de ciertas partes de la estructura cerosa de la cutícula, como resultado del pretratamiento con oleato de etilo. Puede verse que las muestras pretratadas con dicha sustancia presentaron en las primeras horas de maceración valores de sólidos totales intermedios entre las muestras descascaradas y las muestras pretratadas con KOH. Por otro lado, el contenido de sólidos luego de 24 y 48 horas de maceración son similares a las muestras control (Tabla 5.3). La evolución de pH en las aguas de remojado también se vio afectada por el pretratamiento con el éster, siendo el efecto más marcado en el maíz colorado duro (Figuras 5.9.b y 5.10.b). En la Tabla 5.3 se observa que a tiempos de maceración de 48 hr, el pH se estabiliza a un valor constante el cual es independiente del pretratamiento investigado. Sin embargo no sucede lo mismo con los sólidos extraídos en las aguas de remojado, donde se alcanza el máximo valor con las muestras descascaradas y valores mínimos con las muestras pretratadas con KOH.

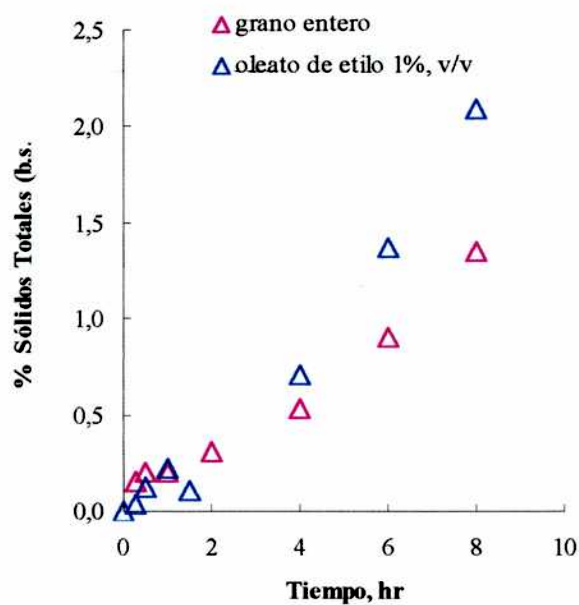


Figura 5.9.a: Efecto del pretratamiento con oleato de etilo en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

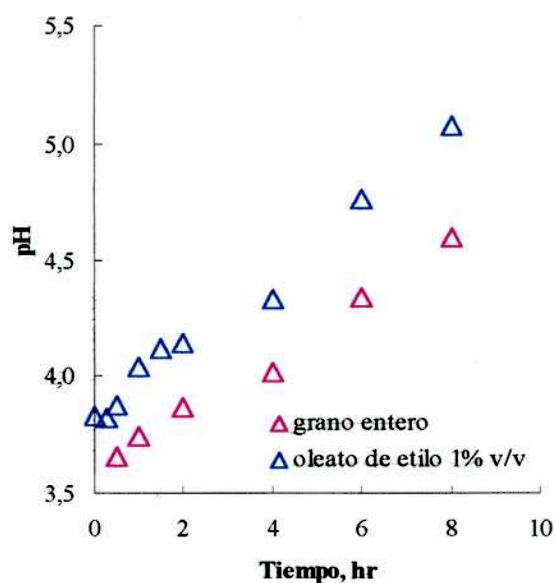


Figura 5.9.b: Efecto del pretratamiento con oleato de etilo en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz colorado duro)

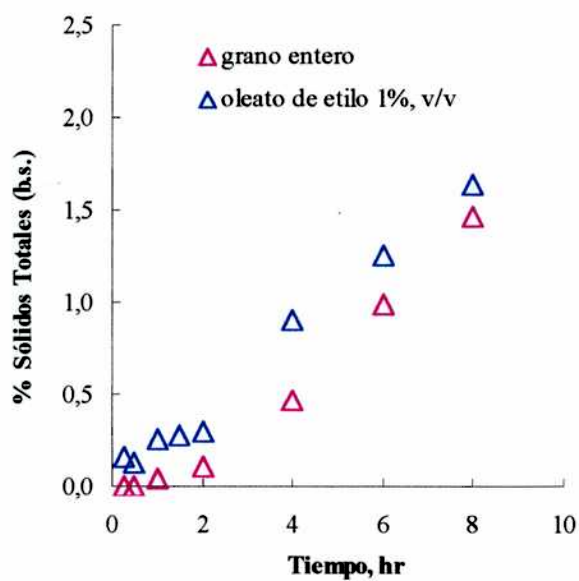


Figura 5.10.a: Efecto del pretratamiento con oleato de etilo en el contenido de sólidos de las aguas de maceración (maíz dentado)

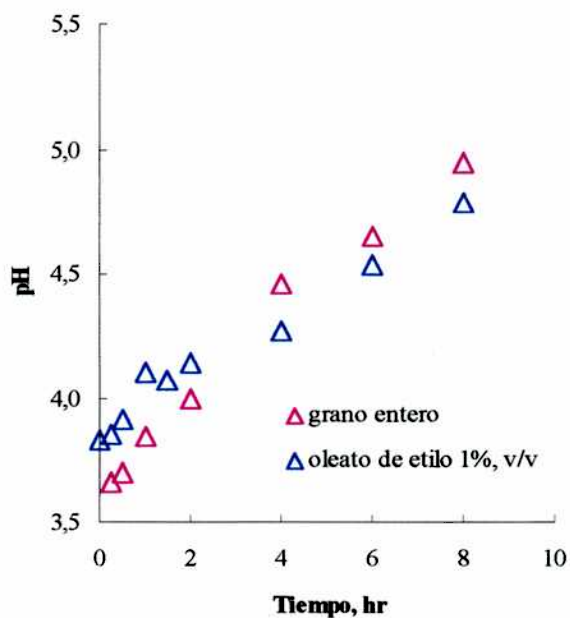


Figura 5.10.b: Efecto del pretratamiento con oleato de etilo en el pH de las aguas de maceración (maíz dentado)



Tabla 5.3: Contenido de sólidos totales y valores de pH de las aguas de remojo luego de macerar a distintos tiempos a 52°C en solución acuosa 0.25% de SO₂

Parámetro	Tiempo de maceración (hr)	Maíz colorado duro			
		Control	Descascarado	KOH 0.5%	Oleato de etilo 1% v/v
Sólidos totales					
% (b.s.)	24	4.1	4.7	3.7	4.0
	48	5.2	5.8	4.9	5.7
pH	24	5.3	5.5	5.4	5.4
	48	5.4	5.5	5.5	5.4
Maíz dentado					
Sólidos totales					
% (b.s.)	24	4.1	4.8	3.6	3.9
	48	5.3	6.0	5.0	5.0
pH	24	5.6	5.4	5.4	5.4
	48	5.5	5.4	5.5	5.5



V.4.3 – Efecto de agentes químicos en la molienda húmeda

Los rendimientos de las fracciones derivadas de la molienda húmeda, tanto de las muestras control como de las muestras tratadas con agentes químicos, se muestran en las Tablas 5.4 y 5.5 para maíz colorado duro y dentado, respectivamente.

El rendimiento de almidón de la muestra control de maíz dentado fue significativamente mayor que la encontrada por Neryng y Reilly (1984) para el mismo tipo de maíz, resultando comparable al encontrado en la molienda húmeda a escala industrial. En cuanto a la molienda húmeda a escala laboratorio, Mazoni y Robutti (1990) encontraron rendimientos de almidón en maíz colorado duro menores a 60% (b.s.) Dichos autores emplearon muestras maceradas con SO₂ por un término de 48 hr.

Puede verse de la Tabla 5.4 que el rendimiento en almidón del maíz *flint* aumentó cuando el tiempo de maceración se extendió de 24 a 48 hr. Cabe mencionar sin embargo que el análisis del contenido proteico de la fracción amilácea arrojó un valor ligeramente mayor que el encontrado en el proceso a escala industrial. En tanto que el contenido de proteínas de la fracción amilácea obtenida en el presente trabajo fue del orden del 6%, b.s., los valores encontrados en la bibliografía para el proceso a escala industrial de almidón bruto son de aproximadamente 3-5% (Anderson y Watson, 1982). Si bien, el contenido proteico fue relativamente elevado, el proceso de separación empleado para analizar el efecto de agentes químicos fue reproducible como lo demuestran las desviaciones estándar informadas en las Tablas 5.4 y 5.5. Por lo tanto, el



Tabla 5.4: Rendimientos de la molienda húmeda (%) de granos de maíz colorado duro macerados 0.25% SO₂ por diferentes tiempos y tratamientos^{a,b}

Tratamiento	Tpo de maceración hr	Fibra + Germen %	Gluten %	Sólidos Totales^c %	Almidón %	PPA^d
Control	24	8.3±0.4	11.0±0.2	5.0±0.1	67.6±0.3	6.3±0.1
	48	9.2±0.4	8.5±0.2	6.0±0.1	68.9±0.4	5.8±0.1
Pretrat. KOH 1% 52°C, 5 min	24	13.1±0.5	13.8±0.3	3.3±0.1	59.2±0.5	7.0±0.1
	48	11.2±0.4	12.1±0.1	4.3±0.1	62.8±0.5	6.2±0.1
Macerado con 0.5% v/v de ác. láctico	24	8.8±0.3	5.1±0.2	4.0±0.1	74.9±0.5	7.0±0.1
	48	8.8±0.3	5.1±0.2	5.1±0.1	74.4±0.4	6.8±0.1
Pretratado con KOH mac. con ác. láctico	24	8.1±0.4	5.3±0.2	7.9±0.1	76.0±0.3	5.9±0.1
	48	8.7±0.4	4.2±0.3	8.0±0.1	76.1±0.4	6.0±0.1

^aMedia ± desviación estándar (n = 2)

^bTodos los rendimientos están expresados en base seca

^cContenido de sólidos en las aguas de remojado luego de la maceración

^d% de proteínas en el almidón (b.s.)



Tabla 5.5: Rendimientos de la molienda húmeda (%) de granos de maíz dentado macerados 0.25% SO₂ por diferentes tiempos y tratamientos^{a,b}

Tratamiento	Tpo de maceración hr	Fibra + Germen %	Gluten %	Sólidos Totales^c %	Almidón %	PPA^d
Control	24	8.3±0.3	5.0±0.2	6.0±0.1	74.5±0.4	4.8±0.1
	48	8.3±0.3	5.0±0.1	6.3±0.1	74.0±0.5	5.5±0.1
Pretrat. KOH 1%	24	9.4±0.5	8.4±0.2	3.6±0.1	71.6±0.4	5.7±0.1
52°C, 5 min	48	9.2±0.4	7.4±0.1	4.7±0.1	72.3±0.4	5.3±0.1
Macerado con 0.5%	24	10.5±0.3	4.9±0.2	4.3±0.1	77.1±0.5	5.4±0.1
v/v de ác. láctico	48	9.8±0.3	4.6±0.2	5.3±0.1	77.6±0.4	5.2±0.1
Pretratado con KOH	24	8.3±0.4	4.4±0.2	8.3±0.1	79.5±0.5	5.6±0.1
mac. con ác. láctico	48	9.0±0.4	4.2±0.2	8.4±0.1	79.3±0.5	5.3±0.1

^aMedia ± desviación estándar (n = 2)

^bTodos los rendimientos están expresados en base seca

^cContenido de sólidos en las aguas de remojado luego de la maceración

^d% de proteínas en el almidón (b.s.)



método empleado se ajusta satisfactoriamente a los efectos de comparar entre los distintos tratamientos estudiados.

El pretratamiento con álcali produjo una reducción en el rendimiento de almidón para ambos híbridos investigados con respecto a las muestras control. La disminución en la fracción amilácea produjo un incremento tanto en la fracción de fibra + germen, como en la fracción rica en gluten. Este hecho nos demuestra que aunque el KOH afecte la permeabilidad del pericarpio, como se demostró en las secciones anteriores (V.4.1 y V.4.2), éste actúa negativamente en la separación de los componentes del grano. Esto puede deberse en parte a la desnaturalización proteica causada por el álcali, la cual podría afectar la liberación del gránulo de almidón. Por otro lado el pretratamiento con álcali causa un incremento del pH en la superficie del grano, el cual disminuye de la periferia hacia el centro. El pH de suspensiones de maíz colorado duro previamente desintegrado o triturado, tanto para muestras control como pretratadas con KOH arrojaron los siguientes valores: 6.3 y 6.9, respectivamente. Para la suspensión de maíz dentado el incremento del pH por causa del pretratamiento fue de 6.0 a 6.8. También se observó un aumento pronunciado en el valor del pH de las aguas de maceración por efecto del pretratamiento (Figuras 5.7.b y 5.8.b). El ácido sulfuroso en su forma no ionizada es la especie que penetra fácilmente a través de las membranas y paredes celulares (Lindsay, 1985). El incremento del pH en la superficie del grano y en las aguas de maceración impide que el ácido sulfuroso se encuentre en su forma no ionizada, reduciendo así el flujo de SO_2 dentro del grano. Esta reducción en la velocidad de entrada de SO_2 sería la principal causa de la ineficiencia de la maceración de muestras pretratadas con álcali, que trae como consecuencia una separación incompleta del almidón. Por este mismo motivo al aumentar el tiempo de maceración se incrementa el rendimiento de almidón para los dos híbridos investigados, sin que se alcance el valor de la muestra control. En las Tablas 5.4 y 5.5 también se observa que el efecto fue más



pronunciado para el maíz colorado duro en comparación con el maíz dentado. Esto puede ser debido a que el primero de ellos posee una proporción mayor de endosperma córneo lo que implica un mayor contenido de puentes disulfuro entre proteínas, que es en donde debe actuar el SO_2 para desengarzar el gránulo de almidón. Por otro lado con respecto al contenido de sólidos en las aguas de maceración en las Tablas 5.4 y 5.5 se observa que éstos se encuentran disminuidos por causa del pretratamiento con álcali. Este hecho es contrario a lo que sucede en las primeras horas de maceración (aproximadamente 10 primeras horas) donde este pretratamiento parecería no influir o influir poco en el contenido de sólidos (Figuras 5.7.a y 5.8.a).

Con respecto al tratamiento empleando ácido láctico exógeno en las aguas de maceración se observa un incremento considerable en el rendimiento de almidón para ambos híbridos investigados (Tablas 5.4 y 5.5). Se observa además que, para el maíz colorado duro en presencia de ácido láctico, 24 horas de maceración son suficientes y que el rendimiento de almidón en este caso (74.9%) supera al alcanzado por la muestra control con 48 horas de maceración (68.9%). Si bien el ácido láctico no aumenta considerablemente el coeficiente de difusión de agua durante la maceración, éste no solo produce una disminución en el tiempo de maceración sino que también aumenta los rendimientos de almidón. Este incremento fue de 10.4% y 7.3% para el maíz colorado duro y dentado, respectivamente, con respecto a las muestras control. Este efecto se debe a que el ácido láctico favorece la forma no disociada del ácido sulfuroso. Si bien aún no está totalmente dilucidado el mecanismo de acción del ácido láctico, algunos investigadores atribuyen su acción al debilitamiento de las paredes de celulares del endosperma, lo que llegaría a provocar hoyos en la misma (Earp y col., 1985; Ruan y col., 1992). Este debilitamiento en la pared celular permitiría la reducción química de los puentes disulfuro de la matriz proteica, por facilitar el ingreso del SO_2 .



Cuando se maceraron muestras pretratadas con KOH en presencia de ácido láctico la recuperación de almidón, en los dos híbridos estudiados, se incrementó aún más en comparación con el tratamiento con ácido láctico solo (Tablas 5.4 y 5.5). Parecería que al efecto permeabilizante del pericarpio por parte del KOH se le suma el efecto del ácido láctico al proporcionar un pH que favorezca la penetración del SO_2 por aumento de la forma no iónica. El ácido láctico contrarrestaría además el efecto alcalinizante del KOH remanente en el grano después del pretratamiento, dando como resultado una mayor recuperación de almidón. Esta neutralización del pH tanto en las aguas de remojado como en el grano pretratado incrementarían la forma no ionizada del ácido sulfuroso por lo que será absorbido en mayor medida. Con este tipo de tratamiento se observó no solo un incremento en el rendimiento de almidón sino también una reducción considerable en el tiempo de maceración.



V.5 – CONCLUSIONES

La velocidad de absorción de agua en solución diluida de SO_2 , se midió en términos de coeficiente de difusión. Estos fueron mayores para el maíz dentado con respecto al colorado duro, debido a la mayor proporción de endosperma córneo de este último.

El descascarado incrementa la absorción de agua durante la etapa de maceración para los dos híbridos investigados. El pretratamiento con álcali también produce incremento de la velocidad de absorción de agua particularmente a la mayor concentración investigada, lo cual se le atribuye a la acción de los álcalis sobre el endosperma y pericarpio.

El pretratamiento con KOH provoca, sin embargo, una reducción en la recuperación de almidón para ambos híbridos estudiados. El incremento observado en el pH del grano como resultado de este pretratamiento sería la causa de este resultado. Si bien el tratamiento con álcali aumenta la absorción de agua, este podría inhibir la entrada de SO_2 en el grano disminuyendo su eficiencia como agente reductor.

El pretratamiento con oleato de etilo incrementó la velocidad de absorción de agua tanto en maíz *flint* como en dentado. La acción de este éster sería el resultado de su capacidad para remover la cutícula cerosa del pericarpio.

La incorporación de ácido láctico en la solución de maceración incrementa ligeramente el coeficiente de difusión de agua en maíz, tanto en el maíz colorado duro como en el dentado. Se encontró que para una concentración mayor de 0.5% la velocidad de absorción de agua no se ve incrementada. El efecto del ácido láctico exógeno fue algo mayor en el grano tipo dentado que en el tipo *flint*.



El efecto combinado del pretratamiento alcalino con la maceración en presencia de ácido láctico exógeno incrementó el coeficiente de difusión de agua en el grano en ambos híbridos.

El ácido láctico tuvo un efecto benéfico en el rendimiento de almidón tanto en el maíz dentado como en el colorado duro. Este efecto fue particularmente importante en el maíz colorado duro ya que permitió incrementar el rendimiento en almidón de un 68.9% a 74.4% para un tiempo de maceración de 48 hr. Se observó además que para un tiempo de maceración de 24 hr y en presencia de ácido láctico el rendimiento en almidón fue prácticamente similar al anterior.

El pretratamiento alcalino seguido de maceración con ácido láctico permitió incrementar aún más el rendimiento de almidón. Para el maíz colorado duro este incremento fue de 76.0% para un tiempo de maceración de 24 hr.

Tanto el descascarado como el pretratamiento con oleato de etilo provocan un aumento en el contenido de sólidos totales de las aguas de maceración, siendo este efecto particularmente importante durante las primeras 10 hr de remojado. Este efecto no se observó en el caso del pretratamiento con álcali. La evolución del pH de las aguas de remojado se vio afectado por los distintos pretratamientos, en particular para el grano descascarado y pretratado con KOH, donde se observó un incremento del mismo en las primeras horas de maceración.

Capítulo VI
**CONCLUSIONES
GENERALES**



VI – CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados obtenidos en esta tesis pueden resumirse en los siguiente puntos

- ♦ Se realizó un estudio comparativo de la cinética de absorción de agua en híbridos de maíz durante la etapa de remojo del grano. En esta etapa se analizó la incidencia del anhídrido sulfuroso en la velocidad de absorción, encontrándose que esta sustancia incrementa sustancialmente la capacidad de absorción de agua en el grano. Dicho incremento es el resultado de la acción dispersante del SO_2 sobre la matriz proteica que envuelve a los gránulos de almidón del endosperma.
- ♦ Mediante el modelo difusional basado en la segunda ley de Fick para esferas se simuló la cinética de absorción de agua y se estimó la difusividad intrínseca del grano mediante la técnica de regresión no lineal. Esta metodología se utilizó para simular tanto la cinética de absorción en agua pura como en solución acuosa de SO_2 . La determinación de los coeficientes de difusión de agua en el grano a distintas temperaturas permitió evaluar la energía de activación del proceso de absorción en agua pura y en presencia de SO_2 . Las energías de activación en ambos casos fueron coincidentes, lo que sugiere que el mecanismo de migración de agua en el grano no se modifica por la presencia de anhídrido sulfuroso.
- ♦ El modelado de los datos cinéticos y cálculo de los coeficientes de difusión de agua en presencia de SO_2 , se realizó para tres tipos de grano: *flint*, dentado y semidentado. Las diferencias en el comportamiento cinético entre híbridos se evaluó en términos del coeficiente de difusión de agua en el grano. En términos generales



los coeficientes de difusión en el maíz *flint* fueron menores que los correspondientes para el tipo dentado. Esta diferencia se debió a la mayor proporción de endosperma córneo presente en el maíz *flint*, como también a la distribución de este en dicho grano.

- ♦ A partir del estudio cinético se pudo determinar la máxima capacidad de absorción de los diferentes híbridos, lo cual permitiría estimar el tiempo requerido para alcanzar ese nivel de saturación. Los resultados obtenidos permitieron concluir que si bien el SO_2 es capaz de acelerar la absorción de agua en los tres tipos de granos, su efectividad está condicionada por la naturaleza estructural del mismo. El SO_2 es capaz de actuar sobre los puentes disulfuro de la matriz proteica que envuelve al gránulo de almidón, dispersando y solubilizando la proteína. De esta manera se facilita la entrada de agua en el endosperma y la impregnación del mismo lo cual redunda en una mejor separación de los componentes del grano.
- ♦ Se evaluó la evolución con el tiempo del pH y la concentración de sólidos totales en las aguas de maceración. Este estudio se realizó para los tres híbridos: colorado duro, semidentado y dentado. Se encontró que la evolución del pH fue similar para los tres tipos de grano. En todos los casos el pH tiende a aumentar desde un valor inicial de aproximadamente 3.5, correspondiente al de disolución de la sal NaHSO_3 , hasta un valor cercano a 5.5.

En cuanto al contenido de sólidos totales presente en las aguas de maceración se encontró que en aquellos híbridos donde predomina la fracción harinosa, el contenido de sólidos en las aguas de remojo fue ligeramente mayor. Este parámetro se ve incrementado cuando el proceso de remojo se realiza en presencia de anhídrido sulfuroso. Este efecto es en parte el resultado de la acción solubilizante



del SO_2 sobre las proteínas del endosperma, lo cual se vio corroborado por la determinación proteica de las aguas de remojado.

- ♦ El estudio realizado sobre la temperatura de secado en la molienda húmeda de maíz reveló la importancia de ese parámetro en dicho proceso. Se investigó el efecto de la temperatura de secado en la cinética de absorción de agua del maíz colorado duro y dentado. Se observó que el secado provoca un incremento en la velocidad de absorción de agua en el grano durante la etapa de maceración, lo cual podría atribuirse a la formación de fisuras en el grano que favorecerían la penetración de agua en el mismo. Sin embargo pudo observarse que el incremento en las temperaturas de secado provoca una disminución de esa tendencia. Esto sería debido al endurecimiento del endosperma como resultado de la desnaturalización proteica. Se estimaron los coeficientes de difusión de agua en el grano en la etapa de maceración. Dichos coeficientes fueron sensiblemente mayores que los del grano control (sin secar). Los resultados obtenidos se interpretaron a la luz de la desnaturalización proteica causada por el secado, como también la aparición de fisuras en el grano como resultado de ese proceso.
- ♦ Se procedió a la molienda húmeda de los lotes de grano sometidos a las diferentes condiciones de secado. En este análisis se incluyó además el efecto varietal dado que se operó con dos tipos de maíz, colorado duro y dentado. Se evaluaron los rendimientos de las tres fracciones más significativas de la molienda: fibra + germen, proteína y almidón.
Se observó una fuerte caída en el rendimiento de la fracción amilácea a medida que aumentó la temperatura de secado. Asimismo, esto tuvo su correlato en las fracciones proteica y fibra + germen, las cuales aumentaron. El contenido de



humedad inicial de los granos previo al secado, tuvo un efecto similar al de temperatura. Se pudo concluir que la alta temperatura de secado dificulta la separación entre la proteína y el gránulo de almidón, contribuyendo a impurificar la fracción amilácea. Este detrimento en la calidad fue más manifiesto en los granos con mayor porcentaje de endosperma córneo, tal como el maíz *flint*.

- ♦ El análisis de las aguas de maceración permitió concluir los siguientes aspectos. En todas las muestras se observó un incremento del pH de las aguas de maceración con el tiempo. Esto fue menos marcado en los granos secados a las mayores temperaturas. En cuanto al contenido de sólidos totales, se observó que los granos deshidratados a alta temperatura liberan menos sólidos al medio. Este hecho fue atribuido a la desnaturalización de las proteínas del endosperma por efecto de la temperatura, lo que reduce la acción de clivaje de SO_2 y por lo tanto el contenido peptídico de las aguas de maceración. Esto fue corroborado por la determinación de proteínas en las aguas de remojado, las cuales disminuyeron al aumentar la temperatura de secado.
- ♦ A los fines de cuantificar el daño térmico en el grano se introdujo el concepto de índice de maceración, el cual permite estimar la capacidad del grano deshidratado para la molienda. El índice tomó valores entre 138 y 259, donde el valor más cercano a 300 indica granos bien macerados y aptos para la molienda. Para evaluar ese índice se recurrió a la observación con lupa del grano macerado. Tanto el maíz tipo *flint* como el dentado mostraron una disminución del índice en aquellas muestras secadas drásticamente.



- ♦ Se ha demostrado que existe una estrecha relación entre el índice de maceración y el rendimiento de almidón, por lo cual este parámetro puede considerarse como un índice para evaluar la aptitud del grano para la molienda. Por otra parte se puede concluir que el coeficiente de difusión no es un parámetro indicativo de la eficiencia de la separación de los distintos componentes del grano. Dicho en otros términos, podemos concluir que una reducción en el tiempo de maceración por aumento de la velocidad de absorción de agua, no necesariamente redundará en una separación eficiente
- ♦ Se evaluaron propiedades físicas y térmicas del almidón aislado de granos sometidos a diferentes condiciones de secado y se compararon con las correspondientes a las de almidón de maíz sin secar o control. Entre las propiedades físicas estudiadas se determinaron el índice de solubilidad e hinchamiento. Las altas temperaturas de secado afectaron ambas propiedades, reduciendo levemente la capacidad de hinchamiento y solubilidad del almidón.
Se determinaron las isothermas de sorción de almidón de maíz aislado de granos sometidos a las distintas temperaturas de secado. A los fines comparativos se estimaron los valores de humedad de monocapa y las constantes C_G y K de la ecuación de GAB de los respectivos almidones. Se encontró que la temperatura de secado del grano no tiene un efecto significativo en la capacidad de adsorción del gránulo de almidón. Esto permitiría concluir que la temperatura a que fue sometido el grano previo al proceso de molienda húmeda no tiene capacidad para alterar la granulometría de las partículas de almidón y por ende el área disponible para la adsorción.



- ♦ Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, DSC, fue posible determinar el rango de temperaturas de gelatinización del almidón aislado de lotes de maíz previamente secados a diferentes temperaturas. Se observó que la temperatura de inicio de gelatinización prácticamente no se ve afectada por las condiciones mas o menos drásticas de secado. Por el contrario, la temperatura de pico se incrementó en aproximadamente 2°C en aquellos almidones obtenidos de granos secados a las más altas temperaturas. Un efecto similar se observó con la temperatura de finalización de la gelatinización.
- ♦ Se estudió la cinética de absorción de SO₂ en maíz *flint* a cuatro temperaturas: 25, 35, 45 y 55°C, para lo cual se determinó la concentración de SO₂ en el grano. Mediante ensayos realizados a las mismas temperaturas, se evaluó la cinética de desaparición de SO₂ por reacción química en muestras de maíz molido. Se encontró que la pérdida de ácido sulfuroso en el grano se produce por reacción química de primer orden, determinándose la velocidad específica de reacción como también la energía de activación de dicha cinética, cuyo valor fue 60.5 kJ/mol.
- ♦ El proceso de absorción de ácido sulfuroso en el grano de maíz se modeló satisfactoriamente mediante la ecuación de difusión y reacción química simultánea en estado transiente, para geometría esférica. El parámetro de dicha ecuación, la difusividad efectiva del SO₂ en el grano, se determinó mediante la técnica de simulación. Para ello se resolvió la ecuación mencionada mediante el método explícito de diferencias finitas. Por comparación de la curva experimental con la predicha mediante la resolución numérica, se pudo estimar el coeficiente de difusión de SO₂ en el grano. Los valores obtenidos de dicho coeficiente a las diferentes temperaturas permitieron estimar la energía de activación del proceso difusivo, 39.8



kJ/mol , la cual resultó ser diferente de la encontrada para absorción de anhídrido sulfuroso en otros vegetales.

Es interesante hacer notar que el valor de difusividad de anhídrido sulfuroso en el grano resultó ser dos a tres órdenes de magnitud menor que el correspondiente a la difusión de SO_2 en agua pura, lo cual refleja la importancia de la matriz sólida del grano en el proceso difusivo de dicha especie química.

- ♦ Los tiempos de maceración prolongados requeridos para lograr una adecuada separación de los distintos productos de la molienda, con el consiguiente alto costo de proceso, han hecho necesario investigar la posibilidad de reducirlos. Entre los resultados encontrados se pudo observar que el oleato de etilo tiene la capacidad de actuar sobre el pericarpio, aumentando su permeabilidad al flujo de agua. Un efecto similar se encontró con el tratamiento alcalino con KOH . Tanto el álcali como el oleato de etilo mejoraron la velocidad de absorción de las aguas de maceración en comparación con el grano sin tratar.
- ♦ Se investigó el efecto del ácido láctico exógeno en las aguas de maceración de maíz dentado y *flint*. A una concentración fija de ácido sulfuroso se encontró que existe un valor óptimo en la concentración de ácido láctico para el cual la velocidad de absorción se ve ligeramente incrementada. Se investigó además el efecto combinado del pretratamiento del grano con KOH , seguido de la maceración con ácido láctico + SO_2 , el cual arrojó una de las máximas velocidades de absorción entre los distintos métodos propuestos. El ácido láctico al modificar el equilibrio ácido-básico en las aguas de maceración, favorece el aumento de la concentración de la forma activa del anhídrido sulfuroso lo cual redundó en un aumento en la absorción de dicha especie química.



- ♦ El efecto del pretratamiento del grano con solución acuosa de KOH y del agregado de ácido láctico a las aguas de maceración, fue analizado desde el punto de vista del rendimiento de los distintos productos de la molienda húmeda. Este análisis se hizo tanto para el maíz *flint* y dentado. La presencia de ácido láctico durante la maceración resultó particularmente positiva, con respecto al aumento del rendimiento de la fracción amilácea. Este efecto resultó particularmente notorio en el maíz colorado duro o *flint*. Se ha podido demostrar para este híbrido que el ácido láctico exógeno es capaz de reducir el tiempo de maceración de 48 a 24 horas. Con respecto al rendimiento de almidón, cuando este método de maceración se realiza con granos pretratados con álcali la eficacia del ácido láctico se ve aumentada en los dos híbridos investigados.

Claudia Mónica Haros

Dr. Constantino Suárez

APENDICE



A.1 - Nomenclatura

a_w : actividad de agua, $a_w: P_v/P_v^0$

C : concentración local de SO_2 en el grano, mg / kg de masa seca

$\bar{C}$: concentración media de SO_2 en el grano, mg / kg de masa seca

C_0 : concentración inicial de SO_2 en el grano, mg / kg de masa seca

C_e : concentración de equilibrio de SO_2 en el grano, mg / kg de masa seca

C_G : parámetro de ecuación de G.A.B. ecuación (4.1), adimensional

C' : concentración de SO_2 en la mezcla de reacción, mg / kg de masa seca

C_1' : concentración inicial de SO_2 en la mezcla de reacción, mg / kg de masa seca

D : difusividad del agua en el grano, m^2/seg

D_0 : factor preexponencial, m^2/seg

D_S : difusividad de SO_2 en el grano, m^2/seg

E_a : energía de activación, kJoule/mol

F_0 : número de Fourier, $D t / R_{eq}^2$, adimensional

h_a : humedad de almidón en base húmeda, g de agua / g de almidón

K : parámetro de la ecuación de G.A.B. ecuación (4.1), adimensional

k : constante cinética de reacción de SO_2 , seg^{-1}

m : humedad de almidón en base seca, g de agua / g de almidón

m_a : masa de almidón, g

m_m : humedad de monocapa, g de agua / g de almidón en base seca

m_s : masa de almidón soluble luego de evaporar, g

m_p : peso de la pasta de almidón luego de centrifugar, g

P : poder de hinchamiento, g de pasta sedimentada / g de muestra en base seca

P_v : presión de vapor de agua en el sólido, atm



- P_v : presión de vapor de agua pura, atm
- R : constante de los gases, kJoule / K mol
- R_{eq} : radio equivalente a una esfera, m
- r : variable posición a lo largo de la cual tiene lugar el proceso difusivo, m
- S : g de sólidos solubles por cada 100 g de almidón, expresado en base seca.
- T : temperatura absoluta, K
- T_o : temperatura inicial de gelatinización, °C
- T_p : temperatura de pico de gelatinización, °C
- T_f : temperatura final de gelatinización, °C
- t : variable tiempo, segundos
- u : concentración local de agua en el grano, g de agua / g de masa seca
- $\bar{u}$: concentración media de agua en el grano, g de agua / g de masa seca
- u_o : concentración inicial de agua en el grano, g de agua / g de masa seca
- u_s : concentración de agua de saturación en el grano, g de agua / g de masa seca
- v : volumen de alícuota, 10.00 ml
- V : volumen total, 20.00 ml
- Ψ : esfericidad, ecuación (2.8), adimensional



A.2 - Algoritmo de resolución numérica de las ecuaciones (3.7) y (3.8)

CLS

N3 = 101:

Número de puntos

H1 = 1 / (N3 - 1):

Espacio Internodal

H3 = H1 x H1 x H1

R5 = 1 / 16:

$K / H1^2$

K = R5 x H1 x H1

Tiempo max. $Fo = 0.5$

Do = 0:

Concentración inicial SO_2

$T = 25^\circ C$

Deq = 2000:

Concentración de equilibrio SO_2 (ppm)

DD = Do - Deq

Ro = 0.473

Radio inicial (cm)

DIF = 1×10^{-7}

Difusividad de Humedad (cm^2 / seg)

KR = 1.492×10^{-7}

Constante cinética de reacción (1 / seg)

NN = 2 x INT((378.3) / 0.0000005# x DIF)

FOR I = 1 TO N3: C(I) = 1: CT(I) = 1: NEXT I



J = 1

XX = KR x Ro x Ro / DIF x K

GOSUB 2000:

Integra Perfil SO₂ libre T0

GOSUB 2500:

Integra Perfil SO₂ total T4

T0 = 1: T4 = 1

GOSUB 6000

GOBUB 5000

C(N3) = 0: CT(N3) = 0

FOR J = 2 TO 40001

FR = INT ((J - 1) x K x 100000 + 0.5) / 100000

GOSUB 1000:

Calculo perfiles

GOSUB 2000:

Integración

GOSUB 2500

IF J = 5 OR J = 41 THEN GOSUB 5000

IF (J - 1 - INT ((J - 1) / NN + 0.5) x NN) < 0 THEN 1001

GOSUB 5000

1001 NEXT J



STOP

END

1000 REM Algoritmo de Cálculo de Perfiles

$$S9 = 6 \times R5 \times (C(2) - C(1))$$

$$S8 = -XX \times (C(1) + Deq / DD)$$

$$C(1) = C(1) + S9 + S8$$

$$CT(1) = CT(1) + S9$$

FOR I = 2 TO N3 - 1

$$S1 = C(I + 1) - 2 \times C(I) + C(I - 1)$$

$$S2 = (C(I + 1) - C(I - 1)) / (I + 1)$$

$$S4 = -XX \times (C(I) + Deq / DD)$$

$$C(I) = C(I) + R5 \times (S1 + S2) + S4$$

$$CT(I) = CT(I) + R5 \times (S1 + S2)$$

NEXT I

$$S4 = -XX \times (C(N3) + Deq / DD)$$



$$CT(N3) = C(N3) + S4$$

RETURN

2000 REM Integración

T0 = 0

FOR I2 = 1 TO N3 - 2 STEP 2

$$T2 = (I2 - 1)^2 \times C(I2) + (I2 + 1)^2 \times C(I2 + 2)$$

$$T2 = T2 + 4 \times I2 \times I2 \times C(I2 + 1)$$

$$T0 = T0 + T2$$

NEXT I2

$$T0 = T0 \times H3$$

RETURN

2500 REM Integración

T4 = 0

FOR I2 = 1 TO N3 - 2 STEP 2

$$T3 = (I2 - 1)^2 \times CT(I2) + (I2 + 1)^2 \times CT(I2 + 2)$$

$$T3 = T3 + 4 \times I2 \times I2 \times CT(I2 + 1)$$

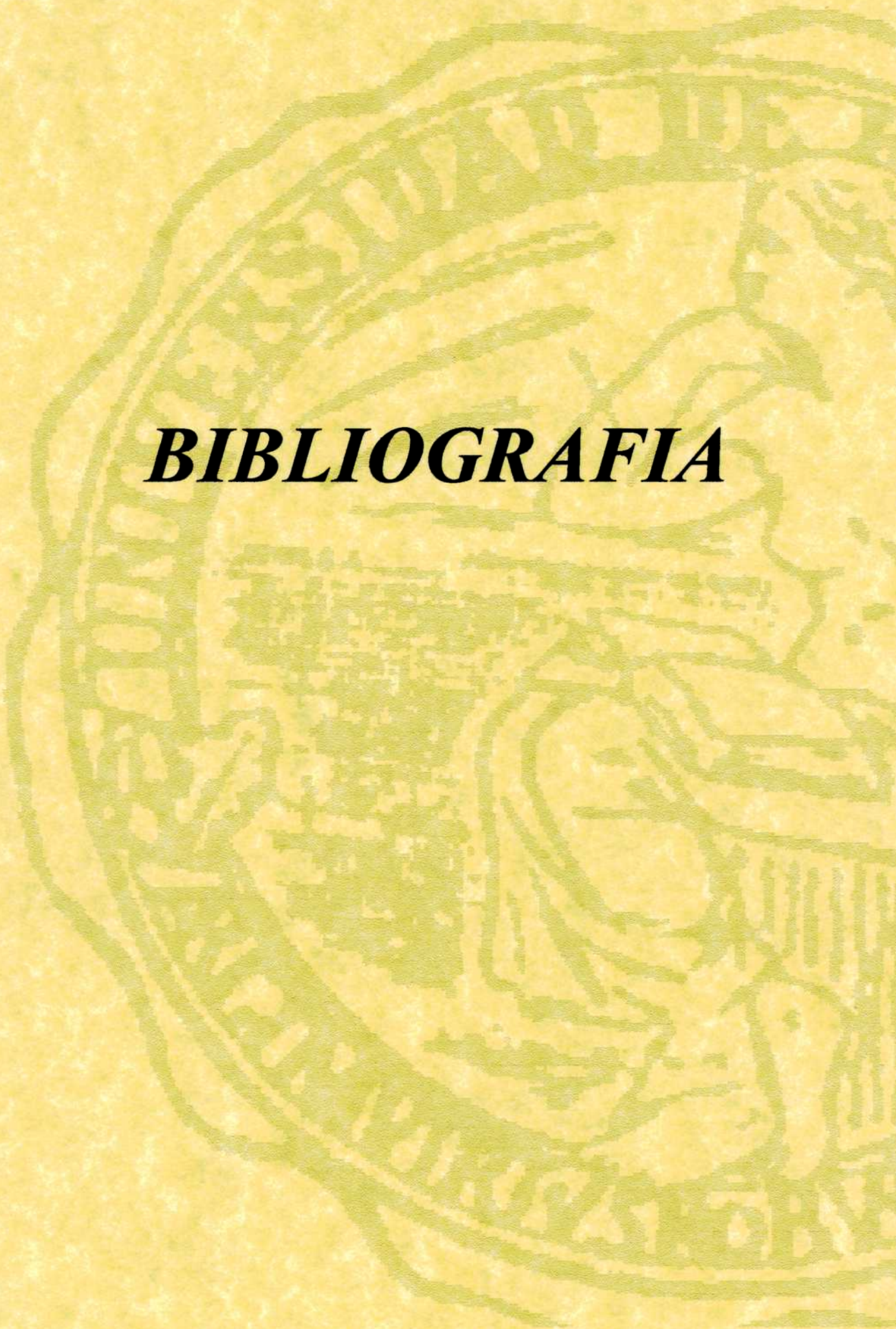
$$T4 = T4 + T3$$



NEXT I2

T4 = T4 x H3

RETURN



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- IV Congreso Nacional de Maíz (1988).** Mesa: Manejo postcosecha. Industrialización y usos. Panel: Industrialización de Maíz. Asociación de Ingenieros Agrónomos de la Zona Norte de la Provincia de Buenos Aires, Pergamino.
- Aguerre, R.J.; Suarez, C. & Viollaz, P.E. (1982).** Drying kinetics of rough rice grain. *Journal of Food Technology*, 17: 679-686.
- Anderson, R.A. (1963).** Wet-milling properties of grains: bench-scale study. *Cereal Sci. Today*, 8: 190-195.
- Anderson, R.A. & Watson, S.A. (1982).** The corn milling industry. Págs 31-61, en: CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture, Vol. 2, Part 1. I. A. Wolff, ed CRC Press: Boca Raton, FL.
- A.O.A.C. (1980).** Official Methods of Analysis, 13th edn. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
- Bakshi, A.G. & Singh, R.P. (1980).** Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*, 45: 1387-1392.
- Bandyopadhyay, B. & Ghose, T.K. (1965).** Studies on the hydration of indian paddy. *Indian J. Technology*, 3: 360-365.
- Becker, H.A. (1960).** On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chem.*, 37: 309-323.
- Bechtel, W.G. (1950).** Measurements of properties of corn starch gels. *J. Colloid Sci.*, 5: 260-270.
- Belitz, H.D. & Grosch, W. (1988).** Carbohidratos. Págs. 211-269 En: Química de los Alimentos. Ed. Acribia, S.A. – Zaragoza, España.



- Benson, G.O. & Pearce, R.B.** (1991). Corn Perspective and Culture. Págs 1-29, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.
- Bertoni, M.H., Pereyra Gonzales, A. & Cattaneo, P.** (1994). Estudios sobre frutos de *Curcubita moschata* Duch (calabacita) II. Aceite crudo de extracción de semilla. Características y composición acidica. *Anales de la Asociación Química Argentina*. 82(2): 131-133.
- Biss, R. & Cogan, U.** (1988). The significance of insoluble protein solubilization in corn steeping. *Cereal Chem.*, 65: 281-287.
- Biss, R. & Cogan, U.** (1996). Sulfur dioxide in acid environment facilitates corn steeping. *Cereal Chem.*, 73(1): 40-44.
- Blanchard, P.H.** (1992). Technology of corn wet milling and associated processes. Elsevier Science: New York.
- Bolin, H.R. & Boyle, F.P.** (1972). Effect of storage and processing on sulfur dioxide in preserved fruits. *Food Products Development*, 6: 84-86.
- Bonino, M.F. & Azcona, J.** (1980). Usos del maíz en la alimentación de las aves. En: Actas del Congreso Nacional de Ingenieros Agrónomos de la Zona Norte de la Provincia de Buenos Aires. Págs. 365-369.
- Boudy, J.A.; Turner, J.E.; Wall, J.S. & Dilmer, R.J.** (1967). Influence of commercial processing on composition and properties of corn zein. *Cereal Chem.*, 44: 281-287.
- Boyer, C.D. & Shannon, J.C.** (1991). Carbohydrates of the Kernel. Págs 253-272, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.



- Boyer, C.D.; Daniels, R.R. & Shannon, J.C. (1977).** Starch granule (amyloplast) development in endosperm of several *Zea mays* L. genotypes affecting kernel polysaccharides. *Am.J. Bot.*, **68**: 50-56.
- Bradford. (1976).** Analytical Biochemistry, **71**: 248-254.
- Brown, R.P.; Creech, R.G. & Johnson, L.J. (1971).** Genetic control of starch granule morphology and physical structure in developing maize endosperms. *Crop. Sci.* **11**: 297-302.
- Brown, R.B.; Fulford, G.N.; Daynard, T.B.; Meiering, A.G. & Otten, L. (1979).** Effect of drying method on grain corn quality. *Cereal Chem.*, **56**: 529-532.
- Car, J.G. (1981).** Antimicrobial activity of sulfur dioxide. *Journal Sci. Food Agric.*, **32**: 377-393. **Cobb, B.G. & Hannah, L.C. (1981).** The metabolism of sugars in maize endosperms. *Plant. Physiol.* **67**: 107-114.
- Cecil, R. & McPhee, J.R. (1955).** A kinetics study of the reactions of some disulphides with sodium sulphite. *Biochem. J.*, **82**: 401-406.
- Corn Refiners Association (1983).** Standard Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association. Moisture methods. A-12. The Association, Washington, DC.
- Corn Refiners Association (1997).** Producción de aceite y productos forrajeros de la molienda húmeda de maíz. *Aceites y Grasas*, 493-505.
- Coscia, A.A. (1980).** Por qué Argentina produce maíz *flint*? INTA, Informe Técnico N° 50. Estación Experimental Agropecuaria Pergamino, Buenos Aires, Argentina.
- Cox, M.J., MacMasters, M.M. & Hilbert, G.E. (1944).** Effect of the sulfurous acid steep in corn wet-milling. *Cereal Chem.*, **21**: 447-465.
- Craine, E.M. & Fahrenholtz, K.E. (1958).** The proteins in water extracts of corn. *Cereal Chem.*, **35**(4): 245-259.



- Crank, J.** (1957). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, pp. 124
- Crank, J. & Park, G.S.** (1968). *Diffusion in polymers*. Academic Press. London.
- Crank, J.** (1975). *The mathematics of diffusion*. 2da. Edition, London: Oxford University Press.
- Christianson, D.D.; Nielsen, H.C.; Khoo, U. Wolf, M.J. & Wall, J.S.** (1969). Isolation and chemical composition of protein bodies and matrix protein in corn endosperm. *Cereal Chem.*, **46**: 372-381.
- Chu, S.T. & Hustrulid, A.** (1968). Numerical solution of diffusion equation. *Transactions of the ASAE*, **11**: 705-709.
- de Dios, C.A.; Puig, R.C. & Robutti, J.L.** (1990). Caracterización de la calidad del maíz argentino. INTA, Informe Técnico N° 241. Estación Experimental Agropecuaria Pergamino, Buenos Aires, Argentina.
- de Dios, C.A.; Puig, R.C. & Robutti, J.L.** (1992). Tipificación de maíces por algunos caracteres de sus granos. INTA, Informe Técnico N° 265. Estación Experimental Agropecuaria Pergamino, Buenos Aires, Argentina.
- Dombrik-Kuzrtman, M.A. & Bietz, J.** (1993). Zein composition in hard and soft endosperm of maize. *Cereal Chem.*, **70**(1): 105-108.
- Duvick, D.N.** (1961). Protein granules in maize endosperm cells. *Cereal Chem.*, **38**: 374-385.
- Earp, C.F., McDonough, C.M., & Rooney, L.W.** (1985). Changes in the microstructure of the corn kernel during the wet milling steeping process. Research Project Progress Report. Oct. 1, 1984 - March 31, 1995. Corn Refiners Association: Washington, DC.
- Eckhoff, S.R. & Okos, M.R.** (1986). Kinetics of sulfite reaction in corn grain. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **34**: 239-245.



- Eckhoff, S.R. & Okos, M.R. (1990). Sorption kinetics of sulfur dioxide on yellow dent corn. *Transaction of the ASAE*, 33: 855-861.
- Eckhoff, S.R., & Tso, C.C. (1991). Wet milling of corn using gaseous SO₂ addition before steeping and the effect of lactic acid on steeping. *Cereal Chem.*, 68: 248-251.
- Eckhoff, S.R.; Yayasena, W.V. & Spillman, C.K. (1993a). Wet milling of maize grits. *Cereal Chem.*, 70: 257-259.
- Eckhoff, S.R.; Rausch, K.D.; Fox, E.J.; Tso, C.C.; Wu, X.; Pan, Z. & Buriak, P. (1993b). A laboratory wet milling procedure to increase reproducibility and accuracy of product yields. *Cereal Chem.*, 70: 723-727.
- Eckhoff, S.R.; Singh, S.K.; Zehr, B.E.; Rauch, K.D.; Fox, E.J.; Mistry, A.K.; Naken, A.E.; Niu, Y.X.; Zou, S.H.; Buriak, P.; Tumbleson, M.E. & Keeling, P.L. (1996). A 100 g – laboratory corn wet milling procedure. *Cereal Chem.*, 73: 54-57.
- Egan, H.; Kirk, R.S. & Sawyer, R. (1987). Análisis Químico de Alimentos de Pearson. Compañía Editorial Continental; S.A. de C.V., México, págs. 244-245.
- Ekstrom, G.A.; Liljedahl J.B. & Peart, R.M. (1966). Thermal expansion and tensile properties of corn kernels and their relationship to cracking during drying. *Transactions of the ASAE*, 9(4): 556-561.
- Escardino-Bulloch, A.; Ruiz Bevia, F. & Galdón Sorribes, J.V. (1969). Mecanismo y cinética del secado de trigo en aire caliente. *Anales de Química*, 43: 363-372.
- Fan, L.T.; Chu, P.S. & Shellenberger, J.A. (1963). Diffusion of water in kernels of corn and sorghum. *Cereal Chem.*, 40: 303-313.
- Fan, L.; Chen, H.G.; Shellenberger, J.A. & Chung, D.S. (1965). Comparison of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. *Cereal Chem.*, 42: 385-396.



- Fennema, O.R.** (1993). Food Chemistry. Second edition revised and expand. Ed. Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York 10016.
- Freeman, J.E.** (1973). Quality factors affecting value of corn for wet-milling. *Transactions of the ASAE*, 16: 671-678.
- French, R.C. & Kingsolver, C.H.** (1962). The effect of excessive heat during artificial drying of corn on reducing sugar content and diastatic activity. *Cereal Chem.*, 41: 47-58.
- Greenspan, L.** (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, vol. 81^a, N° 1, pp. 89-96.
- Grncarevic, M., & Radler, F.A.** (1971). Review of the surface lipids of grapes and their importance in the drying process. *Am. J. Enol. Vitic.*, 22: 80-86.
- Gunasekaran, S.; Deshpande, S.S.; Paulsen, M.R. & Shove, G.C.** (1985). Size characterization of stress cracks in corn kernels. *Transactions of the ASAE*, 28(5): 1668-1672.
- Gustafson, R.J.; Thompson, D.R. & Sokhansanj, S.** (1979). Temperature and stress analysis of corn kernel-finite element analysis. *Transactions of the ASAE*, 22(4): 955-960.
- Hamilton, T.S., Hamilton, B.C. Johnson, B.C. & Mitchel, H.H.** (1951). The dependence of the physical and chemical composition of the corn kernel on soil fertility and cropping systems. *Cereal Chem.*, 28: 163-176.
- Hebeda, R.E.** (1991). Corn Sweeteners. Págs. 501-534, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.
- Husain, A.** (1972). Mathematical simulation of simultaneous mass and heat diffusion in biological materials. Ph.D. thesis, University of Massachussets.



- Inglett, G.E.** (1970). Corn, Culture, Processing, Products, AVI Publishing Comp., Inc., Westport, Conn. USA.
- Johnstone, H.F. & Leppla, P.W.** (1934). The solubility of sulphur dioxide at low partial pressures. The ionisation constant and heat of ionisation of sulphurous acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**: 2233-2238.
- Kempf, W. & Tegge, A.** (1961). Die Eignung vershiedenen Maissorten fur die. *Starch*, **13**: 263-267.
- Krochta, J.M.; Look, K.T. & Wang, L.G.** (1980). Modification of corn wet-milling steeping conditions to reduce energy consumption. *J. Food Preserv.*, **5**: 39-47.
- Krueger, B.R.; Knutson, C.A., Inglett, G.E. & Walker, C.E.** (1987). A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *Journal of Food Science*, **52**(3): 715-718.
- Labuza, T. & Kamman, J.K.** (1983). Reaction kinetics and accelerated tests simulation as a function of temperature, Chapter 4, pp. 87-90, en: Computer aided techniques in food technology, eds.: Israel Sagrey, imp. Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A.
- Lansky, S.; Kooi, M. & Schoch, T.S.** (1949). Properties of the fractions and linear subfractions from various starches. *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**: 4066-4075.
- Lasseran, J.C.** (1973). Incidences of drying and storing conditions of corn (maize) on its quality for starch industry. *Starch*, **25**(8): 257-262.
- Lasseran, J.C.; Niquet, G. & Le Bras, A.** (1988). Sechage dur mais: amelioration de la technologie du sechage pour accroitre la qualite du grain destine a l'amidinnerie et a la semoulerie. En: Cereals, Session F1: Stockage, Communication: F1.2, pp. 1-15. Lausanne, Suisse.



- Le Bras, A.** (1982). Maize drying conditions and its resulting quality for wet-milling industry. En: *Maize: Recent Progress in Chemistry and Technology*, ed. G.E. Inglett. Academic Press, New York, pp. 95-127.
- Leach, H.W.; McCowen, L.D. & Schoch, T.J.** (1959). Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patters of various starches. *Cereal Chem.*, **36**: 534-544.
- Leach, H.W. & Schoch, T.J.** (1962). Structure of starch granule. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. *Cereal Chem.*, **34**: 378-394.
- Legault, R.R.; Hendel, C.E.; Talburt, W.F. & Rasnussan, L.B.** (1949). Sulfite disappearance in dehydrated vegetable during storage. *Industrial and Engineering Chemistry*, **41**: 1447-1451.
- Lindsay, R.C.** (1985). Food additives. Págs. 644-645, en: *Food Chemistry*. O.R. Fennema, ed. Marcel Dekker: New York.
- Lomauro, C.J. & Bakshi, A.S.** (1985). Finite element analysis of moisture diffusion in stored foods. *Journal of Food Science*, **50**: 392-396.
- Lorenz, K. & Kulp, K.** (1978). Steeping of wheat at various temperatures-effect on physicochemical characteristics of the starch. *Starch*, **30**: 333-336.
- Luikov, A.V.** (1968). Analytical heat diffusion theory. Academic Press, London and New York.
- McPhee, J.R.** (1956). Further studies on the reactions of disulphides with sodium sulphite. *Biochem., J.*, **64**: 22-29.
- MacMasters, M.M. Finkner, M.D. & Holzapfel, G.H.** (1959). A study on the suitability for starch production of corn artificially dried after shelling. *Cereal Chem.*, **36**: 534-544.
- Maga, J.A.** (1978). Cereal volatiles, a review. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, **26**: 175-176.



- May, J.B.** (1991). Wet milling process and products. Págs 377-397, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.
- Mazzoni, M.R., & Robutti, J.L.** (1990). Evaluación de un método de predicción de rendimiento industrial de almidón de maíz. INTA, Informe Técnico N° 233. Estación Experimental Agropecuaria Pergamino, Buenos Aires, Argentina.
- McWeeny, D.J.; Knowles, M.E. & Hearne, J.F.** (1974). The chemistry of non-enzymic browning in foods and its control by sulphites. *Journal Sci. Food Agric.*, 25: 735-746.
- Mistry, A.H., & Eckhoff, S.R.** (1992). Alkali debranning of corn to obtain corn bran. *Cereal Chem.*, 69: 202-205.
- Mistry, A.H.; Wu, X.; Eckhoff, S.R. & Litchfield, J.B.** (1993). Wet-milling characteristics of high-temperature, high-humidity maize. *Cereal Chem.*, 70: 360-361.
- Muthukumarappan, K. & Gunasckaran, S.** (1994). Moisture diffusivity of corn kernel components during desorption. Part III. Soft and hard endosperms. *Transactions of the ASAE*, 37: 1275-1280.
- Nelson, O.E.** (1978). Gene action and endosperm development in maize. Págs. 389-401. En: Maize Breeding and Genetics. D.B. Walden, ed. John Wiley & Sons, New York.
- Neryng, A. & Reilly, P.J.** (1984). Laboratory wet milling of ensiled corn kernels. *Cereal Chem.* 61: 8-14.
- Orthoefer, F.T.** (1984). Industrial modification of starch. *Cereal Foods World*, 29: 507-514.



- Orthoefer, F.T.** (1991). Corn Starch modification and Uses. Págs 479-499, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.
- Pabis, S. & Henderson, S.M.** (1961). Grain drying theory II. A Critical analysis of the drying curve for shelled maize. *Journal Agriculture Engng Res.*, **6**(4): 353-356.
- Parti, M. & Dugmanics, I.** (1990). Diffusion coefficient for corn grain. *Transactions of the ASAE*, **33**: 1652-1656.
- Pathak, P.K; Agrawal, Y.C. & Singh, B.P.N.** (1991). Thing-lager drying model for rapressed. *Transactions of the ASAE.*, **34**: 2505-2508.
- Paulis, J.W. & Wall, J.S.** (1969). Albumins and globulins in extracts of corn grain pars. *Cereal Chem.*, **46**: 263-267.
- Paulis, J.M.; Bietz, J. Felke, F.C. & Nelsen, T.C.** (1992). Evaluating quality protein maize genotypes by reversed phase high performance liquid chromatography. En: Quality protein maize. Ed. by E.T. Mertz. The American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minnesota, USA.
- Peplinski, A.J.; Paulis, J.W.; Bietz, J.A. & Pratt, R.C.** (1994). Drying of high-moisture corn: changes in properties and physical quality. *Cereal Chem.*, **71**(2): 129-133.
- Peralta, A. & Robutti, J.L.** (1992). Composición proteica y su incidencia en la textura (flint o dentada) del maíz. En: V Congreso Nacional de Maíz. Pergamino, 11-13 noviembre.
- Perry, R.H. & ChiLton, C.H.** (1973). Chemical Engineering Handbook, 5th ed., International Student ed. McGraw Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, Japan.
- Pomeranz, Y.** (1987). Modern cereal science and technology. VCH Publishers, Inc. Nueva York, USA.



- Ponting, J.D. & McBean, D.M.** (1970). Temperature and dipping treatment effects on drying rates and drying times of grapes, prunes and other waxy fruits. *Food Tech.*, **24**: 85-89.
- Ponting, J.D. & Johnson, G.** (1945). Determination of sulfur dioxide in fruits. *Industrial and Engineering Chemistry*, **17**(11): 682-686.
- Radler, F.** (1964). The prevention of browning during drying by the cold dipping treatment of Sultan grapes. *J. Food Science*, **37**: 584-588.
- Rausch, K.D.; Singh, S.K. & Eckhoff, S.R.** (1993). Magnesium bisulfite and sodium bisulfite as alternative steeping agents for wet milling. *Cereal Chem.* **70**(4): 489-490.
- Riva, M., & Masi, P.** (1986). The influence of drying conditions and pretreatments on permeability to water of grape skin. Págs. 454 in: *Drying' 86*. A. S. Mujumdar, ed. Hemisphere Publishing Corporation: Washington, DC.
- Robutti, J.L.** (1972). Coeficiente de difusión del agua en granos de maíz y girasol. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, INTA, Buenos Aires, Rep. Argentina; Serie 2, Biología y Producción Vegetal, Vol. IX, N°2, 29-38.
- Robutti, J.L.; Hoseney, R.C. & Wassom, C.E.** (1974). Modified *opaque-2* corn endosperm. I. Protein distribution and amino acid composition. *Cereal Chem.*, **51**: 163-172.
- Robutti, J.L.** (1980). Observaciones de microscopía electrónica de barrido, sobre endosperma de la línea endócrina P21 de maíz. Boletín de divulgación técnica N°41. INTA, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Estación Experimental Regional Agropecuaria Pergamino, Argentina.
- Robutti, J.L.; Borrás, F.S. & Eyherabide, G.H.** (1997). Zein composition of mechanically separated coarse and fine portions of maize kernels. *Cereal Chemistry*, **74**: 75-78.



- Rodriguez, N. & Zaritzky, N.E.** (1986). Modeling of sulfur dioxide uptake in pre-peeled potatoes of different geometrical shapes. *Journal of Food Science*, **51**: 618-622.
- Rojas, A.M.L.** (1995). Destrucción de vitamina C en sistemas modelo de actividad acuosa reducida. Tesis, F.C.E. y N., U.B.A.
- Ross, I.J. & White, G.M.** (1972). Discoloration and stress cracking of white corn as affected by overdrying. *Transactions of the ASAE*, **15**(2): 327-329.
- Rossello, C.; Cañellas, J.; Santiesteban, I. & Mulet, A.** (1993). Simulation of the absorption process of sulphur dioxide in apricots. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **26**: 322-328.
- Roushdi, M., Ghali, Y. & Hassanean, A.** (1979). Factors improving the steeping process of corn grains. Part I. Effect of steeping process, artificial drying, scratching and storage. *Starch*, **31**(4): 78-81.
- Roushdi, M.; Ghali, Y. & Hassanean, A.** (1981). Factors improving the steeping process of corn grains. Part III. Conditions Favouring Lactic Acid Formation during corn steeping and its effect. *Starch*, **33** (2): 49-52.
- Ruan, R.; Litchfield, J.B. & Eckhoff, S.R.** (1992). Simultaneous and Nondestructive Measurement of Transient Moisture Profiles and Structural Changes in Corn Kernels During Steeping Using Microscopic Nuclear Magnetic Resonance Imaging. *Cereal Chem.*, **69**(6): 600-606.
- Sanford, P.A. & Baird, J.** (1983). Industrial utilization of polysaccharides. Págs. 411-490. En: *The Polysaccharides*, Vol. 2 G.O. Aspinall, ed. Academic Press. New York.
- Sathe, S.K. & Salunkhe, D.K.** (1981). Isolation, partial characterization and modification of the great northern bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch. *Journal of Food Science*, **46**: 617-621.



- Schimz, K.L. & Holzer, H. (1979). Rapid decrease of ATP content in intact cells of *Saccharomyces cerevisiae* after incubation with low concentrations of sulphite. *Arch. Microbiol.*, 121: 225-229.
- Schimz, K.L. (1980). Te effect of sulphite on the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Arch. Microbiol.*, 125: 89-95.
- Schoch, T.J. & Maywald, E.C. (1956). Microscopic examination of modified starches. *Anal. Chem.*, 28: 382-387.
- Schoeber, W.J. A.H. (1976). Regular regimes in sorption processes. Calculation of drying rates and determination of concentration dependent diffusion coefficients. Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, Netherlands.
- Schreoter, L.C. (1966). Sulfur dioxide applications in foods, beverages and pharmaceuticals. Pergamon Press: Oxford.
- Sharaf-Eldeen, Y.I., Hamdy, M.Y. & Blaisdell, J.L. (1979). Mathematical simulation of drying fully-exposed corn and its components. ASAE paper N°79-6523, ASAE, ST.Joseph, MI.
- Singh, N. & Eckhoff, S.R. (1996). Wet milling of corn – a review of laboratory-scale and pilot plant-scale procedures. *Cereal Chem.*, 73(6): 659-667.
- Singh, S.K.; Johnson, L.A. Pollak, L.M. Fox, S.R. & Bailey, T.B. (1997a). Comparison of laboratory and pilot-plant corn wet-milling procedures. *Cereal Chem.*, 74(1): 40-48.
- Singh, S.K. Singh, N., Du, L., & Eckhoff, S.R. (1997b). Effect of sodium hydroxide, calcium hydroxide, and potassium hydroxide on debranning of corn. *Cereal Chem.*, 74(3): 254-257.
- Stansell, D. (1993). Productos de confitería. Págs. 399-435, en: Manual de industrias de los alimentos. 2^{da} edición, director y autor M. D. Ranken, editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.



- Steffe, I.F. & Singh, R.P. (1982). Diffusion coefficients for predicting rice drying behavior. *J. Agriculture Engeneering Research*, 27: 489-493.
- Steike, J.D. & Johnson, L.A. (1991). Steeping maize in the presence of multiple enzymes. I. Static batchwise steeping. *Cereal Chem.*, 68(1): 7- 12.
- Steike, J.D.; Johnson, L.A. & Wang, C. (1991). Steeping maize in the presence of multiple enzymes. II. Continuous countercurrent steeping. *Cereal Chem.*, 68(1): 12- 17.
- Strecker, L.R.; Bieber, M.A. Maza, A.; Grossberger, T & Doskoczynski (1997). Aceite de maíz. Antecedentes, composición, procesamiento, refinación, utilización y aspectos nutricionales. *Aceites y Grasas*, 507-527.
- Suárez, C.; Viollaz, P.E. & Chirife, J. (1980). Diffusional analysis of air drying of grain sorghum. *J. Food Technology*. 15: 221-232.
- Suárez, C. (1987). Effectiveness of ethyl oleate dipping, steam blanching and other pretreatments on drying of corn kernels. *Lebensm. - Wiss.u.- Technol.*, 20: 123-127.
- Syarief, A.M.; Gustafson, R.J. & Morey, R.V. (1987). Moisture diffusion coefficients for yellow-dent corn components. *Am. Soc. Agric. Eng.*, 30(2): 522-528.
- Tester, R.F. & Morrison, W.R. (1990). Swelling and gelatinization of Cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chem.*, 67(6): 551-557.
- Tolaba, M.P. (1989). Deshidratación de maíz en corriente de aire. Tesis, F.C.E. y N., U.B.A.
- Tolaba, M.P.; Aguerre, R.J. & Suárez, C. (1989). Shape characterization for diffusional analysis of corn drying. *Drying Technology*, 7(2): 205-217.
- Tolaba, M.P.; Suárez, C. & Viollaz, P.E. (1990). The use of a diffusional model in determining the permeability of corn pericarp. *Journal of Food Eng.*, 12: 53-66.



- van den Berg, C. & Bruin, S. (1981).** Water activity and its estimation in food systems: Theoretical aspects. En: Water activity: Influences on food quality. L.B. Rockland and G.E. Stewart, eds. Academic Press, New York.
- Wall, J.S.; James, C. & Donaldson, G.L. (1975).** Corn proteins: chemical and physical changes during drying of grain. *Cereal Chem.*, **52**: 779-790.
- Wall, J.S. & Paulis, J.W. (1978).** Corn and sorghum grain proteins. Págs 135-219 en: Advances in Cereal Science and Technology. Vol 2. Y. Pomeranz, eds. Am. Assoc. Cereal Chem.: St Paul, MN.
- Wallace, J.C.; Lopes, M.A.; Paiva, E. & Larkins, B.A. (1990).** New methods for extraction and quantitation of zeins reveal a high content of gama-zein in modified opaque-2 maize. *Plant Physiol.*, **92**: 191-196.
- Watson, S.A.; Williams, C.B. & Wakely, R.B. (1951).** Laboratory steeping procedures used in a wet milling research program. *Cereal Chem.*, **28**: 105-118.
- Watson, S.A.; Hitara, Y. & Williams, C.B. (1955).** A study of the lactic acid fermentation in commercial corn steeping. *Cereal Chem.*, **32**: 382-394.
- Watson, S.A. & Sanders, E.H. (1961).** Steeping studies with corn endosperm sections. *Cereal Chem.*, **38**: 22-33.
- Watson, S.A. & Hitara, Y. (1962).** Some wet-milling properties of artificially dried corn. *Cereal Chem.*, **39**: 35-44.
- Watson, S.A. (1970).** Sorghum Production and Utilization. Ed.: Joseph S. Well, AVI Pub. Comp. Inc. Westport, Connecticut, USA.
- Watson, S.A. (1991).** Structure and Composition. Págs 53-82, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.



- Weber, E.J.** (1991). Lipids of the kernel. Págs 311-349, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.
- Wedzicha, B.L.** (1984). Chemistry of sulphur dioxide in foods. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Ripple Road, Barking, Essex, England.
- Weisser, H.** (1985). Influence of temperature on sorption equilibria. En: Properties of water in Foods in relation to quality and stability, pp. 1-21. D. Simatos and J.L. Multon, eds. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Weller, C.L.; Pausen, M.R. & Steinberg, M.P.** (1988). Correlation of starch recovery with assorted quality factors of four corn hybrids. *Cereal Chem.*, **65**: 392-397.
- Whistler, R.L. & Daniel, J.R.** (1993). Carbohidratos. Págs. 81-156. En: Química de los Alimentos. Autor y director: Owen R. Fennema. Ed. Acribia, S.A., Zaragoza, España
- White, T.; Bridges, T.C.; Loewer, O.J. & Ross, I.J.** (1981). Thin-layer drying model for soybeans. *Transactions of the ASAE*, **24**: 1643-1646.
- Wolf, M.J.; Buran, C.N.; MacMasters, M.M. & Rist, C.E.** (1952). Structure of the mature corn kernel. Parts I-IV. *Cereal Chem.*, **29**: 321-382
- Wu, Y.V.** (1988). Reverse osmosis and ultrafiltration of corn light steep-water solubles. *Cereal Chem.* **65**(2): 105-109.
- Zipf, R.L.; Anderson, R.A. & Slotter, R.L.** (1950). Wet milling of grain sorghum. *Cereal Chem.*, **27**: 463-473.
- Zuber, M.S. & Darrah, L.L.** (1991). Breeding, Genetics, and Seed Corn Production. Págs 31-51, en: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P.E. Ramstad, eds. *Am. Soc. Agric. Eng.*: St. Paul, MN, USA.

