

Cambios físico-químicos del almidón durante la nixtamalización del maíz en variedades con diferente dureza de grano

Salinas Moreno Y, Herrera Corredor J.A, Castillo Merino J. y Pérez Herrera. P.

CEVAMEX. Departamento de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Autónoma, Chapingo – México

RESUMEN. El objetivo de la presente investigación fue evaluar las modificaciones que sufre el almidón durante el proceso de nixtamalización en dos genotipos de maíz con diferente dureza de grano. La caracterización de los almidones extraídos del grano crudo y nixtamalizado de los genotipos de maíz duro y suave, incluyó la evaluación del color (L, a y b), pH, viscosidad, absorción de agua, solubilidad, capacidad de hinchamiento y análisis térmico (por calorimetría diferencial de barrido). En los almidones estudiados se observó que con el proceso de nixtamalización, el pico de viscosidad máximo, la capacidad de hinchamiento a 90°C y la temperatura en que se presenta el pico máximo de transición endotérmica disminuyeron, mientras que la solubilidad se incrementó. El almidón del maíz duro nixtamalizado, presentó una temperatura de inicio de gelatinización (TIG) mayor que la observada en el correspondiente almidón de maíz crudo. De los genotipos evaluados, el almidón del maíz duro fue modificado en mayor grado por la nixtamalización que el del suave, aún cuando el tiempo de cocimiento fue el óptimo para cada uno de los genotipos.

Palabras clave: *Zea mays*, almidón, nixtamalización, gelatinización.

SUMMARY. Physicochemical changes in corn starch during alkaline-cooking in varieties with different kernel hardness. Changes in starch characteristics caused by alkaline-cooking in two corn genotypes (hard and soft) were studied in the present work. Color, pH, pasting properties (Brabender viscoamylograph), water sorption, solubility, swelling power and thermal analysis (Differential scanning calorimetry) were determined in starches previously extracted, from raw and alkaline-cooked hard and soft corns. A reduction in maximum viscosity peak, temperature at the endothermic peak and swelling power at 90°C, and an increase in solubility was observed in starches obtained from both hard and soft corn after alkaline-cooking. Starch from hard corn showed an increment in initial pasting temperature after alkaline-cooking. Alkaline-cooking induced higher modifications in hard than in soft corn starch, probably as a result of its endosperm type and grain hardness, although optimum cooking times were used for each corn genotype.

Key words: *Zea mays*, starch changes, alkaline-cooking, gelatinization.

INTRODUCCION

Con el proceso de nixtamalización ocurren una serie de cambios en los componentes del grano de maíz que contribuyen a darle las características propias de textura a la masa y tortilla. Siendo el almidón el componente mayoritario en este cereal, las modificaciones que sufra repercutirán de manera importante en las propiedades de la tortilla, la cual presenta una red estructural formada por los gránulos de almidón fundidos durante el cocimiento (1).

Anteriormente se creía que durante la nixtamalización, una gran parte de los almidones eran gelatinizados (2), sin embargo hoy, con el uso de técnicas más modernas se sabe que sólo una porción pequeña, que no sobrepasa el 15% es la que se gelatiniza (1,3).

Asociados con la gelatinización, se presentan en el almidón otros cambios tales como: pérdida de la birrefringencia y cristalinidad del gránulo, modificación del patrón de rayos X, e incremento en la solubilidad (3). Sobre este último aspecto se ha observado que la masa de maíz

contiene menos de 10% de sólidos solubles, de los cuales entre el 30% y 50% es almidón solubilizado, en el que predomina la amilopectina de bajo peso molecular (4). El tiempo de cocimiento afecta la cantidad de sólidos solubles y almidón solubilizado; al aumentarlo, los sólidos solubles y el almidón solubilizado decrecen, como consecuencia de la retrogradación que este último sufre durante el reposo y enfriamiento después de la molienda (3,4).

Por otro lado, la dureza del grano determina en gran medida el tiempo de nixtamalización requerido por un maíz para obtener una masa con características de calidad adecuadas para preparar tortillas, de manera que los maíces duros requieren tiempos de cocimiento más largos que los suaves (5).

En los maíces duros, el acceso del agua y los agentes gelatinizantes hacia el gránulo de almidón se dificulta más que en los maíces suaves, por encontrarse embebidos en una densa matriz proteínica y completamente rodeados por numerosos cuerpos de zeína, lo que le confiere al endospermo una estructura sólida y compacta (6). Al prolongar el tiempo

de cocimiento en estos maíces, se busca lograr la parcial gelatinización de los almidones que permita que la masa adquiera las propiedades de adhesividad y cohesividad necesarias para poder elaborar las tortillas, por lo que los tiempos asignados deben ser los adecuados para permitir que cada maíz exprese su máximo potencial en la elaboración de tortillas.

Se ha señalado que la viscosidad óptima en una masa para la preparación de tortillas es entre 200 y 240 unidades Brabender (7); sin embargo, no se ha precisado si estos valores deben mantenerse independientemente de la dureza del maíz, o si cada material, con base en sus características propias, presenta un valor particular, con el cual se obtienen tortillas de mejor calidad.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar las modificaciones que sufre el almidón de maíces con diferente dureza de grano, al ser nixtamalizados con su tiempo óptimo de cocimiento.

MATERIALES Y METODOS

En el estudio se emplearon los maíces cacahuacintle y la línea experimental TL92B 6781 8662Q, con grano de endospermo suave y duro respectivamente.

La extracción del almidón de maíz crudo se efectuó siguiendo la metodología de Watson y Hirata (8), que simula el proceso de molienda húmeda, empleando una solución de ácido láctico y dióxido de azufre a pH 3 y temperatura de 48°C, realizando posteriormente la molienda en un molino de piedras.

Para obtener el almidón de maíz nixtamalizado, los maíces se cocieron en una solución de hidróxido de calcio al 1% por un tiempo de 20 minutos el suave y 45 minutos el duro. El tiempo de nixtamalización de cada genotipo se calculó con base a la dureza del grano evaluada mediante el índice de flotación y empleando un modelo matemático que relaciona la dureza del grano con el tiempo óptimo de nixtamalización (5). Después del reposo, que duró aproximadamente 18 horas, a las muestras se les eliminó la solución de cocimiento (nejayote) y se enjuagaron ligeramente para posteriormente molerlas en el molino empleado en las muestras crudas (molino de piedras). La separación del almidón se realizó de acuerdo con lo descrito por Watson y Hirata (8).

Los almidones tanto crudos como nixtamalizados se secaron en estufa a 45°C por 48 horas y finalmente se disgregaron con ayuda de un mortero.

La caracterización del almidón de maíz crudo y nixtamalizado, se realizó determinando: color (L, a y b) por medio de un medidor de color de reflectancia Hunter Lab ajustado con un mosaico blanco de especificaciones L = 92.8, a = -0.9 y b = 1.2; pH, de acuerdo con la metodología 14.002 de la AOAC (9); índice de absorción de agua e índice de solubilidad a temperatura ambiente, según el método descrito

por Anderson *et al.* (10); capacidad de hinchamiento e índice de solubilidad a temperaturas de 60, 70, 80, y 90°C, que cubren el rango de temperatura en el cual se lleva a cabo la gelatinización del almidón de acuerdo a lo descrito por Leach *et al.* (11); viscosidad, por medio del viscoamilógrafo Brabender, utilizando una suspensión de almidón al 8.6%; y análisis térmico, con un calorímetro diferencial de barrido Dupont 2000 empleando un peso de muestra de 5 mg con una humedad de 5% y un rango de temperatura de 0 - 200 °C.

Todas las determinaciones se realizaron por duplicado, a excepción del análisis calorimétrico del almidón que se efectuó con una sola repetición.

Con los datos obtenidos se realizó análisis de varianza y pruebas de comparación de medias, cuando fue procedente, según Tukey ($\alpha=0.05$).

RESULTADOS Y DISCUSION

Color

El valor de reflectancia "L" fue estadísticamente igual para los almidones de maíz crudo (AMCs) de los genotipos estudiados (Tabla 1). En los almidones de maíz nixtamalizado (AMNs) esta variable mostró un ligero descenso, evidenciando menor blancura que la observada en los almidones de maíz crudo, producto de las reacciones de oscurecimiento no enzimático que tienen lugar durante la nixtamalización, principalmente la de tipo Maillard, la cual se favorece a pH alcalino (12). En cuanto a la tonalidad de rojo (+a) a verde (-a), los valores se inclinaron hacia el verde, tanto en los almidones de maíz crudo como nixtamalizado. Los AMCs de los genotipos duro y suave tuvieron la misma tonalidad (a), mientras que en los AMNs, el del maíz duro (AMDN) presentó una tonalidad más verdosa.

TABLA 1
Características físicas de los almidones de maíz crudo y nixtamalizado extraídos de genotipos con diferente dureza de grano

Almidón	Color			pH
	L	a	b	
AMDC	98.4 b	-0.50 a	0.8 a	4.94 a
AMDN	97.3 a	-0.63 b	3.0 d	6.99 d
AMSC	98.5 b	-0.50 a	1.2 b	5.25 b
AMSN	97.7 a	-0.50 a	2.6 c	6.65 c

* Valores en la misma columna con la misma letra, son estadísticamente iguales ($\alpha = 0.05$)

AMDC. Almidón de maíz duro crudo AMDN. Almidón de maíz duro nixtamalizado

AMSC. Almidón de maíz suave crudo AMSN. Almidón de maíz suave nixtamalizado

Dentro de los niveles de amarillo (+b) a azul (-b), los almidones de maíz tanto crudo como nixtamalizado se orientaron hacia el amarillo, apreciándose diferencias significativas entre los AMCs, dentro de los cuales el tono más amarillo fue para el almidón de maíz crudo extraído del genotipo suave (AMSC). Los AMNs tuvieron un valor de "b" superior al de los AMCs; siendo el almidón obtenido del maíz duro nixtamalizado (AMDN) el que mostró la tonalidad más amarilla.

pH

Los valores de pH obtenidos en los AMCs de los maíces duro y suave fueron menores y estadísticamente diferentes a los observados en los AMNs (Tabla 1). Tales diferencias provienen de las condiciones en que se acondicionó el grano previo a la molienda y extracción. En el caso de los AMCs, la solución de maceración tenía un pH inicial de 3.0, por lo que esta etapa se realizó en medio ácido, mientras que en los AMNs, la nixtamalización del grano se realizó en medio alcalino (pH inicial de 12.5).

Viscosidad

En la Tabla 2 se concentran los resultados de los viscoamilogramas practicados a los almidones estudiados. Se puede apreciar que la temperatura de inicio de gelatinización (TIG) fue estadísticamente igual entre los AMCs. En el almidón del maíz suave, la nixtamalización no tuvo efecto sobre esta variable pues los valores en el almidón de maíz crudo y nixtamalizado fueron estadísticamente iguales, mientras que en el almidón del maíz duro, la TIG fue estadísticamente mayor en el almidón obtenido del grano nixtamalizado con respecto al del grano crudo.

TABLE 2
Datos de los viscoamilogramas realizados en los almidones de maíz crudo y nixtamalizado extraídos de genotipos con diferente dureza de grano

Almidón	TIG (°C)	PMV (Unidades Brabender)	VTC	VF
AMDC	70.5 a	790 c	730 c	1205 b
AMDN	73.0 b	590 a	560 a	995 a
AMSC	71.5 a	800 c	710 c	1260 b
AMSN	71.5 a	760 b	660 b	1210 b

* Valores en la misma columna con la misma letra, son estadísticamente iguales ($\alpha=0.05$)

TIG. Temperatura de inicio de gelatinización

PMV. Pico de viscosidad máxima

VTC. Viscosidad a temperatura constante

VF. Viscosidad final a 50 °C

Se sabe que los gránulos de almidón en un mismo genotipo, pueden variar en su tamaño, composición y grado de cristalinidad, lo que provoca que unos sean más resistentes que otros a los factores gelatinizantes del medio (13). Con la nixtamalización se gelatinizan los gránulos más susceptibles, que generalmente son los de mayor tamaño, permaneciendo los más resistentes prácticamente sin modificar (6).

El tiempo de nixtamalización empleado en el genotipo duro fue de aproximadamente el doble del utilizado para el genotipo suave, por lo que el almidón estuvo sometido a las condiciones que promueven la gelatinización durante más tiempo, afectándose posiblemente en mayor intensidad a los gránulos más susceptibles, dando como resultado el aumento de la TIG del AMDN. En el AMSN, el menor tiempo de nixtamalización parece no haber provocado una modificación selectiva de los gránulos más sensibles que se viera reflejada en la modificación de la TIG.

El pico máximo de viscosidad (PMV) fue estadísticamente igual en los AMCs. El proceso de nixtamalización redujo el PMV en los AMNs extraídos de ambos genotipos, siendo esta reducción mayor en el almidón del maíz duro (200 UB) con relación al del maíz suave (40 UB). Un comportamiento similar se observó para la viscosidad a temperatura constante (VTC).

Con respecto a la viscosidad final (VF), se observó que los almidones de maíz crudo de ambos genotipos, presentaron valores estadísticamente iguales, mientras que en los nixtamalizados, sólo el AMDN mostró una disminución estadísticamente significativa de 210 UB, que representa una reducción en la viscosidad final de 17%.

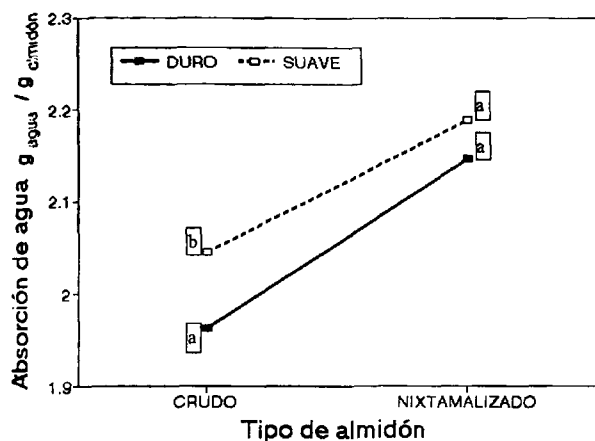
Índice de absorción de agua

En los almidones extraídos de los maíces crudos, el índice de absorción de agua (IAA) fue mayor para el del maíz suave (AMSC) con un valor de 2.04, en comparación al del maíz duro (AMDC), que presentó un valor de 1.96. Los AMNs tuvieron IAAs mayores a sus respectivos AMCs. Este índice aumentó 9.3% en el AMDN, mientras que en el AMSN el incremento fue de 6.8%, con relación a los IAAs obtenidos para los correspondientes almidones de maíz crudo (Figura 1).

El mayor IAA del almidón crudo extraído del genotipo de grano suave, en relación al extraído del genotipo de grano duro, podría deberse a diferencias en la composición del almidón en cada caso. El almidón de maíces de grano duro contiene una proporción más alta de amilosa que el de maíces de endospermo suave (14). En el almidón normal de cereales, la amilopectina parece estar asociada con la capacidad del gránulo de hincharse y absorber agua, en tanto que la amilosa inhibe esta propiedad (15). En el presente trabajo la capacidad de hinchamiento del almidón del maíz duro fue inferior a la observada en el almidón del maíz suave a una temperatura de 60°C (Figura 2).

FIGURA 1

Índice de absorción de agua en almidones de maíz crudo y nixtamalizado extraídos de genotipos con diferente dureza de grano



La diferencia del IAA entre los almidones nixtamalizados y los almidones crudos podría estar relacionado con el pH, ya que se ha observado que pHs elevados favorecen la capacidad del almidón para absorber y retener agua (16). En este trabajo, los almidones con pH más alto fueron los obtenidos a partir del grano nixtamalizado.

Solubilidad a temperatura ambiente

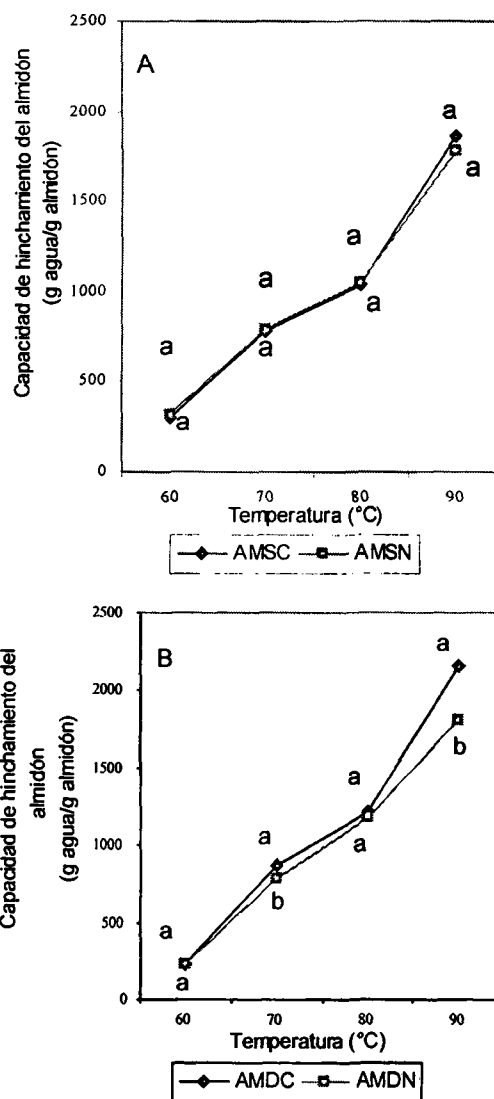
Los AMCs presentaron índices de solubilidad estadísticamente iguales a temperatura ambiente, con valores relativamente bajos, de 0.10% en el AMDC y 0.16% en el AMSC, que reflejan la baja solubilidad del almidón en agua fría. Este índice se incrementó considerablemente en los almidones extraídos de maíz nixtamalizado ya que el AMDN presentó un valor 20 veces mayor que el AMDC y el AMSN de 3 veces con relación al AMSC.

Capacidad de hinchamiento e índice de solubilidad

La capacidad de hinchamiento (CH), evaluada en un intervalo de temperaturas de 60 a 90°C se incrementó al aumentar la temperatura, tanto en los almidones de maíz crudo como nixtamalizados de ambas variedades (Figura 2). Esta propiedad del almidón no se vio afectada por la nixtamalización del grano ya que las curvas para los almidones crudo y nixtamalizado, a las temperaturas de 60, 70 y 80°C se sobreponen; sin embargo a 90°C se observaron diferencias en la CH entre el almidón de maíz crudo y nixtamalizado, extraídos del maíz duro. A esta temperatura el almidón de maíz crudo presentó mayor capacidad de hinchamiento.

FIGURA 2

Capacidad de hinchamiento de los almidones de maíz crudo y nixtamalizado extraídos de los genotipos de endospermo suave (A) y duro (B). Las letras dentro del gráfico indican los resultados de la comparación de medias por Tukey ($\alpha=0.05$)



AMSC: almidón de maíz suave crudo. AMSN: almidón de maíz suave nixtamalizado

AMDC: almidón de maíz duro crudo. AMDN: almidón de maíz duro nixtamalizado.

Con la nixtamalización, los gránulos de almidón son parcialmente gelatinizados e hinchados. Durante la molienda del nixtamal para la obtención de la masa, los gránulos hinchados son más susceptibles de sufrir cizallamiento o daño mecánico, alterando su integridad (3), fenómeno que puede

limitar su capacidad de absorción y retención de agua.

Se han reportado patrones de hinchamiento en almidón de sorgo, similares a los obtenidos en este trabajo, indicándose que el hecho de que no presenten una tendencia lineal se debe a la posible presencia de dos tipos de fuerzas asociativas en el gránulo de almidón que se relajan a diferentes temperaturas; además se menciona que la presencia de una red de moléculas lineales que interconecta a las micelas no afecta la temperatura de gelatinización, pero puede restringir el hinchamiento del gránulo (11).

El índice de solubilidad (IS), evaluado en el mismo intervalo de temperaturas que la CH, se incrementó al aumentar la temperatura de extracción, en los cuatro almidones estudiados (Figura 3). En los almidones del genotipo duro, la solubilidad tendió a estabilizarse después de los 80°C, en tanto que en los extraídos del genotipo suave, el valor de esta variable continuó ascendiendo, mostrando un incremento considerable entre los 80 y 90°C. Otros autores han informado resultados similares a los obtenidos en este trabajo con relación a la dependencia entre solubilidad y temperatura de extracción (3); sin embargo, no se tiene una explicación satisfactoria para las diferencias en solubilidad observadas entre los almidones extraídos del genotipo duro y suave a partir de los 80°C.

Los almidones de maíz crudo mostraron menor solubilidad que los nixtamalizados a las temperaturas de extracción empleadas. En el maíz duro, las diferencias en la solubilidad de los almidones extraídos del maíz crudo y nixtamalizado fueron mayores a las observadas en el maíz suave.

La nixtamalización y el reposo causan la liberación de amilosa e hinchamiento de los gránulos, aunque no en forma completa, ya que el endospermo representa una restricción física importante (3). El aumento de la solubilidad del almidón después del proceso de nixtamalización se debe a la presencia de polímeros de gránulos dañados e hinchados (3), siendo el soluto principal del almidón solubilizado la amilopectina, que se cree puede provenir de la ruptura de los gránulos durante la molienda (4).

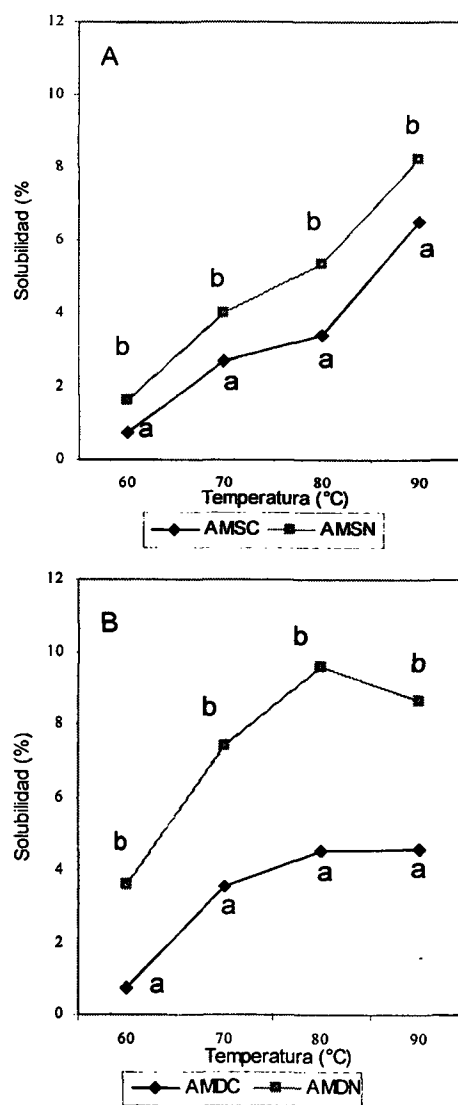
Calorimetría diferencial de barrido

Con ésta técnica se observó que los AMCs tuvieron una menor temperatura en el pico máximo del termograma (TPMT), que los AMNs. La TPMT en el AMDC fue de 84.27°C, en tanto que en el AMDN alcanzó los 98.02°C (Figura 4). En el caso del genotipo de endospermo suave la TPMT fue similar entre el almidón de maíz crudo (96.17°C) y el nixtamalizado (100.49°C) (Figura 5). Los resultados indican que la temperatura de gelatinización aumentó en los almidones de los maíces nixtamalizados, aunque en diferente magnitud para cada genotipo, mostrando correspondencia con los resultados del viscoamilógrafo, lo cual se atribuye a la gelatinización de gránulos de almidón con mayor resistencia, que no fueron afectados durante el proceso de nixtamalización. La presencia

del pico en los termogramas revela la existencia de gránulos de almidón nativos en la muestra, ya que con la nixtamalización sólo se gelatiniza una cantidad baja de almidón (15% aproximadamente), ocurriendo la mayor gelatinización del almidón durante el cocimiento de la tortilla, con la consecuente pérdida completa de la cristalinidad (1,4).

FIGURA 3

Índice de solubilidad de los almidones de maíz crudo y nixtamalizado extraídos de los genotipos de endospermo suave (A) y duro (B). Las letras dentro del gráfico indican los resultados de la comparación de medias por Tukey ($\alpha=0.05$)



AMSC: almidón de maíz suave crudo AMSN: almidón de maíz suave nixtamalizado
AMDC: almidón de maíz duro crudo AMDN: almidón de maíz duro nixtamalizado

FIGURA 4
Termogramas de los almidones crudo y nixtamalizado,
extraídos del maíz de endospermo duro

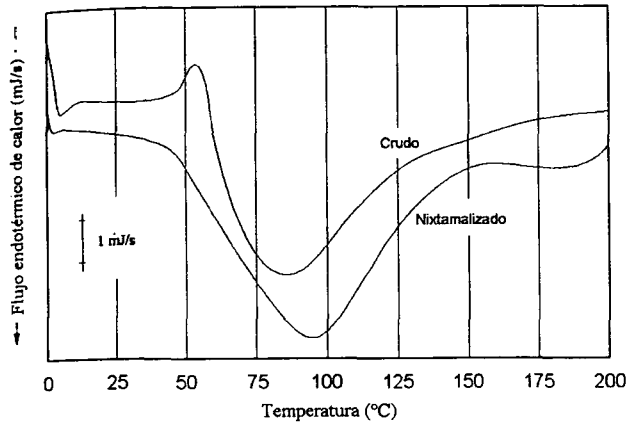
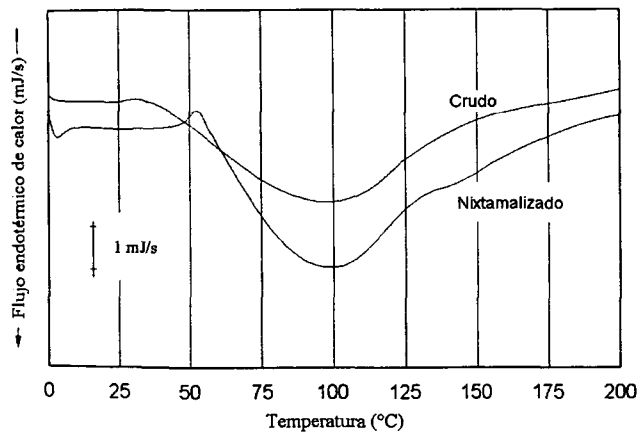


FIGURA 5
Termogramas de los almidones crudo y nixtamalizado,
extraídos del maíz de endospermo suave



La entalpía de gelatinización fue mayor en el AMDC (383 J/g) que en el AMDN (299.5 J/g), lo cual indica la presencia de una menor cantidad de gránulos nativos en este último. En contraste, entre los almidones del genotipo suave, el comportamiento no coincidió con lo esperado, ya que la entalpía de gelatinización del AMSC (207.9 J/g) fue menor que la del AMSN (290 J/g).

CONCLUSIONES

El almidón del maíz duro sufrió mayores modificaciones a causa de la nixtamalización que el almidón del maíz suave, probablemente como resultado del mayor tiempo de nixtamalización empleado en el primer caso y su consecuente efecto sobre los gránulos de almidón más sensibles a la

gelatinización, aún cuando el tiempo de nixtamalización para cada uno de los maíces se estableció con base en sus características de dureza.

REFERENCIAS

1. Robles de la Torre RR. Cambios fisicoquímicos del almidón durante la nixtamalización del maíz. Tesis de maestría. ENCB-IPN. México. 1986.
2. Trejo A, Feria A and Wild C. The role of alkaline treatment of corn for tortilla preparation. In: Modification of Proteins. Advances in Chemistry Ser. No. 198. Feeney RE and Whitaker JR, (eds). Am Chem. Soc., Washington, D.C. 1982; pp:245-263.
3. Gómez MH, Waniska RD and Rooney LW. Effects of nixtamalization and grinding conditions on the starch in masa. Starch / Stärke. 1990; 42(12):475-482.
4. Gómez MH, Lee LK, McDonough CM, Waniska RD and Rooney LW. Corn starch changes during tortilla and tortilla chip processing. Cereal Chem. 1992; 69(3): 275-279.
5. Gomes HJ. Métodos comparativos para determinar dureza en maíz (*Zea mays* L.) y su influencia en el tiempo de nixtamalización. Tesis Licenciatura. Departamento de Ingeniería Agroindustrial. Universidad Autónoma Chapingo. México. 1993.
6. Watson S A. Structure and composition. In: Corn: Chemistry and Technology. 1987. Watson SA and P. E. Ramstad (ed.). American Association of Cereal Chemists (AACC). St. Paul, MN., p:53-82.
7. Bedolla S, and Rooney LW. Characteristics of US and mexican instant maize flours for tortilla and snack preparation. Cereals Food World. 1984; 29(11): 732-735.
8. Watson SA and Hirata Y. The wet milling properties of grain sorghums. Agronomy Journal. 1954; 11-15.
9. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. 14 th ed. The Association, Washington, D.C. 1984.
10. Anderson RA, Connway HF, Pfeifer VF and GRIFFIN Jr., EL. Gelatinization of corn grits by role and extrusion cooking. Cereal Sci. Today. 1969;14(4): 4-12.
11. Del Castillo MD, Corzo N and Olano A. Early stages of Maillard reaction in dehydrated orange juice. J. Agric. Food Chem. 1999. 47(10):4388-4390
12. Tang H, Ando H, Watanabe K, Takeda Y, and Mitsunaga Y. Some physicochemical properties of small-, medium-, and large granule starches in fractions of waxy barley grain. Cereal Chem. 2000;77(1):27-31
13. Dombrink-Kurtzman MA, and Knutson CA. A study of maize endosperm hardness in relation to amylose content and susceptibility to damage. Cereal Chem. 1997, 74(6):776-780
14. Tester, RF, and Morrison WR.. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. Cereal Chem.1990, 67:551-557.
15. Bryant C.M, and Hamaker B R. Effect of lime on gelatinization of corn flour and starch. Cereal Chem. 1997, 74(2):171-175
16. Leach HW, McCowen LD and Schoch TJ. Structure of starch granule; I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chem. 1959; 36(6): 534-544.

Recibido: 13-05-2002

Aceptado: 10-01-2003