



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS
DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Modelado de la Transferencia de Masa en el Horneado con Aire Caliente de Tortillas de Maíz (*Zea mays* L.) mediante un Modelo Teórico Probabilístico y la Aplicación del Método de Monte Carlo

TESIS

Que presenta

ROSALINA IRIBE SALAZAR

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIA

Y

TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Director

Dr. JOSÉ DE JESÚS CARO CORRALES



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Culiacán, Rosales Sinaloa, el día 04 del mes de Diciembre del año 2018, la que suscribe MC. Rosalina Iribe Salazar alumna del Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos con número de cuenta 104963-1, de la Unidad Académica Facultad de Ciencias Químico Biológicas, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José de Jesús caro Corrales y cede los derechos del trabajo titulado "Modelado de la transferencia de masa en el horneado con aire caliente de tortillas de maíz (*Zea mays* L.) mediante un modelo teórico probabilístico y la aplicación del método de Monte Carlo", a la Universidad Autónoma de Sinaloa para su difusión, con fines académicos y de investigación por medios impresos y digitales.

La Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México) protege el contenido de la presente tesis. Los usuarios de la información contenida en ella deberán citar obligatoriamente la tesis como fuente, dónde la obtuvo y mencionar al autor intelectual. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Rosalina Iribe Salazar

Rosalina Iribe Salazar

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Mediciones Termofísicas del Posgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químico Biológicas de la Universidad Autónoma de Sinaloa bajo la dirección del Dr. José de Jesús Caro Corrales. Contó con el financiamiento de la Universidad Autónoma de Sinaloa a través del Programa de Fomento y Apoyo a Proyectos de Investigación (PROFAPI-2015/059). La M. C. Rosalina Iribe Salazar recibió beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CONACYT).

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma de Sinaloa**, a la **Facultad de Ciencias Químico Biológicas** y en especial al programa de **Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos**, por brindarme la oportunidad de seguir superándome en el ámbito personal y académico.

Al **CONACYT** por el apoyo económico otorgado durante cuatro años y a **PROFAPI** por el financiamiento del proyecto.

A mi director de tesis, el **Dr. José de Jesús Caro Corrales** por su enseñanza, su gran labor académica, apoyo incondicional y por la motivación que día a día transmitía para lograr ser mejor persona y sobre todo por compartir su conocimiento de una manera ejemplar y admirable; sin duda todo esto me convirtió en una persona con mejor criterio y me permitió cumplir una meta más en mi vida, razón por la que le agradezco profundamente.

A mis amigos de laboratorio, especialmente a **Yessica** y **César** por los momentos gratos e inolvidables que compartimos, momentos que indudablemente marcaron mi vida de una manera excepcional. De manera muy especial a Yessica, mi gran amiga, a quien honestamente le expreso el inmenso cariño y gratitud que le tengo. A César, por mostrar siempre su gran carisma y sobre todo por darle un sentido de alegría durante toda la estancia en el laboratorio.

A todos los doctores y compañeros que forman parte del Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos, especialmente al Dr. Roberto Gutiérrez Dorado por su ayuda y valiosa participación durante el desarrollo del proyecto de investigación. Así como también, a los doctores Óscar Martín Hernández Calderón, Dra. Érika Ríos Iribe y Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos por sus acertados comentarios y conocimiento brindado. A todos aquellos que en pequeña y gran medida me dieron su ayuda y espacio cuando lo requerí. Sin duda, mi más sincero y profundo agradecimiento.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE CUADROS	vii
I RESUMEN	1
ABSTRACT	3
II INTRODUCCIÓN	5
III REVISIÓN DE LITERATURA	9
A TRANSFERENCIA DE MASA	9
1 Difusión molecular	10
a Difusión molecular en sólidos	11
1) Difusión en sólidos que siguen la ley de Fick	11
2) Difusión en sólidos en los que afecta la estructura	12
B TRANSFERENCIA DE MASA EN ESTADO INESTABLE	13
1 Modelo de transferencia de masa cuando la resistencia externa es despreciable	15
2 Horneado con aire caliente	17
a Condiciones de horneado	20
b Efectos del horneado sobre características sensoriales en alimentos	22
3 Cinética de transferencia de masa durante el horneado	24
a Periodo de ajuste	25
b Transferencia de masa en el periodo de velocidad decreciente	27
c Concentración de agua en el equilibrio (C_{∞})	28
C SIMULACIÓN	29

1 Generalidades	29
2 Ventajas y desventajas de los modelos de simulación	30
3 Proceso de desarrollo de un modelo de simulación	31
D MÉTODO DE MONTE CARLO	32
1 Principales componentes de un algoritmo del método de Monte Carlo	33
2 Generación de números aleatorios	34
3 Generación de variables aleatorias	35
4 Validación	37
E ASPECTOS TECNOLÓGICOS Y NUTRIMENTALES DE LA TORTILLA DE MAÍZ	377
IV JUSTIFICACIÓN	40
V OBJETIVOS	43
A OBJETIVO GENERAL	43
B OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
VI MATERIALES Y MÉTODOS	45
A MATERIALES	45
1 Tortilla de maíz	45
B MÉTODOS	45
1 Horneado de tortilla de maíz	45
2 Cinética de transferencia de masa durante el horneado	45
3 Modelo de transferencia de masa para el proceso de horneado	47
a Difusividad efectiva constante	48
1) Método de pendientes por subperiodos	48

2) Método de aproximaciones sucesivas	48
b Difusividad efectiva variable	49
1) Modelo cuadrático	49
2) Distribución Weibull	52
4 Modelo Teórico Probabilístico de horneado	54
5 Método de Monte Carlo para horneado	56
6 Validación de los resultados	587
7 Análisis de sensibilidad	59
8 Parámetros de calidad	61
a Fracturabilidad	61
1) Modelo de fracturabilidad	610
b Diferencia total de color (ΔE)	63
c Extracción de compuestos fenólicos libres y ligados	62
d Capacidad antioxidante	634
9 Diseño de experimentos	654
a Variables de proceso	654
b Parámetros de calidad	665
VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN	676
A MODELO TEÓRICO PROBABILÍSTICO PARA EL PROCESO DE HORNEADO	72
B MODELO DE MONTE CARLO PARA EL PROCESO DE HORNEADO	843
C VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO PROBABILÍSTICO CON EL MODELO DE MONTE CARLO Y DATOS EXPERIMENTALES	910

D ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	92
E PARÁMETROS DE CALIDAD	987
1 Fracturabilidad	987
a Modelo de fracturabilidad	987
2 Diferencia total de color (ΔE)	1021
3 Capacidad antioxidante	¡Error! Marcador no definido.104
VIII CONCLUSIONES	1087
IX BIBLIOGRAFÍA	1110

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	Descripción	Pág.
1	Placa infinita de espesor $2L$ rodeada por una película de fluido	16
2	Curva típica del comportamiento de la humedad durante el proceso de horneado bajo condiciones de operación constantes	26
3	Tortilla de maíz (<i>Zea mays</i> L.)	46
4	Esquema de la implementación del Método de Monte Carlo	598
5	Difusividad efectiva estimada (A), cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz (B), considerando una difusividad efectiva constante	687
6	Cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz considerando una difusividad efectiva variable	709
7	Cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz, considerando una difusividad efectiva variable	721
8	Distribuciones de probabilidad de los parámetros C_0 (A), C_∞ (B), L (C), D_0 (D), D_1 (E) y D_2 (F)	876
9	Distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 190 s	898
10	Distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 630 s	890
11	Media (μ) y desviación estándar (σ) contra tiempo (s). Experimentales-Teórico Probabilístico, $R^2 = 0.9998$, Experimentales-Monte Carlo, $R^2 = 0.9999$.	921

12	Fuerza de fractura (A) y parámetros θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta'_m$ con comportamiento cuadrático (B) para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa	998
13	Fuerza de fractura (A) y comportamiento de θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta'_m$ con distribución Weibull (B) para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa	1010

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Descripción	Pág.
1	Composición química en base húmeda de la tortilla de maíz (<i>Zea mays</i> L.)	39
2	Estadística descriptiva de los parámetros C_0 , C_∞ , Semiespesor y D_0 experimentales (40 datos) y Monte Carlo (500 datos)	854
3	Estadística descriptiva de los parámetros D_1 , D_2 , \bar{C} a 190 s y \bar{C} a 360 s, experimentales (40 datos) y Monte Carlo (500 datos)	86
4	Media (μ) y desviación estándar (σ) de la \bar{C} experimental, modelo Teórico Probabilístico y Método de Monte Carlo	93
5	Análisis de sensibilidad al final del proceso de horneado (630 s).	954
6	Parámetros de color de tortillas durante el horneado	1043
7	Capacidad antioxidante de compuestos hidrofílicos libres y ligados de tortillas y tostadas bajas en grasa	1055

I RESUMEN

El proceso de horneado con aire caliente de tortillas de maíz (*Zea mays* L.) es un fenómeno no determinístico debido a la heterogeneidad intrínseca de los alimentos y a la naturaleza aleatoria de las operaciones aplicadas en su procesamiento. El objetivo de este trabajo fue modelar matemáticamente el proceso de horneado con aire caliente de tortillas de maíz mediante la aplicación de un Modelo Teórico Probabilístico y el Método de Monte Carlo para obtener predicciones de la variabilidad en la concentración de agua y evaluar el impacto del proceso en atributos de calidad (fracturabilidad, diferencia total de color y capacidad antioxidante). Se usó la ley de difusión de Fick como modelo determinístico. Se caracterizaron las distribuciones de probabilidad de la concentración de agua inicial (C_0) y de equilibrio (C_∞) (método gravimétrico), semiespesor (L) (vernier digital) y difusividad efectiva (D_e) constante (Método de Pendientes por Subperiodos, MPS y Método de Aproximaciones Sucesivas, MAS) y D_e variable (modelo cuadrático y distribución Weibull). Se desarrolló un Modelo Teórico Probabilístico (MTP). Se aplicó el Método de Monte Carlo (MMC) para evaluar la dispersión de la concentración de agua promedio (\bar{C}). Se realizó un análisis de sensibilidad con el MMC. Se evaluó fracturabilidad (método instrumental) y se modeló mediante un modelo cuadrático y la distribución Weibull. Se midió la diferencia total de color (ΔE , colorímetro), así como capacidad antioxidante (ABTS). Se realizó una estadística descriptiva para las variables de proceso (C_0 , C_∞ , L , D_e). En los parámetros de calidad se utilizó un diseño completamente al azar. El factor para fracturabilidad y ΔE fue el tiempo de horneado (0, 120, 240, 360, 480 y 630 s) y para capacidad antioxidante fue el tipo de material (tortilla y tostada). La media (μ) y desviación estándar (σ) para C_0 y C_∞ fueron de 0.625 ± 0.0104 y 0.022 ± 0.0039 kg agua/kg s.s., para L de $4.74 \times 10^{-4} \pm 1.64 \times 10^{-5}$ m y para D_e en función del tiempo (D_0 , D_1 y D_2) de $2.71 \times 10^{-11} \pm 1.23 \times 10^{-11}$ m²/s,

$4.57 \times 10^{-12} \pm 6.34 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}^2$, $-4.55 \times 10^{-15} \pm 1.27 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}^3$, respectivamente. La D_e obtenida con el MPS aumentó desde 3.76×10^{-10} a $1.20 \times 10^{-08} \text{ m}^2/\text{s}$. El rango de D_e obtenido con el MAS fue de 2.66×10^{-11} a $1.24 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ y su media de $5.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La D_e variable con el modelo de difusividad cuadrático y lineal aumentó de 4.30×10^{-11} a 1.38×10^{-9} y de 1.18×10^{-10} a $1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Cuando D_1 y D_2 se consideraron nulas, la difusividad constante D_0 para D_e fue de $5.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Al utilizar el modelo de Weibull, la D_e aumentó de 1.08×10^{-11} a $1.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Las predicciones de la \bar{C} al considerar D_e con comportamiento del tiempo cuadrático y distribución Weibull mostraron el mejor ajuste a los experimentos (ambos, $R^2 = 0.999$). La μ y σ de \bar{C} predichas con el MTP y MMC presentaron un adecuado ajuste ($R^2 > 0.9772$) a los experimentos. El análisis de sensibilidad indicó que la C_∞ originó la mayor variabilidad (98.7 %) en la \bar{C} final. La fuerza de fractura para tortillas fue 4.08 N y para tostada fue 13.76 N. Los modelos normalizados de fracturabilidad usando un modelo cuadrático del tiempo y distribución Weibull se ajustaron adecuadamente ($R^2 = 0.998$ y 0.996) a la fuerza de fractura. El rango encontrado para ΔE y capacidad antioxidante total fue de 0.87 a 18.7 y de 6175 a 6390 μmol Equivalente de Trolox/100 g muestra, base seca, respectivamente. El modelo determinista considerando una D_e variable y la correcta caracterización de las variables de entrada al MTP y MMC proporcionaron predicciones satisfactorias para la μ de \bar{C} en tortillas de maíz durante el horneado, junto con su variabilidad. El análisis de sensibilidad permitió identificar que C_∞ contribuyó mayormente a la dispersión en el horneado. Este enfoque permite sugerir estrategias más eficientes para disminuir dicha dispersión y mejorar el proceso, por lo que es posible optimizar la calidad del producto y las condiciones de operación para que el proceso de horneado sea más redituable.

ABSTRACT

The hot air baking process of corn tortillas (*Zea mays* L.) is a non-deterministic phenomenon due to the intrinsic food heterogeneity and the random nature of processing operations. The objective of this work was to mathematically model the hot air baking process of corn tortillas by applying a Probabilistic Theoretical Model and the Monte Carlo Method to obtain predictions of the variability in water concentration and evaluate the impact of the process on quality attributes (fracturability, total color difference and antioxidant capacity). The Fick's law of diffusion was used as a deterministic model. The probability distributions of the initial (C_0) and equilibrium (C_∞) (gravimetric method) water concentrations, half-thickness (L) (digital vernier) and constant effective diffusivity (D_e) (Method of Slopes by Subperiods, MSS and Method of Successive Approximations, MSA), and variable D_e (quadratic model and Weibull distribution) were obtained. A Probabilistic Theoretical Model (PTM) was developed. The Monte Carlo Method (MCM) was applied to evaluate the dispersion of the average water concentration (\bar{C}). A sensitivity analysis was performed with the MCM. Fracturability (instrumental method) was evaluated and modeled using a quadratic model and the Weibull distribution. The total color difference (ΔE , colorimeter), as well as antioxidant capacity (ABTS) were measured. Descriptive statistics was performed for the process variables (C_0 , C_∞ , L , D_e). For the quality parameters a completely random design was used. The factor for fracturability and ΔE was the baking time (0, 120, 240, 360, 480, and 630 s), and for antioxidant capacity was the type of material (tortilla and baked tortilla shells). The mean (μ) and standard deviation (σ) for C_0 and C_∞ were 0.625 ± 0.0104 and 0.022 ± 0.0039 kg water/kg d.s., for L $4.74 \times 10^{-4} \pm 1.64 \times 10^{-5}$ m, and for D_e in function of time (D_0 , D_1 , and D_2) $2.71 \times 10^{-11} \pm 1.23 \times 10^{-11}$ m²/s, $4.57 \times 10^{-12} \pm 6.34 \times 10^{-13}$ m²/s², $-4.55 \times 10^{-15} \pm 1.27 \times 10^{-15}$ m²/s³, respectively. The obtained D_e with the MSS

increased from 3.76×10^{-10} to 1.20×10^{-08} m²/s. The correspondent range for D_e with MSA was 2.66×10^{-11} to 1.24×10^{-09} m²/s and its mean was 5.58×10^{-10} m²/s. The variable D_e estimated with the quadratic and linear diffusivity model increased from 4.30×10^{-11} to 1.38×10^{-9} and from 1.18×10^{-10} to 1.86×10^{-9} m²/s, respectively. When D_1 and D_2 were considered null, the D_0 constant diffusivity for D_e was 5.58×10^{-10} m²/s. Using the Weibull model, D_e increased from 1.08×10^{-11} to 1.30×10^{-9} m²/s. Predictions of \bar{C} when considering D_e with a quadratic time behavior and Weibull distribution showed the best fit to the experimental data (both, $R^2 = 0.999$). The μ and σ of \bar{C} predicted with the PTM and the MCM showed an adequate fit ($R^2 > 0.9772$) to the experiments. The sensitivity analysis indicated that C_∞ caused the greatest dispersion (98.7 %) in the final \bar{C} . The fracture force for tortillas was 4.08 N and for baked tortilla shells was 13.76 N. The normalized fracturability models using a quadratic model of time and Weibull distribution adequately adjusted ($R^2 = 0.998$ and 0.996) to the fracture force. The range found for ΔE and total antioxidant capacity was from 0.87 to 18.7 and 6175 to 6390 $\mu\text{mol Trolox Equivalent}/100$ g, dry basis, respectively. The deterministic model considering a variable D_e and the correct characterization of the input variables to the PTM and MCM provided satisfactory predictions for the μ of \bar{C} in corn tortillas during baking, along with its variability. The sensitivity analysis allowed to identify that C_∞ mainly contributed to the dispersion in baking. This approach allows to suggest more efficient strategies to reduce this dispersion and to improve the process, therefore, it is possible to optimize the product quality and the operation conditions for the baking process to be more profitable.

II INTRODUCCIÓN

La tortilla de maíz es el principal alimento básico en México y América Central. En México hay un consumo de 800 millones de tortillas por día (Vaca-García y col 2011). Las botanas fritas de maíz y de tortilla se han convertido en las botanas más importantes en el mundo (De la Parra y col 2007), sin embargo, después del freído retienen hasta un 40 % de grasa, pero, hoy en día, los consumidores conscientes de la salud demandan bocadillos bajos en grasa (Serna-Saldivar 2016). Una alternativa al freído es el horneado, ya que no se agrega grasa al producto final. Las tostadas horneadas son productos relativamente nuevos en el mercado de aperitivos y su popularidad y consumo ha aumentado debido a su bajo contenido de grasa y aporte de energía, respecto a las tostadas tradicionales las cuales se obtienen por freído (Palazoglu y col 2010).

Algunos estudios han examinado las tecnologías de secado combinadas, y otros han estudiado procesos que solo implican secar u hornear para producir botanas (Kayacier y Singh 2003; Kayacier y Singh 2004; Xu y Kerr 2012a). El procesamiento de tortillas horneadas implica la transferencia de humedad por evaporación desde la tortilla al aire circundante (Fellows 2017). Los cambios químicos, reológicos y estructurales que ocurren dentro del alimento dependen de la temperatura de horneado, concentración de agua y tiempo de horneado (Fellows 2017; Seth y Sarkar 2004). La concentración de agua, mientras ocurren estos cambios, tiene un impacto muy importante en las propiedades finales del producto; por lo tanto, es relevante evaluar la transferencia de masa dentro del alimento durante el procesamiento (Kayacier y Singh 2004; Ananingsih y col 2014; Ferrari y col 2012).

Algunos estudios que involucran el secado u horneado de tortillas de maíz para generar tostadas han demostrado que no hay evidencia de un periodo de velocidad constante de transferencia de agua durante el procesamiento (Xu y Kerr, 2012a). En general, la difusión

molecular determina la velocidad de transferencia de humedad durante el periodo de velocidad decreciente (Seth y Sarkar 2004).

El horneado es un proceso en estado inestable con respecto al contenido de humedad. Durante el horneado se encuentra que la difusividad de humedad se puede expresar como una función del tiempo de horneado; después de considerar que el coeficiente de difusión depende de varios factores como la temperatura, contenido de humedad, grado de encogimiento; y más aún, todos estos parámetros varían con el tiempo de horneado (Seth y Sarkar 2004). Para describir la velocidad de transporte de humedad, se puede utilizar un coeficiente de difusividad efectivo que incorpora todos los mecanismos implicados en la migración de humedad durante el horneado de tortillas. Estos mecanismos incluyen difusión de líquido, difusión superficial, fuerzas capilares, difusión de Knudsen a través de poros largos, difusión de vapor de agua debido a gradientes de presión de vapor y flujo de vapor debido a las diferencias de presión total (Kayacier y Singh 2004). En diversas investigaciones se ha utilizado la ley de difusión de Fick, considerando una difusividad efectiva constante (Vega-Gálvez y col 2010; Xu y Kerr 2012a) y en otros, se han utilizado modelos semiempíricos en función del tiempo y temperatura para describir el transporte de humedad en botanas horneadas de tortilla (Kayacier y Singh 2004; Xu y Kerr 2012a). En la mayoría de los estudios de transferencia de masa, durante el procesamiento de alimentos, la difusividad no es constante. Por lo tanto, cuando se considera un coeficiente de difusión constante, la difusividad efectiva y su comportamiento pueden no ser estimados con precisión. La incorporación de una difusividad variable en un modelo analítico puede permitir mejores estimaciones de los perfiles e historias de concentración real. Además, el modelado permite elegir las condiciones de operación más adecuadas, ya sea para diseñar el equipo de horneado o para minimizar los tiempos de procesamiento de acuerdo con las especificaciones

finales deseadas del producto. En este sentido, la optimización de las condiciones de operación requiere modelos efectivos, particularmente para materiales sensibles al calor como los alimentos (Vega-Gálvez y col 2010). Especialmente, los modelos matemáticos que simulan el proceso de horneado son importantes y útiles ya que reducen los esfuerzos de prueba y error implicados en la experimentación y pueden servir como herramientas rápidas y prácticas para el pre-diseño, la optimización y la validación del proceso (Sakin y col 2007; Purlis 2011).

La variabilidad en la concentración de agua es inevitable y surge de la heterogeneidad intrínseca de los alimentos, aunado a la naturaleza estocástica del proceso de horneado de alimentos. En particular, una distribución en la concentración inicial de agua del material alimenticio, así como la variabilidad en las propiedades del alimento, debido a su origen biológico, a las fluctuaciones aleatorias en la geometría del horno y las condiciones del fluido de horneado contribuyen a la incertidumbre de los resultados (Cronin y Kearney 1998). Por ello es que prevalece una variación intrínseca en las mediciones que se obtienen de las variables de respuesta durante el procesamiento de los mismos.

La variabilidad en la concentración de agua es inevitable, sin embargo, puede ser posible reducirla, lo que es de gran relevancia en los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo en estado inestable, es decir, donde la concentración de agua depende del tiempo de proceso. Uno de los requerimientos en dichos procesos es que el alimento se encuentre dentro de un intervalo específico de concentraciones al final del proceso, por lo que, no se desea obtener una extensa variación en la concentración de agua; ya que, desviaciones en la concentración de agua por debajo de esta especificación implican mayor consumo de energía, tiempos de residencia más largos en el equipo de horneado, menor peso del producto y potencialmente mayor pérdida de calidad, medida por la rehidratación; caso contrario, si el contenido de

humedad se encuentra por encima del límite máximo será inaceptable y generará mayores costos al repetir el proceso.

Un estudio de parámetros a través de un Modelo Teórico Probabilístico donde se pueda predecir la variabilidad en la concentración de agua del alimento en función del tiempo de proceso puede sugerir las estrategias más adecuadas para mejorar dichos procesos de transporte; además, de servir como base en su simulación estadística (Rajkumar y col 2003).

Con el Método de Monte Carlo se puede estimar la distribución de la concentración de agua en los alimentos, tratando el proceso de transferencia de masa como un fenómeno estocástico; esto permite predecir la variabilidad en la concentración de agua durante el proceso de horneado.

En la actualidad no ha sido desarrollado un Modelo Teórico Probabilístico para predecir la variabilidad en dicha concentración. Por otra parte, tampoco se han validado las predicciones de la distribución en la concentración obtenidas con un Modelo Teórico Probabilístico ni con el Método de Monte Carlo. Por lo que, es factible que los resultados de este estudio sean aplicados a operaciones de transferencia de masa distintas al horneado, lo que posibilita identificar cuáles son los parámetros que contribuyen en mayor medida a la variabilidad aleatoria en la transferencia de masa, a fin de reducirla, lo que a su vez permite mejorar la calidad del producto, disminuir los costos de procesamiento, ejercer un control más preciso en las operaciones de transferencia y elegir mejores alternativas en el diseño y/o selección de procesos y equipos. El objetivo de esta investigación fue modelar el proceso de horneado con aire caliente de tortillas de maíz (*Zea mays* L.) mediante la aplicación de un Modelo Teórico Probabilístico y del Método de Monte Carlo para obtener predicciones de la distribución en la concentración de agua y evaluar el impacto del proceso en atributos de calidad (fracturabilidad, diferencia total de color y capacidad antioxidante).

III REVISIÓN DE LITERATURA

A TRANSFERENCIA DE MASA

La transferencia de masa ocurre cuando el componente de una mezcla migra en una misma fase, o de una fase a otra, a causa de la diferencia de concentración entre dos puntos (Geankoplis 2013). Es decir, se refiere al movimiento de especies químicas desde una región de alta concentración hacia una de concentración menor (Cengel y Ghajar 2011). La característica de la operación en estado no estacionario o inestable es que las concentraciones en cualquier punto del sistema cambian con el tiempo. Esto puede deberse a cambios en las concentraciones de los materiales que entran al sistema, velocidades de flujo o condiciones de temperatura o presión. Como ejemplo se puede citar el caso de un horno con aire caliente, en donde cierta cantidad de sólido húmedo está continuamente en contacto con el aire, el cual remueve la humedad en forma de vapor hasta que el sólido está seco. En las operaciones de transferencia de masa, el sistema trata de alcanzar el equilibrio mediante un movimiento de difusión relativamente lento de los componentes, los cuales se transfieren parcialmente entre las fases en el proceso. Caso contrario, cuando la operación se lleva a cabo en estado estacionario o estable indica que las concentraciones en cualquier punto del sistema permanecen constantes con el paso del tiempo (Treybal 2007).

La rapidez con la cual un componente se transfiere de una fase a otra depende de un coeficiente llamado de transferencia de masa, o de rapidez, y del grado de desviación del sistema del equilibrio. La transferencia termina cuando se alcanza el equilibrio. Los coeficientes de rapidez para los diferentes componentes en una fase dada difieren entre sí en mayor grado bajo condiciones en donde prevalece la difusión molecular (Treybal 2007). El fenómeno de la

difusión molecular conduce finalmente a una concentración completamente uniforme de sustancias a través de una disolución que inicialmente pudo haber sido no uniforme.

1 Difusión molecular

Si una disolución es completamente uniforme con respecto a la concentración de sus componentes, no ocurre ninguna alteración; en cambio, si no es uniforme, la disolución alcanzará eventualmente la uniformidad por difusión, ya que las sustancias se moverán de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración. La rapidez con la cual un soluto se mueve en cualquier punto y en esa dirección dependerá, por tanto, del gradiente de concentración en ese punto y en esa dirección. Para describir cuantitativamente este proceso, se necesita una medida apropiada de la rapidez de transferencia (Treybal 2007).

La rapidez de transferencia puede describirse adecuadamente en función del flux o densidad de flujo de masa, es decir, masa/(tiempo · área), ya que el área se mide en una dirección normal a la difusión. Sin embargo, aunque una disolución no uniforme sólo contenga dos componentes, éstos deberán difundirse, si se quiere alcanzar la uniformidad. Surge entonces la necesidad de utilizar dos densidades de flujo de masa para describir el movimiento de un componente: N , la densidad de flujo de un compuesto A respecto a un punto estacionario P , y J , la densidad de flujo de un compuesto A respecto a un fluido F . Estas dos densidades de flujo están relacionadas por $N_{A/P} = J_{A/F} + (c_A v_M)_{F/P}$, donde $(c_A v_M)_{F/P}$ es la densidad de flujo del fluido F respecto a un punto estacionario P , que es el producto de la concentración (masa/volumen) del componente A y la velocidad promedio (longitud/tiempo) del fluido F respecto a un punto estacionario P o flux convectivo. La primera densidad de flujo (N) es importante al aplicarse al diseño de equipo; mientras que la segunda densidad de flujo (J) es característica de la naturaleza del componente (Treybal 2007).

Así, la difusividad, o coeficiente de difusión, D_{AB} de un componente A en disolución en B, que es una medida de la movilidad de difusión, se define como la relación de su flux y su gradiente de concentración (Treybal 2007).

El contacto de fluidos con sólidos sucede en ciertas operaciones de difusión, tales como la lixiviación, el horneado, el secado, la adsorción y otras operaciones similares. En estos casos, parte de la difusión sucede en la fase sólida y puede proceder de acuerdo con diferentes mecanismos. Hay algunos casos excepcionales en que la transferencia de la sustancia que se está difundiendo puede ser descrita, por lo general, mediante la ley de Fick (Treybal 2007).

a Difusión molecular en sólidos

La estructura del sólido y su interacción con la sustancia en difusión influyen profundamente en la forma en que ocurre la difusión y en la rapidez de transporte (Treybal 2007). El transporte en sólidos se puede clasificar en dos tipos de difusión: la difusión que sigue la ley de Fick y que no depende primordialmente de la estructura del sólido; y la difusión en sólidos porosos, en la que la estructura real y los canales vacíos revisten gran importancia (Geankoplis 2013).

1) Difusión en sólidos que obedecen la ley de Fick

Este tipo de difusión en sólidos no depende de la estructura real del sólido, es decir se considera al sólido como un material de tipo homogéneo. La difusión se verifica cuando el fluido o soluto que se difunde se disuelve en el sólido para formar una solución más o menos homogénea. Para la difusión en sólidos se define que:

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (1)$$

Entonces, N_A el flux o rapidez de difusión de la sustancia A por unidad de sección transversal de sólido es proporcional al gradiente de concentración en la dirección de la difusión, $-dC_A/dx$, D_A es la difusividad en m^2/s de A a través del sólido y casi siempre se supone constante e independiente de la presión para los sólidos, mientras que x representa la dirección de la difusión. El signo negativo hace hincapié que la difusión ocurre en el sentido del decremento de la concentración.

La integración de la Ecuación (1) para una placa sólida en estado estacionario (con flux de A constante) produce la expresión:

$$N_A = D_A \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{x_2 - x_1} \quad (2)$$

2) Difusión en sólidos porosos en los que afecta la estructura

La transferencia de masa puede ocurrir dentro del alimento sólido poroso a través de la difusión de líquido, difusión de vapor, o ambos. La fuerza motriz para la difusión puede ser un gradiente en la concentración de agua (Xu y Kerr 2012a).

En este tipo de sólidos interesan los porosos que tienen canales o espacios vacíos interconectados que afectan a la difusión. En caso de que los espacios vacíos estén totalmente llenos de agua líquida, la concentración de A en agua en el punto 1 es C_{A_1} y en el punto 2 es C_{A_2} . Al difundirse en el agua por los conductos vacíos, el componente A sigue una trayectoria sinuosa desconocida que es mayor que $(x_2 - x_1)$ por un factor τ , llamado tortuosidad. Al aplicar la ecuación para la difusión en estado estacionario de A en B, se expresa como:

$$N_A = \frac{\varepsilon D_{AB} (C_{A_1} - C_{A_2})}{\tau (x_2 - x_1)} \quad (3)$$

donde ε es la fracción de espacios vacíos, D_{AB} es la difusividad de A en B y τ es un factor de corrección de la trayectoria más larga que $(x_2 - x_1)$. En sólidos de tipo inerte, τ varía desde 1.5 hasta 5 (Geankoplis 2013). Hay diversos mecanismos posibles durante la transferencia de masa y debido a que las contribuciones relativas de cada uno pueden cambiar durante el proceso, es más fácil definir una difusividad efectiva que abarque las diferentes resistencias a la transferencia de masa. En muchos casos es conveniente combinar los términos en una expresión de difusividad efectiva (D_e , m²/s), que incorpora todos los mecanismos implicados para simplificar la transferencia de masa (Xu y Kerr 2012a; Geankoplis 2013).

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (4)$$

B TRANSFERENCIA DE MASA EN ESTADO INESTABLE

Antes que se alcance el estado estacionario, debe transcurrir un cierto tiempo después de iniciar el proceso de transferencia de masa para que desaparezcan las condiciones de estado no estacionario (Cengel y Ghajar 2011, Geankoplis 2013).

Para deducir la ecuación de difusión en estado inestable se realiza un balance de masa en un elemento volumen, la masa se difunde en dirección x en un volumen de control constituido por un sólido, un gas o un líquido inmóvil, cuyas dimensiones son Δx , Δy y Δz . La difusión en la dirección x , es dada por (Geankoplis 2013):

$$N_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1)$$

El término $\partial C_A / \partial x$ representa la derivada parcial de C_A con respecto a x o la velocidad de cambio de C_A con respecto a x cuando las otras variables, y , z y tiempo t se mantiene constantes.

Al realizar un balance del componente A en términos molares en ausencia de generación, la velocidad de entrada ($N_A|_x \Delta y \Delta z$) y la velocidad de salida ($N_A|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$) en mol/s se definen como:

$$N_A|_x (\Delta y \Delta z) = -D_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_x (\Delta y \Delta z) \quad N_A|_{x+\Delta x} (\Delta y \Delta z) = -D_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x+\Delta x} (\Delta y \Delta z) \quad (5)$$

La velocidad de acumulación para el volumen ($\Delta x \Delta y \Delta z$) en m^3 es:

$$\text{Velocidad de acumulación} = (\Delta x \Delta y \Delta z) \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (6)$$

Al sustituir las ecuaciones (5) y (6) en el balance del componente A y dividir entre el elemento volumen ($\Delta x \Delta y \Delta z$), resulta en:

$$D_A \frac{\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x+\Delta x} - \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_x}{\Delta x} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (7)$$

Al obtener el límite cuando Δx tiende a cero, se obtiene la segunda derivada parcial de la concentración del componente A con respecto a x ($\partial^2 C_A / \partial x^2$), en el primer miembro de la Ecuación (7). Entonces al reordenar la expresión, se tiene la ecuación de transporte con difusividad constante:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (8)$$

Expresión que relaciona la variación de la concentración en función de la posición (x) y el tiempo (t). Sin embargo, el uso de una difusividad constante limita el modelo, ya que debe ser una función de la temperatura, contenido de humedad y estructura física (Farkas y col 1996).

Además, para difusión en las tres dimensiones, una deducción similar produce la siguiente expresión definida como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

1 Modelo de transferencia de masa cuando la resistencia externa es despreciable

Cuando la resistencia convectiva es pequeña comparada con la resistencia total a la transferencia de masa, es decir, cuando el número de Biot de masa $Bi > 40$, se considera que la etapa que controla la velocidad de transferencia de masa en el periodo de velocidad decreciente es la difusión interna (Geankoplis 2013). Esto implica que la transferencia de masa en la película que rodea al sólido es muy rápida y, por tanto, todos los puntos dentro de la película se encuentran esencialmente con la misma concentración. Así, la concentración de la superficie C_s del sólido es constante y su valor igual al de la concentración del medio C_∞ en todo instante (Sakin y col 2007).

En el caso de una placa infinita (**Figura 1**), es decir, placa de espesor pequeño comparado con su largo y ancho, la segunda ley de Fick para difusión en estado no estacionario es descrita por la Ecuación (8) (Sakin y col 2007; Xu y Kerr 2012a):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (8)$$

y se puede utilizar para establecer la concentración de la placa en función de la posición y el tiempo $C(x,t)$, toda vez que la condición inicial y las condiciones de frontera sean conocidas.

La variable x se mide desde el centro de la placa, por lo que se considera que tiene un espesor de $2L$ y la transferencia es por ambas caras, así L representa la mitad del espesor de la placa. Se supone que la concentración inicial C_0 es uniforme y que la placa se sumerge repentinamente en un fluido a concentración C_∞ constante. Debido a que la resistencia convectiva es despreciable, la velocidad de transferencia de masa por convección en la película es elevada y

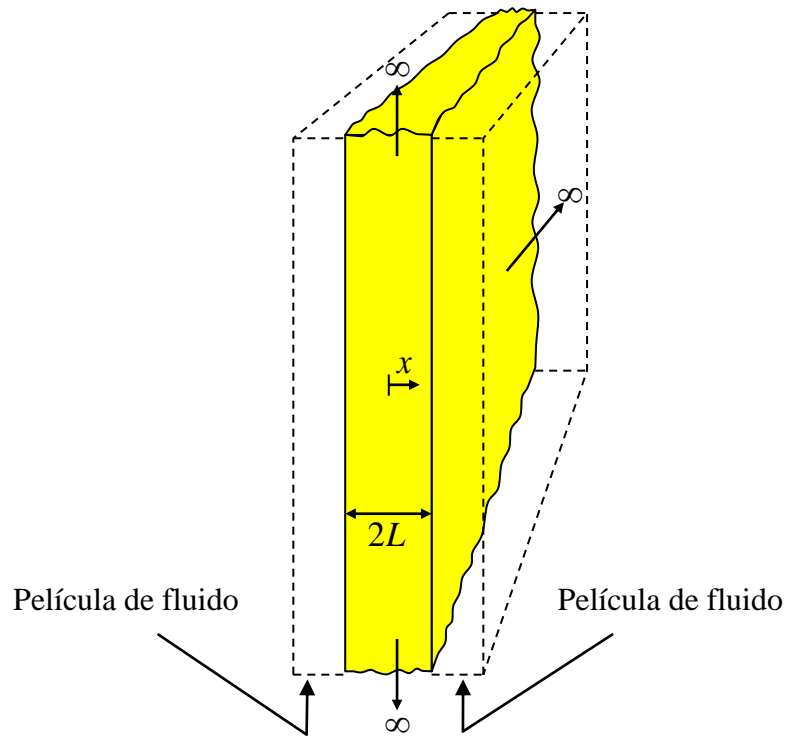


Figura 1. Placa infinita de espesor $2L$ rodeada por una película de fluido

la concentración C_s de las superficies será igual a la concentración del medio C_∞ . Así, la condición inicial y las condiciones de frontera serán:

$$\begin{aligned} C(x,0) &= C_0 \\ C(-L,t) &= C_\infty \\ C(L,t) &= C_\infty \end{aligned} \quad (10)$$

La solución a este sistema para la concentración *promedio* \bar{C} , es dada por la siguiente serie infinita (Crank 1975):

$$\frac{\bar{C} - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_e t}{4L^2}\right] \quad (11)$$

La Ecuación (11) supone que la difusividad efectiva (D_e) es constante, pero rara vez esto se presenta; además, varía con el contenido de humedad y temperatura. Para procesos con tiempos característicos largos, el único término de la Ecuación (11) que tiene importancia es el primero (Sakin y col 2007; Geankoplis 2013).

2 Horneado con aire caliente

El horneado es una operación unitaria que implica el uso de aire caliente para alterar la calidad de los alimentos. El término “horneado” generalmente se aplica a alimentos a base de harinas. Un propósito secundario de hornear es conservar los alimentos. Los factores que influyen en la vida útil de los productos horneados son: contenido de humedad, acidez (productos de baja acidez entre pH 4.6 y 7.0 que incluye a la mayoría de los productos horneados y algunos productos alcalinos hechos con masa tratada con bicarbonato de sodio o hidróxido de calcio, por ejemplo, bollos y tortillas), cualquier conservador químico, calor, tipo de empaque, temperatura y humedad de almacenamiento (Fellows 2017).

Al igual que en la deshidratación, el horneado consiste en la transferencia simultánea de calor a un alimento y humedad por evaporación del alimento al aire circundante. La diferencia principal entre las dos operaciones es la temperatura del aire caliente, siendo más alta en el horneado (110-300 °C) que en la mayoría de los procesos de deshidratación (Fellows 2017). También, en contraste con la deshidratación, cuyo objetivo es eliminar tanta agua como sea posible con cambios mínimos en la calidad sensorial, en el “horneado” los cambios inducidos por el calor en la superficie de los alimentos y la retención de humedad en el interior de algunos productos (pasteles, panes, carnes, etc.) son características de calidad deseables. En otros productos, como galletas y pan crujiente, la pérdida de humedad del interior produce la textura crujiente requerida (Fellows 2017).

En un horno de aire caliente, se suministra calor al alimento mediante una combinación de diferentes mecanismos: radiación de las paredes del horno y la superficie del producto, que luego se conduce a través del alimento, por convección natural y forzada debido a la circulación del aire caliente, vapor de agua y otros gases que fluyen dentro del horno y mediante conducción desde el medio portador (molde o banda) hasta el centro del producto (Sakin y col 2007; Baldino y col 2014; Fellows 2017). Dependiendo de las características del producto y el tipo de horno, la contribución relativa de los diversos mecanismos de transferencia de calor puede ajustarse para influir en el transporte de agua a fin de lograr una calidad deseada en el producto final (Marcotte 2007).

Este método es considerado versátil y de fácil manejo, ya que los equipos construidos pueden controlar fácilmente los parámetros del proceso de horneado: temperatura, velocidad del aire y la disposición del alimento a hornear (Andresen y col 2013). Los mecanismos de transferencia de calor y de masa durante el horneado con aire caliente, dependerán de variables

inherentes al aire de horneado (temperatura, velocidad másica, humedad del aire y características del flujo) y al producto (concentración de agua, forma y estructura) (Marcotte 2007). Cualquier intento de modificar o alterar el proceso requiere una comprensión profunda de fenómenos de transferencia de calor y masa en el horneado y su relación con los cambios físicos, químicos y bioquímicos involucrados (Marcotte 2007; Feyissa y col 2011).

En el horneado tradicional, el calor es suministrado directamente por resistencia eléctrica o por materiales fabricados en metal, aleaciones de cerámica o elementos no metálicos. En el proceso de horneado por “lotes”, se introduce el producto alimenticio y se le aplica una temperatura, velocidad y humedad de aire requerida por un ciclo de tiempo; al final del horneado, los productos se sacan del horno (Marcotte 2007). Los procesos de horneado “continuos” se caracterizan por el movimiento de productos a lo largo del horno. El horneado industrial a gran escala a menudo se lleva a cabo en hornos de túnel multi-zona continuos. La división de la cámara del horno en diferentes zonas permite que se pueda regular de manera independiente, lo que hace posible exponer el alimento a diferentes condiciones de horneado mientras se mueven a través del horno, es decir, permite que la temperatura, velocidad y humedad del aire varíe a lo largo de la longitud del horno (Marcotte 2007; Andresen y col 2013).

En un horno típico, la transferencia de calor está afectada por el tamaño, la geometría, el modo de calentamiento y las propiedades de la pared del horno, así como por el tamaño, la geometría y las propiedades físicas y térmicas de la masa de los productos horneados (Marcotte 2007). Típicamente, la optimización de los ciclos industriales de horneado se establece usando un enfoque de prueba y error (a nivel de laboratorio e industrial) sin una comprensión exhaustiva del proceso, ya que los operadores capacitados utilizan su experiencia en el ajuste de los parámetros del proceso para lograr la calidad y productividad deseadas (Andresen y col 2013).

A menudo son necesarios muchos ajustes que requieren tiempo y una cantidad considerable de materias primas y generación de productos con defectos (Marcotte 2007). La dependencia del conocimiento empírico, y a menudo tácito, del proceso de horneado no es una base ideal para una optimización racional de los procesos y equipos (Andresen y col 2013).

La calidad y la vida útil del producto horneado se ven afectadas por el tiempo y temperatura del proceso de horneado (Mondal y Datta 2008). La desnaturalización de proteínas y gelatinización de almidón afectan la difusión de humedad al liberar y absorber agua. Estos dos fenómenos ocurren durante el mismo intervalo de temperatura de 60-85 °C (Mondal y datta 2008). A su vez, el oscurecimiento y la gelatinización del almidón poseen diferentes velocidades de reacción, por lo que, las condiciones de operación deben controlarse para equilibrar dichas reacciones y generar productos correctamente horneados que presenten los atributos de calidad deseados. En este sentido, el conocimiento de la transferencia de calor y masa dentro del producto y entre el producto y su entorno, así como de la cinética de las reacciones afectadas por la temperatura y el contenido de humedad es crucial para controlar de forma adecuada y eficiente esta operación (Purlis 2012).

En las consideraciones de diseño de procesos, particularmente en términos de eficiencia energética, en el horneado se pueden optimizar las condiciones de operación del horno para lograr reducir el consumo de energía y mejorar la calidad del producto (Sakin y col 2007; Mondal y Datta 2008).

a Condiciones de horneado

Una película límite de aire actúa como una resistencia a la transferencia de calor en los alimentos y al movimiento del vapor de agua de los alimentos. El espesor de la capa límite está determinado principalmente por la velocidad del aire y las propiedades superficiales de los

alimentos, esto controla en parte la velocidad de transferencia de calor y masa. Algunos diseños de hornos de aire caliente tienen ventiladores para aumentar la velocidad del aire y, por lo tanto, reducir el espesor de la película límite y aumentar la velocidad de transferencia de calor y masa (Fellows 2017).

Cuando se coloca un alimento en un horno, la temperatura de la superficie aumenta hasta la temperatura de bulbo húmedo. El calor hace que la humedad en la superficie del alimento se evapore y la baja humedad del aire caliente crea un gradiente de presión de vapor de humedad, que, a su vez, causa el movimiento de la humedad desde el interior de los alimentos hacia la superficie. El movimiento de la humedad puede ser por flujo capilar o por difusión de vapor a lo largo de los canales en el alimento. Cuando la velocidad de pérdida de humedad de la superficie excede la velocidad de movimiento del interior, la zona de evaporación se mueve dentro del alimento, la superficie se seca, su temperatura aumenta a la temperatura del aire caliente y se forma una corteza; es decir, en este punto se alcanza la máxima evaporación. La corteza mejora la calidad del alimento y retiene la humedad en la mayor parte de ellos, ya que estudios indican que la corteza podría restringir el flujo de vapor de agua desde los poros hasta la superficie del producto como por ejemplo en pasteles y panes horneados (Mondal y Datta 2008; Fellows 2017).

A medida que la corteza se seca, su conductividad térmica disminuye y aminora aún más la velocidad de penetración del calor (Farkas y col 1996; Feyissa y col 2011). Los cambios que ocurren dentro del alimento son similares a los del secado con aire caliente, pero el calentamiento más rápido y las temperaturas más altas en el horneado provocan cambios complejos en los componentes de los alimentos en la superficie (Fellows 2007).

Durante el almacenamiento de los productos horneados, la humedad migra lentamente del interior húmedo a la corteza seca. Esto suaviza la corteza, reduce la calidad del alimento y limita su vida útil. Para los productos que deben tener un contenido de humedad uniformemente bajo, la temperatura del aire caliente y, por lo tanto, la velocidad de transferencia de calor se reduce para permitir que la humedad se evapore del interior del alimento sin formar una costra superficial. El tamaño y la forma de las piezas de los alimentos son factores importantes en el tiempo de horneado, ya que determinan la distancia que el calor tiene que viajar al centro de los alimentos, misma que la humedad tendría que migrar hacia la superficie (Fellows 2017).

El deterioro de los productos horneados se debe a cambios físicos (pérdida o ganancia de humedad, envejecimiento), cambios químicos (rancidez) y crecimiento microbiano (Fellows 2017). Se cree que el envejecimiento de los productos horneados está estrechamente asociado con la retrogradación del almidón (Mondal y Datta 2008). Igualmente, la disposición geométrica de los poros, así como la conectividad de estos influyen fuertemente en la velocidad de los cambios (no deseables) durante el almacenamiento (Mondal y Datta 2008).

b Efectos del horneado sobre características sensoriales en alimentos

El horneado implica transferencia simultánea de calor y masa, lo que la hace una operación unitaria muy compleja en la que se producen numerosos cambios físicos, químicos y bioquímicos, como evaporación de agua, expansión de volumen, generación de una estructura micro y macro-porosa, desnaturalización de proteínas, gelatinización de almidón, formación de corteza y reacción de oscurecimiento (Sakin y col 2007; Mondal y Datta 2008; Purlis 2011; Baldino y col 2014).

El propósito del horneado es alterar las características sensoriales de los alimentos, mejorar la palatabilidad y producir una gama de productos con diferentes sabores, aromas y texturas lo

más cercano a las materias primas (Marcotte 2007). El punto final del proceso de horneado se establece generalmente evaluando atributos sensoriales como, color superficial, textura y sabor, los cuales, juegan un papel clave en la aceptación del producto por parte de los consumidores (Purlis 2012).

A menudo, es muy deseable obtener un gradiente de propiedades del producto final desde la superficie hasta el centro. La magnitud de diversas reacciones dependerá de la historia de la temperatura, contenido de humedad y otras variables (Marcotte 2007).

La textura es una de las características de calidad importante de las tortillas horneadas, ya que contribuye de manera dominante a la calidad y aceptabilidad. La textura de los productos horneados depende de varios factores, incluida la materia prima y la naturaleza del alimento (particularmente, el contenido de humedad y la composición de grasas, proteínas y carbohidratos estructurales como celulosa, almidones y pectinas), así como también, las condiciones de horneado (temperatura y tiempo de calentamiento), el empaque, el tiempo y las condiciones de almacenamiento (Kayacier y Singh 2003; Purlis 2012).

La gelatinización del almidón juega un papel importante en la textura final del producto y ésta comienza cuando el alimento alcanza los 65 °C en el horno (Mondal y Datta 2008). Los gránulos de almidón se hinchan por la absorción de agua, pierden su estructura cristalina y se transforman en un gel de almidón. La resistencia del gel está determinada principalmente por la amilosa del almidón; la recristalización de amilosa da como resultado la formación de una red de gel 3D rígida que ayuda a estabilizar la estructura del material a hornear. En este sentido, la gelatinización y la deshidratación producen la textura característica del alimento, que sella la humedad y la grasa, asimismo, protege los nutrientes y los componentes del sabor contra la degradación (Fellows 2017).

Los aromas producidos por el horneado también son una característica sensorial importante en los productos. La cantidad y el tipo de aromas dependen de la combinación de grasas, aminoácidos y azúcares presentes en las capas superficiales de los alimentos, de la temperatura y del contenido de humedad de los alimentos durante todo el periodo de horneado y del tiempo de calentamiento (Fellows 2017).

El color superficial es generalmente una de las principales características de calidad teniendo en cuenta las preferencias de los consumidores, y por lo tanto a menudo se utiliza para juzgar la finalización del proceso de horneado. El color superficial es un atributo sensorial importante asociado con el aroma, sabor y apariencia, y con la calidad general de los alimentos, y ciertamente tiene un efecto importante en el juicio del consumidor: el color influye en las sensaciones orales y olfativas anticipadas debido a la memoria de experiencias alimenticias previas (Purlis 2012).

El característico color dorado asociado con productos horneados se debe a las reacciones de Maillard, caramelización de azúcares y de dextrinas (presentes en los alimentos o producidas por hidrólisis de los almidones), a furfural e hidroximetil furfural y a la carbonización de azúcares, grasas y proteínas (Sui y col 2015; Fellows 2017). Sin embargo, la reacción de Maillard es el principal responsable de la generación de sabor y color en los alimentos procesados térmicamente (Delgado y col 2014). La producción del color dorado y con ello la generación de productos de la reacción de Maillard se ha relacionado con la capacidad antioxidante (Vhangani y Wyk 2013).

3 Cinética de transferencia de masa durante el horneado

Si durante el proceso se mantienen constantes las condiciones de horneado y se determina periódicamente la concentración de agua en el alimento se puede construir un gráfico de la con-

centración de agua del material en función del tiempo, dando lugar a la cinética de transferencia de masa durante el horneado (**Figura 2**). Ésta será directamente útil para determinar el tiempo necesario para hornear grandes lotes bajo las mismas condiciones de proceso (Treybal 2007).

Generalmente se pueden evidenciar dos partes principales en la cinética de transferencia de masa, un periodo de velocidad constante y un periodo de velocidad decreciente (Geankoplis 2013). Durante el periodo de velocidad constante, la humedad siempre está disponible en la superficie del alimento, porque el agua se difunde fácilmente a la superficie del producto y el proceso está determinado por el coeficiente de transferencia de masa por convección. Durante el periodo de velocidad decreciente, el movimiento del agua interna a la superficie es más lento que la velocidad de agua transportada hacia el aire, dejando un déficit de agua en la superficie. Sin embargo, a menudo, materiales diferentes y condiciones distintas de proceso dan lugar a curvas de formas muy diversas en el periodo de velocidad decreciente (Treybal 2007). El periodo de velocidad decreciente puede estar compuesto por varias etapas, cada una determinada por la disminución de la velocidad de pérdida de humedad (Farkas y col 1996).

Algunos estudios que involucran el secado u horneado de tortillas de maíz para generar tortillas horneadas, o bien durante el horneado de otros alimentos han demostrado que no hay evidencia de un periodo de velocidad constante (Sakin y col 2007; Xu y Kerr, 2012a). Por lo que, en este proceso es factible apreciar dos comportamientos distintos de la velocidad de transferencia de masa: a) Periodo de ajuste y b) Periodo de velocidad decreciente o transferencia de masa en estado inestable (Geankoplis 2013).

a Periodo de ajuste

En esta etapa se inicia el proceso de transferencia de masa, de manera que el producto se calienta y aumenta la temperatura de la superficie, produciendo una adaptación del material a

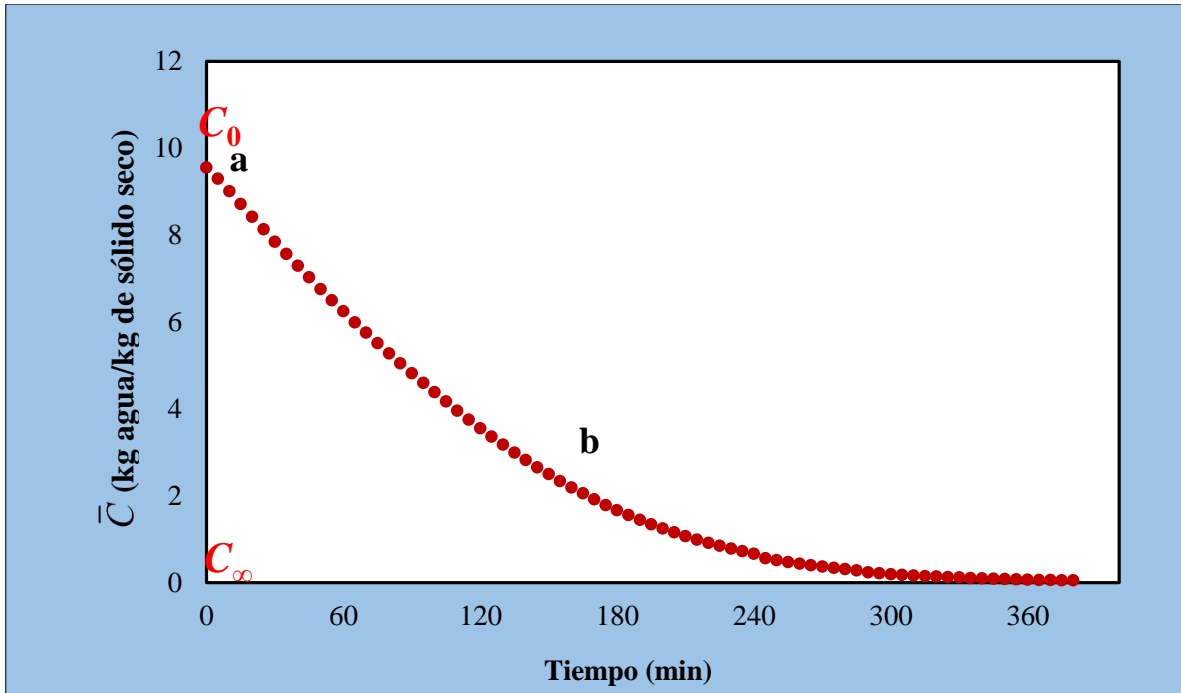


Figura 2. Curva típica del comportamiento de la humedad durante el proceso de horneado bajo condiciones de operación constantes.

las condiciones de horneado (Fito y col 2001). Este periodo inicial de ajuste en estado no estacionario suele ser bastante corto y por lo general se pasa por alto en el análisis (Geankoplis 2013).

b Transferencia de masa en el periodo de velocidad decreciente

La velocidad de transferencia de masa durante el horneado depende de los factores que afectan a la difusión del agua dentro del alimento y, por tanto, a la velocidad de movimiento interno del agua en el mismo; en este periodo la velocidad de transferencia de masa es controlada por la velocidad del movimiento de agua a través del sólido (Sharma y col 2003). El movimiento del agua se puede deber a los gradientes de concentración que existen entre las partes más profundas y la superficie. A medida que la concentración de agua disminuye mediante el horneado, la rapidez de movimiento interno del agua del material disminuye (Farkas y col 1996; Treybal 2007; Xu y Kerr 2012a).

Normalmente, la difusión molecular determina la velocidad de transferencia de agua durante el periodo de velocidad decreciente, aunque otros factores, como las fuerzas capilares y los gradientes de presión, pueden jugar un papel importante (Xu y Kerr 2012a).

Al inicio de este periodo, la velocidad disminuye a medida que la zona de evaporación se reduce, llega un momento en el que la concentración de agua en la superficie es la mínima que se puede lograr con las condiciones constantes de aire, y entonces se supone que el proceso continúa en uno de los siguientes mecanismos (Fito y col 2001): 1) Difusión de líquido a través de la masa sólida y su posterior evaporación en la superficie; 2) Difusión de vapor, que se presenta cuando existe un frente de evaporación que se desplaza hacia el centro del sólido, de manera que el vapor que se produce es el que se difunde a través del alimento hacia el exterior; la velocidad de transferencia de masa dependerá de la velocidad de difusión de dicho vapor; 3)

Movimiento capilar, el cual es debido a la tensión superficial del agua en el interior de los capilares; 4) Presión, fenómeno generado por el encogimiento del alimento. En muchos alimentos, si la transferencia de masa se realiza a temperaturas muy altas, se forma en la superficie una asociación de moléculas contraídas que se adhieren unas a otras ocasionando que el material se deforme y cambie su estructura (Geankoplis 2013).

La migración unidimensional del agua, desde el interior del alimento hacia el exterior, se puede describir por medio de la segunda ley de la difusión de Fick, donde se utiliza la difusividad efectiva (D_e), ya que es el parámetro que combina todos los mecanismos internos de transferencia de masa (Xu y Kerr 2012a) Este parámetro se determina a partir de las curvas de velocidad de transferencia de masa, al ajustar los datos a la ecuación de difusión en estado no estacionario (Perry 2007).

c Concentración de agua en el equilibrio (C_∞)

Después de haber expuesto el sólido al proceso de horneado durante un tiempo suficientemente largo para alcanzar el equilibrio, llega un momento en que dicho sólido tiene una concentración de agua uniforme. Es posible que la concentración de agua que se elimina durante el periodo de velocidad decreciente sea bastante pequeña; no obstante, el tiempo requerido puede ser largo. Esta concentración se conoce como concentración de agua en el equilibrio (C_∞) bajo las condiciones específicas de temperatura y humedad del aire (Geankoplis 2013). Éste se define como la concentración de agua de una sustancia que está en el equilibrio con una presión parcial dada de vapor (Treybal 2007).

C SIMULACIÓN

1 Generalidades

La simulación es una metodología que estudia a un sistema, o sus partes, mediante la manipulación de su representación matemática, cuyo objetivo fundamental es disminuir la cantidad de experimentos a realizar (Himmelblau y Bischoff 2004). El proceso consiste en el desarrollo de un modelo lógico y matemático de un sistema, de tal forma que se obtiene una reproducción de la operación de un proceso de la vida real a través del tiempo (Azarang y García 2001). Especialmente, los modelos matemáticos que simulan el proceso de horneado son importantes y útiles ya que reducen los esfuerzos de prueba y error implicados en la experimentación y pueden servir como herramientas rápidas y prácticas para el pre-diseño, la optimización y la validación del proceso (Sakin y col 2007).

El proceso de horneado es complicado porque involucra no solo cambios físicos, como la temperatura y la humedad, debido a la transferencia de calor y a la transferencia de masa, sino también reacciones químicas para generar la calidad del producto final deseado, es decir, una estructura esponjosa, un buen sabor y un color óptimo. Además, la mayoría de las propiedades del material dependen de las condiciones de horneado, como la temperatura, la humedad y el tiempo de proceso. Por lo tanto, sigue siendo un tema desafiante para los científicos de alimentos desarrollar un modelo que pueda simular el proceso de horneado, especialmente bajo las condiciones de un sistema de horneado real que considere una representación matemática tanto del horno como del producto alimenticio (Marcotte 2007).

Existen investigadores que han estudiado el diseño del proceso de horneado basado en modelado y simulación con un enfoque hacia la optimización del proceso (Sakin y col 2007; Purlis 2011, 2012). Otros se han enfocado en el análisis y simulación de procesos de freído de

botanas de tortilla y de otros alimentos (Chen y Moreira 1997; Yamsaengsung y Moreira 2002; Rajkumar y col 2003; Vega-Gálvez y col 2010; Xu y Kerr 2012b; Wu y col 2013). La incorporación de procesos probabilísticos que consideren la variabilidad implícita en la naturaleza, es decir, procesos estocásticos, proporciona la posibilidad de manejar modelos de complejidad tal que, mediante técnicas como la simulación permitan incluir la variabilidad a través del tiempo y de esa forma estudiar la dinámica del sistema. La variabilidad en las variables de proceso debe modelarse de acuerdo con ciertas ecuaciones matemáticas que sean capaces de reproducirla; en la mayoría de los casos dicha variabilidad puede clasificarse dentro de alguna distribución de probabilidad (Azarang y García 2001).

2 Ventajas y desventajas de los modelos de simulación

Ya que la simulación es en muchas ocasiones una herramienta apropiada de análisis, es preciso considerar algunas de sus ventajas:

1) Facilita el diseño, la operación y el escalamiento de un proceso; 2) Permite estimar los beneficios de varias alternativas con fines comparativos; 3) Permite ensayar intervalos extremos de las condiciones de operación que pueden ser impracticables o imposibles de realizar en un proceso real (Himmelblau y Bischoff 2004); 4) Permite estudiar el efecto de la modificación de parámetros con resultados reproducibles; 5) Se puede ensayar la sensibilidad de los parámetros básicos de un sistema (Caro-Corrales 2002).

Asimismo, se pueden enumerar algunas desventajas del proceso de simulación como: 1) Los modelos de simulación en una computadora pueden ser costosos y requieren bastante tiempo para desarrollarse y validarse; 2) En ocasiones, se requiere de una gran cantidad de corridas experimentales para validar la solución adecuada para un sistema específico; 3) Es difícil aceptar los modelos de simulación si no se entiende esta técnica (Azarang y García 2001).

3 Proceso de desarrollo de un modelo de simulación

De manera general, el desarrollo de un proceso de simulación consiste en:

1) Definición del sistema. Cada estudio debe comenzar con una descripción del problema o del sistema, es decir, debe haber una correcta identificación del objetivo, de las variables que interactúan dentro del sistema, las restricciones, la medida de efectividad y las variables no controlables y su comportamiento estadístico, así como los resultados que se esperan obtener del estudio (Coss 2000; Azarang y García 2001).

2) Análisis del sistema. Deben describirse las interacciones lógicas entre las variables de decisión, de tal forma que se optimice la medida de efectividad en función de las variables no controlables, sin olvidar las restricciones del sistema (Azarang y García 2001).

3) Formulación del modelo. Una vez que están definidos con exactitud los resultados que se esperan obtener del estudio, la siguiente etapa es definir y construir el modelo con el cual se obtendrán los resultados deseados (Coss 2000). Consiste en generar un código lógico-matemático que defina en forma exacta las interacciones entre las variables; debe ser una definición sencilla pero completa del sistema (Azarang y García 2001).

4) Validación del modelo. Es el proceso que tiene como objetivo determinar la habilidad que tiene un modelo para representar la realidad. La validación se lleva a cabo mediante la comparación estadística entre los resultados del modelo y los resultados reales (Azarang y García 2001). A través de esta etapa es posible detallar deficiencias en la formulación del modelo o en los datos de entrada del modelo (Coss 2000).

Después de la validación, se experimenta con el modelo para determinar cómo responde el sistema a cambios en los niveles de los factores de entrada, lo que generalmente se realiza a través de un análisis de sensibilidad (Hillier y Lieberman 2010).

D MÉTODO DE MONTE CARLO

La simulación con el Método de Monte Carlo puede utilizarse para evaluar la incertidumbre en la estimación de la calidad en los alimentos asociada con las variaciones del proceso y analizar el impacto de la variabilidad de los factores de entrada en las estimaciones (Hong y col 2016).

La simulación con el Método de Monte Carlo es una técnica numérica que involucra la obtención de muestras a partir de números aleatorios. El nombre del método se obtiene de la ciudad Monte Carlo en el Principado de Mónaco, un centro de juegos de azar y pasatiempos similares, por analogía con una ruleta, un generador de números aleatorios simple, debido a la similitud de la simulación estadística con los juegos de azar.

El método generalmente se acepta como computacionalmente efectivo y confiable. En el análisis de Monte Carlo, se utiliza un procedimiento de muestreo basado en la probabilidad para examinar la incertidumbre de las entradas del modelo en la variable de respuesta (Feyissa y col 2012).

De manera general, el Método de Monte Carlo se trata de una técnica estocástica, lo que significa que está basada en el uso de números aleatorios y en estadísticos de probabilidad para realizar una investigación. El único requisito es que el sistema pueda ser descrito por funciones de densidad de probabilidad. Una vez conocidas estas funciones, la simulación con Monte Carlo puede realizarse tomando muestras aleatorias a partir de las funciones de densidad de probabilidad. Después de realizar una gran cantidad de simulaciones (ensayos o historias múltiples), el promedio del número de observaciones (que puede ser de hasta cientos o miles de observaciones) se considera como el resultado deseado o valor esperado. En muchas aplicaciones, se puede predecir el error estadístico (la varianza) de este resultado y a partir de

dicha estimación es posible estimar el número de ensayos o simulaciones que se requieren para obtener un error dado (Law 2007).

Cuando los cambios en las propiedades de un sistema se describen a través de funciones de densidad de probabilidad, se puede realizar una simulación con Monte Carlo al obtener muestras aleatorias de estas funciones de densidad de probabilidad, lo que hace necesario una manera eficaz y rápida de generar números aleatorios uniformemente distribuidos en el intervalo de cero a uno. Los resultados de esta selección aleatoria de muestras, o ensayos, deben almacenarse de una manera apropiada para producir el resultado deseado, pero la característica esencial del Método de Monte Carlo es el uso de técnicas de generación de muestras aleatorias (y quizá algo de álgebra para manipular los resultados) a fin de llegar a una solución del problema físico (Caro-Corrales 2002).

El Método de Monte Carlo ha sido utilizado eficazmente como una técnica de simulación en diferentes investigaciones; Rajkumar y col (2003) emplearon el Método de Monte Carlo para modelar cambios estructurales en botanas de tortilla durante el freído; Feyissa y col (2012) para modelar la transferencia de calor y masa en el proceso de horneado; en el caso de Escobedo-Avellaneda y col (2012) para estudiar el efecto de la variabilidad de los parámetros del modelo en las estimaciones de vida útil para vegetales de humedad baja e intermedia.

1 Principales componentes de un algoritmo del Método de Monte Carlo

- Un generador de números aleatorios. Se debe disponer de una fuente de números aleatorios uniformemente distribuidos en el intervalo de cero a uno (Cronin y Kearney 1998).
- Funciones de densidad de probabilidad. El sistema físico (o matemático) debe describirse por un conjunto de funciones de densidad de probabilidad, las que se estiman a partir de la generación de muestras de los factores involucrados en el sistema.

▪Regla de generación de muestras. Se debe proporcionar una regla para realizar la producción de muestras de la función de densidad de probabilidad específica, suponiendo la disponibilidad de números aleatorios en el intervalo de cero a uno (Trucios y Velázquez 2014).

2 Generación de números aleatorios

Una vez obtenida toda la información, es decir, los datos de entrada al sistema real, es necesario convertirlos en información o datos de entrada en el modelo de simulación. La metodología consiste en la creación matemática de expresiones sencillas partiendo de la generación de números aleatorios uniformes en el intervalo abierto de cero a uno, $U(0,1)$ (Hong y col 2016).

Durante un experimento de simulación, el proceso de generar un valor de la variable aleatoria de una distribución particular puede repetirse tantas veces como se desee y tantas veces como funciones de densidad de probabilidad existan en el experimento de simulación.

Una sucesión puede considerarse aleatoria si satisface un cierto conjunto de características estadísticas de aleatoriedad. Deben estar uniformemente distribuidos en el intervalo abierto de 0 a 1, ser estadísticamente independientes, su media debe ser de 0.5, su varianza debe ser igual a $1/12$ y su periodo o ciclo de vida debe ser largo, es decir, sin repetición dentro de una longitud determinada de la sucesión (Azarang y García 2001).

Existen varios métodos para generar los números aleatorios uniformes entre cero y uno. Los métodos más usuales son los congruentes y los de cuadrados medios. Los métodos congruentes generan una secuencia de números aleatorios en la cual el próximo número aleatorio es determinado a partir del número anterior generado. La relación de recurrencia para el generador congruente multiplicativo es la siguiente:

$$r_{i+1} = (a + cr_i) \bmod m \quad (12)$$

donde la instrucción mod indica el residuo de dividir $(a + cr_i)$ entre el módulo m , lo que significa que los valores posibles de r_{i+1} son $0, 1, 2, 3, \dots, m-1$, es decir, m representa el número posible de valores diferentes que pueden ser generados; r_0 es la semilla del generador, a es una constante aditiva que, para obtener resultados satisfactorios, se selecciona de tal forma que se cumpla $a \bmod 8 = 5$, c es el multiplicador el cual debe ser un entero impar, no divisible por 3 ni por 5, y m el módulo, cuyo valor puede ser el número primo más grande posible y que a su vez sea menor que 2^n , donde n es el número de bits que tiene una palabra de computadora (Azarang y García 2001). Los números aleatorios uniformes son el residuo expresado como fracción.

Los métodos de cuadrados medios generan una semilla, la cual se eleva al cuadrado y se toma de la parte central un conjunto de k dígitos que formarán el número aleatorio. Los k dígitos pasan a ser la nueva semilla con el fin de repetir el proceso las ocasiones que sean convenientes.

3 Generación de variables aleatorias

Una vez generados los números aleatorios uniformes $U(0,1)$, se puede hacer uso de estos números para generar variables aleatorias con otro tipo de distribución. El método más común de generación de variables aleatorias es el método de la transformada inversa. Este método utiliza la distribución acumulada $F(x)$ de la distribución de probabilidad que se va a simular, la cual se obtiene mediante integración de la función de densidad de probabilidad. Como el intervalo de $F(x)$ es de 0 a 1, puede generarse un número aleatorio r_i para determinar el valor de la variable aleatoria cuya distribución acumulada es igual, precisamente, a r_i . Sin embargo, en ocasiones no es posible aplicar el método de la transformada inversa debido, principalmente, a

que algunas de las funciones de densidad de probabilidad no pueden ser integradas, como en el caso de la distribución Normal.

Si se tiene una ecuación que describe la función de densidad deseada, entonces es posible usar alguna estrategia matemática para obtener una función de transformación para la distribución. Probablemente, la más importante de estas funciones de transformación es la transformación de Box-Muller. Esta estrategia permite transformar variables aleatorias uniformemente distribuidas, en un nuevo conjunto de variables aleatorias con distribución Normal (Box y Muller 1958). La forma básica de la transformación Box-Muller es:

$$\begin{aligned} z_1 &= \sqrt{-2 \ln r_1} \cos 2\pi r_2 \\ z_2 &= \sqrt{-2 \ln r_1} \sin 2\pi r_2 \end{aligned} \quad (13)$$

Se inicia con dos números aleatorios independientes r_1 y r_2 que provienen de una distribución uniforme en el intervalo abierto de cero a uno. Al aplicar la transformación, se obtienen dos nuevos números aleatorios independientes que tienen una distribución Normal Estándar, es decir, con media cero y desviación estándar de uno. Puesto que la distribución Normal Estándar de una variable aleatoria x distribuida normalmente se obtiene con:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (14)$$

Entonces, la estimación de la variable aleatoria se realiza de acuerdo con la siguiente expresión:

$$x_i = \mu + z_i \sigma \quad (15)$$

También, es posible utilizar la forma polar de la transformación de Box-Muller, la cual es más veloz y más robusta en el sentido de que no genera problemas de estabilidad cuando los números aleatorios uniformes tienen valores cercanos a cero (Rubinstein y Kroese 2007).

4 Validación

Evaluar un modelo significa desarrollar un nivel aceptable de confianza de manera que las inferencias obtenidas del comportamiento del modelo sean correctas y aplicables al sistema real. Cuando se simulan procesos estocásticos, la validación del modelo determinístico se realiza a través de la comparación de las medias de las variables de respuesta con las experimentales, mientras que la validación del modelo estocástico, en conjunto, se realiza por medio de la comparación, tanto de las medidas de tendencia central como de las de dispersión, con las de los resultados experimentales.

Por otra parte, un análisis de sensibilidad de las variables de entrada al modelo se debe incluir como una de las etapas del proceso de simulación. El análisis de sensibilidad se enfoca principalmente a estudiar las variables no controlables dentro del proceso real y consiste en experimentar o «jugar» con el modelo ante situaciones nuevas o imprevistas, que tengan cierta probabilidad de ocurrencia, con el objetivo de encontrar una mejor solución ante ese posible escenario (Azarang y García 2001). Así, el análisis puede consistir en el estudio de la proporción con que cada uno de los factores influye de manera aleatoria en los valores de la variable de respuesta.

En este caso, con el uso del método de Monte Carlo se puede estimar la distribución de la concentración de agua final de los alimentos. Asimismo, un estudio de parámetros a través de un modelo probabilístico puede sugerir las estrategias más adecuadas para el mejoramiento de dichos procesos.

E ASPECTOS TECNOLÓGICOS Y NUTRIMENTALES DE LA TORTILLA DE MAÍZ

El maíz (*Zea mays* L.) es el cereal que más se ha producido y consumido en México. Se utiliza principalmente para hacer tortillas, que son aún el componente más importante de la dieta

mexicana (Vázquez-Carrillo y col 2015). Aproximadamente, el 95 % de los mexicanos consumen maíz cocinado como “tortilla” (discos planos con un diámetro de 12 a 18 cm y de 1 a 4 mm de espesor), ya que este producto alimenticio es una fuente importante de calorías (~50-70 %) y proteínas (~50 %) diarias (Cárdenas-Castro y col 2018; Martínez-Velasco 2018). Desde el punto de vista nutricional, la tortilla aporta gran parte de la energía diaria requerida, por su alto contenido de carbohidratos; además, es rica en calcio y fibra y posee un bajo contenido en grasa. La composición química de la tortilla de maíz se muestra en el **Cuadro 1**.

De acuerdo con la Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera (EMIM), la producción de tortillas a base de harinas de maíz nixtamalizado y masa de molinos de nixtamal para el 2017 fue de 6,647 millones de pesos mensuales (79,764 millones de pesos anuales) (INEGI 2018). Si se considera el costo por kg de tortilla reportado por CONEVAL para el 2017 de \$15.20, la producción de tortillas a base de harinas de maíz nixtamalizado y masa de molinos de nixtamal para ese mismo año es equivalente a 5'248,172 toneladas de tortillas. La población reportada en el 2015 es de 119'938,473 habitantes, lo que permite estimar un consumo de 43.8 kg por habitante al año; sin embargo, la producción que reporta EMIM no incluye las tortillas de autoconsumo que se estima corresponde a un 33 % de la producción total existente, por lo que, si se incluye este rubro el consumo asciende aproximadamente a 65.6 kg por habitante al año.

El consumo per cápita en zonas rurales es aproximadamente de 217.9 g por día (79.5 kg/año), mientras que en las zonas urbanas es de 155.4 g por día (56.7 kg/año) (CONEVAL 2018).

Las tortillas y botanas de maíz también han penetrado ampliamente en el mercado de Estados Unidos, así como en varios países de Europa (Martínez-Velasco y col 2018; Janve y col 2015; Salazar y col 2014).

Cuadro 1. Composición química en base húmeda de la tortilla de maíz (*Zea mays* L.)

Nutrimento	Valor por 100 g
Agua (%)	47.80
Energía (kcal)	204
Proteína (g)	5.40
Grasa total (g)	1.0
Carbohidratos (g)	44.90
Fibra dietaria total (g)	4.47
Ceniza (g)	0.80
Calcio (mg)	124
Fósforo (mg)	123
Hierro (mg)	0.20
Tiamina (mg)	0.10
Rivoflavina (mg)	0.04
Niacina (mg)	1.02
Vitamina A equiv. a Retinol (µg)	2.0
Ácidos grasos monoinsaturados (g)	0.40
Ácidos grasos poliinsaturados (g)	0.80
Ácidos grasos saturados (g)	0.10

Fuente: FAO 2018

En México en el 2016 se reportaron 100,372 establecimientos de molienda de nixtamal y tortillerías distribuidos en todo el país. Asimismo, 4 entidades concentran 39 % de la producción de tortilla: Estado de México, Ciudad de México, Jalisco y Veracruz.

La tortilla se puede producir a partir de masa de nixtamal, de harina de maíz o de una combinación entre ambas (Nuñez-Melgoza y Sempere-Campello 2016). Curiosamente, el 60 % de esas tortillas se procesan en pequeñas fábricas llamadas tortillerías. Hay tres niveles principales de producción y distribución de tortillas de maíz en México: (1) pequeña escala comercial (tortillerías), (2) a escala comercial medio o supermercados y (3) a gran escala comercial o muestras envasadas en bolsas de plástico (Mery y col 2010). Por otro lado, existe un sector informal de producción y venta de tortillas que opera fundamentalmente en los alrededores de los mercados públicos (Nuñez-Melgoza y Sempere-Campello 2016).

IV JUSTIFICACIÓN

Las botanas de tortilla horneada son productos relativamente nuevos en el mercado y su popularidad ha ido en aumento debido a su bajo contenido en grasa y energía, logrando ser una alternativa para los consumidores conscientes de la salud. La mayoría de las investigaciones realizadas centran su interés en obtener productos con características sensoriales aceptables, lo que ha impulsado el estudio de nuevas formulaciones, sin embargo, la literatura publicada acerca del estudio de la transferencia de masa durante el proceso de horneado es limitada.

El proceso de horneado implica transferencia simultánea de calor y masa, por lo que los modelos de horneado se denominan generalmente modelos de transporte. Durante el proceso de horneado se presentan una gran variedad de cambios químicos, reológicos y estructurales dentro del producto alimenticio. A medida que se producen estos cambios, la concentración de los componentes del alimento en los productos, principalmente la concentración de agua, tiene un impacto significativo sobre las propiedades finales de los alimentos, por ello, es relevante conocer la distribución de la concentración conforme avanza el proceso de horneado.

La variabilidad en la concentración de agua es inevitable y surge de la heterogeneidad intrínseca de los alimentos y de la naturaleza estocástica del proceso de horneado. En particular, una distribución en la concentración inicial de agua del material alimenticio y la variabilidad en las propiedades del alimento debido a su origen biológico, aunado a las fluctuaciones aleatorias tanto en la geometría del equipo de procesamiento como en las condiciones del fluido de horneado contribuyen a la incertidumbre en los resultados. Por ello es que prevalece una extensa variación intrínseca en las mediciones que se obtienen de las variables de respuesta durante el procesamiento de los mismos.

Un estudio de parámetros mediante un Modelo Teórico Probabilístico permite analizar la influencia de éstos en la variabilidad de la concentración y proponer estrategias que disminuyan esta variación, lo que propicia una mejora en la calidad del producto y por tanto una disminución en la cantidad de producto defectuoso, se logra una optimización de la distribución en la concentración al final del proceso y se pueden disminuir los costos de procesamiento, lo que beneficiará al productor y al exportador de tostadas de maíz horneadas.

La simulación con el Método de Monte Carlo es una herramienta probabilística que permite el análisis del procesamiento estocástico de alimentos y a la vez puede permitir la realización de estudios útiles en el diseño de procesos y de equipos. Por lo anterior, es de interés cuantificar la variación en la concentración de agua de la tortilla de maíz, tratando el proceso de horneado como un fenómeno no determinístico. Se confía en que las predicciones generadas con esta herramienta probabilística podrán aportar información para mejorar la calidad durante el horneado de las tortillas de maíz.

A la fecha no se han encontrado publicaciones donde se desarrolle un Modelo Teórico Probabilístico para predecir la variabilidad aleatoria en dicha concentración para cada instante durante todo el proceso en las operaciones de horneado de tostadas. Por otra parte, tampoco se han validado las predicciones de la distribución en la concentración obtenidas con el Método de Monte Carlo ni con un modelo Teórico Probabilístico.

V OBJETIVOS

A OBJETIVO GENERAL

Modelar el proceso de horneado con aire caliente de tortillas de maíz (*Zea mays* L.), mediante la aplicación de un modelo Teórico Probabilístico y el Método de Monte Carlo para obtener predicciones de la distribución en la concentración de agua y evaluar el impacto del proceso en atributos de calidad (fracturabilidad, diferencia total de color y capacidad antioxidante de las tortillas de maíz horneadas).

B OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Construir cinéticas de horneado de tortilla de maíz a 180 °C con una velocidad de aire de 0.5 m/s para determinar la magnitud de la variabilidad durante la transferencia de masa.

2. Utilizar un modelo determinístico de la transferencia de masa en el horneado de tortillas de maíz basado en la segunda ley de Fick, que genere predicciones satisfactorias de la concentración de agua durante el proceso de horneado en función del tiempo; dicho modelo constituirá el núcleo de la herramienta probabilística.

3. Caracterizar las distribuciones de probabilidad de los parámetros involucrados durante la transferencia de masa en estado inestable [concentración de agua inicial (C_0), concentración de agua en el equilibrio (C_∞), semiespesor (L), difusividad efectiva (D_e)] con la finalidad de considerarlas como variables aleatorias de entrada al modelo.

4. Obtener una solución Teórica Probabilística para la predicción de la variabilidad de la concentración de agua, durante el proceso de transferencia de masa en el horneado de tortillas de maíz.

5. Aplicar el Método de Monte Carlo para determinar la distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio, durante el proceso de transferencia de masa en el horneado de tortillas de maíz.

6. Validar los resultados de la simulación obtenida con la solución Teórica Probabilística y con el Método de Monte Carlo mediante la comparación con datos experimentales.

7. Realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros involucrados para determinar cuáles contribuyen en mayor medida en la variabilidad de la concentración de agua de la tostada de maíz horneada.

8. Evaluar parámetros de calidad: fracturabilidad, diferencia total de color y capacidad antioxidante de la tortilla de maíz a diferentes tiempos durante el proceso de horneado.

VI MATERIALES Y MÉTODOS

A MATERIALES

1 Tortilla de maíz

Para el desarrollo de este proyecto se utilizó tortilla de maíz (*Zea mays* L.) (**Figura 3**), la cual se adquirió de un establecimiento comercial de la localidad de la ciudad de Culiacán, Sinaloa, México, dedicado a la distribución de tortillas (marca comercial Pato Pascual). Las tortillas de maíz tuvieron un diámetro nominal y un espesor de 14 cm y 1 mm, respectivamente. La selección se basó en criterios de homogeneidad en diámetro, espesor y masa.

B MÉTODOS

1 Horneado de tortilla de maíz

El horneado de tortillas de maíz para fabricar tostadas bajas en grasa se llevó a cabo en un horno eléctrico comercial (Oster, 6081-013, México) a 180 °C.

2 Cinética de transferencia de masa durante el horneado

La masa de la tortilla se registró cada 5 s con una balanza electrónica (Sartorius, TE1502S, EUA) y una interfaz (kit de interfaz Sartorius, modelo YDO 01 PT, EUA) conectada a una computadora. La concentración de agua promedio (\bar{C} , kg de agua/kg de sólido seco) se calculó mediante la expresión $\bar{C} = (m - m_{ss})/m_{ss}$ (Lara y col 2011) donde m es la masa de la muestra (kg) y m_{ss} es la masa del sólido seco (kg s. s.). La concentración de agua al inicio (C_0) del proceso fue determinada por el método de la AOAC (2012). La concentración de agua de equilibrio (C_∞) se determinó cuando no se observaron cambios en la concentración de agua promedio (Geankoplis 2013). El espesor ($2L$) de la muestra se midió con un micrómetro digital (Inzice,



Figura 3. Tortilla de maíz (*Zea mays* L.)

CD-8 "C, México). En el análisis de transferencia de masa, para cada variable se llevaron a cabo 40 réplicas.

3 Modelo de transferencia de masa para el proceso de horneado

Se utilizó una representación relativamente simple de tortilla considerándola como una placa infinita bajo horneado con aire caliente. Se utilizó un flujo de aire caliente de 0.5 m/s paralelo a las superficies superior e inferior de la tortilla. La ley de difusión de Fick es definida por la Ecuación (8):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

donde C es la concentración de agua (kg H₂O/kg s.s.), t es el tiempo de horneado (s), D_e es la difusividad efectiva (m²/s) y x es la dimensión espacial (m). La coordenada x se mide desde el centro de la placa, que tiene un espesor $2L$. La concentración de agua inicial C_0 se consideró uniforme y la placa se sumergió de repente en aire caliente con humedad constante C_∞ . La condición inicial y condiciones de frontera para una placa infinita con resistencia convectiva despreciable son (Ecuación 10):

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_0 \\ C(-L, t) &= C_\infty \\ C(L, t) &= C_\infty \end{aligned} \quad (10)$$

La solución para la concentración de agua *promedio* \bar{C} para una placa infinita al considerar que la difusividad es constante es dada como (Crank 1975):

$$\frac{\bar{C} - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_e t}{4L^2}\right] \quad (11)$$

La solución anterior incluye el parámetro difusividad efectiva, el cual puede presentar un comportamiento constante o variable. La determinación de la difusividad efectiva constante se

puede obtener mediante el método de pendientes por subperiodos y un método de aproximaciones sucesivas.

En la mayoría de los fenómenos, la difusividad cambia con el tiempo y la evaluación de este parámetro cuando es variable se puede realizar empleando un modelo que incorpore un comportamiento dependiente del tiempo (modelo cuadrático); así como, un modelo fundamentado en la distribución Weibull.

a Difusividad efectiva constante

1) Método de pendientes por subperiodos

La solución para la concentración de agua promedio es dada por la Ecuación (11). Cuando se considera solo un término de la serie infinita, la Ecuación se linealiza y la difusividad efectiva se calcula a partir de la pendiente de la curva de $\ln[(\bar{C} - C_\infty)/(C_0 - C_\infty)]$ contra tiempo. Cuando la curva no resulta una línea recta, se consideran varios periodos de velocidad decreciente, cada uno de los cuales se caracteriza por una difusividad efectiva constante. Debido a que los términos subsiguientes en la solución en serie son despreciados, este método solo es válido para números de Fourier de transferencia de masa, $F_o = D_e t/L^2$ mayores de 0.2 con un error del 2 % en la Fracción de Concentración No Alcanzada (FCNA) (Caro-Corrales y col 2005).

2) Método de aproximaciones sucesivas

En este método, para cada tiempo, el número de Fourier de transferencia de masa, F_o se resolvió a partir de la Ecuación (11) con el método iterativo de Newton de segundo orden, considerando 10 términos de la serie infinita.

Una vez que se conoció el número de Fourier de transferencia de masa, para cada momento, se obtuvo el coeficiente de difusividad efectivo. También, se probó un coeficiente de difusividad constante tomando el promedio de estas difusividades.

b Difusividad efectiva variable

1) Modelo cuadrático

Durante el horneado de tortilla, el coeficiente de difusión aumenta debido a factores estructurales, tales como distribución del tamaño y número de poros, y a la expansión de los poros por presurización del aire y vapor de agua. Estos cambios en el coeficiente de difusión se pueden expresar a través de la segunda ley de Fick para la difusión unidimensional considerando una difusividad efectiva con una función cuadrática del tiempo,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D_0 + D_1 t + D_2 t^2) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (16)$$

que se puede resolver con el método de separación de variables al definir dT como:

$$dT = (D_0 + D_1 t + D_2 t^2) dt . \quad (17)$$

Aquí, la difusividad efectiva inicial se indica mediante D_0 ; la velocidad de cambio de la difusividad varía linealmente ($D'_e = D_1 + 2D_2 t$) a medida que avanza el horneado y la velocidad inicial de cambio es D_1 . El aumento ($D_2 > 0$) o reducción ($D_2 < 0$) en la velocidad de cambio ($D'_e = 2D_2$) para el coeficiente de difusión depende de D_2 , que está relacionado con la distribución del tamaño de poro alrededor de una matriz de almidón parcialmente gelatinizado y, principalmente, a la dilatación de poros.

La segunda ley de Fick, la condición inicial y condiciones de frontera se normalizaron utilizando la Fracción de Concentración No Alcanzada, $\psi = (C - C_\infty)/(C_0 - C_\infty)$, la coordenada espacial adimensional, $\xi = x/L$ y tiempo adimensional, $\tau = T/L^2$, para obtener:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \quad \begin{aligned} \psi(\xi, 0) &= 1 \\ \psi(-1, \tau) &= 0 \\ \psi(1, \tau) &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Con el método de separación de variables, la solución es $\psi = (A \cos \lambda \xi + B \operatorname{sen} \lambda \xi) e^{-\lambda^2 \tau}$.

Después de aplicar las condiciones de frontera, $B = 0$, y esta última Ecuación se satisface cuando:

$$\lambda_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (19)$$

Como la ley de difusión de Fick es una ecuación diferencial parcial lineal, entonces, por el principio de superposición, la solución general es $\psi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \lambda_n \xi \exp(-\lambda_n^2 \tau)$. Considerando la condición inicial, los coeficientes A_n se evalúan de forma similar a los coeficientes de Fourier:

$$\int_{-1}^1 \cos \lambda_m \xi d\xi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int_{-1}^1 \cos \lambda_m \xi \cos \lambda_n \xi d\xi \quad (20)$$

Usando la Ecuación (19), y debido a la ortonormalidad, el único término distinto de cero en el segundo miembro se obtiene cuando $m = n$, es decir, es igual a la delta de Kronecker δ_{mn} . Por lo tanto,

$$\psi = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cos(2n-1) \frac{\pi}{2} \xi \exp\left[-\frac{\pi^2(2n-1)^2}{4} \tau\right] \quad (21)$$

Después de la integración de la Ecuación (17),

$$T = \left(D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2\right) t \quad (22)$$

En términos de las variables originales, la concentración de agua como una función de la dimensión espacial y el tiempo se obtiene para una difusividad variable con un comportamiento cuadrático del tiempo:

$$\frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \cos \frac{(2n-1)\pi x}{2L} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 (D_0 + \frac{1}{2}D_1 t + \frac{1}{3}D_2 t^2) t}{4L^2} \right] \quad (23)$$

La concentración de agua promedio adimensional $\bar{\psi} = \int_{-1}^1 \psi d\xi / \int_{-1}^1 d\xi$ es:

$$\bar{\psi} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \tau \right] \quad (24)$$

En términos de las variables originales, la solución analítica para la concentración de agua promedio en función del tiempo para una difusividad variable con un comportamiento de tiempo cuadrático es:

$$\frac{\bar{C} - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 (D_0 + \frac{1}{2}D_1 t + \frac{1}{3}D_2 t^2) t}{4L^2} \right] \quad (25)$$

De la Ecuación (25), el tiempo adimensional, $\tau = T/L^2$ se escribe como:

$$\tau = \frac{(D_0 + \frac{1}{2}D_1 t + \frac{1}{3}D_2 t^2) t}{L^2} \quad (26)$$

Para cada tiempo, τ se resolvió a partir de la Ecuación (25) con el método de Newton de segundo orden, usando 10 términos en la serie infinita. Una vez que se conoció el tiempo adimensional, la Ecuación (26) se reordenó a:

$$\frac{\tau L^2}{t} = D_0 + \frac{1}{2}D_1 t + \frac{1}{3}D_2 t^2 \quad (27)$$

y los parámetros D_0 , D_1 y D_2 se estimaron usando una regresión lineal.

2) Distribución Weibull

El coeficiente de difusión está relacionado con el desplazamiento cuadrático medio, $(\Delta x)^2$ de una partícula browniana en un tiempo t (Einstein 1956) a través de:

$$D = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ t \rightarrow 0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Delta x)^2}{2t} \Phi(\Delta x) d(\Delta x) \quad (28)$$

donde $\Phi(\Delta x)$ es la función de densidad de probabilidad de los desplazamientos y t es un intervalo de tiempo pequeño, de manera que los movimientos de una partícula difundida en dos intervalos de tiempo sean mutuamente excluyentes. En el caso de medios porosos, $\Phi(\Delta x)$ contiene información sobre la estructura porosa, como la distribución del tamaño de poro, la distribución del número de poros y la tortuosidad; ya que estos factores afectan el desplazamiento cuadrático medio de las partículas durante el proceso de difusión. Cuando la estructura del medio poroso cambia con el tiempo, la función de densidad de los desplazamientos debe considerarse como $\Phi(\Delta x, t)$.

Durante el horneado, el fenómeno predominante es la expansión de los poros por la presurización del aire y el vapor de agua, que puede considerarse como un escalamiento temporal de la densidad de los desplazamientos. Esto permite establecer $\Phi(\Delta x, t)$ como el producto de dos densidades de probabilidad, una independiente del tiempo que captura la estructura porosa del medio, $\Phi_{\infty}(\Delta x)$ y otra que describe el fenómeno de la dilatación de los poros, $f(t)$. De esta forma, el coeficiente de difusión puede reescribirse como:

$$D = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \Phi_{\infty}(\Delta x) f(t) d(\Delta x) dt \quad (29)$$

Aquí, $\Phi_{\infty}(\Delta x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(\Delta x, t)$ corresponde a la estructura porosa cuando se ha alcanzado la expansión máxima de los poros. Al denotar, $F(t) = \int_0^t f(t)dt$ con la propiedad $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = 1$, que es usual para las funciones de distribución, el coeficiente de difusión puede describirse por $D = D_{\infty}F(t)$, con D_{∞} obtenida de la densidad de desplazamientos $\Phi_{\infty}(\Delta x)$.

Al definir un coeficiente de difusión normalizado, $\theta_D = (D - D_0)/(D_{\infty} - D_0)$ donde D_0 y D_{∞} son los coeficientes de difusión al inicio y final del proceso de horneado, permite que la fracción de difusión no alcanzada se escriba en términos de la función de distribución, $F(t)$ como:

$$1 - \theta_D = \frac{D - D_{\infty}}{D_0 - D_{\infty}} = \frac{F(t) - 1}{F(t_0) - 1} \quad (30)$$

Con respecto a la selección de la función de distribución, se ha informado ampliamente que la distribución de Weibull, $F(t) = 1 - e^{-(t/\beta)^{\alpha}}$, donde α y β son los parámetros de forma y de escala, describe adecuadamente el tamaño de partícula y la distribución de burbujas; asimismo, su estructura matemática es similar a la de distribución de los poros en alimentos. Aplicando la distribución de Weibull al coeficiente de difusión normalizado,

$$\theta_D = 1 - \exp\left[-\frac{t^{\alpha} - t_0^{\alpha}}{\beta^{\alpha}}\right] \quad (31)$$

Considerando que $t \gg t_0$, pues con frecuencia $t_0 = 0$, permite una simplificación a $\theta_D \approx 1 - e^{-(t/\beta)^{\alpha}}$. Por lo tanto, se obtiene una estructura matemática más simple para describir el coeficiente de difusión como una función del tiempo:

$$D = D_0 + (D_{\infty} - D_0)\left(1 - e^{-(t/\beta)^{\alpha}}\right) \quad (32)$$

De esta manera, es posible establecer que:

$$dT = \left[D_0 + (D_\infty - D_0) \left(1 - e^{-(t/\beta)^\alpha} \right) \right] dt \quad (33)$$

y después de la integración, se obtiene la solución analítica para la concentración de agua promedio en función del tiempo para una difusividad variable utilizando una distribución de Weibull:

$$\frac{\bar{C} - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left\{ - \frac{(2n-1)^2 \pi^2 \left[D_0 + (D_\infty - D_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k!(k\alpha+1)} \left(\frac{t}{\beta} \right)^{k\alpha} \right] t}{4L^2} \right\} \quad (34)$$

Los parámetros de distribución de Weibull, α , β , y los coeficientes de difusión extremos, D_0 , D_∞ pueden estimarse a través de un análisis de regresión no lineal.

4 Modelo Teórico Probabilístico de horneado

El proceso de transferencia de masa durante el horneado de tortillas de maíz considerada como una placa infinita se rige por la segunda ley de Fick dada por la Ecuación (8) y se emplea para establecer la concentración de agua como una función de la posición a través de la tortilla y el tiempo, $C(x, t)$, una vez que se conocen la condición inicial y condiciones de frontera. La solución a este sistema determina la concentración de agua *promedio* \bar{C} de la tortilla (Ecuación 25):

$$\bar{C} = C_\infty + (C_0 - C_\infty) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[- \frac{(2n-1)^2 \pi^2 \left(D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2 \right) t}{4L^2} \right] \quad (25)$$

Al considerar que:

$$r = \frac{\pi^2 \left(D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2 \right)}{4L^2} \quad (35)$$

Donde r , actúa como una constante de velocidad. La expresión resulta en:

$$\bar{C} = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 rt\right] \quad (36)$$

Para el modelo de horneado dado por la Ecuación (36), la concentración de agua promedio de la placa es una función exponencial de la constante de velocidad, r . Entonces la variabilidad del sistema definido por la Ecuación (36) está determinada por las variables de entrada C_0 , C_{∞} y r , las cuales se consideraron como variables aleatorias independientes con función de densidad de probabilidad tipo Normal. Estas consideraciones se validan con los resultados de experimentos y los proporcionados por la simulación con el Método de Monte Carlo. Dado que \bar{C} , es una función de tres variables aleatorias (C_0 , C_{∞} , r) con una función de densidad conjunta $f(C_0, C_{\infty}, r)$, el valor esperado y la varianza de la concentración de agua promedio están dadas por:

$$E(\bar{C}) = \mu_{\bar{C}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{C} f(C_0, C_{\infty}, r) dC_0 dC_{\infty} dr \quad (37)$$

$$V(\bar{C}) = \sigma_{\bar{C}}^2 = E[(\bar{C} - \mu_{\bar{C}})^2] \quad (38)$$

Como C_0 , C_{∞} y r son independientes, su función de densidad conjunta es:

$$f(C_0, C_{\infty}, r) = f_{C_0}(C_0) f_{C_{\infty}}(C_{\infty}) f_r(r) \quad (39)$$

Debido a que sus funciones de densidad son tipo Normal, entonces se determinó la media y la varianza de la concentración de agua promedio de la tortilla para cualquier tiempo durante el proceso de horneado. La media queda definida por:

$$\mu_{\bar{C}} = \mu_{C_{\infty}} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \mu_r t + \frac{1}{2} (2n-1)^4 \sigma_r^2 t^2\right] \quad (40)$$

Para ello, se requirió conocer la media y desviación estándar de las variables de proceso: concentración de agua inicial (μ_{C_0}, σ_{C_0}), concentración de agua en el equilibrio ($\mu_{C_{\infty}}, \sigma_{C_{\infty}}$),

semiespesor (μ_L, σ_L) y difusividad efectiva (μ_{D_e}, σ_{D_e}) de las tortillas. Estas últimas dos se encuentran contenidas en la variable r .

Al definir que $\mu_D = \mu_{D_0} + \frac{1}{2}\mu_{D_1}t + \frac{1}{3}\mu_{D_2}t^2$, entonces μ_r resulta en:

$$\mu_r = \frac{\pi^2 \mu_D}{4\mu_L^2} \quad (41)$$

Así, se utilizó el método de las diferenciales estadísticas (Kempthorne y Folks, 1971) para estimar la varianza de r con

$$\sigma_r^2 \approx \left(\frac{\partial r}{\partial D_0}\right)^2 \sigma_{D_0}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial D_1}\right)^2 \sigma_{D_1}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial D_2}\right)^2 \sigma_{D_2}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial L}\right)^2 \sigma_L^2 \quad (42)$$

donde

$$\left.\frac{\partial r}{\partial D_0}\right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} = \frac{\pi^2}{4\mu_L^2}, \quad \left.\frac{\partial r}{\partial D_1}\right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} = \frac{\pi^2 t}{8\mu_L^2}, \quad \left.\frac{\partial r}{\partial D_2}\right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} = \frac{\pi^2 t^2}{12\mu_L^2}, \quad \left.\frac{\partial r}{\partial L}\right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} = -\frac{\pi^2 \mu_D}{2\mu_L^3} \quad (43)$$

Al sustituir las derivadas parciales, la varianza de r resulta en:

$$\sigma_r^2 = \left(\frac{\pi^2}{4\mu_L^2}\right)^2 \left[\sigma_{D_0}^2 + \left(\frac{1}{2}t\sigma_{D_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}t^2\sigma_{D_2}\right)^2 + \left(2\frac{\mu_D\sigma_L}{\mu_L}\right)^2 \right] \quad (44)$$

O bien,

$$\sigma_r^2 = \mu_r^2 \left[\left(\frac{\sigma_{D_0}}{\mu_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}t\frac{\sigma_{D_1}}{\mu_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}t^2\frac{\sigma_{D_2}}{\mu_D}\right)^2 + \left(2\frac{\sigma_L}{\mu_L}\right)^2 \right] \quad (45)$$

5 Método de Monte Carlo para horneado

Para convertir el modelo determinístico de horneado de tortillas de maíz en una herramienta probabilística, los parámetros involucrados durante la transferencia de masa en estado inestable deben ser considerados como variables aleatorias gobernadas por distribuciones de probabilidad. Físicamente, la dispersión en la concentración de agua promedio (\bar{C}) de la tostada

de maíz se origina en la variabilidad de los parámetros involucrados [concentración de agua inicial (C_0), concentración de agua en el equilibrio (C_∞), semiespesor (L) y parámetros de difusividad efectiva (D_0 , D_1 y D_2)]. Por tanto, la concentración de agua promedio de la tostada durante el proceso de horneado en estado inestable tiene una dependencia funcional de las siguientes seis variables de proceso:

$$\bar{C} = f(C_0, C_\infty, L, D_0, D_1, D_2) \quad (46)$$

Con el propósito de incorporar la variabilidad del proceso se requiere el conocimiento de la naturaleza de las distribuciones de probabilidad de estas seis variables aleatorias. A fin de obtener esta información, se realizaron varias réplicas para medir dichas variables y se registraron las medias y desviaciones estándar respectivas. También, se realizó un muestreo para determinar la distribución de la concentración de agua inicial, concentración de agua al tiempo de mayor variabilidad y concentración de agua final de la tortilla de maíz con el propósito de validar el modelo de acuerdo a lo indicado por Cronin y Kearney (1998) y Caro-Corrales (2002).

En la implementación del modelo probabilístico de horneado se generaron números aleatorios entre cero y uno, distribuidos uniformemente. Se empleó la transformación de Box-Muller (1958) para originar números aleatorios que representen una distribución Normal estándar. Estos números se utilizaron para extraer valores de las variables aleatorias de las distribuciones de probabilidad que gobiernan los parámetros involucrados. Cada vez que el modelo se ejecutó, se seleccionó al azar un valor de cada una de las seis variables aleatorias y se calculó una concentración de agua promedio. Después de realizar 500 iteraciones se obtuvo la distribución de la concentración de agua promedio. En la **Figura 4** se muestra en forma esquemática la implementación del Método de Monte Carlo.

6 Validación de los resultados

Se compararon las historias de la media (μ) y desviación estándar (σ) para la concentración de agua promedio de las tortillas de maíz obtenidas con el modelo Teórico Probabilístico de horneado, con el Método de Monte Carlo y con los resultados experimentales, bajo condiciones

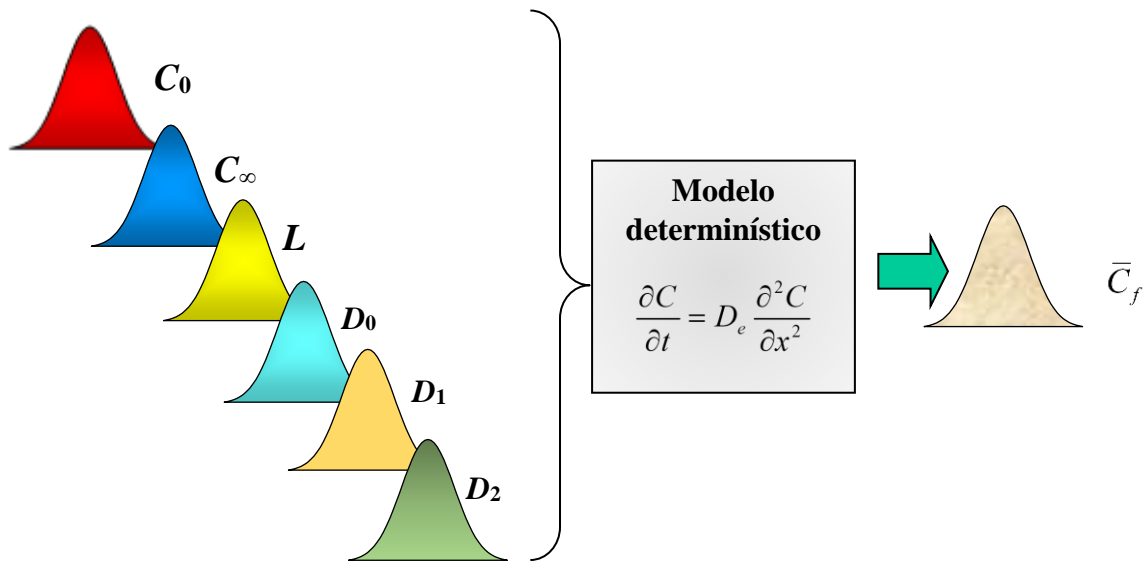


Figura 4. Esquema de la implementación del Método de Monte Carlo. Se selecciona al azar un valor de cada una de las variables aleatorias, estos valores se introducen en el modelo determinístico y, después de varias iteraciones, se estima la distribución de la variable de respuesta.

constantes de temperatura (180 °C) y velocidad del aire (0.5 m/s). Se realizaron 40 cinéticas de transferencia de masa.

7 Análisis de sensibilidad

La variabilidad aleatoria en la concentración de agua promedio de la tortilla durante el proceso de horneado está determinada por las magnitudes de la variabilidad en las variables aleatorias involucradas: concentración de agua inicial (C_0), concentración de agua en el equilibrio (C_∞), semiespesor (L) y difusividad efectiva (D_e). Su efecto relativo sobre la dispersión en la concentración de agua promedio resulta de la magnitud de sus desviaciones estándar individuales y de la relación funcional entre la concentración de agua promedio y estas variables.

El análisis de sensibilidad de los parámetros involucrados (C_0 , C_∞ , L y D_e) se realizó para determinar cuál contribuye en mayor medida en la variabilidad de la concentración de agua promedio de la tortilla de maíz horneada. El procedimiento consistió en realizar un estudio paramétrico con el Método de Monte Carlo para cuatro pruebas por separado para examinar cuál de estas variables es dominante en términos de controlar la desviación estándar en la concentración de agua promedio de la tortilla. Dentro de cada prueba, se consideró que existe variabilidad solamente en una de las cuatro variables de entrada, es decir, la desviación estándar de las otras tres variables restantes se consideró nula. La contribución relativa de cada variable de entrada a la dispersión en la concentración de agua promedio de la tortilla se obtuvo como el cociente de la varianza de la concentración de agua promedio cuando una sola variable estuvo activa y la varianza en la concentración de agua promedio cuando todas las variables de entrada estuvieron activas (Caro-Corrales y col 2002). Tal estudio permite investigar la estrategia más eficiente para reducir la dispersión en la concentración de agua promedio de la tortilla.

8 Parámetros de calidad

a Fracturabilidad

La fuerza de fractura para tortilla durante el proceso de horneado se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por Salazar y col (2014) y Janve y col (2015). Las muestras se analizaron en un sistema universal de ensayo para materiales (Instron, 3342, EUA) con una célula de carga de 500 N y se registró la fuerza de carga máxima (N) para agrietar las muestras. La prueba se llevó a cabo utilizando una sonda de acero inoxidable de 8 mm de diámetro con un extremo cilíndrico plano y un accesorio de plataforma con una base cilíndrica hueca con diámetros interno y externo de 33.5 y 16 mm, respectivamente. La velocidad de prueba fue de 1.0 mm/s, con una distancia de recorrido de 5 mm. Se utilizó el software Bluehill Lite (Versión 2.23) para analizar los datos y los resultados se expresaron como la fuerza máxima de fractura (N).

1) Modelo de fracturabilidad

El parámetro de calidad fracturabilidad ha sido ampliamente estudiado desde un punto de vista cualitativo (Lara y col 2011, Kayacier & Singh, 2003), se reconoce que durante el horneado aumenta la fracturabilidad y muestra un máximo local. Esto se ha atribuido a la formación de una red tipo esponja como resultado de los cambios en las distribuciones del tamaño y número de poros, debido a la rápida eliminación de humedad, que promueve la generación de poros lo cual contribuye a la formación de una estructura esponjosa; pero luego, un aumento en el tamaño de poro conduce a su colapso y, por lo tanto, a la pérdida de esta estructura esponjosa (McDonough y col 1993; Moreira y col 1995; Kayacier y Singh, 2003). Debido a que la variabilidad del coeficiente de difusión surge de los mismos procesos de cambios estructurales en el alimento, posiblemente haya una relación muy estrecha entre la fracturabilidad

normalizada, $\theta_F = (F - F_0)/(F_\infty - F_0)$ y el coeficiente de difusión normalizado, θ_D ; sin embargo, debido a que θ_D es principalmente afectado por el tamaño del poro, en lugar de por el número de poros, es necesario incorporar esta última dependencia. Por lo tanto, la fracturabilidad se puede modelar como el producto de ambos efectos,

$$\theta_F = \theta_D \theta_N \quad (47)$$

el efecto del tamaño de poro, θ_D y del número de poros, θ_N . En cuanto a la estructura matemática de θ_N ésta debería tener una tendencia de crecimiento en el tiempo, así como, la capacidad de describir un máximo local. En este sentido, se propuso una combinación lineal de una distribución de Weibull, $\theta_m = 1 - e^{-(t/b)^a}$ y su derivada (θ'_m):

$$\theta_N = \theta_m + Ab\theta'_m \quad (48)$$

donde A es un parámetro de combinación lineal y se multiplica por el factor de escala de tiempo, b , que permite a $b\theta'_m$ ser adimensional y tener un rango de función del mismo orden que θ_m . Debido a que la variación del tamaño y número de poros se rige por la misma dinámica estructural, es posible que las distribuciones θ_D y θ_m tengan el mismo factor de escala de tiempo ($b = \beta$). Este parámetro de escala se puede fijar como el tiempo al cual la fuerza de fractura es máxima. De esta forma, los parámetros de $\theta_F = \theta_D \theta_N$ a estimar usando regresión no lineal son sólo el parámetro de combinación lineal A y el parámetro de forma a .

Asimismo, en la solución analítica de la concentración de agua promedio, debido a que el parámetro de escala β se fijó, los únicos parámetros a estimar son el parámetro de forma de Weibull α y los coeficientes de difusión extremos D_0 y D_∞ .

b Diferencia total de color (ΔE)

La diferencia total de color se determinó utilizando un colorímetro (Minolta, CR-300, Osaka, Japón) de acuerdo con la metodología descrita por Delgado y col (2014) basada en los parámetros de color CIELAB, L^* , a^* y b^* . La calibración del colorímetro se realizó al lanzar tres disparos sobre la carta de color blanco, donde el equipo registró los valores predefinidos de $Y = 93.50$, $x = 0.3139$ y $y = 0.3196$. El cambio total de color se midió en la tortilla de maíz durante el proceso de horneado. La diferencia total de color (ΔE) se calculó con:

$$\Delta E = \left[\left(L^* - L_f^* \right)^2 + \left(a^* - a_f^* \right)^2 + \left(b^* - b_f^* \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

donde L_f^* , a_f^* , b_f^* y L^* , a^* , b^* son parámetros de color de la tortilla y tostada, respectivamente.

c Extracción de compuestos fenólicos libres y ligados

La extracción de compuestos fenólicos libres y ligados en harinas de tortilla y tostada de maíz se realizó siguiendo la metodología descrita por Abdel-Aal y Rabalski (2013) con algunas modificaciones. Los extractos libres se prepararon a partir de 0.5 g de muestra en 10 mL de etanol al 80 % utilizando un agitador de velocidad fija (Ovan, NR50 E, EUA) durante 10 min. El contenido se centrifugó (Thermo Fisher Scientific, Lynx 4000, Alemania) a $5000 \times g$ durante 10 minutos a 10°C , se separó el sobrenadante y la extracción se repitió en el sedimento residual. Ambos sobrenadantes (20 mL aproximadamente) se agruparon y se mantuvieron en refrigeración (4°C) por 24 horas. Posteriormente, se centrifugó a $5000 \times g$ por 10 minutos a 10°C , se recolectó el sobrenadante y se concentró en un rotavapor (Yamato, MB100, Japón) bajo condiciones constantes (136 rpm, 15-20 in Hg y 77°C). El residuo extraído se disolvió en 2 mL de etanol (80 %) y se llevó a evaporación total en una estufa con convección (Carbolite, S33 6RB, Inglaterra) a 45°C . Previo a su uso, los extractos se reconstituyeron al agregar 2 mL de

etanol (80 %); para ello primero se adicionó 1 mL, se sonicó (Branson, 2510, EUA) y se agregó el restante; al finalizar este proceso se tienen los extractos fenólicos libres, los cuales se almacenaron a -20 °C hasta su posterior análisis.

El precipitado residual obtenido después de eliminar los compuestos fenólicos libres se procesó inmediatamente para cuantificar los compuestos fenólicos ligados. Primeramente, el sedimento sobrante se lavó con hexano (10 mL) para eliminar los lípidos presentes, se agitó en un rotador de velocidad fija por 10 minutos y se centrifugó a 5000×g durante 10 min a 10 °C. El sobrenadante de hexano se desechó y el precipitado residual se sometió a tratamiento alcalino al añadir 10 mL de NaOH (2 M), el contenido se hidrolizó en un baño de agua (Yamato, BM100, Japón) a 95 °C con agitación constante mediante un vórtex (Select Bioproducts, SBS100, Australia) durante 30 min con el fin de liberar los compuestos fenólicos ligados. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se colocó en el rotador a velocidad constante durante 1 hora. Al finalizar la agitación, el hidrolizado se neutralizó con ácido clorhídrico (2 mL), se homogeneizó en un vórtex y de nuevo se agitó en el rotador de velocidad fija por 10 min. Los compuestos fenólicos ligados liberados se extrajeron cuatro veces con 10 mL de acetato de etilo para cada extracción y 10 minutos de agitación en un rotador de velocidad fija, luego se centrifugó (5000×g por 10 min a 10 °C) y se reunió el sobrenadante (40 mL aproximadamente), mismo que fue almacenado 4 °C durante 24 h. Posteriormente, la mezcla se centrifugó y el sobrenadante obtenido se concentró en el rotavapor bajo condiciones constantes (136 rpm, 15-20 in Hg y 77 °C). El concentrado se disolvió en 2 mL de metanol y se colocó en una estufa con convección a 45 °C, hasta su total evaporación. Los extractos ligados se reconstituyeron al agregar 2 mL de metanol bajo el mismo procedimiento descrito anteriormente para los extractos fenólicos libres. Para

determinar la actividad antioxidante en los extractos fenólicos libres y ligados se utilizó una dilución 1:20.

d Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante equivalente de Trolox (TEAC, Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) se determinó mediante el método ABTS [ácido 2,2'-azinobis- (3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico, A-1888)] de acuerdo con el procedimiento descrito por Re y col (1999). Este método se basa en la capacidad de los antioxidantes donantes de hidrógeno para reducir el catión radical $ABTS^{*+}$. El catión radical se generó por oxidación de ABTS (Sigma-Aldrich, EUA) con persulfato de potasio 2.45 mM y la solución resultante se almacenó (4 °C) en oscuridad (16 h) antes de su uso. Se empleó Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametromroman-2-carboxílico, 97 %) como antioxidante de referencia. Para el estudio, la solución $ABTS^{*+}$ se diluyó con PBS, pH = 7.4, hasta 0.70 (± 0.02) de absorbancia a 734 nm y se equilibró a 30 °C. Se añadió 1980 μ L de solución $ABTS^{*+}$ diluida ($A_{734nm} = 0.700 \pm 0.020$) a 20 μ L de compuestos antioxidantes, a estándares de Trolox (0-1200 μ M) y a PBS (blanco) y después de 6 min desde la mezcla inicial, se tomó la lectura de la absorbancia en un espectrofotómetro (Thermo Electron Corporation Genesys 10uv, Madison, EE.UU.) a 734 nm. La capacidad antioxidante de los extractos libres y ligados se expresó en μ mol Equivalentes de Trolox (ET)/100 g base seca (b.s.).

9 Diseño de experimentos

a Variables de proceso

Debido a que las condiciones de horneado en el estudio se mantuvieron constantes, se realizó un análisis mediante estadística descriptiva, el cual consistió en obtener la media (μ) y desviación estándar (σ) para cada una de las variables de proceso (C_0 , C_∞ , L , D_e).

b Parámetros de calidad

Se utilizó un diseño completamente aleatorio para evaluar el efecto del proceso de horneado sobre los parámetros de calidad. El factor para fracturabilidad y diferencia total de color fue el tiempo de horneado (0, 120, 240, 360, 480 y 630 s) y para capacidad antioxidante fue el tipo de material (tortilla y tostada horneada). Se realizaron 20 réplicas para fracturabilidad, cinco para diferencia total de color con ocho repeticiones por réplica y tres para capacidad antioxidante con cuatro repeticiones por réplica. Se empleó la prueba de Fisher ($\alpha = 0.05$) para la comparación de medias (Montgomery 2012).

VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de agua inicial (C_0) fue de 0.625 ± 0.010 kg de agua/kg de s.s. Este resultado fue similar al obtenidos por Morales-Pérez y Vélez-Ruiz (2011) (0.67 kg de agua/kg de s.s.). La concentración de agua en el equilibrio (C_∞) fue de 0.022 ± 0.004 kg agua/kg de s.s.; este resultado concuerda con lo reportado por Xu y Kerr (2012a), quienes describen que para aperitivos crujientes, como tostada, es típico una concentración de agua final de 2 a 3 % (b. h).

El espesor promedio ($2L$) de las tortillas horneadas fue de $9.48 \times 10^{-4} \pm 3.29 \times 10^{-5}$ m. Este resultado se encontró en el rango estudiado por Braud y col (2001) (8.9×10^{-4} a 1.29×10^{-3} m) y Xu y Kerr (2012a) (8×10^{-4} a 2.3×10^{-3} m).

La difusividad efectiva estimada y la cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz, considerando difusividad constante, se muestran en la **Figura 5**. Las difusividades obtenidas con el método de pendientes por subperiodos aumentaron a medida que transcurría el proceso de horneado (**Figura 5A**). De 0 a 25 s, la difusividad constante fue de 3.76×10^{-10} m²/s y de 620 a 630 s la difusividad constante fue de 1.20×10^{-08} m²/s. El rango de difusividad efectiva obtenido por el método de aproximaciones sucesivas fue de 2.66×10^{-11} a 1.24×10^{-09} m²/s y su media fue de 5.58×10^{-10} m²/s. Para cada método, las difusividades correspondientes se utilizaron en la solución [Ecuación (11)] para la concentración de agua promedio (\bar{C}) considerando la difusividad constante. La concentración de agua promedio evaluada se muestra en la **Figura 5(B)**. El método de pendientes por subperiodos no predice satisfactoriamente durante todo el proceso de horneado, ya que solo se utiliza un término de la serie infinita y considera una difusividad constante para cada subperiodo. Para el método de aproximaciones sucesivas, al sustituir las difusividades correspondientes en la solución para la

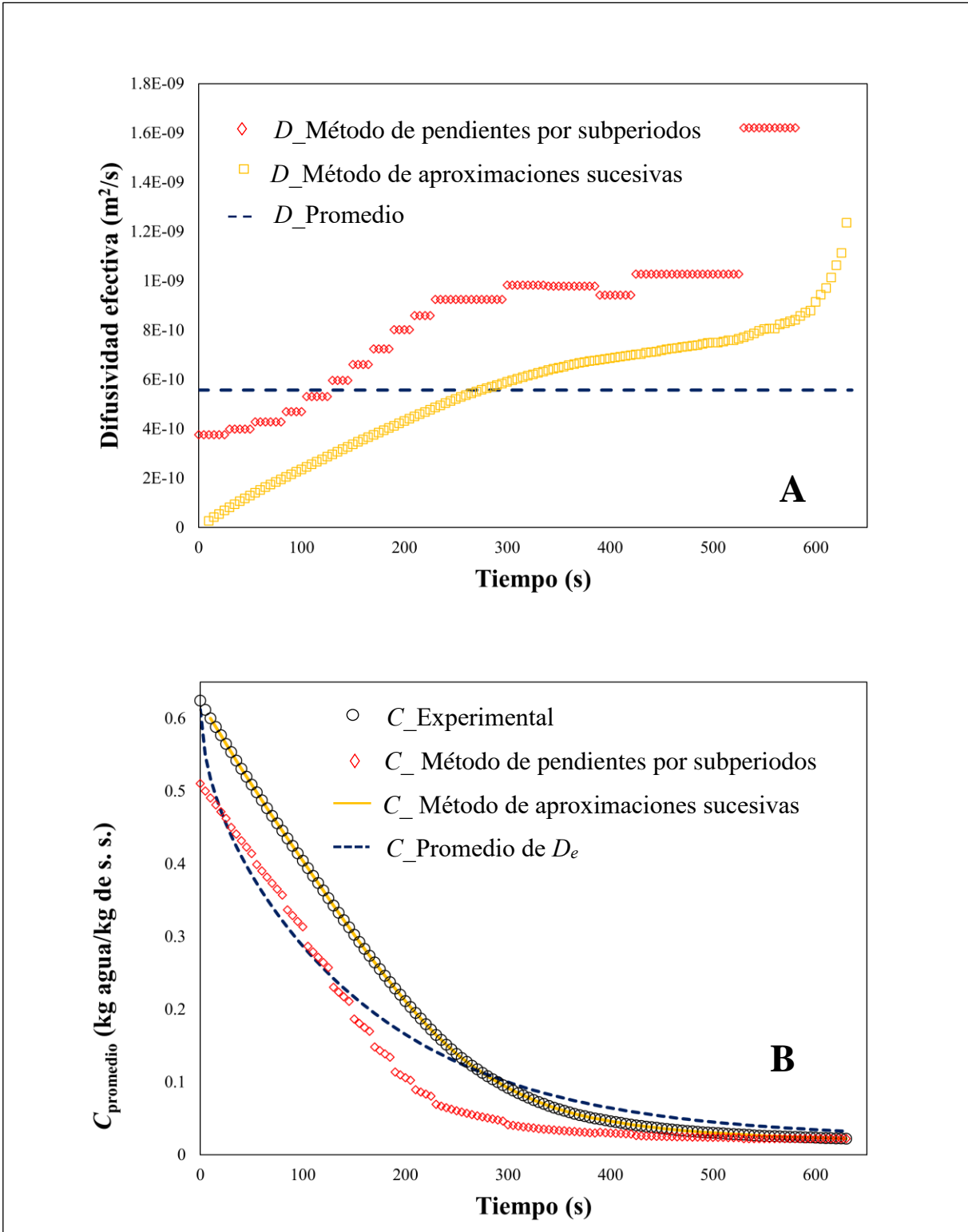


Figura 5. Difusividad efectiva estimada (A), cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz (B), considerando una difusividad efectiva constante.

concentración de agua promedio [Ecuación (11)], las estimaciones se ajustaron apropiadamente a las experimentales, superponiéndolas. Esto se debe a que las difusividades efectivas se resolvieron a partir de la solución a la segunda ley de Fick, lo que implica que al reemplazarlas en la misma solución, este resultado era de esperarse; sin embargo, como esta solución asume una difusividad constante, no hay certeza de que las difusividades efectivas estimadas sean las reales. Por otro lado, la media de las difusividades efectivas obtenidas con el método de aproximaciones sucesivas no predijo satisfactoriamente la concentración de agua promedio durante todo el proceso de horneado. Por lo tanto, se analizó la alternativa de difusividad variable. La **Figura 6** muestra el comportamiento de la difusividad efectiva variable (**Figura 6A**) y la cinética de horneado experimental y estimada para tortilla de maíz (**Figura 6B**). Para la difusividad con un comportamiento del tiempo cuadrático, la difusividad efectiva inicial fue $D_0 = 4.30 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y la velocidad inicial de cambio $D_1 = 4.09 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}^2$. Esta velocidad de cambio para la difusividad disminuye ($D_2 = -3.12 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}^3$) linealmente a medida que avanza el horneado. Además, se probó una difusividad con un comportamiento del tiempo lineal ($D_2 = 0$) y los parámetros D_0 y D_1 fueron $1.11 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $2.78 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}^2$, respectivamente. Se examinó una difusividad constante ($D_1 = D_2 = 0$) y del análisis de regresión, el parámetro D_0 fue $5.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Finalmente, para la difusividad con el modelo de Weibull, los parámetros fueron $D_0 = 1.08 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_\infty = 1.38 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $\alpha = 1.074$. El factor de escala $\beta = 240 \text{ s}$, que fue el tiempo en que la fuerza de fractura mostró un máximo. Al utilizar el modelo de difusividad cuadrático, la difusividad aumentó de 4.30×10^{-11} a $1.38 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, con el modelo lineal, de 1.18×10^{-10} a $1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, cuando se utilizó el modelo de difusividad constante, la difusividad efectiva fue de $5.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, y al utilizar el modelo de Weibull, la difusividad aumentó de

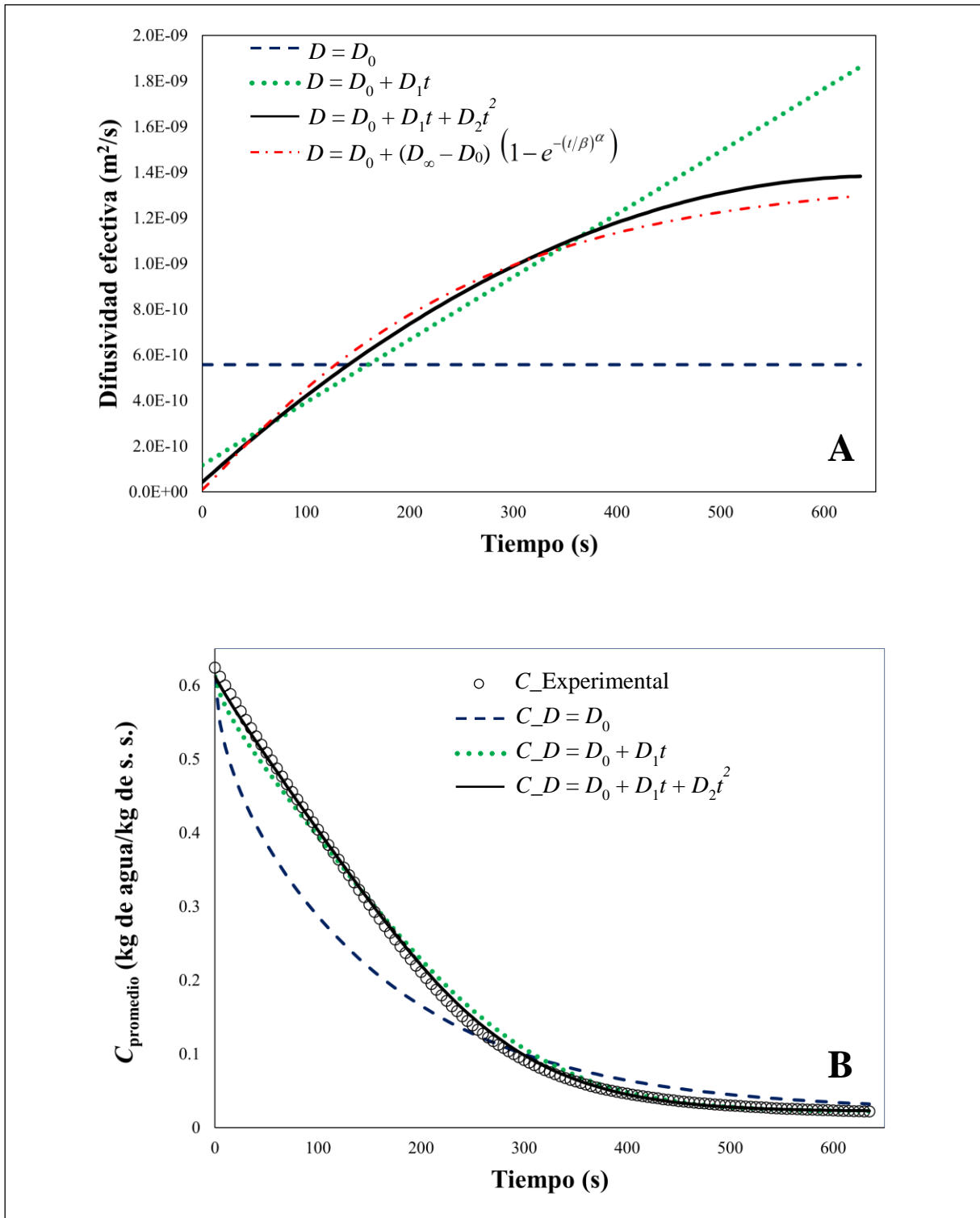


Figura 6. Cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz considerando una difusividad efectiva variable.

$1.08 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a $1.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Al asumir un modelo de difusividad constante, la Ecuación (25) se transforma en la Ecuación (11), de esta manera, con un análisis de regresión de la Ecuación (15), se obtuvo la misma difusividad que la media de las difusividades estimadas por el método de aproximaciones sucesivas ($5.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) y, por lo tanto, la misma concentración de agua promedio (**Figura 6B**), que cumple con el principio de correspondencia. Además, la **Figura 6 (B)** muestra que al reemplazar las difusividades con un comportamiento lineal en la solución analítica [Ecuación (25)], la concentración de agua promedio estimada tuvo un ajuste adecuado ($R^2 = 0.996$) a los datos experimentales. Sin embargo, la predicción generada usando difusividad con comportamiento del tiempo cuadrático y distribución de Weibull mostró mejor ajuste a los datos experimentales (ambos, $R^2 = 0.999$) (**Figura 6B** y **Figura 7**), esto se debe a que la difusividad dentro de la tortilla se comporta de manera variable durante el horneado. Por lo tanto, el método de aproximaciones sucesivas no proporcionó difusividades adecuadas, ya que se asumió que la difusividad es constante para cada tiempo.

La difusividad efectiva obtenida para tortilla horneada es similar en orden de magnitud a las reportadas por Kayacier y Sing (2004) para botanas horneadas (6.25×10^{-10} a $10.97 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Además, Xu y Kerr (2012a) utilizaron un secador de banda transportadora al vacío para botanas de tortillas y encontraron difusividades efectivas de 1.19×10^{-9} a $1.54 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ cuando se considera una difusividad constante; el modelo de difusión predijo inicialmente menores concentraciones de agua que los observados y, posteriormente, mayores concentraciones de agua. El mismo comportamiento se observó en la presente investigación cuando se asumió difusividad constante.

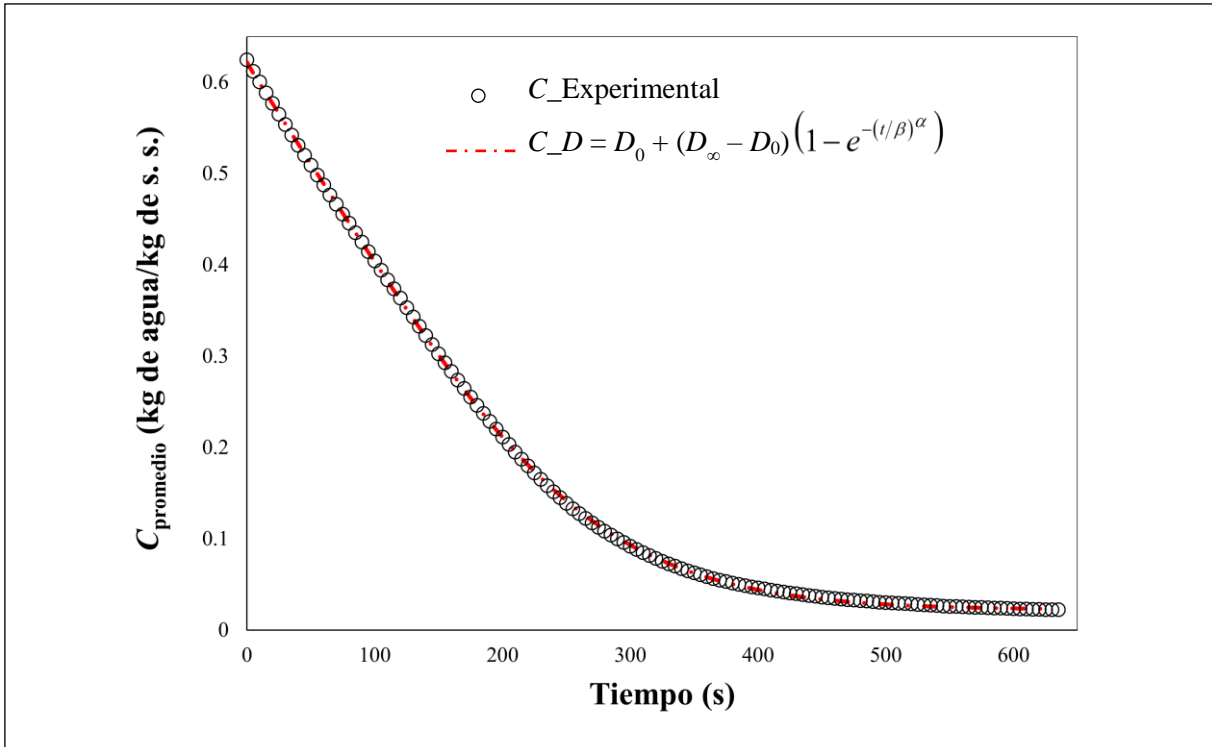


Figura 7. Cinética de horneado experimental y predicha para tortilla de maíz, considerando una difusividad efectiva variable.

Los modelos utilizados al considerar la difusividad efectiva constante, es decir, los obtenidos mediante el Método de Pendientes por Subperiodos y Método de Aproximaciones Sucesivas, indican que las difusividades y su comportamiento no son correctos: sin embargo, al emplear una difusividad efectiva variable en un modelo cuadrático y distribución Weibull muestran certeza en que las difusividades obtenidas fueron adecuadas.

A MODELO TEÓRICO PROBABILÍSTICO PARA EL PROCESO DE HORNEADO

La solución analítica para la concentración de agua promedio en función del tiempo para una difusividad variable con un comportamiento de tiempo cuadrático para tortilla considerada como una placa infinita es:

$$\bar{C} = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 (D_0 + \frac{1}{2}D_1t + \frac{1}{3}D_2t^2)t}{4L^2} \right] \quad (25)$$

A partir de esta solución se obtuvo un modelo teórico probabilístico para determinar la variabilidad de la concentración de agua promedio. Al definir:

$$r = \frac{\pi^2 (D_0 + \frac{1}{2}D_1t + \frac{1}{3}D_2t^2)}{4L^2} \quad (35)$$

Que equivale a una constante de velocidad, la expresión resulta en:

$$\bar{C} = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-(2n-1)^2 rt \right] \quad (36)$$

Al considerar un término de la serie infinita, la solución se expresa como:

$$\bar{C} = C_{\infty} + \frac{8}{\pi^2} (C_0 - C_{\infty}) \exp^{-rt} \quad (50)$$

El enfoque matemático de este trabajo radicó en la teoría de funciones de variables aleatorias para obtener estimaciones de la distribución de la concentración de agua promedio en función del tiempo (Cronin y col 2002). Para el modelo de horneado, la concentración de agua promedio de la placa es una función exponencial de la constante de velocidad, r .

Entonces la variabilidad del sistema definido por la Ecuación (36) está determinada por las variables de entrada C_0 , C_∞ , r , las cuales se consideraron como variables aleatorias independientes con función de densidad de probabilidad tipo Normal. Estas consideraciones se validaron con los resultados experimentales y con los proporcionados por la simulación con el Método de Monte Carlo.

Así, \bar{C} , es una función de tres variables aleatorias con una función de densidad conjunta $f(C_0, C_\infty, r)$ y el valor esperado de $\bar{C}(\mu_{\bar{C}})$ está dado por:

$$E(\bar{C}) = \mu_{\bar{C}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{C} f(C_0, C_\infty, r) dC_0 dC_\infty dr \quad (37)$$

Como C_0 , C_∞ y r son independientes, su función de densidad conjunta es:

$$f(C_0, C_\infty, r) = f_{C_0}(C_0) f_{C_\infty}(C_\infty) f_r(r) \quad (39)$$

y como sus funciones de densidad son tipo Normal, entonces:

$$\mu_{\bar{C}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{8}{\pi^2} (C_0 - C_\infty) e^{-rt} + C_\infty \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_\infty} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\infty - \mu_{C_\infty}}{\sigma_{C_\infty}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dC_0 dC_\infty dr \quad (51)$$

Al separar en términos se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_{\bar{C}} = & \frac{8}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} C_0 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 - \int_{-\infty}^{\infty} C_\infty \left[\frac{1}{\sigma_{C_\infty} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\infty - \mu_{C_\infty}}{\sigma_{C_\infty}} \right)^2} \right] dC_\infty \right\} + \\ & + \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_\infty} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\infty - \mu_{C_\infty}}{\sigma_{C_\infty}} \right)^2} \right] dC_\infty \right\} \quad (52) \end{aligned}$$

La función dentro de la última integral representa el valor esperado (media) de C_∞ , es decir, μ_{C_∞} . Mientras que la función dentro de la penúltima integral es una función de densidad Normal con media μ_{C_0} y varianza $\sigma_{C_0}^2$, por lo tanto, la integral es igual a 1. De igual forma, la función que resulta dentro de la antepenúltima integral es una función de densidad Normal con media μ_r y varianza σ_r^2 , y su integral también es igual a 1. Las integrales que contienen a C_0 y C_∞ son el valor esperado de C_0 y C_∞ , es decir, μ_{C_0} y μ_{C_∞} .

Entonces:

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \{ \mu_{C_0} - \mu_{C_\infty} \} + \{ (1)(1)(\mu_{C_\infty}) \} \quad (53)$$

Después de reordenar:

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr + \mu_{C_\infty} \quad (54)$$

La integral en función de r queda:

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2 - rt} dr + \mu_{C_\infty} \quad (55)$$

O bien, al reescribir el exponente queda:

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma_r^2} [(r-\mu_r)^2 + 2t\sigma_r^2 r]} dr + \mu_{C_\infty} \quad (56)$$

El exponente de e , después de expandir el binomio, completar el cuadrado al sumar y restar $(\mu_r - t\sigma_r^2)^2$,

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\sigma_r^2} \left(r^2 - 2\mu_r r + \mu_r^2 + 2\sigma_r^2 t r \right) = -\frac{1}{2\sigma_r^2} \left[r^2 - 2(\mu_r - \sigma_r^2 t) r + \mu_r^2 \right] \\
& -\frac{1}{2\sigma_r^2} \left[r^2 - 2(\mu_r - \sigma_r^2 t) r + (\mu_r - \sigma_r^2 t)^2 + \mu_r^2 - (\mu_r - \sigma_r^2 t)^2 \right] \\
& -\frac{1}{2\sigma_r^2} \left\{ \left[r - (\mu_r - \sigma_r^2 t) \right]^2 + \mu_r^2 - \mu_r^2 + 2\mu_r \sigma_r^2 t - \sigma_r^4 t^2 \right\} \\
& -\frac{1}{2\sigma_r^2} \left\{ \left[r - (\mu_r - \sigma_r^2 t) \right]^2 - 2\sigma_r^2 \left(-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2 \right) \right\} = -\frac{\left[r - (\mu_r - \sigma_r^2 t) \right]^2}{2\sigma_r^2} - \mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2
\end{aligned} \tag{57}$$

resulta en

$$-\frac{\left[r - (\mu_r - \sigma_r^2 t) \right]^2}{2\sigma_r^2} - \mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2 \tag{58}$$

Así, al sustituir en $\mu_{\bar{C}}$ queda

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-t\mu_r + \frac{1}{2}t^2\sigma_r^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left[\frac{r - (\mu_r - t\sigma_r^2)}{\sigma_r} \right]^2} dr + \mu_{C_\infty} \tag{59}$$

donde la función dentro de la integral es una función de densidad Normal con media $(\mu_r - t\sigma_r^2)$

y varianza σ_r^2 , por tanto, la integral es igual a 1, y el valor esperado de \bar{C} , es decir, $\mu_{\bar{C}}$, es:

$$\mu_{\bar{C}} = \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-t\mu_r + \frac{1}{2}t^2\sigma_r^2} + \mu_{C_\infty} \tag{60}$$

O bien

$$\mu_{\bar{C}} = \mu_{C_\infty} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} \tag{61}$$

Al considerar dos términos de la serie infinita y realizar de manera similar el análisis estadístico y algebraico, el valor esperado para la concentración de agua promedio ($\mu_{\bar{C}}$) resulta en:

$$E(\bar{C}) = \mu_{\bar{C}} = \mu_{C_\infty} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \left(e^{-t\mu_r + \frac{1}{2}t^2\sigma_r^2} + \frac{1}{9} e^{-9\mu_r t + \frac{81}{2}\sigma_r^2 t^2} \right) \tag{62}$$

Para tres términos de la serie infinita para la concentración de agua promedio (\bar{C}):

$$E(\bar{C}) = \mu_{\bar{C}} = \mu_{C_\infty} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \left(e^{-t\mu_r + \frac{1}{2}t^2\sigma_r^2} + \frac{1}{9} e^{-9\mu_r t + \frac{81}{4}t^2\sigma_r^2} + \frac{1}{25} e^{-25\mu_r t + \frac{625}{4}t^2\sigma_r^2} \right) \quad (63)$$

O bien, si se consideran N términos en la solución para la concentración de agua promedio (\bar{C}), su valor esperado ($\mu_{\bar{C}}$) se expresa como:

$$\mu_{\bar{C}} = \mu_{C_\infty} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-(2n-1)^2 \mu_r t + \frac{1}{2} (2n-1)^4 \sigma_r^2 t^2 \right] \quad (64)$$

Por otra parte, la varianza de \bar{C} está dada por:

$$V(\bar{C}) = E \left[(\bar{C} - \mu_{\bar{C}})^2 \right] \quad (65)$$

Después de desarrollar el binomio, queda:

$$V(\bar{C}) = \sigma_{\bar{C}}^2 = E(\bar{C}^2) - [E(\bar{C})]^2 \quad (38)$$

donde el valor esperado de \bar{C}^2 es:

$$E(\bar{C}^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{C}^2 f(C_0, C_\infty, r) dC_0 dC_\infty dr \quad (66)$$

es decir, si se considera sólo un término de la serie infinita resulta en:

$$E(\bar{C}^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{8}{\pi^2} (C_0 - C_\infty) e^{-rt} + C_\infty \right]^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_\infty} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\infty - \mu_{C_\infty}}{\sigma_{C_\infty}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dC_0 dC_\infty dr \quad (67)$$

Al desarrollar \bar{C}^2 queda:

$$E(\bar{C}^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{64}{\pi^4} (C_0 - C_\infty)^2 e^{-2rt} + \frac{16}{\pi^2} C_\infty (C_0 - C_\infty) e^{-rt} + C_\infty^2 \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_\infty} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\infty - \mu_{C_\infty}}{\sigma_{C_\infty}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dC_0 dC_\infty dr \quad (68)$$

Posteriormente al reordenar términos e integrar:

$$\begin{aligned}
E(\bar{C}^2) &= \frac{64}{\pi^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (C_0 - C_{\infty})^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} + \\
&+ \frac{16}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_0 (C_0 - C_{\infty}) \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} + \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty}^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} \right\}
\end{aligned} \tag{69}$$

Al separar los términos $C_{\infty}(C_0 - C_{\infty})$ de la segunda doble integral, queda:

$$\begin{aligned}
E(\bar{C}^2) &= \frac{64}{\pi^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (C_0 - C_{\infty})^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} + \\
&+ \frac{16}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} C_0 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 - \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right\} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty}^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right\}
\end{aligned} \tag{70}$$

Al desarrollar el binomio en la primera doble integral resulta:

$$\begin{aligned}
E(\bar{C}^2) &= \frac{64}{\pi^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (C_0^2 - 2C_0 C_{\infty} + C_{\infty}^2) \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} + \\
&+ \frac{16}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} C_0 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 - \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right\} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0 - \mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty}^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty} - \mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right\}
\end{aligned} \tag{71}$$

y al separar cada uno de sus términos la expresión es:

$$\begin{aligned}
E(\bar{C}^2) = & \frac{64}{\pi^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left[\int_{-\infty}^{\infty} C_0^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0-\mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 2C_0 C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0-\mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_0 dC_{\infty} + \right. \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty}^2 \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \left. + \frac{16}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-rt} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \left[\int_{-\infty}^{\infty} C_0 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0-\mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 - \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right] \right. \\
& \left. + \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-\mu_r}{\sigma_r} \right)^2} \right] dr \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0-\mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right. \\
& \left. + \int_{-\infty}^{\infty} C_0 \left[\frac{1}{\sigma_{C_0} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_0-\mu_{C_0}}{\sigma_{C_0}} \right)^2} \right] dC_0 \int_{-\infty}^{\infty} C_{\infty} \left[\frac{1}{\sigma_{C_{\infty}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C_{\infty}-\mu_{C_{\infty}}}{\sigma_{C_{\infty}}} \right)^2} \right] dC_{\infty} \right] \quad (72)
\end{aligned}$$

Como $\sigma_y^2 = E(y^2) - \mu_y^2$, entonces $E(y^2) = \sigma_y^2 + \mu_y^2$.

Así, $E(C_0^2) = \mu_{C_0}^2 + \sigma_{C_0}^2$ y $E(C_{\infty}^2) = \mu_{C_{\infty}}^2 + \sigma_{C_{\infty}}^2$; al sustituir las soluciones en $E(\bar{C}^2)$, la expresión resulta en:

$$E(\bar{C}^2) = \frac{64}{\pi^4} e^{-2\mu_r t + 2\sigma_r^2 t^2} (\sigma_{C_0}^2 + \mu_{C_0}^2 - 2\mu_{C_0} \mu_{C_{\infty}} + \sigma_{C_{\infty}}^2 + \mu_{C_{\infty}}^2) + \frac{16}{\pi^2} e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) \mu_{C_{\infty}} + \sigma_{C_{\infty}}^2 + \mu_{C_{\infty}}^2 \quad (73)$$

Que al ordenar los términos queda:

$$E(\bar{C}^2) = \sigma_{C_{\infty}}^2 + \mu_{C_{\infty}}^2 + \frac{16}{\pi^2} \mu_{C_{\infty}} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} + \frac{64}{\pi^4} (\sigma_{C_0}^2 + \mu_{C_0}^2 - 2\mu_{C_0} \mu_{C_{\infty}} + \sigma_{C_{\infty}}^2 + \mu_{C_{\infty}}^2) e^{-2\mu_r t + 2\sigma_r^2 t^2} \quad (74)$$

Y al factorizar el binomio la expresión se reduce a:

$$E(\bar{C}^2) = \sigma_{C_{\infty}}^2 + \mu_{C_{\infty}}^2 + \frac{16}{\pi^2} \mu_{C_{\infty}} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} + \frac{64}{\pi^4} [\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_{\infty}}^2 + (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}})^2] e^{-2\mu_r t + 2\sigma_r^2 t^2} \quad (75)$$

Por otra parte:

$$\left[E(\bar{C}) \right]^2 = \left[\mu_{C_{\infty}} + \frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} \right]^2 \quad (76)$$

Al desarrollar el binomio, la expresión resulta en:

$$\left[E(\bar{C}) \right]^2 = \left[\mu_{C_{\infty}}^2 + \frac{16}{\pi^2} \mu_{C_{\infty}} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2}\sigma_r^2 t^2} + \frac{64}{\pi^4} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}})^2 e^{-2\mu_r t + \sigma_r^2 t^2} \right] \quad (77)$$

Como la varianza de \bar{C} definida por Ecuación (38) incorpora las expresiones de $E(\bar{C}^2)$ y $[E(\bar{C})]^2$, esta resulta como:

$$V(\bar{C}) = \sigma_{C_\infty}^2 + \frac{64}{\pi^4} \left[\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_\infty}^2 + (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2 \right] e^{-2\mu_r t + \sigma_r^2 t^2} e^{\sigma_r^2 t^2} - \frac{64}{\pi^4} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2 e^{-2\mu_r t + \sigma_r^2 t^2} \quad (78)$$

Al recomodar términos es:

$$V(\bar{C}) = \sigma_{C_\infty}^2 + \left(\frac{8}{\pi^2} e^{-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2} \right)^2 \left\{ \left[\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_\infty}^2 + (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2 \right] e^{\sigma_r^2 t^2} - (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2 \right\} \quad (79)$$

O bien una expresión equivalente es:

$$\sigma_{\bar{C}}^2 = \sigma_{C_\infty}^2 + \left[\frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2} \right]^2 \left\{ \left(1 + \frac{\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_\infty}^2}{(\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2} \right) e^{\sigma_r^2 t^2} - 1 \right\} \quad (80)$$

Ahora, si se consideran dos términos en la solución para la concentración de agua promedio, la varianza resulta como:

$$\sigma_{\bar{C}}^2 = \sigma_{C_\infty}^2 + \left[\frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2} \right]^2 \left\{ \left(1 + \frac{\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_\infty}^2}{(\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2} \right) \left(e^{\sigma_r^2 t^2} + \frac{1}{9} e^{-(2 \times 9 - 2)\mu_r t + \left(\frac{2 \times 9}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{2}{9} e^{-(9+1-2)\mu_r t + \left(\frac{9+1}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} \right) - \left(1 + \frac{1}{9} e^{-(\frac{2 \times 9 - 2}{2})\mu_r t + \left(\frac{9^2 - 1}{2} \right) \sigma_r^2 t^2} \right) \right\} \quad (81)$$

Así como para tres términos:

$$\sigma_{\bar{C}}^2 = \sigma_{C_\infty}^2 + \left[\frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2} \right]^2 \left\{ \left(1 + \frac{\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_\infty}^2}{(\mu_{C_0} - \mu_{C_\infty})^2} \right) \left(e^{\sigma_r^2 t^2} + \frac{1}{9} e^{-(2 \times 9 - 2)\mu_r t + \left(\frac{2 \times 9}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{1}{25} e^{-(2 \times 25 - 2)\mu_r t + \left(\frac{2 \times 25}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{2}{9} e^{-(9+1-2)\mu_r t + \left(\frac{9+1}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{2}{25} e^{-(25+1-2)\mu_r t + \left(\frac{25+1}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{2}{9 \times 25} e^{-(9+25-2)\mu_r t + \left(\frac{9+25}{2} - 1 \right) \sigma_r^2 t^2} \right) - \left(1 + \frac{1}{9} e^{-(\frac{2 \times 9 - 2}{2})\mu_r t + \left(\frac{9^2 - 1}{2} \right) \sigma_r^2 t^2} + \frac{1}{25} e^{-(\frac{2 \times 25 - 2}{2})\mu_r t + \left(\frac{25^2 - 1}{2} \right) \sigma_r^2 t^2} \right) \right\} \quad (82)$$

La varianza para la concentración de agua promedio ($\sigma_{\bar{C}}^2$) en función de N términos se puede expresar como:

$$\sigma_{\bar{C}}^2 = \sigma_{C_{\infty}}^2 + \left[\frac{8}{\pi^2} (\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}}) e^{-\mu_r t + \frac{1}{2} \sigma_r^2 t^2} \right]^2 \left\{ \left(1 + \frac{\sigma_{C_0}^2 + \sigma_{C_{\infty}}^2}{(\mu_{C_0} - \mu_{C_{\infty}})^2} \right) \left(\sum_{n=1}^N \frac{1}{(2n-1)^4} e^{-8n(n-1)\mu_r t + [2(2n-1)^4 - 1] \sigma_r^2 t^2} + \right. \right. \quad (83)$$

$$\left. \left. + 2 \sum_{n=m+1}^N \sum_{m=1}^{N-1} \frac{1}{(2n-1)^2 (2m-1)^2} e^{-[(2n-1)^2 + (2m-1)^2 - 2] \mu_r t + \left\{ \frac{1}{2} [(2n-1)^2 + (2m-1)^2] - 1 \right\} \sigma_r^2 t^2} \right) - \left(\sum_{n=1}^N \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-4n(n-1)\mu_r t + \left\{ \frac{1}{2} [(2n-1)^4 - 1] \right\} \sigma_r^2 t^2} \right)^2 \right\}$$

Como la variable aleatoria r se define como:

$$r = \frac{\pi^2 \left(D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2 \right)}{4L^2} \quad (35)$$

Donde

$$D = D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2 \quad (84)$$

Sean variables aleatorias $D_0(\mu_{D_0}, \sigma_{D_0}^2)$, $D_1(\mu_{D_1}, \sigma_{D_1}^2)$, $D_2(\mu_{D_2}, \sigma_{D_2}^2)$ y $L(\mu_L, \sigma_L^2)$, entonces se deben obtener ecuaciones aproximadas para $E(r) = \mu_r$ y $V(r) = \sigma_r^2$.

Como $E(r) \approx r$, la función r debe evaluarse en $\mu_{D_0}, \mu_{D_1}, \mu_{D_2}, \mu_L$.

Así que,

$$E(r) \approx \frac{\pi^2 \left(\mu_{D_0} + \frac{1}{2} \mu_{D_1} t + \frac{1}{3} \mu_{D_2} t^2 \right)}{4\mu_L^2} \quad (85)$$

O bien:

$$\mu_r \approx \frac{\pi^2 \mu_D}{4\mu_L^2} \quad (41)$$

Donde

$$\mu_D = \mu_{D_0} + \frac{1}{2} \mu_{D_1} t + \frac{1}{3} \mu_{D_2} t^2 \quad (86)$$

Si se considera la expansión en Serie de Taylor para cuatro variables $f(D_0, D_1, D_2, L)$ en el entorno de $(\mu_{D_0}, \mu_{D_1}, \mu_{D_2}, L)$.

$$f(\mu_{D_0}, \mu_{D_1}, \mu_{D_2}, L) \approx f \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} + \frac{\partial f}{\partial D_0} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_0 - \mu_{D_0}) + \frac{\partial f}{\partial D_1} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_1 - \mu_{D_1}) + \frac{\partial f}{\partial D_2} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_2 - \mu_{D_2}) + \frac{\partial f}{\partial L} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (L - \mu_L). \quad (87)$$

El *valor esperado*, si se considera *orden cero*,

$$E[f(D_0, D_1, D_2, L)] \approx f(D_0, D_1, D_2, L) \quad (88)$$

La *varianza*, si se considera la expansión en serie de Taylor de *primer orden* resulta en,

$$V[f(D_0, D_1, D_2, L)] \approx V \left[f \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} + \frac{\partial f}{\partial D_0} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_0 - \mu_{D_0}) + \frac{\partial f}{\partial D_1} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_1 - \mu_{D_1}) + \frac{\partial f}{\partial D_2} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (D_2 - \mu_{D_2}) + \frac{\partial f}{\partial L} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} (L - \mu_L) \right] \quad (89)$$

Misma que se simplifica en:

$$V[f(D_0, D_1, D_2, L)] \approx \left(\frac{\partial f}{\partial D_0} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 V(D_0 - \mu_{D_0}) + \left(\frac{\partial f}{\partial D_1} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 V(D_1 - \mu_{D_1}) + \left(\frac{\partial f}{\partial D_2} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 V(D_2 - \mu_{D_2}) + \left(\frac{\partial f}{\partial L} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 V(L - \mu_L) \quad (90)$$

Donde

$$\begin{aligned} V(D_0 - \mu_{D_0}) &= V(D_0) = \sigma_{D_0}^2; & V(D_2 - \mu_{D_2}) &= V(D_2) = \sigma_{D_2}^2; \\ V(D_1 - \mu_{D_1}) &= V(D_1) = \sigma_{D_1}^2; & V(L - \mu_L) &= V(L) = \sigma_L^2 \end{aligned} \quad (91)$$

y

$$\begin{aligned} E(D_0 - \mu_{D_0}) &= 0; & E(D_2 - \mu_{D_2}) &= 0; \\ E(D_1 - \mu_{D_1}) &= 0; & E(L - \mu_L) &= 0; \end{aligned} \quad (92)$$

Por lo que, la varianza para la constante de velocidad r se estimó aplicando el método de diferenciales estadísticas (Kempthorne y Folks, 1971) a la Ecuación (35), es decir:

$$V[f(D_0, D_1, D_2, L)] \approx \left(\frac{\partial r}{\partial D_0} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 \sigma_{D_0}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial D_1} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 \sigma_{D_1}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial D_2} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 \sigma_{D_2}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial L} \Big|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} \right)^2 \sigma_L^2 \quad (93)$$

Donde las derivadas parciales son:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial r}{\partial D_0} \right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} &= \frac{\pi^2}{4\mu_L^2}, & \left. \frac{\partial r}{\partial D_2} \right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} &= \frac{\pi^2 t^2}{12\mu_L^2}, \\
\left. \frac{\partial r}{\partial D_1} \right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} &= \frac{\pi^2 t}{8\mu_L^2}, & \left. \frac{\partial r}{\partial L} \right|_{\substack{\mu_{D_0}, \mu_{D_1} \\ \mu_{D_2}, \mu_L}} &= -\frac{\pi^2 \mu_D}{2\mu_L^3} = -\frac{\pi^2 \left(D_0 + \frac{1}{2} D_1 t + \frac{1}{3} D_2 t^2 \right)}{2L^3}
\end{aligned} \tag{94}$$

Al sustituir las derivadas parciales y elevarlas al cuadrado, la varianza de r (σ_r^2) se define como:

$$V(r) \approx \frac{\pi^4}{16\mu_L^4} \sigma_{D_0}^2 + \frac{\pi^4 t^2}{64\mu_L^4} \sigma_{D_1}^2 + \frac{\pi^4 t^4}{144\mu_L^4} \sigma_{D_2}^2 + \frac{\pi^4 \mu_D^2}{4\mu_L^6} \sigma_L^2 \tag{95}$$

Al aplicar la definición de μ_r (Ecuación 41) y factorizar términos, la varianza de r se expresa como:

$$\boxed{\sigma_r^2 = \mu_r^2 \left[\left(\frac{\sigma_{D_0}}{\mu_D} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} t \frac{\sigma_{D_1}}{\mu_D} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} t^2 \frac{\sigma_{D_2}}{\mu_D} \right)^2 + \left(2 \frac{\sigma_L}{\mu_L} \right)^2 \right]} \tag{96}$$

Para una gran cantidad de procesos reales de interés y particularmente para el proceso de horneado las expresiones que se han obtenido para la media (Ecuación 64) y la varianza (Ecuación 83), así como, las suposiciones consideradas para su desarrollo son aceptables y la bondad de sus predicciones fue comparada con resultados experimentales.

El desarrollo de soluciones Teóricas Probabilísticas para la media y la varianza de procesos probabilísticos, pueden permitir realizar mejoras en el diseño de procesos en una etapa temprana. Aunque su desarrollo requiere una serie de supuestos simplificadores, permite tener en cuenta la influencia de la variabilidad al inicio del diseño del proceso. Esto será importante porque la variabilidad resultante en la calidad del producto será permanente con respecto al tiempo. Con este enfoque, se pueden llevar a cabo estudios de diseño más sofisticados utilizando la variabilidad de la calidad como base del diseño.

B MODELO DE MONTE CARLO PARA EL PROCESO DE HORNEADO

Un análisis mediante estadística descriptiva de los parámetros C_0 , C_∞ , L , D_0 , D_1 , D_2 , así como de \bar{C} correspondiente a 190 y 360 s se muestra en el **Cuadro 2** y **Cuadro 3**. Este análisis corresponde a 40 datos obtenidos experimentalmente para cada uno de los parámetros. La concentración de agua inicial (C_0), concentración de agua en el equilibrio (C_∞), semiespesor (L) y difusividad efectiva en función del tiempo (D_0 , D_1 y D_2) presentaron una media y desviación estándar de 0.625 ± 0.0104 kg agua/kg s.s, 0.022 ± 0.0039 kg agua/kg s.s, $4.74 \times 10^{-4} \pm 1.64 \times 10^{-5}$ m, $2.71 \times 10^{-11} \pm 1.23 \times 10^{-11}$ m²/s, $4.57 \times 10^{-12} \pm 6.34 \times 10^{-13}$ m²/s², $-4.55 \times 10^{-15} \pm 1.27 \times 10^{-15}$ m²/s³, respectivamente. La media y desviación estándar para la concentración de agua promedio a 190 y 360 s fue de 0.229 ± 0.016 kg de H₂O/kg de s.s. y 0.022 ± 0.0038 kg de H₂O/kg de s.s., respectivamente. Tanto la media como desviación estándar de datos predichos como experimentales resultaron ser muy similares en todos los casos. El coeficiente de variación (C.V.) para la concentración de agua inicial, concentración de agua en el equilibrio, semiespesor, D_0 , D_1 y D_2 experimentales fue de 1.66 %, 17.7 %, 3.46 %, 45.4 %, 13.9 % y 27.9 %, respectivamente.

En la **Figura 8** se presentan las distribuciones de probabilidad de los parámetros C_0 , C_∞ , L , D_0 , D_1 y D_2 en forma de histogramas de frecuencia según lo predicho por el modelo de Monte Carlo (correspondiente al promedio de 500 datos generados aleatoriamente) y lo reportado con datos experimentales (promedio de 40 réplicas).

Es evidente que los histogramas se asemejan a una curva en forma de campana y no se encuentran desplazados entre sí en cada una de las variables, ya que tanto en el caso predicho como experimental se obtuvieron intervalos y límites superior e inferior similares. Esto permite inferir que las distribuciones presentan un comportamiento Normal.

Cuadro 2. Estadística descriptiva de los parámetros C_0 , C_∞ , Semiespesor y D_0 experimentales (40 datos) y Monte Carlo (500 datos).

Concentración de agua inicial (C_0)			Concentración de agua en el equilibrio (C_∞)		
	Experimental	Monte Carlo		Experimental	Monte Carlo
Media	0.625	0.625	Media	0.022	0.022
Error típico	0.002		Error típico	0.0006	
Mediana	0.625		Mediana	0.0222	
Moda	N/A		Moda	N/A	
Desviación estándar	0.0104	0.0100	Desviación estándar	0.0039	0.0038
Varianza de la muestra	1.08×10^{-4}		Varianza de la muestra	1.49×10^{-5}	
Rango	0.0383		Rango	0.0151	
Mínimo	0.604		Mínimo	0.0157	
Máximo	0.642		Máximo	0.0308	

Semiespesor (L)			D_0 (m ² /s)		
	Experimental	Monte Carlo		Experimental	Monte Carlo
Media	4.74×10^{-4}	4.74×10^{-4}	Media	2.71×10^{-11}	2.70×10^{-11}
Error típico	2.60×10^{-6}		Error típico	1.95×10^{-12}	
Mediana	0.0004753		Mediana	2.61×10^{-11}	
Moda	N/A		Moda	9.82×10^{-12}	
Desviación estándar	1.64×10^{-5}	1.68×10^{-5}	Desviación estándar	1.23×10^{-11}	1.24×10^{-11}
Varianza de la muestra	2.7056×10^{-10}		Varianza de la muestra	1.52×10^{-22}	
Rango	7.44×10^{-5}		Rango	65.52×10^{-11}	
Mínimo	0.000431		Mínimo	7.57×10^{-12}	
Máximo	0.000505		Máximo	6.28×10^{-11}	

Cuadro 3. Estadística descriptiva de los parámetros D_1 , D_2 , \bar{C} a 190 s y \bar{C} a 360 s, experimentales (40 datos) y Monte Carlo (500 datos).

D_1 (m ² /s ²)			D_2 (m ² /s ³)		
	Experimental	Monte Carlo		Experimental	Monte Carlo
Media	4.57×10^{-12}	4.55×10^{-12}	Media	-4.55×10^{-15}	-4.55×10^{-15}
Error típico	1.00×10^{-13}		Error típico	2.01×10^{-16}	
Mediana	4.49×10^{-12}		Mediana	-4.46×10^{-15}	
Moda	N/A		Moda	N/A	
Desviación estándar	6.34×10^{-13}	6.04×10^{-13}	Desviación estándar	1.27×10^{-15}	1.27×10^{-15}
Varianza de la muestra	4.02×10^{-25}		Varianza de la muestra	1.614×10^{-30}	
Rango	2.74×10^{-12}		Rango	5.6167×10^{-15}	
Mínimo	3.2493×10^{-12}		Mínimo	-7.2783×10^{-15}	
Máximo	5.989×10^{-12}		Máximo	-1.6616×10^{-15}	

\bar{C} (kg agua/kg s.s), $t = 190$ s			\bar{C} (kg agua/kg s.s), $t = 360$ s		
	Experimental	Monte Carlo		Experimental	Monte Carlo
Media	0.229	0.230	Media	0.022	0.022
Error típico	0.003		Error típico	0.0006	
Mediana	0.229		Mediana	0.022	
Moda	N/A		Moda	N/A	
Desviación estándar	0.016	0.016	Desviación estándar	0.0038	0.004
Varianza de la muestra	2.712×10^{-4}		Varianza de la muestra	1.4913×10^{-5}	
Rango	0.063		Rango	0.015	
Mínimo	0.197		Mínimo	0.0157	
Máximo	0.259		Máximo	0.0309	

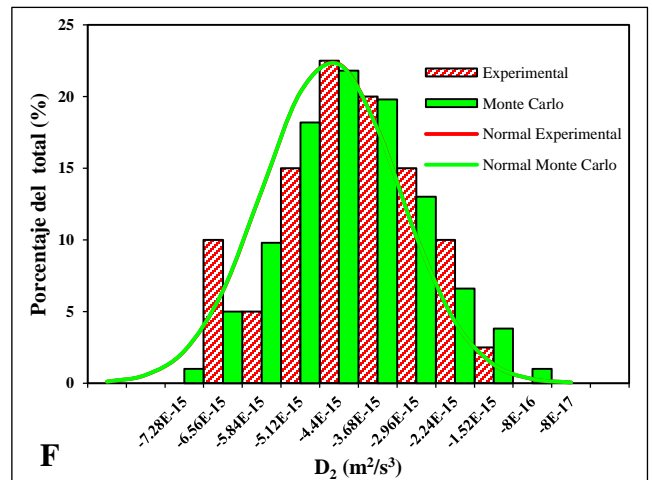
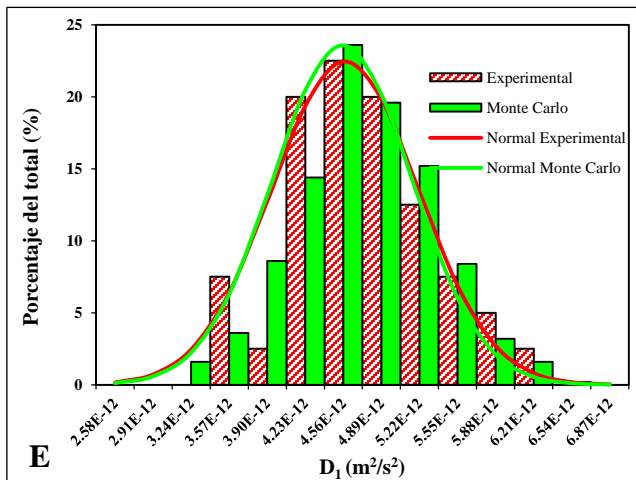
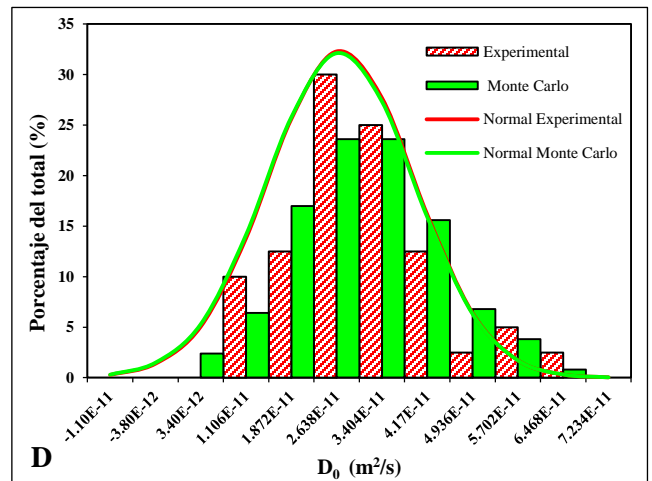
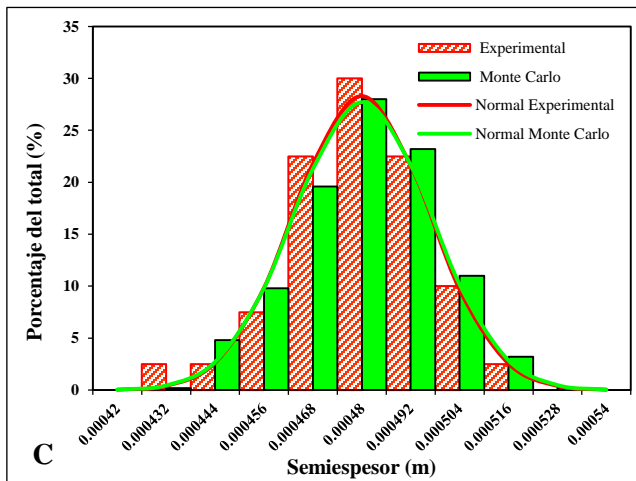
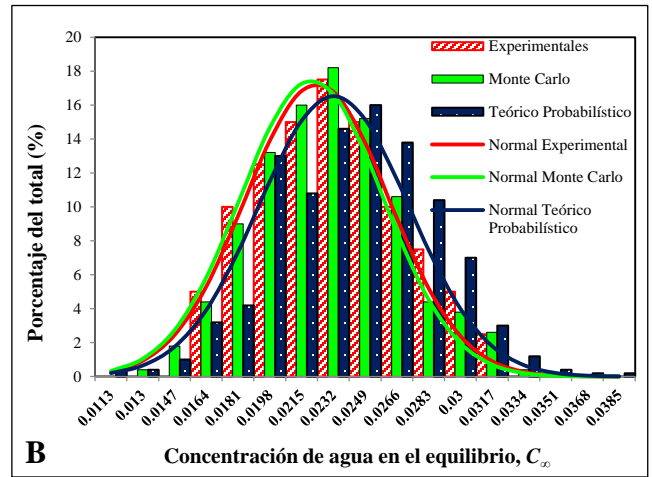
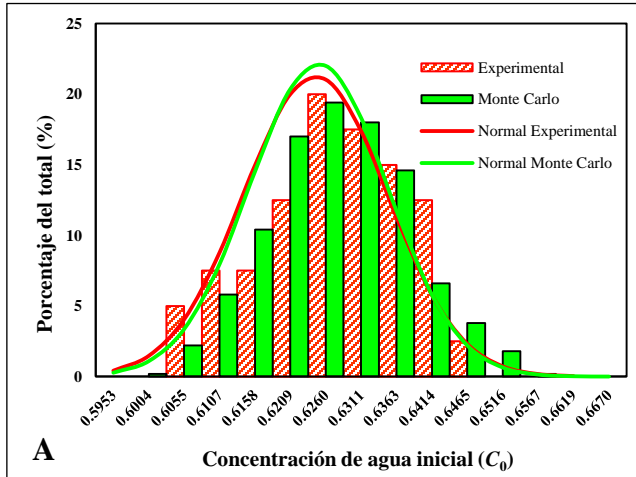


Figura 8. Distribuciones de probabilidad de los parámetros C_0 (A), C_∞ (B), L (C), D_0 (D), D_1 (E) y D_2 (F).

Para comprobar que los datos obtenidos para cada una de las variables pueden modelarse adecuadamente con una distribución Normal, se realizaron tres pruebas de Normalidad conocidas como: Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov y Anderson-Darling, las cuales indicaron que no se puede rechazar la idea de que los datos provienen de una distribución Normal ($p \geq 0.05$) con 95 % de confianza.

En la **Figura 9** se presenta la distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 190 s, tiempo en el que se presentó la mayor variabilidad. A pesar de dicha dispersión, los datos muestran un comportamiento tipo Normal ($p \geq 0.05$), indicado por las tres pruebas de Normalidad analizadas.

La distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 630 s se muestra en la **Figura 10**, esta distribución corresponde al tiempo final del proceso de horneado. Los datos indicaron que proviene de una distribución Normal con un 95 % de confianza en las diferentes pruebas analizadas.

Algunas investigaciones emplearon el Método de Monte Carlo para predecir distintos comportamientos, tal es el caso de Caro-Corrales y col (2002) quienes analizaron la variabilidad aleatoria en el enfriamiento de galletas, Hong y col (2016) estudiaron la inactivación de las esporas de *Clostridium botulinum* en filete de carne y Cronin y Kearney (1998) aplicaron el Método de Monte Carlo para cuantificar y optimizar la distribución final del contenido de humedad en el secado de hortalizas. Estos investigadores describen que sus variables analizadas presentaron un comportamiento tipo Normal.

Es interesante enfatizar que el Método de Monte Carlo no presenta tendencia alguna a predecir una media o una distribución mucho mayor o menor que lo que realmente ocurre en la práctica. Conjuntamente el Método de Monte Carlo para el proceso de horneado estima la media

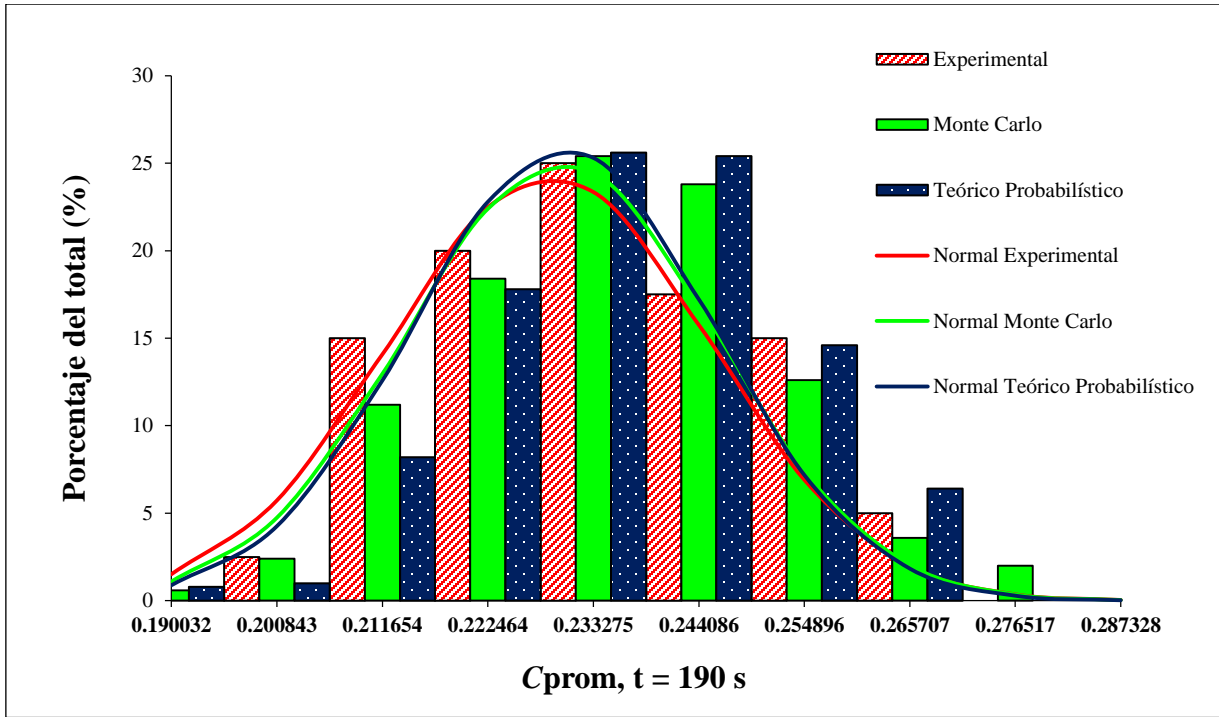


Figura 9. Distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 190 s.

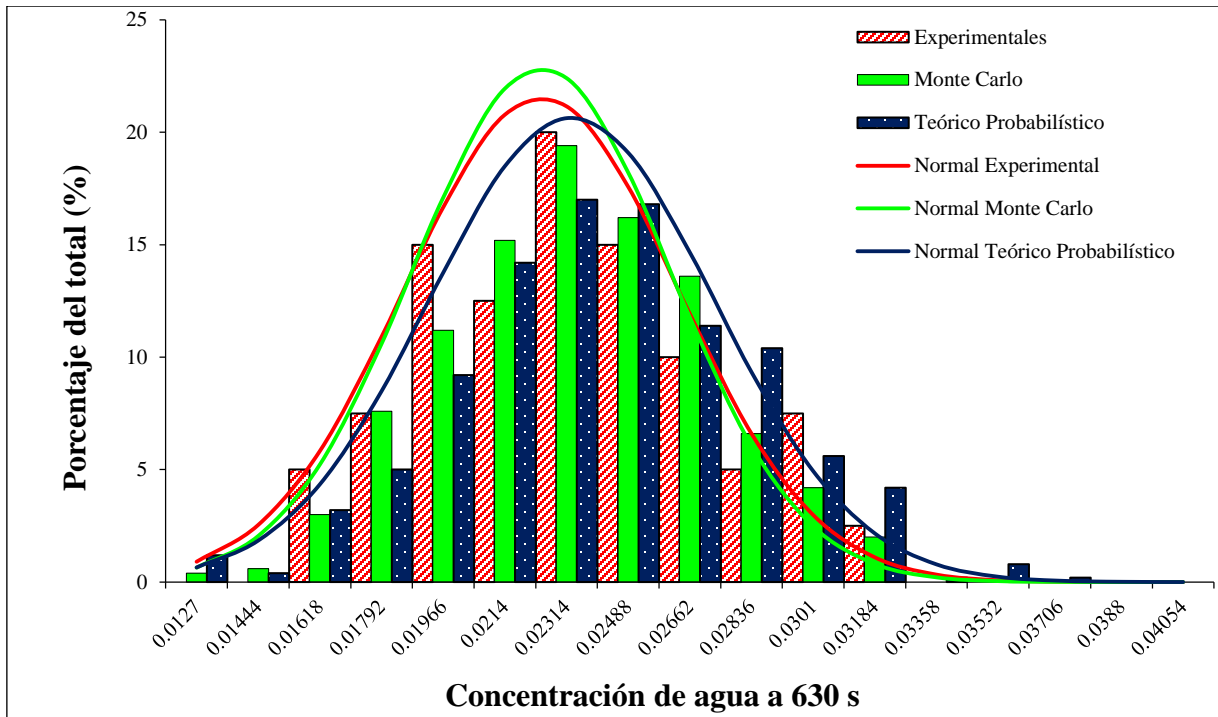


Figura 10. Distribución de probabilidad de la concentración de agua promedio (\bar{C}) a 630 s.

y su variabilidad; así como también, permite analizar los límites de la distribución y la proporción de producto que se encuentra dentro de cierto intervalo de concentración de agua, lo que ayuda a cuantificar el valor y la calidad del producto. Esta información es importante en el contexto de la optimización del proceso.

C VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO PROBABILÍSTICO CON EL MODELO DE MONTE CARLO Y DATOS EXPERIMENTALES

La **Figura 11** ilustra el desarrollo de la media (μ) y desviación estándar (σ) de la concentración de agua promedio (\bar{C}) contra tiempo (s) obtenidas con el modelo Teórico Probabilístico, Método de Monte Carlo y con los resultados experimentales. El error estimado en la Fracción de Concentración No Alcanzada (FCNA) por el modelo Teórico Probabilístico y Monte Carlo considerando 4 términos de la serie infinita es del 0.1 % para números de Fourier > 0.013 , ($t = 20.7$ s).

Las predicciones generadas para la media de la concentración de agua promedio ($\mu_{\bar{C}}$) con el modelo Teórico Probabilístico y el Método de Monte Carlo presentaron un adecuado ajuste a los datos experimentales ($R^2_{\text{Teórico Probabilístico}} = 0.9998$ y $R^2_{\text{Monte Carlo}} = 0.9999$) durante todo el proceso de horneado.

Tanto el modelo Teórico Probabilístico como el Método de Monte Carlo predicen de manera adecuada la desviación estándar de la concentración de agua promedio ($\sigma_{\bar{C}}$) durante todo el proceso de horneado, ajuste que se superpone a los datos experimentales (Teórico Probabilístico-Experimentales, $R^2 = 0.9799$ y Monte Carlo-Experimentales, $R^2 = 0.9772$). Esto indica que las consideraciones realizadas durante el desarrollo del modelo Teórico Probabilístico fueron adecuadas.

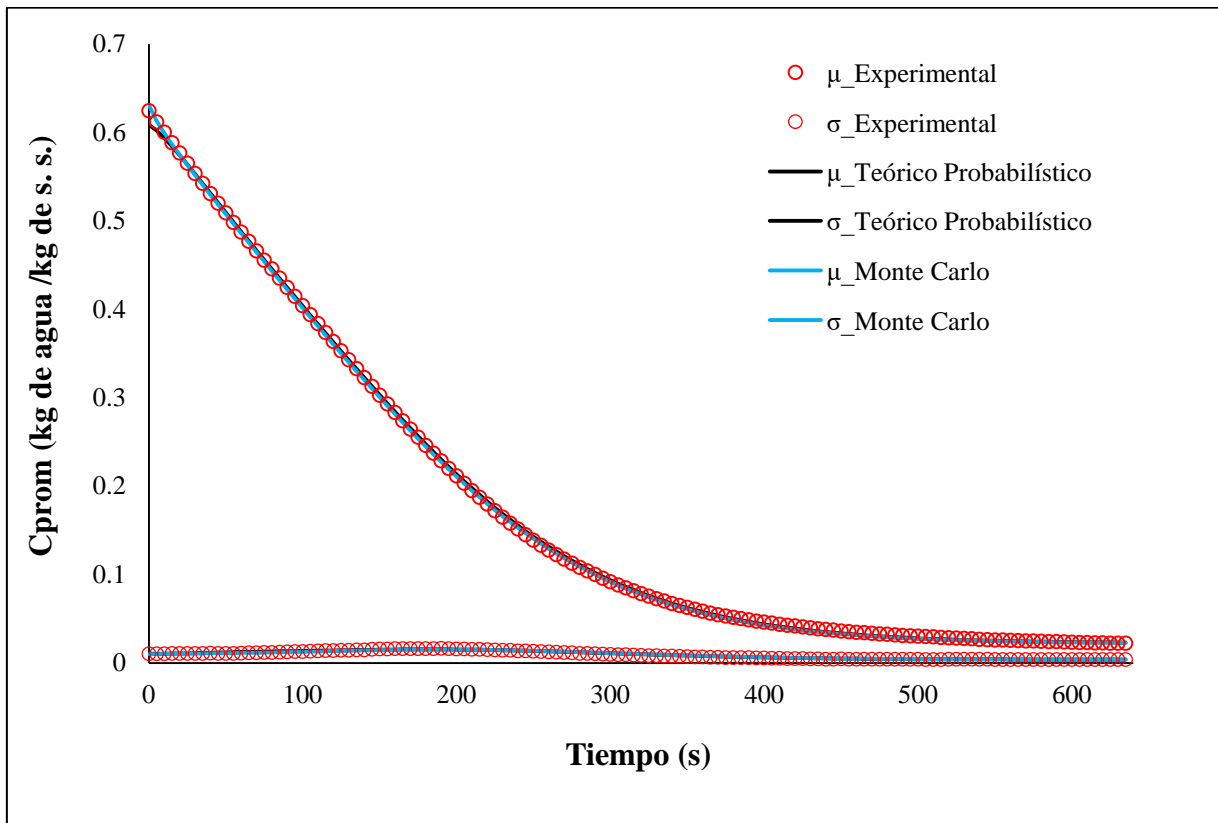


Figura 11. Media (μ) y desviación estándar (σ) contra tiempo (s). Experimentales-Teórico Probabilístico, $R^2 = 0.9998$, Experimentales-Monte Carlo, $R^2 = 0.9999$. El error en la FCNA con 4 términos es del 0.1 % para números de Fourier > 0.013 , ($t = 20.7$ s).

Los resultados indicaron que la desviación estándar de la concentración de agua promedio ($\sigma_{\bar{c}}$) predicha con el modelo Teórico Probabilístico y Monte Carlo aumentó desde el valor inicial, alcanzó un máximo y luego disminuyó hasta alcanzar un comportamiento asintótico. Esto ocurre debido a que se da un tiempo de horneado suficientemente largo (630 s) para que la concentración de agua promedio de todas las tortillas alcance la concentración de agua en el equilibrio.

Los resultados obtenidos para la media de la concentración de agua promedio ($\mu_{\bar{c}}$), así como para la desviación estándar ($\sigma_{\bar{c}}$) reflejan el adecuado modelo determinista utilizado y la correcta caracterización de las variables de entrada a ambos modelos.

En el **Cuadro 4** se presenta la media (μ) y desviación estándar (σ) de la concentración de agua promedio experimental, Teórico Probabilístico y mediante el Método de Monte Carlo para diferentes tiempos de horneado (0, 190 y 630 s). Las estimaciones generadas con el modelo Teórico Probabilístico y con el Método de Monte Carlo de la media de la concentración de agua promedio son similares a los valores obtenidos en los experimentos.

D ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

La variabilidad aleatoria en la concentración de agua promedio al final del proceso de horneado está determinada por las magnitudes de la variabilidad en las variables aleatorias de entrada al modelo y su efecto relativo sobre la dispersión en la concentración de agua es resultado de la magnitud de sus desviaciones estándar individuales y la relación funcional entre estas variables y la concentración de agua promedio. Por lo que, el análisis de sensibilidad al final del proceso de horneado con el Método de Monte Carlo (**Cuadro 5**) indicó que las

Cuadro 4. Media (μ) y desviación estándar (σ) de la \bar{C} experimental, modelo Teórico Probabilístico y Método de Monte Carlo.

Concentración de agua promedio (kg de H ₂ O/kg de s. s)						
Tiempo (s)	Experimental		Teórico Probabilístico		Monte Carlo	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
0	0.625	0.0104	0.600	0.0107	0.616	0.0103
190	0.229	0.0165	0.235	0.0154	0.235	0.0155
630	0.022	0.0039	0.023	0.0039	0.024	0.0039

Cuadro 5. Análisis de sensibilidad al final del proceso de horneado (630 s).

Variable activa	Desviación estándar	Desviación estándar en la (\bar{C})	$\sigma^2_{\text{parámetro}}/\sigma^2_{\text{total}}$	Contribución relativa (%)
C_0 (kg agua/kg s.s)	0.011	1.63×10^{-05}	1.83×10^{-05}	0.002
C_∞ (kg agua/kg s.s)	0.004	3.75×10^{-03}	0.987	98.7
$D = D_0 + \frac{1}{2}D_1t + \frac{1}{3}D_2t^2$ (m ² /s)	2.36×10^{-11}	1.55×10^{-04}	0.0017	0.17
L (m)	1.63×10^{-05}	4.29×10^{-04}	0.0129	1.29

variaciones en ciertos parámetros tienen efectos significativos sobre la concentración de agua promedio requerida y, por lo tanto, en el diseño del proceso de horneado. Estos parámetros se clasificaron de mayor a menor influencia en función de los efectos observados dentro de los rangos analizados de la siguiente manera: concentración de agua en el equilibrio (C_{∞}), semiespesor (L), difusividad efectiva (D_e) y concentración de agua inicial (C_0). La desviación estándar cuando todas las variables estuvieron activas fue de 0.0038 kg de H₂O/kg de s. s. La contribución relativa de cada variable a la dispersión es indicada por el cuadrado del cociente de la desviación estándar en la concentración de agua promedio cuando sólo dicha variable se encuentra activa y la desviación estándar en la concentración de agua promedio cuando todas las variables se encuentran activas. Es evidente que el análisis indicó que la concentración de agua en el equilibrio causó la mayor dispersión en la concentración de agua promedio con un 98.7 % [$(3.75 \times 10^{-3}/0.0038)^2$]. La variabilidad en el semiespesor (L) y difusividad efectiva (D_e) tuvieron poca aportación (1.29 y 0.17 %), mientras que la dispersión en la concentración de agua inicial (0.002 %) fue la que menos contribuyó a la variabilidad aleatoria de la concentración de agua promedio final en el horneado de tortillas de maíz. Como la difusividad y la concentración de agua inicial no afectan sustancialmente en la variabilidad, es importante resaltar que la composición de la tortilla fue prácticamente homogénea. El hecho de que la concentración de agua en equilibrio fue la que mayormente contribuyó se debe a cambios en la velocidad, temperatura y humedad del aire, por lo que se debe ejercer mayor control en ellas. Además, a que ese tiempo es suficientemente largo para que las otras variables influyeran debido a la relación funcional entre ellas. Braud y col (2001) realizaron un análisis de sensibilidad durante el secado de tortilla de maíz, donde los parámetros involucrados fueron: espesor del producto, temperatura de secado, coeficiente convectivo de transferencia de calor y contenido

de humedad inicial. El análisis indicó que el espesor tuvo un mayor efecto sobre la variabilidad del proceso con respecto al contenido de humedad inicial, resultados que coinciden con la presente investigación.

A pesar de que en la caracterización de la distribución de los seis parámetros (C_0 , C_∞ , L , D_0 , D_1 y D_2) el parámetro D_0 presentó la mayor variabilidad (45.4 %) al inicio del proceso, el análisis de sensibilidad no lo reflejó en la difusividad efectiva (D_e), ya que este parámetro tuvo muy poca contribución (0.17 %) en la variabilidad aleatoria de la concentración de agua promedio. Sin embargo, C_0 en la caracterización de los parámetros presentó la menor variabilidad (1.66 %) y en el análisis de sensibilidad fue la que afectó en menor medida (0.002 %). Esto indica que el efecto relativo de las variables aleatorias no depende únicamente de la magnitud de su dispersión sino también de la relación funcional entre dichas variables y la concentración de agua promedio.

Las variaciones de los parámetros evaluados estuvieron dentro de las condiciones de operación típicas que podrían existir en la producción de tortilla de maíz horneada.

El conocimiento de los parámetros que afectan significativamente el horneado de tortillas de maíz es útil en el diseño de operaciones propias del proceso para determinar qué condiciones necesitan un control más preciso y para evaluar cómo el control de la incertidumbre en estos parámetros podría reducir las variaciones en la concentración de agua promedio al decidir la estrategia más eficiente para disminuir la variabilidad en el producto final. La metodología descrita en este trabajo puede aplicarse al proceso industrial de producción de tostadas para lograr un producto más uniforme en términos de la variabilidad que ocurre en la concentración de agua promedio, ya que uno de los requerimientos es que la tortilla horneada se encuentre dentro de un intervalo específico de concentración de agua al final del proceso, y por tanto lograr

una disminución en la cantidad de producto defectuoso, logrando disminuir los costos de procesamiento, lo que beneficiará al productor y al exportador de tostadas de maíz horneadas.

E PARÁMETROS DE CALIDAD

1 Fracturabilidad

a Modelo de fracturabilidad

La **Figura 12** exhibe la historia de fuerza de fractura y los parámetros θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta^m$ con comportamiento cuadrático para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa. La fuerza de fractura para tortillas fue 4.08 N, similar a la reportada por Flores-Farías y col (2000) (4.67 N), y al final del proceso, para tortilla horneada fue 13.76 N, mostrando una fuerza de fractura máxima (28.8 N) a 240 s. Este comportamiento fue similar al reportado por Kayacier y Singh (2003), Lujan-Acosta y Moreira (1997), Moreira y col (1995) y Matiacevich y col (2012), quienes atribuyeron el aumento de la fracturabilidad a la formación de una red “tipo esponja” debido al aumento en el número de poros pequeños por una evaporación repentina del agua, y la posterior pérdida en fuerza de fractura, a la reducción en la velocidad de eliminación de agua provocando el colapso de las celdas de aire y el alargamiento de las grietas, lo que hace que el producto presente una estructura menos rígida y más frágil, conforme se pierde humedad. Esto le confiere una menor fuerza de fractura y textura más crujiente y, por ende, más agradable al consumidor (Xu y Kerr 2012b); por último, el comportamiento asintótico se puede deber a que se eliminó casi por completo el agua libre, por lo que la fuerza de fractura en el producto horneado se mantuvo. El modelo de fracturabilidad normalizado, $\theta_F = \theta_D\theta_N$ generó un ajuste adecuado ($R^2 = 0.998$) a la fuerza de fractura (**Figura 12 A**) con $a = 3.34$ y $A = 2.962$.

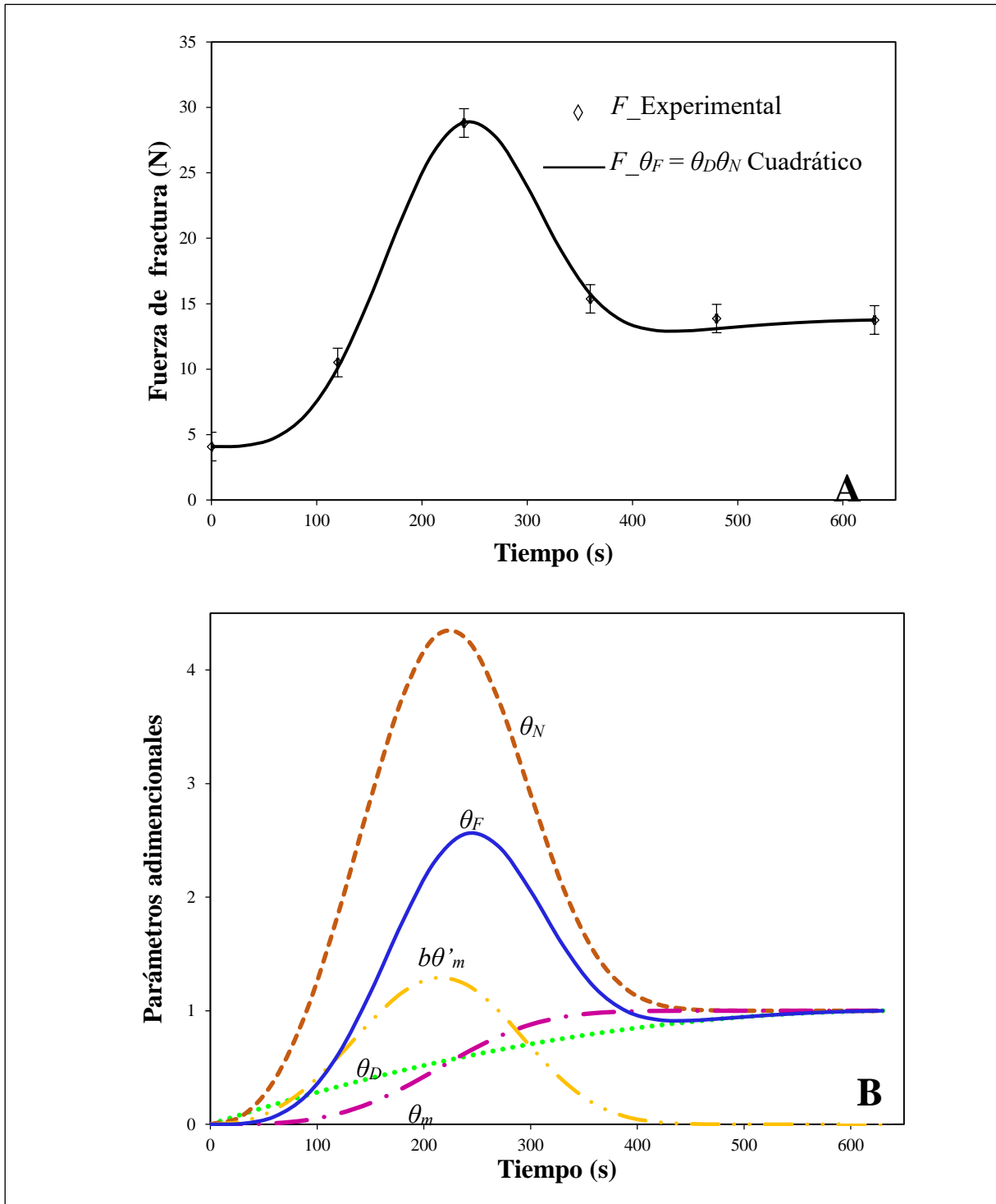


Figura 12. Fuerza de fractura, $LSD = 2.18 \text{ N}$ (A) y parámetros θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta'_m$ con comportamiento cuadrático (B) para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa.

El parámetro de escala, $\beta = b = 240$ s, para modelar tanto el coeficiente de difusión como la fuerza de fractura, indicó que los cambios en el tamaño de poro y el número de poros se rigen por la misma escala de tiempo.

El comportamiento de los parámetros normalizados se muestra en la **Figura 12 (B)**. La distribución del número de poros, θ_N se ve afectada principalmente por el número de microporos, que se puede dividir en 2 contribuciones: la distribución de microporos no colapsables, θ_m y la distribución de microporos colapsables, $b\theta'_m$. Este comportamiento predominante de una estructura microporosa también fue observado por Kawas y Moreira (2001). Con respecto a los parámetros de forma, ($\alpha < a$), la distribución del número de microporos no colapsables (θ_m) muestra un comportamiento logístico, indicando que su comportamiento podría deberse a un proceso de presurización del contenido de humedad, en el que el agua (a medida que avanza el horneado) cambia a vapor, presurizando la estructura porosa y promoviendo la formación de más microporos, hasta que las paredes de la estructura microporosa colapsable se interconecten entre sí. El término $b\theta'_m$ es una medida del cambio de la estructura microporosa colapsable y, por lo tanto, una medida muy cercana de la presión interna en los procesos de presurización y despresurización de la estructura porosa, que está vinculado a la formación y destrucción de poros inestables o colapsables; su influencia relativa en θ_N se establece a través del parámetro A . En este sentido, la distribución θ_N indica que el número de microporos crece repentinamente hasta los 210 s y luego disminuye hasta estabilizarse a los 450 s.

La **Figura 13** muestra la historia de fuerza de fractura y los parámetros θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta'_m$ con distribución Weibull para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa. Al igual que en la **Figura 12** se compara con datos experimentales, donde la fuerza de fractura para

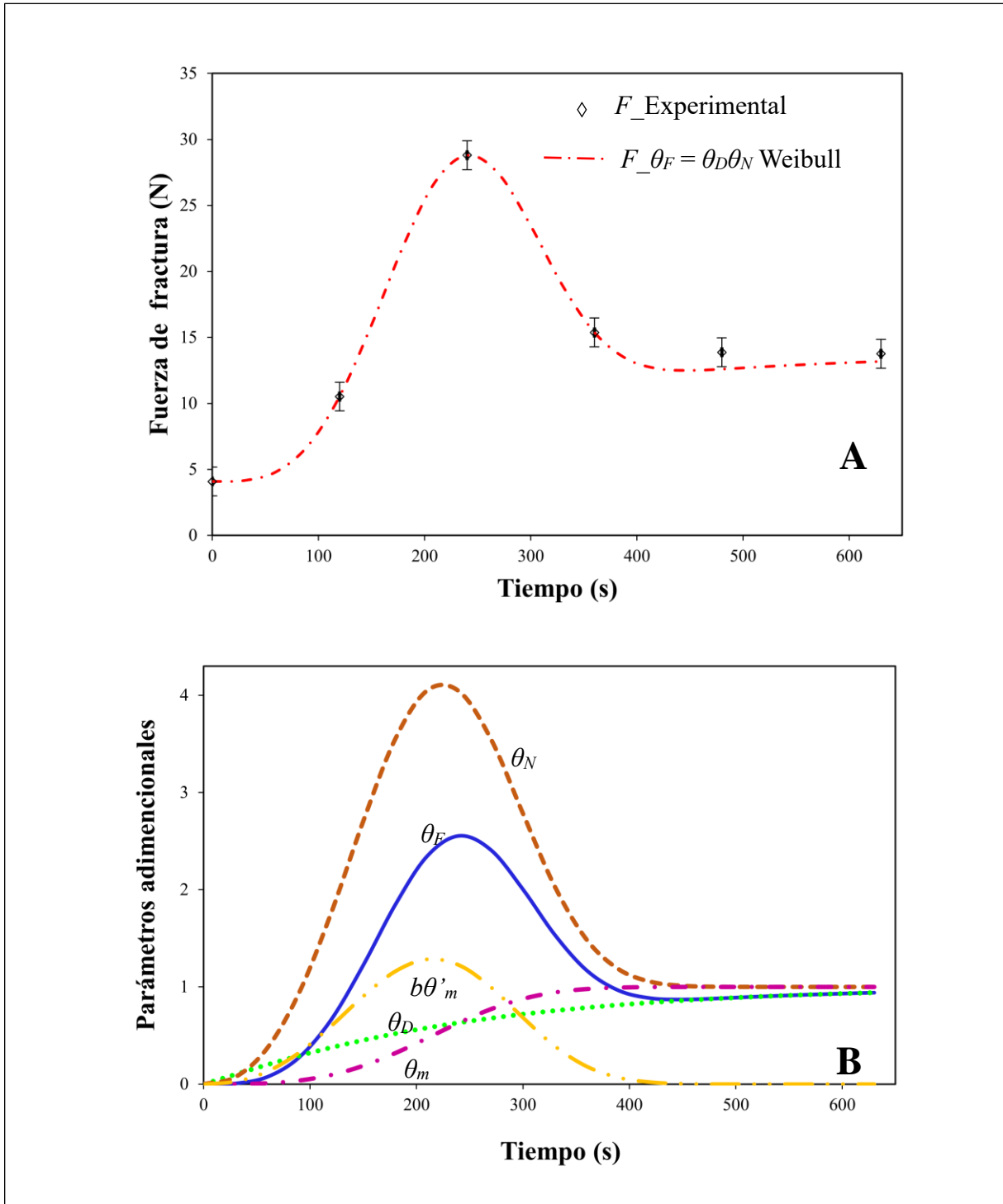


Figura 13. Fuerza de fractura, LSD = 2.18 N (A) y comportamiento de θ_F , θ_D , θ_N , θ_m , y $b\theta'_m$ con distribución Weibull (B) para horneado de tortilla para elaborar tostadas bajas en grasa.

la tortilla fue de 4.08 N y para tortilla horneada fue 13.76 N, mostrando una fuerza de fractura máxima (28.8 N) a 240 s. El modelo de fracturabilidad normalizado, $\theta_F = \theta_D \theta_N$ generó un ajuste adecuado ($R^2 = 0.996$) a la fuerza de fractura (**Figura 13 A**) con $a = 3.327$ y $A = 2.785$. Al igual que con el comportamiento cuadrático del tiempo para la difusividad variable, el factor de escala, $\beta = b = 240$ s, para modelar ambos, el coeficiente de difusión y la fuerza de fractura, indicó que los cambios en el tamaño de poro y el número de poros se rigen por la misma escala de tiempo.

El comportamiento de los parámetros normalizados se muestra en la **Figura 13 (B)** y la explicación de este comportamiento fundamentada en una estructura microporosa aplica a la información dada anteriormente en la **Figura 12 (B)**.

2 Diferencia total de color (ΔE)

Las tostadas horneadas a los 630 s mostraron una luminosidad menor (60.5) y un mayor cambio de color (18.7). El mismo comportamiento fue observado por Xu y Kerr (2012b) quienes describieron que la luminosidad (L^*) en las muestras tratadas fue menor que en las muestras no tratadas, indicando que se volvieron más oscuras durante el procesamiento, porque las botanas por freído convencional fueron más oscuras que las de secado al vacío continuo. Janve y col (2015) reportaron una mayor luminosidad ($L^* = 68.1$) y un mayor cambio total de color ($\Delta E = 37.6$) en tortilla de maíz horneada en comparación con nuestros resultados a 630 s ($L^* = 60.5$, $\Delta E = 18.7$), esta diferencia en el cambio total de color se debe a que estos autores utilizaron como referencia un mosaico blanco de porcelana. Si en la presente investigación se hubiese utilizado el mosaico blanco como referencia con parámetros de $L^* = 97.43$, $a^* = 0.24$ y $b^* = 1.97$, las tortillas horneadas a los 630 s hubiesen alcanzado una diferencia total de color de 41.2, que es más cercano a lo reportado por Janve y col (2015).

De acuerdo a Sui y col (2015), el parámetro L^* mostró una disminución gradual a medida que aumentaba el tiempo de horneado. Durante la etapa de horneado, la reacción de Maillard se lleva a cabo, dando como resultado el oscurecimiento del producto.

La formación de los productos de reacción de Maillard (MRPs, Maillard Reaction Products), como melanoidinas e hidroximetilfurfural (HMF), podría haber otorgado a la tostada horneada su característico color marrón. Además, el cambio de color probablemente esté relacionado con cambios físicos que ocurren en la superficie de las tortillas de maíz horneadas y puede atribuirse a la formación de orificios e irregularidades superficiales, ya que una superficie regular lisa puede reflejar más cantidad de luz que una rugosa irregular. Los parámetros de color y las coordenadas cromáticas de tortilla y tostadas horneadas se muestran en el **Cuadro 6**. Los parámetros L^* , a^* y b^* y el cambio total de color (ΔE) fueron afectados por el proceso de horneado. Los parámetros de color encontrados en tortilla ($L^* = 78.1$, $a^* = -1.6$, and $b^* = 15.9$) fueron muy similares a los reportados por Vaca-García y col (2011) ($L^* = 74.4$, $a^* = -1.3$ y $b^* = 14.8$) para tortillas de 15.2 ± 0.1 cm de diámetro y 1.75 ± 0.15 mm de espesor producidas a partir de harina de maíz nixtamalizado. Xu y Kerr (2012b) reportaron datos más altos de L^* (67.8-70.0) en botanas obtenidas por secado al vacío continuo, e inferiores (55.9-56.1) en botanas procesadas por freído convencional, en comparación con las tostadas horneadas de la presente investigación (60.5). El cambio total de color en las tostadas horneadas a 630 s ($\Delta E = 18.7$) se encontró entre los dos datos reportados por Xu y Kerr (2012b) por secado al vacío continuo ($\Delta E = 9.26$) y el obtenido por freído ($\Delta E = 30.09$) en tortillas de 1 mm de espesor. Tanto la luminosidad (L^*) como el cambio total de color (ΔE) a 630 s, se ubicaron entre los dos procesos analizados por Xu y Kerr (2012b).

Cuadro 6. Parámetros de color de tortillas durante el horneado

Diferencia total de color (ΔE)				
Tiempo (s)	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	78.1 ^e	-1.6 ^a	15.9 ^a	----
120	77.6 ^e	-1.14 ^b	16.1 ^a	0.87 ^a
240	73.8 ^d	-1 ^b	16.1 ^a	4.38 ^b
360	69.7 ^c	-0.18 ^c	16.9 ^b	8.60 ^c
480	63.9 ^b	2.93 ^d	19.7 ^c	15.5 ^d
630	60.5 ^a	3.31 ^d	19.9 ^c	18.7 ^e

Medias con diferente letra en la misma columna indican diferencia estadística. (LSD para los parámetros L^* , a^* , b^* y ΔE : 1.089, 0.448, 0.453 y 1.16).

3 Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante de los compuestos hidrofílicos libres y ligados, así como la capacidad antioxidante total (suma de las actividades antioxidantes de los fitoquímicos libres y ligados) de tortilla de maíz y de tostada de maíz horneada se muestran en el **Cuadro 7**. Las fracciones libres y ligadas, junto con la capacidad antioxidante total en tortillas, no mostraron una diferencia estadística significativa ($p > 0.05$) en comparación con las tostadas de maíz horneadas. En cambio, De la Parra y col (2007) informaron que el efecto del procesamiento sobre la actividad antioxidante total hidrofílica en las botanas de tortilla frita disminuyó en comparación con la tortilla. Zilic y col (2016) evaluaron la capacidad antioxidante mediante el método ABTS para productos de harinas de maíz y encontraron que el proceso de horneado aumentó la capacidad antioxidante; efecto que se justificó por una mayor liberación de compuestos fenólicos ligados.

En la presente investigación, la fracción ligada contribuyó principalmente a la capacidad antioxidante, tanto en tortilla con un 83.4 %, como en tostadas horneadas con un 85.4 %. El mismo resultado fue observado por De la Parra y col (2007) y por Aguayo-Rojas y col (2012) quienes concluyeron que los compuestos fenólicos ligados fueron los principales contribuyentes a la actividad antioxidante. Existen pocos estudios mediante los cuales se hayan investigado el efecto del proceso sobre la capacidad antioxidante en productos horneados. La discrepancia en los resultados entre los diferentes reportes y la presente investigación puede atribuirse a los diferentes protocolos de extracción de compuestos hidrofílicos y al genotipo del maíz evaluado.

Es importante señalar que el efecto del horneado sobre los compuestos fenólicos parece depender de una serie de factores que incluyen el tipo de compuestos fenólicos, el proceso de horneado y las condiciones de calentamiento (Abdel-Aal y Rabalski 2013).

Cuadro 7. Capacidad antioxidante de compuestos hidrofílicos libres y ligados de tortillas y tostadas bajas en grasa.

Actividad antioxidante			
(μmol Equivalente de Trolox (ET)/100 g muestra, base seca)			
Producto	Libres	Ligados	Total
Tortillas	1024 ^a	5151 ^a	6175 ^a
Tostadas	930 ^a	5460 ^a	6390 ^a

Medias con diferente letra en la misma columna indican diferencia estadística. (LSD para capacidad antioxidante libre, ligada y total: 154, 435 y 48 μmol ET/100 g).

Se han sugerido diversos mecanismos para cambios en ácidos fenólicos durante el horneado o procesamiento térmico, incluida la liberación de compuestos fenólicos ligados de la matriz alimentaria, polimerización y oxidación de compuestos fenólicos, degradación térmica, despolimerización de compuestos fenólicos de alto peso molecular, tales como taninos condensados y generación de productos de reacción de Maillard (Duodu 2011).

Dichos cambios son complejos y están sujetos a muchos factores, incluido el tipo de procesamiento térmico (horneado, extrusión, cocción o tostado), estructura de la matriz alimentaria, ingredientes alimentarios y la fuente y naturaleza de los compuestos bioactivos. Además, las diferentes metodologías para la capacidad antioxidante no se deben comparar porque se mide la inhibición de diferentes radicales libres o la reducción de distintos metales (Corrales-Bañuelos y col 2016).

VIII CONCLUSIONES

La menor variabilidad en la concentración de agua promedio ($\sigma_{\bar{c}} = 0.0039$ kg H₂O/kg s.s.) se obtuvo a un tiempo de 630 s y la mayor variación ($\sigma_{\bar{c}} = 0.0160$ kg H₂O/kg s.s.) a 190 s.

Se desarrollaron modelos para transferencia de masa a partir de la segunda ley de Fick considerando difusividad efectiva variable (cuadrático del tiempo y distribución Weibull) que generaron predicciones satisfactorias de la concentración de agua promedio durante todo el proceso de horneado de tortillas de maíz.

Las distribuciones de probabilidad para concentración de agua inicial (C_0), en el equilibrio (C_∞), semiespesor (L) y difusividad efectiva en función del tiempo (D_0 , D_1 y D_2) presentaron un comportamiento Normal con media y desviación estándar de 0.625 ± 0.0104 kg agua/kg s.s., 0.022 ± 0.0039 kg agua/kg s.s., $4.74 \times 10^{-4} \pm 1.64 \times 10^{-5}$ m, $2.72 \times 10^{-11} \pm 1.23 \times 10^{-11}$ m²/s, $4.57 \times 10^{-12} \pm 6.34 \times 10^{-13}$ m²/s², $-4.55 \times 10^{-15} \pm 1.27 \times 10^{-15}$ m²/s³, respectivamente.

La predicción generada al considerar una difusividad efectiva con un comportamiento del tiempo cuadrático y con la distribución de Weibull mostró los mejores ajustes (ambos $R^2 = 0.999$) a la concentración de agua promedio durante el horneado de tortilla. Las estimaciones para la media y desviación estándar de la concentración de agua promedio con el modelo Teórico Probabilístico presentaron un adecuado ajuste a los datos experimentales ($R^2 = 0.9998$ y $R^2 = 0.9799$). Asimismo, la simulación con el Método de Monte Carlo concordó satisfactoriamente con los experimentos, para la media ($R^2 = 0.9999$) y desviación estándar ($R^2 = 0.9772$) de la concentración de agua promedio, durante el proceso de horneado de tortillas de maíz. Estos resultados reflejan el adecuado modelo determinista utilizado y la correcta

caracterización de las variables de entrada al modelo. Además, indica que las consideraciones realizadas durante el desarrollo del modelo Teórico Probabilístico fueron apropiadas.

El análisis de sensibilidad con el Método de Monte Carlo indicó que al final del proceso de horneado (630 s), la concentración de agua en el equilibrio (C_{∞}) causó la mayor variabilidad (98.7 %) mientras que la concentración de agua inicial fue la que menos contribuyó (0.002 %) a la variabilidad en la concentración de agua de la tostada horneada. Por lo que, para reducir la variabilidad en la concentración de agua del producto final se sugiere ejercer mayor control en las condiciones del fluido de horneado (velocidad, temperatura y humedad del aire).

La fracturabilidad se afectó por el proceso de horneado y el modelo para fracturabilidad normalizada describió adecuadamente su comportamiento, cuando para la difusividad efectiva se utilizó tanto un modelo de tiempo cuadrático ($R^2 = 0.998$) como la distribución Weibull ($R^2 = 0.996$). De acuerdo con la propuesta, los cambios en la fuerza de fractura y la difusividad ocurren debido a los mismos procesos para las variaciones estructurales; por lo tanto, la fuerza de fractura se relacionó con el coeficiente de difusión, que es afectado predominantemente por el tamaño de poro y el número de poros; este último, se ve afectado principalmente por los números de microporos colapsables y no colapsables. Los cambios en el tamaño de poro y el número de poros se rigen por la misma dinámica estructural.

El cambio de color es habitual en productos horneados y es uno de los atributos más importantes para la aceptación del consumidor. Los parámetros de color, en tortilla y tostada horneada fueron diferentes; se obtuvo el color característico de los productos horneados.

La capacidad antioxidante en las fracciones fitoquímicas libres y ligadas, así como la capacidad antioxidante total en tortilla no mostraron diferencias significativas ($p > 0.05$) con

respecto a la tostada horneada. La fracción ligada contribuyó principalmente a la capacidad antioxidante, tanto en tortillas como en tostadas horneadas.

El enfoque del presente estudio permitirá una estimación adecuada del contenido de humedad o la concentración de una sustancia en función del tiempo en otros productos que se pueden representar como una placa infinita, considerando los parámetros específicos (L , D_e , C_0 y C_∞) del producto en estudio. Las soluciones analíticas obtenidas para estimar la variabilidad, al considerar los modelos de difusividad variable, ayudarán a estimar las condiciones óptimas del proceso de horneado para lograr un contenido de humedad final requerido para las botanas de tortilla horneadas; otorgando así características aceptables para su consumo posterior.

Además, las estimaciones precisas del contenido de humedad y difusividad efectiva, en cualquier instante, permiten predecir la variabilidad en el contenido de humedad durante el horneado, evaluar la influencia de la variabilidad en los parámetros involucrados sobre la variabilidad del contenido de humedad y sugerir estrategias más eficientes para disminuir dicha dispersión y mejorar el proceso. Asimismo, el desarrollo y la validación del modelo Teórico Probabilístico y Método de Monte Carlo como herramientas probabilísticas permitirán realizar estudios útiles en el diseño de procesos y resulta factible, por tanto, su incorporación en algoritmos de control de procesos. Dichos modelos pueden proporcionar una estimación precisa de la media y la dispersión de la concentración de agua a cualquier tiempo y predecir la distribución de dicha concentración, por lo que es posible optimizar la calidad y el valor del producto, así como las condiciones de operación para que el proceso de transferencia de masa en estado inestable sea más redituable.

IX BIBLIOGRAFÍA

- Aguayo-Rojas J, Mora-Rochín S, Cuevas-Rodríguez EO, Serna-Saldivar SO, Gutierrez-Urbe JA, Reyes-Moreno C, Milán-Carrillo J. 2012. Phytochemicals and antioxidant capacity of tortillas obtained after lime-cooking extrusion process of whole pigmented mexican maize. *Plant Foods for Human Nutrition* 67:178-185.
- Ananingsih VK, Sim EYL, Chen XD, Zhou W. 2014. Heat transfer during steaming of bread. *International Journal of Food Engineering* 10(4):613-623.
- Andresen MS, Risum J, Adler-Nissen J. 2013. Design and construction of a batch oven for investigation of industrial continuous baking processes. *Journal of Food Process Engineering* 36(4):500-509.
- AOAC. 2012. Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists (pp. 934.06), Washington, DC. Official Method.
- Azarang MR, García DE. 2001. Simulación y análisis de modelos estocásticos. 1ª ed. México: McGraw-Hill. 282p.
- Baldino N, Gabriele D, Lupi FR, De Cindio B, Cicerelli L. 2014. Modeling of baking behavior of semi-sweet short dough biscuits. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 25:40-52.
- Box GEP, Muller ME. 1958. A note on the generation of random normal deviates. *The Annals of Mathematical Statistics* 29:610-611.
- Braud LM, Moreira RG, Castell-Perez ME. 2001. Mathematical modeling of impingement drying of corn tortillas. *Journal of Food Engineering* 50(3):121-128.

- Cárdenas-Castro AP, Bianchi F, Tallarico-Adorno MA, Montalvo-González E, Sáyago-Ayerdi SG, Sivieri K. 2018. In vitro colonic fermentation of Mexican “taco” from corn-tortilla and black beans in a Simulator of Human Microbial Ecosystem (SHIME®) system. . Food Research International. (Aceptado, doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.072).
- Caro-Corrales JJ. 2002. Simulación de la transferencia de calor durante el enfriamiento de galletas utilizando el Método de Monte Carlo. [Tesis de doctorado]. Cd. de México, México: Instituto Politécnico Nacional. 183 p.
- Caro-Corrales J, Cronin K, Abodayeh K, Gutiérrez-López G, Ordorica-Falomir C. 2002. Analysis of random variability in biscuit cooling. *Journal of Food Engineering* 54:147-156.
- Caro-Corrales JJ, Zazueta-Niebla JA, Ordorica-Falomir CA, Zazueta-Morales JJ. 2005. Controlled low-temperature vacuum dehydration and tunnel drying: a comparative study. *International Journal of Food Properties*, 8:529-542.
- Cengel YA, Ghajar AJ. 2011. Transferencia de calor y masa. 4ª ed. México: McGraw-Hill. 920p.
- Chen Y, Moreira RG. 1997. Modelling of a batch deep-fat frying process for tortilla chips. *Institution of Chemical Engineers* 75:181-190.
- [CONEVAL] Consejo Nacional de Evaluación de la Política de Desarrollo Social. 2018. Disponible de: <https://www.coneval.org.mx/Paginas/principal.aspx>. Consultado en noviembre del 2018.
- Corrales-Bañuelos AB, Cuevas-Rodríguez EO, Gutiérrez-Urbe JA, Milán-Noris EM, Reyes-Moreno C, Milán-Carrillo J, Mora-Rochín S. 2016. Carotenoid composition and antioxidant

- activity of tortillas elaborated from pigmented maize landrace by traditional nixtamalization or lime cooking extrusion process. *Journal of Cereal Science* 69:64-70.
- Coss BR. 2000. *Simulación: Un enfoque práctico*. 2^a ed. México: Limusa. 158p
- Crank, J. 1975. *The mathematics of diffusion*. 2^a ed. Clarendon Press, Oxford.
- Cronin K, Abodayeh K, Caro-Corrales J. 2002. Probabilistic analysis and design of the industrial timber drying process. *Drying Technology* 20(2):307-324.
- Cronin K, Kearney S. 1998. Monte Carlo modelling of a vegetable tkey dryer. *Journal of Food Engineering* 35:233-250.
- De la Parra C, Serna Saldivar SO, Liu, RH. 2007. Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn for production of masa, tortillas, and tortilla chips. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(10):4177-4183.
- Delgado RM, Luna-Bárceñas G, Arámbula-Villa G, Azuara E, López-Peréa P, Salazar R. 2014. Effect of water activity in tortilla and its relationship on the acrylamide content after frying. *Journal of Food Engineering* 43:1-7.
- Duodu KG. 2011. Effects of processing on antioxidant phenolics of cereal and legume grains. In: Awika JM, Piironen V, Bean S, (Eds.), *Advances in Cereal Science: Implications to Food Processing and Health Promotion* (pp. 31-54). Washington, DC: American Chemical Society.
- Einstein A. 1956. *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover Publications, Inc. (pp. 1-19).
- Abdel-Aal E-SM, Rabalski I. 2013. Effect of baking on free and bound phenolic acids in wholegrain bakery products. *Journal of Cereal Science* 57(3):312-318.

- Escobedo-Avellaneda Z, Velazquez GJ, Torres A, Welte-Chanes J. 2012. Inclusion of the variability of model parameters on shelf-life estimations for low and intermediate moisture vegetables. *LWT-Food Science and Technology* 47:364-370.
- [FAO] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 2018. Disponible de: <http://www.fao.org/docrep/t0395s/T0395S08.htm> Consultado en Septiembre 2018.
- Farkas BE, Singh RP, Rurnsey TR. 1996. Modeling Heat and Mass Transfer in Immersion Frying. I, Model Development. *Journal of food Engineering* 29:211-226.
- Fellows PJ. 2017. Baking and roasting. In P.J. Fellows (Ed.), *Food Processing Technology: Principles and Practice*. 4^a ed. Boca Raton, FL: CRC Press. p. 733-752.
- Ferrari E, Marai SV, Guidetti R, Piazza L. 2012. Modelling of heat and moisture transfer phenomena during dry biscuit baking by using finite element method. *International Journal of Food Engineering* 8(3):1-25.
- Feyissa AH, Gernaey KV, Adler-Nissen J. 2012. Uncertainty and sensitivity analysis: Mathematical model of coupled heat and mass transfer for a contact baking process. *Journal of Food Engineering* 109:281-290.
- Feyissa AH, Gernaey KV, Ashokkumar S, Adler-Nissen J. 2011. Modelling of coupled heat and mass transfer during a contact baking process. *Journal of Food Engineering* 106(3):228-235.
- Fito MP, Andrés GA, Barát BJ, Abors SA. 2001. *Introducción al secado de alimentos por aire caliente*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia. 211 p.

- Flores-Farías, Martínez-Bustos F, Salinas-Moreno Y, Kil-Chang Y, González-Hernández, Ríos E. 2000. Physicochemical and rheological characteristics of commercial nixtamalized Mexican maize flours for tortillas. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80:657-664.
- Geankoplis CJ. 2013. *Transport processes and separation process principles*. 4^a ed. New Jersey: Pearson Education Limited. 1034p.
- Hillier FS, Lieberman GJ. 2010. *Simulación. Introducción a la Investigación de Operaciones*. 9^a ed. México: McGraw-Hill. 51p.
- Himmelblau DM, Bischoff KB. 2004. *Análisis y Simulación de Procesos*. Barcelona: Reverté. 771p.
- Hong Y-K, Huang L, Yoon W B, Liu F, Tang J. 2016. Mathematical modeling and Monte Carlo simulation of thermal inactivation of non-proteolytic *Clostridium botulinum* spores during continuous microwave-assisted pasteurization. *Journal of Food Engineering* 190:61-71.
- [INEGI] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 2018. Disponible de: <http://www.inegi.org.mx/>. Consultado en noviembre del 2018.
- Janve B, Yang W, Sims Ch. 2015. Sensory and quality evaluation of traditional compared with power ultrasound processed corn (*Zea Mays*) tortilla chips. *Journal of Food Science* 80(6):S1368-S1376.
- Kawas ML, Moreira RG. 2001. Characterization of product quality attributes of tortilla chips during the frying process. *Journal of Food Engineering* 47(2):97-107.

- Kayacier A, Singh RK. 2004. Application of effective diffusivity approach for the moisture content prediction of tortilla chips during baking. *LWT-Food Science and Technology*, 37(2):275-281.
- Kayacier A, Singh RK. 2003. Textural properties of baked tortilla chips. *LWT-Food Science and Technology* 36(5):463-466.
- Kempthorne O, Folks L. 1971. *Probability, statistics and data analysis*. Iowa State University Press, Ames, p. 134.
- Lara E, Cortés P, Briones V, Perez M. 2011. Structural and physical modifications of corn biscuits during baking process. *LWT-Food Science and Technology* 44:622-630.
- Law AM. 2007. *Simulation modeling and analysis*. 4^a ed. New York, USA: McGraw-Hill. 768p.
- Lujan-Acosta J, Moreira RG. 1997. Effects of different drying processes on oil absorption and microstructure of tortilla chips. *Cereal Chemistry* 74(3):216-223.
- Marcotte M. 2007. Heat and mass transfer during baking. *Agriculture and Agri-Food Canada* 13:239-265.
- Martínez-Velasco A, Alvarez-Ramirez J, Rodríguez-Huezo E, Meraz-Rodríguez M, Vernon-Carter EJ, Lobato-Calleros C. 2018. Effect of the preparation method and storage time on the in vitro protein digestibility of maize tortillas. *Journal of Cereal Science* 84:7-12.
- Matiacevich SB, Mery D, Pedreschi F. 2012. Prediction of mechanical properties of corn and tortilla chips by using computer vision. *Food and Bioprocess Technology* 5(5):2025-2030.

- McDonough, C, Gomez MH, Lee JK, Waniska RD, Rooney LW. 1993. environmental scanning electron microscopy evaluation of tortilla chip microstructure during deep-fat frying. *Journal of Food Science* 58(1):199-203.
- Mery D, Chanona-Pérez JJ, Soto A, Aguilera JM, Cipriano A, Veléz-Rivera N, Arzate-Vázquez I, Gustavo F. Gutiérrez-López GF. 2010. Quality classification of corn tortillas using computer vision. *Journal of Food Engineering* 101(4):357-364.
- Mondal A, Datta AK. 2008. Bread baking – A review. *Journal of Food Engineering* 86(4):465-474.
- Montgomery DC. 2012. *Design and analysis of experiments*. 8^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Morales-Pérez, J, Vélez-Ruiz, JF. 2011. Study of the combined effect of drying and frying on toasted tortillas properties. *Información Tecnológica* 22(2):55-68.
- Moreira RG, Palau J, Sweat VE, Sun X. 1995. Thermal and physical properties of tortilla chips as a function of frying time. *Journal of Food Processing and Preservation* 19:175-189.
- Nuñez-Melgoza FJ, Sempere-Campello J. 2016. Estudio del mercado de producción, procesamiento, distribución y comercialización de la cadena de maíz-harina/nixtamal-tortilla en México. Disponible de: <https://www.economia.gob.mx/files/sipot/Tortilla.pdf>. Consultado en noviembre del 2018.
- Palazoglu TK, Savran D, Gokmen V. 2010. Effect of cooking method (baking compared with frying) on acrylamide level of potato chips. *Journal of Food Science* 75:E25-E29.
- Perry RH. 2007. *Manual del Ingeniero Químico*. 7^a ed. Cd. de México: McGraw-Hill. 3870p.

- Purlis E. 2012. Baking process design based on modelling and simulation: Towards optimization of bread baking. *Food Control* 27:45-52.
- Purlis E. 2011. Bread baking: Technological considerations based on process modelling and simulation. *Journal of Food Engineering* 103:92-102.
- Rajkumar V, Moreira R, Barrufet M. 2003. Modeling the structural changes of tortilla chips during frying. *Journal of Food Engineering* 60:167-175.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine* 26:1231-1237.
- Rubinstein RY, Kroese DP. 2007. *Simulation and the Monte Carlo method*, Nueva York: John Wiley & Sons. 372p.
- Sakin M, Kaymak-Ertekin F, Ilicali C. 2007. Modeling the moisture transfer during baking of white cake. *Journal of Food Engineering* 80:822-831.
- Salazar R, Arámbula-Villa G, Luna-Bárcenas G, Figueroa-Cárdenas JD, Azuara E, Vázquez-Landaverde PA. 2014. Effect of added calcium hydroxide during corn nixtamalization on acrylamide content in tortilla chips. *LWT-Food Science and Technology* 56:87-92.
- Serna-Saldivar SO. 2016. *Snack Foods: Types and Composition*. *Encyclopedia of Food and Health* 13-18.
- Seth D, Sarkar A. 2004. A lumped parameter model for effective moisture diffusivity in air drying of foods. *Food and Bioproducts Processing* 82(C3):183-192.

- Sharma S, Mulvaney S, Rivzi S. 2003. *Ingeniería en Alimentos. Operaciones unitarias y prácticas de laboratorio*: Limusa Wiley. 348 p.
- Sui X, Yap PY, Zhou W. 2015. Anthocyanins during baking: their degradation kinetics and impacts on color and antioxidant capacity of bread. *Food and Bioprocess Technology* 8(5):983-994.
- Treybal RE. 2007. *Operaciones de transferencia de masa*. 2^a ed. Cd de México: McGraw-Hill. 870p.
- Trucios SF, Velázquez IRF. 2014. *Probabilidad y estadística*. 4^a ed. Cd de México: McGraw-Hill. 260p.
- Vaca-García VM, Martínez-Rueda CG, Mariezcurrena-Berasain MD, Dominguez-Lopez, A. 2011. Functional properties of tortillas with triticale flour as a partial substitute of nixtamalized corn flour. *LWT-Food Science and Technology* 44:1383-1387.
- Vázquez-Carrillo MG, Santiago-Ramos D, Marcela Gaytán-Martínez M, Morales-Sánchez E, Guerrero-Herrera MJ. 2015. High oil content maize: Physical, thermal and rheological properties of grain, masa, and tortillas. *LWT-Food Science and Technology* 60:156-161.
- Vega-Gálvez A, Miranda M, Puente Díaz L, Lopez L, Rodriguez K, Di Scala K. 2010. Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of the drying curves of the olive-waste cake. *Bioresource Technology* 101:7265-7270.
- Vhangani LN, Wyk JV. 2013. Antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) derived from fructose-lysine and ribose-lysine model systems. *Food Chemistry* 137:92-98.

- Wu H, Tassou SA, Karayiannis TG, Jouhara H. 2013. Analysis and simulation of continuous food frying processes. *Applied Thermal Engineering* 53:332-339.
- Xu S, Kerr WL. 2012a. Modeling moisture loss during vacuum belt drying of low-fat tortilla chips. *Drying Technology* 30:1422-1431.
- Xu S, Kerr WL. 2012b. Comparative study of physical and sensory properties of corn chips made by continuous vacuum drying and deep fat frying. *LWT- Food Science and Technology* 48:96-101.
- Yamsaengsung R, Moreira RG. 2002. Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying. Part I: model development. *Journal of Food Engineering* 53:1-10.
- Zilic S, Kocadagli T, Vancetovic J, Gokmen V. 2016. Effects of baking conditions and dough formulations on phenolic compound stability, antioxidant capacity and color of cookies made from anthocyanin-rich corn flour. *LWT-Food Science and Technology* 65:597-603.