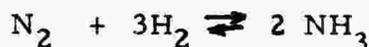


OBTENCION DEL PUNTO DE EQUILIBRIO DE REACCIONES EN FASE GASEOSA

M. Ewert S. (*)

Castellan (Physical Chemistry, la ed., p 214) indica un método gráfico para hallar la coordenada de reacción a partir de los potenciales químicos $\mu(T, P)$ para una reacción en fase gaseosa. El método, que posiblemente se presta bien al estudio de equilibrios simples, es incómodo cuando se quiere aplicar por ejemplo a la reacción



Presentamos a continuación un método semi-analítico que nos parece más conveniente, porque :

- a) La solución gráfica resulta de la intersección de una recta con una curva;
- b) El rango de las variables es mucho más reducido, lo que aumenta la precisión de las lecturas.

1. - Recordamos que la coordenada de reacción ξ se define mediante relaciones de la forma :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

donde n_i^0 es el número de moles iniciales; ν_i el coeficiente estequiométrico correspondiente al compuesto i ; n_i el número instantáneo de moles del mismo compuesto. La variable independiente del problema es entonces ξ .

Para la reacción $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

se tiene :

$$\begin{cases} n_{N_2} = 1 - \xi \\ n_{H_2} = 3(1 - \xi) \\ n_{NH_3} = 2\xi \end{cases} \quad \begin{cases} \chi_{N_2} = \frac{1 - \xi}{2(2 - \xi)} \\ \chi_{H_2} = \frac{3(1 - \xi)}{2(2 - \xi)} \\ \chi_{NH_3} = \frac{2\xi}{2(2 - \xi)} \end{cases}$$

2. - La energía libre de una mezcla de gases que se suponen perfectos viene dada por

$$G = \sum_i n_i \mu_i (T, P) \quad (1)$$

donde μ_i es el potencial químico a $T^\circ K$ y P Atm. ($P = P$ presión Total)

Explícitamente :

$$G = \sum_i n_i \{ \mu_i(T, 1) + RT \ln P \} + \sum_i n_i RT \ln \chi_i \quad (2)$$

Introducimos la coordenada de reacción :

$$G = \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) \{ \mu_i(T, 1) + RT \ln P \} + \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) RT \ln \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{n^0 + \nu \xi} \quad (3)$$

donde : $\nu = \sum_i \nu_i$ $n = \sum_i n_i^0$

La primera sumatoria se refiere a los compuestos puros aislados; la segunda es la energía libre de mezcla; es decir :

$$G = G_{\text{puros}} + G^M$$

y, también :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial G_{\text{puros}}}{\partial \xi} \right)_{T, P} + \left(\frac{\partial G^M}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

En el equilibrio, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = 0$, por consiguiente :

$$\left(\frac{\partial G_{\text{puros}}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial G^M}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (4)$$

El método de Castellan, basado en la ecuación 4, consiste en trazar la tangente a la curva $G = F(\xi)$ de manera que su pendiente sea igual y de signo contrario a $(\partial G_{\text{puros}} / \partial \xi)$. Es siempre aleatorio determinar las coordenadas del punto de contacto de una tangente y más aún cuando la tangente se determina mediante

su pendiente. El método que proponemos a continuación reemplaza el punto de contacto por un punto de intersección.

3.- Para la reacción considerada,

$$G_{\text{puros}} = (\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}) + \xi(2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2}) \quad (5)$$

donde los μ_i son las expresiones $\{\mu(T,1) + RT \ln P\}$

Entonces :

$$\left(\frac{\partial G_{\text{puros}}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} = K$$

De donde resulta que una gráfica de $\left(\frac{\partial G_{\text{puros}}}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ vs ξ es una recta horizontal.

La segunda sumatoria es :

$$G^M = RT \left\{ 2\xi \ln \frac{\xi}{2-\xi} + (1-\xi) \ln \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} + 3(1-\xi) \ln \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\}$$

y

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial \xi}\right)_{P,T} = RT \left\{ 2 \ln \xi + 2 \ln (2-\xi) - 4 \ln (1-\xi) + \ln \frac{16}{27} \right\} \quad (6)$$

La condición de equilibrio es entonces :

$$f(\xi) = 2 \log \xi + 2 \log (2-\xi) - 4 \log (1-\xi) + \log \frac{16}{27} = -\frac{K}{2,303RT} \quad (7)$$

y el valor de ξ_{eq} será dado por la intersección de la recta $K/2,303RT$ con la curva $f(\xi)$.

Ejemplo :

$$T = 600 \text{ } ^\circ\text{K}; P = 300 \text{ Atm.}$$

Se tiene:

$$\begin{aligned} \mu(600;300) &= \mu(600;1) - 2RT \ln 300 \\ &= 7475,285 - 13\,600,093 \\ &= -6\,124,808 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Ordenada de la recta :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{K}{2,303RT} = \frac{6,124,808}{2\,745,637} = 2,230$$

Abscisa de la intersección : = 0,763.

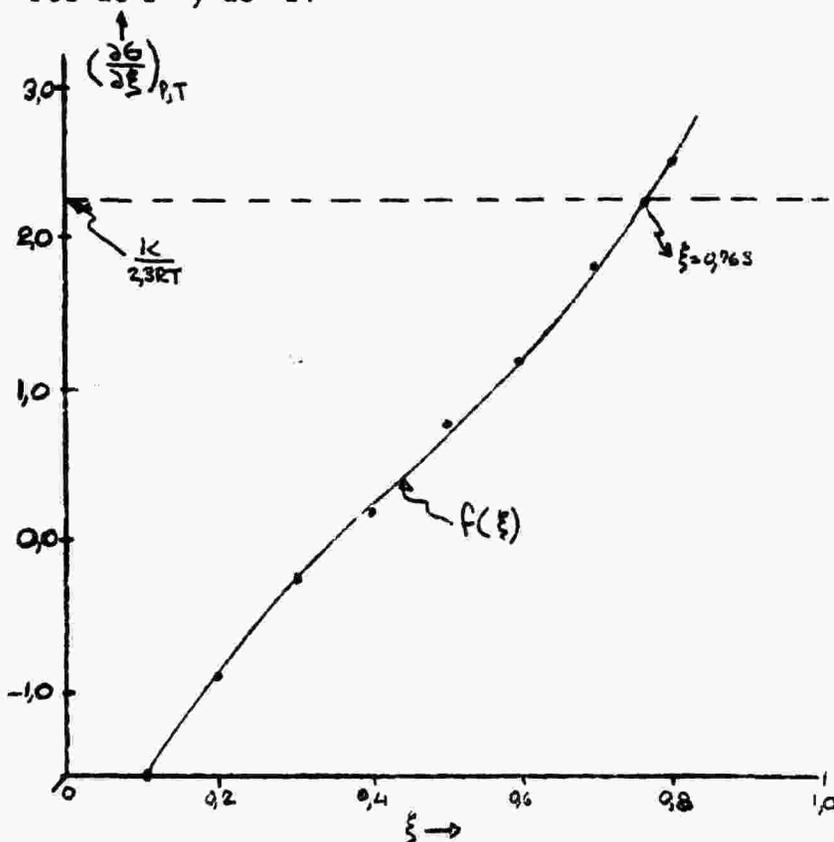
Concentraciones en el punto de equilibrio:

$$X_{N_2} = 0.0958 \quad X_{H_2} = 0.2874 \quad X_{NH_3} = 0.6168$$

Constante de equilibrio :

$$K = 170,115; \quad K_P = 1,89 \cdot 10^{-3}$$

El método es particularmente útil cuando se necesitan los valores de K o de K_P para varios pares de valores de P y de T .



"SUSCEPTIBILIDAD DEL ALMIDON PRESENTE EN
HARINAS CRUDAS Y MODIFICADAS AL ATAQUE
ENZIMATICO CON α AMILASA"

Lozano A. * , Cabrera I. * , Salazar T. **

RESUMEN

Se determinaron las ratas de hidrólisis de almidones, para algunas harinas de alimentos (yuca, maíz y plátano) y la influencia de ciertos procedimientos industriales y caseros, de dichos productos, sobre las constantes anteriormente mencionadas.

ABSTRACT

The hydrolysis Rates of several varieties of starch for some edible flours (of corn, yuca and platano) were determined. The influence of home and industrial processes for these products on the rates was also studied.

* Tesis de Grado Universidad Nacional de Colombia .

** Profesor Asistente del Dpto. de Química de la Universidad Nacional e Investigador del Instituto de Investigaciones Tecnológicas.

INTRODUCCION

Siendo los productos amiláceos una de las bases de la alimentación colombiana, se consideró de interés ampliar el conocimiento del comportamiento de algunos almidones nativos y conocer la influencia de los tratamientos térmicos sobre la susceptibilidad al ataque enzimático "in vitro" del almidón presente en harinas crudas y modificadas y en alimentos preparados a base de éstas mismas harinas.

El estudio se refiere principalmente a tres productos nativos de alto consumo en el país: maíz, yuca y plátano. En cada caso se estudió un proceso de precocción industrial realizado a escala piloto y la elaboración típica de varios alimentos. Se trabajó también sobre almidón de achira y sobre bizcocho de achira.

MATERIALES Y METODOS

Harinas Crudas. - Obtenidas de la molienda del producto despojado de su corteza y seco.

Harinas Precocidas. - Con el resultado de un tratamiento térmico de las harinas crudas, que incluye escaldado (3,5 min y 98°C) y secado en rodillos con una presión de vapor con valores de 20, 50 y 80 -- lbs/pg². (1)

Coladas. - Son preparaciones líquidas a base de almidones de cereales o tubérculos, o de harinas mezcladas con agua y/o leche, sometidas a calentamiento (2).

Arepas. - Se da el nombre de arepa a una masa blanda redonda y/o plana elaborada a base de maíz trillado, cocido y molido y asada a la parrilla o a la brasa (2).

Bizcocho de Achira. - Alimento típico elaborado a partir de harina de achira y cuajada de leche, sometido todo a amasado y horneado (3).

Las recetas utilizadas en estos casos aparecen en el Apéndice 1 .

Determinación de Almidón en las Muestras.

El almidón presente en cada una de las muestras fué determinado por el método de Greenwood C. (4), habiendo sido modificado el solvente para la extracción del almidón. En el presente trabajo se utilizó sulfóxido de Dimetilo (5).

" Determinación de la Susceptibilidad de los Productos Estudiados al Ataque Enzimático con α Amilasa del Páncreas del Cerdo "

Reactivos

Solución de Amilasa del Páncreas del Cerdo. - Un volumen de la suspensión enzimática (en solución saturada de NaCl, y 0,003M en CaCl_2) que contiene 7,9 mg. de amilasa del páncreas de cerdo, suministrada por la N. B. C. *, se diluyó a 100 ml. con agua desmineralizada, y se almacenó a 2°C. La solución presentaba una actividad de $6,86 \pm 0,27$ mg de maltosa liberados en tres minutos, determinada por el método de Colowick y Kaplan (6). En el momento de hacer la determinación de la susceptibilidad al ataque enzimático se prepara una dilución 1/10.

Buffer de Fosfatos, pH 6,9. - Se disuelven 3,471 gr. de Na_2HPO_4 y 2,118 gr. de KH_2PO_4 en agua desmineralizada y se completa a 2 litros.

Acido Sulfúrico al 10% v/v.

Tungstato de Sodio al 12% p/v.

*N. B. C. Nutritional Biochemical Corporation.

ENSAYO

Se pesa 1,000 gr. de la muestra en un erlenmeyer de 125 ml., se añaden 45 ml. de la solución buffer y se agita hasta obtener una suspensión homogénea. Se llevan los erlenmeyers a un baño con temperatura regulada a 37°C. provisto de un sistema de agitación; cuando las muestras alcanzan la temperatura del baño - (5 a 10 minutos) se añaden con intervalos de 30 segundos o 1 minuto, 2 ml. de la solución almacenada a 2°C. Se dejan en incubación las muestras durante el tiempo "t" (que varía entre $\frac{1}{4}$ y 21 hora) con agitación constante.

Al cabo de dicho tiempo se añaden en el mismo orden y con el mismo intervalo de tiempo, en que se añadió la enzima, 2 ml. de H_2SO_4 al 10% v/v y 2 ml. de $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ al 12% p/v, para inactivar la enzima. El contenido de los erlenmeyers se lleva a 100 ml. en un balón aforado, luego se filtra a través de papel de filtro Whatman # 4. Del filtrado se toma una alícuota de 5 ml, para la determinación de azúcares reductores.

La determinación de azúcares reductores expresados como maltosa en el hidrolizado, se realizó por el método del ferricianuro alcalino (7).

Expresión de Resultados.

Los datos de susceptibilidad al ataque enzimático se expresaron de acuerdo a la siguiente relación;

$$\% \text{ de Hidrólisis} = \frac{\text{g de maltosa liberados en un tiempo "t"}}{100 \text{ gr. de almidón en la muestra seca}}$$

Estos datos se convirtieron a :

Porcentaje de Almidón no degradado = 100 - Porcentaje de almidón degradado.

El porcentaje de Almidón degradado fué calculado a partir de los datos de gramos de maltosa liberados (Porcentaje de Hidrólisis).

A partir de rectas obtenidas para $\ln N$ vs. t se calculó el valor de k que se asoció con la velocidad de reacción (en la parte A de la curva) para cada una de las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSION

La cinética de la hidrólisis con amilasa pancreática de cerdo, de algunas de las muestras estudiadas, se observa en las figuras 2, 3 y 4.

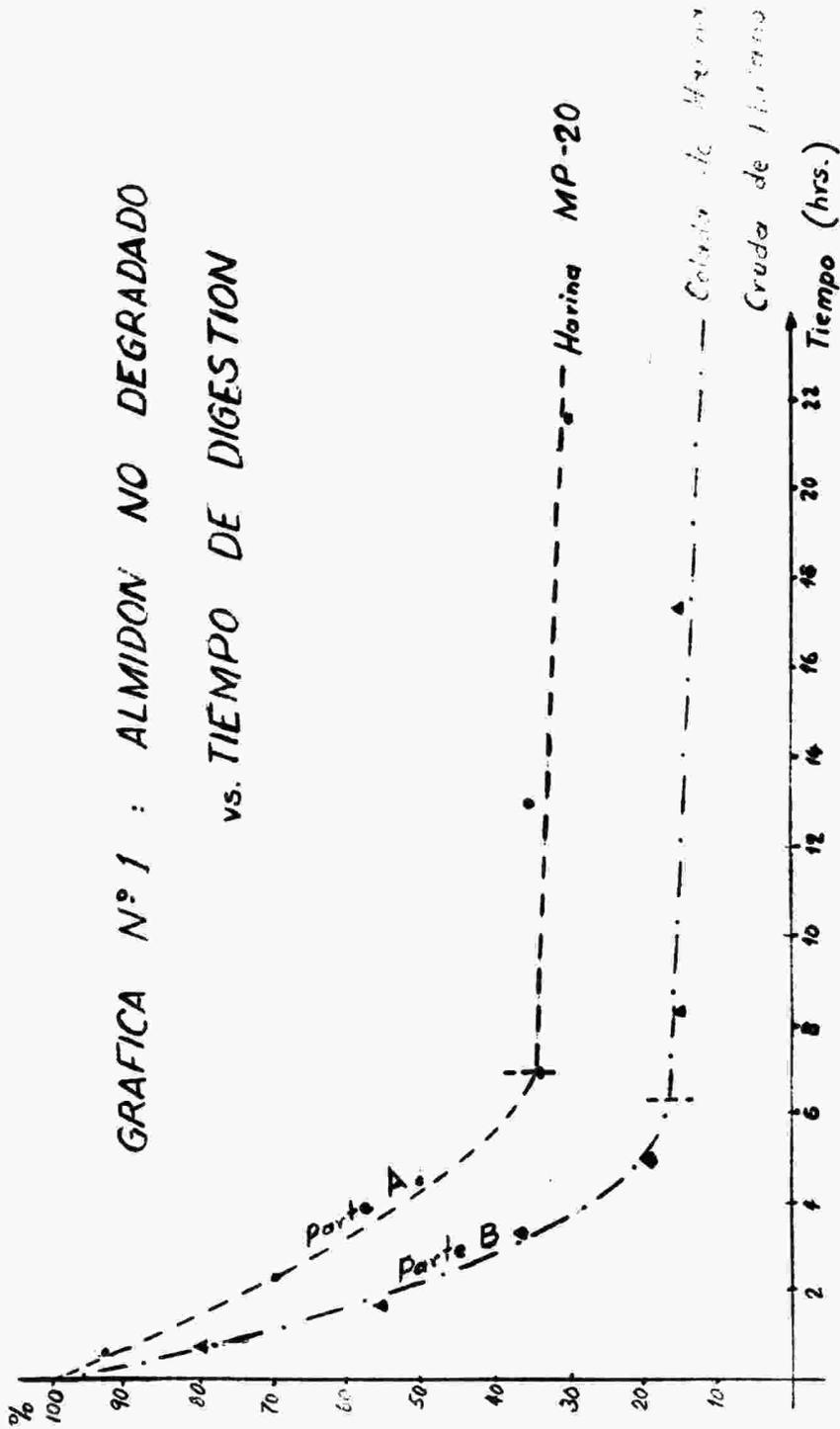
Las velocidades de reacción para todas las muestras estudiadas (calculadas como se indicó anteriormente) aparecen en la Tabla I.

Observando dicha tabla se puede notar que la susceptibilidad de los almidones crudos al ataque enzimático depende de su origen botánico, así como permite verificar que el almidón crudo de maíz pertenece a la clase de los más susceptibles al ataque enzimático (según su velocidad de hidrólisis), y los almidones de plátano y achira a la clase de los más resistentes a la acción enzimática, mientras que el de yuca se sitúa en un punto intermedio. Estos resultados son similares a los obtenidos por Favier J. (8) con almidones nativos del Camerún y por los investigadores indostánicos (9,10).

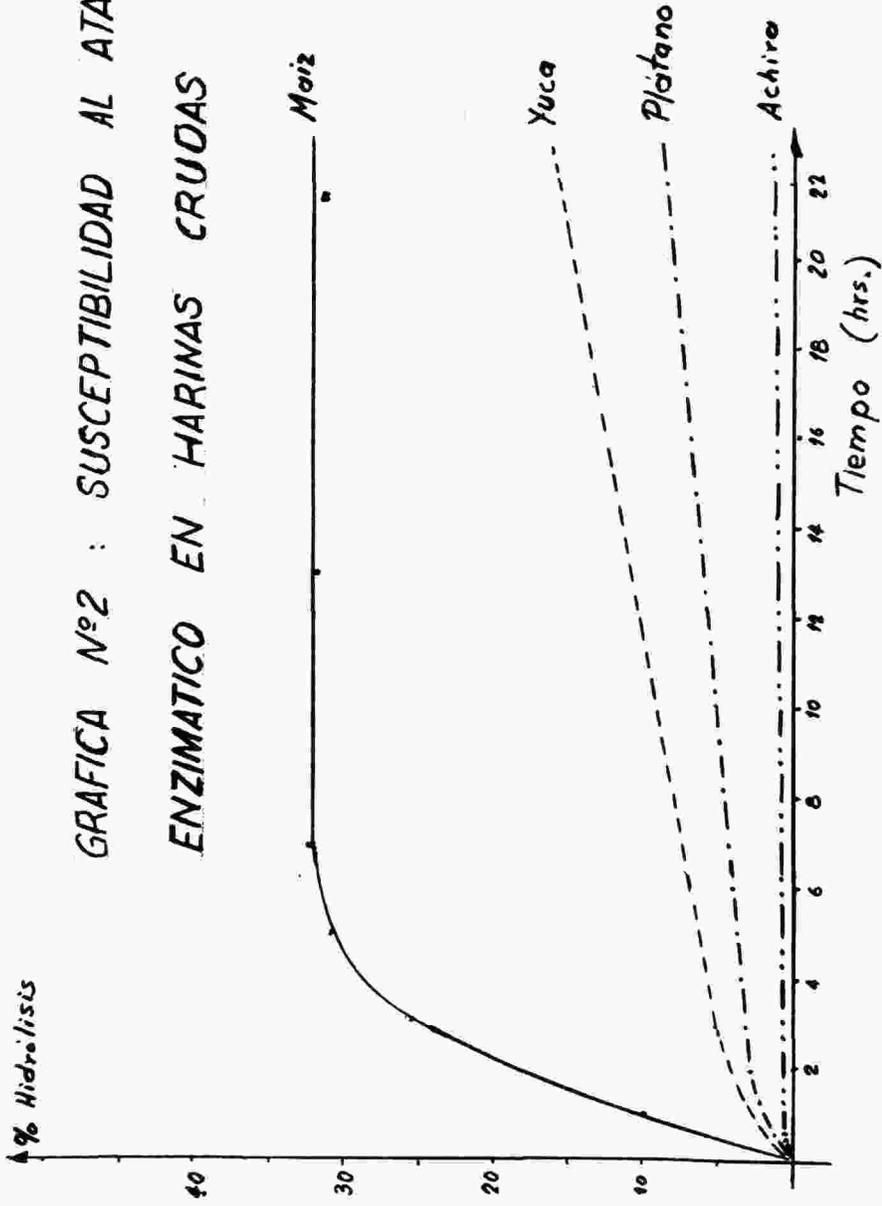
El proceso de precocción de las harinas de yuca y maíz hace que el gránulo de almidón sea más susceptible al ataque enzimático; en el caso de las harinas de plátano el proceso de precocción utilizado en el ensayo no aportó una mejora considerable en la velocidad de ataque; sin embargo, una colada preparada a partir de la harina cruda presenta mayor velocidad de reacción que la elaborada a partir de harina precocida. Este hecho conduce a suponer que durante el proceso de precocción el gránulo de almidón de plátano debe sufrir algún fenómeno que bloquea la acción enzimática.

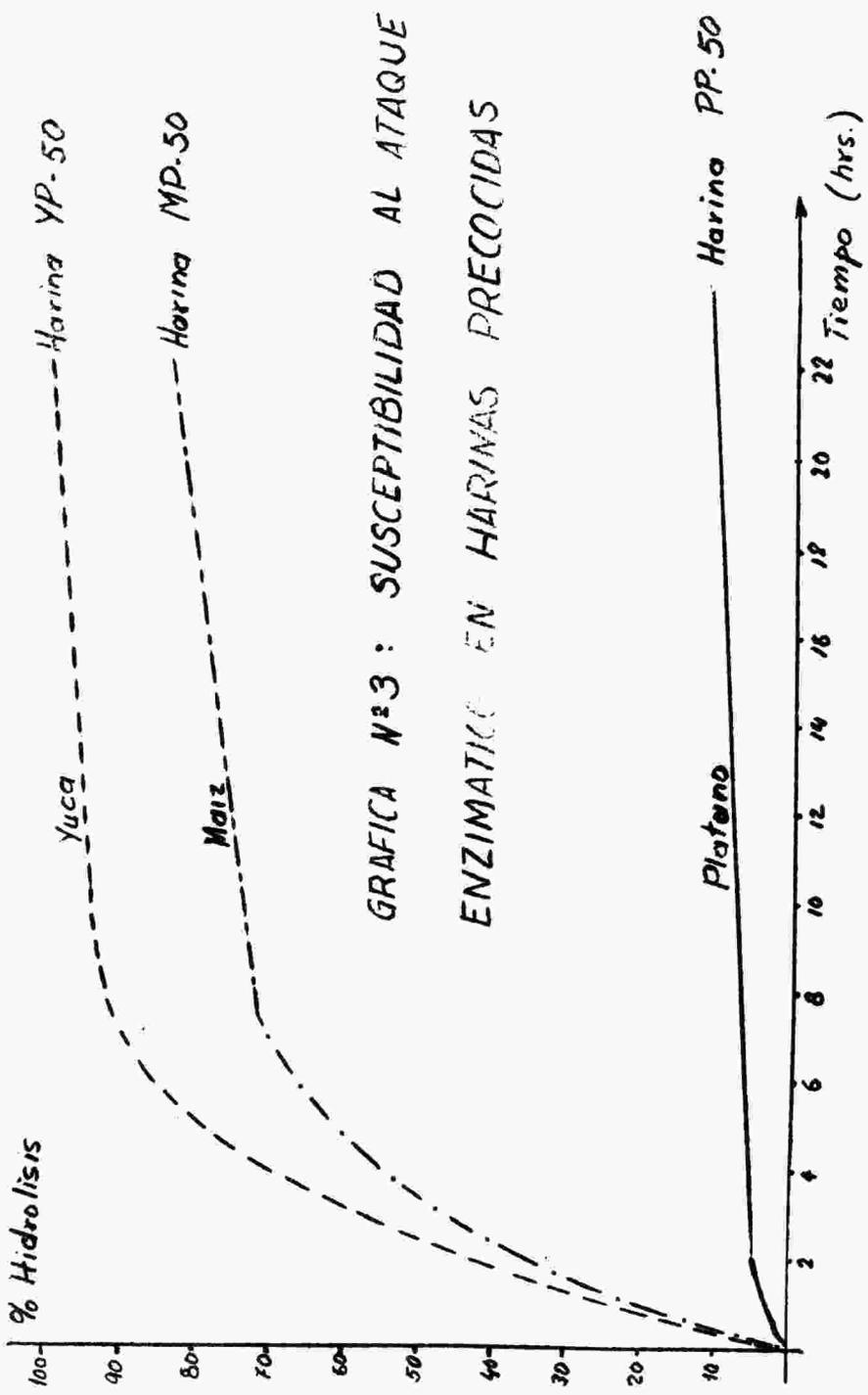
Sería interesante realizar pruebas de digestibilidad del almidón "in vivo" y correlacionarlas con las pruebas "in vitro" de la susceptibilidad al ataque enzimático con amilasa del páncreas de cerdo efectuadas en las condiciones anotadas en este estudio.

GRAFICA N° 1 : ALMIDON NO DEGRADADO
 vs. TIEMPO DE DIGESTION

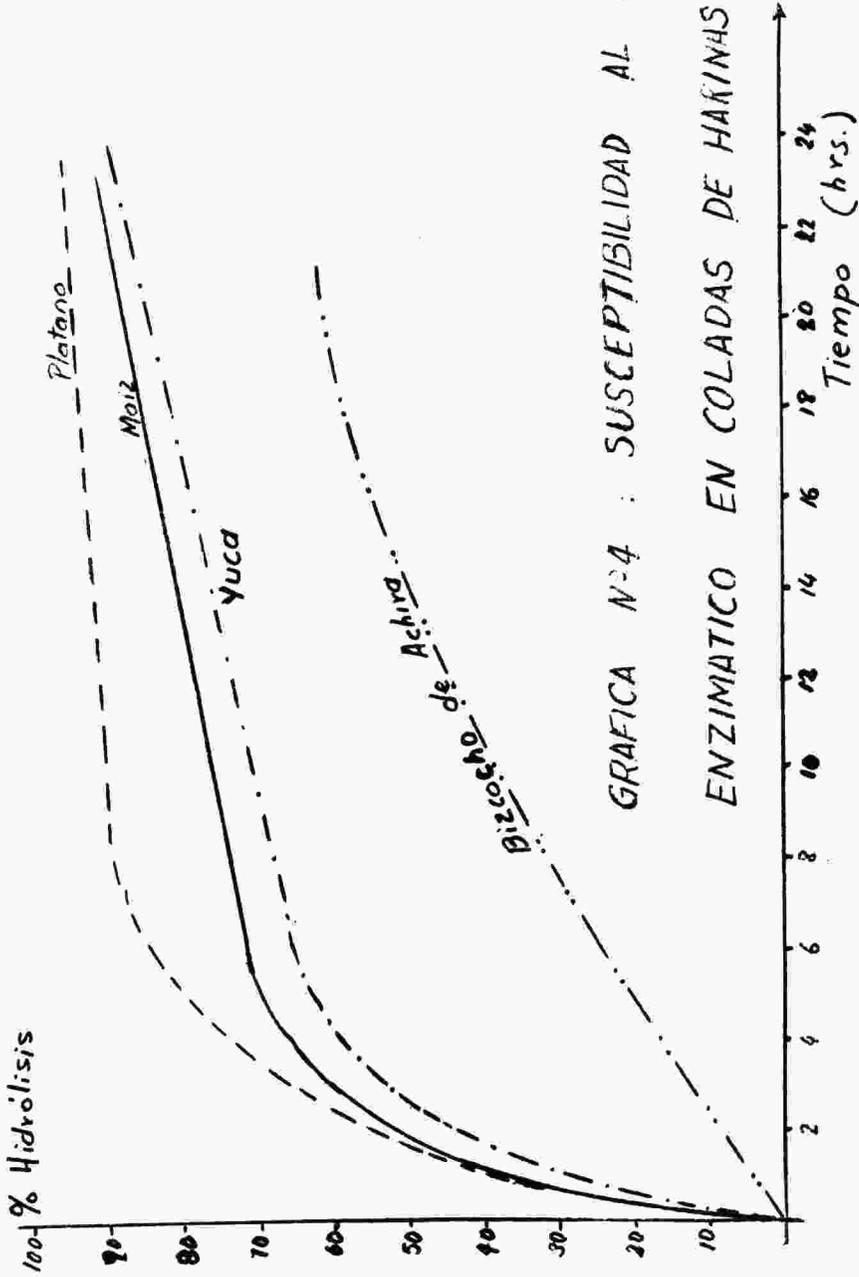


GRAFICA N°2 : SUSCEPTIBILIDAD AL ATAQUE
ENZIMATICO EN HARINAS CRUDAS





GRAFICA N°3 : SUSCEPTIBILIDAD AL ATAQUE ENZIMATICO EN HARINAS PRECOCIDAS



GRAFICA N°4 : SUSCEPTIBILIDAD AL ATAQUE

ENZIMATICO EN COLADAS DE HARINAS CRUDAS

TABLA I

VELOCIDAD DE ATAQUE HIDROLITICO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

FRODUCTO	VELOCIDAD DE ATAQUE HIDROLITICO (1)	ORIGEN
<u>Maíz</u>		
Harina Cruda	5,46 x 10 ⁻²	Molienda de maíz peto comercial
Harina MP-20	14, 60	Harina precocida sometida a es- caldado (3,5min) y 20 lbs/pg ² de presión en los rodillos.
Harina MP-50	16, 93	Ibid. 50 lbs/plg ² de presión.
Harina MF-80	18, 30	Ibid. 80 lbs/plg ² de presión.
Harina MPO-4	8, 49	Harina precocida de maíz opaco sometida al mismo tratamiento de la harina MP-50.
Harina MPO-5	10, 82	Ibid.
Colada Maiz Peto	23, 09	Elaborada con Harina cruda.
Arepa M. Peto	25, 26	Elaborada a partir de masa de maíz peto.
Arepa H. MP-20	17, 41	Elaborada a partir de Harina MP-20.

(1) Porcentaje de almidón degradado/hora

TABLA I (Continuación)

PRODUCTO	VELOCIDAD DE ATAQUE HIDROLITICO (1)	ORIGEN
<u>Yuca</u>		
Harina Cruda	1,16	Molienda del producto seco, sin corteza.
Harina YP-20	13,92	Harina precocida de yuca. Ibid MP-20
Harina YP-50	27,79	Ibid, MP-50
Harina YP-80	20,55	Ibid. MP-80
Colada H. Cruda	20,64	Elaborada con harina cruda.
<u>Plátano</u>		
Harina Cruda	0,32 x 10 ⁻²	Molienda del producto seco, sin corteza.
Harina PP-20	0,63	Harina precocida de plátano Ibid,MP-20, YP-20
Harina PP-50	0,41	Ibid. MP-50, YP-50
Harina PP-80	0,83	Ibid. MP-80, YP-80
Colada H. Cruda	29,05	Elaborada con harina cruda.

Colada H. PP-50	1,05	Elaborada con harina PP-50
Plátano cocido	0,19	Cocción del plátano hasta su ablandamiento.
<u>Achira</u>		
Harina Cruda	0,09	Producto del rayado, tamizado lavado y secado del rizoma.
Bizcocho de Achira	n. d. *	Producto típico, elaborado con harina de achira y cuajada de <u>le</u> <u>che</u> . Sometido a amasado y <u>hor</u> <u>neado</u> .

(1) Porcentaje de almidón degradado/hora

* No determinado, debido a que su cinética es diferente al resto de los productos estudiados.

APENDICE

RECETAS TRADICIONALES

A. COLADAS (2)

1) Colada Patrón

a) Ingredientes

Almidón de maíz	30 grs.	4,20%
Agua	650 mls.	90,20%
Azúcar	40 grs.	5,60%

b) Preparación

Se mezclan los ingredientes. Se cuece agitando constantemente hasta conseguir gelatinización del almidón y una consistencia adecuada.

El producto final tiene las siguientes características :

Color : translúcido
 Sabor : dulce, agradable
 Consistencia : líquida
 Textura : lisa

2) Coladas de Harinas Crudas y Precocidas

El procedimiento de preparación es igual al de la colada patrón. El azúcar fué eliminada de los ingredientes por interferir con la determinación del grado de ataque enzimático.

B. AREPA (2)

1) Arepa Típica

a) Ingredientes

Maíz trillado	100 grs.	7,10%
Agua	1.300 mls.	92,30%
Sal	2,5 grs.	0,17%

b) Preparación.

Se deja el maíz trillado en remojo durante 24 horas en tres veces su peso en agua (300 mls.) Se extrae el agua y se añade de nuevo tres veces su peso en agua gresca y se lleva a ebullición durante tres horas con agitación esporádica; al cabo de ese tiempo se retira el maíz del fuego y se escurre el agua remanente. Se añade la sal a los gramos de maíz incorporándola bien y se muele en molino "Corona".

Con la masa obtenida se forman las arepas y se asan a 340°C. durante tres minutos.

2) Arepa de Harina Precocida

a) Ingredientes

Harina precocida	100 grs.	40,81%
Agua	120 mls.	48,97%
Sal	2,50 grs.	10,22%

b) Preparación

Se mezclan los ingredientes y se amasa. Se forman las arepas y se asan sobre plancha caliente a 340°C. durante 3 minutos.

C. BIZCOCHO DE ACHIRA (3)

1) Ingredientes

Almidón de Achira
Cuajada de leche, fresca y exprimida
Yemas de huevo
Sal

2) Elaboración

Se mezclan tres partes de cuajada con una de almidón de achira. Se agrega a la masa las yemas de huevo y sal al gusto; se amasa hasta obtener

una masa fácilmente moldeable. Se forman los bizcos (en forma alargada o redonda).

Se hornean a una temperatura de 250°C. durante 10 minutos y luego a una temperatura más baja, hasta lograr un tostado uniforme (aproximadamente 45 minutos).

D. PLATANO COCIDO.

1) Ingredientes

Plátano hartón verde
Agua

2) Preparación

Los plátanos sin cáscara se cortan en trozos y se añaden al agua hirviendo.

Se cuecen hasta su ablandamiento.

BIBLIOGRAFIA

1. INSTITUTO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS. "Harinas Precocidas de Cereales. Primera Fase-Maíz". Bogotá, 1971.
2. INSTITUTO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS. "Caracterización de algunos alimentos colombianos a base de Maíz". Bogotá, 1972.
3. MORALES R. "Características físicas, químicas y organolépticas del almidón de achira". Tesis Universidad Nacional de Colombia. 1965
4. GREENWOOD C. T. , BANK S. W. , MUIR D. , Stárke, 22 (4), 105-108, 1970.
5. LOZANO A , CABRERA J. A. , " Susceptibilidad

del almidón presente en harinas crudas y modificadas al ataque enzimático con alpha amilasa". Tesis Universidad Nacional de Colombia. 1973

6. COLOWICK, KAPLAN. "Methods in Enzimology". Vol.1, p. 149. Academic Press Inc. Publisher N. Y. , 1955
7. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF A. O. A. C. "Método 13.028, pag.195. 1965
8. FAVIER J. C. , Ind. Aliment. Agr. , 86, 9, 1969.
9. GOWRI S. SWAMINATHA M. , SUBBALAKSHYAN B. , Bull. Central Food Technol. Research Inst. Inst. Mysore, 5, 1955.
10. QUADRAT-I-KHUDA M. , DEBNATH J. , Pakistan J. Sci. Ind. Res. , 5, 20, 1962.