

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

E S T U D I O D E L G L U T E N D E M A I Z
C O M O
M A T E R I A P R I M A I N D U S T R I A L

TESIS

que presenta para su examen profesional de Químico

Jorge Canales Rodall.

México, D.F.

1950.

997



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.

S U M A R I O :

- I. INTRODUCCION
- II. GENERALIDADES
- III. PROTEINAS CONTENIDAS EN LOS CEREALES

PARTE EXPERIMENTAL :

- IV. OBTENCION DEL GLUTEN EN LA INDUSTRIA DEL ALMIDON
- V. COMPOSICION DEL GLUTEN
- VI. LA ZEINA O PROLAMINA DEL MAIZ.
- VII. LA LEUCINA.
- VIII. OTRAS APLICACIONES DEL GLUTEN EN SU ASPECTO INDUSTRIAL
- IX. CONCLUSIONES
- X. BIBLIOGRAFIA

I - INTRODUCCION

El hecho de tener México una producción abundante de maíz y el notable desarrollo de las industrias basadas en el aprovechamiento de subproductos y desperdicios de las grandes industrias, me han inducido a escribir este trabajo.

Los principales residuos en la fabricación de almidón de maíz son, por orden de aprovechamiento:

LOTE, del cual se podrían extraer furfural y celulosa y emplearlos en la fabricación de resinas sintéticas y adhesivos, así como sus productos de nitración en pinturas y barnices.

AGUAS DEL COCIMIENTO DEL MAIZ, empleadas como medios de cultivo de bacterias y levaduras y sus concentrados como refuerzos de alimentación animal.

GLUTEN DE MAIZ, al que se refiere este trabajo, para la fabricación de resinas sintéticas a partir de la zeína y productos de la hidrólisis del mismo, usados en la industria farmacéutica.

GERMEN DE MAIZ, del que se ha extraído el aceite de maíz; puede ser empleado como alimento humano, previo tratamiento y adición de sustancias de que carece para ser alimento más completo.

SECADO Y PREPARACION DE CASCARILLA Y PASTAS DE DESPERDICIO en el lavado del almidón, que actualmente se usan como forraje.

Los productos ya industrializados en la actualidad, son almidón y aceite del maíz, que por sí solos o adicionados de las ventas del forraje dan a esta industria rendimientos económicos considerables.

II - GENERALIDADES

1. Proteínas
2. Estructura de las Proteínas
3. Distribución del Nitrógeno Total en los Hidrolizados de Proteínas
4. Amino Acidos Aislados de las Proteínas
5. Equilibrio Acido Básico en los Amino Acidos
6. Reacciones Características de las Proteínas

II - GENERALIDADES

1. PROTEINAS

Las proteínas (proteico primario) que sólomente son diferentes de los hidratos de carbono y de las grasas, por contener, además de hidrógeno y oxígeno, nitrógeno, contienen con frecuencia azufre. Las proteínas son los principales productos de constitución de organismos animales y vegetales. El protoplasma de células vegetales y animales, en el que se origina el metabolismo y por lo tanto, la vida de los organismos, está formada por substancias proteicas fundamentalmente.

No es posible diferenciar las proteínas entre sí por simples análisis elementales, ya que la composición centesimal es casi la misma, oscilando entre límites muy estrechos. Por esto se han clasificado, por sus solubilidades, en disolventes varios, en solubles y fibrosas. A las proteínas solubles se les llama también globulares. Las proteínas fibrosas existen en tejidos animales como se ven, de manera similar a la celulosa en las plantas. Las principales proteínas fibrosas son: queratina, proteína del tejido epitelial del pelo, de los cuernos, uñas y plumas; el colágeno, proteína del tejido conjuntivo, del cual se extrae la gelatina; elastina, proteína de los tejidos conectivos elásticos. En la seda existe la fibroína, que es la proteína más simple del grupo de proteínas fibrosas.

Todas las proteínas fibrosas se caracterizan por su insolubilidad en disolventes neutros.

Las proteínas solubles suelen agruparse en 6 tipos fundamentales:

- I. - Albúminas, soluble en agua pura.
- II. - Globulinas, insolubles en agua pura, pero solubles en soluciones diluidas de sales de ácidos y bases fuertes, por ejemplo, cloruro de sodio.
- III. - Glutelinas, sólomente solubles en ácidos o álcalis muy diluidos.
- IV. - Prolaminas, solubles en alcohol de 80%, pero insolubles en agua o alcohol absoluto.
- V. - Histonas, fuertemente básicas y solubles en ácidos diluidos.
- VI. - Protaminas, fuertemente básicas y solubles en agua.

Existen en la naturaleza proteínas conjugadas con un componente no proteico y se les llama heteroproteidos y al grupo no proteico se le llama componente prostético (prostethos, poner sobre).

Todas las proteínas contienen carbono, hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno y algunas de ellas, cantidades pequeñas de azufre y fósforo. La composición centesimal se encuentra entre los límites siguientes:

Carbono	50-56%
Hidrógeno	6.8-7.3%
Oxígeno	21 -24 %
Azufre	0.2-0.4%
Nitrógeno	15 -18%

Las proteínas tienen un índice de refracción muy elevado, sus soluciones desvían la luz polarizada hacia la izquierda; la rotación específica, varía con la concentración de proteínas y sales presentes en las soluciones y desde luego, con la naturaleza química del soluto. El calor de combustión de 1 gramo de sustancia proteica oscila en re 5,000 y 6,000 calorías.

El estudio de las proteínas es extraordinariamente difícil, debido a que son sumamente sensibles y sus propiedades se alteran con gran facilidad. Se llama desnaturalización a esta alteración de sus propiedades y generalmente viene acompañada de una disminución de solubilidad. Se desnaturalizan por acción de ácidos o álcalis, calor, por ciertos disolventes y productos químicos, luz ultravioleta y hasta por una simple agitación. En ocasiones la reacción es reversible, pero esto no sucede frecuentemente.

Las proteínas no tienen puntos de fusión ni de descomposición característicos y aún en los casos en que se han podido cristalizar, la pureza de una muestra determinada o la identidad de muestras de diferentes procedencias no pueden establecerse por los medios ordinarios del punto de fusión. Otras dificultades provienen de que las proteínas están constituidas por moléculas gigantes y cuando parece que se disuelven, lo que forman en realidad son soluciones coloidales. Si a pesar de la magnitud de la tarea, se ha logrado conocer algo de su naturaleza química, esto es fruto de la gran capacidad y habilidad de los experimentadores. Fermentos, hormonas y ciertas vitaminas, se encuentran en la naturaleza en forma de grupos prostéticos o de proteínas y en general, gran parte de los organismos está formada fundamentalmente por proteínas, teniendo fisiológicamente gran importancia en todos los órdenes.

2. ESTRUCTURA DE LAS PROTEINAS

Las proteínas se hidrolizan por los ácidos, álcalis y por los fermentos. Las proteínas simples, no conjugadas, dan como único producto en la hidrólisis una mezcla de aminoácidos. En 1820, al hidrolizar la gelatina con ácido sulfúrico diluido, Braconnot obtuvo la glicina, denominada también glucocola. Tuviéron que transcurrir 18 años antes de que se demostrase que la glicina de Braconnot tenía nitrógeno; la sustancia es el ácido amino-acético, H_2NCH_2COOH . Durante 50 años, el aislamiento de aminoácidos a partir de hidrolizados de proteínas era una cuestión de azar, más que un problema de investigación sistemática.

El aislamiento cuantitativo es tarea muy difícil. La cristalización fraccionada está sujeta a limitaciones, ya que muchos aminoácidos son sustancias muy similares y que apenas difieren en sus solubilidades respectivas. La destilación fraccionada no es posible, ya que los aminoácidos funden a temperaturas relativamente altas y acompañadas de descomposición, así que en el aislamiento de distintos aminoácidos se debe prescindir de las técnicas usuales de la química orgánica y emplear métodos especiales.

La introducción del ácido fosfo-wolfrámico como reactivo precipitante, dió lugar al descubrimiento de la arginina y otros aminoácidos. El ácido aspártico se aisló precipitando sus sales de bario o de calcio con alcohol. El método principal de separación sistemática de hidrolizados de proteínas se llevó a cabo destilando los ésteres de los aminoácidos, ya que estos compuestos se pueden destilar sin que se descompongan. Este procedimiento y el de la fenil-hidrazina, fueron empleados por Fischer en 1901 para aislar y separar hidratos de carbono y

con estos métodos se aislaron la valina, prolina y la exiprolina. El método de Dakin (1918 es una modificación al método original de Fischer y consiste en extraer previamente los aminoácidos neutros, incluyendo la prolina, con alcohol n-butílico húmedo. De aquí los distintos aminoácidos se separan por cristalización fraccionada o por destilación fraccionada de los ésteres. El residuo de la extracción con alcohol butílico consiste en aminoácidos ácidos y básicos que son precipitables con ácido fosfo-wolfrámico. En todos estos aislamientos, las dificultades técnicas son tan elevadas que suele ser muy raro obtener rendimientos superiores al 60%.

Un fraccionamiento más perfecto se logra por el método del transporte eléctrico: el producto resultante de hidrolizar una proteína se separa en fracciones que contienen aminoácidos neutros, ácidos y básicos, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de su solución a un pH de 5.5; los componentes ácidos emigran al ánodo y los básicos al cátodo.

El hidrolizado con álcalis calientes es rápido y completo, pero produce -- una intensa racemización de los aminoácidos. El triptofano y la tirosina no se destruyen con los álcalis, pero sí con los ácidos minerales, por lo cual se suele aplicar la hidrólisis alcalina para valorar ambos aminoácidos.

En hidrólisis ácidas se usa sulfúrico de 35% o clorhídrico de 20%, teniendo preferencia el ácido clorhídrico cuando la mezcla ha de ser esterificada posteriormente, porque no es preciso eliminar el ácido antes de esterificar. El -- ácido sulfúrico es preferido, ya que se elimina totalmente en forma de sulfato de bario cuando se emplea el método de Dakin. La hidrólisis con fermentos es lenta e incompleta, pero tiene la indiscutible ventaja de no ser destructora para los aminoácidos sensibles.

La distribución del nitrógeno total en los hidrolizados de proteínas se ha ya resumido en la siguiente tabla :

TABLA I

3. DISTRIBUCION DEL NITROGENO TOTAL EN LOS HIDROLIZADOS DE PROTEINAS

Nitrógeno amídico (-CONH₂). Una porción del hidrolizado se neutraliza con MgO; se destila el NH₃ liberado y se valora.

Nitrógeno total
(Determinación
de Kjeldahl en
una porción del
hidrolizado)

Nitrógeno básico (cistina
y ácidos con 2 NH₂).
Precipitado en una parte
alícuota del hidrolizado
con ác. fosfowolfrámico
y determinación de ----
Kjeldahl en el precipita
do.

Nitrógeno de aminoácidos
neutros y ácidos.
Determinación de Kjeldahl
en el filtrado de los fos
fowolfratos.

Cistina: 2 NH₂ (amínicos).
Determinada por el conteni
do en S de la fracción.

Lisina: 2 NH₂ (amínicos).

Arginina: -NH₂, -NH-, -C $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$

(1/4 es N amínico). Determi
nao hirviendo con sosa que
libera 1/2 del N en forma
de NH₃

Histidina: -NH₂, -NH-, -N=
1/3 es N amínico).

N.-amínico (Van Slyke)
Acs. neutros, RCH(NH)₂ COOH
Acs. dibásicos,
HCOC(CH₂)_nCH(NH₂)COOH
1/2 N de triptofano(-NH₂,
-NH-)

N.-no amínico
Prolina - Oxi-prolina (-NH
1/2 N de triptofano
(-NH₂, -NH-).

En la hidrólisis ácida se obtiene cierta cantidad de amoniaco, que se determina cuantitativamente alcalinizando una parte alícuota del hidrolizado y destilando al vacío sobre una cantidad valorada de ácido. El vacío utilizado puede ser el que nos proporcione una pequeña trompa de agua. La proporción de amoniaco producida es paralela a la cantidad de ácidos dicarboxílicos que contiene una proteína; por ejemplo, la gliadina con 46.95% de aminoácidos ácidos, produce 5.2% de amoniaco; la gelatina, que contiene solamente 9.2% de aminoácidos ácidos, no da más que 0.4% de amoniaco.

Se ha efectuado el aislamiento de 47 aminoácidos, casi todos ellos obtenidos de hidrolizados de proteínas, existiendo dudas respecto a la presencia en la naturaleza, o a otras cualidades de ciertos aminoácidos, pero de 25 de ellos se ha demostrado su existencia como componentes de proteínas, con absoluta seguridad, y se han confirmado sus estructuras por sus síntesis. Estos son los que se incluyen en la siguiente tabla, a más de algunos otros sobre los que no hay demostraciones tan completas.

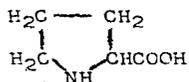
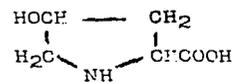
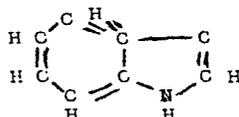
TABLA II

4. AMINOACIDOS AISLADOS DE LAS PROTEINAS

A. Aminocidos Neutros

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Investigador</u>	<u>Fecha</u>
1. Glicina	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Braconnot	1820
2. Alanina	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Weyl	1828
3. Serina	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Cramer	1865
4. Cistefina ¹	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$		
5. Cistina	$(-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})_2$	Merner	1899
6. A. dienkólico ²	$\text{H}_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})_2$	van Veen	1935
7. Ac. aminobutírico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Abderhalden	1912
8. Treonina	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Rose	1935
9. Valina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Fischer	1901
10. Nor-valina ³	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Abderhalden	1930
11. Metionina	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Mueller	1922
12. Leucina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Braconnot	1820
13. Nor-Leucina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Thudichum	1901
14. iso-Leucina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ehrlich	1904
15. Citrulina	$\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Wada	1933
16. Fenil-alanina	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Schulze	1881
17. Tirosina	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Boop	1849
18. Yododo-Tirosina (ác. yodogorgónico)	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Drechsel	1896

TABLA II (CONTINUACION)

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Investigador</u>	<u>Fecha</u>
19. Tiroxina	HO  -O-  CH ₂ CH(NH ₂)COOH	Kendall	1915
20. Dioxi-fenil-alanina ² (dopa)	HO  CH ₂ CH(NH ₂)COOH	Torquati, Guggenheim	1913
21. Dibromo-tiro-sina	HO  CH ₂ CH(NH ₂)COOH	Mörner	1907
22. Prolina		Fischer	1901
23. Oxi-prolina		Fischer	1902
24. Triptofano	 CCH ₂ CH(NH ₂)COOH	Hopkins, Cole	1901

B. Aminoácidos Ácidos

1. Ac. aspártico	HOOCCH ₂ CH(NH ₂)COOH	Ritthausen	1868.
2. Ac. glutámico	HOOCCH ₂ CH ₂ CH(NH ₂)COOH	Ritthausen	1868

C. Aminoácidos Básicos⁵

1. Arginina	H ₂ NC(=NH)NH(CH ₂) ₃ CH(NH ₂)COOH	Hedin	1895
2. Lisina	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(NH ₂)COOH	Drechsel	1889.
3. Oxi-lisina ⁴	H ₂ NCH ₂ CHOH(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)COOH	Schryver	1925

TABLA II (CONTINUACION)

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Investigador</u>	<u>Fecha</u>
4. Canavanina ²	$H_2NC(=NH)NHO(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Kitagawa	1933
5. Histidina	$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{CH} = \text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array} $	Kossel, Hedin	1896
6. Tiol-histidina ²	$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \text{SH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{CH} = \text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array} $		

1. - Pruebas indirectas de su presencia en las proteínas.
2. - No aislados directamente de las proteínas.
3. - Aislamiento no confirmado.
4. - Estructura no establecida por síntesis.
5. - Entre los aminoácidos básicos no aislados de las proteínas, pero formados en procesos biológicos, se cuenta la ornitina.

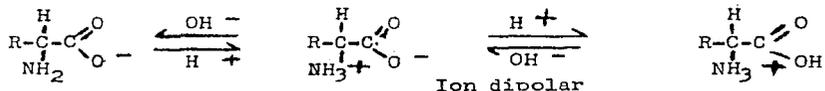
Todos los aminoácidos naturales, salvo 2 únicas excepciones, contienen un grupo de amina primario en el carbono adyacente al radical carboxílico. La pro-lina y exi-prolina pueden considerarse el grupo alfa-imino, como un grupo amino involucrado en la formación de un ciclo. Con excepción de la glicina, todos los aminoácidos contienen 1 o 2 átomos de carbono asimétricos, existiendo la - circunstancia de que todos los aminoácidos naturales tienen configuración. *l* in dependientemente del signo específico de su rotación real.

5. EQUILIBRIO ACIDO BASICO

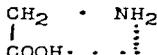
Como los aminoácidos contienen grupos carboxílico y amino, se comportan - como sustancias anfóteras que se ionizan como ácidos y como bases. El amino-ácido emigra al cátodo, si la solución es ácida, y al ánodo si se trata de so-luciones alcalinas. Existe una concentración de iones hidrógeno definida para

cada aminoácido, en la que la ionización ácida y la ionización básica son exactamente iguales. Este punto del pH es denominado punto isoelectrico. La estructura iónica explica la relativa infusibilidad, la poca volatilidad y la solubilidad, proporcionalmente escasa en el álcali absoluto y en otros disolventes orgánicos.

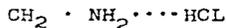
Por lo menos en los aminoácidos alifáticos existe la prueba de la forma e-lectrica neutra, que es un ion dipolar que tiene simultaneamente una carga positiva y otra negativa.



Las disoluciones acuosas de los aminoácidos, que solamente contienen un grupo básico (NH₂) y un grupo carboxilo, son de reacción aproximadamente neutra. La causa de este fenómeno en que los aminoácidos forman sales internas. Los grupos amino y carboxilo se saturan intramolecularmente, de la misma manera que se hace la neutralización extra molecular cuando se mezclan una amina y un ácido carboxílico.



Con los ácidos minerales y con los álcalis fuertes se unen los aminoácidos dando sales; las sales que forman con los primeros son del tipo a) y tienen reacción ácida; las que forman con los últimos corresponden a la fórmula b) y son básicas.



a)



b)

Por lo tanto se comportan los aminoácidos como anfóteros y poseen las propiedades de los llamados "tampones". De ello puede hacerse uso para conseguir una concentración determinada de hidrogeniones

6. REACCIONES CARACTERISTICAS DE LAS PROTEINAS

Las siguientes reacciones son características de las proteínas:

1 - Prueba de Heller:

La solución problema se trata con ácido nítrico concentrado, procurando que no se revuelvan las dos capas que se forman. En la interfase se advierte un anillo blanco en caso de que la solución en estudio contenga alguna proteína. La reacción puede utilizarse para fines cuantitativos, teniendo en cuenta que cuando la solución que se estudia contiene 0.033 g/litro, aparece el anillo a los dos o tres minutos.

2. - Reacción del ácido sulfosalicílico:

Quince o veinte gotas de una solución de ácido sulfosalicílico producen en la solución de una substancia proteica un enturbamiento o un precipitado.

3. - Prueba del ferrocianuro de potasio y ácido acético:

La solución de la proteína se trata por una solución de ácido acético al 10% hasta reacción fuertemente ácida. Luego se agregan quince o veinte gotas de solución de ferrocianuro de potasio al 10%. Un enturbamiento precipitado indica la presencia de la proteína.

4. - Reacción de Estbach:

Una parte de ácido pícrico y dos partes de ácido cítrico se disuelven en 97 partes de agua. Con este reactivo se trata la solución que contiene la proteína. Al acidular la solución con ácido acético se forma un precipitado amarillento.

5. - Reacción de biuret:

Para verificar esta reacción, se alcaliniza fuertemente la solución de albuminoide con NaOH o KOH. Se agrega gota a gota una solución al 2% de sulfato de cobre. El precipitado de hidróxido de cobre que se forma, se disuelve en el exceso de álcali al agitar la solución. Se obtiene una coloración violeta. -- Siempre debe evitarse un exceso de cobre.

Se suponía que esta reacción es característica de los enlaces pépticos. - Se ha observado que las proteínas de cadena más larga dan una coloración violeta azulosa, pero a medida que disminuye la longitud de la cadena, se observa una coloración violeta más intensa. El color es debido a la formación de un -- biuret substituido de fórmula



el cual reacciona con el hidróxido de cobre y el álcali para formar un complejo colorido.

La urea desprende biuret, $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$, cuando se la calienta. La - histidina da la reacción de biuret también. De ello se deduce que dicha --- reacción no es característica para el enlace péptico.

Un color azul violeta indica la presencia de una proteína o de una cadena polipéptica larga. Un solo agrupamiento péptico no da la reacción del biuret, cosa que se demuestra al tratar de hacer esta reacción sobre la glicilglicina. Para que se pueda efectuar esta reacción deben estar unidos dos o - tres aminoácidos, por lo menos. Esta prueba es muy útil para determinar la - presencia de pequeñas cantidades de proteína en líquidos de origen biológico.

6. - Prueba con el Reactivo de Millon:

El reactivo de Millon forma un precipitado. En caliente se obtiene una - coloración tanto para el precipitado como para la solución. Esta coloración varía del rojo rosa al rojo obscuro.

Se prepara el reactivo disolviendo en frío diez partes de mercurio metálico en diez partes de ácido nítrico concentrado ($d = 1.42$). Se deja reposar doce horas y se diluye con un volumen igual de agua.

Esta reacción es debido a la tirosina y es específica para el agrupamiento fenólico de la misma.

7. - Prueba diazoica de Pauli:

La solución de proteína se alcaliniza con carbonato de sodio y luego se trata con algunos centigramos de ácido diazobencensulfónico. Al cabo de poco tiempo se produce una coloración roja intensa. Si se acidula, vira esta coloración al amarillo rojizo. La reacción de Pauli es debida a la presencia de la tirosina y de la histidina.

Se prepara el ácido diazobencensulfónico en el momento de usarse. Para ello se procede de la siguiente manera: se disuelve un gramo de nitrito de potasio en 3 c.c. de agua y se coloca esta solución en una mezcla frigorífica. -- Cuando se ha enfriado perfectamente esta solución, se le agrega, poco a poco, y agitando continuamente, una solución incompleta, preparada en un mortero, de dos gramos de ácido sulfanílico, 3 c.c. de agua y 2 c.c. de ácido clorhídrico concentrado.

El precipitado de ácido diazobencensulfónico se filtra y se lava con algo de agua. Finalmente se seca comprimiéndolo entre hojas de papel filtro.

La reacción también se puede efectuar como sigue: a una solución de albúminoide se le agrega con la punta de una navaja, una pequeña cantidad de ácido sulfanílico y otro tanto de nitrito de potasio. Agitando el tubo de ensaye se provoca la disolución de estas substancias. Cuando ya se hayan disuelto se agrega un exceso de carbonato de sodio. La reacción se verifica con más lentitud que en el caso anterior, pero al cabo de unos cinco minutos es bastante intensa.

8. - Reacción de Adamkiewicz, Hopkins y Cole:

Esta es la prueba del ácido glioxílico. Se tratan 100 g. de solución concentrada de ácido oxálico con seis gramos de amalgama de sodio. Cuando haya cesado el desprendimiento de hidrógeno, se separa el mercurio y se diluye con -- 300 c.c. de agua.

La solución de proteína se trata con este reactivo y luego se estratifica con ácido sulfúrico. Se introduce el ácido sulfúrico por medio de una pipeta - que se sumerge hasta el fondo del tubo. En la capa de separación se forma un anillo de color rojo violeta. Esta reacción es debida al triptofano presente.

9. - Reacción de Liebermann:

La mayoría de las proteínas dan una coloración violeta o azul muy oscura cuando se calientan en presencia de ácido clorhídrico concentrado. Es específica para triptofano o derivados del indol.

10. - Reacción de Acree-Rosenheim:

Si se trata una proteína o una mezcla de aminoácidos con una pequeña cantidad de formaldehído y luego se calienta la solución en presencia de ácido clorhídrico concentrado, se obtiene una coloración que puede ser desde violeta hasta azul.

Esta es una modificación de la reacción de Liebermann y también específica para el triptófano y los derivados del indol. Con frecuencia se emplea esta reacción para determinar la presencia del formaldehído en la leche. La caseína contiene triptófano y en caso de que la leche contenga formaldehído, se efectuará la reacción.

11.- Reacción del Azufre Reducido:

Con frecuencia se obtiene una coloración negra al calentar una proteína o una mezcla de aminoácidos con un álcali y acetato de plomo. El color es debido a la formación de sulfuro de plomo. Esta reacción parece ser específica para la cistina o la cisteína, y en un sentido más estricto, para los agrupamientos -S-S- y -SH que contienen estos aminoácidos.

12.- Reacción de la ninhidrina:

Esta reacción fue propuesta por Ruhemann y estudiada posteriormente por Harding y McLean. Se puede considerar que es la más sensible para demostrar la presencia de las proteínas.

Está fundada en la coloración que produce el hidrato de tricetoninhidreona sobre los alfa aminoácidos y sobre los polipéptidos formados por los alfa aminoácidos y que contengan carboxilos capaces de reaccionar.

El reactivo se prepara disolviendo un decigramo de ninhidrina en 10 c.c. de agua. De esta solución se toman 0.2 c.c. y se colocan en un tubo de ensaye perfectamente limpio y seco. Después se agregan al mismo tubo 10 c.c. de la solución que se va a investigar. Se calienta la solución procurando que la ebullición sea tranquila y que dure un minuto contado a partir del principio de la ebullición. Luego se deja enfriar durante media hora. Si durante ese tiempo no aparece una coloración azul, es indicio de que la solución probada no contiene substancias proteicas. Esta reacción la dan todos los aminoácidos, polipéptidos y peptonas.

13.- Reacción xantoproteica:

Las proteínas son atacadas por el ácido nítrico concentrado dando un coágulo amarillo. Si se agregan unas gotas de amoníaco, tomará el coágulo un color anarajando. La reacción acusa la presencia de fenil-alanina, tirosina y triptófano.

La nitración se efectúa en los núcleos bencénicos y es, por consiguiente, específica para los núcleos aromáticos que se nitrán con facilidad. El núcleo bencénico contenido en la fenil-alanina no se nitra con tanta facilidad como el del triptófano o el de la tirosina.

14.- Reacción de Molisch:

Esta reacción es específica para los carbohidratos. Es empleada para in-

dicar la presencia de proteínas que contienen agrupamientos de carbohidratos.

Para efectuar esta reacción se agregan huellas de alfa-naftol a la solución de proteína y se estratifica con ácido sulfúrico concentrado.

Una coloración rosa o roja situada en la interfase indica la presencia del carbohidrato en la proteína. Posiblemente dependa esta reacción de la formación de furfural a partir del carbohidrato.

III - PROTEINAS CONTENIDAS EN LOS CEREALES

1. Proteínas contenidas en el Maíz
2. Composición en Amino Acidos de las Proteínas del Maíz
3. Amino ácidos Indispensables y Dispensables
4. Distintas formas del Nitrógeno

III. - PROTEINAS CONTENIDAS EN LOS CEREALES

Refiriéndonos exclusivamente a los prótidos existentes en los cereales y principalmente a los contenidos en el maíz, a continuación damos la clasificación de las proteínas según las Sociedades Americanas de Fisiología y -- Químicas Biológicas:

1. - Proteínas Simples.

- a) Albúminas.
- b) Globulinas.
- c) Glutelinas.
- d) Protaminas.
- e) Albuminoides.
- f) Histonas.
- g) Prolaminas.

2. - Proteínas Conjugadas.

- a) Nucleoproteínas.
- b) Glucoproteínas
- c) Fosfoproteínas.
- d) Hemoglobulinas.

3. - Proteínas Derivadas.

- A) Derivados Primarios.
 - a) Proteínas.
 - b) Metaproteínas.
 - c) Proteínas coaguladas.

- B) Derivados Secundarios.
 - a) Proteosos.
 - b) Peptonas.
 - c) Péptidos.

Antes de entrar en detalle, queremos recordar que los subgrupos de tal clasificación están confeccionados a base de la solubilidad, precipitabilidad, etc. de las proteínas; pruebas que no son muy satisfactorias, ya que es difícil decidir si una proteína obtenida por medio precipitante es simple o es mezcla de 2 o más que tienen relación entre sí. Por lo que respecta a la solubilidad, puede decirse también que no es prueba de homogeneidad o individualidad, ya que Hoffman-Gortner reportan que la extracción de la harina de trigo con soluciones de diferentes sales a la misma concentración, no da fracciones similares y la cantidad obtenida, así como el carácter, son marcadamente diferentes, y de acuerdo con la definición de globulina de la antes dicha clasificación americana, deberían dar las soluciones fracciones idénticas. Para mayor claridad véase el cuadro adjunto.

<u>CEREAL</u>	<u>Proteína</u>	<u>Proteosa</u>	<u>Albúmina</u>	<u>Globulinas</u>	<u>Prolaminas</u>	<u>Glutelinas</u>	<u>Autor</u>
	%	%	%	%	%	%	
MAIZ (Zea Mays)	9.63	0.06	Maizina Edestina Globulina 0.39	Zeína 5%	3.15	Osborne 1897
Trigo (Triticum vulgare)	11.41	0.21	Leucosina cuagulum* 0.39-0.27	0.63	Gliadina 3.96	Glutenina 4.68	Osborne Vorhees 1894
Centeno (Secale cereale)	12.5-12.6	Leucosina 0.43	Edestina Proteo- sas 1.7	4.0	Secalina 2.5	Osborne Clapp 1908
Avena (Avena sativa)	11.8	Avenalina 1.5	Glutina 1.25	Avenina (?) 4.0	Schryvel Buston 1926
Cebada (Hordeum vulgare)	9.12	Leucosina 0.3	Incluyen- do proteo- sas 1.95	4.0	4.5	Osborne 1895
Arroz (Oryza sativa)	7.0	0.04	0.14	0.0	6	Rosenheim Kajiura 1907

*Semejante a la leucosina por lo que respecta a su solubilidad en agua, pero diferente porque no precipita por calentamiento a 65° C y sólomente coagula por ebullición prolongada.

Sin embargo, hasta hoy día tal clasificación es de las más adecuadas, pero debemos esperar que con el incremento que va tomando la Química a este respecto, tales subgrupos sean a su vez divididos. En efecto, como se verá más adelante, existen proteínas vegetales que no es posible colocarlas con exactitud en ninguno de los grupos establecidos, ya que éstos fueron hechos para las proteínas animales.

De las proteínas simples encontradas en las plantas, ninguna ha sido reportada como perteneciente a los albuminoides, protaminas o histonas; por lo tanto, en seguida nos ocuparemos sólomente de los subgrupos restantes de dichas proteínas simples.

PROTEINAS SIMPLES

Albúminas. - Por lo que se refiere a las albúminas vegetales, es interesante hacer notar que dichas proteínas son de las que se salen de las definiciones que fueron confeccionadas en conexión con las proteínas animales. Así, por ejemplo, las albúminas animales no son precipitadas por saturación de sus soluciones con cloruro de sodio o con sulfato de magnesio; las albúminas vegetales, tales como la leucocina del trigo, son precipitadas por saturación con cualesquiera de las 2 sales y son incluidas en este subgrupo bajo las bases de su solubilidad en el agua y coagulabilidad por el calor.

Debido a la pequeña cantidad de albúminas que se obtiene de algunas semillas y la dificultad que presenta su completa separación de las globulinas, la naturaleza albuminoide de algunas de ellas no ha sido determinada. Para extraerlas, recomienda Klein tratar la harina con 4 partes de agua, dejándola reposar de manera que se asiente el material insoluble, filtrar y adicionar sulfato de amonio hasta media saturación, por lo cual precipita la albúmina. Se filtra y se trata con gran cantidad de agua, disolviéndose la mayor parte; la solución completamente clara se calienta a 65 grados C. hasta coagulación y el producto se trata con agua caliente y alcohol-éter, obteniéndose un polvo incoloro. La albúmina no coagulada, en contraposición con la coagulada, es soluble en agua y también en ácidos diluidos. La albúmina no coagulada se puede obtener de la solución acuosa a media saturación con sulfato de amonio.

Globulinas. - El subgrupo de las globulinas de las plantas es sumamente extenso, encontrándose principalmente en las semillas, como materia de reserva. La presencia de proteínas solubles en soluciones salinas fué priméramente reportada por Denis, encontrando que tales substancias podían ser extraídas con soluciones de cloruro de sodio; más tarde Weyl estudió un número considerable de semillas, observando que todas ellas contenían proteínas solubles en cloruro de sodio.

También en este grupo encontramos diferencias con las de origen animal, ya que son incompletamente coaguladas por calentamiento de sus soluciones ácidas y en algunos casos no lo son respecto de su comportamiento con las soluciones salinas saturadas. Las globulinas vegetales, a diferencia de las de origen animal, no precipitan por saturación de sus soluciones con sulfato de magnesio, siendo precipitadas con sulfato de sodio. Todas, sin embargo, son precipitadas de sus extractos por dilución o diálisis, por lo cual son incluidas dentro de este grupo, ya que el término globulina es asignado a aquellas proteínas que son insolubles en agua, pero fácilmente solubles en soluciones cali-

nas diluidas, de las cuales son precipitadas por dilución o diálisis.

El método a base de saturación con sulfato de amonio, utilizado por los químicos fisiólogos para diferenciar albúminas de globulinas, no puede ser aplicado a las proteínas vegetales, ya que muchas de ellas, que son globulinas de acuerdo con la definición original, no son precipitadas a media saturación, sino que lo efectúan a mayor concentración.

Las globulinas de las semillas pueden ser obtenidas por extracción con -- soluciones salinas neutras; por ejemplo, con cloruro de sodio al 5 o 10% y precipitación por diálisis. Hay que tener en cuenta en estas extracciones las -- transformaciones que son susceptibles de sufrir en sus propiedades, como por -- ejemplo, en su solubilidad por ácidos encontrados en las propias semillas, lo mismo que por acción bacteriana; transformaciones que hay que evitar, disminuyendo la acidez del extracto y usando preservativos bacterianos. Hawk recomienda hacer la extracción de la harina de las semillas con solución de cloruro de sodio al 10%, a 60°C., precipitación de la globulina por dilución, temperatura de 60° C. y purificación de la misma por disolución en cloruro de sodio y precipitación por diálisis.

El miembro más conocido de este subgrupo es la edestina, obtenida de las semillas de trigo, cebada, avena, arroz y maíz. Las semillas de las plantas parecen contener más de una globulina; así, por ejemplo, en el frijol, Ritthausen descubrió una globulina, a la que llamó faseolina, que constituye un 20% y alrededor de un 2% de otra globulina más soluble llamada faseolina. Lo mismo podemos decir del maíz en el que Osborne reporta 3 globulinas que difieren en sus propiedades.

Glutelinas.-- Grupo que incluye aquellas proteínas insolubles en agua, soluciones salinas y en alcoholes, pero fácilmente solubles en álcalis diluidos.

Prolaminas.-- Las prolaminas son las proteínas más importantes de los cereales, habiéndose encontrado en todos ellos, con excepción del arroz, pudiendo decir, además, que son exclusivas de éstos, ya que no han sido reportadas en otras familias de plantas. Einhoff fue el primero en describirlas en las semillas de centeno. Taddei le dió el nombre de gliadina a la encontrada en el trigo. Gorham reportó una proteína similar en el maíz, a la cual llamó zeína. Se propuso llamar a las prolaminas gliadinas; pero debido a que este nombre es usado para designar una proteína obtenida del trigo, Osborne sugirió llamar a este grupo "Prolaminas".

El carácter de esta clase de proteínas es su solubilidad en alcoholes diluidos (metílico, etílico, propílico, glicerina, etc.) y fenoles, siendo insolubles en agua y alcohol absoluto.

La cantidad de glutelinas y prolaminas en los diferentes cereales varía; en el trigo encontramos cantidades iguales de las dos, formando la casi totalidad de lo que se conoce con el nombre de gluten. El maíz y avena contienen mayor cantidad de proteínas solubles en alcohol y menor cantidad de glutelina. El arroz únicamente contiene glutelina. Csonka y Jones han obtenido nuevas glutelinas de los cereales, usando para la extracción, solución alcohólica de potasa y precipitando éstas para acidificación.

PROTEINAS CONJUGADAS.

Por lo que toca a las nucleoproteínas, son frecuentemente señaladas - como abundantes en las plantas. No obstante, los compuestos encontrados en los núcleos de las células de las plantas y en el embrión de muchos cereales, no son, según Osborne, verdaderas nucleoproteínas, sino que son ésteres o sales de proteína y ácido nucleico, ya que según definición, una verdadera nucleoproteína es aquella que cuando sujeta a digestión péptica o tratada con medio hidrolíticos, da como producto nucleína y proteína. Esta nucleína, después de tratamiento con álcali cáustico, se fracciona en una segunda proteína y ácido nucleico y éste a su vez, en ácido fosfórico, hidrato de carbono y una base púrica o pirimidica. Ninguna proteína de este tipo ha sido aislada en las plantas. De las llamadas nucleoproteínas, encontramos en las semillas de los cereales pequeñas cantidades, existiendo en mayor abundancia en los tejidos del embrión que en el endospermo.

Según las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio con la harina de maíz, se supone la existencia de lipo-proteína en las semillas de este cereal, ya que si después de haber extraído completamente la grasa por medio del éter, se deja ésta reposar por varios días, o se hace obrar sobre ella la tripsina, es posible volver a obtener por nuevo tratamiento -- con éter otra pequeña cantidad de grasa; hecho que se conoce con el nombre de lipofanerosis y que demuestra una unión débil entre lípidos y prótidos. (J. Giral)

Los 3 subgrupos restantes de las Proteínas Conjugadas no se encuentran en los cereales, por lo tanto; no nos referiremos a ellos aquí.

PROTEINAS DERIVADAS.

Es el último grupo por tratar, de las clasificaciones; grupo que incluye los productos de descomposición de las proteínas, obtenidas, ya sea por acción de agentes químicos, físicos o enzimas; y está dividido en varios subgrupos de acuerdo con la complejidad y solubilidad de los productos; así, en los derivados primarios la molécula proteica ha sufrido ligeros cambios, no así en los derivados secundarios, en los que la acción hidrolítica ha avanzado más.

De los derivados primarios, como es fácil suponer, han sido obtenidos los representantes correspondientes. Lo mismo podemos decir de los 3 representantes de los derivados secundarios: proteosas, peptonas y péptidos; caracterizados los primeros por ser solubles en agua, difusibles, no coagulables por el calor y precipitables por saturación con sulfato amónico; los segundos, igual que los anteriores, pero no precipitables por sulfato amónico, pero sí por ácido fosfotúngstico y, por último, los péptidos, que -- son combinaciones de 2 o más aminoácidos. Algunos de éstos han sido dosificados en ciertas semillas, como las proteosas dosificadas en el maíz por Osborne y los polipéptidos de la avena, trigo y maíz Jodini.

1. PROTEINAS CONTENIDAS EN EL MAIZ

Las proteínas del maíz, así como el porciento de ellas contenido en la semilla de este cereal, están reportados en el cuadro que aparece al -- final de este capítulo. Sin embargo, tales cifras no deben tomarse como absolutas, ya

que tanto la cantidad como la calidad de las proteínas en las semillas varía en las diferentes especies de plantas y aún dentro de las mismas variedades, según las condiciones bajo las cuales crece la planta: cantidad de nitrógeno disponible, longitud de la estación de crecimiento, humedad, condiciones de cultivo, etc., etc.

De las proteínas encontradas en el maíz, la más importante es la zeína, de la que trataremos con más detenimiento en el curso de este trabajo.

La otra proteína que sigue en orden e importancia es la glutelina, que Jones y Csonka obtuvieron del maíz, precipitándola del extracto alcalino -- por medio de ácido clorhídrico, a un pH de 6.8. El precipitado lo disolvieron en solución diluida de hidróxido de sodio, precipitando la glutelina alfa con sulfato amónico al 3%; en el resto del líquido, por saturación al 16% con la misma sal, se obtiene la glutelina beta.

Como se observará en el cuadro que enseguida damos, las globulinas extraídas por medio de soluciones salinas son divididas según Osborne en 3 -- clases, diferenciándolas por su grado de solubilidad y coagulabilidad, que es diferente para cada una de ellas.

Las albúminas parece que no se encuentran en el maíz, ya sea que verdaderamente estén ausentes o que no se hayan reportado, debido a la dificultad que presenta su serapación.

La composición del gluten de maíz, al que más tarde nos referiremos en un capítulo aparte, no resultó homogénea ni uniforme, debido al proceso de obtención del mismo en la fabricación de almidón, ya que las proteínas solubles no fueron controladas y fueron separadas en su casi totalidad en varios pasos, principalmente en el cocimiento del maíz y lavados posteriores del almidón. En el gluten encontramos entonces esencialmente zeína y glutelina; como esta última es soluble solamente en medio alcalino y en el proceso de fabricación de almidón siempre se operó en medios ácidos, no hubo oportunidad de su separación. También quedaron en el gluten las proteínas coagulables.

Es de suma importancia hacer notar que el nitrógeno encontrado en el -- maíz no se haya solamente en forma de compuestos proteicos, sino que se encuentra también en muy pequeña cantidad en forma de polipéptidos aminoácidos y amidas.

Un análisis aproximado de las proteínas encontradas en el maíz por Osborne y Chittenden (Am. Chem. J., 1891, 13, 453, 529), está anotado en la siguiente tabla:

	<u>NITROGENO %</u>	<u>PROTEINA %</u>
Proteosa (soluble en agua)	0.0102	0.06
Globulinas (solubles en solución de sal)		
Maisina (coagulable)	0.0417	0.25
Edestina (no coagulable en su mayor parte)	0.0181	0.10
Globulina (muy soluble)	0.0061	0.04
Zeína (soluble en alcohol)	0.8065	5.00
Glutelina (soluble en álcalis)	0.4983	3.15
Proteínas (total)	1.3609	8.60
Nitrógeno insoluble en álcalis	0.1645	1.03

2. COMPOSICION EN AMINOACIDOS DE LAS PROTEINAS DEL MAIZ

La importancia de las proteínas y su valor biológico dependen de la cantidad y calidad de los aminoácidos encontrados en su molécula. En el análisis bromatológico de materias proteicas, no es el conocimiento global de las proteínas lo más interesante, sino que lo principal es conocer si las proteínas que van a servir de alimento contienen los aminoácidos indispensables en la alimentación y en proporciones convenientes para hacer frente a las necesidades del organismo. Necesitamos también conocer la composición en ácidos aminados de las proteínas vegetales halladas en cereales como el que nos ocupa, ya que éste constituye un elemento base en la alimentación de nuestro pueblo.

Las proteínas animales están constituidas esencialmente por asociaciones de moléculas sencillas de aminoácidos y las moléculas de proteínas vegetales muestran diferencias considerables con las animales, ya que no existen dos iguales, debido a diferentes cantidades de aminoácidos y variabilidad en la composición de los mismos, así como a la composición de algunas de dichas proteínas de origen vegetal, que muestran carencias en aminoácidos. En seguida presentamos un cuadro sobre la composición en aminoácidos de las proteínas del maíz, pues son las que nos interesan en particular y especialmente la zeína, que constituye más de la mitad de las substancias nitrogenadas presentes en dicho cereal:

COMPOSICION EN AMINOACIDOS DE LA ZEINA Y GLUTENINA DEL MAIZ

	<u>ZEINA</u>	<u>GLUTENINA</u>
<u>Aminoácidos</u>		
Glicoccola	0.0	0.0
Alanina	9.8	---
Valina	1.9	---
Leucina	25.0	6.2
Serina	1.0	---
Cistina	0.0-0.9	---
Fenilalanina	5-7.6	1.7
Tirosina	5.2-5.9	3.8
Ac. Aspártico	1.8	0.6
Ac. Glutámico	31.3	12.7
Hidroxigluta	2.5	---
Arginina	1.6-1.8	7.0
Histidina	0.8	3.0
Lisina	0.0	2.9
Prolina	8.4-9	5.0
Oxiprolina	0.0	---
Triptofano	0.02.2	---
Metionina	2.2	---
Hidroxivalina	1.5	---
Treonina	1.5	---

Hay diferencias considerables entre los resultados obtenidos por diversos autores en la determinación de los amino ácidos en la zeína, ya que ve -

mos que Osborne nos reporta en contenido de leucina 19% y Schmidt y Jordan 25%, así como también existen diferencias con respecto a los resultados sobre otros amino ácidos que se han venido descubriendo posteriormente.

3. AMINOACIDOS INDISPENSABLES Y DISPENSABLES

Los organismos animales, debido a la incapacidad de sintetizar los aminoácidos a partir de los elementos que los constituyen, tienen que obtenerlos de las proteínas de la dieta, las cuales son degradadas en el tracto intestinal y absorbidos los productos de la proteólisis y distribuidos por medio de la sangre a cada célula, asimilándose parte de los aminoácidos para la construcción de sus constituyentes nitrogenados y para elaboración de materiales no proteicos, como algunas hormonas.

El organismo no necesita recibir absolutamente todos los aminoácidos sino que algunos puede sintetizarlos, aún varios de cadena cerrada ("La Ciclopoyesis en el Organismo Animal", Dr. José Giral). Antes de determinar si es posible considerar como indispensable a una substancia cualquiera, es necesario probar para qué sirve o si su ausencia en la dieta provoca trastornos graves. Los aminoácidos han sido clasificados atendiendo a su significación en el crecimiento de ratas jóvenes y agrupados como indispensables y dispensables.

Al alimentar ratas jóvenes con zeína, dichos animales perdían peso rápidamente y morían alrededor de 70 días después, mostrando de esta manera la carencia de lisina y pequeño contenido en triptofano. Willcock y Hopkins adicionaron triptofano a esta dieta y las ratas sobrevivieron por largo tiempo; no obstante, siguieron perdiendo peso y adicionando lisina a la dieta, se restableció el crecimiento normal.

La clasificación de los aminoácidos indispensables y dispensables, según Rose, es la siguiente:

<u>Indispensables</u>	%	<u>Dispensables</u>
Lisina	1	Glicocola
Triptofano	0.2	Alanina
Histidina	0.4	Serina
Fenilalanina	0.7	Norleucina
Leucina	0.9	Acido Aspártico
Isoleucina	0.5	" Glutámico
Treonina	0.6	" Hidroxiglutámico
Metionina	0.6	Prolina

(continuación)

<u>Indispensables</u>	%	<u>Dispensables</u>
Valina	0.7	Hidroxi prolina
Arginina	<u>0.2</u>	Citrulina
	5.8	Tirosina
		Cistina

Las cantidades necesarias en aminoácidos indispensables que deben estar presentes en 100 partes de alimento, son las anotadas según Rose en la lista anterior.

Además de los aminoácidos indispensables que hemos indicado, existe la posibilidad de que los otros puedan ser necesarios para ciertas funciones específicas del organismo animal; por lo tanto y en conclusión, no todos los aminoácidos tienen el mismo interés desde el punto de vista biológico y nutritivo.

4. DISTINTAS FORMAS DEL NITROGENO.

Los métodos cuantitativos y de separación de los productos de hidrólisis de proteínas en los que es necesaria la completa separación y determinación de cada una de las unidades, son largos y tediosos. Se elaboran algunos otros que no proporcionan una información tan detallada, pero cuyos datos son suficientes para poder caracterizar una proteína, siendo éstos más sencillos y utilizando cantidades de material en estudio, más pequeñas.

El primero de estos métodos fué el de Haussman, quien caracteriza -- las proteínas según la distribución del contenido nitrogenado de sus productos hidrolíticos de descomposición de acuerdo con las funciones siguientes: nitrógeno básico, nitrógeno no básico y nitrógeno amoniacal. Osborne modifica el método Haussman añadiendo el nitrógeno húmico (melánico), pero Van Slyke en 1911 combina su método de determinación de nitrógeno amínico con los anteriores, siendo éste de mayor exactitud analítica y siendo las fracciones de nitrógeno proteico cuanteadas, las siguientes: amoniacal, -- húmico, básico, amínico e imínico.

Nitrógeno amoniacal. - Es el que se obtiene por destilación de un hidrolizado ácido de materias proteicas, al cual se le ha privado del ácido subsiguientemente alcalinizado. Se considera que el amoniacal desprendido -- tiene su origen en las amidas derivadas de los ácidos dicarbóxicos: aspártico, glutámico y oxiglutámico, ya que los grupos carboxílicos de estos ácidos que no se encuentran combinados en la molécula proteica como uniones peptídicas están presentes en las proteínas como amidas. Sin embargo, algunos autores afirman que una hidrólisis prolongada puede acarrear una ligera desaminación de los ácidos monoaminados.

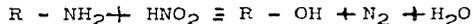
Nitrógeno húmico. - En la hidrólisis de las proteínas con ácidos fuertes, se produce generalmente un precipitado negro que se conoce con el nombre de melanina o humina, aunque más apropiado sería llamarle melanoidina,

para distinguirla de las melaninas verdaderas de composición semejante, pero de comportamiento diferente en presencia de cloruro estanoico, que impide su formación a partir de albúminas en el proceso de hidrólisis. (José Giral). Hasta hoy en día no se conoce con exactitud la composición de estas substancias, aunque algunos autores (Gortner) afirman que es una condensación de triptofano con un aldehído, efectuada con el hidrógeno en alfa del grupo indólico, fundándose en que cuando la zeína (que da poca cantidad de melanina y que no contiene triptofano ni carbohidratos) es calentada con estos dos últimos compuestos, casi todo el nitrógeno del triptofano es obtenido en forma de melaninas. Se sugirió que la cantidad de nitrógeno húmico podía ser tomada como medida cuantitativa del contenido de triptofano de una proteína; sin embargo, no es posible, ya que de ser cierta esta teoría, la cantidad de la formación de melaninas dependería de dos factores: el triptofano y la presencia de aldehídos. Otra teoría es la que se atribuye a la formación de melaninas por productos de oxidación de los aminoácidos.

La cantidad de nitrógeno húmico es casi constante para una proteína específica, variando de 0 a 10% en diferentes clases de proteínas.

Nitrógeno básico. - Está representado por los aminoácidos siguientes: lisina, histidina, arginina y cistina, que son aminoácidos de función marcadamente básica y que poseen 6 átomos de carbono, por cuyo motivo Kossel reunió a los 3 primeros con el nombre de bases hexónicas, que reaccionan con el ácido formotúngstico, dando sales complejas que son ligeramente solubles en agua y cuyas propiedades permiten el aislamiento de estos aminoácidos.

Nitrógeno amínico. - El nitrógeno de esta fracción está representado por el de los ácidos monoamino mono-carboxílicos y monoamino dicarboxílicos, tales como glicocola, valina, ácido aspártico, glutámico, etc. El método Van Slyke, basado en la acción del ácido nítrico sobre los grupos amínicos alifáticos, consiste en la siguiente reacción:



en la cual observaremos el desprendimiento de 2 átomos de nitrógeno, --proveniendo uno de ellos del grupo alfa-aminado y el otro del ácido nítrico, siendo por lo tanto la cantidad de nitrógeno aminado igual a la mitad del nitrógeno desprendido en la reacción. Van Slyke ideó un aparato que permite la apreciación de volúmenes de gas con gran exactitud. El ácido nítrico es producido en el seno del aparato por acción de ácido acético sobre nitrito sódico, siendo además utilizado el óxido de nitrógeno NO, que se libera siempre por descomposición espontánea de ácido nítrico. Existen unas tablas para calcular el peso del nitrógeno, considerando temperatura y presión del volumen de nitrógeno liberado.

Nitrógeno Imínico. - Es el nitrógeno atribuido a la oxiprolina, prolina y un medio del triptofano y aminoácidos que poseen agrupamientos imínicos en lugar de amínicos, a excepción del triptofano que posee los dos.

En la zeína del maíz, según datos obtenidos por el señor Dr. José Giral por el método Van Slyke, se encontraron los siguientes resultados:

Nitrógeno total	16.1%
" húmico	.86%
" amoniacal	22.9%
" básico	.33%
" aminico	62.6 %

Los resultados obtenidos por Osborne-Harris en la zeína son:

Nitrógeno total	16.13%
" amoniacal	18.4 %
" básico	3. %
" no básico	77.5 %

IV - OBTENCION DEL GLUTEN EN LA INDUSTRIA DEL ALMIDON

1. PROCESO DE SEPARACION DE ALMIDON
2. CARACTERISTICAS DEL GLUTEN DE MAIZ
3. SECADO

IV - OBTENCION DEL GLUTEN EN LA INDUSTRIA DEL ALMIDON

Durante mi estancia en la fábrica de almidón de "Maíz y Derivados, S.A.", en México, D.F., durante el año de 1949, donde estuve empleado como jefe de turno y encargado del Laboratorio del Departamento de Elaboración de Glucosa, tuve la oportunidad de estudiar el problema a que me he de referir; y quiero agradecer aquí la ayuda que el cuerpo de dirección técnica de dicha factoría me prestó para llevar a cabo el presente trabajo, así como la que recibí del jefe de taller mecánico del Ferrocarril Mexicano en la ciudad de Orizaba, Ver., por la construcción del extractor y equipo de destilación por mí diseñado y que utilicé en las experiencias de extracción de zeína, en las muestras de gluten de la misma fábrica.

A continuación doy una breve descripción del proceso de separación del gluten en la fabricación del almidón de maíz.

(No pretendo describir aquí un método industrial, sino únicamente proporcionar una guía sobre el proceso que se sigue actualmente en México, en la industria de transformación del maíz, hasta llegar a la obtención del gluten, al que me refiero, como materia prima).

1. PROCESO DE SEPARACION DEL ALMIDON

El maíz, llega, de los aparatos limpiadores y sopladores, a una báscula para ser pesado y llevado posteriormente a los tanques de coci -

miento, en los que se introduce agua con una solución de bióxido de azufre de 0.15 a 0.20% de SO_2 . En estos tanques permanece en circulación el agua, renovable a juicio del operador, considerando la concentración de sólidos, ácidos y SO_2 de la misma, a una temperatura de más o menos 50° C., durante 50 horas, variando dicho tiempo de cocimiento según las condiciones de operación y la clase de maíz empleado. En los tanques de cocimiento, el maíz es reblandecido y algunas de sus proteínas solubles en este medio de un pH de 4 a 5, son separadas en las aguas de cocimiento. Las proteínas aisladas en este paso son, principalmente, albúminas acompañadas de sales solubles, que pueden ser recuperadas por concentración de estas aguas y utilizadas como medios de cultivo de levaduras y bacterias.

El maíz ya cocido, es conducido por espirales a una trituradora --- que no muele totalmente el grano, sino que deja íntegro el germen y separa la cascarrilla y el almidón. Todo junto es llevado por corriente de agua a unos tanques de diseño muy especial, para separar por diferente densidad el germen, la cascarrilla o forraje y el almidón. (Estos tanques son similares a los tanques de flotación utilizados antiguamente en la industria metalúrgica).

El desecho de los separadores del germen pasa sobre carretes o agapas para remover las cáscaras y otras partículas toscas, y después sobre cedazos de seda para remover las partículas más finas de fibra. Los cedazos de seda están en una posición horizontal o ligeramente inclinada y el paso de los licores conteniendo almidón se facilita por medio de un movimiento vibratorio, producido al conectar el cedazo a una rueda excéntrica. Estos cedazos se llaman, consecuentemente, agitadores.

Los licores conteniendo almidón pasan principalmente al sistema que abastece las mesas de almidón u otro equipo de separación.

Las cáscaras y fibra, junto con las partículas gruesas de gluten -- conteniendo almidón, son recogidas y pasadas a los molinos Buhner para molienda fina. Estos consisten de dos piedras grandes, una encima de otra. La inferior usualmente es fija, la superior gira para producir la molienda. Después de esta molienda la fibra más gruesa es removida al pasar sobre las aspas. Entonces se lava la fibra con agua para remover hasta lo último el almidón libre y se deshidrata. Después de remover la fibra más gruesa, el desecho se pasa sobre cedazos cubiertos de seda para separar las últimas cantidades de fibra y éstas se lavan para recoger cualquier almidón libre y se deshidratan.

Es esencial que las últimas partículas de fibra sean removidas del almidón; de otra manera es probable que sea imperfecta la separación del almidón del gluten.

Los residuos del almidón se ajustan ahora a la densidad apropiada para separar el almidón del gluten.

Comúnmente se emplean dos sistemas: el método más antiguo consiste

en volver el residuo en una mesa de madera o forrada de madera, ligeramente inclinada y el método más nuevo consiste en separación centrífuga. (En la fábrica a que me vengo refiriendo, es una combinación de ambos sistemas). Los factores del tratamiento por mesas generalmente son mejor comprendidos y sin duda se encontrará que influyen la separación centrífuga hasta cierto punto.

Debe señalarse primeramente que el requisito primordial para un buen tratamiento por mesas, o sea la separación eficiente del almidón del gluten, es la perfección del equipo. Las mesas deberán tener una superficie tersa, libre de abolladuras, e inclinada al ángulo adecuado o declive. Este último se determinará por el ancho, la corriente de galones por minuto por pie lineal de la mesa y la gravedad específica del residuo. Todos estos factores dependen unos de otros, y no se pueden dar especificaciones exactas para alcanzar todos los grados de variación de dichos factores.

La mesa no deberá ser tan ancha que se forme una corriente en forma de zig-zag. De otra manera, la corriente actual en galones por minuto por pie cuadrado de la mesa será diferente de la que se había calculado previamente. Si la velocidad de la corriente es demasiado lenta, algo del gluten se asentará con el almidón en los extremos inferiores de la mesa. Si la velocidad de la corriente es demasiado rápida, el almidón se escapará con el gluten. El grado correcto de velocidad de la corriente, una vez determinado para una mesa y un tipo dado de residuo de almidón, deberá mantenerse absolutamente constante. Sólo hay un grado de velocidad tal que rinda una eficiencia máxima al separar el almidón del gluten, y la variación que se permite de este grado es ciertamente muy pequeña.

Siendo los otros factores iguales, mientras más baja es la densidad de la suspensión de almidón, es más fácil separar por medio de mesas. En los primeros días de la manufactura de almidón, se consideraba que la densidad más alta que podía ser empleada para licor de mesa era de 3° B \acute{e} . Con un mejor entendimiento de la mecánica de las mesas, este valor fué aumentado a 6° B \acute{e} . y con una apreciación más amplia de la físico-química, ha sido posible doblar este valor hasta 12° B \acute{e} .

Es de esperarse, entonces, que las temperaturas más altas faciliten el tratamiento en mesas, puesto que resulta una reducción en la gravedad específica. Esto es cierto hasta el punto en que la temperatura no aumente tanto que resulte un reblandecimiento o inflación excesivos en el gluten y almidón.

También hay un grado de pH para licores de mesa que conduce a la eficiencia máxima en la separación. Este fluctúa entre 3.8 y 4.2; pero como el grado de pH requerido en los licores de mesas corresponde al de anteriores operaciones de cernido, raras veces es necesario ajustarlo nuevamente.

La fracción de gluten que se obtiene en la separación del almidón se recobra. Esto se logra permitiendo que los licores residuales permanezcan en grandes tanques, en los cuales el gluten gradualmente se asienta. El agua clara que queda en la parte de arriba de estos asentadores se retira para usarla de nuevo. Esta agua se llama agua de decantamiento de gluten o agua de asentamiento de gluten. El gluten se deshidrata y se mezcla con los residuos deshidratados de las molindas, residuos de germen, arenas gruesas y el salvado fino de maíz, junto con agua de cocción concentrada y se vende como un alimento para el ganado o bien toda o parte del gluten se purifica posteriormente y puede ser empleado para la preparación de proteínas puras de maíz, zeína y zeína y sus derivados.

La pureza del almidón producido puede ser determinada por medio de varias consideraciones prácticas. Estas son: el precio relativo del mercado sobre forraje de almidón y gluten y la demanda y precio corriente para la producción de proteínas puras de maíz.

La separación centrífuga de almidón del gluten, se logra gracias a la diferencia en el grado de sedimentación de los granulos más pesados de almidón, prefiriéndose una separación previa por mesas de asentamiento, antes del uso de las centrífugas.

Entre otros tipos de equipo y procesos de separación, están la aeración del gluten para formar espuma y una flotación posterior. Este proceso puede o no implicar el uso de centrífugas.

Por muchos años la industria empleó tanques de sedimentación para el almidón y extrajo el gluten y agua del almidón después de que éste se había asentado. Este método se convirtió en un proceso continuo en el cual la idea fundamental es el empleo de un separador de forma cónica. Más tarde, cuando el tratamiento en mesas se convirtió en la práctica común, estos conos fueron empleados para concentrar los sólidos en el gluten que fluía de las mesas.

Otro método interesante de separación continua consiste en dejar que una corriente de almidón y gluten fluya sobre una banda inclinada y continua, la cual se mueve lentamente en la dirección del alimentador de almidón. La velocidad de la banda es regulada por la profundidad del depósito de almidón que se forma. El almidón es removido constantemente de la banda cuando pasa del otro lado del punto donde los licores de almidón son introducidos. El gluten, en suspensión, corre hacia el extremo inferior de la banda.

Antiguamente, los depósitos de almidón de las mesas, después de un ligero lavado para remover la capa superficial de gluten, eran trasladados por medio de palas, ya fuera a mano o con equipo mecánico. Este paso implicaba considerable trabajo. Un adelanto muy significativo en la práctica resultó, por lo tanto, la introducción del uso de chorros de agua a alta presión en la parte superior de las mesas, para remover el almidón depositado por medios hidráulicos.

2. CARACTERISTICAS DEL GLUTEN DE MAIZ

En conclusión, el gluten obtenido como subproducto de la fábrica de almidón de maíz, reúne las siguientes características: se obtiene en forma de una pasta de consistencia variable, según la cantidad de agua que contenga; con un color amarillento y en ocasiones grisáceo, debido a impurezas recogidas en el curso del proceso de aislamiento. Estas impurezas consisten, principalmente, en fibra de maíz y almidón, que no pudieron ser totalmente separados, así como polvo y materias de desecho del deterioro del equipo. Otras veces el color es blanquecino, cuando existe un porcentaje de almidón mayor que el normal, debido a operación de separación defectuosas. Y por último, el color de la pasta varía también, de acuerdo con el color del maíz empleado.

La humedad varía enormemente ya que esta pasta, que es recogida en el proceso final de filtración, tiene como principal factor las impurezas antes mencionadas, las cuales determinan que la filtración sea correcta o incorrecta, quedando la torta de los filtros, según se empleen con mayor o menor cantidad de agua, dependiendo esto de la eficiencia de los filtros. Esta eficiencia es condicionada por el menor o mayor tiempo de duración del proceso, que se haya aproximadamente entre 40 y 56 horas. Cuando se emplea menor tiempo, la filtración mejora. (Se emplea menor tiempo en ocasiones en que se hace necesaria para la industria mayor rapidez en la elaboración con fines económicos, aumentando la cantidad de almidón en la pasta de un 6 a un 8%).

Sucede lo contrario, cuando el tiempo aumenta, ya que se dificulta la filtración residual final, debido a una parcial descomposición.

Cuando la masa conteniendo gluten se abandona húmeda por algún tiempo (2 días o más), se descompone fácilmente por desarrollo de bacterias y hongos que dan una putrescencia de olor desagradable.

Cuando se va a utilizar con fines industriales el residuo de que tratamos, se hace necesaria una previa desecación; como forraje, puede emplearse con una humedad relativa si se utiliza inmediatamente, o secarse el empleo es posterior. Debe mezclarse a forrajes de menor poder alimenticio, teniendo esta mezcla un promedio final de 10 a 12% de proteínas totales.

En la fábrica a que hice mención anteriormente, la mezcla se hace con la cascarilla y salvado obtenido en el mismo proceso. En otras fábricas, se seca y así se transporta para adicionarlo a otra clase de forrajes de menor riqueza alimenticia, condicionando las proporciones de esta mezcla el uso que se vaya a dar al forraje, es decir, ya sea que se destine a ganado porcino o a ganado vacuno.

3. SECADO

El secado de la pasta presenta la dificultad de que ésta endurece -

extremadamente y si se efectúa a temperatura mayor de 60°, existe el peligro de una polimerización parcial, dando una gran dureza que ocasiona trastornos en la molienda y tamizado.

Por los resultados que daré posteriormente, se verá que en gluten - secado a temperatura mayor de 60°, el rendimiento en zeína disminuye debido a reacciones efectuadas a causa de la elevación de temperatura.

Otro método utilizado para el secado del gluten de maíz, consiste en la atomización en corriente de aire caliente de los licores residuales. Este método es de costo muy alto, ya que se emplea una gran cantidad de aire caliente y es necesario evaporar un elevado porcentaje de agua. En caso de disponer de calor sobrante en otro equipo, se hace posible la costeabilidad del secado.

En la fábrica de referencia, el secado por atomización se suspendió por incosteable y el gluten es vendido en forma de pasta, tal como se obtiene de los filtros prensa.

V. - COMPOSICION DEL GLUTEN

1. METODOS DE ANALISIS

- a) DETERMINACION DE HUMEDAD
- b) DETERMINACION ALMIDON
- c) DETERMINACION DE PROTEINAS
- d) DETERMINACION DE ACEITE

2. RESULTADOS

V. COMPOSICION DEL GLUTEN

1. METODOS DE ANALISIS

En las pruebas analíticas efectuadas en el gluten obtenido como sub producto de la fabricación de almidón, se siguieron los métodos conocidos para dichas determinaciones.

a) DETERMINACION DE HUMEDAD

Se efectúa el secado a 100-110° C. por espacio de 4 a 5 horas en -- cápsula de aluminio previamente tarada.

Por ciento de humedad igual al cociente de pérdida de peso multiplicado por 100 y dividido entre el peso de la muestra.

b) DETERMINACION DE ALMIDON

Aparatos empleados:

Baño María con varios vasos de níquel de capacidad de 300 c.c., con conexiones de agua y vapor.

Agitadores mecánicos para cada uno de los vasos.

Embudos o Conos de Hirsch de níquel (perforados).

Papel Filtro Schielcher & Schuell No. 597-11.

Termómetros y soportes para cada uno de ellos.

Reactivos:

Solución de malta (150 gramos en 1,000 c.c. de agua destilada), preparada según se explica posteriormente.

Técnica:

Se pesan 2 gramos de muestra y se llevan al vaso de níquel, en donde se vacían 75 c.c. de agua destilada a 35° C. Se coloca el agitador y se lleva el vaso al Baño María previamente calentado a 36° C. (más o menos 1°). Se conecta el agitador y se mantiene por espacio de 45 minutos, al cabo del cual se aumenta la temperatura de 1° por minuto, hasta llegar a 94° C. Inmediatamente después se añade agua fría al baño, dejándolo a una temperatura de 60° C. Se agregan 50 c.c. del extracto de malta a la muestra y se continúa la agitación por un lapso de 45 minutos, a la temperatura anteriormente indicada. Se vacía el baño y se conecta el vapor, aumentando la temperatura a 94° C. por espacio de 30 minutos. Es -- conveniente utilizar unas tapas o cristales cubreobjetos, con un pequeño orificio para colocar los agitadores, evitando así cualquier pérdida.

Se filtran los residuos del vaso en un papel filtro previamente secado y tarado en un pesafiltro, usando el embudo de vacío, lavándose cuidadosamente con agua destilada hirviendo, con el objeto de arrastrar y evitar pérdida de parte de los residuos de la muestra. -- Se seca a continuación el papel filtro con los residuos en una estu

fa de aire caliente a 100-110° por espacio de 5 horas. Se deja en - friar y se pesa.

La solución de malta se prepara moliendo 150 gramos a 30 mallas y - después de adicionar 1 litro de agua destilada a 36° C., se agita-- por espacio de 1 hora y se filtra.

Esta solución debe prepararse inmediatamente antes de ser utilizada.

La malta empleada debe reunir la condición de ser de un alto poder- diastásico (80° Lintner), ya que los enzimos hidrolíticos conteni- dos en la malta nos darán como consecuencia una buena conversión -- del almidón en dextrinas y maltosa. Para asegurar una total trans- formación del almidón en sustancias solubles, es conveniente efec- tuar una reacción con solución de iodo en la muestra al final de la operación.

c) DETERMINACION DE PROTEINAS

La cantidad de proteínas fue obtenida de la manera comúnmente cono- cida según el método Kjeldahl, no dosificándose directamente sino dedu- ciéndose ésta de la cantidad de nitrógeno en el material analizado; mul- tiplicando el dato obtenido por el factor 6.25. Este factor proviene del hecho de que la cantidad de nitrógeno contenido en las sustancias pro- teicas es sensiblemente constante; así, en 100 partes de proteína, gene- ralmente hay 16 de nitrógeno. El coeficiente que resulta de dividir 100- entre 16 es igual a 6.25. Este factor es empleado generalmente para cal- cular la cantidad de proteínas, cualquiera que sea la clase a que perte- nezcan éstas.

Otros procedimientos para dosificaciones de proteínas, son aquéllos en los que se calcula la cantidad de proteínas sobre el peso del gluten- obtenido, método bastante inexacto, ya que no todas las proteínas se en- cuentran en el gluten y no todo el gluten obtenido es proteína. En otros métodos se usa la reacción del biuret y se compara en el colorímetro con una muestra de contenido en nitrógeno conocido. Sin embargo, tales méto- do son poco comunes, empleándose extensamente el método convencional de- dosificación del nitrógeno de Kjeldahl y multiplicándose por el factor - 6.25.

El procedimiento anterior tiene las siguientes objeciones: que no - todo el nitrógeno dosificado es proteico; y que el contenido del nitróge- no en las proteínas vegetales no siempre es de 16%, sino que este por -- centaje es más bien aplicable a las proteínas animales, pues en las vege- tales el contenido de nitrógeno oscila entre 15 y 19%, por lo que el fac- tor tendrá que variar, cuyo hecho podrá observarse en la tabla siguiente, que muestra el contenido de nitrógeno en algunas proteínas vegetales así como las variaciones del factor. Este oscila entre un 5.33 hasta 6.32, - por lo cual no es posible aplicar un factor común a todas ellas para cal- cular la cantidad de proteínas, ya que en algunos casos puede haber erro- res de bastante consideración, siendo necesario en cada caso aplicar un- factor especial que nos acerque más a la realidad.

PROTEINAS	PROCEDECENCIA	AUTOR	N. TOTAL	FACTOR
Albúminas	Vegetales	Osborne	15.92-16.93	6.28-5.91
"	"	Klein	16.2-16.8	6.17-5.95
Leucocina	Trigo	"	16.8	5.95
"	"	Osborne	16.93	5.91
Ricina	Ricino	Klein	16.5	6.06
Logumelina	Lenteja	Osborne	16.06	6.23
"	Haba	"	15.92	6.27
"	Soja	"	16.09	6.22
Faseolina	Frijol	"	16.2	6.17
"	"	Klein	15.8	6.33
Leucocina	Centeno	Osborne	16.66	6.00
"	Cebada	"	16.62	6.01
Globulinas	Vegetales	Klein	15.7-19.0	6.36-5.26
"	"	Osborne	17.04-19.0	5.87-5.26
"	Coco	Klein	18.4	5.43
"	Semilla de ricino	"	18.75	5.33
"	Linaza	"	18.9	5.29
"	Cacahuete	"	15.7	6.37
"	Coco	Osborne	18.48	5.41
"	Semilla de algodón	Osborne	18.64	5.37
"	Semilla de calabaza	"	18.51	5.40
"	Semilla de Ricino	"	18.75	5.33
"	Trigo y centeno	Klein	18.4	5.43
"	Cebada	"	18.1	5.52
"	Maíz	"	18.0	5.56
"	Avena	"	17.8	5.62
"	(Maisina) MAIZ	Chittendem-Osborne	16.76	5.96
"	(Edestina) MAIZ	"	18.12	5.51
"	(coag. 70°) Arroz	Jones y Gersdorff	16.31	6.13
"	(" 90°) " "	"	17.94	5.57
"	" " "	Ito-Watanabe	16.5-17.3	6.06-5.80
"	(Avenalina) Avena	Osborne	17.86	5.62
"	(Edestina) Cebada	"	18.1	5.52
"	" Cañamo	Ritthausen	18.73	5.34
"	" "	Osborne	18.76	5.33
"	" Cacahuete	Ritthausen	18.25	5.47
"	" "	Johns-Jones	18.29	5.46
"	(Edestina) Cañamón	Osborne	18.69	5.35
"	" "	Klein	18.7	5.34
"	" Centeno	Osborne	18.19	5.48
"	(Excelsina) Nuez del Brasil	"	18.30	5.47
"	" " "	"	18.2	5.49
"	(Corilina) Avellana	Osborne	19.0	5.36
"	" "	Klein	19.0	5.36

PROTEINAS	PROCEDENCIA	AUTOR	N.TOTAL	FACTOR	
Globulinas	(Junglasina)	Nuez de Nogal	Osborne	18.84	5.31
"	(Junglasina)	Nuez de Nogal	Klein	19.0	5.36
"	(Conglutina A)	Lupino	Osborne	17.90	5.58
"	(" B)	"	"	18.21	5.48
"	(" A)	"	Klein	17.06	5.68
"	(" B)	"	"	18.4	5.43
"	(Legumina)	Chicharo	"	18.04	5.54
"	"	Lenteja	"	18.06	5.59
"	"	Haba	"	18.06	5.55
"	"	Algarrobo	"	18.02	5.59
"	"	Haba	"	18.0	5.56
"	"	Lenteja	"	18.0	5.56
"	"	Chicharo	"	18.0	5.56
"	(Vicilina)	"	Osborne	17.05	5.86
"	"	Lenteja	"	17.24	5.80
"	"	Haba	"	17.04	5.87
"	"	Chicharo	Klein	17.0	5.88
"	"	Lenteja	"	17.2	5.82
"	"	Haba	"	17.5	5.72
"	(Vignina)	Chicharo	Osborne	17.25	5.80
"	"	"	Klein	17.2	5.82
"	(Amandina)	Almendra	Osborne	19.0	5.36
"	"	" de	Klein	19.0	5.36
"	(Glicinina)	Ciruella	Osborne	17.45	5.73
"	"	Soja	Klein	17.5	5.72
"	"	Calabaza	"	18.3	5.46
"	"	Algodón	"	18.5	5.40
"	"	Vegetales	"	15.8-17.6	6.32-5.68
Prolaminas	"	"	Osborne	16.13-17.66	6.19-5.66
"	(Gliadina)	Trigo	"	17.66	5.66
"	"	"	Klein	17.6	5.68
"	"	Arroz	Osborne	17.66	5.66
"	"	Avena	"	16.43	6.08
"	"	Centeno	"	17.72	5.64
"	(Hordeina)	Cebada	"	17.21	5.80
"	"	"	Klein	17.2	5.81
"	(ZEINA)	MAIZ	Osborne	16.13	6.19
"	(ZEINA)	MAIZ	Chitteden-	16.09	6.22
"	"	"	Osborne	"	"
"	(ZEINA)	MAIZ	Klein	15.8	6.325
"	(ZEINA)	MAIZ	Stepf.	15.6	6.41
"	(ZEINA)	MAIZ	Osborne	17.49	5.72
Glutelinas	"	Trigo	Klein	17.5	5.715
"	"	"	"	"	"
"	"	Arroz	Jones-Osonka	17.57	5.7
"	(Avenalina)	Avena	Osborne	16.20	6.17
"	"	Avena	Osonka	17.53	5.70
"	"	Trigo	Osonka-Jones	17.14	5.03
"	A	"	"	16.07	6.22
"	B	Centeno	"	16.72	5.98
"	"	Maiz	Osborne	15.82	6.31

En seguida, presentamos otra tabla sobre la determinación de las diferentes proteínas en el maíz, aplicando los factores correspondientes según Osborne:

PROTEINA	NITROGENO	FACTOR	PROTEINAS %
Maisina	0.0417	5.96	0.248
Edestina	0.0181	5.51	0.099
Globulina	0.0061	5.56	0.033
Zefna	0.8065	6.32	5.097
Glutelina	<u>0.4983</u>	6.32	<u>3.150</u>
	1.3707		8.627 %
Nitrógeno total	1.5454	6.25	9.63

Para las determinaciones hechas sobre el gluten del maíz, se empleó el factor 6.25, por ser el usado en análisis de rutina anteriores, efectuados en la factoría a que nos referimos.

La muestra empleada para los análisis fue más o menos 2 gramos y la cantidad de ácido sulfúrico décimo normal en el que se recibió el destilado fue de unos 60 c.c.

d) DETERMINACION DE ACEITE

Se llevaron a cabo las extracciones de aceite en el aparato de Soxhlet, empleándose como solvente en algunas experiencias el hexano normal y en otras éter y sulfuro de carbono. Usando muestras iguales, se comprobó que la variación en capacidad de extracción del aceite por estos tres solventes no fue apreciable, empleándose en la mayoría de las muestras el hexano. La variación de tiempo de extracción fue muy notable; con el hexano se empleó el tiempo más corto, razón por la cual se le dió preferencia. En la extracción por éter se formó un ligero precipitado en el aceite extraído, por lo que se supuso arrastre de materia extraña.

Los análisis efectuados en muestras para experiencias del presente trabajo, fueron llevados a cabo usando hexano como solvente de extracción.

No todo el aceite contenido en el gluten fue extraído en el Soxhlet, pues quedó una cantidad que no fue extraída, la cual es posible obtener después de una hidrólisis parcial del gluten. El método de extracción -- de esta porción restante de aceite consiste en lo siguiente: la muestra de gluten, de la cual ha sido extraído el aceite por el método Soxhlet -- durante 8 horas, es secada, se le agregan 4 gramos de pancreatina Merck, 100 c.c. de agua y 10 c.c. de solución reguladora de un pH de 8.9 y es colocada en la estufa a 36° C. Al cabo de aproximadamente 20 días, el líquido se ha evaporado. Pasando el residuo nuevamente a un cartucho y efectuándose una segunda extracción en el Soxhlet, se encontró una cantidad de aceite de 3.5%. La cantidad de aceite contenida en la pancreatina fue restada del total de aceite obtenido en la segunda extracción.

2. RESULTADOS

De los análisis efectuados diariamente en la fábrica de Maíz y Derivados, S.A., durante los meses de Febrero a Noviembre de 1949 en 600 -- muestras de gluten, tomadas de los filtros prensa, se obtuvieron los siguientes resultados:

PROTEINAS.

En las determinaciones de proteína, los valores más altos fueron de 51% y los más bajos de 38%, fluctuando los valores en promedio de 43.5-49%

ALMIDON:

Promedio 35-39%

ACEITE:

Las determinaciones de aceite que efectué en las pastas -- de gluten dieron como valor más alto 9%, como más bajo 5% y como promedio: 6.5%
(El gluten contiene además pequeñas cantidades de fibra y de substancias minerales y algunas otras impurezas).

VI - LA ZEINA O PROLAMINA DEL MAIZ

1. PURIFICACION DEL GLUTEN DE MAIZ PARA OBTENCION DE LA ZEINA.
 - a) ANALISIS DE GLUTENOS PURIFICADOS
2. SEPARACION DE LA ZEINA
 - a) SEPARACION DE LA ZEINA EN EL GLUTEN DE MAIZ
 - b) SEPARACION DE LA ZEINA EN LA HARINA TOTAL DE MAIZ
 - c) RESULTADOS
3. PROPIEDADES DE LA ZEINA
 - a) SOLUBILIDAD

VI - LA ZEINA O PROLAMINA DEL MAIZ

De todas las proteínas encontradas en el maíz, la más importante es la zeína o prolamina del maíz; que constituye aproximadamente la mitad de las proteínas totales.

Las prolaminas se caracterizan por ser las únicas proteínas solubles en alcohol diluido. Todos los granos de cereales contienen prolaminas: - el trigo la gliadina, la cebada la hordeína, y algunos otros cereales -- contienen, además de la prolamina, una glutenina; la mezcla de ambas, -- prolamina y glutenina, por ejemplo en el trigo, da el gluten de trigo -- que es el prototipo de las proteínas aglutinantes y que permite la fabricación del pan, ya que da consistencia a la masa harinosa cocida. Cuando en algún cereal falta uno de los dos tipos de proteínas (el maíz no contiene glutenina, el arroz carece de prolamina), no es posible amasar -- esas harinas y hacer pan.

Es conocido que la masa de la harina de maíz (nixtamal), se desbarata con gran facilidad y no puede aglutinarse fácilmente. Sólo puede dársele consistencia con adición de cal; de igual manera, la harina de arroz tampoco sirve para hacer pan, a menos que se le mezcle con harina de trigo y muy fuerte.

Como ya hemos dicho, el trabajo que nos ocupa tiene por objeto investigar las posibilidades de extracción de la zeína en el gluten de maíz y con este fin, se construyó un extractor de diseño especial que veremos -- más adelante y el cual reúne los requisitos necesarios para un extracción en pequeña escala para determinar condiciones y rendimientos posibles, teniendo como materia prima el gluten de maíz.

1. PURIFICACION DEL GLUTEN DE MAIZ PARA OBTENCION DE LA ZEINA

La mayor parte de las proteínas del maíz, que constituyen aproximadamente un 10% sobre el peso del mismo, es separada en la industria como gluten, en la obtención del almidón. La pérdida en proteínas solubles en el cocimiento del maíz no alcanza a sobrepasar el 1% del contenido total de las mismas, siendo las proteínas aprovechables en nuestro caso las que son prácticamente insolubles en las condiciones del proceso de fabricación del almidón de maíz.

La separación total de las impurezas en el gluten es operación extremadamente difícil, principalmente la del almidón residual. Los métodos ensayados experimentalmente en el laboratorio consistieron en una separación por diferencias de densidades del gluten en suspensión de agua y decantaciones sucesivas; posteriormente, una centrifugación, filtración y secado.

Otro método consiste en la formación de espuma en una suspensión de gluten impuro a 6° B_x, con una concentración de 5% de cloruro de sodio, haciendo pasar una corriente de aire durante una hora y dejando la suspensión en reposo durante un período de 24 horas, al cabo del cual se separa por decantación la parte superior de la suspensión y se centrifuga en una máquina Tyler 202 (centrifuga de platillos). Posteriormente, se filtra y se seca.

a) ANALISIS DE GLUTENES PURIFICADOS

Los análisis de gluten, al que se ha seguido el proceso de purificación primeramente mencionado, rindieron los siguientes resultados:

Humedad.....	12%
Proteína total	77.7%
Genizas.....	1.7%
Aceite.....	2.5%
Fibra.....	5 %
Almidón	----

Materiales solubles en alcohol etílico de 80°.....35.5%

Del análisis de gluten tratado por el segundo método se obtuvieron los siguientes resultados:

Humedad.....	6.5%
Proteína total.....	78.0%
Cenizas.....	1.2%
Aceite.....	2.3%
Fibra.....	2.7%
Almidón.....	----
Materiales solubles en alcohol- etílico de 80°	36.5%

2. SEPARACION DE LA ZEINA

En las experiencias efectuadas en la extracción de zeína del gluten de maíz, se empleó un extractor con camisa de calefacción y agitación interior, construido como piloto para obtener las condiciones óptimas de operación y mayores rendimientos, así como la menor pérdida de solvente. El aparato será descrito posteriormente al hablar de las condiciones de operación en la extracción a que nos hemos referido.

Las muestras de gluten sometidas a extracción variaron en contenido de proteínas, contenido de almidón y humedad, ya que se emplearon muestras de gluten sin purificar, de gluten purificado y parcialmente purificado. Los rendimientos y condiciones de operación de dichas muestras serán expresadas después de la descripción del proceso de extracción.

a) SEPARACION DE LA ZEINA EN EL GLUTEN DE MAIZ

El gluten seco, con no más de 10% de humedad, se muele hasta que pasa un tamiz de 50 mallas, se carga en el depósito interior del extractor A (ilustrado en el diagrama adjunto, el cual consta de un recipiente de fondo cónico con camisa de calefacción.

La parte inferior del cono se rellena con una capa de lana de vidrio de 4 a 6 cm. de espesor, cubierta con papel filtro y un cono de tela de alambre de 20 mallas. En el seno del depósito interior va colocado un vástago con varios agitadores helicoidales de dimensiones variables, que giran a una velocidad de 600 r.p.m. Este vástago es accionado por un pequeño motor eléctrico sostenido de la tapa superior del extractor.

De la salida del filtro, el licor de extracción va a un depósito có-

nico con calefacción exterior, donde se concentran los licores extraídos por evaporación a presión reducida. La condensación de los vapores es efectuada en tubos espirales de cobre con enfriamiento continuo y el condensado es recogido en otro depósito para ser utilizado en nuevos baños.

OPERACION

EXTRACCION. - El extractor es cargado con 3 kilogramos de gluten y adicionado de alcohol etílico de la graduación deseada, con 2 litros -- por kilogramo de gluten. La mezcla es calentada haciendo circular vapor a través del serpentín de la camisa de calefacción del extractor, manteniéndose la temperatura de operación durante todo el tiempo de agitación.

La mezcla caliente es agitada durante el tiempo necesario, al final del cual se suspenden el calentamiento y agitación, se hace pasar el extracto a través del filtro y se conduce al tanque de evaporación E, que aún no ha sido calentado. Este movimiento se hace empleando el vacío en el evaporador para ayudar la filtración.

Cuando ha terminado de pasar totalmente el solvente, se cierra la -- válvula No. 1 y se somete el gluten a una segunda extracción, con la mitad del solvente de la primera y se repite la operación anterior disminuyendo la velocidad de agitación, ya que la mezcla forma una masa de consistencia más compacta.

La operación de filtración se prolonga durante 3 a 4 horas, con el vacío proporcionado por la trompa de agua, sin ocupar la máquina de vacío que es empleada para la evaporación.

EVAPORACION. - Cuando ha terminado de pasar totalmente el solvente -- y el gluten contenido en el extractor se encuentra casi totalmente seco, con un color blanquecino semejante al del gluten antes de la extracción y que no presente el aspecto del gluten mojado en alcohol, se cierra la válvula de entrada al evaporador y se calienta, manteniendo el vacío durante la operación de evaporación del licor filtrado. La temperatura de evaporación no debe ser mayor de 60° y el condensado es recogido en el tanque de refrigeración.

La solución de zeína contenida en el tanque E es agitada al final -- de la operación, con no más de 30° B \acute{e} . Una nueva filtración de esta solución es efectuada a través de una capa de tierra de infusorios de unos -- 3 cm. de espesor, que se prepara mezclando la tierra con una cantidad de alcohol de 92°, suficiente para que forme una pasta consistente. Se coloca en un embudo Büchner un disco de papel filtro, se vierte sobre el embudo la pasta de tierra de infusorios y se esparce uniformemente. El filtrado es llevado al refrigerador.

SEPARACION DEL ACEITE CONTENIDO EN EL EXTRACTO DE ZEINA.

Al extracto clarificado en la tierra de infusorios se agrega una tercera parte en volumen de gasolina, se agita y se deja reposar durante 2 horas. El reposo tiene por objeto permitir la separación de la zeína del -- resto del aceite que el gluten siempre contiene en una pequeña cantidad.

La gasolina es separada por decantación del resto de la solución.

PRECIPITACION DE LA ZEINA. - A la solución purificada se agregan 3 volúmenes aproximadamente de agua a 10° C, con 1% de sulfato de amonio. De este modo precipita la zeína. En seguida, se separa el líquido para recuperación del alcohol contenido. El alcohol residual en la zeína precipitada se elimina lavándola con agua fría. La masa formada es extendida hasta formar hojas de un espesor de 1/2 mm., amasando con gran cantidad de agua para evitar adherencias al material empleado. Las hojas se dejan remojar en agua a 10° C., durante 12 horas. Con este tratamiento se vuelven las hojas quebradizas y se pueden moler, una vez secadas, a la temperatura ambiente.

La molienda debe hacerse enfriando continuamente, para obtener un producto uniforme que se criba a través de un tamiz, y si se desea un producto finamente molido se vuelve a refrigerar durante 48 horas, se seca a la temperatura ambiente y se tamiza nuevamente.

La precipitación de la zeína puede hacerse, con el fin de purificar la mayormente, con una mezcla de alcohol-éter 1:2, obteniéndose un producto con menor cantidad de aceite y fácilmente clarificable, acortando en esta forma el proceso de obtención. También puede efectuarse la precipitación con una solución de 1% de cloruro de sodio, en lugar de sulfato de amonio, con 10 o 12 veces el volumen de agua con respecto a la solución por precipitar.

Siempre es preferible hacer el secado de la zeína a la menor temperatura posible, para evitar un gran endurecimiento, debido a parcial transformación acompañada de una notable disminución de su solubilidad. Esta temperatura nunca deberá pasar de 70° C. y de preferencia deberá hacerse el secado a la temperatura ambiente.

La prueba de que la extracción de la parte soluble en alcohol del gluten ha sido completa, se lleva a cabo tomando una pequeña muestra de gluten en un tubo de ensaye, agregando alcohol de 85° y calentando directamente. Al decantar este alcohol, no deberá existir precipitado al adicionársele solución de cloruro de sodio al 5%.

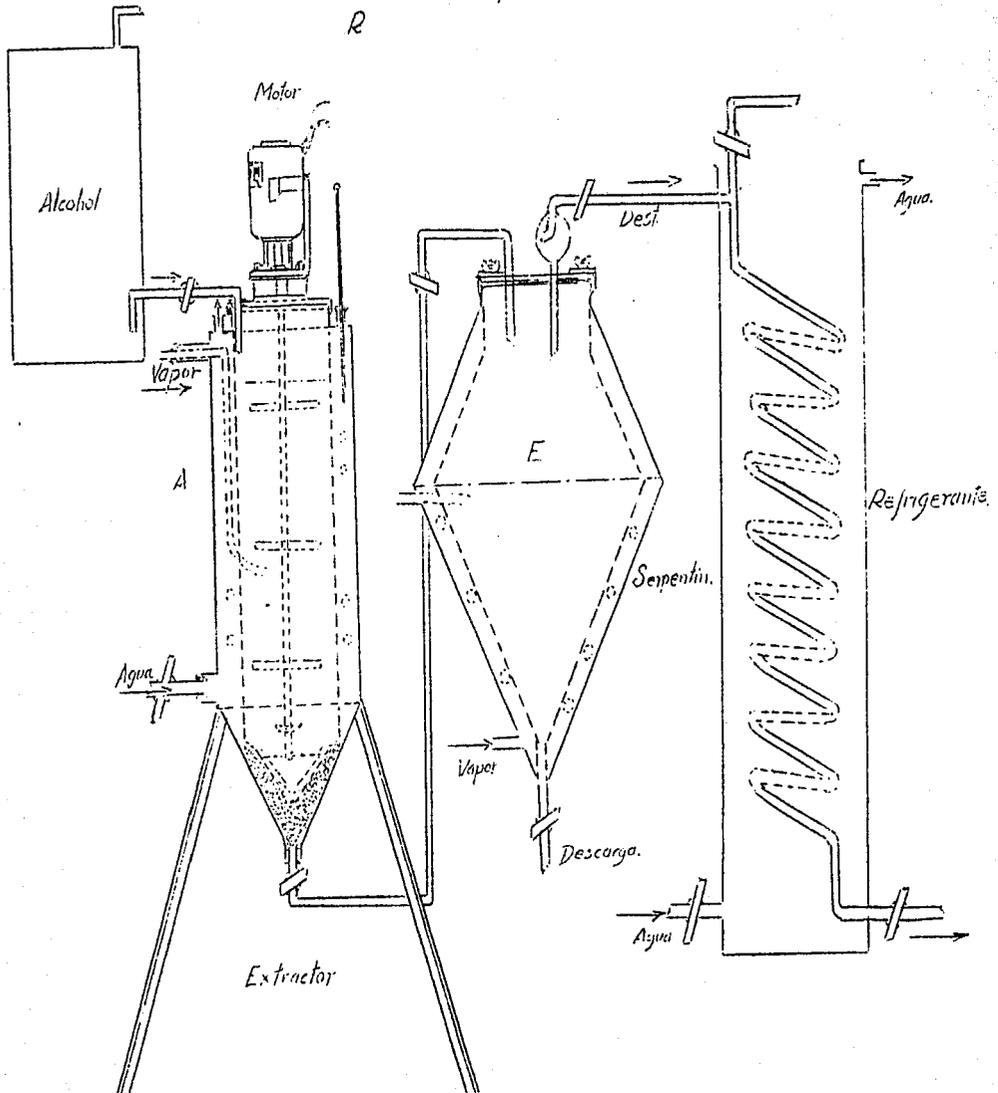
b) SEPARACION DE LA ZEINA EN LA HARINA TOTAL DE MAIZ

La harina total de maiz fue preparada moliendo 3 kilogramos de maiz pepitilla previamente analizado.

Se siguieron los mismos pasos que en la extracción de zeína del gluten, con las diferencias siguientes: el tiempo de extracción fue de 2 horas - 50 minutos y la masa fue lavada 2 veces con alcohol nuevo.

EXTRACCION DE ZEIMA

R



c) RESULTADOS

Muestra # 1 Gluten de Prensas

Secado	Humedad	Proteínas	Aceite
Temperatura ambiente	11.00%	50.19%	8.5%

Extracción	Tiempo de Agitación	Tiempo de Evaporación	Temperatura de Operación	Alcohol Empleado	Materiales Solubles
1	1 hora	1 hora 30 m.	20-23° C.	85° G.L.	16.30%
2	1 hora	1 hora 30 m.	50-52° C.	85° G.L.	23.70%
3	1 hora	1 hora 30 m.	60-62° C.	85° G.L.	27.10%
4	1 hora	1 hora 30 m.	70-72° C.	85° G.L.	24.8%

Alcohol recuperado en extracción # 1: 77%
2: 64.5%
3: 75 %

Temperaturas óptimas de operación: 60-62° C.

Extracción de Zeína en gluten de contenido en Proteínas de 50.2% B.C. 27.1%

Aceite remanente en Zeína 3.25%

Muestra # 2 Gluten de Prensas

Secado: 90-95° C. (Secadores de Almidón) durante 3 horas

Humedad	Proteínas	Aceite	Cenizas
6.1%	51.9%	6.2%	3.6

Extracción	Tiempo de Agitación	Tiempo de Evaporación	Temperatura de Operación	Alcohol Empleado	Materiales Solubles
1	1 hora	1 hora 30 m.	60-62° C.	85° G.L.	9.25%

El secado a temperaturas altas da gluten, pobre en materiales solubles-en alcohol.

Se deben preferir temperaturas bajas o muy poco tiempo de secado (secado por atomización)

Muestra # 3 Gluten Purificado (decantación y centrifugación)

Secado: A temperatura ambiente durante 3 semanas.

Humedad	Proteínas Totales	Aceite	Cenizas.
1.2 %	77.7 %	2.5 %	1.7

Condiciones de operación: Las mismas de la muestra # 2

Materiales solubles
en Alcohol de 85° G.L.
34.85 %

Muestra # 4 Gluten Purificado (formación de espuma, decantación y centrifugación)

Humedad	Proteína	Cenizas	Aceite.
6.5	78.0%	1.2	2.3%

Condiciones de Operación: Las mismas que las anteriores

Materiales Solubles en
Alcohol de 85° G. L.
37.1 %

En las muestras # 1 y # 2 se emplearon para la extracción 3 Kg. de gluten.
En las muestras # 3 y # 4, en la primera 2,800 grs. y 950 grs. en la segunda.
El control de recuperación de alcohol sólo se llevó a cabo en las 3 primeras extracciones.

Se empleó alcohol de 85° G.L. por ser el que se encontró en experiencias previas, como el apropiado para la operación de extracción, y evaporación, sin que se formaran grumos en el tanque de evaporación.

3. PROPIEDADES DE LA ZEINA

La zeína es un sólido blanco, inodoro, amorfo, resistente al calor y a la luz y tiene un alto valor de aislamiento eléctrico. Es combustible, aunque no es inflamable. Su peso molecular aproximado es de 20,000 y su peso específico de 1.227. Tiene una rotación específica de -28° disuelta en alcohol de 90° y -36° en alcohol de 75° y constituye un 5% en el peso total del grano de maíz.

Las proteínas libres de la porción del gluten soluble en alcohol difieren de las de la zeína en que aquéllas son totalmente solubles en álcali diluido e insolubles en soluciones acuosas de alcohol.

a) SOLUBILIDAD

La característica principal de la zeína es su solubilidad en alcoholes diluidos, su casi insolubilidad en alcoholes anhidros y ninguna solubilidad en alcoholes de menos de 60°.

Su solubilidad en alcohol disminuye notablemente cuando ha sido calentada previamente a más de 70°, siendo esta variación menos de 50% en solubilidad. También decrece por soluciones y precipitaciones repetidas.

La estabilidad de una solución variará según su consistencia, pues a mayor contenido de sólidos será menor la estabilidad de la solución. En soluciones alcohólicas, la zeína sufre transformaciones lentas, formando una sustancia gelatinosa, transparente, no soluble en alcohol; es, por lo tanto, conveniente no dejar soluciones alcohólicas de zeína por mucho tiempo.

No se deben agregar nunca más de 17 o 18 partes de alcohol por cada 100 de solución concentrada de zeína, pues si se agrega más alcohol puede formarse un ligero precipitado lechoso.

A una solución en alcohol de graduación mayor, no se debe agregar alcohol de menor riqueza, ya que se abate la estabilidad.

La solubilidad de la zeína en alcohol está indicada en la gráfica siguiente:

GRAFICA DE SOLUBILIDAD DE ZEINA

° G. L. Alcohol % Mat. Soluble

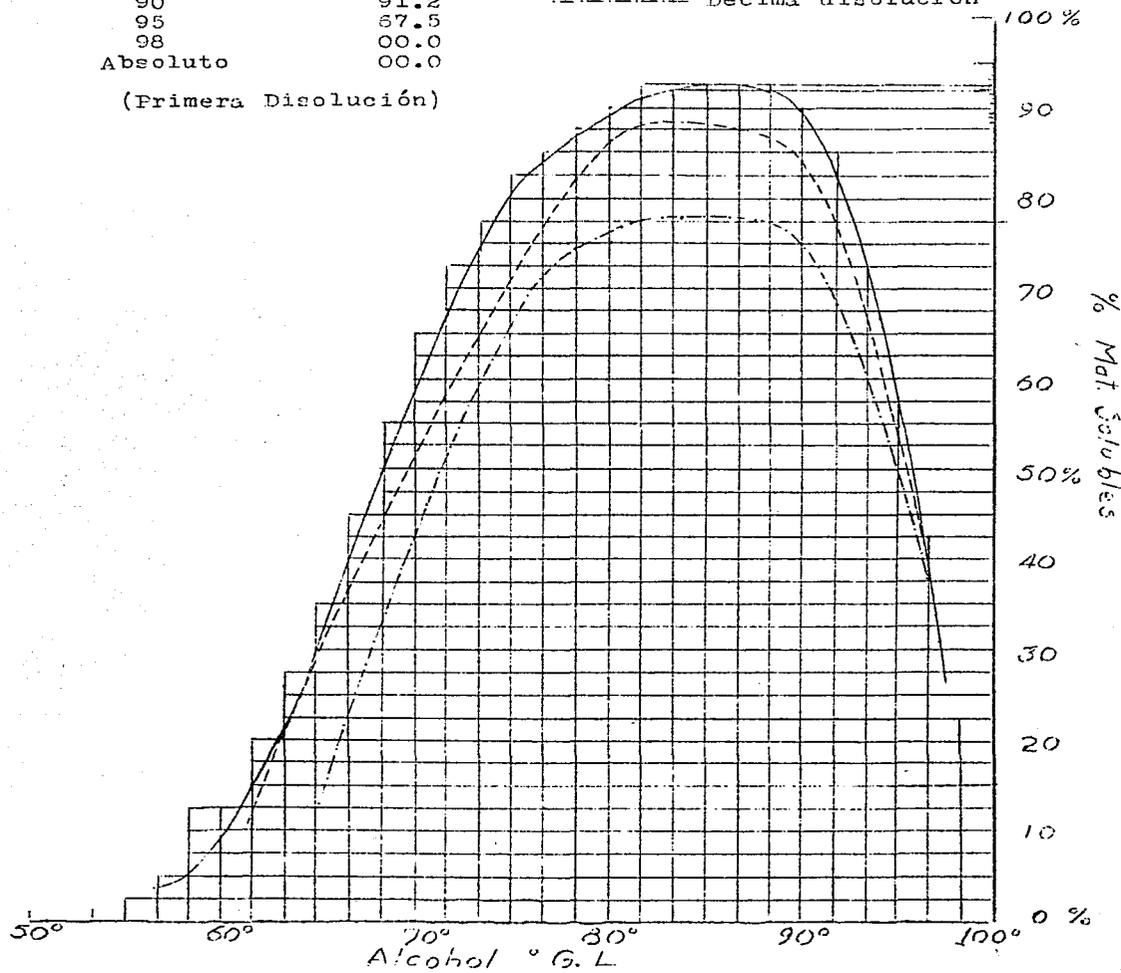
55	2.57
60	14.6
70	55.3
80	89.0
85	91.6
90	91.2
95	67.5
98	00.0
Absoluto	00.0

(Primera Disolución)

———— Primera disolución

----- Quinta disolución

- - - - - Décima disolución



La solubilidad fue calculada a temperaturas de 20° C., con zeína ob-
tenida del gluten de maíz y con una sola dilución anterior, filtrando y
efectuando una precipitación total y un secado a 100-110° C., durante -
12 horas, para ser pesada.

Habiendo tratado ya las solubilidades en alcohol de la zeína, a con-
tinuación veremos su solubilidad en otros reactivos:

	SOLUBLE	INSOLUBLE
Soluciones concentradas de ácidos orgánicos....	Soluble	
Soluciones diluídas de ácidos orgánicos.....		Insoluble
Soluciones diluídas de etilendiamina.....	Soluble	
Soluciones concentradas de etilendiamina	Soluble	
Soluciones diluídas de monoetanolamina.....	Soluble	
Soluciones concentradas de monoetanolamina.....	Soluble	
Soluciones diluídas de potasa cáustica.....	Soluble	
Soluciones diluídas de sosa.....	Soluble	
Amoniaco líquido	Soluble	
	Parcialmente	
Soluciones diluídas de amoniaco.....	Soluble	
Fenol fundido.....	Soluble	
Cresol	Soluble	
Soluciones concentradas de urea	Soluble	
Soluciones diluídas de urea		Insoluble- en frío
Acido pimárico	Soluble	
Agua.....		Insoluble
Metil celosolve	Soluble	
Alcohol isopropílico acuoso	Soluble	
Carbitol	Soluble	
Metil carbitol	Soluble	
Alcoholes anhidros.....		Insoluble

	SOLUBLE	INSOLUBLE
Trementina.....		Insoluble
Esteres		Insoluble
Grasas		Insoluble
Eteres		Insoluble
Cetonas		Insoluble
Solventes Clorados		Insoluble
Hidrocarburos del Petróleo.....		Insoluble
Hidrocarburos del Alquitrán de Hulla.....		Insoluble
Borax.....		Insoluble
Carbonato de Sodio.....		Insoluble
Carbonato de Potasio		Insoluble

VII - LA LEUCINA

1. PROPIEDADES
2. PROCEDIMIENTOS DE HIDROLISIS
3. REACCIONES PARTICULARES
4. RESULTADOS

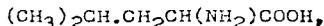
VII - LA LEUCINA

Los métodos de separación de la zeína del concentrado de proteínas del maíz ya está descrito en otra parte de este trabajo; por lo tanto, solamente nos ocuparemos ahora de la hidrólisis de la zeína, que puede ser verificada de muy diferentes maneras, dependiendo del tipo de aislamiento del aminoácido que se desea separar, pudiendo efectuarse dicha hidrólisis con ácido clorhídrico (Wellstatter), con ácido sulfúrico (Klein), con ácido clorhídrico concentrado (J. Roche), con hidróxido de sodio (Folin) y con pancreatina.

No voy a describir todas y cada una de las separaciones de los distintos aminoácidos, sino a ocuparme principalmente de uno de los más importantes y de mayor contenido en la zeína: la leucina.

1. PROPIEDADES DE LA LEUCINA

La leucina, que es el ácido alfa-amino-isocaproico



de peso molecular 131.11 y con contenido de nitrógeno de 10.69%, es un polvo blanco con peso específico aproximado de 1.293, punto de fusión de 293° C. con descomposición; su rotación específica es de (alfa) 20 -104°; soluble en agua fría 50 partes y en agua hirviendo 15 partes; D en glicerina 15 partes; muy ligeramente soluble en alcohol y libremente soluble en ácido clorhídrico diluido.

La leucina se encuentra en la zeína del maíz en un 25%, siendo la leucina y el ácido glutámico los componentes principales. El ácido glutámico forma el 31.5% del total de aminoácidos en la zeína y se obtiene el hidrolizado de la zeína por cristalización de su clorhidrato en una solución saturada de ácido clorhídrico y enfriada a 0° C., dejándolo reposar durante varios días. El clorhidrato del ácido glutámico se filtra y se purifica formando una suspensión en alcohol con adición de piridina o anilina. El ácido glutámico tiene aplicaciones en la medicina y especialmente en la terapia mental infantil.

La leucina, por acción de microorganismos, como algunas razas de bacillus coli y microorganismos de putrefacción, pueden ser descarboxilada con producción de aminas. Las monoaminas simples resultantes en los procesos de descarboxilación, estimulan el sistema nervioso simpático (bases simpatomiméticas). Semejante actividad fisiológica aumenta con la cadena carbonada hasta llegar a la hexilamina, pero el efecto se exalta más aún con la intraducción de anillos bencénicos: la beta-fenil-etil-amina, que es muy activa. A continuación indicaremos algunos productos de la descarboxilación:

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Alanina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ Etilamina
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Valina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ iso-Butilamina
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Leucina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ iso-Amilamina
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ iso-leucina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ 2-Metil-butilamina
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ Fenilalanina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ beta-Fenil-etilamina

2. PROCEDIMIENTO DE HIDRÓLISIS

Mézclense 250 gramos de zeína purificada, como la que obtuvimos por el procedimiento descrito en el capítulo anterior, con 2 litros de ácido clorhídrico al 37%, en una matraz Pyrex de 4 litros, previamente pesado, de cuello largo y fondo redondo e hidrolítese hirviendo bajo condensador de reflujo por 30 horas, sobre un baño de asbesto calentado eléctricamente; sepárese el ácido clorhídrico por destilación al vacío a no más de 60°, pasando el destilado a través de un depósito con sosa cáustica en perlas, para evitar daños en la máquina de vacío; séquese el residuo por 2 horas a 100° C. para quitar el agua y el ácido tanto como sea posible. Pésese nuevamente el matraz y obténgase el peso del residuo por diferencia, ya que del peso de este residuo dependen las cantidades de carbonato de sodio que se usarán posteriormente. Disuélvase el residuo en un litro de agua y trátase la solución con cal comercial, hasta que el precipitado rojizo formado primeramente tome un color homogéneo parecido al de la arcilla, debido a cal no disuelta. Añádanse 500 c.c. de alcohol etílico, 95°, y destílese al vacío a 40°C. hasta que se hayan obtenido unos 900 c.c. de destilado; esto elimina completamente el amoniaco. Filtrese en un Büchner de 6" y lávese el precipitado cuidadosamente con 2 litros de una solución saturada de hidróxido de calcio.

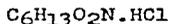
El líquido claro, color ámbar que contiene los aminoácidos como sales de calcio, estará libre de hierro cuando se haya usado suficiente cal. Dilúyase el filtrado alcalino a 4 litros, caliéntese en un baño de agua y trátese con una cantidad de carbonato de sodio, igual al peso del residuo obtenido al final del primer paso de la hidrólisis. Agítese la mezcla hasta que se haya disuelto completamente el carbonato, precipitando por lo tanto el calcio como carbonato de calcio; fíltrese rápidamente en un embudo Büchner de 6" y lávese el precipitado con 1 litro de agua caliente. Páese el filtrado, que debe estar libre de calcio, a un matraz de 6 litros. Enfríese y añádase ácido clorhídrico al 37% hasta que el líquido reaccione neutro al papel tornasol litmus; añádase ácido acético glacial hasta que cese la efervescencia. Destílese al vacío de 50 a 60°, hasta que el volumen se haya reducido a 900 c.c. aproximadamente. Déjese reposar la mezcla en un refrigerar por 8 días, hasta la completa separación de la leucina y una pequeña parte de tirosina. Fíltrese en un Büchner de 6" y lávese el precipitado con 200 c.c. de agua enfriada en hielo.

La hidrólisis efectuada en este procedimiento se puede hacer también con ácido clorhídrico al 25%, en autoclave y a una presión de 20 libras, reduciéndose el tiempo a unas 2 horas y media. Cuando partimos de los concentrados del gluten de maíz y no de la zeína purificada y en una hidrólisis a presión en las condiciones antes mencionadas, el producto final tiene rendimientos inferiores y mayor cantidad de impurezas, no siendo muy exacta la precisión de rendimientos, debido a la gran cantidad de sales que no son totalmente removidas del producto final.

La cantidad aproximada de leucina es determinada por la formación de la sal de cobre en dicho producto, de la siguiente manera.

Se pesa una muestra de 10 gramos y se disuelve en 50 c.c. de agua, tratándose con un exceso de carbonato de cobre a ebullición, hasta que desaparece la efervescencia; después de un corto tiempo de ebullición, se evapora a sequedad en baño María. El precipitado de las sales de cobre, junto con el exceso de carbonato de cobre, es disuelto en ácido sulfúrico diluido y se elimina el cobre por corriente de ácido sulfídrico. La solución se alcaliniza con hidróxido de bario, filtrándose el sulfato de bario formado. El exceso de barita se libra con adición de ácido sulfúrico, filtrando el sulfato de bario producido. La solución se concentra en baño María, hasta que la leucina comienza a cristalizar. Una solución remanente, conteniendo leucina, queda en las aguas de cristalización, separándose el resto de leucina con hidróxido de zinc recientemente preparado, que forma la sal correspondiente de dicho aminoácido, hirviéndolo durante 30 minutos. Se filtra el precipitado y el filtrado se trata con nueva cantidad de hidróxido de zinc, para asegurarse una completa formación de las sales de zinc. De esta manera, podemos encontrar con más o menos aproximación la cantidad de impurezas contenidas en la leucina, obtenida por nosotros por sustracción de la misma, determinada como sales de cobre y zinc.

El clorhidrato de leucina es totalmente soluble en agua, teniendo un peso molecular de 167,58, un contenido de ácido clorhídrico de 21.74% y 78.26% de leucina, siendo su fórmula la siguiente:



3. REACCIONES PARTICULARES

Prácticamente no hay reacciones de identificación específicas; sin embargo, bajo ciertas condiciones y en ausencia de algunos otros aminoácidos, existen algunas, particulares de la leucina, como el reactivo de precipitación, el ácido beta-naftalen-sulfónico. Hay algunos otros reactivos que nos pueden cerciorar de la existencia de la leucina en un compuesto con una seguridad relativa y dependiendo siempre de la mezcla de aminoácidos por ensayar.

A continuación describimos algunas reacciones para leucina:

REACCION SANCHEZ. - Calentando lentamente la leucina en un tubo de ensayo, se descompone en isoamilamina; se adiciona solución de nitroprusiato de sodio al 10%; el color violeta producido desaparece al adicionar ácido acético y reaparece al adicionar amoníaco. Esta reacción da coloración en el primer caso en varios aminoácidos, pero la reaparición del color es específica de la leucina al adicionar el amoníaco en frío.

REACCION SCHERRER PARA LEUCINA Y TIROSINA. - Evaporando la leucina a sequedad con ácido nítrico en un disco de platino, nos da un residuo lustroso, transparente y amarillo oscuro. Con la adición de hidróxido de so

dio se forma un líquido rojo-amarillo obscuro, el cual, con una evaporación cuidadosa, se transforma en café negruzco.

REACCION DE WURSTER PARA LEUCINA Y TIROSINA.-Tratando una solución acuosa de leucina con carbonato de sodio en solución y trazas de quina, da un color violeta. La tirosina da un color rojo-rubi que pasa a azul violeta al agregar el carbonato de sodio.

REACCION DE HARROW.-A 3 c.c. de una solución de proteína, añádase 1/2 c.c. de solución de hidrato de ninhidrina (triceto-hidrindeno). En presencia de la leucina nos dará una reacción violeta característico.

Otra reacción consiste en calentar una pequeña cantidad de sustancia con 1 c.c. de ácido sulfúrico de 25% y agregando un cristalito de bicromato de potasio, se percibe un olor intenso característico del ácido isovaleriánico. También la obtención de la sal de cobre que ya hemos mencionado nos da prismas de color azul muy claro.

4. RESULTADOS

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente de hidrólisis y separación de leucina, se obtuvieron en peso, del precipitado final de leucina, 93 gramos, de los cuales 50 gramos constituyeron leucina en un aislamiento posterior; dando como resultado, ya que partimos de 250 gramos de zeína, un rendimiento de 20% de leucina, sobre 25% que es el rendimiento teórico. También se obtuvo una gran cantidad de cloruro de sodio.

En las experiencias de hidrólisis efectuadas directamente en el gluten de maíz, sin previa separación de la zeína y con gluten conteniendo 62% de proteínas, me fue imposible aislar la leucina, debido a la gran cantidad de impurezas y a la carbonización excesiva, producida en la hidrólisis ácida.

El análisis de la leucina obtenida, nos da los siguientes resultados:

ANALISIS DE LEUCINA

	LEUCINA COMERCIAL	LEUCINA OBTENIDA	CONTENIDO TEORICO
Proteínas (N X 6.25)	10.93%	10.60%	10.68%
Cenizas			
(Impurezas no orgánicas Cl, PO ₄ , SO ₄ , NH ₃)	0.15%	0.69%	
Na Cl	0.3%	1.20%	

ACIDO GLUTAMICO. - Para la obtención del ácido glutámico a partir de la zeína, la hidrólisis efectuada con ácido clorhídrico al 37% y concentrado en iguales condiciones que en la separación de leucina anteriormente descrita, hasta obtener un volumen no mayor de 800 c.c., se agregaron 100 c.c. de ácido clorhídrico Q.P. y el líquido se filtró en un embudo de separación relleno de lana de vidrio para reposarlo en refrigeración. La refrigeración tarda de 8 a 10 días a 0° C., en recipiente herméticamente cerrado para evitar corrosión al equipo de refrigeración empleado.

El clorhidrato del ácido glutámico, después de separado por filtración del líquido de color negro, se purifica en una solución de aceite de anilina en alcohol anhidro; el aceite de anilina debe ser de buena calidad y la proporción de la mezcla es de 1:3. Los rendimientos fueron de 21%, siendo el rendimiento teórico de 31.7%.

VIII.- OTRAS APLICACIONES DEL GLUTEN EN SU ASPECTO INDUSTRIAL.

1.- PLASTICOS DE PROLAMINA

- a) PROCEDIMIENTOS GENERALES DE ELABORACION
- b) PLASTICO SIMPLE DE ZEINA Y ACIDO GRASO DE CADENA ALQUILICA
- c) PLASTICO SEMEJANTE AL HULE
- d) LACA DE ZEINA
- e) BARNIZ DE ZEINA
- f) PLASTICOS DE GLUTEN DE MAIZ

2.- EMPLEO DE LA ZEINA CON ACEITE DE RICINO

VIII.- OTRAS APLICACIONES DEL GLUTEN EN SU ASPECTO INDUSTRIAL

Entre los diversos usos que se le pueden dar al gluten de maíz, de los que ya hemos enumerado algunos, existe la posibilidad de aprovechamiento industrial de su prolamina, de la cual también ya hemos detallado método de extracción, propiedades y composición. La zeína puede ser usada directamente sin previo tratamiento, con solventes, como adhesivo o revestimiento, así como para formar películas; también pueden dársele algunas otras aplicaciones como objeto secundario, ya sea sola o mezclada con otros barnices de propiedades semejantes, en cuanto a solubilidad, resistencia al agua, etc., para mejorar la calidad de los mismos.

El gluten total y la zeína aislada pueden ser utilizados también para la fabricación de plásticos de calidad y características especiales. Se prefiere el uso del gluten de maíz y no de la prolamina aislada por razones de economía, ya que el proceso de separación de la prolamina, como hemos visto, implica un costo muy elevado. Sin embargo, en aquellos plásticos de mayor calidad se emplea la prolamina y no el gluten total, ya que en el gluten existe frecuentemente una gran cantidad de impurezas, que modifican enormemente las propiedades de los plásticos obtenidos y en algunos casos los resultados llegan a ser negativos.

En caso de emplear el gluten para fabricar plásticos, debe contener cuando menos 40 a 65% por peso de proteínas y el residuo libre (no proteína) debe consistir principalmente en almidón y pequeñas cantidades de celulosa. Sin embargo, de preferencia, se utiliza gluten del que han sido removidos el almidón, con ácidos, y el aceite y que puede llegar a un contenido de 60 a 95% en proteínas.

1.- PLASTICOS DE PROLAMINA.

Ya hemos visto que las prolaminas tienen propiedades únicas entre el grupo general de proteínas y se caracterizan por su solubilidad en alcohol etílico acuoso. Su composición química se diferencia de las demás proteínas por un alto contenido de prolina aminoácida y nitrógeno amídico y su deficiencia en grupos amino y en lisina. Su insolubilidad en agua y en soluciones débiles de ácido nos presta facilidad para su empleo como base de plásticos y además muestra compatibilidad con gran número de plastificantes conocidos.

En general, los plastificantes usados para las proteínas son ácidos grasos, saturados y no saturados, tales como ácido butírico, caprílico, caproico, cáprico, esteárico, linoleico, oleico y otros similares. Sólo que estos ácidos, eslabonados rectamente, presentan varias desventajas, como el problema del mal olor, que se acentúa con el uso de ácidos de cadena más pequeña que los anteriormente mencionados. Los ácidos de cadena más larga de este tipo no manifiestan actividad plastificante con las prolaminas. Únicamente los ácidos grasos ramificados, saturados y no saturados y de cadenas alquílicas, en los cuales el número total de los átomos de carbono varía entre 4 y 18, actúan como plastificantes muy efectivos para prolaminas. Algunos de ellos son :

Acido 2-metil propanoico

- " 2-etil butanoico (2-etil butírico)
- " 2-etil hexanoico (2-etil caproico)
- " 2-etil octanoico (2-etil caprílico)
- " 2-etil decanoico (2-etil cáprico)
- " 2-trimetil acético (ácido píválico)

Acido 5-metil hexanoico (5-metil caproico)

" 2-propil butanoico (2-propil butirico)

" 2-octil decanoico (2-octil cáprico)

Además, existen mezclas en el comercio de estos ácidos, como por ejemplo, 2-etil butanoico y 5-metil hexanoico, que combinados en cualesquiera proporciones entre sí son efectivos como plastificantes para prolamina. Estos ácidos grasos de cadenas alquílicas se conocen comercialmente, mezclados entre sí, en un producto usado en la industria de pinturas, como "Rescill oil".

Los ácidos grasos de cadenas alquílicas pueden emplearse también en combinación con otros plastificantes conocidos, como tartrato de dibutilo y paratoluensulfonamida.

La cantidad de plastificante que puede ser incorporada con la prolamina para dar una composición plastificada útil, ocupa una muy amplia extensión de porcentajes, basados en la composición del producto total y la cantidad empleada dependerá de las propiedades que se deseen en el plástico que se vá a producir. Por ejemplo, si 5% (por peso de la composición resultante) del plastificante de ácido graso ramificado es incorporado con la zeína, el producto plastificado es de calidad dura y fuerte. Cuando, por otra parte, se incorporan porcentajes de plastificante que van aumentando gradualmente, con una cantidad constante de zeína, las composiciones resultantes manifiestan una mayor flexibilidad y suavidad tales, que en un contenido de 50% por peso en el producto, los plásticos frecuentemente se asemejan a muchos artículos de hule. Cuando 80 a 95% por peso de la composición resultante es plastificante, los productos son permanentemente suaves y consistentes.

Las características fundamentales del producto pueden ser consideradas, por lo tanto, como una función del contenido en plastificante, y por lo consiguiente la cantidad de plastificante que va a ser incorporada con la prolamina será determinada por el uso que va a darse al producto. La dureza del producto es condicionada hasta cierto punto por la naturaleza del plastificante de ácido graso ramificado. Así, en general, mientras mayor sea la longitud de la ramificación o más compleja la estructura de las cadenas secundarias del ácido graso, será más dura la composición de la prolamina plastificada para cualquier cantidad de plastificante. La presencia de grupos hidroxilo o amino, o de falta de saturación en la estructura del ácido, mejoran la acción suavizante o plastificante y la compatibilidad con la prolamina.

Quando se emplean como plastificantes ácidos grasos, se prefieren aquellos de cadenas alquílicas, ya que estos compuesto tienen puntos de ebullición relativamente altos, los cuales aumentan generalmente con su peso molecular; gracias a estos puntos de ebullición altos, su evaporación es muy lenta y permite una incorporación sin pérdidas a la masa plástica. Dichos plastificantes hierven (a 760 mm. de mercurio) a una temperatura mayor de 150° C.- Algunos de ellos, con sus puntos de ebullición, están anotados en la siguiente lista :

	Punto de Ebullición
Ácido 2-etil butírico (2-etil butanoico)	197°C.
Ácido 2-metil propanoico (ácido isobutírico)	154° C.
Ácido 2-etil caproico (2-etil hexanoico)	224° C.
Ácido 2-metil propenoico (ácido metacrílico)	163° C.
Ácido 2-octil cáprico (2-octil decanoico)	270-275° C.
Ácido trimetil acético	164° C.

a) PROCEDIMIENTO GENERALES DE ELABORACION

Como un procedimiento general, el plastificante y la prolamina pueden ser mezclados perfectamente en las proporciones deseadas, a la temperatura ambiente. Despues, la mezcla es calentada y mantenida a una temperatura más o menos elevada, hasta que se haya obtenido homogeneidad, gracias a una agitación constante. Esta puede llevarse a cabo sobre rodillos en molinos para pinturas o en mezcladoras de agitación interna. Se pueden agregar a las masas, mientras que están en este período, pigmentos, colorantes, llenadores y resinas. Al enfriarse, la mezcla -- plastificada será dura o flexible, dependiendo de la cantidad y naturaleza del plastificante incorporado.

Con frecuencia resulta ventajoso mezclar todos los componentes individuales, incluyendo los solventes, al principio de la operación, en lugar de plastificar la prolamina previamente y después incorporar el producto plastificado con los otros componentes; aunque esto último también puede hacerse. Sin embargo, la secuela de estas operaciones se riga, en general, por las condiciones de operación, facilidades para la misma y equipo de que se disponga.

b) PLASTICO SIMPLE DE ZEINA Y ACIDO GRASO DE CADENA ALQUILICA

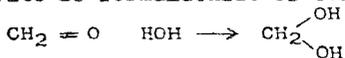
Las cantidades de plastificante y zeina que pueden ser mezcladas para formar un producto de cualidades apropiadas para usos prácticos, se hayan alrededor de 70 partes de zeina y 30 partes del plastificante de ácido graso de cadena alquilica.

La mezcla en las proporciones antes dichas, debe ser agitada a una temperatura no menor de 100° C. y que no exceda de 130° C., por un período de una hora, durante el cual se lleva a cabo la plastificación total de la prolamina, la cual queda comprobada por la desaparición de la zeina y el plastificante como entidades separadas.

Al enfriar a la temperatura ambiente, el producto resultante es -- transparente y uniforme; al ser examinado en secciones muy delgadas, resulta incoloro. Es además termoplástico y resistente y puede moldearse en artículos tales como láminas, tubos, etc.

c) PLASTICO SEMEJANTE AL HULE

En investigaciones hechas por la American Maize Products Co., de la ciudad de Nueva York, E.U.A., se emplea de 1 a 1.1/2% de "trioximetileno" para la fabricación de plásticos de zeína. "Trioximetileno" es la denominación impropia de la mezcla de diversos polímeros resultantes de la evaporación del hidrato de formaldehído, formado por cadenas de longitudes variables. La eliminación de agua entre moléculas sucesivas del hidrato de formaldehído es como sigue :



Hidrato de formaldehído



Polioximetileno

Las mezclas de polímeros que contengan por término medio más de 100 unidades de formaldehído son sólidos amorfos, insolubles en agua, que reciben el nombre común de polioximetilenos y frecuentemente la denominación impropia de trioximetileno.

Un ejemplo en el que se emplea el trioximetileno para hacer un plástico semejante al hule, es el siguiente :

Ingredientes:	Partes por peso:
Zeína.	37
Ácidos grasos de cadena alquílica (2-etil hexanoico y dibutil butanoico).	44 1/2
Trioximetileno	1 1/2
Arcilla.	12
Negro de carbón.	5

La zeína y el plastificante son mezclados enfriando abajo de 80° C. durante una hora aproximadamente. El trioximetileno es introducido en seguida y molido durante un período de 5 minutos o menos, siempre manteniendo la temperatura abajo de 80° C.- La masa plástica es removida entonces de los rodillos y colocada dentro de un molde ordinario de piezas de tacón o suela de zapato. El molde es calentado bajo presión de 100 a 500 libras por pulgada cuadrada a una temperatura de más o menos 130° C. El producto es semejante a las suelas de hule para zapatos comunes.

d) LACA DE ZEINA

Para producir lacas de secado al horno, se puede seguir el siguiente procedimiento:

20 gramos de zeína se disuelven en 50 c.c. de alcohol etílico de -- 95% y se agregan 18 c.c. de formalina comercial acuosa (40%). La solución es tratada en autoclave a presión de 15 libras durante una hora.

Al producto de la reacción de prolamina con formaldehído se le agregan 20 gramos de ácido graso alquílico.

De esta manera se produce una laca que, al extenderla sobre larina, dá revestimientos flexibles y claros, los cuales, al ser calentados durante 3 horas a una temperatura de 120° C., resultan muy resistentes a las grasa, al agua y muy flexibles.

e) BARNIZ DE ZEINA

Un sustituto para la goma laca, muy adecuado para barnizar superficies de madera, se puede hacer mezclando en un molino de bolas, los siguientes ingredientes :

95 partes de zeina, 5 partes de plastificante, 0.1 partes de colorante amarillo OB (soluble en aceite) y aproximadamente 250 partes de una mezcla solvente, compuesta de 80 partes por peso de alcohol diacetona y 160 partes por peso de alcohol etílico de 95 grados.

(En general, para preparar barnices, encoladuras y adhesivos, que tienen una gran resistencia al aceite y al agua, se pueden disolver los plásticos formados por la zeina con mezclas de aproximadamente 70 partes por peso del alcohol etílico de 95% y 30 partes por peso de metilcelosolve).

f) PLASTICOS DE GLUTEN DE MAIZ

El gluten de maíz, con no menos de 60% de contenido de proteínas, se puede emplear para hacer artículos duros de plástico, según la siguiente fórmula:

	Partes por peso:
Gluten de maíz, 60% contenido de proteína. . . .	40
Nevillac 10° (Resina de indofenol cumarona, Neville Co., Pittsburgh, Pa.)	35
Acido 2-etil decanoico.	10
Asbestina.	2
Negro de humo	5
Trioximetileno.	2

Al hacer la mezcla plástica, el plastificante, resina y gluten se mezclan primero en un molino. Los pigmentos son incorporados entonces agregando pequeñas porciones a la vez y la masa es elaborada hasta que esté perfectamente uniforme. Mientras está en el molino, la masa se enfría a 75° C., y el trioximetileno se introduce rápidamente.

Después de una elaboración que dura cinco minutos aproximadamente, el compuesto es tratado posteriormente con formaldehído y distribuido -

uniformemente a través de la masa, y ésta es removida del mezclador y extendida entre 75° a 80° C., en rodillos de molienda, antes de ser sometida a operaciones de moldura, a temperaturas arriba de 120° C.

2. EMPLEO DE LA ZEINA CON ACEITE DE RICINO

Una de las aplicaciones que resultaron posibles de los tanteos experimentales con la zeína por mí practicados, consiste en lo siguiente :

El aceite de ricino, que se utiliza en la industria de pinturas en México tal como se obtiene de la extracción mecánica de la semilla de higuera, con un gran contenido de impurezas, es convertido en aceite secante por un tratamiento térmico, con ácido fosfórico, con bisulfato de sodio (proceso Ufer) o con ácido sulfúrico.

El problema de convertir a aceites secantes, los aceites como el ricino, consiste en trasponer los dobles enlaces aislados, hasta conseguir que queden en posición conjugada.

El ácido ricinoleico, componente principal del aceite de ricino, con tiene un solo doble enlace, pero se le puede introducir con facilidad - un segundo enlace etilénico, eliminando los elementos del agua por calificación durante bastante tiempo y en algunas ocasiones con ácido sulfúrico o con bisulfato de sodio.

La capacidad secante del producto que resulta es menor que la de los aceites secantes conocidos. La velocidad con que toma cuerpo es de 3 a 4 veces superior al de la linaza, pero la película final es menos dura.

En el caso a que me refiero, de agregar en el cocido del aceite de ricino una solución de zeína en alcohol de 95%, en una proporción sobre peso del aceite crudo de 5 a 6% de zeína, en peso, disuelta en alcohol, las cualidades del aceite mejoran considerablemente, principalmente en el secado y en cuanto a la película final, que tiene mayor dureza y resistencia a la humedad y a otros agentes atmosféricos.

IX. CONCLUSIONES

El gluten de maíz puede ser utilizado de muy diversas maneras, como fuente de productos para las industrias alimenticias, farmacéutica, de pinturas y plásticos. Algunas otras aplicaciones resultarán evidentes para aquellas personas conectadas con otras industrias, como la de adhesivos, de aprestos para papel, textiles, etc., etc.

Los usos que enumeramos a continuación, algunos de los cuales hemos estudiado en el presente trabajo en una forma somera, son tan diversos,

que ameritan investigaciones especiales sobre cada uno de ellos.

Al gluten de maíz, (fabricación de almidón por el procedimiento de molienda húmeda) se le pueden dar las siguientes aplicaciones :

ALIMENTO HUMANO. - Adicionado a productos alimenticios, como por ejemplo el nixtamal, previa parcial hidrólisis alcalina del gluten; su mado a otro cereal carente de los elementos que contiene el gluten de maíz, previa purificación o tratamiento especial.

ALIMENTO ANIMAL (porcino, vacuno, etc.).- Para enriquecer otros forrajes de menor contenido en proteínas.

FARMACIA. - Como fuente de obtención de algunos aminoácidos y productos de transformación de los mismos, (como leucina, ácido glutámico y otros.

PINTURAS. - Empleando zeína sola o en mezcla con barnices; como se cante, en aceites de higuera (crudos o previamente tratados con hipoclorito); como rozinato de zeína (tratada con amoníaco y colofonia - modificada); como acetato de zeína y resinas naturales.

PLASTICOS. - Mezclando el gluten de maíz y un plastificante o la zeína aislada y un plastificante.

Del presente estudio hemos deducido que la industrialización del gluten de maíz puede ser comercialmente costeable; sin embargo, la utilización de su prolamina sóloamente resultaría costeable en el caso de que el producto elaborado con ella formara un pequeño porcentaje en un producto final. Con respecto a sus otros derivados para aplicaciones especiales en farmacia, los costos estarán condicionados por la demanda del producto.

X. BIBLIOGRAFIA

Winton & Winton, Structure and Composition of Foods, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1932.

Louis F. Fieser and Mary Fieser, Traducción Española de Francisco Giral, Química Orgánica, Editorial Atlante, S.A.- México, D.F.- 1948.

M. García Junco, Tratado de Química Orgánica, Segunda Edición, Talleres Gráficos de la Nación, 1943.

Dr. José Giral, La Ciclopoiesis en el Organismo Animal.

P. Karrer, Tratado de Química Orgánica, Manuel Marín, Barcelona, 1944.

H.G. Kirschenbauer, Fats and Oils, Reinhold, Nueva York, 1944.

Willard L. Morgan, Production of Plasticized Prolamine and Derivatives, Compositions, American-Maize Products Co., Nueva York, 1944.

F. Sproxton, The Rise of the Plastics Industry, Chem. Ind., 57, 607 1938.

Official and Tentative Methods of Analysis, A.O.A.C., Washington, D. C. - 1940.

DE DEBATES:

Pág. Revisión Dice: Debe decir:

4 33 prosteético prostético

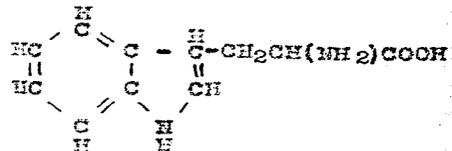
6 1 oxiprolina oxiprolina

9 15 Debe decir:

14. Iso-Leucina $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

9 20 15. Citrulina $\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

10 16 24. Triptofano



Dice: Debe decir:

11 22 configuración l configuración α

12 22 anfóteros anfóteros

21 35 péptidos péptidos

27 23 fosforotúngstico fosforotúngstico

29 33 gruesa gruesa

30 28 factores factores

32 15 filtro prensa filtro prensa

50 13 el hidrolizado del hidrolizado

51 32 acético acético

61 15 rosinato rosinato