



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE LA MALTODEXTRINA COMO
PRODUCTO DE UNA REACCION ENZIMATICA SOBRE
LA FECULA DEL MAIZ Y SU IMPORTANCIA EN LA
INDUSTRIA ALIMENTICIA.

206

TESIS.

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

SERAFIN MARTINEZ MONTOYA

MEXICO, D. F.

1974.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MI MADRE:

"QUE EN GLORIA ESTE".

A MI PADRE:

"CON TODO MI RESPETO".

A MIS HERMANOS:

" CON TODO MI AGRADECIMIENTO".

A MIS HIJOS:
"CON TODO MI CARÍÑO".

A MIS MAESTROS:
"CON TODA MI ADMIRACION".

A MIS AMIGOS:
" CON TODO MI AFECTO".

J U R A D O .

PRESIDENTE: I.Q. ENRIQUE GARCIA GALIANO.

VOCAL: I.Q. GUILLERMO CARSOLIO PACHECO.

SECRETARIO: I.Q. CUAUHEMOC PEREDA CHAVEZ.

1er. Suplente: I.Q. RUBEN BERRA GARCIA COSS.

2o. Suplente: I.Q. OSCAR H. GALVAN FELIX.

Sitio donde se desarrolló el tema: "GLUCOSA, S.A."

El Sustentante:

El Asesor:

SERAFIN MARTINEZ MONTOYA. I.Q.

I N D I C E .

INTRODUCCION.

CAPITULO I	OBTENCION DEL ALMIDON.
CAPITULO II	A) ESTRUCTURA DEL ALMIDON. B) ANALISIS DEL ALMIDON.
CAPITULO III	DESCRIPCION TEORICA DEL PROCESO DE OBTENCION DE LA MALTODEXTRINA.
CAPITULO IV	CINETICA DE LAS REACCIONES ENZIMA- TICAS SOBRE EL ALMIDON.
CAPITULO V	PARTE EXPERIMENTAL.
CAPITULO VI	EVALUACION ECONOMICA.
CAPITULO VII	CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N . _

CAPITULO I

OBTENCION DEL ALMIDON.

En los últimos 30 años la industria alimentaria, ha adquirido una importancia tal, que sobrepasa las estimaciones calculadas, por lo que los procesos en tal campo implican una relevancia notable, por ejemplo, el tratamiento del maíz representa un especial interés por los valiosos productos que de él se obtienen.

El presente trabajo, representa una contribución al proceso de obtención de la maltodextrina por medio de una reacción enzimática de la fécula del maíz; presentando un panorama amplio en la obtención del almidón así como una descripción de su análisis y estructura recientemente investigada.

Del mismo modo, se relata la parte teórica del trabajo considerando los aspectos cinéticos de las reacciones típicas.

Dado que el proceso mencionado se lleva a cabo actualmente a nivel industrial, uno de los objetivos del presente trabajo, es analizarlo en forma amplia y determinar las mejores condiciones de trabajo en base a los resultados experimentales reales y los calculados, determinándose de esta manera las mejores condiciones de las variables que influyen sobre el proceso de secado de los productos, el cual se considera de suma importancia en la obtención de la maltodextrina, describiéndose fi-

nalmente un análisis económico detallado de los costos de producción.

Este producto se obtiene a partir de granos de maíz, se tratará en este capítulo de esbozar brevemente la obtención, por lo que lo iniciaremos haciendo un análisis de los componentes de una semilla de maíz madura y sus composiciones químicas:

PARTES	% En Peso B.S. Promedio.	COMPOSICIONES DE LAS PARTES DE LA SEMILLA EN % B.S.				
		Almidón	Grasas	Proteínas	Cenizas	Azúcares
Germen	11.50	8.3	34.40	18.50	10.30	11.00
Endosperma.	82.30	86.6	0.86	8.6	0.31	0.61
Cabazal.	0.80	5.3	3.80	9.7	1.70	1.50
Pericarpio	5.4	7.3	0.98	3.5	0.67	0.34
Prom.Total	100.00	72.4	4.70	9.6	1.43	1.94

El peso de la semilla ordinaria del maíz es 350 mg; -- 4 mm de grosor, 8 mm de ancho y 12 mm de longitud. Y su análisis aproximado sería el siguiente:

Almidón % B.S.	71.50	Promedio.
Proteínas %B.S. (Nx6.25)	9.91	"
Grasas % B.S.	4.78	"
Cenizas % B.S. (Oxidos)	1.42	"
Fibra Cruda % B.S.	2.66	"
Azúcares Totales % B.S.	2.58	"
Carotenoides Totales mg/Kg	30.00	"

El diente de maíz está constituido por almidón y -----
está compuesto por 27% de amilosa y 73% de amilopectina, se pue
de engendrar una gran variedad de granos de maíz que contienen
almidón de 100% de amilopectina (maíz ceroso), y otras varieda-
des que contienen arriba de 70 a 80% de amilosa.

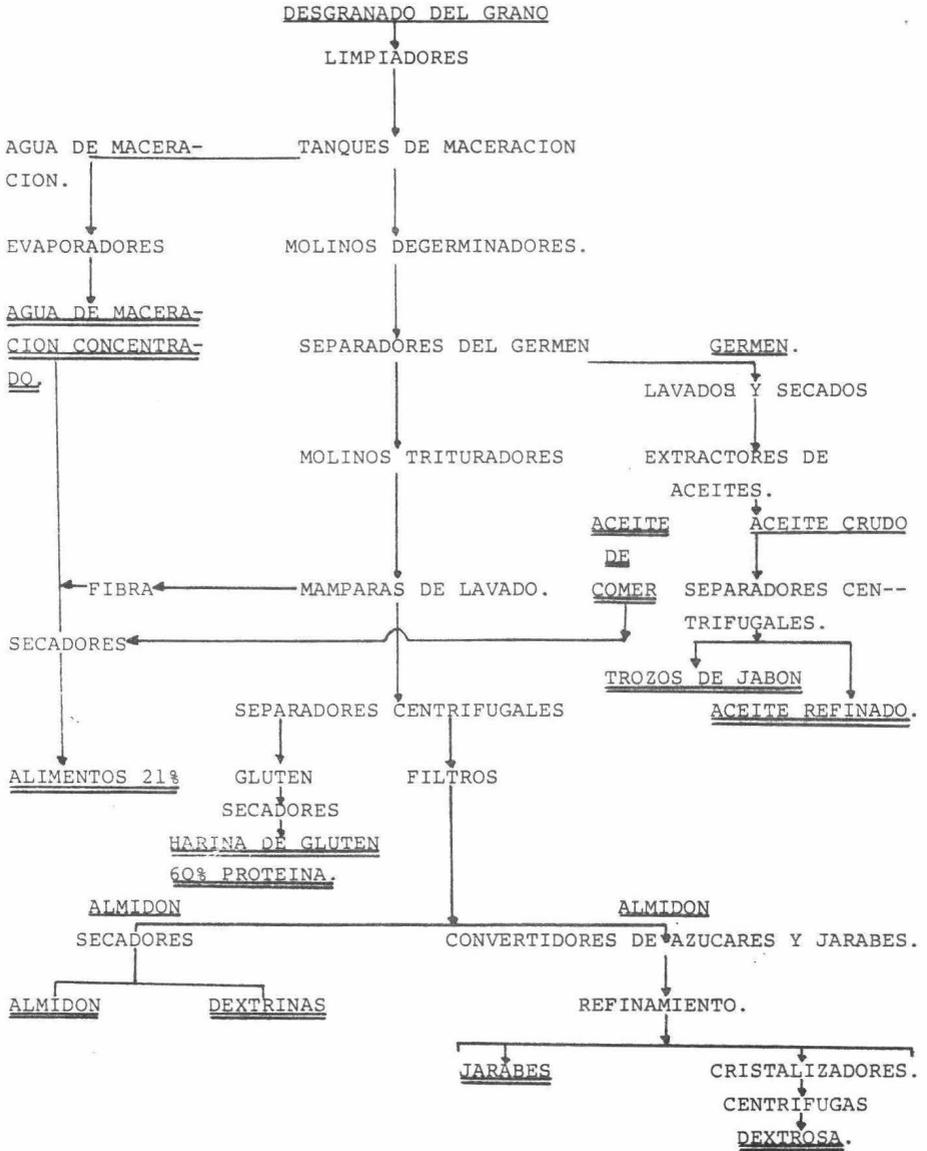


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE MOLIENDA HUMEDA (1).

DIAGRAMA 100 1

El método utilizado para la obtención del almidón y que se reseñará brevemente, es el llamado de "Molienda Húmeda" cuyos pasos principales, están detallados en el diagrama adjunto.

Descripción del diagrama de flujo de la obtención del almidón.

1.- Limpieza del grano.- El grano recibido es desgranado, en la planta de la molienda, y es limpiado del corozo, de pajas y arena; la limpieza del grano es muy importante para el proceso.

2.- Maceración.- Para efectuarse la molienda, es necesario suavizarlo, por procesos de maceración y así poder efectuar una molienda y separación óptima de los componentes del grano. Esta maceración consiste en remojar el grano en agua, manteniéndose un balance de flujo de agua, temperatura, concentración de dióxido de azufre y una adecuada propagación de ácido láctico bacterial. El grano se macera durante 30-50 hrs a una temperatura de 48 a 52°C y una concentración de 0.4% de dióxido de azufre.

Al terminar la maceración el grano podrá:

- a) Absorber agua mas de 45% (B.H.).
- b) Poner mas de 6 a 6.5% de sustancia seca en libertad.
- c) Absorber más de 0.2 a 0.4 gr de SO_2 /Kg.
- d) Se hace blando el grano, cuando se exprime entre los dedos.

La prueba para la molienda revelará: que se libera fácilmente el germen de las adherencia del endosperma o cáscara; el almidón quedará libre de la fibra por una molienda fina; el residuo y el gluten quedarán libres en una solución diluída (8 a 12°Bé).

Esta maceración se hace en grandes tanques que son contruídos con materiales resistentes a la corrosión de las soluciones de dióxido de azufre y ácido láctico a un pH de 3 a 4. La construcción más común es de maderas y estos tanques de 2,000 a 3,500 litros de grano. Los tanques son llenados por la parte su

perior por medio de un conductor de granos crudos. Cada tanque es equipado con tuberías para mover el agua de maceración del paso anterior, pasando por un intercambiador de calor, o se separa del sistema. El agua cae por gravedad sobre el tanque de calentamiento, en los cuales todos los pasos se cierran, excepto en el llenado y vaciado, generalmente el agua es movida por una pequeña bomba en cada tanque o una bomba grande para una tubería. Es importante prevenir las materias orgánicas y salvar el problema del agua residual, por esta razón las instalaciones para la molienda y maceración se hacen a contracorriente las unidades de lavado. El agua fresca, que es una mezcla de condensado y agua ablandada en una tina, se introduce en la parte final del lavado del almidón antes de secarse o de conversión. El agua baja de dureza, se usa para prevenir la formación del sulfato de calcio en la hidrólisis del almidón; el filtrado del lavado final del almidón se usa para la última operación de lavado. El agua que actúa sobre el almidón, aumenta gradualmente en insolubles (0.1 a 0.2%), entonces queda listo para usarse en los pasos del maíz.

Los pasos se operan en baterías a contracorriente de 8 a 12 tanques; el almidón es lavado con agua que contiene de 0.1 a 0.2% de SO_2 que se pone sobre el maíz en los pasos mas largos - así baja el contenido de residuos solubles; el agua de maceración remueve a la pepita del maíz maduro en los pasos sucesivos el SO_2 y el agua son absorbidos por el maíz y la lechada soluble. Los cambios del agua y el maíz, son pasos sucesivos a través de una batería. El grano entra con un contenido de 15 a 20% de agua. El agua de maceración se aparta del sistema que contiene de 40 a 80 gr/l. de solubles totales que se concentra de 35 a 55% de sustancia seca por adición de fibras molidas en la preparación de alimentos para animales. Si la maceración se llevó bien, el agua de maceración tiene un pH de 3.9 a 4.1 y el maíz macerado contiene 2% de solubles.

Absorción del Agua.- La absorción del agua por el grano de maíz no es un factor limitante y entra a la semilla a través de los poros del cabezal y se esparce por el pericarpio por la acción de capilaridad, la velocidad de difusión, aumenta con el aumento de la temperatura, pero no es afectado por el SO_2 . El contenido máximo de la mezcla es rico a más de 6 hrs. y $60^\circ C$.-- El grano es sumergido en agua o los pasos ácidos continuos de la descarga del gas, probablemente aire mas SO_2 sobre la descarboxilación del ácido glutámico, por muchas horas, despues el grano se seca a altas temperaturas. El agua entra y disuelve a la aleurona, una vez dentro del endosperma o gérmen el agua se esparce dentro del diente y los espacios intercelulares. El gérmen absorbe mucha agua al principio, causando una semipermeabilidad en el endosperma, esta operación facilita aislar el gérmen intacto en los pasos iniciales de la molienda. Toda la semilla pasa con un aumento de volúmen y lo retiene todo por el carácter semipermeable, pequeñas moléculas orgánicas, tales como azúcares, aminoácidos, pasan libremente a través de la membrana con el agua, tambien las proteínas disueltas son retenidas por la semilla intactas.

El volúmen libre del grano aumenta con el agua de absorción, a veces la expansión del volumen es el doble del grano.

Efecto del SO_2 .- El SO_2 , fué el primero en usarse en la maceración para prevenir la putrefacción. Cox, Mac Masters y Gilbert fueron los primeros en estudiar el efecto del SO_2 como agente bactericida, ellos demostraron que la maceración con SO_2 durante 24 hrs. y $50^\circ C$, la proteína original aumenta de volúmen en forma globular y finalmente se dispersa; el grado de globulación de la proteína fué directamente relacionado en cada recuperación del almidón por pulverización o con agitación de dichas secciones del endosperma sobre las semillas maceradas. La dispersión de la proteína despues del ayuno, la concentración del SO_2 aumenta a 0.4%. La presencia del ácido láctico produce una aparente acción de ablandamiento.

El SO_2 disuelto en agua, forma una mezcla en equilibrio:



El ión bisulfito es el agente activador en la maceración. La reacción del ión bisulfito con la proteína del endosperma es completa en 4 a 6 hrs. La difusión del bisulfito dentro de la semilla no es un factor limitante. Entonces la sección no macerada de la parte córnea del endosperma (10μ de espesor), que es bañado con una solución de bisulfito y es concentrado con pequeños gránulos de almidón sobre la proteína original con agitación. En estas condiciones, la relación existente entre el almidón es aumentado con la concentración del ión bisulfito (0.05 - a 0.02%), y con aumento de temperatura (50 a 60°C), a un pH abajo de 9, el pH del medio no tiene un efecto significativo sobre el almidón durante el tiempo de maceración, en la sección del endosperma. Otros ácidos, incluyendo el láctico, no afecta al almidón en la sección del endosperma con agitación por 24 hrs. a $52-60^\circ\text{C}$.

A un pH de 4, con lactato de sodio ácido, una proteína de peso molecular elevado se disuelve durante 2 hrs. y 50°C . Y después, el agua de maceración se ajusta a un pH de 7 y a ebullición, una explicación probable de la acción del ión bisulfito sobre la proteína de maíz, es la reacción del radical sulfhidrilo, el ión bisulfato reduce a disulfuro rompiendo uno de los extremos de la proteína:



La proteína tiosulfato resultante es más soluble en el agua, la reacción se lleva a cabo a un pH de 5. La proteína liberada por la acción del bisulfito sobre el endosperma de maíz es de sabor natural, después se extrae con etanol, así, el endos-

perma no macerado se extrae con etanol, despues con éter y agua empapada de proteína, los productos del almidón sobre la molienda del endosperma macerado con bisulfito a un pH de 4.

Efecto del Acido Láctico.- La maceración comercial involuca microorganismos. El maíz crudo lleva una gran cantidad de - bacterias, levaduras, mohos que se multiplican rápidamente en - soluciones; la temperatura de maceración se lleva a cabo a 45--55°C, pero la putrefacción y la produccion de ácido butírico o alcohol, se lleva a cabo a bajas temperaturas; la maceracion a 45-55°C, favorece el desarrollo del ácido láctico bacterial, al producirse este ácido, baja el pH del medio y restringe otros - organismos. El sustrato para la bacteria es el azúcar, la sucrosa es invertida a D-Glucosa y D-fructosa, cada uno de los cuales es convertido a 2 moles de ácido láctico, con una energía - necesaria para el desarrollo bacterial; mas o menos la mitad -- del ácido formado se neutraliza con una lechada de cal sobre el maíz, el sistema es bufferizado a un pH de 3.9 a 4.1. Los amino ácidos requeridos por estas bacterias para la síntesis de la -- proteína es suplido por el maíz, a través de la hidrólisis de - la proteína a péptidos que ocurre durante la maceración y formación del ácido láctico. 85% de nitrógeno es incubado en el agua de maceración en la forma de aminoácidos, o simples péptidos. - Aunque el grano se inocula primero con ácido láctico bacterial; el agua del proceso es el mejor para inocular durante la maceración comercial, el grano se incuba a 50°C con agua fresca para favorecer el cultivo del ácido láctico bacterial alrededor de - 32 hrs.; el grano es sumergido en procesos esterilizados para evitar la fermentación. Las operaciones en contracorriente se -- restringen para promover el ácido láctico comercial.

a) La temperatura debe ser de 47-55°C.

b) La concentración de SO₂, en los pasos ácidos es de tal forma que el agua no se fermenta desde la entrada hasta la salida, que debe ser de 0.01%.

c) El agua retirada al mismo tiempo retarda el avance bacterial.

Molienda y Separación de las Fracciones.- El objeto del proceso de la molienda, es prevenir una separación completa de los componentes de la semilla; la semilla es macerada durante 48 hrs. a 52°C, con una concentración de 0.1% de dióxido de azufre a un pH de 4, el almidón más denso es separado en forma de tabletas, el gluten lleva pequeños gránulos de almidón, el almidón es regado para remover trazas de gluten. El material que contiene más almidón se lava y se exprime. El gluten obtenido contiene más de 50% de proteína. Este resultado se puede obtener por centrifugas a escala comercial, el gluten obtenido se recalcula a 70% de proteína, lo cual aumenta la producción de almidón. Después de la maceración, se deforma el grano con el agua (rompimiento), en el molino. El molino que más se usa es el estacionario con superficie de molienda, cuando se usa la de germinación, los platos se cubren con unos nudos de madera de forma piramidal y puede girar en ausencia de impactos. La mayor parte del germen es liberado en los primeros pasos de la molienda. Por la gran diferencia entre el germen rico en aceite y otros componentes se puede efectuar la separación y se hace en un gran tanque en forma de U, el germen flota con la espuma que tiene una densidad de 70°Bé y en la suspensión está el almidón, endosperma, cáscara, que se descarga por la parte inferior. Las plantas de molienda usan ciclones para recobrar el germen; el ciclón es un tubo cónico, de 6 pulgadas de diámetro en la parte superior y una longitud de 3 pies. La pulpa a 7-8°Bé con almidón suspendido, es forzado a entrar en el tubo por presión; el orificio y la abertura se cierran para crear una velocidad rotacional alta, para que se separen las partículas por diferencia de densidades. Así el endosperma y las partículas de fibra pasan por el vórtex, el almidón se va en la parte inferior, recobrado el germen se lava, recobrándose el almidón ocluido, se se

ca para poder recobrar el aceite por extracción.

Siguiendo la separación del germen; el almidón y el gluten libres son partículas gruesas que se reducen a sólidos en una subsecuente molienda, el almidón que queda en el endosperma es poco (endosperma calloso), y se continúa moliendo; el almidón liberado por la molienda se separa sobre la fibra, esta separación se hace pasando la mezcla por un rotator, que se inclina ligeramente por medio de un carrete que está perforado en 0.027 pulgadas de diámetro; el curso de las fibras pasan arriba del carrete y después se secan. Las fibras finas pasan a través del agujero, y es separado el almidón y el gluten por mamparas o cedazos de nylon (mallas de 75 μ). El agua usada para lavar la fibra, contiene SO₂ para prevenir el crecimiento de microorganismos, después se lava adecuadamente la fibra, se filtra para reducir el contenido de la mezcla; generalmente se mezcla con el agua de maceración que se concentra y es secado para alimento de animales.

La mezcla del desfibrado de almidón y proteína, se conoce con el nombre de "almidón molido", el contenido de la proteína varía entre 5-8% dependiendo sobre el contenido de proteína del endosperma original del grano. El almidón molido forma dos corrientes de degerminación y lavado de la fibra y son combinados y filtrados o centrifugados para remover solubles y ajustar la concentración de sólidos en preparación del paso final del almidón recobrado. La baja densidad de las partículas de gluten (1.1), es comparado con el del almidón (1.5), que permite la separación por centrifugación. En un molino continuo se obtienen mejores pasos en 10 min, depositando una capa del almidón blanco, en el fondo y una capa amarilla de gluten en la parte superior; en una hora se forma la capa de gluten que se encuentra sobrenadando sobre el líquido. Las centrífugas actúan como separadoras de crema. Los gránulos de almidón se van a la periferia de la centrífuga como si fueran lodos y son evacuados continuamente. El gluten es lavado en contracorriente con agua entre --

los platos separadores y eje central. El gluten es liberado a una concentración de 60-70% de proteína B.S. pero muy bajo de sólidos. La concentración neta por centrifugación permite que solamente salga el agua; el gluten es filtrado y secado en secadores flash o roler.

La descarga de la corriente del almidón de la centrífuga es purificado y pasa a una segunda centrífuga o ciclones para reducir el contenido mínimo de proteínas a 0.3%; la construcción de separadores de almidón-proteínas son numerosos tubos cónicos de 6 pulgadas cada uno por 0.75 pulgadas de diámetro y generalmente son de plástico; el secado del almidón dura más o menos de 20 a 60 minutos.

CAPITULO II.

A) ESTRUCTURA DEL ALMIDON.

E S T R U C T U R A .

El almidón es un homopolímero hecho de unidades de glucosa. Estas, están unidas a través de ligaduras alfa que unen el grupo aldehído de una unidad con el hidroxilo de la otra molécula. Las ligaduras predominantes en el almidón son el alfa 1,4 y también están presentes algunas alfa 1,6.

El almidón nativo no es un polímero homogéneo, puesto que está constituido por dos tipos de compuestos: la amilosa, fracción lineal de peso molecular relativamente bajo y la amilopectina formada por moléculas muy ramificadas y de peso molecular muy elevado. (2). La amilosa, que está formada casi exclusivamente por ligaduras alfa 1,4 y la amilopectina que contiene en suma, ligaduras 1,4 y ocasionalmente ramificaciones en la posición 6 en que están juntas en la vía original por ligaduras alfa 1,6.

La figura 1, muestra la naturaleza de la molécula de amilosa. Podemos notar que consiste en uniones alfa 1,4 de unidades de glucosa que forman un polímero lineal. El grado de polimerización varía con el almidón de que se trate, y el promedio dependerá de la variedad original del grano de donde se obtenga. En general el grado de polimerización es de 400 a 2,000, dependiendo del tipo de almidón. A manera de comparación, está dibujada también una molécula de celulosa para notar que la única diferencia está en que en la amilosa, las ligaduras están conectadas en las unidades de glucosa por la posición alfa, mientras que en la celulosa están en beta.

La amilosa está constituida por cadenas formadas de D glucopiranosas unidas por enlaces (1-4). Entre 8 posibles configuraciones (dos formas de "silla" y 6 de "bote"), una configuración C1 (en silla), presenta la energía potencial de interacción más

baja, y las unidades de D glucopiranososa pueden, en esta configuración unirse con enlaces alfa-D-(1-4), sin deformación estérica.

Los diagramas de rayos X obtenidos sobre la amilosa cristalina, permiten clasificarla en tres tipos: La amilosa de cereales da diagramas de tipo "A", la de tubérculos diagramas de tipo "B", la amilosa que está formada por complejos, da diagramas de tipo "V". La configuración C1 satisface las exigencias de un diagrama de rayos X del tipo "V".

Es poco lo que se conoce acerca de la amilosa "A". La forma "B" ha sido estudiada por Rao y Sundarajan; según ellos, los modelos anteriormente propuestos no satisfacen desde el punto de vista estereoquímico. Ellos proponen una configuración en hélice hacia la derecha, con 4 unidades de glucosa por vuelta y un paso de 10.6 Å; los hidroxilos se sitúan hacia el exterior de la hélice y facilitan la unión de cadenas vecinas por puentes de hidrógeno. El tamaño de la cavidad es pequeña, al compararse con el correspondiente de la amilosa "V". Su energía de configuración es mayor que la mínima y su estabilidad se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

La amilosa "V", es helicoidal, con 6 unidades de glucosa por vuelta. Las dimensiones de la celda unitaria cristalográfica, varía según el tipo de complejo, pero pertenece al sistema ortorómbico. Zobel y colaboradores, han estudiado las configuraciones de las fibras orientadas de amilos en la forma "V", hidratadas o anhidras. El grupo espacial, es, posiblemente $P2_12_12_1$. Las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 13\text{Å}$; $b = 22.2\text{Å}$, $c = 7.9\text{Å}$, para la forma anhidra, y $a = 13.65\text{Å}$, $b = 23.7\text{Å}$, $c = 8.05\text{Å}$ para la forma hidratada. Observaron toda una serie de estructuras intermedias entre las formas hidratadas y anhidras, asignando un diámetro de la hélice de 13Å para la forma anhidra, 13.65Å para la forma hidratada y 13.3 , 13.5 y 13.55Å , para las estructuras intermedias.

Los estudios de difracción de rayos X hechos sobre monocristales de amilosa, acompañados de observaciones al microscopio electrónico, permiten afirmar a Yamashita y colaboradores, que los cristales de amilosa están plegados en los monocristales, siendo su dirección la perpendicular a la superficie amplia de las laminillas. La dirección de la dimensión más alargada de la cara externa rectangular del monocristal, debe corresponder al eje de la celda unitaria.

Por lo que la amilosa es un polímero lineal que contiene muchos grupos hidroxilos, sus moléculas son capaces de alinearse cerrando unas con otras para permitir que la unión hidrógeno forme vía de hidrólisis. Cuando suficientes uniones son formadas, los agregados moleculares son tan grandes que su habilidad de hidratación es reducida y decrecienta su solubilidad. En soluciones diluidas de amilosa resulta un precipitado, como lo muestra la fig. No. 2, en su parte superior derecha, cuando la solución es mas concentrada se forma un trabajo neto intermolecular en que el agua libre es ocluída, dando una gel, como se muestra en la parte inferior derecha de la fig. No. 2. Con la formación de gel hay pérdida de claridad. Este fenómeno de asociación molecular es comúnmente llamado retrogradación. La tendencia de la amilosa a retrogradarse depende en parte, del tamaño de la molécula. Grandes moléculas (2,000), muestran esta tendencia reducida por falta de movilidad. Como el tamaño de la molécula se reduce a través de la hidrólisis la velocidad de retrogradación se incrementa a un máximo y despues declina.

La figura No. 3 ilustra la naturaleza de la amilopectina. Tiene una estructura ampliamente ramificada y un alto grado de polimerización, mas alto que la amilosa. Las ramificaciones sobre la molécula de amilopectina, tienden a mantenerse cercanas para permitir cualquier unión hidrógeno que ocurra entre las moléculas en condiciones normales. Como resultado de esto, las soluciones de amilopectina muestran poca tendencia a retrogradar.

Se caracterizan por su buena estabilidad. En ciertas circunstancias cuando los soles de almidón se enfrían en condiciones drásticas, como cuando se someten a temperaturas de congelación, -- las ramificaciones exteriores de la molécula de amilopectina, -- se asocian, causando una baja en claridad y estabilidad.

La amilopectina está constituida por cadenas similares a las de la amilosa, pero que poseen, además, un gran número de -- ramificaciones, a través de las uniones alfa-D-(1-6). Los puentes de ramificación parecen situarse cada 5 a nueve unidades de glucosa, siendo la molécula, sin embargo, heterogénea en cuanto a la longitud de las cadenas laterales y a la densidad de la ra mificación, el peso molecular de la amilopectina es muy supe--- rior al de la amilosa.

El nivel de amilosa y amilopectina en los almidones varía dependiendo del origen de este. Almidón de Maíz y los almidones de tapioca, papa, trigo, etc., contienen arriba de 16 a 24% de -- amilosa. El almidón de maíz híbrido, y sorgo también híbrido con tienen solamente trazas de amilosa.

Estas variaciones en la cantidad de amilosa, amilopectina y en el tamaño molecular promedio de cada fracción tiene un pro fundo efecto sobre el comportamiento de los soles de almidón. -- La tendencia de los soles de almidón de maíz a opacarse en en-- friamiento es directamente atribuible a la fracción de amilosa. La excelente estabilidad del sol de almidón de maíz híbrido es debida a la ausencia de amilosa.

La amilosa de papa, retrograda más lentamente que la amilosa de maíz, la que a su vez lo hace más lentamente que la de trigo.

El ataque enzimático de las cadenas de la amilosa y de la amilopectina han servido para estudiar la estructura detallada de estas macromoléculas. Segun Meyer, un método sencillo para -- distinguir entre amilosa y amilopectina, consiste en someter la fracción al ataque por la beta-amilasa. La amilosa es hidroliza

da lentamente y totalmente a glucosa, mientras que la amilopectina produce dextrina. De todas maneras, la hidrólisis de la amilosa por la beta amilasa no es completa, lo que, de acuerdo con Bernfeld y Gurtter (3), ^(esto) es debido a la retrogradación. Los autores ^(sugieren) añadir una solución tampon de la enzima a un pH de 4.8, en estas condiciones, la hidrólisis de la amilopectina es mayor, lo mismo que la del almidón (4).

Los trabajos de Hodge, Montgomery y Gilbert, sobre la hidrólisis de la amilopectina de origen diverso con beta amilasa les permiten afirmar la existencia de fracciones intermedias entre la amilosa y la amilopectina, en cuanto a su grado de ramificación, en algunos vegetales particularmente el maíz.

Kerr y Cleveland (5), han estudiado la hidrólisis de varios sustratos comparados con la amilosa cristalina del maíz. Según los autores, un almidón de maíz hidrolizado por ácido, es prácticamente lineal, y el almidón de papa y la amilosa de yuca poseen una gran proporción de moléculas ligeramente ramificadas.

Maezawa, ha estudiado las características del almidón "difícilmente soluble", o sea el residuo que queda después del ataque enzimático del almidón, y concluye que está formado por amilosa.

La acción de la enzima pululanasa sobre la amilosa demuestra la existencia de puentes de ramificación en este sustrato, ya que la enzima elimina el límite a la beta amilólisis. Las ramificaciones poseen cadenas relativamente largas (6). Lee y sus colaboradores (7), han diseñado un método enzimático para el estudio de la estructura fina de la amilopectina. El método se basa en el estudio de la distribución de longitudes de las cadenas unitarias que poseen enlaces (1-4), entre las unidades de glucosa. Estas cadenas son producidas por enzimas de síntesis de manera que, en promedio, tendría cuarenta unidades de glucosa. Las cadenas así producidas al unirse por enlaces (1-6), dan lugar a la amilopectina. Los patrones de distribución de la amilosa.

lopectina exigen que haya pocas cadenas unitarias con longitud mayor de 80 unidades de glucosa, lo que es consistente con un peso molecular aproximadamente de 1,000 000.

Los métodos enzimáticos, son, en general, mas reproducibles y más específicos en el análisis de las estructuras de los carbohidratos que otros métodos, por ejemplo, la oxidación con peryodato.

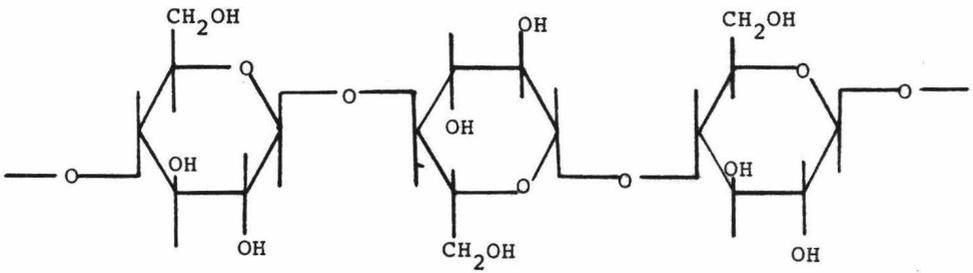
Se han estudiado las propiedades fisicoquímicas de las soluciones de amilosa, Kamide e Inamoto, han estudiado las relaciones existentes entre la viscosidad intrínseca y los pesos moleculares con el fin de evaluar la contribución del efecto de rozamiento de las cadenas poliméricas sobre las propiedades de las soluciones y la influencia del solvente sobre la configuración de las cadenas. Los autores clasifican los solventes usados en 2 grupos, segun la diferencia en propiedades de las soluciones, los que explican por la interacción específica de las moléculas poliméricas con los complejos que forman los solventes con agua, el efecto de rozamiento podría ser despreciado prácticamente en todas las soluciones de amilosa.

Las soluciones de amilosa en cloruro de potasio acuoso, se caracterizan por la ausencia de segmentos helicoidales rígidos en las moléculas del polímero. El mismo punto de vista es compartido por Greenwood, quien además discute el comportamiento de las moléculas de los solventes "teta". En formamida, dimetil sulfóxido y soluciones de KOH, el comportamiento de la amilosa es similar al que tendría en un solvente "teta", es decir, que la configuración de la molécula es el de una "cadena libre".

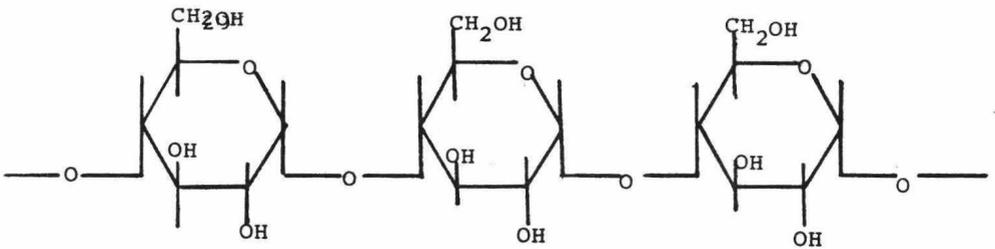
Erlander, ha estudiado igualmente las propiedades de las soluciones de amilosa y amilopectina. (Las medidas de viscosidades intrínsecas de las soluciones de los polímeros a pH 7 y 12 en presencia y ausencia de NaCl, demuestran que hay transición de la forma helicoidal de la amilosa a pH 7, a la forma "cadena libre" a pH 12. La fuerza estabilizante de la hélice se encuen-

tra entre los carbonos 2 y 3 de unidades de glucosa vecinas. El autor afirma que el número de unidades de glucosa por vuelta de la hélice es variable, puesto que la estabilidad de la hélice no depende de los enlaces de hidrógeno que haya entre los anillos vecinos. La transición entre la forma de hélice y la de "cadena libre", depende del carácter polielectrolítico de la amilosa, y dependerá igualmente del tipo y cantidad de electrolitos en solución. Para la configuración de la amilosa en las soluciones de dimetilsulfóxido, contrariamente a lo afirmado por Greenwood, Erlander postula la forma helicoidal por formación de un complejo.

FIGURA No. 1



CELULOSA.



AMILOSA.

FIGURA No. 2.

COMPORTAMIENTO DE LA AMILOSA EN SOLUCION.

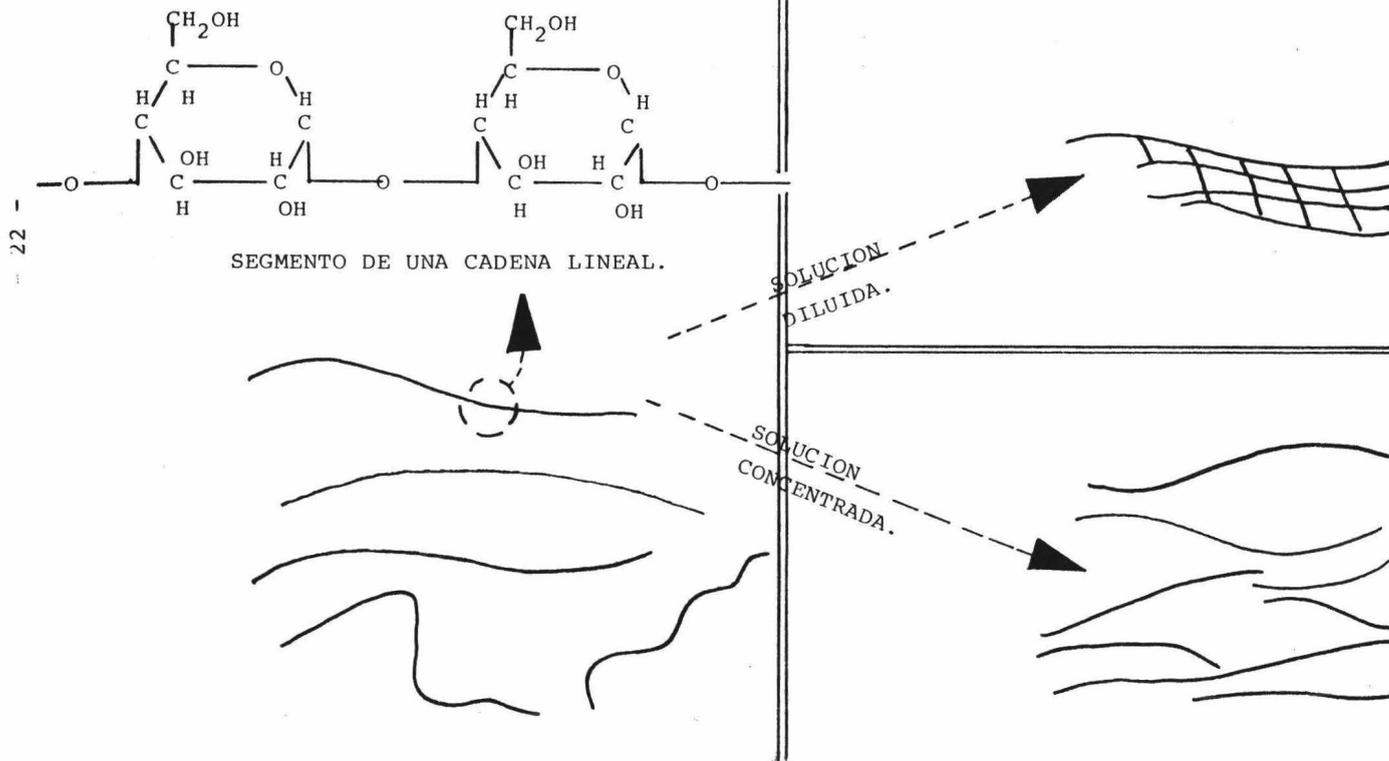
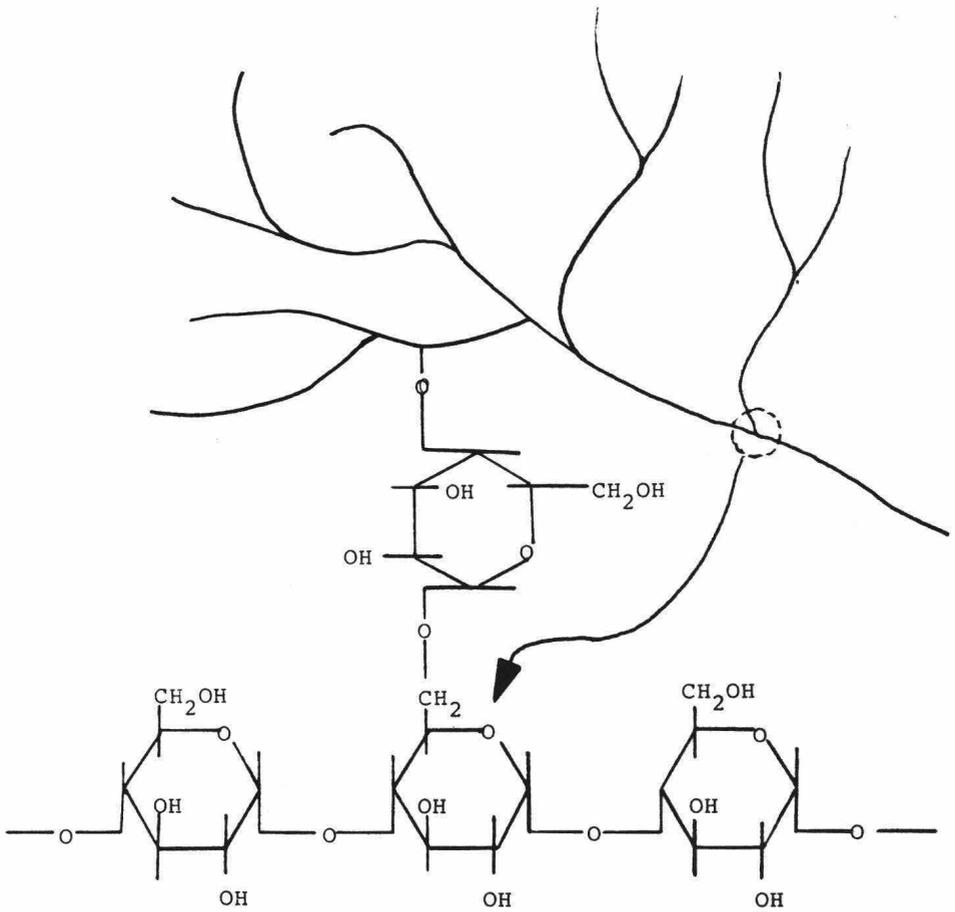


FIGURA No. 3.



A M I L O P E C T I N A .

CAPITULO II.

B) ANALISIS DEL ALMIDON.

A N A L I S I S .

HUMEDAD.

VALOR REPORTADO: % HUMEDAD.

El almidón es ordinariamente secado a una humedad cercana al nivel de equilibrio de 10 a 12%. Es importante este valor para los cálculos en el estudio de balance de material y calidad del producto.

Se determina comunmente en una estufa de secado al vacío. La muestra es pesada y calentada por 4 h. en una estufa a 120°C anteniendo la presión abajo de los 100 mm Hg y una pequeña corriente de aire seco es pasada a través del sistema. La muestra pierde peso bajo esas condiciones y por diferencia se obtiene la humedad.

ACIDEZ. (ALCALINIDAD).

VALOR REPORTADO: meq/g.

En el procedimiento de acidez extractable, la muestra es dispersada en agua, agitada por 30 min. a temperatura ambiente, y el precipitado es filtrado por gravedad, una alícuota de el filtrado es titulado con una solución estandar de hidróxido de sodio usando como indicador fenolftaleína.

pH.

La mayoría de los almidones son ajustados a un pH de 5 -- antes de finalizar sus operaciones. La medida de pH en la muestra es determinada en una solución de almidón en agua a temperatura ambiente, la muestra es previamente agitada por un período de 5 a 30 min. dependiendo del tipo de muestra. El pH de la mezcla es determinado por un potenciómetro previamente calibrado.

COLOR:

VALOR REPORTADO: REFLECTANCIA.

El color del almidón es relacionado en primer lugar con residuos que no pertenecen al producto, particularmente pigmentos asociados con el gluten. El color es algunas veces comparado visualmente contra un producto estándar. El procedimiento estándar incluye la medida de la reflectancia a tres longitudes de onda: 450 μ m, 550 μ m, y 600 μ m. Los valores se determinan sobre una superficie de prueba plana y translúcida, relacionando a una superficie previamente preparada de óxido de magnesio. En práctica una estructura de vidrio calibrada (Vitrolito) es usualmente usada.

Valores reportados.

$$\text{Color} = \log \%R_{600} - \log \%R_{450}$$

$$\text{Brillantez} = \%R_{550}$$

$$\text{Tono Gris} = 2 - \log \%R_{550}$$

DENSIDAD.

VALOR REPORTADO: g/ml.

Es de importancia para seleccionar y diseñar los empaques En la práctica un cilindro tarado y calibrado es llenado con la muestra por gravedad, el peso de la muestra es determinado. La muestra y el cilindro son puestos en vibración bajo condiciones determinadas para obtener el máximo de cupo de la muestra, y el volúmen reducido de la muestra es determinado.

CENIZAS.

VALOR REPORTADO: % RESIDUO.

Las cenizas son un buen indicador del total de material i norgánico en el almidón. La muestra es colocada dentro de un -- crisol de platino o sílice, este es calentado en una estufa a - flama abierta o en una parrilla para posteriormente ser carbonizado en un horno donde el residuo será exclusivamente carbón, u sualmente este procedimiento dura dos horas. El crisol es en--- friado y pesado.

CALCIO.

VALOR REPORTADO: ppm.

El origen de este será del grano del que se parte, puede ser introducido en el proceso acuoso, o puede ser incorporado - como aditivo. El almidón es primero carbonizado, y el residuo - es disuelto en un ácido mineral diluído, despues haciendo la so

lución fuertemente alcalina con hidróxido de potasio, y después adicionando agentes enmascarantes para prevenir la interferencia de otros cationes como fierro y magnesio, la solución es titulada con una solución estandar de EDTA y azul de hidroxinaftol como indicador.

FIERRO:

VALOR REPORTADO: ppm.

Como muchos otros contaminantes, puede venir del maíz original o puede ser introducido en el proceso, principalmente en la vía húmeda. Para su análisis, la muestra es carbonizada, se le adiciona ácido sulfúrico. El fierro en el residuo es disuelto en ácido clorhídrico diluido, se filtra para eliminar material insoluble. El fierro soluble es reducido a sales ferrosas por tratamiento con hidroxilamina y un complejo coloreado que es formado por reacción con ortofenantrolina. La absorbancia del complejo naranja-rojo es determinado a 508 m con un espectrofotómetro, y la concentración del fierro es determinada por referencia en una gráfica de calibración.

DIOXIDO DE AZUFRE:

VALOR REPORTADO: ppm.

Trazas de dióxido de azufre son usualmente determinados por el método de Monier-Williams. La muestra es dispersada y gelatinizada en ácido diluido; el dióxido de azufre es separado por arrastre de la solución a temperatura de reflujo, con dióxido de carbono o nitrógeno, es colectado en peróxido de hidróge-

no diluido. El ácido sulfúrico resultante es titulado con una solución estandar de hidróxido de sodio.

NITROGENO (PROTEICO).

VALOR REPORTADO: Nitrógeno %.

Proteína %.

El contenido de nitrógeno en almidones puede ser determinado por el método modificado de Kjeldahl. Las muestras son --- descompuestas con ácido sulfúrico concentrado con adición de -- sulfato de potasio y a temperatura de reflujo. Sulfato de cobre y selenito de cobre son los más frecuentemente usados como catalizador. Amoníaco producido por esta digestión es destilado y - recibido en un ácido de normalidad conocida.

GRASAS.

VALOR REPORTADO: %.

El almidón de maíz contiene menos de 0.1% de grasa fácilmente extractable, y cerca de 0.5% de ácidos grasos libres que están en forma de complejos con la fracción lineal (amilosa) - del almidón. El material graso no complejo es determinado por extracción de muestra seca con un solvente hidrofóbico como -- tetracloruro de carbono en un extractor Soxhlet.

Para determinar la grasa total, la muestra es primero hidrolizada con ácido diluido para eliminar los ácidos grasos complejos, que precipitan con los glicéridos cuando el hidrolizado es enfriado. Las sustancias grasas y otros insolubles son recobrados por filtración, lavados libres de ácido mineral con agua

y secados. El material graso total es recobrado de material insoluble por extracción con tetracloruro de carbono. El solvente es evaporado y el residuo es secado y enfriado antes de ser pesado.

VISCOSIDAD.

VALOR REPORTADO. cps.

Debido a que los pesos moleculares promedio son altos, la viscosidad del almidón es una de las propiedades físicas más importantes, soluciones alcalinas diluídas, preparadas en un intento de obtener un sistema molecular dispersado, son usualmente caracterizados por viscosímetros capilares. Cuando pastas calientes o frías preparadas en agua, son caracterizados con una variedad de artefactos rotacionales y orificios.

En lo que respecta a la viscosidad inherente un 0.5% de muestra en una solución 1 molar de hidróxido de sodio es preparado a 25°C, y la viscosidad inherente es obtenida de la muestra y solvente, las medidas de flujo son medidas en un viscosímetro Ubbelohde.

La medida de una pasta caliente consistente es obtenida con un viscosímetro Brabender VISCO/amylo/GRAPH ó un viscosímetro de Corn Industries, donde la muestra de almidón es hervida. En el Brabender la muestra conteniendo un peso seco especificado es agitada en agua, y el peso total del sedimento es ajustado a 460 g por adición de agua. Esta suspensión es mezclada y transferida a la copa del viscosímetro operando a 25°C. La consistencia de la dispersión es mantenida continuamente hirviendo esta a una temperatura de 92.5°C. Esta consistencia es mantenida por otros 20 minutos cuando la temperatura es mantenida a 92.5°C.

Los almidones, tradicionalmente han sido usados en la industria alimentaria; a moderados niveles son ingredientes que además de su valor nutritivo, imparten propiedades funcionales a los sistemas alimenticios. En pocos casos almidones naturales pueden ser usados, pero por muchas circunstancias es necesario utilizar almidones modificados, pues son preferidos debido a su versatilidad, a un trabajo más efectivo y sus funciones performadas no pueden ser sustituidas por un almidón común.

Los almidones pueden ser modificados por diversos métodos el específico en este trabajo será el derivado del ataque enzimático sobre este producto. Esencialmente este proceso es para reducir sus características de viscosidad del almidón nativo -- por ataque degradativo sobre sus moléculas; comprende escisión de las moléculas a la ligadura glucosídica de una molécula de glucosa a otra. Para cada escisión, una mol de agua es introducida, así el agua o humedad es un componente esencial del proceso.

{ Las maltodextrinas son una clase particular de los almidones modificados (hidrólisis en este caso), que está definida como: "soluciones (o producto seco hecho de ésta), de sacáridos nutritivos obtenidos del almidón y teniendo un EQUIVALENTE EN DEXTROSA (D.E.) menor que 20. Su utilización comercial se debe únicamente a la propiedad de ser fuente de sólidos solubles sin dulzor apreciable. Propiedad deseable en muchos de los nuevos sistemas alimenticios.

Las maltodextrinas son carbohidratos puros, manufacturados a partir del almidón por un proceso de conversión húmeda. Recientes avances en enzimología nos han proporcionado estos productos de mejor calidad que usando el método convencional de catálisis con ácidos. Asimismo, este método de conversión, los

sólidos suspendidos (proteínas, ácidos grasos), son eliminados por filtración y el licor puede ser concentrado en evaporadores al vacío, después puede ser refinado con carbón activado como decolorante. Aunque también algunos fabricantes deciden eliminar pequeñas trazas de impurezas pasando el licor a través de sistemas de resinas de intercambio iónico.

El resultado de esta hidrólisis es una solución concentrada de carbohidratos heterogéneos teniendo la siguiente composición.

Monosacáridos.	1- 3%
Disacáridos.	2- 5%
Trisacáridos.	5- 9%
Tetrasacáridos.	4- 7%
Pentasacáridos.	4- 9%
Polisacáridos.	65-80%

Las enzimas, que específicamente se utilizarán en el proceso son las llamadas "amilolíticas", las cuales son afectadas en su poder dextrinizante de acuerdo a los estudios hechos por los investigadores Sandstedt, Kneen y Blish.

La unidad de dextrinización se define arbitrariamente como la cantidad de enzima amilolítica en un sistema, necesaria para que 20 ml. de solución de almidón al 7% sea hidrolizada a 30°C y a un pH de 6, en un volumen total de 30 ml.; En 100 min. tomando como punto final el color rojo vino descrito por Sandstedt y colaboradores.

La expresión matemática de lo anterior, tomando en cuenta la definición, la relación del tiempo y la concentración es la siguiente:

$$\text{Unidades de dextrinización/min} = 100/T.V.$$

Donde:

T = Tiempo en min.

V = Vol. de la sln. enzimática. ml.

La unidad de dextrinización/minuto para cualquier solución es igual a 10 veces la inversa del tiempo de dextrinización.

Esta unidad no se refiere a ningún tipo de sistema enzimático en especial. No puede relacionarse con un peso definido de la enzima pura, como tampoco puede serlo con cualquier unidad arbitraria de la enzima amilolítica.

El valor de esta unidad, es que permite una medida directa del poder dextrinizante de una preparación enzimática.

Al estar determinando la conversión del almidón, la solución problema debe estar igual que el tipo, o sea de color rojo vino, cualquier indicio de coloración azul, indica a un almidón no convertido, cuando se obtiene el color deseado, inmediatamente se inactiva por aumento de temperatura o cambio brusco de pH quedando inhibida la acción de la enzima en cuestión.

La gráfica No. 1 representa maltodextrinas en el rango de 15 a 20 D.E. de las cuatro diferentes manufacturas hechos por diferentes métodos que muestran similitud en la composición de carbohidratos.

Las maltodextrinas son generalmente producidas en dos diferentes rangos de D.E. de 10-15 y de 15 a 20. Estos rangos han sido fijados por el fabricante para una funcionalidad similar de estos productos, de acuerdo con los requerimientos específicos. Ya que el D.E. es determinante en las propiedades físicas de las maltodextrinas.

Podemos observar en la siguiente tabla que estos productos tienen un relativo alto peso molecular (que es inversamente al D.E.), y tienen una capacidad relativa de afinidad con el agua. De acuerdo con lo anterior, la solución tendrá una alta viscosidad por unidad de sólidos.

<u>D. E.</u>	<u>10-15</u>	<u>15-20</u>	<u>25-40</u>
Visc.a 50% Conc.38°C	125	12.5	1.2
Visc.a 60% Conc.38°C	1250	125.0	12.0
Visc.a 70% Conc.38°C	20 000	2 000.0	200.0

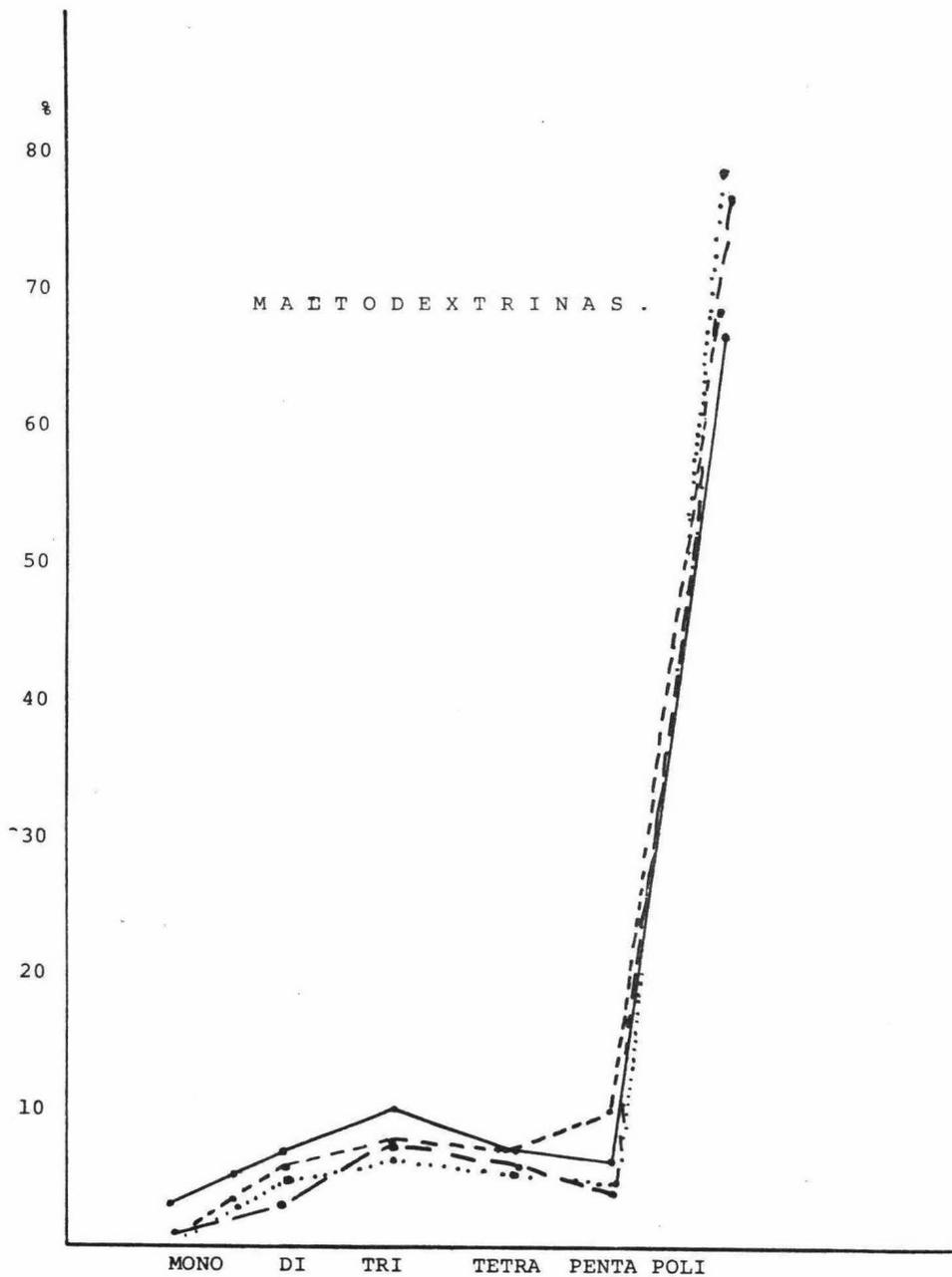
Esto nos demuestra que a una concentración dada, y a una temperatura, la viscosidad de la maltodextrina en solución y un jarabe típico de bajo D.E. incrementa, y, a un D.E. dado y a una -- temperatura dada, la viscosidad se incrementa 10 veces o más como la concentración se incrementa en 10% de incrementos. Natu-- ralmente estos efectos de temperatura, D.E. y sólidos sobre la viscosidad deben ser tomados en consideración cuando se diseñan sistemas particulares de alimentos.

El método más comúnmente utilizado para determinar el D.F. es el de Lane y Eynon's (9), el cual se describe brevemente:

La solución azucarada deberá estar neutra, preferiblemente clarificada (las sales de calcio y plomo pueden ser eliminadas con oxalato de potasio), la concentración de la solución se rá tal que la titulación sea de 15 a 50 ml. Esta se vierte en una bureta graduada.

Titulación preliminar.- Tome en una pipeta de 10 a 25 ml de solución de Fehling en un matraz erlenmeyer de 300 ml, adic-- cione de la bureta pequeñas cantidades de solución problema, -- hierva el líquido en una tela de asbesto y agregue pequeñas cantidades a intervalos de 10 a 15 seg al líquido hirviendo hasta que el indicador se decolore totalmente.

La completa reducción del cobre de la solución de Fehling y la decoloración total del indicador indicarán el punto final de la titulación. Las proporciones de los diferentes azúcares equivalentes a 10 a 25 ml de sln. están dadas en las tablas de -- los autores de este método.

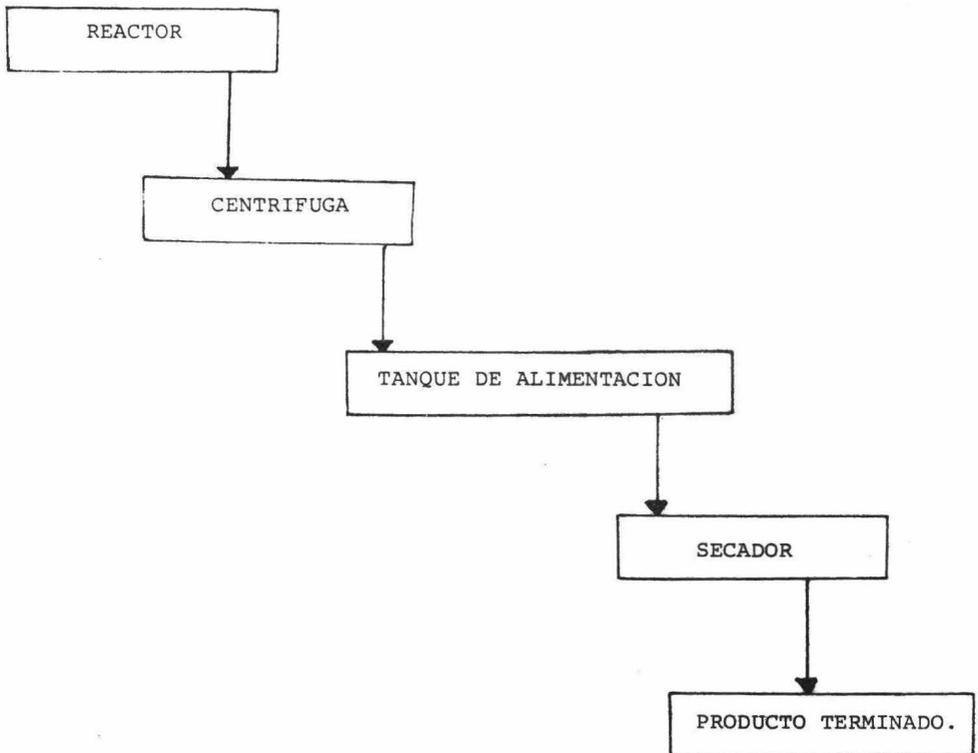


CAPITULO III.

DESCRIPCION TEORICA DEL PROCESO DE
OBTENCION DE LA MALTODEXTRINA.

M A L T O D E X T R I N A .

DIAGRAMA DE FLUJO.



El proceso es intermitente, utilizándose un reactor tipo "Batch", equipado con un agitador, un sistema de calentamiento por vapor, es de acero inoxidable y está diseñado en tal forma que se evita el contacto directo con los operarios evitando contaminaciones microbiológicas indeseables.

Ya efectuada la reacción enzimática en las condiciones previamente establecidas e inactivada la acción de las enzimas, pasteurización, etc. Se procede a refinarla por medio de adiciones dosificadas de carbón activado, o si es necesario se pasa a un sistema centrífugo en el cual los contaminantes son eliminados.

Ya obtenida la maltodextrina proveniente del reactor se lleva a cabo el secado por aspersión del producto por lo que haremos incapié en los distintos factores que afectan a esta operación desde el punto de vista teórico.

La generalidad de los productos alimenticios se contaminan cuando el contenido de humedad es mayor del 7%, por lo que es necesario procesarlos para preservarlos del ataque bacteriano que podrían sufrir. Una de las operaciones más importantes en este renglón es el deshidratado.

Los equipos para deshidratarlos por debajo del 7% de humedad son muchos y muy variados, pero en México los más utilizados son los secadores por aspersión, con los cuales se obtiene un producto deshidratado en polvo, cuyas cualidades son buenas en cuanto a su solubilidad, dispersibilidad y homogeneidad en sus aspectos, así como en su reconstitución.

El secado por aspersión consiste en la atomización de dos fases, una sólida, suspendida en otra líquida, las cuales en presencia de un medio desecante se deshidratan, evaporándose la fase líquida y posteriormente se separa en ciclones.

Durante la operación anterior antes mencionada, el producto no se expone a contaminación del medio ambiente y se envasa directamente al salir del secador, por lo que el proceso es completamente sanitario pues además el equipo es de acero inoxidable.

Procesos de Transferencia que se efectúan en el Secado por Aspersión. -

1.- Transferencia de Calor.- La transferencia de calor necesaria para evaporar el agua que contiene los sólidos en suspensión, esta se lleva a cabo por conducción, convección y por radiación.

2.- Transferencia de Masa.- Esta se lleva a cabo en forma de líquido y vapor, desde las paredes de la burbuja hasta el medio gaseoso que la rodea (11).

Powell y Frosling (10), determinaron las velocidades de - evaporación del agua en superficies esféricas y establecieron - la siguiente ecuación:

$$\frac{K_f RT F}{DP} = \left(\frac{K_f}{G_m}\right) \left(\frac{dG}{m}\right) \left(\frac{m}{pD}\right) \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

K_f	Coeficiente de transferencia de masa	$\frac{g}{hr \text{ cm}^2 \text{ atm.}}$
G_m	Masa Velocidad	$\frac{mol}{hr \text{ cm}^2}$
F	Diámetro de la gota	cm
m	Viscosidad.	cps'
D	Coeficiente de difusión.	$\frac{m^2}{hr}$
R	Constante Univ. Edo. Gaseoso.	$\frac{cm^2 \text{ atm}}{^\circ K}$
P	Presión Total	$\frac{Kg}{cm^2}$
T	Temperatura Absoluta del gas	$^\circ K$
p	Densidad de la gota	$\frac{g}{cm^3}$

La velocidad de transferencia de masa en una partícula -- pequeña (10-100 micrones), sigue las leyes de la difusión molecular y Powell demostró experimentalmente que la velocidad de e vaporación del agua por unidad de área es mas grande en el caso de las superficies esféricas y como el secado por aspersión se tienen partículas de estas dimensiones, se pueden utilizar las ecuaciones generales de difusión molecular.

Volviendo a las ecuaciones de difusión molecular, para un reynolds menor de 20, en partículas esféricas, el coeficiente - de transmisión de calor, a través de las partículas del gas que

rodea a la gota, es aproximadamente: (11).

$$hk = \frac{2K_f}{DP} \dots\dots\dots(2).$$

donde:

hk	Coficiente de transmisión de calor	$\frac{\text{cal}}{\text{hr cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$
Kf	Conductividad térmica.	$\frac{\text{hr cm}^2 \text{ cal } ^\circ\text{C}}{\text{cm}}$
DP	Diámetro de la Partícula	cm

Velocidad de Evaporación.- Esta velocidad de evaporación se expresa en términos de transferencia, tanto de masa como de calor.

a) Para la transferencia de masa se tiene:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{2\pi rMLD}{RT} P (P_s - P_a) \dots\dots\dots(3).$$

Donde:

dW/dθ	Gradiente de velocidad de evaporacion	$\frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$
L	Difusibilidad del Vapor	$\frac{\text{cm}^2}{\text{hr}}$
T	Temperatura Absoluta del Gas	°K
M	Peso Molecular del Vapor.	
R	Cte. Univ. del Edo. Gaseoso.	$\frac{\text{cm}^2 \text{ Atm}}{^\circ\text{K}}$
Ps	Presión de vapor en la superficie de la gota correspondiente a la temp. del líquido.	atm
Pa	Presión del vapor del líquido en el medio de secado.	atm

b) Para la transferencia de calor se tiene:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{2\pi r K_f DP}{\lambda} (t_g - t_p) \dots\dots\dots (4).$$

Donde:

λ	Calor latente de vaporización	$\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$
t_g	Temperatura del gas	$^{\circ}\text{C}$
t_p	Temperatura de la partícula	$^{\circ}\text{C}$

En la determinación de los tiempos de secado, es necesario usar un promedio total de las diferencias de temperaturas, entre el aire y la superficie de las gotas. Para los casos donde el diámetro de las partículas cambia se puede emplear la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{p_1 (D_{p1})^2 - p_2 (D_{p2})^2}{8K_f (t_a - t_s)} \dots\dots\dots (5).$$

Donde:

D_{p1}	Diámetro inicial de la gota	cm
D_{p2}	Diámetro de la partícula seca	cm
K_f	Conductividad térmica del gas	$\frac{\text{cal}}{\text{hr cm}^2} \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{cm}}\right)$
p_1	Densidad del material húmedo	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
p_2	Densidad del material seco	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

La ecuación anterior se puede aplicar a la primera fase de secado donde el diámetro varía. Para la segunda fase se puede considerar un diámetro de la gota constante y se puede aplicar para determinar el tiempo de secado propuesta por Ranz y Mar---

shall (10).

$$\frac{1(Dp_2)^2 p_2 (x_c - x_r)}{12K_f (t \text{ prom})} = \theta \dots\dots\dots (6).$$

Donde:

- x_c Humedad crítica.
- x_r Humedad final o de equilibrio.

Los tiempos de secado que se obtienen al aplicar las dos ecuaciones anteriores, son sumamente cortos y en la mayoría de los casos conducen a resultados absurdos. Por lo mismo se han -- determinado las siguientes ecuaciones empíricas utilizando secadores experimentales de 3 a 6 metros de diámetro y considerando que el tiempo de permanencia de las partículas es igual al tiempo de permanencia de los gases dentro de la cámara, sentiene:

Para boquillas de presión : $\theta_p = 17 \left(\frac{L}{S}\right) \dots\dots\dots (7).$

Para discos rotatorios: $\theta_p = 50 \sqrt{L/S} \dots\dots (8).$

Donde:

- θ Tiempo de permanencia Seg.
- L/S Relacion entre el líquido
y el sólido durante la in
yección.

Como antes se mencionó, hay dos etapas de secado perfectamente diferenciadas en el trayecto de la esfera a través del secador, en la primera etapa se presenta a la evaporación en la superficie de la esfera controlándose el secado por la difusión del vapor al través de la película de gas que rodea a la esfera en cada instante. Si la partícula quedara suspendida en el aire en reposito, se rodearía de una capa de aire frío y vapor disminuyendo así, la velocidad de transferencia de calor, pero como la partícula se mueve a partir de los gases, el aire frío y el vapor de agua son arrastrados continuamente, por lo que es neces

ría una acción turbulenta para producir este arrastre que es -- fundamental en el secado por aspersión.

De esta manera, queda claro que la difusión se verá afectada por la velocidad relativa del gas, el calor que entra a la gota por conducción (en la superficie de la película del gas), y por radiación (por el gas caliente que la rodea), por lo tanto, al aumentar la temperatura del aire de entrada y de esta manera la difusión, disminuye el tiempo de secado y aumenta la capacidad del equipo.

En una segunda fase, se lleva a cabo la evaporación de la humedad que quedó atrapada en el interior de la burbuja, así como en la pared interna de la misma, como se trata de una esfera de paredes muy delgadas, estas se rompen muy fácilmente diferenciándose esta fase cuando se trata de un secador por aspersión común, pues ahí se tiene una gota parcialmente seca y con una gran cantidad de humedad dentro de su estructura, misma que para salir tiene que vencer gran resistencia que es la de toda la gota que ha formado ya unas capas gruesas de sólido, dependiendo de las propiedades de éste, le será mas o menos fácil evaporar el agua que aún queda dentro, al liberarse esta agua residual, la esfera se rompe y se expanden sus paredes creciendo de 3 a 10 veces su tamaño original.

La evaporación del agua fría, evita un sobrecalentamiento durante la primera etapa del secado, pues la temperatura de la partícula no excede la del bulbo húmedo y en la segunda etapa se lleva a cabo en una superficie insaturada pero en atmósfera relativamente fría, por lo tanto, no hay sobrecalentamiento en el secado por aspersión, si la temperatura de entrada del aire es adecuada.

Esta segunda etapa determina la humedad final del producto, pues comienza en un punto en que la humedad del material es la humedad crítica y termina cuando esta llega a la humedad de equilibrio con el gas que la rodea, esta segunda etapa se efec-

túa en casi toda la cámara y se ve afectada por la humedad relativa del aire en este punto.

Distribución del tamaño de las partículas y su trayectoria.- Cuando el líquido inyectado a alta presión por la boquilla pulverizadora, sale en forma de filamentos, se rompen al contacto con el aire en forma de remolino choca con él, formando gotas pequeñísimas de muy diferentes tamaños, las más chicas quedarán suspendidas en la zona primaria de secado pudiendo alterar sus propiedades por estar en contacto con aire muy caliente, al contrario, las más grandes caerán por efecto de la gravedad hasta la zona secundaria de secado, llegando aún con mucha humedad y pegándose a las paredes del secador, bajando con esto en forma considerable la eficiencia del equipo.

Angulo de Aspersión.- El producto sale por la boquilla con una sección transversal que tiene dos componentes de velocidad una horizontal debido a la energía de rotación y otra vertical, debido al flujo de masa, el ángulo de aspersión es por lo tanto la resultante vectorial de estos dos componentes de velocidad, deduciéndose de aquí, que dicho ángulo es función de la presión de inyección y del tipo de boquilla empleado. Este ángulo, es comprendido por lo común entre 50 y 90°.

Clasificación de los Secadores por Aspersión.- Según Setzer y Steelmeyer, clasifican los secadores de acuerdo con la dirección de inyección del líquido y de los gases de secado (12).

- a) Secadores horizontales de flujos concurrentes.
- b) Secadores verticales simples, de flujos concurrentes -- abajo.
- c) Secadores verticales múltiples de flujos concurrentes -- hacia abajo.
- d) Secadores verticales de flujos concurrentes hacia arriba.
- e) Secadores verticales a contracorriente.

Componentes de un Secador por Aspersión.

- 1 Elemento calentador del aire desecante.
- 2 Elemento pulverizador.
- 3 Camara de secado.
- 4 Recolectores de productos.
- 5 Ventilador.
- 6.- Equipo auxiliar.

1.- Elemento calentador del aire desecante.- Como anteriormente se dijo, el aire de entrada se enfría rápidamente en la primera etapa de secado, debido a que cede su calor para la evaporación del agua del producto que se inyecta al interior de la cámara, por esto se emplean temperaturas relativamente altas entre 100 y 200°C, en el aire de entrada dependiendo de la sensibilidad del producto, así como del diseño del equipo, el aire antes de calentarse pasa a través de unos filtros de fibra metálica previamente bañada en aceite neutro, en donde se elimina todo el polvo y demás partículas sólidas que pueden contaminar el producto.

La forma de calentar el aire puede ser de dos formas:

a) directamente.- Se calienta el aire por medio de una mezcla de este por medio de un ventilador con gases provenientes de la combustión directa de petróleo pesado, diesel o gas natural, siempre y cuando los gases no interfieran en la calidad final del producto.

b) Indirectamente.- Se calienta por medio de un cambiador de calor de vapor-aceite, el control de la temperatura del aire de entrada se lleva a cabo por espreas dosificadoras en caso de usar gas o diesel y con válvulas proporcionadoras cuando se usa vapor o aceite.

2.- Elemento Pulverizador.- Existe de tres tipos y son:

a) boquillas a presión.- Hay de varios tipos pero las más usadas son las que se emplearon en este trabajo, las cuales constan de un cuerpo de acero inoxidable que por uno de sus ex-

tremos, va unido a la tubería alimentadora y por otro lleva una tapa, a esta se le mete a presión el orificio por donde finalmente sale el líquido inyectado, entre el orificio y el cuerpo va el núcleo, que es un cilindro hexagonal con punta de flecha el cual tiene varias ranuras cuyo efecto es el de darle al líquido un movimiento giratorio al salir de la boquilla.

Al entrar el líquido por la boquilla y pasar al través de el núcleo, le imprime un movimiento rotatorio debido a las estrías o ranuras colocadas en la cabeza del mismo; se pulveriza solo una parte de la presión ejercida sobre el líquido, se emplea en la pulverización del mismo, la mayor parte se aplica en su dispersión contra la resistencia ejercida por los gases en el interior de la cámara.

El material de construcción de los orificios y núcleos es generalmente de carburo, de tungsteno, monel u otro de material altamente resistente a la abrasión, hay que hacer notar que --- cualquier deterioro que sufra tanto el núcleo como el orificio, hace necesario su reemplazo por una pieza nueva, pues esto provoca una pulverización defectuosa, teniendo como resultado mala calidad en el producto, bajando también la eficiencia del equipo.

Las boquillas pueden tener orificios que varían entre --- 0.055 a 0.4 mm, por lo tanto, se verá que una de sus limitaciones que no pueden pulverizar líquidos que contengan en suspensión partículas muy grandes, pues fácilmente se obstruyen, estas boquillas pueden operar a presiones comprendidas entre 35 a -- 500 Kg/cm², de acuerdo con la capacidad del equipo y las propiedades del líquido inyectado.

b) Boquillas neumáticas.- Son en realidad boquillas mezcladoras de dos fluidos, tiene dos conexiones, una para el líquido por deshidratar y otra para el fluido pulverizador que generalmente es aire o vapor, la presión del fluido pulverizado es ligeramente superior a la del fluido por pulverizar, los dos

fluidos se mezclan en la misma boquilla, saliendo a una presión relativamente baja, de 0.5 a 5 Kg/cm²; la pulverización en este tipo de boquillas no es muy uniforme, además operan a bajas capacidades por lo que son poco empleadas.

3 Cámara de Secado.- Son cilíndricas, en su parte inferior cónicas para facilitar la recolección del polvo, aunque algunas veces se encuentran con fondo plano, siendo recolectado el producto por medio de barredores automáticos, en general la longitud es dos veces el diámetro si se usan boquillas a presión. El material de construcción en nuestro caso debe ser de a cero inoxidable.

4 Recolectores de productos.- Una vez que el producto cae al fondo de la cámara puede ser recolectado ahí mismo, haciendo pasar el aire a un separador ciclónico para quitarle el resto del polvo que haya arrastrado.

Generalmente el polvo es arrastrado con el aire a separadores ciclónicos, entrando en forma tangencial, al cuerpo cilíndrico del ciclón, el polvo choca con las paredes del mismo y por la fuerza de gravedad, resbala al fondo donde es recolectado por medio de una válvula, el gas que acompaña al polvo sale por la parte central superior del ciclón al ventilador, pueden ser empleados uno o más ciclones en serie o en paralelo o una combinación de ambos.

El polvo pasa finalmente a un separador de mallas de uno o varios pasos, finalmente se envasa en forma directa para su distribución en el mercado.

5 Ventilador.- Su efecto, es el de transportar a los gases calientes junto con el producto a través de todo el equipo, son de tipo de turbina y van colocados a la entrada de los gases calientes o a la salida de los ciclones, o sea de tiro forzado, in ducido o una combinación de ambos, el volumen de aire manejado por el ventilador debe estar balanceado para producir una pulverización eficiente.

6 Equipo Auxiliar.- Pueden ser varios los elementos auxiliares que ayudan a obtener una mayor eficiencia del equipo, así tenemos: vibradores eléctricos, que se instalan en las paredes de la cámara y los ciclones para evitar que el producto se pegue en las paredes. También se puede instalar sistemas de control para regular la velocidad de alimentación, la temperatura de entrada de los gases, concentración del líquido de alimentación, etc.

Se instalan con frecuencia transportadores neumáticos que operan con aire frío, para de esta manera enfriar el polvo y poder maniobrarlo con mayor facilidad, pues además en algunos productos cuando el polvo está caliente se aglomera fácilmente, -- pues se absorbe la humedad del medio ambiente.

Se puede mencionar dentro del equipo auxiliar a una bomba de pistones para la inyección del líquido a deshidratar.

EFICIENCIA TERMICA DEL EQUIPO.

CALCULOS:

- Temperatura de bulbo seco del aire antes de entrar al calentador:

$$T_{gp} = 22^{\circ}\text{C}.$$

- Temperatura de bulbo húmedo del aire antes de entrar al calentador:

$$T_p = 16^{\circ}\text{C}.$$

- Humedad del aire antes de entrar al calentador. Por Gráfica - Psicométrica a 586 mm Hg.

$$Y_1 = 0.0135 \frac{\text{Kg agua.}}{\text{Kg aire seco.}}$$

- - Temperatura del aire al entrar al secador.

$$T_{g1} = 200^{\circ}\text{C}.$$

- Temperatura del líquido de alimentación.

$$T_{LI} = 70^{\circ}\text{C}.$$

- Temperatura del bulbo seco en el aire a la salida del secador:

$$T_{g2} = 75^{\circ}\text{C}.$$

- Temperatura del bulbo húmedo del aire a la salida del secador:

$$T_s = 40^{\circ}\text{C}.$$

- Temperatura del producto (polvo), después de la salida del secador:

$$T_{L2} = 35^{\circ}\text{C}.$$

- Humedad del aire al salir del secador. Por gráfica psicométrica:

$$Y_2 = 0.0475 \frac{\text{Kg de agua}}{\text{Kg aire seco}}$$

- Calor específico del aire: Dato tomado de (10).

$$C_{pa} = 0.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

- Calor específico del vapor de agua (10).

$$C_{pv} = 0.45 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

- Calor específico de la maltodextrina (10).

$$C_{pMD} = 0.304 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

- Calor específico del líquido de alimentación:

$$C_{pL} = 0.7912 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Se alimenta al secador una solución con el siguiente análisis:

Agua - - - - - 70%

MD - - - - - 30%

Se alimentan al secador 545.4 l/hr de una solución con una densidad de 1.129 gr/cm³ (a 20°C).

Alimentación: 545.4 x 1.129 = 617.7 Kg/hr.

Agua en la alimentación 617.7 - 184.71 =
430.99 Kg/hr.

Sólidos en la alimentación: 617.7 x 0.3 =
184.71 kg/hr.

Humedad base seca en la alimentación:

$$x_1 = \frac{0.7}{1-0.7} = 2.33 \frac{\text{Kg agua}}{\text{Kg sólido seco}}$$

Humedad base seca del producto:

$$x_2 = \frac{0.05}{1-0.05} = 0.052 \frac{\text{Kg agua}}{\text{Kg sólido seco}}$$

- Balance de Humedad:

Se hace un balance de humedad a la entrada y a la salida para determinar la cantidad de aire seco.

$$Ls(x_1 - x_2) = Gs(y_2 - y_1)$$
$$Gs = \frac{184.71(2.33 - 0.052)}{(0.0475 - 0.0135)} = 1510.27 \frac{\text{Kg aire seco}}{\text{hr}}$$

- Balance de Entalpías:

Hacemos un balance de entalpías a la entrada y a la salida del secador, para determinar las pérdidas por radiación y la eficiencia.

Entalpia a la entrada es igual a la entalpia del aire mas la entalpia de alimentación:

$$H_E = H_{G1} + H_{L1}$$

- Entalpia del aire de entrada: se obtiene aplicando la siguiente fórmula (13).

$$H_{G1} = Gs(0.24 + 0.45y_1)(T_{g1}) + Y_1$$

$$H_{G1} = 1510.27(0.24 + 0.45 \times 0.0135)(200) + 538.5 \times 0.0135 = 85.307 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

- Entalpia del líquido a la entrada: Se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned}H_{L1} &= LsC_{pL}(T_{L1}) + x_1C_{p\text{agua}}(T_{L1}) \\&= 184.71 \times 0.7912(70) + (2.33 \times 1.0 \times 70) \\&= 40332.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\end{aligned}$$

- Entalpia total a la entrada:

$$H_E = H_{G1} + H_{L1} = 125\ 639.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

- Entalpia del aire a la salida:

$$\begin{aligned}H_{G2} &= Gs(0.24 + 0.45y_2)(T_{G2}) + y_2 \\&= 1510.27(0.24 + 0.45 \times 0.0475)(75) + 538.5 \times 0.0475 \\&= 68114.17 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\end{aligned}$$

- Entalpia del producto a la salida.

$$\begin{aligned}H_{L2} &= LsC_{pMD}(T_{L2}) + x_2C_{p\text{agua}}(T_2) \\&= 184.71 \times 0.304 \times 35 = 0.052 \times 1 \times 35 \\&= 2\ 301.48 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\end{aligned}$$

- Entalpia total a la salida:

$$\begin{aligned}H_S &= H_{G2} + H_{L2} \\&= 70\ 415.65 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\end{aligned}$$

- Las diferencias de entalpias nos da las pérdidas por radiación:

$$\begin{aligned}R &= H_E - H_S \\&= 125\ 639.30 - 70\ 415 \\&= 55\ 223.65 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{R}{H_E \times 100} \\&= 43.9\%\end{aligned}$$

- EFICIENCIA TERMICA:

$$\begin{aligned}n_T &= \frac{(1 - \%R/100) (T_{G1} - T_{G2})}{(T_{G1} - T_{Gp})} \\&= \frac{(1 - 0.439) (200 - 75)}{(200 - 22)} \\&= 39.3\%\end{aligned}$$

Nota: La eficiencia térmica de los secadores por atomización, suele ser a menudo muy baja (12); principalmente - en secadores empleados para deshidratar alimentos, en que, por las características del producto no se pueden aislar las paredes de la cámara.

CAPITULO IV.

CINETICA DE LAS REACCIONES

ENZIMATICAS SOBRE EL ALMIDON.

Reacciones degradativas del almidón.- Estas modificaciones se hacen por tratamiento ácido, enzimático, térmico, mecánico o por combinación de ellos.

(A) Por tratamiento ácido la degradación del almidón se obtiene glucosa.)

(B) Por tratamiento enzimático se llega a obtener -- una mezcla de maltosa, glucosa y dextrinas de alto peso molecular.)

C) Existe evidencia de que el almidón sufre degradaciones cuando es sometido a esfuerzos mecánicos durante un tiempo mas o menos prolongado.

D) Por combinación de estos procesos podemos obtener dextrinas y pirodextrinas.

Hidrólisis Enzimática.- Es conocida la acción hidrolítica de diferentes tipos de enzimas sobre el almidón. Estas enzimas se encuentran en secreciones digestivas o en las células de los animales, vegetales o microorganismos. (Las enzimas se caracterizan por la alta especificidad de su acción,) lo que elimina el efecto de las reacciones colaterales. (En este sentido la hidrólisis ácida del almidón para producción de D-glucosa ha sido prácticamente sustituida por el proceso enzimático, mas controlable y que da lugar a mayor pureza del producto.)

Las enzimas que mas se emplean en los trabajos de -

hidrólisis del almidón son las alfa y beta amilasas, las glucoamilasas y las hidrolasas de los oligosacáridos; (las alfa-amilasas se encuentran en casi todas las células vivas y su acción se caracteriza por la ruptura al azar de los enlaces alfa-D --- (1 - 4), de las cadenas amilósicas con conversión amplia del almidón a azúcares reductores.) (Las beta-amilasas, de origen vegetal, hidrolizan rápidamente las cadenas exteriores del almidón a maltosa, pero no pueden sobrepasar el enlace alfa-D-(1 - 6), de manera que, cuando termina la reacción, dejan como residuo una dextrina de alto peso molecular.)

(Las glucoamilasas presentes en los organismo y los tejidos animales hidrolizan completamente el almidón a D-glucosa.) Finalmente, las hidrolasas de los oligosacáridos son capaces de convertir los oligosacáridos provenientes del almidón a D-glucosa.

La acción del alfa amilasa difiere según su origen - y ello se debe a diferencias en su composición o a la presencia de otras enzimas en cantidades pequeñas. Svanborg y Myrback, --hah comparado la acción de las alfa-amilasas, de origen fungal y de saliva sobre el almidón de papa, demostrando que el alfa-amilasa de malta produce glucosa, mientras que la alfa-amilasa de origen fungal no la produce. Kung (14), compara la acción de varias alfa-amilasas sobre una fracción lineal del almidón de maiz, encontrando que mientras algunas enzimas degradan muy rá-

pidamente al sustrato a dextrinas de bajo peso molecular, otras lo hacen muy lenta; este efecto según el autor, no es atribuible sino a verdaderas diferencias existentes entre las enzimas.

CARACTERISTICAS DE LAS AMILASAS.

ALFA-AMILASA

Hidroliza los enlaces alfa-1-4

Produce productos, los cuales tienen una configuración alfa en C₁ de las unidades de reducción de glucosa.

Poseen un mecanismo de ataque endo.

Decrece rápidamente la habilidad de las amilasas al colorear azul con el yodo.

Decrece rápidamente la viscosidad de las soluciones de almidón.

Poseen la habilidad de romper los puntos alfa-1-6.

BETA-AMILASA

Hidroliza los enlaces alfa
-1-6

Produce productos, los cuales tienen configuración beta en C₁ de las unidades de reducción de glucosa.

Poseen un mecanismo de ataque exo.

Decrece lentamente la habilidad de la amilasa al colorear azul con el yodo.

Decrece lentamente la viscosidad de las soluciones de almidón.

No poseen la habilidad de romper los puntos de alfa -1-6.

ALGUNAS CONSTANTES FISICAS DE LAS ALFA-AMILASAS CRISTALINAS.

PRODUCCION	CEBADA DE MALTA	PANCREAS DE PUERCO	SALIVA HUMANA	ASPERGILLUS ORIZAE	BASILLUS SUBTILIS	BASILLUS STEAROPHILUS.	SEUDOMAS SACHARO-PHILA.
%de N ₂	13.4	15.9	17.0	14.9	16.0	15.0	---
Actividad por mg/enzima	135	690	980	310	500	---	5700-6000 [⊕]
pH Optimo	4.0-5.8	6.8	6.9	4.8-5.8	6.0	5.0	5.25-5.75
Rango de actividad de pH - Optimo.	4.9-9.1	7.0-8.5	4.8-11	5.5-8.5	4.8-8.5	---	4.5-8.0
Punto Isoelectrico % Solubilidad a 2°, pH 7	5.7 15	5.2-5.6 0.6	5.2-5.6 0.3	4.2 10	5.4 6	4.8 ---	--- ---
Energía de activación.	7050	13500	10650	(0°C-12) (12°C-11000)	14000	0-15 15-40	14400 8500
Temperatura óptima.	35°C	37°C	40°C	40°C	40°C	65°C	---
Peso Molecular	59500	45000	---	51000	48700	15600	---
Coficiente de extinción E 1% 280 m.	---	26	26	19.6	25.3	---	---

⊕ Actividad por mg de N₂

Estructura de las alfa amilasas (15).- --

La estructura primaria de una proteína se refiere a una secuencia de aminoácidos que la componen. La composición de los 5 aminoácidos cristalinos de la alfa amilasa fueron determinadas, los cuales son: la amilasa salival humana, amilasa del páncreas de puerco, amilasa de bacillus subtilis, amilasa aspergillus o rizae, amilasa de bacillus stearothermophilus. Con excepción de la amilasa bacillus stearothermophilus, todas las amilasas cristalinas son ricas en tirosina y triptofano, y consecuentemente se extienden con un coeficiente alto de extinción a 280 m. Todas las amilasas contienen una gran cantidad de ácido aspártico y glutámico; de aquí que son ácidas. Las amilasas de la saliva humana y la pancreática del puerco muestran un rasgo raro de la composición de los aminoácidos. En esto estriba el contraste con las tres amilasas microbiales.

El número residual de aminoácidos por molécula en las cuatro alfa amilasas cristalinas.θ

A continuación se da un cuadro detallando esto en donde los números de los residuos fueron calculados sobre los números enteros, para cada ácido sobre la composición de los aminoácidos mediante la siguiente relación:

$$N = (Mw)sd(AA)/(Mw)aa(100).$$

Donde: N = No. de residuos; (Mw)sd = Peso molecular de la enzima determinado sobre los datos de sedimentación y difusión; -- (Mw)aa = peso molecular del aminoácido particular; (AA) = los gramos de aminoácidos formados por 100 gr de proteína.

* El No. total de residuos no incluye al glutamato y aspargina to, puesto que estos son incluidos dentro de los ácidos glutámico y aspártico. El análisis no permite la separación del glutamato y asparginato para ser calculados, pero son combinados para calcularlos sobre el amoniaco formado durante la hidrólisis de la enzima.

Grupos Finales.- Las determinaciones de los - grupos finales fueron determinadas sobre dos de las cinco alfa amilasas, por ejemplo: la alfa-amilasa aspergillus orizae y alfa-amilasa B. Terearothermophilus. Akabori e Ikeneka, determinaron la N-terminal de aminoácidos de A. Orizae con flurodinitrobenzoico. Esta alfa-amilasa tiene un simple residuo de alanil del grupo N-terminal; por hidrólisis parcial ácida de la proteína con dinitrofenil proveniente de la secuencia de aminoácidos en la cadena N-terminal; por el método de hirazenólisis Ikeneka determinó los grupos C terminales; encontrando tres C terminales de aminoácidos: serina, alanina y glicina.

Grupos funcionales.- fueron estudiadas -- or dos métodos: a).- La variación de Km y Vm con pH; b).- Inactivación de la enzima por modificación química de la proteína.

La estructura secundaria y terciaria de las - alfa amilasas Luiderstrom-Lang definieron la estructura secundaria, en la cual las cadenas de los polipéptidos se desdoblan y la estructura terciaria como el desdoblamiento de las cade--nas de los polipéptidos que se agrupan en especies dentro de - la molécula de la proteína.

Estructura cuaternaria de la alfa-amilasa.- - La estructura cuaternaria de una proteína se refiere a la asociación de dos o más moléculas de subunidades en la cual independientemente posee las estructuras primarias, secundarias, - terciarias. Una de las alfa-amilasas nativas muestra este fenómeno. La alfa-amilasa de B.Subtilis contiene 1/2 g de átomo de zinc en adición a 3-7 g de átomos de calcio por 50 000 g de -- proteína. Se demostró que la alfa amilasa cristalina tiene una constante de sedimentación (S_{20w}) de 6S, la cual correspondió a un peso molecular aproximado de 100 000. Este valor es aproximadamente el doble para las demás alfa amilasas, cuyos pesos moleculares fueron determinados. De cualquier manera, la sedimentación de la enzima baja de velocidad con los agentes gela-

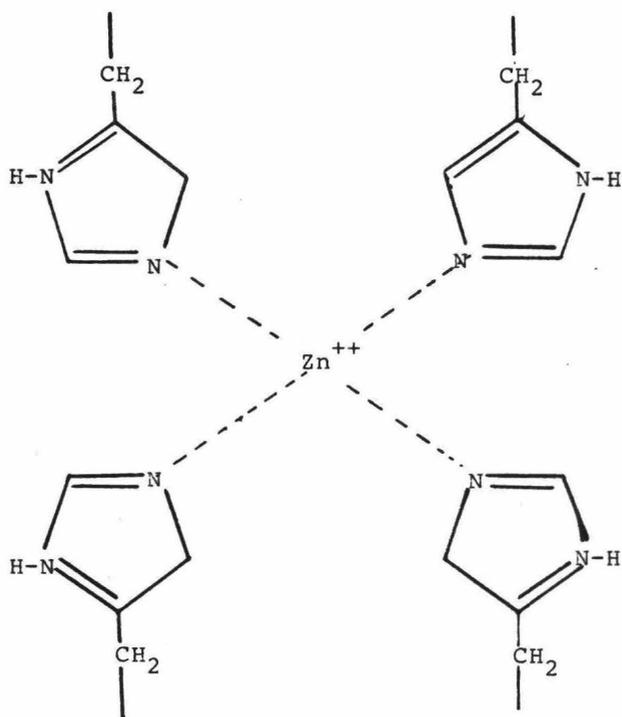
tinizantes, la constante de sedimentación (S_{20w}), se ve en --- Na_2 -EDTA sobre 6S a 4S. Ambos son homogéneos en la ultracentrifuga, el número de secuencia de los agentes; junto con Na_2 -EDTA pueden ser usados en una sedimentación constante baja; así, 1, 10, fenantrolina y 8 hidroxiquinolina también efectúan la conversión de 6S a 4S. La débil unión de los cationes tales como citrato y oxalato producen sedimentaciones originales heterogéneas. - Removiendo la secuencia de los agentes por diálisis contra un -- contenido de zinc bufferizado se restablece la forma 6S.

Por determinación del peso molecular de la forma 6S sobre 96 900 es casi el doble del 4S (48 900), fué calculada a alfa amilasa nativa de *B. Subtilis* de su dímero. Se demostró que el uso de 6SZn fué una correlación directa el poner en libertad el Zn causado por EDTA y la conversión de 6S a 4S sobre la enzima. La diálisis de la 6S con Ca-EDTA también produce la forma 4S, así se demostró el zinc y no el calcio es el responsable de la dimerización. Otros cationes también han intervenido en la habilidad de dimerización: Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Al^{+++} , a falta de efecto, el Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , dan una misma dimerización. Cuando la concentración de Zn^{++} es más de $2 \times 10^{-9} M$, ocurre un alto grado de asociación de dimerización.

El efecto de pH en la velocidad de sedimentación en 0.1M de acetato de sodio, 5mM de acetato de calcio y ácido acético, demostró que S_{20w} decrece de 6.2S a 4.4S, como el pH de la solución de enzima varía entre 6.5-5.0. Abajo de pH 5, el S_{20w} permanece constante a 4.4; sobre el pH de 6.5 permanece --- constante a 6.2. La transformación ocurre entre 6.5-5.0. Posiblemente se involucre un grupo de imidazol en los procesos de dimerización.

Propiedades Físicas de las Alfa-Amilasa.- Ya se resumió las constantes físicas de las alfa-amilasas.

Peso Molecular.- Las amilasas del páncreas, *B. Subtilis* A. *Orizae* tienen un peso molecular de 50 000, esto es del monómero. El dímero formado en presencia de iones Zinc, tiene un peso molecular de 96 900.



MONOMERO DE LA ENZIMA.

Efecto de la Temperatura.- a $35^{\circ}C$, el pH óptimo es de 6. Cuando la temperatura se incrementa, su cambio óptimo es en dirección a pH 7, observándose que las condiciones estables -- son a $65^{\circ}C$ y un pH de 6, a altas temperaturas la solución debe rá ser neutra.

La ventaja de trabajo de esta enzima a altas temperaturas, nos demuestra que la temperatura óptima es a $70-75^{\circ}C$, - mientras que, a $30^{\circ}C$ su actividad decrece hasta la mitad.

Tipo de las cadenas sobre los grupos de aminoácidos		Alfa-amilasa pancreática	Alfa-amilasa B-Subtilis	Alfa-Amilasa S.T philus	Alfa-Amilasa Aspergillus O.
AMINOACIDOS.		de puerco.			
ACIDO	Ac.Aspártico	49	53	11	61
Acido.	Ac.Glutámico	32	43	22	28
Básico	Lisina	15	25	6	17
Basico	Arginina	15	17	3	9
Básico	Histidina	11	12	4	19
Básico	Prolina	14	14	22	29
Amida.	Glutamina	---	5	3	5
Alcohol	Serina	19	24	6	36
Hidroxilo	Asparginina	---	--	--	--
Hidroxilo	Treonina	17	23	8	7
Azufre	Metionina	6	5	3	9
Azufre	Cistina	9	0	4	39
Hidrógeno	Glisina	40	39	9	34
Parafina	Alanina	35	29	8	26
Parafina	Valina	30	25	11	30
Parafina	Leucina	40	23	9	25
Parafina	Isoleucina	28	17	7	16
Aromático	Fenilamina	13	18	6	31
Aromático	Tirosina	15	24	3	10
Aromático.	Triptofano.	4	15	0	5
TOTAL DE RESIDUOS		388	406	145	432

Acción Cinética de las Alfa Amilasas.- La expresión general de la estequiometría para las reacciones enzimáticas; -- puede describirse por la siguiente ecuación de equilibrio:



La cinética de la estequiometría es dada por la ecuación de Briggs Haldane, Michaelis-Menden:

$$r = k_2 \cdot ES = \frac{k_2 E_t S}{(S + k_{-1} + k_2)/k_1} = V_m S / (S + K_m)$$

donde:

r = Velocidad inicial

E = Concentración de la enzima libre.

E_t = Concentración total de la enzima y es la suma de $E + ES$.

ES = Concentración de la enzima ligada al sustrato.

S = Concentración del sustrato.

k_1, k_{-1}, k_2 = Constantes de velocidad específica de los pasos individuales en la estequiometría.

V_m = Velocidad que alcanza la enzima cuando es saturado con el sustrato y es igual a $k_2 E_t$; K_m es la razón $(k_{-1} + k_2)/k_1$, que generalmente se le ha llamado constante de Michaelis, la recíproca es una medida de la afinidad de la enzima para el sustrato.

Sobre las ecuaciones de Michaelis-Menden cuando $S \ll K_m$ la reacción es de primer orden con respecto al sustrato; cuando $S \gg K_m$, la reacción es de orden cero con respecto al sustrato; y cuando $S = K_m$ la velocidad inicial, $r = 1/2 V_m$. Así, la cinética de la reacción amilolítica es más complicada que el descrito

aquí por la ecuación de Michaelis-Menden, porque la forma de a ataque de la enzima al sustrato puede hacerlo de tres maneras:
a) mecanismo de cadena simple, b) mecanismo de cadena múltiple
c) mecanismo de ataque múltiple.

En el mecanismo de cadena simple, toda la enzima de--
grada a una molécula a un polímero simple antes de encontrar
un polímero anterior.

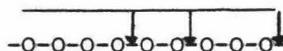
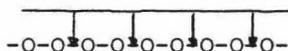
En mecanismo de cadena múltiple, el estado despues de
la hidrólisis, remueve productos simples, se desprende la enzi
ma del polímero y sigue desdoblando a otros polímeros a molécu
las simples.

El mecanismo de ataque múltiple puede considerarse un
híbrido de los dos primeros; en este estado de teoría de la en
zima, el encuentro con los polímeros se efectúa un ataque al -
mismo tiempo, desdoblando despues una serie de productos des--
pues encuentra a las moléculas de los polímeros anteriores.

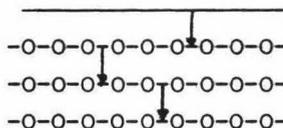
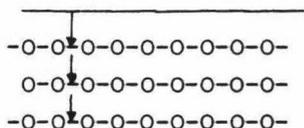
Exo-amilasas.

Endoamilasas.

a) Ataque a cadena simple.



b) Ataque a cadena múltiple.



c) Ataque múltiple.



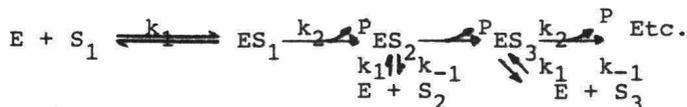
Diagrama de la acción teórica original de exo y endo-amilasas.⊕. Donde:

O = unidades de alfa D glucosa;

- = uniones 1-4.

⊕ Los ejemplos dados para exoamilasas donde se ilustra la acción de beta amilasa, la cual ataca la molécula sobre las cadenas no reductoras (O-); la endo amilasa (alfa-amilasa) se previene que es capaz de atacar algunos puentes interiores de la molécula.

Las siguientes reacciones pueden escribirse para la estequiometría de los procesos múltiples de ataque:



En estos procesos la constante de Michaelis, Km es igual a k_{-1}/k_1 .

Mediciones cinéticas de la alfa-amilasa.- En general se aprovecha la medición de la cinética de las amilasas es la determinación del estado de la velocidad inicial como una función de la concentración del sustrato. Esto es acompañado por la determinación de desaparición del sustrato con el tiempo, y súalmente por mediciones de decremento en la habilidad de colorear con el yodo por el sustrato o por la determinación de aparición de los productos con el tiempo.

Los dos procesos fundamentales expresados por la estequiometría de la enzima (formación del complejo intermediario enzima-sustrato), y la subsecuente descomposición del complejo a productos), son cinéticamente representados por las constantes de Michaelis, K_m , y la velocidad mínima, V_m , la cual es -- proporcional a la constante de velocidad, k_2 , por el rompimiento del complejo.

El mecanismo de la acción de alfa amilasa.- Generalmente se cree que una parte de la molécula de enzima es la responsable en la acción de la misma. Esta parte de la enzima es la que determina el sitio de acción y puede definirse como un número limitado de aminoácidos distantes o alejados (por ejemplo, por proteólisis), quedando un campo inactivo de la enzima. El sitio activo más alejado puede dividirse en dos partes funcionales: a) los aminoácidos involucrados en la unión con el sustrato, son los sitios de unión de los grupos, y b) los aminoácidos involucrados en los rompimientos de las uniones (s), los grupos catalíticos, de acuerdo a la expresión estequiométrica general para la reacción enzimática, dado anteriormente, la unión del sustrato involucra grupos de el paso de k_1 en la formación del complejo sustrato-enzima; estos grupos imparten a la enzima la mayor porción específica del lado sustrato y especificidad del producto. Los grupos catalíticos promueven el paso k_2 . Este es el paso de rompimiento de los enlaces, la cual toman lugar después de que el sustrato tiene que ser propiamente alineado sobre la enzima por los grupos en esos enlaces.

Los de pH - Temperatura.- Estos factores son adversos en la distribución de los productos intermediarios producidos por la alfa-amilasa salival humana. Se argumenta que en estas condiciones se reduce el número de colisiones activados, y así los ataques en el proceso de ataque múltiple se limita. Las digestiones llevadas a la temperatura de 26°C y pH 10.3, T 70°C y pH 7 revelan tal influencia.

de las uniones alfa-1-4(-); c).- formación de nuevos hemiacetales reductores (\emptyset) y la difusión de uno de los productos claves sobre los sitios activos; d) rearrreglo del sustrato para llenar los sitios de enlaces y una segunda hidrólisis para dar maltosa; e).- Formación de un nuevo grupo acetal y difusión de la maltosa ($O-\emptyset$) sobre los sitios activos, los fragmentos sobrantes del polisacárido pueden ser nuevamente llenados en los mismos sitios para una tercer hidrólisis efectuándose un desdoblamiento o puede difundirse sobre los sitios activos; el número de enlaces es mostrado aquí (5) hipotéticamente.

Mecanismo propuesto para el rompimiento de los enlaces en la hidrólisis de una alfa-1-4 glucosídica unido por la alfa amilosa, en el paso "A" el ión carboxilato ataca al enlace, -- desplazando la union del oxígeno; el cual captura un protón a causa del ión imidazol. En el paso "B" la beta-carboxiacetal es ter es hidrolizado, con el auxilio del grupo imidazol, dando - productos; "C" Se regenera la enzima.

Se demostró que al usar ^{18}O -isotópicamente enriquecido con agua la alfa-amilasa cataliza la ruptura de C_1O del enlace glucosídico del almidón t glicógeno. Varios estudios con diferentes alfa-amilasas indicaron que el grupo catalítico de la α alfa-amilasa probablemente es un ión carboxilato y un ión imidazol. Stein y Fisher postularon un mecanismo para la alfa-ami^llasade desdoblamiento de enlaces de doble desplazamiento, la - cual da retención de configuración alrededor del carbono C_1 a la mitad de reducción. En este mecanismo el ión carboxilato ac-- túa como un nucleófilo y ataca al C_1 de las unidades glucosi-- dicas unidas a los grupos que dan una reacción compleja. El -- ión carboxilato desplaza al oxígeno glucosídico con una carga negativa la cual es neutralizada por la transferencia de un -- protón a causa del ión imidazol. Una alta energía del compuesto, la beta - carboxilato ester, resulta como un intermediario de-- crece la hidrólisis dando un producto que tiene una configura-

Acción Cinética de las Alfa Amilasas.- La expresión general de la estequiometría para las reacciones enzimáticas; -- puede describirse por la siguiente ecuación de equilibrio:



La cinética de la estequiometría es dada por la ecuación de Briggs Haldane, Michaelis-Menden:

$$r = k_2 \cdot ES = \frac{k_2 E_t S}{(S + k_{-1} + k_2)/k_1} = V_m S / (S + K_m)$$

donde:

r = Velocidad inicial

E = Concentración de la enzima libre.

E_t = Concentración total de la enzima y es la suma de $E + ES$.

ES = Concentración de la enzima ligada al sustrato.

S = Concentración del sustrato.

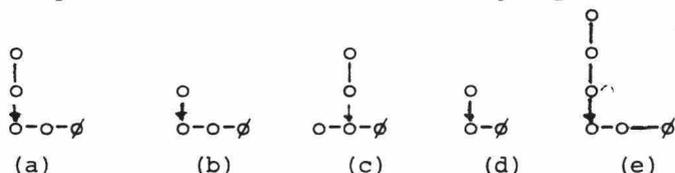
k_1, k_{-1}, k_2 = Constantes de velocidad específica de los pasos individuales en la estequiometría.

V_m = Velocidad que alcanza la enzima cuando es saturado con el sustrato y es igual a $k_2 E_t$; K_m es la razón $(k_{-1} + k_2)/k_1$, que generalmente se le ha llamado constante de Michaelis, la recíproca es una medida de la afinidad de la enzima para el sustrato.

Sobre las ecuaciones de Michaelis-Menden cuando $S \ll K_m$ la reacción es de primer orden con respecto al sustrato; cuando $S \gg K_m$, la reacción es de orden cero con respecto al sustrato; y cuando $S = K_m$ la velocidad inicial, $r = 1/2 V_m$. Así, la cinética de la reacción amilolítica es más complicada que el descrito

ción alfa, en el carbono C_1 de la reducción a la mitad, en la figura anterior muestra la reacción y los intermediarios propuestos en este mecanismo.

Una alternativa de mecanismo implica la generación de un ión carbonio libre en C_1 , fué sugerido por Mayer y Lerner. La reacción es completa a través de S_N1 de solvólisis por agua. La estereoquímica de los productos es determinada por una "guidance", específica de la molécula del agua por la enzima.



Estructura de los oligosacáridos ramificados formados durante la acción de la alfa amilasa sobre los polisacáridos - (amilopectina y glicógeno): (a) 6^3 -alfa-maltosil-maltotriosa; (b) 6^3 -alfa-glucosilmaltotriosa; (c) 6^2 -alfa-maltosil-maltotriosa; (d) 6^2 -alfa-glucosil-maltosa (panosa); (e) 6^3 -alfa-malto---triosimaltotriosa. Los oligosacáridos (a)-(d), son ciertos (segundo paso) alfa-dextrinas límites que son formados por varios alfa-amilasas; (e) es un estado propio de las alfa-dextrinas - límites producidas por alfa-amilasa humana.

Donde: O = unidades alfa-glucosídicas, Ø = unidades de glucosa reductores, - = 1-4 (enlaces), ↓ = enlaces 1-6.

Acción individual de las alfa-amilasas.- la amilólisis de la amilosa por alfa-amilasa salival.- Los productos que obtienen por esta enzima son: maltosa, maltotriosa, y maltotetraosa, en una razón molal de 2.39:1.

Amilólisis de la amilopectina.- Puesto que la alfa-amilasa no hidroliza las uniones glucosídicas alfa-1-6, se puede distinguir dos pasos en la amilólisis salival; el primer paso, con una concentración relativamente baja de la enzima producción

dose maltosa (42%), maltotriosa (28%), y alfa-dextrinas límites (30%). Estos productos degradados contienen enlaces alfa-1-6 y alfa -1-4. La razón molar de maltosa: maltotriosa será 2.20:1, la cual es bajo con relación (2.39:1), producido sobre amilosa. Los productos descompuestos por la amilólisis de la amilopectina es diferente del esperado sobre la descomposicion de la amilosa.

CAPITULO V.

PARTE EXPERIMENTAL.

SERIE DE EXPERIENCIAS.

Debido a que no se tenía ninguna referencia en la literatura sobre la aplicación de este tipo de secado, se inició -- tentativamente la experimentación aplicando condiciones para el secado de leche.

- Temperatura de los gases de entrada	135°C
- Proporción de sólidos	50%
- Alimentación.	85 l/hr.

Esta prueba no dió resultado, ya que el producto se pegó a las paredes de la cámara sin -obtener nada de polvo; se hizo una segunda prueba con las mismas condiciones, variando - algunas veces la temperatura y otras veces la alimentación, -- sin obtener buenos resultados, pues el producto se pegaba en - las paredes de la cámara.

Como uno de los factores más importantes en el secado por atomización de sustancias orgánicas es el % de sólidos en la alimentación (11); se procedió a determinar el apropiado a nuestro producto.

Determinación del % de sólidos en la alimentación.- - Se procedió a determinarlo haciendo pruebas con diferentes contenidos de sólidos a partir de 50%; se fué disminuyendo de 5% cada vez el contenido de sólidos para ver que variación había.- Se emplearon en cada caso 4 boquillas con diferentes capacidades e iguales presiones en cada caso para ver cual era la capacidad mas apropiada.

Los datos de las capacidades y ángulos de aspersión fueron tomados del catálogo No. 25 de "Spraying Systems Co.", --- págs. 1,36,37, aplicando los factores de corrección según la densidad del producto.

Los resultados de esta experimentación aparecen en la tabla No. 1, se encontró que el secado era más eficiente empleando un contenido de sólidos entre 25 y 35% con bajas capa-

tidades de alimentación.

Para determinar de una manera más exacta este contenido de sólidos, se hizo una serie de experiencias a 24,26,28,30, 32 y 34% de sólidos, aplicando en cada caso 4 diferentes tipos de boquillas, que aplicando diferentes presiones nos producen capacidades semejantes pero con ángulos de aspersion diferentes, dándonos de esta manera una idea del ángulo de aspersion mas apropiado que es muy importante, pues de él depende la --- distancia recorrida por la partícula antes de llegar a las paredes.

En la tabla No. 2 se observa que el porcentaje mas apropiado de sólidos en la alimentación es 30%, pues fué donde mejor tipo de partículas se obtuvo de un tamaño regular y con menos tendencia a adherirse a las paredes de la cámara; si se disminuye este contenido de sólidos se obtienen partículas mas pequeñas que se van a la atmósfera disminuyendo la capacidad del equipo (la cámara de secado). Se observa tambien estas series de experiencias que el ángulo de aspersion más apropiado era aproximadamente 50° dado por la boquilla 52-28 a 140.7 --- Kg/cm², pues era el que presentaba menos adherencia a las paredes; obteniéndose un polvo con excelentes características de color, solubilidad, densidad aparente y aspecto.

Determinación de la Eficiencia Optima del Secador.- == Se hicieron una serie de experiencias con el objeto de ver si se podía mejorar la capacidad de alimentación y la temperatura de los gases de entrada, para mejorar la eficiencia del equipo

En la tabla no. 1 aparecen los resultados en cada caso se usó temperaturas de alimentación diferente aumentando cada vez 5°C, en cada caso se aplicaron diferentes capacidades de alimentación usando la misma boquilla a diferentes presiones.

Se observa en esta tabla que la temperatura que nos ofrece mayores ventajas es 200°C, pues a mayores temperaturas empieza a quemarse el producto; deteriorando el producto, que --

determinan la calidad del mismo. Se observa tambien que el flujo adecuado es de 545.4 l/hr, pues si se aumenta este producto empieza a adherirse a las paredes de la cámara debido a que no llega completamente seco.

TABLA I.

PRUEBA No.	%Solidos	Boquilla	Presión	T.E.T.S.	H.REL	%H	Kg/hr	OBSERV.
1	50	56-28	2000	135	70	30	-- --	Prod.
2	50	54-28	2000	140	70	30	-- --	pegado
3	50	52-28	2000	145	70	30	-- --	em las
4	50	50-28	2000	150	70	30	-- --	paredes
5	45	"	"	155	70	30	-- --	"
6	45	"	"	160	70	30	-- --	"
7	45	"	"	165	70	30	-- --	"
8	45	"	"	170	70	30	10 60	"
9	45	"	"	175	70	30	9 80	"
10	40	"	"	180	70	30	8 100	"
11	40	"	"	185	70	30	7 120	"
12	40	"	"	190	70	30	6 140	"
13	40	"	"	195	70	30	5 150	"
14	35	"	"	200	70	30	4 160	"
15	35	"	"	200	70	30	4 180	"
16	35	"	"	200	70	30	5 200	"
17	35	"	"	205	70	30	2 160	Regular
18	30	"	"	205	70	30	3 180	empieza
19	30	"	"	205	70	30	3 200	a que--
20	30	"	"	205	70	30	4 200	masse.
21	30	"	"	200	70	30	2 120	Buena
22	25	"	"	200	70	30	3 140	Calidad
23	25	"	"	200	70	30	3 150	"
24	25	"	"	200	70	30	4 160	"
25	25	"	"	200	70	30	4 150	"
26	26	"	"	200	70	30	4 150	"
27	26	"	"	200	70	30	4 160	"
28	26	"	"	200	70	30	5 170	"
29	26	"	"	200	70	30	3 160	"
30	26	"	"	200	70	30	3 170	"
31	26	"	"	200	70	30	4 175	"
32	28	"	"	200	70	30	4 180	"
33	28	"	"	200	70	30	3 165	"
34	30	"	"	200	70	30	4 170	"
35	30	"	"	200	70	30	4 175	"
36	30	"	"	200	70	30	5 180	"
37	30	"	"	200	70	30	5 185	"
38	30	"	"	200	70	30	5 185	"
39	30	"	"	200	70	30	5 185	"
40	30	"	"	200	70	30	5 185	"
41	30	"	"	200	70	30	5 180	"
42	32	"	"	200	70	30	6 190	Producto
43	32	"	"	200	70	30	6 200	quemado.
44	32	"	"	200	70	30	7 210	"

TABLA No. 2.

Prueba No.	%Sólidos	Boquilla	Presión	T.E.T.S.	% H	Kg/hr.
45	30	56-28	2 000	190 80	3	180
46	30	54-28	2 000	190 80	3.5	200
47	30	52-28	2 000	190 80	4	210
48	30	50-28	2 000	190 80	4.5	220
49	30	50-28	2 000	200 70	5	185
50	30	50-28	2 000	200 70	5	185

Se puede observar que las pruebas 37 a 40 y de 49 a 50 se obtiene un producto bueno tanto en calidad y rendimiento, -- las condiciones de operación son:

% Sólidos	30
Boquilla	50-28
Presión	2 000
T.E.	200
T.S.	70
H.Rel./Abs.	30
Centrifug.	Un lavado.
% Humedad	5
Kg/hr	185

Al variar algunas variables, tales como las temperaturas de entrada y salida, varía la humedad del producto y su rendimiento, si las temperaturas son altas y el producto empieza a quemarse, si las temperaturas son bajas, el producto sale muy húmedo y se empieza a pegar en las paredes de la cámara del secador.

Al aumentar el contenido de % de sólidos, se empieza a dificultar tanto en la centrifugación como en el secado; si disminuimos el % de sólidos, baja el rendimiento, por lo tanto el secado resulta antieconómico.

Al aumentar la presión de inyección del licor en las condiciones encontradas se empieza a pegarse el producto en las paredes y sale muy húmedo el producto; si se disminuye dicha presión, el producto sale muy seco empezándose a quemarse.

Considerando un proceso experimental para investigar - los efectos de tiempo, temperatura, concentración; permaneciendo constante la cantidad de enzima específica; se medirá el % - de azúcares reductores (equivalente en dextrosa), en una reacción simple enzimática. Para cuantificar estos efectos usaremos un diseño factorial $2 \times 2 \times 3$. (16).

DISEÑO EXPERIMENTAL.

<u>Exp. No.</u>	<u>Temperatura</u>	<u>% Concentracion θ en horas.</u>	
	x_1	x_2	x_3
1	75	0.30	0.50
2	80	0.30	0.50
3	75	0.35	0.50
4	80	0.35	0.50
5	75	0.30	1.00
6	80	0.30	1.00
7	75	0.35	1.00
8	80	0.35	1.00
9	75	0.30	1.50
10	80	0.30	1.50
11	75	0.35	1.50
12	80	0.35	1.50

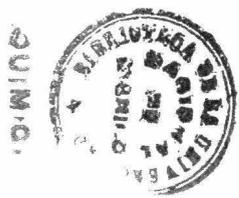
RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL DISEÑO PRESENTADO.

Exp. No.	Diseño de la Matriz			Computación de la Matriz.				Medición de la respuesta.	
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	Valor de "Y"	"Y" Estimada.
1	75	0.30	0.50	22.5	37.5	0.150	11.250	20.5	20.70271
2	80	0.30	0.50	24.0	40.0	0.150	12.000	17.0	17.50301
3	75	0.35	0.50	26.5	37.5	0.175	13.125	19.0	19.07526
4	80	0.35	0.50	28.0	40.0	0.175	14.000	16.0	16.32956
5	75	0.30	1.00	22.5	75.0	0.300	22.500	21.2	21.19960
6	80	0.30	1.00	24.0	80.0	0.300	24.000	18.0	17.60609
7	75	0.35	1.00	26.2	75.0	0.350	26.250	19.6	19.09962
8	80	0.35	1.00	28.0	80.0	0.350	28.000	17.0	16.66602
9	75	0.30	1.50	22.5	112.5	0.450	33.750	21.9	21.69649
10	80	0.30	1.50	24.0	120.0	0.450	36.000	18.0	18.38757
11	75	0.35	1.50	26.2	112.5	0.525	39.375	18.7	19.12399
12	80	0.35	1.50	28.0	120.0	0.525	42.000	17.0	17.00246

- 79 -

Para evaluar el diseño experimental y determinar la dependencia que existe entre las variables consideradas, se puede expresar mediante una ecuación de regresión, el cual es un simple polinomio lineal de las variables independientes. -
 cada una multiplicada por una constante, b_i, la ecuación sería:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$



La evaluación consiste en computar los valores de las constantes de los coeficientes individuales de las variables y la interacción entre ellas para hacer lo anterior se usó un diseño de programa de computación de sistema matricial.

Designación de los coeficientes. Coef.de Regresión.

b_0	-937.1208
b_1	3.7893105
b_2	7.2551746
b_3	3519.2236328
b_{12}	-0.0278504
b_{13}	-12.5748529
b_{23}	-24.9765472
b_{123}	0.0929547

Sustituyendo los valores obtenidos en la ecuación, tendremos:

$$y = -937.1208 + 3.7893105x_1 + 7.2551746x_2 + 3519.2236328x_3 - 0.0278504x_1x_2 - 12.5748529x_1x_3 - 24.9765472x_2x_3 + 0.0929547x_1x_2x_3.$$

Que es el modelo de la ecuación de regresión múltiple para llevar a cabo este proceso.

Se puede observar que los resultados obtenidos en el programa de diseño propuesto es el adecuado y como lo que midió fué con respecto al rendimiento, también se ve que el experimento No. 10 es el más eficiente: estos datos son:

Exp, No.	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	Y
10	200	140.7	0.30	28160	60.00	42.240	8448.0	89.3

Y estimada.

89.55151.

De estos datos se puede determinar que las condiciones óptima para nuestro proceso son:

Temperatura - - - - - 75°C.
% Concentración - - - - - 30
Tiempo Reacc. hr - - - - - 0.5

EN EL SECADO:

Considerando un proceso constante de secado y para -- investigar las condiciones óptimas en cuanto al rendimiento de la operación, las variables presión, temperatura y concentra--- ción serán variadas; para efectuar esto, usaremos un diseño fac torial $2 \times 2 \times 3(16)$.

DISEÑO EXPERIMENTAL.

Exp. No.	Temperatura.	Presión	% Concentración.
	x_1	x_2	x_3
1	180	140.8	0.26
2	200	140.8	0.26
3	180	147.8	0.26
4	200	147.8	0.26
5	180	140.8	0.28
6	200	140.8	0.28
7	180	147.8	0.28
8	200	147.8	0.28
9	180	140.8	0.30
10	200	140.8	0.30
11	180	147.8	0.30
12	200	147.8	0.30

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL DISEÑO PRESENTADO.

Exp.No.	Diseño de la Matriz			Computación Matriz				Medición de la Respuesta.	
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	Valor de Y	Y estimada.
1	180	140.8	0.26	25344	46.8	36.608	6589.44	85.0	85.31665
2	200	140.8	0.26	28160	52.0	36.608	7321.60	85.6	85.34473
3	180	147.8	0.26	26604	46.8	38.428	6917.04	86.0	86.00610
4	200	147.8	.26	29560	52.0	38.428	7685.60	85.3	85.51855
5	180	140.8	0.28	25344	50.4	39.424	7096.32	87.0	87.21387
6	200	140.8	0.28	28160	56.0	39.424	7884.80	86.7	87.44751
7	180	147.8	0.28	26604	50.4	41.384	7449.12	88.0	86.74951
8	200	147.8	0.28	29560	56.0	41.384	8276.80	87.6	86.77778
9	180	140.8	0.30	25344	54.0	42.240	7603.20	89.0	89.11230
10	200	140.8	0.30	28160	60.0	42.240	8448.00	89.3	89.55151
11	180	147.7	0.30	26604	54.0	44.340	7981.20	87.0	87.49316
12	200	147.8	0.30	29560	60.0	44.340	8868.00	87.4	87.93701

Para evaluar el diseño experimental y determinar la dependencia que -- existe entre las variables consideradas, se puede expresar mediante una ecuación de regresión, la cual es un simple polinomio lineal de las variables independientes, cada una multiplicada por una constante, b_i, la ecuacion seria:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

La evaluación consiste en computar los valores de las constantes de los coeficientes individuales de las variables y la interacción entre ellas, para hacer lo anterior se usó un diseño de programa de computación de sistema matricial.

DESIGNACION COEFICIENTES.	COEFICIENTES DE REGRESION.
b_0	189.0227
b_1	-2.1584959
b_2	-354.5844727
b_3	3.0706091
b_{12}	4.4198074
b_{13}	0.0479117
b_{23}	-35.3852692
b_{123}	0.2197926

Sustituyendo los valores obtenidos en la ecuación, --
tendremos:

$$y = 189.0227 - 2.1584959x_1 - 354.5844727x_2 + 3.0706091x_3 + 4.4198074x_1x_2 + 0.0479117x_1x_3 - 35.3852692x_2x_3 + 0.2197926x_1x_2x_3.$$

Que es el modelo de la ecuación de regresión múltiple, para llevar a cabo este proceso. Se puede ver que los resultados obtenidos con el programa del diseño propuesto es el adecuado; lo que se midió fué el % de azúcares reductores (D.E.), óptimo para nuestro producto que es el 20%; por lo tanto, el experimento No. 1 es el más eficiente; estos datos son:

Exp. No.	Diseño de la matriz Computacion de la matriz							Medicion	Resp.
	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	Y	Y est.
1	75	0.30	0.50	22.5	37.5	0.15	11.250	20.5	20.7

De estos datos se puede determinar que las condiciones óptimas para nuestro proceso son:

Temperatura - - - - - 200°C.
Presión - - - - - 140.7Kg/cm².
% de Concentración - 30.0

CAPITULO VI.

EVALUACION ECONOMICA.

INVERSION FIJA: Está formada por la inversión del costo del equipo, la instalación del equipo, el costo de edificios, terrenos, etc.

a) Costo del equipo:

- Un secador por atomización, con una cámara de 64.9m^3 , con dos ciclones separadores, con válvulas, todo de lámina de acero inoxidable tipo 304, No. 16, incluyendo todas sus partes como son: bomba de alta presión, quemador de gas, ventilador, tamiz, vibrador, etc.....

\$ 750 000.00

- Tanque de acero inoxidable tipo 304, de 15 000 l, empleado para la preparación del líquido:

\$ 30,000.00

- Herramientas y equipo de limpieza.

\$ 5 000.00

COSTO TOTAL DEL EQUIPO:

\$ 785 000.00

b) Instalación del equipo.

- Instalación del equipo; instalaciones eléctricas, de agua, gas, drenaje, etc.

\$ 30 000.00

c) Costo del terreno y edificios, \$ 70 000.00

TOTAL DE INVERSION FIJA:

\$ 885.000.00

Base de Cálculo:

Se toman como base los gastos originados durante un día de trabajo, se trabajarán tres turnos al día, empleando 22 hrs. de trabajo y dos horas para la limpieza del equipo. La planta operará 6 días de la semana y 51 semanas al año; haciendo un total de:

$51 \times 6 = 306$ días de trabajo al año.

Los gastos se repartirán entre los días de trabajo.

Producción por día: La producción teórica es:
(12 000/22 = 545.4 l/hr de una solución con una densidad de ---
1.129 a 20°C.

Alimentación: $545.4 \times 1.129 = 615.7$ Kg/hr.

Sólidos en la alimentación:

$615.7 \times 0.3 = 184.71$ Kg/hr.

$184.71 \times 22 = 4\ 063$ Kg polvo/día.

Pero hay una merma aproximada de 7% debido a pérdidas del polvo arrastrado por los gases de salida, y por producto no recuperable que se adhiere a las paredes del secador:

Producción efectiva:

$4\ 063 - 4\ 063(0.07) = 3\ 778.5$ Kg Polvo/día.

GASTOS DE FABRICACION.

- Costo de materia prima: se alimentan al secador ----
15.7 Kg/hr de una solución con las siguientes características:

Agua 70%

Almidón 30%

Alimentación:

$615.7 \times 22 = 13\ 545$ Kg/día.

agua	= $0.7 \times 13\ 545 \times 0.0011$	\$	10.40
almidón	= $0.3 \times 13\ 545 \times 3.60$		14 628.60
enzima			375.00
Sal			5.00
Dióxido de cloro			<u>80.00</u>
T o t a l			15 099.10

a) MANO DE OBRA DIRECTA: Un operario especializado --
puede perfectamente operar el equipo y envasar el producto,

3 operarios a \$ 74.00/día c/u = \$ 222.00

Se añaden 15% por gastos de Seguro Social, pensiones,
vacaciones, gratificaciones y prestaciones.

$222 \times 1.15 = \$ 255.30$ /día.

b) SERVICIOS:

Energía Eléctrica.- HP instalados en el equipo: --
15 HP; trabajan durante 22 hrs. diarias con una eficiencia de --
60%

$$15\text{HP} \times 22 \text{ hrs} \times 0.6 = 198 \text{ HP/día.}$$

Iluminación. 6 focos de 100 watts durante 12 hrs.

$$12 \times 6 \times 100 / 1000 = 7.2 \text{ Kw-hr/día.}$$

Consumo de energía eléctrica

$$155.2 \text{ Kw-hr/día a } \$ 0.55$$

$$155.2 \times 0.55 = \$ 85.36/\text{día.}$$

c) Combustible.

77 Kg de gas doméstico (70% butano, 30% propano) a --
\$ 0.82 / Kg. \$ 63.40/día.

Agua para la limpieza: Se consumen diariamente 5 m^3 a \$ \$1.10/ m^3
\$ 5.50

MANTENIMIENTO: Se considerará el 5% anual de la inversión fija, en el se incluyen las reparaciones, refacciones, accesorios y mano de obra.

$$885\ 000 \times 0.05 = \$ 44\ 250.00/\text{año.}$$

DIVERSOS: Consideramos el 0.5% de la inversión fija:

$$885\ 000 \times 0.005 = \$ 4\ 425.00/\text{año.}$$

SUPERVISION DIRECTA: El 10% de la mano de obra.

$$255.3 \times 0.1 = \$ 25.53$$

LABORATORIO. El 5% del total de mano de obra:

$$(255.3 + 25.53) \times 0.05 = \$ 14.04$$

ENVASADO Y ALMACENAJE:

$$(15\ 099.10 + 255.40 + 154.26) \times (0.01) = \$ 155.08/\text{día.}$$

DEPRECIACION DEL EQUIPO:

Se considera el 10% de la inversión fija de la planta
a 10 años: $885\ 000 \times 0.1 =$ \$ 88 500.00

IMPUESTOS:

Se considera el 2% de la inversión fija.

$$885\ 000 \times 0.02 =$$
 \$ 17 700.00

SEGURO DE LA PLANTA .

Se considera el 2% de la inversión fija.

$$885\ 000 \times 0.02 = \$ 17,700.00$$

RENTA DEL LOCAL.

Va en proporción al área ocupada por el equipo, incluyendo el almacenaje que es aproximadamente de 100 m² con una renta diaria de 0.55\$/m².

$$100 \times 0.55 \times 365 = \$ 20\ 075 / \text{año.}$$

TOTAL DE GASTOS DE FABRICACION: EN MILES DE PESOS:

Mano de Obra/ año	93.184
Supervision directa	9.318
Laboratorio.	5.124
Servicios.	47.203
Materia Prima.	4 620.324
Renta del local	20.075
Seguro de fábrica.	8.850
Depreciación.	88.500
Mantenimiento Equipo:	<u>44.250</u>
T o t a l - - - - -	4,936,828

Costo del Producto.

Se supone que a 100% de eficiencia se fabrican -----

1 100 ton/año.

$$\$ 4,945,678 / 1,100 = \$ 4,488.00 / \text{ton.}$$

GASTOS DE ADMINISTRACION Y VENTAS.

Se considera un 20% del costo por tonelada de fabricación.

$$4,496 \times 0.20 \times 365 = \$ 328\ 208.00$$

GASTOS DE DISTRIBUCION Y PROPAGANDA:

$$4,496 \times 0.10 \times 365 = \$ 164,104.00$$

ENVASADO DEL PRODUCTO:

Se vende al consumidor en bolsas de polietileno revestidas de bolsas Kraft con una capacidad de 30 Kg/unidad.

El costo del producto aumenta con el precio del envase en \$ 150.00/ton.

$$4,496.00 + 150 = \$ 4\ 646.00 / \text{ton.}$$

CARTA ECONOMICA DE PRODUCCION.

Base: 1 año de fabricación.

MILES DE PESOS.

1.- COSTOS VARIABLES.

Materia prima.	4,620.324
Mano de Obra.	93.184
Servicios.	47.203
Mantenimiento.	44.250
Diversos.	4.425
Supervisión directa.	9.318
Laboratorio	5.124
Envasado y almacenaje.	<u>47.454</u>
	4,871.282 = <u>V</u>

2.- COSTOS FIJOS.

Depreciación.	88.500
Impuestos.	17.700
Seguro.	8.850
Renta.	20.075
Gastos Admón.y Ventas.	328.208
Gastos Dist. y Propaganda.	164.104
Gastos de Envase.	<u>142.500</u>
	769.937 = <u>F</u>

Se consideran vendidas 950 ton/año a \$ 7 000/ton.
con una producción real de 1 000 ton/año, la fábrica está --
diseñada para trabajar al 100% de capacidad produciendo ----
1 100 ton/año.

A continuación calcularemos el punto de equilibrio
entre lo vendido y lo producido de acuerdo con la siguiente -
fórmula:

$$Z = nS - (nV + F) = n(S - V) - F$$

donde:

Z = Utilidades brutas en miles de pesos.

n = No. de unidades (toneladas), producidas por año.

s = precio de las ventas netas en miles de pesos.

V = Costos variables.

F = Costos fijos.

$V/n = 4,428 \text{ \$/ton.}$

Costo total $1\ 000 \times 4.871 + 769.937 = 5,640.937.$

Valor de lo producido = $1\ 000 \times 7 = 7\ 000.$

Valor de lo vendido = $950 \times 7 = 6\ 650.$

Al 100% de capacidad = $1\ 100 \times 7 = 7\ 700$ miles de pesos.

$Z = 950 \times 7 - 5\ 640.937 = 950(S - V) - 769.937$

$(S - V) = \frac{1\ 779.000}{950} = \$ 1.87/\text{unidad.}$

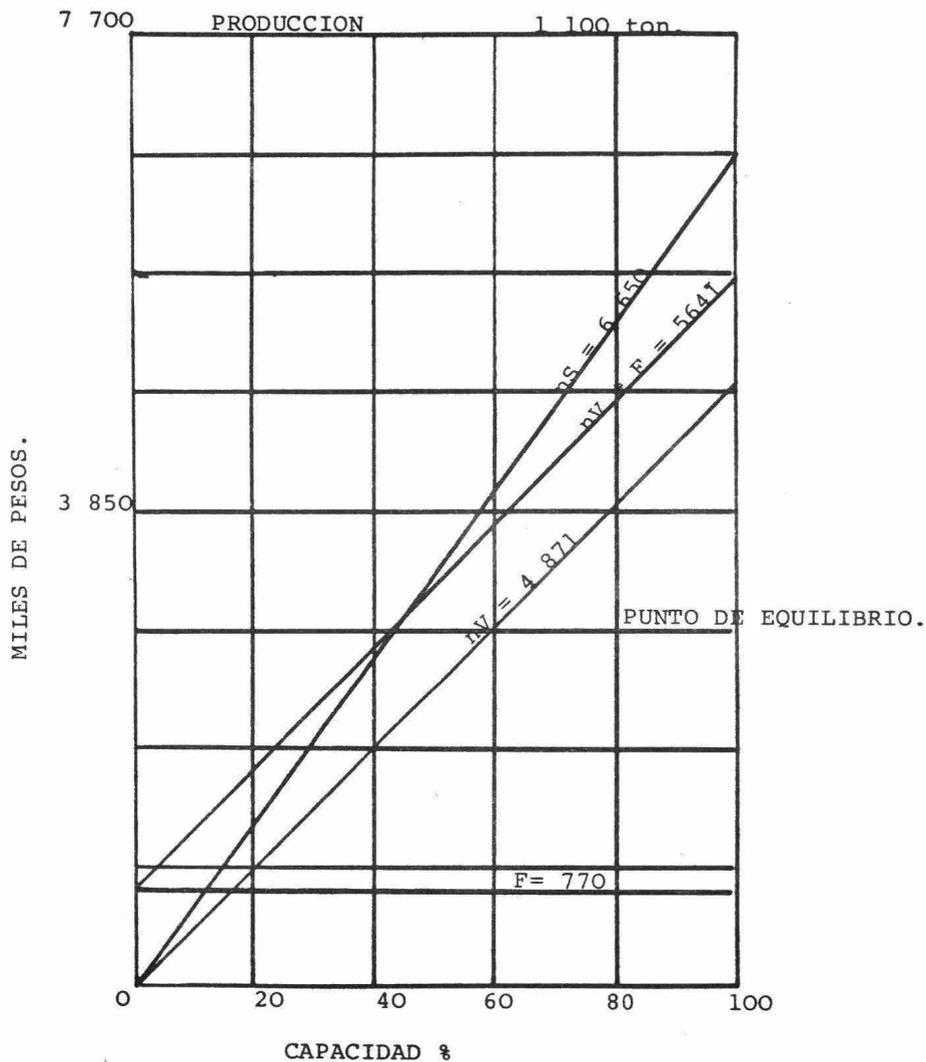
Punto de Equilibrio = $\frac{769.937}{1.87}$

= 411.13 Unidades.

% de Capacidad.

$\frac{100 \times 411.13}{950 / 0.8633} = 41\%.$

CARTA ECONOMICA DE PRODUCCION.



CAPITULO VII.
CONCLUSIONES.

Aunque se comprende bastante bien los cambios químicos que se suceden cuando el almidón es sometido a los agentes degradantes, no por ello han sido resueltos los problemas relacionados con la reproducibilidad de los resultados y con la obtención de propiedades específicas en los productos.

En general, se observa que, cuando se realiza un proceso de degradación, son las propiedades de utilización del material -- (viscosidad, contenido de azúcares reductores, color, etc.), -- las que son observados. Esto trae como consecuencia que, debido a la sensibilidad de los cambios químicos a factores tales como la temperatura, la composición inicial del tipo de almidón, etc. haya heterogeneidad en los productos en cuanto a su composición. Esto es especialmente cierto para los procesos de dextrinización e hidrólisis ácida.

La hidrólisis enzimática especialmente cuando se trabaja con enzimas altamente purificadas, produce los resultados más reproducibles y los productos de mejor calidad, ya que por una parte se eliminan las reacciones secundarias incontrolables y por otra la reacción es fácilmente controlable y puede detenerse en el punto deseable. En este punto hay que hacer notar que, en casi todos los trabajos los autores emplean sus propias enzimas con lo cual pueden fácilmente repetir sus resultados, pero, debido a las fuentes diferentes enzimáticas, muchas veces los resultados de autores diferentes no concuerdan entre si. Conviene hacer notar también que existe un poco de confusión en los nombres asignados a las diferentes enzimas que tienen actividad amilolítica o sacarificante, y, por ello, es muy difícil saber, en algunos casos, si un autor ha trabajado con una enzima o con mezcla de ellas. No obstante lo anterior, creemos que este método hidrolítico aventaja al método ácido a pesar de las dificultades tecnológicas.

gicas que ofrece, es un campo que debe ser objeto de posterior estudio por sus aplicaciones.

(La hidrólisis enzimática aventaja a la hidrólisis ácida en su alta especificidad y en el menor costo de los equipos que no deben ser especialmente resistente a los agentes químicos. La hidrólisis ácida, por su parte, evita los problemas asociados con la esterilización de los equipos, los largos tiempos de --- reacción y los controles meticulosos de pH y temperatura.)

El secador utilizado es vertical de flujos concurrentes hacia abajo, pues el tipo de equipo que se ha aplicado mas frecuentemente con buenos resultados en la deshidratación de -- los productos alimenticios; este sistema de secado tiene la ventaja de obtener un producto alimenticio terminado para su dis-- tribución inmediata en el mercado.

BIBLIOGRAFIA .

(1)

Whistler, R.L. y Paschall, E.F.
STARCH, Chemistry and Technology.
Vol. II, Págs. 13, 15, 30, 32, 38, 42, 47.
Academic Press Inc.
New York, U.S.A. (1967).

(2)

Langlois, D.P. y Wagoner, J.A.,
"Production and Use of Amylose",
Vol. II, Págs. 451, 499,
Academic Press Inc.
New York, U.S.A. (1967)

(3)

Bernfeld, P. y Gurtler, P.,
"Starch XXXVIII, Improved Method for Beta-
Amylolytic Degradation of Amylose and Amylopectin",
Helv. Chim. Acta. 31, 106-108
(1948).

(4)

Meyer, K.H. y otros,
"Starch XLI" "Degradation of Amylopectin by
Beta-Amylase",
Helv. Chim. Acta. 31, 1536-40,
(1948).

(5)

^e
Banks, W. y Greenwood, C.T.,
"Fine Structure of Amylose",
The action of pullulanase as Evidence of Branching",
Arch. Biochem. Biophys, 117 (3), 674-5,
(1966).

(6)

Kerr, R.W. y Cleveland, F.C.,
"The Structure of Amyloses"
J. Am. Chem Soc. 74, 4036-9
(1952).

(7)

Lee, E.Y.C. y Otros,
"The Fine Structure of Amylopectin",
Arch. Biochem. Biophys. 125(3), 1028-30,
(1968).

(8)

Smith J.R.,
CPC International Inc.
Argo, Illinois. Págs. 2-7,
(1950).

(9)

Cox, H.E., Ph.D., Person D.D.Sc., M.Sc.
"The Chemical Analysis of Foods",
Págs. 120-1
Chemical Publishing Co., Inc.,
New York, U.S.A. (1962).

(10)

Perry, J.H.
"Chemical Engineers' Handbook" 4a. Ed.
Kogagusha (1963).

(11)

Charm, Stanley E.
The Fundamentals of Food Engineering,
Págs. 307-323,
The AVI Publishing Co. Inc.
Westport (1963).

(12)

Seltzer, E., y Settelmeyer, J.T.
Spray Drying of Foods.
Advances in Food Research,
Vol. II. Págs. 399-520,
Academic Press Inc.
New Yor, U.S.A. (1949).

(13)

Brown, G.C.,
Unit Operations,
Págs. 585-591,
M. Marín y Cía,
Barcelona, España (1956).

(14)

Tung Kung. J.F. y otros.
"A Comparation on the action of several Alpha-
amylases upon a linear fraction from corn starch",
J.Am. Soc. 75, 5548-45,
(1953).

(15)

Radley J.A.
"Starch and Derivatives",
4a. Ed., Págs. 431-489.
Chapman and Hall LTD,
London EC3 (1968).

(16)

Cortés I.E.M. y Ramírez G.P.F.
"Diseño de Experimentos, una Herramienta en
Investigación y Optimización Experimental",
Págs. 52-53.
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo ,
Vól. V, Núm 3,
México, D.F. (1973).

(17)

Schweyer E. Herbert.
"Process Engineering Economics"
Pág. 83-107,
Mc Graw Hill Book Co.
New York, U.S.A. (1955).