

297 132



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LA HUMEDAD RELATIVA DE
EQUILIBRIO (H.R.E.) CALCULADA POR DOS METODOS TEORICOS
Y LA OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE EN TRES
FORMULACIONES DE MALVAVISCOS**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
PRESENTA
RUTH VILLASEÑOR GUTIERREZ



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 está 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.

I N D I C E

I. Introducción	1
II. Objetivos	4
III. Antecedentes Bibliográficos.	
3.1. Breve reseña histórica de la Industria Confitera y su clasificación	5
3.2. Importancia y definición de HRE y actividad de agua.....	9
3.3. Métodos de medición de HRE o actividad de agua ...	18
3.3.1. Clasificación	19
3.3.2. Métodos basados en la medición directa	20
3.3.3. Métodos basados en la medición indirecta ..	26
3.4. Métodos teóricos para determinar la HRE en confi- tes	30
3.4.1. Metodología de Grover	32
3.4.2. Metodología de Money-Born	40
3.4.3. Estudio de las dos metodologías realizado por Cakebread	43
3.5. Manufactura del malvavisco	47
3.5.1. Formulación	48
3.5.2. Materias primas	55
3.5.3. Métodos de fabricación de malvavisco	70
IV. Desarrollo Experimental	
4.1. Desarrollo de la fórmula de malvavisco	76
4.1.1. Materias primas.....	76

4.1.2. Método	77
4.1.3. Preparación de las muestras	80
4.2. Parte Experimental A	81
4.2.1. Determinación de efecto de higroscopicidad	81
4.2.2. Análisis sensorial	82
4.3. Parte Experimental B	83
4.3.1. Determinación de HRE por el método de hi- grómetro eléctrico	83
4.3.2. Determinación de la densidad del malvais- co	85
V. Resultados.	
5.1. Resultados Parte A	86
5.1.1. Propiedades de higroscopicidad	86
5.1.2. Evaluación sensorial	89
5.2. Resultados Parte B	90
5.2.1. Resultado de la HRE experimental	90
5.2.2. Resultados de densidad	91
5.2.3. Aplicación de las dos metodologías teóri- cas para determinar la HRE	92
5.2.3.1. Metodología de Grover	95
5.2.3.2. Metodología de Money-Born	99
5.2.4. Cuadro comparativo de resultados teóricos y experimentales	105
VI. Discusión de resultados	106
VII. Conclusiones	109
VIII. Bibliografía	110

CAPITULO I

Introducción.

La "Industria Confitera" ya sobrepaso el plano artesanal. Cientificos en todo el mundo han contribuido en las últimas décadas para optimizar procesos de fabricación y conservación de las confituras así como proporcionar métodos de análisis más adecuados para identificar cualitativa y cuantitativamente cada uno de los componentes.

En la actualidad se ha dirigido la atención a un parámetro que se ha considerado de gran importancia para hacer una estimación más aproximada de la vida útil de un producto denominado Humedad Relativa de Equilibrio, (HRE). El valor de HRE de un producto no es singular por lo contrario, un sólo producto puede tener variedad de valores de HRE cuando no es controlado; la utilidad del conocimiento de este valor no está limitada a responder a la interrogante cuál va ser el impacto del producto según las condiciones en las que se establecerá o para saber si se encuentra dentro del rango estipulado y que en un futuro pudiera ser legislado sino que va más allá, puede permitir formular o reformular para optimizar un producto en términos de HRE y niveles de humedad con los que se relacione para un límite de aceptabilidad, tales valores darán información para el empaque que protegerá el producto. Cualquiera que sea el caso, sea la fórmula de un nuevo producto o cambios de formulación que pueden deberse a diversas razones es importante considerar el valor de HRE.

Obviamente es mucho más fácil llegar a generar la fórmula ideal que se ajuste a nuestras necesidades mediante el uso de relaciones teóricas ya probadas que implementando prácticas experimentales para tratar de encontrar la solución por el tratamiento de prueba-error. La probabilidad de éxito es mayor en el primer caso ya que los ahorros en tiempo y costo se ven favorecidos, además en contrando los puntos críticos para el caso específico bastará solamente hacer ajustes.

Existen metodologías que han sido desarrolladas para calcular la HRE en productos de confitería y que proporcionan apoyo científico a la investigación pero en muchas ocasiones no se aplican debido a la falta de difusión.

Este trabajo se divide en dos partes: la Primera Parte consistió en utilizar una fórmula desarrollada de malvavisco para ser probada variando únicamente uno de los ingredientes críticos en el efecto de higroscopicidad (jarabe de glucosa). Existen diferentes tipos de jarabe de glucosa según su "Equivalente de Dextrosa", (DE); los que se emplearon fueron de 36DE, 41DE y 63DE. Debido a éstos se obtuvieron tres productos distintos que se sometieron a cuatro condiciones ambientales; analizando los resultados se pudo discriminar uno de los productos obtenidos que contenía un jarabe de glucosa (36DE) el cual tenía un comportamiento muy similar a otro.

En la Segunda Parte se estudiaron dos de las metodologías teóricas (la de Grover y la de Money-Born) para el cálculo de HRE en los productos obtenidos a partir de la fórmula de malvavisco cuya variante fue el jarabe de glucosa (41DE y 63DE), tales valores teó

ricos se compararon con los obtenidos por un método experimental.

CAPITULO II

Objetivos

(a) Evaluar en una fórmula prototipo de malvaviscos los efectos de higroscopicidad de tres jarabes de glucosa con diferentes D.E. (36, 41 y 63) y, la relación de éstos con la textura.

(b) Aplicar las dos metodologías (Grover y Money-Born) en los malvaviscos con jarabe de glucosa de 41DE y 63DE y comparar los resultados con el valor experimental obtenido utilizando el aparato Rotonic-Hygroskop, D.T.

CAPITULO III

Antecedentes bibliográficos

3.1. Breve reseña histórica de la Industria Confitera y su clasificación.

Una de las principales industrias en la Tecnología de los Alimentos por sus volúmenes de producción es la Industria Confitera, ésta en gran parte tuvo su origen debido a prácticas individuales de artesanos que tras largos años de experiencia adquirida por innumerables pruebas lograron alcanzar un cúmulo de conocimientos que se fueron transmitiendo de generación en generación. Esta industria por lo tanto, surgió como un arte paralelamente con el uso de una sustancia endulzante y se remonta a muchos años atrás. Los hebreos aluden a las golosinas en la Biblia, pero en aquel tiempo sólo se hacían con miel y fruta seca. (1)

Los escritores egipcios muestran su existencia hace 3,500 años . Las excavaciones de las ruinas de "Herculaneum" revelan un taller completo de confitería con utensilios similares a los de hoy en día. Muchos dulces de aquellos tiempos fueron basados en la miel; jugos de caña de azúcar crudamente evaporada fueron usados en India y China. Por el siglo VII el cultivo de caña de azúcar se extendió en Persia donde ésta se refinó. Los venecianos fueron los comerciantes asucareros de Europa en la Edad Media y se extendió a Sicilia, España, Madeira y el Oeste de las Indias donde su producción se incrementó notablemente. Más tarde fue cultivada en las zonas tropicales y semitropicales del mundo. No fue sino has-

ta el siglo XVI cuando el refinamiento del azúcar comenzó a ser un proceso comercial y la confitería del azúcar empezó a desarrollarse, luego la introducción de otros ingredientes dieron lugar a varias formas de confites.(33)

Castelló, T. en 1980 publicó una breve descripción histórica de lo que ha sido la Confitería en México y en resumen dice lo siguiente: "En México la golosina más antigua es la hecha con las se millas de la planta de bledos (*amarantus juniculata*), que se tues tan y antes de que se enfríen se pone miel y luego es prensada con suavidad; se le conoce como "alegría". En el mundo prehispánico los alimentos se endulsaban con la miel de abejas y de máiz, exis tían dulces como la compota de xocoaxchtli, el "ponteduro", el acitrón confitado. El cacao, fruto del árbol cacaocuihuatl era tog tado por los indígenas y molido, finalmente se mezclaba con miel de abejas y perfumaba con vainilla o chile. Fue Hernán Cortés quien introdujo la caña de azúcar en Nueva España; el clima era a decuado para su cultivo y por el año de 1600 empezaron a edificar ingenios y trapiches. El primer postre mexicano fue la "calabasa de tacho". Los ates de origen Sevillano se arraigaron en el país y se comensaron a fabricar de frutas locales. En la época del Vi rreinato se promulgaron ordenanzas para el gremio de los confite ros, una de ellas en el año de 1572 ordena a los confiteros prepa rarse para las fiestas de San Pedro. En 1590 el Virrey don Luis de Velasco ordenó que no se vendieran confites en la calle sino sólo en las tiendas públicas. Durante los trescientos años de la Colonia se encuentran reglamentos para esta actividad. Los aztecas

tenían la costumbre de celebrar a sus muertos en el décimo mes del año llamado "Quecholle" así, cuando Fray Sebastian de Aparicio estableció las Ofrendas para los difuntos en 1563 en la Hacienda de Careaga, vecina a Azcapotzalco éstas tuvieron aceptación por los indígenas, esta costumbre se extendió gracias a los misioneros, y los españoles que tenían también difuntos que recordar la convirtieron en una fiesta nacional. Para la fiesta de Todos los Santos, el día primero de Noviembre la temática de la muerte era tratada con juguetería de madera, cartón, barro o azúcar. Representaciones de diversas figurillas como: calaveras, ánimas, ataúdes, sirenas, jarras, entierros y animales hechos de "alfeñique". En 1777, Juan de Viera escribe en su descripción de la Ciudad de México por la temporada Navideña... "en esta fecha es centuplicado el gasto de los azúcares, pues hay a más de las tiendas de confitería que hay en esta ciudad, que son muchas, en las circunferencias de la Plaza Mayor se forman tiendas particularmente curiosas..... Infinidad de frutas cubiertas y de globos de azúcar acaramelada". La costumbre de la piñata señala llenarla con frutas acompañadas con dulces y "colaciones". El Calendario de Cumplido para 1837 enumera las curiosidades que se elaboran en los conventos de esta Ciudad para el público. A raíz de la Independencia aparecieron los vendedores ambulantes. Existen infinidad de dulces típicos mexicanos ca racterísticos de cada región."

El panorama que se ha presentado esboza los orígenes de la Confitería en nuestro país, muy popular y extensa, al paso de los años se ha transformado en una gran industria y algunos comercian

tes dedicados a ésta han ido aprovechando la introducción de otro tipo de sustancias antes no conocidas o no aplicadas, como son los saborizantes, emulsificantes, agentes aereantes, estabilizantes, diferentes tipos de endulzantes y, junto con el desarrollo de la ingeniería se ha hecho posible un proceso continuo y gradualmente se ha girado a lo científico y tecnológico a partir de la artesanía.

La palabra "confitería" se refiere a la casa o taller donde se fabrican los dulces o tienda donde son vendidos, viene de la palabra confite y ésta a su vez se deriva del francés "confit", dicha palabra procede del latín "confectus" que significa elaborado. Inicialmente se entendía la actividad de confitar como el hecho que consistía en cubrir con baño de azúcar las frutas y semillas para hacerlas más agradables al paladar o bien cocer las frutas y semillas para hacerlas más agradables al paladar o bien cocer las frutas en almíbar, así pues se conseguía endulzar y/o suavizar. En la actualidad dicha palabra alude a una extensa variedad de productos de diferentes tipos que no necesariamente pueden ser endulzados con azúcar (sacarosa) o miel y su formulación puede constar de un gran número de ingredientes; tales productos están ubicados ahora bajo un sólo género que recibe el nombre de "Industria Confitera".

Existen varias clasificaciones de las confituras, Lees, et.al (33) divide en tres grupos:

- Confitería del azúcar
- Confitería del chocolate

- Confitería del harina

Desrosier, N.W. (1983), divide a las confituras en tres grupos principales:

- 1) Dulces duros o caramelos (de ebullición elevada)
- 2) Dulces para masticar:
 - a) Graneados: fondant, fudges, centros de cremas,.....
 - b) No graneados: dulces para masticar, gomas,.....
- 3) Artículos aerados:
 - a) Graneados: malvaviscos graneados, fondant, dulces de chocolate.
 - b) No graneados: malvaviscos no graneados.

Existen también los dulces híbridos (combinación de graneados con no graneados) y los dulces de chocolates.

3.2. Importancia y definición de H.R.E. y actividad de agua.

Todos los alimentos presentan sistemas de composición sujetos a la influencia de un efecto común muy importante, resultado de la adición o presencia directa o indirecta de un material esencial: el agua. En respuesta a dicho material los productos procesados o no procesados presentan comportamientos físico-químicos que dan lugar a una propiedad denominada Humedad Relativa de Equilibrio (H.R.E.) o actividad de agua.

El contenido de humedad de un alimento no es un término completo para definir la estabilidad de tal producto ya que se ha ob-

servado que con un mismo contenido de humedad una variedad de alimentos presentan diferente duración; en realidad no existe un sólo término aislado que nos pueda contestar la interrogante ¿Qué tanto dura este alimento? sin embargo, es más representativo el referirnos a su "actividad de agua" que generalmente encontramos por el símbolo de a_w , pero no hay que olvidar que tal término no es perfecto ya que factores como concentración de oxígeno, pH, movilidad del agua y tipo de soluto presente pueden ejercer influencia en la velocidad de degradación del producto. (19)

La actividad de agua en un alimento es una medida indirecta del agua disponible para llevar a cabo sus diferentes actividades de degradación a los que están sujetos tales como: crecimiento de microorganismos y reacciones químicas (enzimáticas o no-enzimáticas), de oxidación, obscurecimiento, así como cambios físico que influirán en el sabor, aroma y apariencia del alimento.

Cuando la presión de vapor de agua del alimento se encuentra en equilibrio con la presión de vapor de agua del medio ambiente circundante el contenido de agua de ese alimento permanecerá constante, pero en muchas situaciones los alimentos en su inicio no se encuentran en dicho estado de equilibrio por lo que sufren cambios ya sea por ganar o perder agua al transcurrir el tiempo en busca de alcanzar el equilibrio con las condiciones atmosféricas presentes, esta condición de equilibrio se refiere a la propiedad Humedad Relativa de Equilibrio.

La expresión "actividad" surgió a partir de 1901 con Lewis y la definió en términos de fugacidad, $a_w = f/f_0$ (donde f es la

fugacidad del solvente en la solución y f_0 es fugacidad del solvente puro) se refiere a la tendencia de las moléculas a escapar del estado en que se encuentran (42) sin embargo su determinación presenta dificultad (23), (36) por lo que se permite el uso de variables tales como presión, fracción molar las cuales son proporcionales a las fugacidades bajo condiciones relativamente ideales (la igualación de f/f_0 con p/p_0 a bajas presiones representa diferencias muy pequeñas de menos de 1%) (19). De ahí que la definición de a_w se puede definir bajo los siguientes términos:

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

donde:

a_w es actividad de agua, P es la presión de vapor de la solución y P_0 es la presión de vapor del solvente (agua) puro.

Se entiende por presión de vapor aquella presión que tiene un vapor que esta en equilibrio con la fase condensada a una temperatura constante.

Cuando los solutos son disueltos en agua la entropía decrece ya que las moléculas de agua comienzan a orientarse con respecto a las moléculas del soluto. Las moléculas del agua están menos dispuestas a liberarse para escaparse de la fase líquida y pasar a la fase vapor, y por lo tanto la presión de vapor es más baja (52) en consecuencia de esto se encuentran las propiedades coligativas de las soluciones (depresión del punto de congelación y elevación del punto de ebullición) que siguen la Ley de Raoult para soluciones ideales. La Ley de Raoult establece que la razón de presiones de

vapor para solución y solvente puro es igual a la fracción molar X_1 del componente i en la solución ideal:

$$X_1 = \frac{P_1}{P_1^0} \quad (2)$$

donde:

X_1 es la fracción molar del solvente, P_1 es la presión de vapor de la solución y P_1^0 es la presión de vapor del solvente puro.

Por lo tanto la expresión es igual a:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

donde:

n_1 es igual a moles del solvente, n_2 es igual a moles de soluto. Por consiguiente:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (4)$$

Dentro de condiciones de equilibrio de la solución con la atmósfera la solución tendrá un valor igual al valor de humedad relativa de la condición atmosférica en la que se encuentra, es un estado en el que la solución no pierde ni gana humedad y se llama Humedad Relativa de Equilibrio por lo que la expresión en tal condición es igual a:

$$\text{HRE} = \frac{P_1}{P_1^0} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{HRE} = a_w \times 100$$

Esta es la razón por la cual la actividad de agua puede estar definida en relación a la HRE:

$$a_w = \frac{\text{HRE}}{100} \quad (6)$$

Cuando la presión de vapor no es reducida por la interacción con un material insoluble, el agua pura tiene una a_w de 1, la cual es equivalente a una HRE de 100%. El término a_w se expresa en fracción de una unidad y la HRE en porcentaje; la actividad de agua es una propiedad intrínseca de la muestra mientras que la HRE es una propiedad de la atmósfera en equilibrio con la muestra.

Los alimentos presentan sustanciales desviaciones del comportamiento ideal; se ha observado que las concentraciones de varios solutos en solución presentan un valor de a_w diferente al que le debiera corresponder si siguiera una relación ideal, es decir a la fracción molar del agua en la solución. (16)

Las desviaciones que presentan las soluciones no ideales y por lo que no siguen la Ley de Raoult pueden deberse a varias causas como son: (16)

1. No toda el agua en el alimento es capaz de actuar como solvente. El agua ligada en sitios especiales (agua de la monocapa) no actúa como solvente.

2. No todos los solutos están realmente en la solución, (algunos pueden estar ligados a otros componentes insolubles, como en el caso de sales ligadas a proteínas).

3. Interacciones entre moléculas del soluto pueden causar desviaciones de la idealidad.

Las desviaciones son mayores en el caso de electrolitos que en los no-electrolitos y se incrementa con el número de iones gene

rados por molécula.(52)

Los valores de a_w dependen de la temperatura, por lo que deberá ser indicada siempre que la medición se lleve a cabo; esta dependencia la describe la ecuación de Clausius-Clapeyron. (19) Fennema, (1985) trata también el valor de a_w para alimentos congelados y señala algunos puntos a considerar al respecto.

Una forma de expresar el comportamiento de un alimento en relación a su contenido de humedad es por medio de la "isoterma de sorción", que se obtiene graficando el contenido de agua (expresado como masa de agua por unidad de masa de materia seca) de un alimento con su correspondiente actividad de agua a una temperatura constante. La forma más común de la isoterma de resorción es la sigmoideal pero en alimentos que contienen gran cantidad de azúcar y otra pequeña de moléculas solubles pero no ricos en materiales poliméricos exhiben una isoterma de tipo J. Para la descripción de la isoterma de sorción se le ha dividido en tres zonas para la incorporación del agua en el alimento (resorción). Fig. 1

El agua presente en la zona I de la isoterma es la más fuertemente absorbida y la más inmóvil. Esta agua es absorbida a los sitios polares accesibles por las interacciones agua-ión o agua-dipolo. La entalpía de vaporización de esta agua es mucho más grande que la del agua pura y no es congelable a -40 °C; dicha agua no puede servir como solvente y no esta presente en suficiente cantidad para tener efecto de plasticidad en el sólido, se comporta simplemente como parte de un sólido. La terminación de la zona I de alta humedad es la "monocapa del alimento". La monocapa corresponde

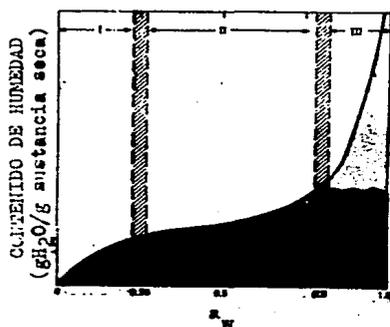


Fig. 1 Isotherma de sorción de un alimento de alta humedad (el rango de baja humedad está expandido). (19)

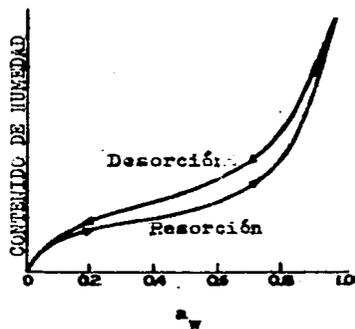


Fig. 3 Histeresis de isoterma de sorción. (19)

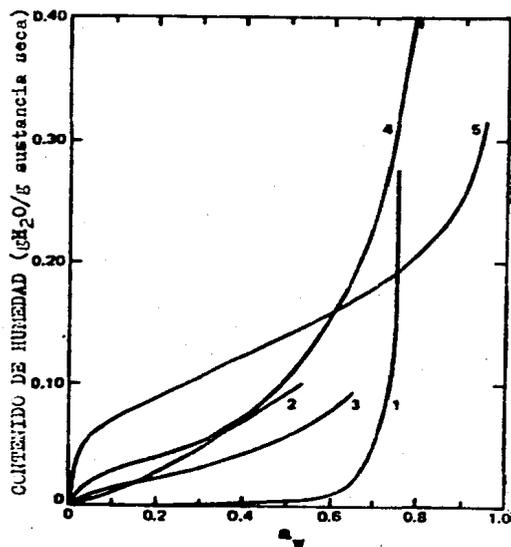


Fig. 2 Varios tipos de isothermas de resorción a 20 °C excepto para 1, la cual estaba a 40 °C. (1) Confite (principalmente compuesto de azúcar), (2) Extracto de achicoria (secado por spray), (3) Café tostado Colombiano, (4) Polvo de extracto de páncreas de puerco, (5) Almidón de arroz nativo. (19)

a la máxima cantidad de agua que puede ser muy fuertemente unida a la materia seca. La zona I constituye una muy pequeña fracción del total del agua contenida en el alimento de alta humedad.

El agua de la zona II constituye el agua de la zona I más la que se añade. El agua adicionada a la zona II ocupa los sitios de la primera capa restante y varias capas adicionales alrededor de grupos hidrofílicos del sólido y es designada como agua de multicapa; esta agua se asocia con ~~con~~ moléculas vecinas por medio de uniones tipo agua-agua y agua-soluto por puentes de hidrógeno. La entalpía de vaporización del agua de la multicapa, es ligeramente más grande que la del agua pura dependiendo de la cercanía del agua a los constituyentes no acuosos y, la mayoría del agua no es congelable a -40 °C. La adición de agua para formar la correspondiente zona I más zona II inicia el proceso de solución, actúa como un agente plasticida y promueve el incipiente aroma de la materia seca; así como moviliza los reactantes dando lugar a la aceleración de la velocidad en la mayoría de las reacciones. El agua de la zona I y la zona II usualmente constituye menos de 5% del agua total del alimento alto en humedad.

El agua de la zona III de la isoterma constituye el agua de la zona I más la zona II más la adicionada para consumar el proceso de resorción. El agua adicionada en la zona III es menos fuertemente unida y más movable del alimento. En los geles o sistemas celulares el agua de la zona III es físicamente atrapada de tal forma que el fluido macroscópico es impedido. El agua adicionada o removida dentro de los confines de la zona III exhibe una entalpía

de vaporización esencialmente similar a la del agua pura, es congelable y disponible como solvente y es suficientemente abundante y apropiada para permitir reacciones químicas y crecimiento microbiológico. El agua de la zona III usualmente constituye más del 95% del total del agua en el alimento de alta humedad.

La isoterma de sorción puede ser preparada en sentido inverso a la ruta de resorción arreglada por la adición de agua a un alimento seco, es decir por desorción que significa que el contenido de humedad del alimento es eliminado y le corresponde un valor determinado de a_w en sentido inverso. Típicamente a una a_w dada el contenido de humedad del alimento será mayor durante la desorción que durante la resorción; este fenómeno es conocido por el término de "histeresis". Fig. 3

Actualmente la actividad de agua no debe ser considerada solamente como un medio para la agilización de la investigación, sino como un estándar a seguir dentro de los límites permisibles desde que la Food and Drug Administration y agencias internacionales como la FAO/WHO, Codex Alimentarius Committee están considerando esta variable como un requisito para la aceptación legal del alimento; esto ha provocado la mayor atención para que la determinación de la actividad acuosa sea realizada por métodos apropiados, confiables, exactos y rápidos.

3.3. Métodos de medición de HRE o actividad de agua.

La actividad de agua es una propiedad importante en la manufactura de alimentos y formulaciones (30), se ha acrecentado el interés en todos los campos de la ciencia de los alimentos acerca de los efectos de la a_w en los alimentos y sus implicaciones como control durante el procesamiento del alimento, empaclado y almacenamiento. Numerosos instrumentos muchos producidos comercialmente pero todos específicamente designados para medir niveles de a_w en los alimentos han entrado a formar parte del instrumental científico para alimentos. (52). Ninguno de estos instrumentos es completamente satisfactorio, pero algunos producen resultados que caen dentro de un límite aceptado dependiendo del caso que se trate y su requerimiento.

Los atributos que deben poseer los métodos y equipos para la medición de a_w no difieren apreciablemente de los otros procedimientos analíticos y son: (52)

- | | |
|---------------|------------------|
| 1. Exactitud | 5. Portabilidad |
| 2. Precisión | 6. Fácil de usar |
| 3. Rápidos | 7. Durabilidad |
| 4. Bajo costo | |

La exactitud y precisión son probablemente los más importantes. La mayoría de los métodos para la estimación de a_w deben tener una exactitud de 0.02 de unidades de a_w . El analista debería tener cuidado ya que muchos métodos reportando mediciones de a_w con tres decimales pueden ser valores obtenidos de extrapolaciones derivadas por procedimientos con una exactitud de solamente

dos decimales. Quizá la propiedad de portabilidad sea la más tenue, pero tiene significado cuando se habla de mediciones de a_w realizadas "en-línea" en un alimento que está siendo procesado; sin embargo, la durabilidad y facilidad del sensor no contaminado pueden ser más importantes.

3.3.1. Clasificación.

Iglesias, H. y Chirifie, J., 1982, presentan una clasificación de los métodos para la determinación de a_w dada en tres divisiones: gravimétricos, manométricos e higrométricos.

Sin embargo, una clasificación más práctica y general de métodos para la medición de a_w / HRE puede ser en dos, según el tipo de métodos basados en: (53)

- a) Medición directa de la presión de vapor y,
- b) Medición de algún parámetro que se relacione con la presión de vapor del alimento que se analiza.

Medición directa

{ Interpolación gráfica
 Manométrico
 Métodos Químicos
 Instrumentos de efecto de bulbo
 Higrómetros eléctricos

Medición indirecta	}	Equilibrio Isopiéstico
		Equilibrio Bitermal
		Higrómetro de "cabello"
		Depresión del punto de congelación
		Método del punto de rocío

3.3.2. Métodos basados en la medición directa.

Interpolación gráfica. Este método utiliza el concepto de que la a_w es un estado en el cual la sustancia no gana ni pierde humedad a una temperatura específica, pero en lugar de conseguir el punto cero de humedad ganada o perdida, se mide el peso del agua perdida o ganada de la muestra en diferentes cámaras de humedad relativa definida por un período dado de tiempo hasta que la muestra se estabilice en el medio en el que se encuentra, esto es cuando ya no hay un cambio significativo en peso de la muestra y se calcula el porcentaje de cambio en peso (ganado o perdido por cada valor de HRE) luego se grafica este valor contra la humedad relativa a la que se sometió la muestra hasta que alcanzó el equilibrio. La interpolación de la línea a: cero de cambio en peso corresponde al valor de HRE de la muestra.

Se preparan soluciones saturadas de sales para obtener los estándares de niveles de a_w o HRE (30), (37). Cada muestra debe ser probada a cuatro diferentes valores de HRE (por lo menos) dos arriba y dos abajo del valor esperado y la diferencia entre cualquiera de los dos valores consecutivos no deberá exceder de 5% (37).

El método de interpolación gráfica fue propuesto por Landrock

y Proctor, 1951, otros investigadores como d'Alton, 1969, Smith, 1965, Willetts, 1964, han aplicado este método gráfico a productos de confitería, almidones de maíz, jarabe de maíz, y fondants obteniendo buenos resultados.

Manométrico. Utiliza un aparato propuesto originalmente por Makewer y Meyres, (35) tales autores erróneamente igualaron las presiones de vapor parcial a los porcentajes de humedad total obtenida gravimétricamente; la descripción de su trabajo fue más tarde modificada por Taylor (48) y posteriormente por Lewick, et.al. (34). La muestra a ser medida se muele e introduce en un matraz el cual se conecta a través de una trampa a un manómetro simple, Fig. 4. Al hacer vacío en el manómetro es necesario que la cámara que contiene la muestra se mantenga a -80 oC, luego de esto la muestra se lleva a temperatura ambiente, mientras que el otro lado del manómetro es mantenido esencialmente a cero de presión. El nivel del fluido en el manómetro es entonces disminuido por el incremento en presión causada por la presión de vapor de la misma muestra. El aire entrampado en la muestra también contribuye en esta disminución pero puede ser compensada relativamente fácil.

Este método es exacto aunque su precisión es un poco pobre comparada con otros métodos (higrómetro eléctrico "Sina Hygrometer"). El aparato es relativamente barato, no obstante, es incómodo y extremadamente frágil. Los materiales que contienen muchos componentes volátiles son imposibles de medir, así también se requiere de temperaturas uniformes y alto grado de exactitud termométrica.

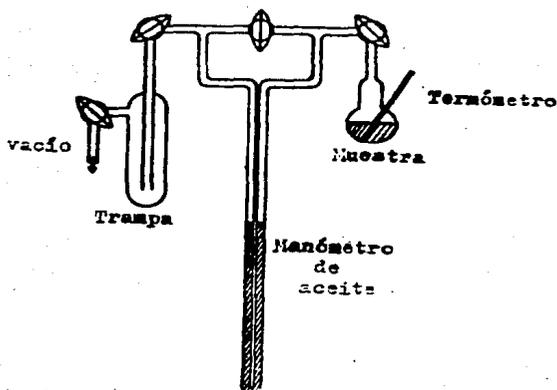


Fig. 4 Manómetro para determinar la presión de vapor. (33)

Métodos químicos. Ciertos componentes químicos (bromatos, cloruros o tiocianatos) absorben agua proveniente de una atmósfera de alta humedad relativa, con tales sustancias se impregnan tiras de papel absorbente. La tira hidratada cambia de color en relación a la cantidad absorbida de humedad y se compara el color con un patrón de referencia. Esta técnica presenta baja exactitud y los períodos de equilibrio son largos por lo que se obtienen gruesas aproximaciones, favorablemente es un método barato.

La modificación del método de Landrock y Proctor realizada por Kraale, O., y Dalhoeff, E. 1963, consiste en usar tiras de papel filtro previamente impregnadas de ciertas soluciones de sales para luego ser secadas, se obtiene una estimación de la HRE de la

muestra determinando que tira de papel absorbe humedad y que valor de HRE le corresponde.

Instrumentos de efecto de bulto. El instrumento de efecto de bulto mide la n_w en unidades Brady Array, el aparato tiene un sensor cuya estructura consiste en un semiconductor de cristal arreglado. La presencia de moléculas de agua impone presión en las uniones de la estructura del cristal; conforme la presión se incrementa, las uniones comienzan a distorsionarse, la energía es liberada produciendo un cambio en conductividad. Este cambio es detectado por una desviación en la señal aplicada al sensor por un oscilador. La extensión de la alteración de la señal es relacionada a la cantidad de agua en la estructura y es detectada por un voltímetro después de la demodulación. Usualmente, el alimento a ser analizado es colocado en una cámara sellada conteniendo el sensor, de tal forma que las condiciones de equilibrio pueden ser establecidas entre la estructura enrejada y el alimento (14). Labuza et. al. (30) explica la metodología.

Higrómetros eléctricos. Los higrómetros eléctricos consisten en un potenciómetro, un porta muestra y un sensor.

Porta-muestras. Deberá ser lo suficientemente grande para proveer un espacio para una muestra representativa y lo bastante pequeño para permitir el equilibrio de la muestra dentro de un tiempo razonable. El diseño de éstos depende de cada fabricante.

Los sensores usualmente contienen un cristal de LiCl o una película porosa de Al_2O_3 (formada por la anodización ácida) o poliestireno sulfonado o bien, si se trata del tipo electrolítico una so

lución saturada de LiCl.

Los cambios de humedad relativa de equilibrio medidos son detectados y se miden como cambios en conductancia de una corriente eléctrica a través del sensor y su magnitud se traduce en lectura. Algunos equipos suministran sensores específicos para un cierto rango de a_w los cuales se deberán seleccionar en relación a la a_w del sustrato a ser medido.

Hay dos tipos básicos de higrómetros eléctricos que se aplican en alimentos. El primero está basado en la medición de la conductividad o resistencia de una sal higroscópica en equilibrio con una atmósfera ambiente. El agua es absorbida o desabsorbida por la sal altera la habilidad de pasar corriente (conductancia). El segundo tipo ha sido referido como un higrómetro eléctrico. Este aparato opera utilizando una solución de LiCl saturada suspendida en un acarreador inerte tal como un vaso de madera. Una diferencia de potencial de 25 V, la cual calienta la celda es aplicada a través de la solución. La presión de vapor del agua de la solución se eleva y en el momento que alcanza la presión de vapor del agua del ambiente, la evaporación del agua ocurre. El residuo de LiCl seco después de la evaporación no conduce electricidad y el calentamiento cesa. Tan pronto como el residuo se enfría, el agua una vez más es tomada del medio ambiente y el ciclo se repite a una amplitud reducida. Eventualmente, una temperatura es alcanzada a la cual la presión de vapor del agua de la solución es igual a la presión de vapor del agua del ambiente. Esta temperatura es entonces medida y relacionada a la presión de vapor de la solución de LiCl saturada.

rada y por lo tanto a la del ambiente.

Entre los tipos comerciales de higrómetros eléctricos se encuentran:

1. Humichek (Beckman Instruments, Cedar Grove, N.J.)
2. Relative Humidity Indicator, Model 400D (General Eastern Corp. Watertown, Mass)
3. Hygrometer (Hygrodinamica, Silver Spring, MD)
4. Sina-scope (Sina Ltd. Zurich, Switzerland fabricado por Beckman)
5. Higrómetro Aminco/Hygrodinamica
6. Higrómetro Novasina
7. R tonic Hygroskop DT
R tonic Hygroskop TDT
R tonic Hygroskop NDT
8. Hygroline, Series HTC "Thermoconstant" Test Chambers (Cedar Grove Division, Beckman Industrial, Corp)
9. Hygroline Model VFB2. Flat-Bet Recorder (Cedar Grove Division, Beckman Industrial, Corp.)

Debido a que la influencia de la temperatura en la presión de vapor del agua puede ser grande, es necesario tener control de esta variable cuando la medición de a_w de un producto puede estar cercana a un valor crítico. La muestra y el sensor deben mantenerse a una temperatura constante. La temperatura empleada deberá ser la misma que la usada en la calibración del instrumento.

3.3.3. Métodos basados en la medición indirecta mediante algún parámetro.

Equilibrio Isopiéstico. A este método se le conoce también con el nombre de método de Fett-Vos. El procedimiento consiste en que el peso ganado de algún material que tenga la propiedad de actuar como sustrato de adsorción (30), (tal como la celulosa microcristalina o algunas proteínas) es medido a varios niveles establecidos de a_w . Este equilibrio generalmente se logra en una serie de desecadores a bajo vacío, cada uno conteniendo una solución saturada a diferentes niveles de a_w , de tales determinaciones se calcula una isoterma de sorción estándar. El contenido de humedad de la muestra estándar es determinado por análisis de la misma muestra. La muestra problema a ser analizada es colocada en un desecador a vacío con el material de referencia (sustrato de adsorción que previamente se habrá secado) durante un tiempo dado que puede ser de 24-28 horas dependiendo del rango de a_w . El material de referencia es cuidadosamente pesado para determinar el contenido de humedad ($\text{g H}_2\text{O} / \text{g celulosa seca}$) y la a_w es determinada por medio de la isoterma de sorción estándar.

El principio de esta técnica se asemeja a la gráfica de Landrock y Proctor, la principal diferencia en el método Fett-Vos es que la muestra tiene que llegar a alcanzar el equilibrio con el material de referencia. Presenta las ventajas de utilizar un equipo barato y exactitud cuando se miden niveles altos de a_w , contraria

mente requiere del uso de varios desecadores para obtener períodos largos para alcanzar el equilibrio y es necesario establecer una nueva isoterma de sorción estándar siempre que sea usado un diferente material de referencia.

Equilibrio Bitérmal. Método descrito por Stokes, 1947. La presión de vapor de una solución es medida por un método que depende de la fase vapor en equilibrio de la solución problema a 25 °C con agua pura a una temperatura más baja. El aparato consiste de una pared delgada de un tubo flexible (cobre o teflón) el cual une a dos "campanas" cada una con una base plana y sumergidas en un mismo baño de agua. Una campana es sumergida en el baño de agua de 25 °C conteniendo la muestra y la otra a una temperatura más baja, que contiene un plato con agua pura. La temperatura de cada baño de agua es medida con un termocople de cobre constante, emf (E). La diferencia de temperatura de los dos baños se calcula mediante una fórmula (52). La concentración de la solución en equilibrio es determinada en ocasiones por secado. Las presiones de vapor del agua a 25 °C y a 25 °C - ΔT son leídas en las tablas denominadas "International Critical Tables" (56) y la a_w en equilibrio es la relación de presiones de vapor a las temperaturas más bajas y más altas.

Este método es fastidioso y largo, originalmente usado para determinar a_w en varias soluciones saturadas. Un esquema del aparato aparece en la Fig. 5.

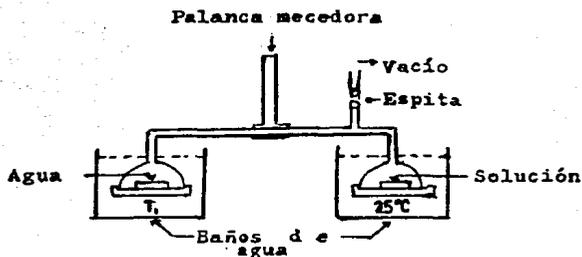


Fig. 5 Aparato para la determinación de a_w por la técnica de Equilibrio Bitermal (53).

Higrómetro de "cabello". Este método se fundamenta en que la proteína queratina del cabello absorbe humedad proveniente de la atmósfera y posteriormente se extiende luego de quedar hidratada. Usualmente se enlazan tres o más filamentos colocados y fijados en el otro extremo a un brazo de palanca sensitivo (indicador). El otro brazo de palanca es conectado a una pluma registradora o digital que permite tomar lectura directamente del porcentaje de humedad relativa.

Depresión del punto de congelación. La determinación de niveles de a_w de las soluciones pueden ser realizadas por medio de la obtención del punto de congelación de estas soluciones en relación al agua pura. Las presiones de vapor del hielo a varias temperaturas son publicadas en los manuales de química y pueden ser relacionadas a las presiones de vapor del agua sobreenfriada. Una de las

principales desventajas de este método es la dificultad de predecir los niveles de a_w a una temperatura de crecimiento microbiológico normal obtenida a temperatura cercana a 0 °C; la técnica es aplicable a soluciones y no tiene utilidad para medir la a_w en alimentos sólidos (52). Prior, (43) establece que este método es más apropiado para rangos de a_w en exceso de 0.80.

Método de punto de rocío. Otra forma de medir la presión de vapor es determinando la temperatura exacta a la cual ocurre la condensación de vapor de agua. Este parámetro es definido como el punto de rocío. El principio básico que involucra esta determinación es que el aire puede ser enfriado sin ningún cambio en el contenido de agua desde que la saturación es alcanzada. La temperatura a la cual esta saturación es alcanzada puede ser determinada por la observación de la condensación en una superficie plana y fría tal como un espejo o similar. Esta temperatura de punto de rocío está relacionada a la presión de vapor, humedad relativa y actividad de agua haciendo alusión a las Cartas psicrométricas. El sistema de uno de los aparatos para determinar el punto de rocío consiste en que un gas (de presión de vapor desconocida y en equilibrio con la muestra a ser medida) es expuesto a un espejo enfriado de alguna forma, usualmente por medio de un enfriador termoeléctrico. Un rayo de luz es dirigido hacia el espejo y reflectado a una celda fotodetectora, Cuando la condensación ocurre en el espejo el fotodetector registra el cambio resultante en reflectancia y decrece la corriente hacia el enfriador termoeléctrico, eventualmente se establece un equilibrio. Fig. 6. La temperatura del espejo

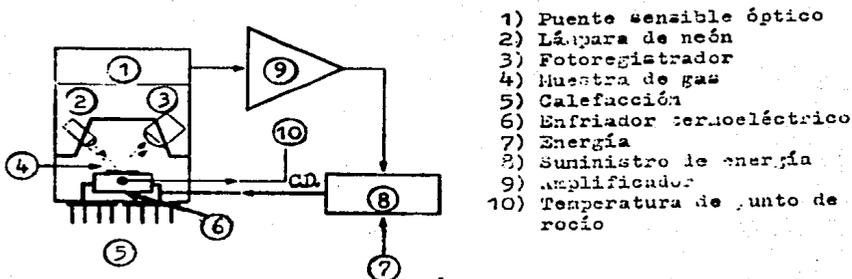


Fig. 6 Diagrama de un aparato para determinación del punto de rocío (52)

jo a la cual este equilibrio es obtenido puede ser correctamente determinada y relacionada a la humedad relativa o presión del gas desconocido. Aunque estos instrumentos son idealmente apropiados a flujos de gas, atmósferas estáticas en equilibrio con las muestras de alimentos pueden también ser evaluadas. Sin embargo, se debe asumir que el volumen de agua condensada en el espejo no causa una significativa depresión en la humedad relativa del aire en equilibrio con la muestra del alimento. Un punto crítico es que el espejo este limpio y no contaminado (52).

3.4. Métodos teóricos para determinar la HRE en confites.

La importancia de la variable a_w o HRE ha provocado un gran interés en los investigadores, muchos de ellos se han dedicado a

estudiar algunos comportamientos de ciertas composiciones de un alimento con el fin de encontrar un método teórico que se apege a los datos experimentales obtenidos a la medición de a_w o HRE. Algunos de estos modelos son sencillos en su aplicación y pueden convertirse en una herramienta práctica, sin embargo muchas veces no han sido aprovechados debido a varias razones: se desconocen, o bien el investigador sabe de su existencia pero se imagina que lo llevará a una encrucijada de conceptos teóricos fastidiosos; por otra parte no se llega a valorar el servicio que pueden prestar. Por el contrario y específicamente en miras al desarrollo de nuevos productos o reformulaciones puede significar estimables ahorros y menores esfuerzos al trabajar previamente sobre el papel antes de llevar a la experimentación una fórmula preliminar de la que se desconoce la probabilidad de éxito.

Por lo anterior puede representar un auxilio para la labor realizada en el laboratorio pequeño, o evitar acumulación de trabajo en los laboratorios grandes altamente equipados con aparatos costosos que no fácilmente están a la disposición de todos.

Algunos de los modelos teóricos para el cálculo de HRE o a_w son: la ecuación de Salwain y Slawson, (25), para alimentos deshidratados con multicomponentes, tales como sopas secas; la ecuación de Ross, (6), (20), para soluciones simples o para soluciones complejas. Otra referencia interesante es la encontrada para el cálculo de a_w válida entre el rango de 0.33-0.90. (29).

En relación a la Industria Confitera han participado investigadores como Grover, 1947, y Money, R.W. y Born, R., 1951, que de-

sarrollaron modelos para determinar la HRE en sistemas de composición de jarabes utilizados en productos de confitería; Morrish en 1964 presentó un nomograma para el cálculo de HRE, (16) y C a k e bread, 1970, estudió los principios de tal método. Se encontró que Morrish en 1966 desarrolló unas ecuaciones complejas con las que se obtuvieron valores intermedios entre los de Grover y Money-Born.

(38)

3.4.1. Metodología de Grover.

Grover, 1947, quien inicialmente realizó este tipo de trabajos para la HRE en productos de confitería obtuvo su fórmula a partir de soluciones de sacarosa, jarabe de glucosa y azúcar invertido a determinadas concentraciones y les determinó la presión de vapor relativa (p.v.r.) por los métodos según hace mención la referencia basados en el punto de rocío, uno de ellos utilizado para jarabes que a un rango de supersaturación presentaban problemas de cristalización de sacarosa. (22). De tal forma obtuvo las curvas respectivas de p.v.r. contra la concentración de % sólidos de los jarabes. Fig. 7

Sin embargo, debido a las mezclas de azúcares de los jarabes de glucosa y azúcar invertido fue conveniente expresar tales concentraciones como "gramos de azúcar por gramos de agua" por ejemplo, un jarabe de 80% sólidos tiene una concentración de 4.0 (80/20 = 4). Expresó de esa manera las concentraciones requeridas

de sacarosa, azúcar invertido y jarabe de glucosa para obtener una p.v.r. dada desde el rango de 85% a 50%. Tabla No. 1

De igual forma, manejé proporciones de concentraciones de sacarosa en relación al jarabe de glucosa y azúcar invertido y obtuve un mismo porcentaje de humedad relativa para una determinada concentración del azúcar individual ya fuera de jarabe de glucosa o de azúcar invertido. Analizando los datos encontré que las proporciones de sacarosa/jarabe de glucosa y sacarosa/azúcar invertido oscilaban entre un valor constante que promediando correspondía a los factores de 0.84 y 1.33 respectivamente. Tabla No. 1

Los valores de la Tabla No. 1 corresponden a los que se representan en la Fig. 7 pero expresados como ya se indicó y las abreviaciones significan lo siguiente: s, i y g es la concentración de sacarosa, azúcar invertido y jarabe de glucosa respectivamente requerida para producir presiones de vapor relativas desde 85% a 50%; la columna encabezada con s, i representa la relación de proporciones de concentración de sacarosa y azúcar invertido, y la de s, g se refiere a la relación de proporciones de concentración de sacarosa y jarabe de glucosa.

El jarabe de glucosa utilizado fue de 45.3% DE en h₂O sólidos y 37.7% de en la muestra.(22)

Las concentraciones de azúcar invertido o jarabe de glucosa multiplicadas por su respectivo valor de concentración de sacaro - sa/azúcar invertido o sacarosa/glucosa para un mismo valor de % h (p.v.r.) eran equivalentes a la concentración de sacarosa a ese mismo porcentaje de p.v.r. Por ejemplo, de acuerdo a valores de la

Tabla No. 1 , tenemos:

$$1.49 \times 1.41 = 2.10$$

Luego, 2.10 es el valor que corresponde a la concentración de sacarosa para obtener esa misma p.v.r.

Por lo tanto, Grover definió a su equivalente de sacarosa o concentración de sacarosa equivalente (Es) como la concentración de sacarosa que tiene la misma presión de vapor relativa que el mismo material que se examina.

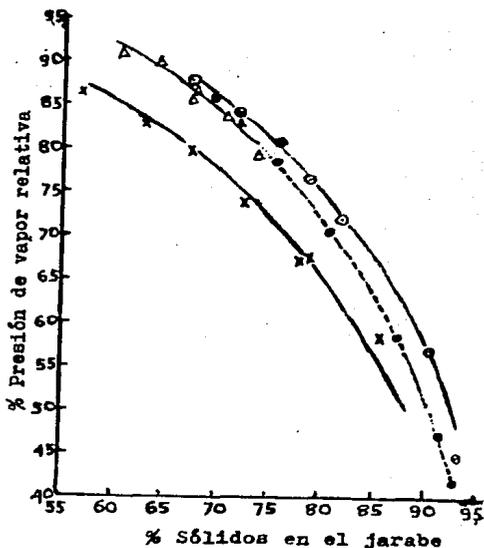


Fig. 7 Relación entre la concentración y la presión de vapor relativa de los jarabes de azúcares. ● Jarabes de sacarosa, X Jarabes de azúcar invertido, ○ Jarabe de glucosa. (22)

Tabla No. 1 Factores de conversión para azúcar invertido y jarabe de glucosa a varias presiones de vapor relativas (22)

%h	s	i	g	s i	s g
85	2.10	1.49	2.46	1.41	0.85
80	2.70	1.99	3.13	1.36	0.86
75	3.38	2.57	3.90	1.32	0.87
70	4.15	3.20	4.81	1.30	0.86
65	5.02	3.92	6.04	1.28	0.83
60	6.14	4.78	7.5	1.29	0.82
55	7.3	5.67	9.6	1.30	0.76
50	9.0	6.70	-	1.34	-

Tabla No. 2 Presión de vapor relativa de jarabes a diferentes temperaturas (22)

% Sólidos	Sacarosa		J. de glucosa		Az. invertido	
	20°	p.e.	20°	p.e.	20°	p.e.
60	89	88	-	91	85	85
70	82	79	87	87	78	77
80	71	70	76	78	66	65
90	50	50	60	62	48*	44

* Extrapolado

La relación entre E_s y $h\%$ (p.v.r.) con una exactitud de ± 0.5 se expresa según la siguiente ecuación:

$$\%h = 104 - 10 E_s + 0.45 E_s^2 \quad (7)$$

El efecto de la temperatura también fue considerado en su estudio; si bien es cierto que al elevarse la temperatura la presión de vapor de un material a cualquier contenido de humedad se incrementa, igualmente se ha demostrado en el caso de soluciones de ácido sulfúrico y de glicerol que la presión de vapor casi permanece

constante. (22) Los jarabes de azúcar al parecer siguen un comportamiento similar. Los resultados que obtuvo aparecen en la Tabla No. 2

Siguiendo la misma metodología Grover halló los correspondientes factores para aditivos utilizados en productos de confitería, al ser multiplicados éstos por su respectiva concentración se obtiene la concentración de sacarosa equivalente (Es) a la misma presión relativa. Los no-azúcares (almidón, gomas, gelatina) dieron factores parecidos a los azúcares. La Tabla No. 3 muestra los valores de tales factores.

Tabla No. 3 Factores de conversión para los materiales. (22)

Sacarosa, lactosa	1.0
Azúcar Invertido	1.3
Gelatina, caseína	1.3
Sólidos de glucosa	0.8
Almidón	0.8
Gomas, pectinas, etc.	0.8
Ac. tartárico y cítrico y sus sales	2.5
Glicerol	4.0
Cloruro de sodio	9.0

La expresión de Equivalente de sacarosa o concentración de sacarosa equivalente esta dada por:

$$Es = \sum cf \quad (8)$$

donde:

Es es Equivalente de sacarosa, c es la concentración del in -

gradiente expresada en gramos por un gramo de agua de la formulación y, f es el factor de conversión correspondiente del mismo material.

Obteniendo el valor de E_s utilizando la fórmula (8) se calcula la p.v.r. ya sea por la fórmula (7) o interpolando en la Tabla no. 4 que elaboró Grover para E_s / p.v.r.

Tabla No. 4

HUMEDAD RELATIVA DE EQUILIBRIO DE LAS SOLUCIONES DE SACAROSA (21)
(Grover)

Concentración			Concentración			Concentración		
g/g de agua	%	H.R.E.	g/g de agua	%	H.R.E.	g/g de agua	%	H.R.E.
2.0	66.6	85.8	3.6	78.2	73.5	5.4	84.4	63.1
2.1	67.7	85.0	3.7	78.8	72.9	5.6	84.9	62.3
2.2	68.7	84.2	3.8	79.2	72.3	5.8	85.3	61.5
2.3	69.6	83.4	3.9	79.6	71.6	6.0	85.7	60.7
2.4	70.5	82.5	4.0	80.0	71.0	6.2	86.1	59.9
2.5	71.4	81.7	4.1	80.4	70.4	6.4	86.5	59.0
2.6	72.2	80.8	4.2	80.8	69.8	6.6	86.9	58.0
2.7	72.9	80.0	4.3	81.1	69.2	6.8	87.2	57.1
2.8	73.6	79.2	4.4	81.5	68.6	7.0	87.5	56.3
2.9	74.3	78.4	4.5	81.8	68.0	7.2	87.8	55.4
3.0	75.0	77.7	4.6	82.1	67.4	7.4	88.1	54.6
3.1	75.6	77.0	4.7	82.4	66.8	7.6	88.4	53.9
3.2	76.2	76.3	4.8	82.7	66.2	7.8	88.7	53.3
3.3	76.8	75.6	4.9	83.0	65.6	8.0	88.9	52.7
3.4	77.3	74.9	5.0	83.3	65.1	8.5	89.5	51.2
3.5	77.8	74.2	5.2	83.9	64.1	9.0	90.0	49.9

Para productos que presentan un elevado porcentaje de sacarosa y que no alcanzan el nivel de solubilidad, la ecuación que Grover emitió para el cálculo de la concentración de sacarosa fue:

$$s = 1.994 - 0.339(g + i) + 0.038(g + i)^2 \quad (9)$$

donde:

s es el contenido de sacarosa en la fase jarabe en un gramo de agua, g es el contenido de glucosa por gramos de agua de la formulación, i es el contenido de azúcar invertido por gramos de agua de la formulación.

Sin embargo, de acuerdo a una revisión de valores de solubilidad la ecuación establecida es: (33)

$$s = 2.039 - 0.34(g + i + sb) + 0.04(g + i + sb)^2 \quad (10)$$

donde:

s, g e i tienen el mismo significado que la ecuación (9) y sb es el contenido de sorbitol por gramos de agua de la formulación.

Grever valoró el efecto que provocan los materiales que sólo forman dispersiones, los coloides. Tales materiales tienen la propiedad de ligar, entrapar o sujetar agua por lo cual no actúa como solvente. Encontró que para estimar la cantidad de agua ligada se debía usar un factor de 0.13.(22) Posteriormente se propuso un valor más exacto y se calcula de la siguiente forma: (33)

$$\text{Agua ligada} = \text{Cantidad de coloide (C)} \times 0.14 \quad (11)$$

Por lo tanto:

$$\text{Agua libre} = \text{Humedad} - 0.14 C \text{ (si se trata de un sólo coloide)}$$

La validez de estas fórmulas para varios tipos de confites fue cotejada con mediciones experimentales según los valores obtenidos que fueron calculados para cada caso analizado.(22) Tabla

No. 5

Tabla No. 5 Presión de vapor relativa de varios tipos de confi - tes. (22)

Tipo de producto	Presión de vapor rela- tiva de muestras tipi- cas.	Límites usuales
Mermelada	Medida 77 Calculada 78	75 a 82
Jaleas de frutas	Medida 76 Calculada 75 59 67 72	59 a 76
"Turkish delight"	Medida 66	
(Dulce de origen turco)...	Calculada 64 65 70 61 64	60 a 70
Malvaviscos	Medida 72 Calculada 72 69 68 71 66 82	63 a 73
Gomitas	Medida 60 61 64 Calculada 55 60 62 61 53 53	51 a 64
Chiclosos	Medida 47 Calculada	Inferior a 43
Dulces cocinados	Medida 28 30 29	Inferior a 30
Crema de fondant	Medida Calculada	75 a 84
Mazapán	Medida 68 Calculada 69 83 77	Aprox 70
Pasta de crema	Medida 65 Calculada 65 67 68 68	65 a 70

Tabla No. 6 Tabla de pesos moleculares. Aproximaciones promedia- das. (57)

Material	Peso Molecular	
Sacarosa	342	} valores actuales
Sólidos de azúcar invertido	180	
Sólidos de dextrosa	180	
Sólidos de sorbitol	182	} valores promedio aproximados
Sólidos de glucosa 60/63	260	
Sólidos de glucosa 40/42	340	
Sólidos de glucosa 30/34	580	

3.4.2. Metodología de Honey-Born

Honey-Born 1951, basados en la Ley de Raoult encontraron de acuerdo a sus resultados experimentales el factor de corrección para derivar una ecuación que se ajusta a las soluciones no ideales de azúcares para la determinación de HRE.

El procedimiento que llevaron a cabo para la obtención de su fórmula consistió en determinar la Humedad en Equilibrio a soluciones de azúcares: sacarosa, levulosa, azúcar invertido y jarabe de glucosa (contenido total de sólidos de 82% y un contenido de azúcares reductores equivalente a 38% de dextrosa y $[\alpha]_D^{20}$ de 115) a una concentración conocida misma que fue verificada por métodos analíticos. En la primera parte las soluciones fueron analizadas individualmente y posteriormente formando mezclas con sacarosa. Las determinaciones de Humedad en Equilibrio se realizaron por el método de punto de rocío.

Los jarabes de glucosa y azúcar invertido fueron evaluados como azúcares individuales ya que en la práctica se había demostrado que podían considerarse como azúcares individuales. Además encontraron que los sólidos del jarabe de glucosa tenían un equivalente en peso molecular de sacarosa igual a 334.

Los resultados obtenidos de Humedad en Equilibrio de las soluciones individuales a diferentes concentraciones fueron graficadas. Fig. 8. Las cuatro curvas entre sí son similares para todos los azúcares pero para valores reales de humedad en equilibrio difieren muy ampliamente para cualquier concentración, pero cuando los valores de humedad relativa se graficaron contra las concentraciones ex

presadas en moles en 100 g. de agua, todos los resultados de las diferentes soluciones experimentales desgranaban en una sola curva, Fig. 9 curva II. Sin embargo, al aplicar la Ley de Raoult para las soluciones de azúcares expresadas también en gmo por 100 g de agua

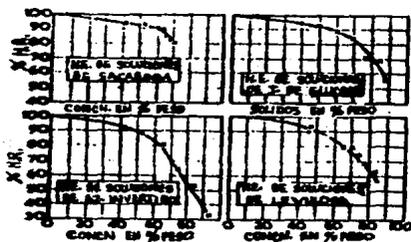


Fig. 8 Humedad de equilibrio de soluciones de azúcares Vs concentración en % en peso. (38)

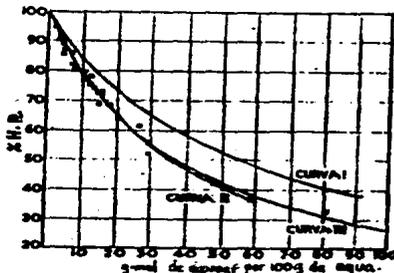


Fig. 9 Humedad de equilibrio de soluciones de azúcares Vs concentración expresada en gmo de azúcar por 100g de agua. (Curva I) Ley de Raoult, (Curva II) Resultados experimentales, (Curva III) Ecuación empírica. (38)

hallaron desviación significativa con respecto a los datos experimentales. La fórmula relativa a la curva I de la Fig. 9 corresponde a la Ley de Raoult la cual se expresa como:

$$HR = \frac{N_0}{N_0 + N} \times 100 \quad (12)$$

donde: N_0 y N es el número de moles del solvente y soluto respectivamente.

Money-Born calcularon el coeficiente para ajustar la ecuación de la Ley de Raoult a los datos experimentales (curva III en la Fig. 9) de tal forma que la expresión adquiere la forma:

$$HR = \frac{N_0}{N_0 + 1.5N} \times 100 \quad (13)$$

Como los resultados son expresados en 100 g. de agua, N_0 se convierte en 100/18, por lo que sustituyendo tenemos:

$$HR = \frac{\frac{100}{18}}{\frac{100}{18} + \frac{3}{2}N} \times 100$$

Reduciendo términos:

$$HE = \frac{\frac{1}{18}(100)}{\frac{100}{18} \left(1 + \frac{18(3)}{100(2)}N\right)} \times 100$$

$$HE = \frac{100}{\left(1 + \frac{27}{100}N\right)}$$

La ecuación de Money-Born para calcular la Humedad Relativa de Equilibrio es:

$$HRE = \frac{100}{1 + 0.27N} \quad (14)$$

donde: N se obtiene calculando los gramos de soluto disueltos en 100 g de agua de la formulación y después se divide entre su peso molecular, luego entonces N será la suma de moles por 100 g de agua.

Aplicaron la fórmula para soluciones de díches azúcares mezcla dos con sacarosa y encontraron que tal ecuación tenía validez al comparar los resultados calculados con los valores experimentales.

Posteriormente sometieron su ecuación a productos de confitería con sistemas de composición más complicados como jaleas, cremas de fondant, dulces cocinados. La presencia de sólidos solubles diferentes a los azúcares fue despreciada para aquellos que cuantitativamente eran extremadamente pequeños asumiendo el valor de la sustancia que se encontraba en mayor proporción (p.ej. la pectina en mermelada no se consideró como tal sino como ácido cítrico) Los productos analizados dieron valores experimentales muy cercanos a los calculados.

El método de Money-Born sólo contempla azúcares en solución el auxilio de la ecuación de Grover para tal caso permite la extensión del uso de dicho método.

3.4. 3. Estudio de las dos metodologías realizadas por Cakebread.

Money-Born declararon un peso molecular efectivo de 334 para sólidos de jarabe de glucosa con un valor equivalente de contenido de azúcares reductores expresados en dextrosa igual a 38 %, este valor está desubicado en la tabla que reporta Willetts, 1964, (Tabla No. 6) ; fue evaluado por Grosso y se considera que Money-Born reportaron un DE referido al jarabe y no a sus sólidos en base seca. Las conclusiones a las que llegó Cakebread según su estudio y que resumió en su artículo (7) esclarecen los puntos anteriores; presenta una ecuación para calcular el P.M. equivalente para j. de

glucosa con diferente DE y también una tabla para algunos jarabes de glucosa con su respectivo valor de DE ya calculado, (Tabla No. 7):

$$\text{P.M.} \frac{1,000}{(0.057\text{DE} - 0.036)} \quad (13)$$

Tabla No. 7 Pesos moleculares equivalente de jarabes de glucosa según su DE. (7)

DE	P.M.	DE	P.M.	DE	P.M.
30	597	45	396	60	296
35	510	50	355	65	272
40	445	55	322	70	253
				100	177

Para hacer uso de las dos metodologías se presenta la Tabla No. 8 que Cakebread dió en su artículo (7), ésta se encuentra más completa al proporcionar valores de P.M. equivalentes de algunas sustancias.

Además, Cakebread concluyó que la metodología de Grover sólo tiene aplicación hasta un valor de equivalente de sacarosa (Es) igual a 10 (91 % de sólidos calculados como sacarosa) pues al reproducir la curva de Grover y la de Money-Barn encontró que la primera sufre desviación desde el valor de Es (Equivalente de sacarosa) arriba mencionado. Fig. 10

Tabla No. 8 Tabla de valores de factores de conversión y peso molecular equivalente. (7)

INGREDIENTE	FACTORES DE CONVERSION	P.M. EQUIVALENTE	P.M. CONOCIDO
Sacarosa	1.0	342	342
Lactosa monohidratada	1.0	360	360
Azúcar invertido	1.3	180	180
Sólidos de J. de glucosa 42 DE	0.8	427	?
Grenetina	1.3	180	MUY ALTO
Caseína	1.3	180	MUY ALTO
Almidón	0.8	427.8	MUY ALTO
Gomas, pectina, etc.	0.8	427.8	MUY ALTO
Ac. Tartárico y cítrico y sus sales	2.5	137	159.192
Glicerina (100%)	4.0	85.5	92
Cloruro de sodio	9.0	38	58.45

Tabla No. 9 Contenido de humedad en el almidón en relación a una temperatura y humedad relativa dada. (37)

% Humedad Relativa	25 oC 77 oF	40 oC 104 oF	50 oC 122 oF	60 oC 140 oF	70 oC 158 oF
10	6.0	5.5	5.0	4.0	4.5
15	-	-	7.0	-	-
20	8.5	7.5	8.0	-	-
30	10.5	9.5	9.0	7.0	7.5
40	12.5	11.5	11.0	-	-
50	14.0	13.0	12.5	9.0	9.0
60	16.0	15.0	13.5	-	-
70	18.0	17.0	15.0	13.0	12.5
75	-	-	-	16.0	-
80	20.0	19.0	-	-	-
90	23.0	25.0	21.0	20.0	-

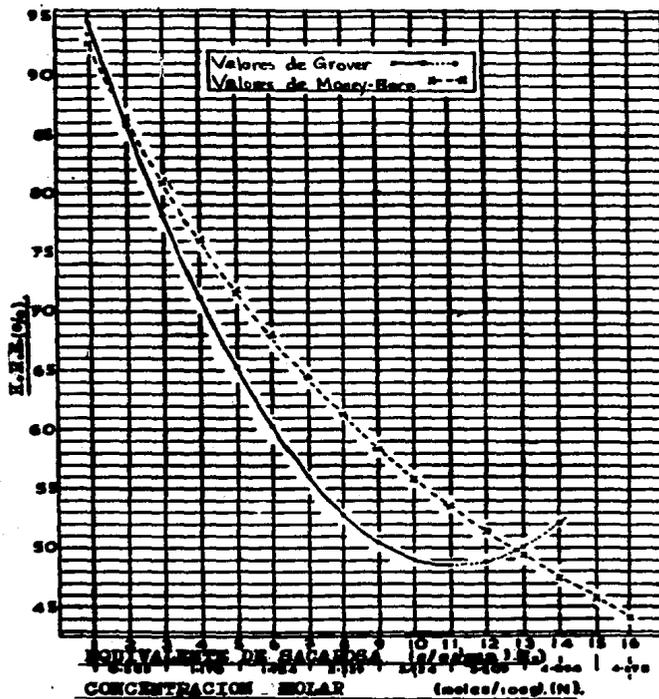


Fig. 10 Relación entre HRE y Equivalente de Sacarosa (Grover) o Concentración Molar (Money-Born). (7)

3.5. Manufactura del malvavisco.

El término "malvavisco" se refiere a una planta perteneciente a la familia de las malváceas. Su nombre científico es *Athaea officinalis*, tiene tallo de un metro de altura aproximadamente, sus hojas son suaves y muy vellosas, flores de color blanco rojizo axiales, fruto como la malva y raíz gruesa; crece en regiones pantanosas. Originalmente en Francia se utilizaba el extracto de la raíz, que era un jugo viscoso el cual se mezclaba con huevos y azúcar, y se batía para obtener una espuma ligera, este producto se le conocía inicialmente como Pate de Guimauve (pasta de Guimauve) (33). También se ha sugerido que este confite fue llamado así porque recuerda la raíz de malva silvestre (blanca y gomosa). Posteriormente, se cambió el agente gelificante por la gredina la cual se encontró ser un estabilizador más apropiado para la espuma.

En la actualidad este confite sigue llevando el mismo nombre pero no los ingredientes originales.

El malvavisco aunque de un número reducido de ingredientes, es un producto complejo, está sujeto a una variabilidad muy extensa, no solamente en lo referente a la observación de sus ingredientes y producción sino a las propias condiciones ambientales y estaciones del año.

Una definición de malvavisco es: (49) "un confite ligero, esponjoso, elástico de una blanda pero más o menos fina consistencia, un grado moderado de dulzura, un sabor puro de rápida disolución en la boca. Además su atributo más grande es la habilidad para retener estas características en una vida de anaquel larga, excepto

bajo condiciones adversas."

3.5.1. Formulación

El malvavisco es una espuma o una emulsión de aire y jarabe de azúcar en el cual la gelatina es usada como el agente emulsificante. En relación a formar una emulsión estable se requiere de una cierta y propia cantidad de turbulencia o agitación. Bastante o muy poca agitación produce un malvavisco con poca estabilidad.

Una formulación típica incluye azúcar granulada (sacarosa), jarabe de maíz, azúcar invertido, gelatina y agua. Los tipos y cantidades de azúcares y el contenido de humedad tienen un efecto distinto en la textura del producto final.

A un sistema dado de sólidos decreciendo proporciones de humedad conduce a una textura más firme y áspera. Grandes cantidades de sacarosa tiende a dar una textura más corta y una estructura menos elástica, mientras que incrementando la cantidad de jarabe de maíz particularmente si es de baja conversión conduce a una textura correosa. La mayoría de las formulaciones usan sacarosa y jarabe de maíz, a menudo con algo azúcar invertido para obtener una textura intermedia más aceptada por la mayoría de los consumidores.

Las propiedades de batido de la mezcla lograda con tales ingredientes difieren en tanto la proporción de ingredientes se cambia. La dulzura es derivada del contenido de azúcares, la ligereza y blancura (en ausencia de adición de colorante) son obtenidas del

alto grado de las celdas de aire dispersas muy finamente, mientras que el esponjamiento resulta de la estructura del gel coloidal poseionada en microbolsitas de millones de burbujas de aire. La textura y blandura están vinculadas irremediamente siendo controladas por el grado de aereación, la fuerza y concentración del material gelificante y también por la proporción de sólidos para cierto contenido de humedad.

La vida de aquel está altamente influenciada por el balance de azúcares y humedad y por el poder protector del gel coloidal usado.

Las fórmulas recomendadas comunmente tienen la siguiente composición:

Material	Promedio(%)	Rango(%)
Azúcar granulada	30	0 a 60
Jarabe de maíz, 43° Baumé	25	20 a 83
Jarabe de azúcar invertido (Sólidos)	76	0 a 85
Grenetina, 200 Bloom	-	1.25 a 225
Agua adicionada como tal:	-	10 a 20

Se pueden encontrar fórmulas que se aparten de los rangos usuales. Altas cantidades de grenetina tienden a dar una estabilidad mayor a la espuma, pero también restringe la aereación un poco dando un producto para ser depositado más pesado y una textura más firme. El azúcar granulada o el azúcar invertido o ambos, puede ser omitido(s) con un incremento de jarabe de maíz, éste último es más barato pero el uso excesivo en la fórmula dará un malvavisco que no es tan dulce y es pesado y gomoso, sin embargo, un jarabe de alta conversión no acentúa tanto estos defectos. Se ha llegado

a usar lactosa como edulcorante.

Las proteínas de batido (agentes aercentes) no coagulan con el calor como la albúmina de huevo. Estas proteínas deberán ser usadas suplementando la gelatina, pero no la reemplazan. Contribuyen a bajos niveles en la textura del malvavisco y mejoran las propiedades de batido. Su sabor característico comienza a ser evidente a altos niveles. El mejoramiento de la textura resulta del desarrollo de celdas más pequeñas y uniformes.

Se han hecho adiciones de otras sustancias higróscópicas para mantener la humedad (sorbitol, glicerina, etc.).

En relación a obtener el mejor beneficio de contenido de humedad se ha observado que varía según la estación del año y la localización geográfica de la distribución del área. Estas consideraciones son más importantes en los malvaviscos abiertos, ya que la humedad relativa varía con la estación y afecta la velocidad de secado.

Un contenido total de sólidos mínimo de cerca de 68 % es requerido para asegurar la protección contra el deterioro; se recomienda un mínimo de 75 % para obtener un producto bueno. Ejemplos de fórmulas que cambian dependiendo de la estación son:

	Invier. %	Primav. y Otoño %	Verano %
Asúcar granulada	5.5	10	20.0
Dextrosa	5.0	10	13.0
Jarabe de maíz, 43° Be	25.0	27.0	30.0
Jarabe de azúcar invertido	55.0	36.0	18.0
Agua	8.25	15.5	17.25
Gelatina 200 Bloom	1.25	1.5	1.75

Con un tipo de batidor abierto es relativamente fácil determinar las condiciones de batido óptimas para una máxima estabilidad en una formulación particular; solamente es necesario correr una curva de densidad Vs tiempo. La meseta de valores de densidad más ligera es determinada, es el área de máxima estabilidad; valores restantes fuera de la meseta son áreas de decremento de la estabilidad de la espuma debido a un pobre o sobrepasado batido. El malvavisco preparado bajo estas condiciones tendrá una vida de anaquel limitada, aunque se almacene en mejores condiciones, la espuma se separará y se colapsa el malvavisco.

Para batidoras de proceso continuo las condiciones de batido óptimas son más difíciles para su determinación, pero así como para las batidoras abiertas se puede encontrar el resultado de un de ficiente o excesivo batido.

Los factores que influyen en las condiciones de batido son:

1. Proporción del jarabe suministrado.
2. Velocidad del rotor.
3. Temperatura dentro y fuera de la batidora.
4. Presión
5. Suministro de aire.
6. Viscosidad del jarabe (en función a la formulación y porcentaje de agua en el jarabe).

El uso del tipo de grenetina y de su Bloom puede determinar su costo y se pueden hacer ajustes de cantidades utilizando una de alto o bajo Bloom.

Tiemstra, (50), estudió la influencia de niveles de humedad

en textura mediante su método para determinar lo que llamó "módulo elástico", y encontró que un valor de elasticidad de 1.0 a 1.5 dará productos satisfactorios pero que éstos límites pueden desviarse dependiendo de otras características de formulación o condiciones del clima; tales valores dados corresponden entre 17.5 y 21.5 %. Mostró que el contenido de gelatina tiene un efecto fuerte sobre la elasticidad, así como también el tipo de jarabe de maíz, y graficando porcentaje de elasticidad Vs concentración de gelatina en solución encontró que la óptima elasticidad se obtiene cerca de 1 parte de gelatina y 10 partes de agua. La humedad es importante en la elasticidad y viscosidad, en las características del jarabe de maíz y en la estabilidad del producto terminado. Además menciona tres aplicaciones prácticas:

- 1) Los porcentajes de sólidos de la formulación pueden cambiarse para dar la proporción de humedad deseable.
- 2) La humedad inicial del jarabe del malvavisco podrá ser calculada para dar una humedad final en el producto.
- 3) La correlación de la segunda aplicación puede también ser calculada, por ejemplo; la proporción en peso de los componentes necesarios para obtener el nivel de humedad final deseable.

El cambio de humedad no es instantáneo. Desde que los niveles de humedad se equilibran, las condiciones de calor y humedad pueden adversamente afectar la elasticidad y la estructura del malvavisco. La "sinéresis" esta en función de la temperatura.

Por lo tanto, hay que tener mucho cuidado en el control de

Cuadro.No. 1 Malvavisco depositado: Defectos y su prevención. (33).

DEFECTOS	CAUSA	ACCION PARA PREVENIR
Textura áspera muy dura.	Cristalización del azúcar o granulación avanzada.	Incrementar el contenido de glucosa.
Desprendimiento de colores.	Daño microbiológico. Equipo no esterilizado.	Albúmina de huevo y solución de gelatina no deberían ser preparadas y almacenadas. Esterilizar semanalmente.
Desprendimiento de colores desagradables.	Líneas de pipa sucias principal	Desmantelar y limpiar las líneas de pipa diariamente.
Costra de almidón.	Daño microbiológico. Oxidación de ingredientes.	Usar nitrógeno en lugar de aire comprimido.
Costra de almidón.	Alta humedad en el almidón para el moldeo.	La máxima humedad en el almidón para el moldeo deberá ser 8 %, la recomendada es 4-6 %.
Costra de almidón.	Bajo contenido de sólidos en el lote.	El mínimo de contenido de sólidos tales es 75 %.
Colapso.	Secado a muy alta temperatura.	Mantener a una temperatura ambiente o abajo de la que se encuentre cuando se pone o seca formando así una

Pegajosidad.	Empacado antes de que la costra se forme.	costra delgada. Dejar en el aliado 12 horas antes del empaado.
Textura pobre. Muy cohesible	Gelatina con un Bloom bajo. Jarabe de glucosa de tipo extra. No.	Se recomienda un Bloom de 200 a 250. Jarabes de glucosa de alto D.E. deberá ser usado.
Fermentación.	Sólidos solubles muy bajos. Adición de agua mientras es el batido para ayudar a aligerarlo.	El contenido de humedad final estar alrededor de 20 %. Si se requiere, usar un jarabe edulcorante encima de 70 % de sólidos solubles. Recomendado ajustar la temperatura del lote de jarabe.
Fermentación.	Sólidos totales solubles bajos. Bajo grado de gelatina. Equipo sucio. Empaque inapropiado.	Elevar los sólidos solubles a 70 % preferiblemente a 75 %. Verificar la especificación micro - biológica. Lavar el equipo diariamente. Esterilizar semanalmente. Buscar mejores empaques con el fabricante.

contenido de humedad, no sólo por el papel que juega la grenetina en relación a éste, sino también en la influencia de la estabilidad, vida de anaquel y aceptabilidad del producto final.

Por lo anterior, los análisis de rutina en el control de calidad del malvavisco son:

- Contenido de humedad
- Contenido de azúcares reductores
- Densidad del malvavisco
- Determinación de textura y evaluación sensorial

3.5.2. Material primas.

Grenetina. La grenetina está formada por dos proteínas: la caseína que está contenida en los huesos y, el colágeno que es una escleroproteína presente en la piel. Se acostumbra clasificar a la grenetina de acuerdo a su procedencia: la que proviene de la piel o cuero y la producida de los huesos. Puede obtenerse por dos métodos: 1) extracción ácida y 2) tratamiento con cal. (33)

Las propiedades de la grenetina son:

- pH: grenetinas ácidas de 3.8 a 4.6
grenetinas de cal de 5.0 a 5.8
- Solubilidad: Frio = Insoluble, se hincha
Caliente = Soluble
- Calor: Se degrada
- Almacenamiento: Es estable

- Viscosidad (solución acuosa): Viscosa a bajas concentraciones.
- Formación del gel: Gel térmicamente reversible, es rígido, dependiendo del pH, concentración, temperatura y aditivos.
- Presenta propiedades de estabilizador en prevención de la cristalización y preparación de emulsiones.

Una temperatura que excede de 80 oC degrada la grenetina y arriba de 35 oC el gel no se forma en la solución.

La grenetina es higroscópica. La viscosidad de las soluciones de grenetina es importante en la evaluación de propiedades de batido. Una grenetina de buena calidad para producir malvaviscos debe tener un alto grado Bloom, y una baja viscosidad; las altas viscosidades afectan el volumen de la espuma producida, así como también no es favorable altas concentraciones de sólidos de azúcar. Es necesario para atrapar la espuma tener por lo menos 30 % de azúcar en solución durante el batido, pero comienza a ser difícil cuando se eleva a partir de 45 %. La presencia de sales de citrato como acción amortiguadora puede ayudar, así como otras sales para obtener mejores espumas que se obtienen cuando el pH se aproxima a 5.0 . Los cambios en viscosidad son significativos abajo de los 30 oC, sin embargo arriba de 40 oC son muy pequeños.

La grenetina es difícil de dispersar en jarabes calientes particularmente si son de partícula grande, por lo que se recomienda utilizar una fracción de agua del jarabe y usar así agua adicional para la mezcla de grenetina.

Los malvaviscos requieren de un 2 a 3 % de 220 Bloom y baja

viscosidad. Las propiedades de fuerza del gel y batido no están directamente relacionadas.

Agentes de batido. Algunas fórmulas de malvaviscos incluyen estos ingredientes aunque no son estrictamente necesarios o no son usados frecuentemente. Se dice que incrementan el espojamiento y mejoran las cualidades sensoriales.

Sirven para retener aire introducido en el producto, si consideramos a los productos como "emulsiones de gas/líquido" se requiere de una sustancia que actúe en la interfase impidiendo que las burbujas de aire o gas utilizado, como puede ser nitrógeno, se agragen y den lugar a otras mayores y exista tendencia a perder la interfase dando lugar a la separación de fases en todo el sistema. Los agentes de batido actúan protegiendo las paredes de las celdas de aire evitando que se agregen y ayudando a producir una uniforme dispersión de las celdas de aire dentro de la confitura conduciendo a un peso específico más bajo y una considerable modificación en la textura. Los agentes de batido son de naturaleza proteínica, presentan grupos activos como son amino ($-NH_2$), carboxilo ($-COOH$) o sulfihidrilo ($-SH$) interaccionan unos con otros entre las moléculas paralelas construyendo una red que estabiliza la interfase. Para conseguir aumentar la superficie de la interfase se requiere el suministro de energía mecánica.(21)

Muchos tipos de proteínas tienen propiedades de batido, en la industria de confitería son usados:

a) Albúmina de huevo

- b) Grenetina e hidrolizado de grenetina
- c) Leche desnatada seçada en spray
- d) Suero de leche o suero en una mezcla de leche desnatada
- e) Caseína
- f) Proteína de soya
- g) Otros sustitutos de albúmina incluyen derivado de celulosa tal como etil-metilcelulosa, plasma de sangre y proteína de pescado, pero no se han encontrado satisfactorios: el primero no es digerible, el segundo sólo usado para propósitos experimentales y el último por reversión de sabor.
- h) Agar
- i) Goma arábica y tragacanto
- j) Alginatos

a) Albúmina. Tiene excelentes propiedades de aereación, junto con un razonable grado de estabilidad, enlazado a su habilidad para coagular. Esta coagulación puede ser retardada o aún prevenida cuando se usan altas concentraciones de soluciones azucaradas. Cuando sucede la coagulación la solución pasa a suspensión, de un líquido transparente a uno blanco opaco. La coagulación ocurre por la acción del calor y agitación mecánica. La adición del azúcar eleva la temperatura de coagulación. La influencia del pH sobre la coagulación no es muy significativa entre pH 8 y 5.5, pero a pH muy ácido el tipo de gel formado no coagula de la misma forma que cuando se calienta. Los aditivos que se utilizan para estabilizar y mejorar el batido son: fosfatos, sales ácidas, lactato de calcio

alginatos.

b) Grenetina e hidrolizado de grenetina. La grenetina a secado es usada como agente aereante y da una densidad de batido mayor que la albúmina de huevo, es mejor su mezcla con otros agentes de batido. El hidrolizado de grenetina es producido por una hidrólisis de grado bajo, del residuo remanente después de remover la grenetina del material colágeno, se da un tratamiento concentrando la por métodos de vacío. El hidrolizado se mezcla junto con grenetina normal de alto Blocc en proporción 50/50, proporciona una reducción considerable en el tiempo de batido.

c) Polvo de leche desnatado. Su poder espumante es incrementado por la adición de sales ácidas, pectina, gomas o ésteres de celulosa, que se añaden generalmente antes del secado por spray.

d) Suero de leche. La lactoalbúmina, un componente del suero tiene buenas propiedades espumantes, y el suero ha sido usado junto con la leche desnatada.

e) Caseinato de sodio. El efecto espumante es similar al de la albúmina de huevo pero las ventajas son que no requiere de premojo, no se desnaturaliza por el sobreatado y es económica por utilizarse en porcentajes muy bajos, (0.3%) que usualmente es suficiente para una óptima aereación mientras que sólo 3 a 5 partes son necesitadas en comparación por cada 10 partes de albúmina de huevo. Se desarrolla alta estabilidad en presencia de azúcar o glucosa a diferencia de la albúmina, puede ser usado junto con otros agentes gelificantes.

f) Proteína de soya. Se prepara por hidrólisis enzimática de

proteína nativa del grano de soya. Sus características son: se disuelve rápidamente en la boca, el colapso de la espuma no ocurre en períodos largos, la eficiencia del batido no se perjudica por jarabes muy calientes, no se reduce el volumen de la espuma por mezclado prolongado; se puede mezclar con albúmina de huevo para reducir el tiempo de mezclado, muestra considerable estabilidad en presencia de grasas y es posible aerear con ingredientes como nuez, tiene un bajo "perfil de sabor".

h) Agar. El agar da un gel más firme peso por peso que la gelatina, pero sus propiedades de batido son inferiores.

i) Goma arábica y tragacanto. En un tiempo fueron ingredientes muy populares, pero ya no son tan usados, probablemente debido a su costo relativamente alto.

j) Alginatos. Han sido usados pero no extensamente, la fuerza del gel es controlable dentro de una tolerancia moderada.

Jarabe de glucosa. Principalmente es obtenido del almidón de maíz por una hidrólisis ácida y también puede ser por conversión enzimática, o bien dual es decir, combinada. Una de las propiedades para clasificar al jarabe de maíz es la de dextrosa equivalente:

DEXTROSA EQUIVALENTE ó EQUIVALENTE DE DEXTROSA es el porcentaje de azúcares reductores en el jarabe calculado como dextrosa, en peso seco o en base de sustancia seca. Se abrevia como D.E. El DE no es usado para jarabe de maíz alto en fructuosa. (HFCS-high fructuosa corn syrup).

La definición para Food and Drug Administration (FDA) 1976, para jarabe de glucosa sigue los estándares del Codex y trata según lo siguiente:(41)

a) El jarabe de glucosa es la solución acuosa, concentrada y purificada de sacáridos nutritivos obtenidos por la hidrólisis incompleta del almidón comestible.

b) Deberá tener las siguientes especificaciones:

1. El contenido total de sólidos no es menor de 70 % masa/masa (m/m) y el contenido de azúcares reductores (dextrosa equivalente) expresado como D-glucosa, no es menor que 20 % m/m calculada en base seca.
2. El contenido de cenizas sulfatadas no es más de 1 % m/m (calculada en base seca) y de dióxido de azufre no más de 40 mg/Kg.

c) El jarabe de glucosa alternativamente se puede encontrar nombrado especificando el tipo de almidón de donde se deriva (jarabe de maíz, jarabe de tapioca, jarabe de grano de soya).

d) Los análisis que se determinan son:

1. Contenido de sólidos totales
2. Contenido de azúcares reductores
3. Contenido de cenizas sulfatadas
4. Contenido de dióxido de sulfuro

El jarabe de maíz es una mezcla de mono, di, tri, treta y de más altos sacáridos.

La acidez del jarabe de maíz esta entre 0.002-0.025 % calculada como ácido clorhídrico. La acidez es importante cuando hay

presencia de sacarosa, con el calor y acidez del jarabe puede haber inversión. El pH esta en un rango de 4.0 a 5.50. A pH bajos es más estable el color.

El rango de concentración de cenizas en el jarabe es de 0.1 a 0.3 % a un valor bajo de cenizas mayor estabilidad de color. La presencia de fosfatos y sulfatos produce una pequeña capacidad amortiguadora. La proteína en el jarabe de maíz se deriva de pequeñas cantidades remanentes de zeína y glutéina en el almidón. El rango de proteína debe andar entre 0.03-0.08 %. Reacciones de Maillard pueden ocurrir en la presencia de los azúcares reductores bajo algunas condiciones dando lugar al obscurecimiento. La presencia de dióxido de azufre en algunos jarabes de maíz es deseable porque reduce o previene el desarrollo de color por la reacción de Maillard esto es debido a la combinación de bisulfito con los azúcares reductores, pero la concentración no debe ser alta.

Los factores que afectan la formación de color en los jarabes de maíz son: tiempo, temperatura, valores de DE, pH y concentración de SO_2 . La viscosidad de los jarabes de maíz depende de tres factores: temperatura, concentración de sólidos y grado de conversión del jarabe.

Los jarabes de glucosa presentan la propiedad de ser humectantes. La capacidad de absorción de humedad esta directamente relacionada con los valores de DE, presentan la habilidad de retener humedad bajo ciertas condiciones de humedad relativa. Los jarabes de más bajo DE tienen más baja capacidad de absorción de humedad que los de alto DE. La aplicación de estos jarabes en los alimen-

tos estará relacionada con el valor de HRE de ese producto. Además de tener propiedades de humectancia e higroscopicidad presentan otras como: textura, agentes de cuerpo, cohesibilidad, control de endulzamiento, control de cristalización de sacarosa y dextrosa, control de punto de congelación, presión osmótica y preservación, estabilización de la espuma, producción de resplandor.

La textura es un atributo que puede ser controlado con el uso de jarabes, lo mismo para impartir mejor cuerpo y dar una sensación más agradable en la boca, en algunos productos es importante que no aumente el estado de agregación por lo que se utilizan por su propiedad de cohesibilidad.

Los jarabes de maíz son menos dulces que la sacarosa, a más bajo valor de conversión es menos endulzante el jarabe.

El jarabe de glucosa tiene el efecto de impedir la cristalización del azúcar. Excesivas cantidades de glucosa (del tipo ordinario) da dureza al malvavisco.

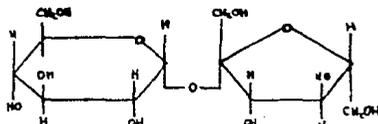
Los jarabes de maíz tienen la propiedad de mejorar la estabilidad de la espuma de los alimentos y de mejorar la efectividad de la albúmina o gnetina para producir un producto aireado.

La glucosa de 63 DE tiene excelentes propiedades de batido, controla la cristalización con un pequeño incremento de viscosidad hace un jarabe apropiado para malvaviscos, donde la retención de humedad es importante.

Azúcar invertido. El azúcar invertido tiene un nivel edulcorante más alto que los jarabes de sacarosa de concentraciones equi

valentes. Es higroscópico, por lo que se usa en el control de pérdida de humedad. Los jarabes de azúcar invertido son usados en la preparación de productos de alta densidad para evitar la cristalización de azúcares e incrementar la viscosidad, como los jarabes de "fountain".

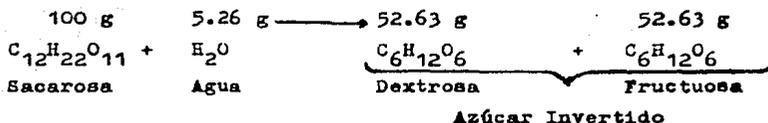
La sacarosa presenta la estructura:



La sacarosa es α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósida. Es un disacárido con una molécula de α -D-glucosa (piranosa) forma un anillo de seis miembros y se condensa con una molécula de β -D-fructuosa (furanosa o un anillo de cinco miembros). Es bastante estable en forma seca o en solución, pero en esta última esta sujeta a la hidrólisis ácida o por la acción de la enzima invertasa. Debido a la hidrólisis se forma la α -D-glucosa (α -D-glucopiranososa) y la β -D-fructuosa (β -D-fructopiranososa) a la reacción se le llama "inversión" debido al cambio de rotación óptica (α)_D:



$$[\alpha]_D = +66.5^\circ \qquad \underbrace{[\alpha]_D = +52.5^\circ \quad [\alpha]_D = -92^\circ}_{[\alpha]_D = -20^\circ}$$



La α -D-glucosa es generalmente nombrada como dextrosa y la β -D-fructuosa es conocida como levulosa pero comunmente como fructuosa.

Hay tres métodos usados para producir la azúcar invertido:

- a) Utilizando la enzima invertasa
- b) Inversión ácida usando ácido clorhídrico (por lote o sistemas continuos)
- c) Resina de intercambio iónico.

Al hidrolizado completo que da una proporción equimolecular de dextrosa y fructuosa se le llama azúcar invertido total y el factor limitante de la solubilidad es la dextrosa.

Hay tres factores que afectan la viscosidad en las soluciones de azúcar invertido: la temperatura, concentración total de sólidos y porcentaje de azúcares invertidos.

Las soluciones de azúcar invertido tienen menor estabilidad de color que las soluciones de sacarosa a la misma concentración cuando se almacenan a las mismas condiciones debido a más azúcares reductores químicamente activos; influye el pH y la temperatura en la formación de color.

El grado de inversión se indica en porcentaje por ejemplo, un jarabe de azúcar invertido de 50 % tiene 50 % de azúcar invertido y 50 % de sacarosa.

Es adicionada como ingrediente debido a su propiedad de retención de humedad. Sin embargo, también se añade por su poder de batido en el mezclado y contribuye al esponjamiento del malvavisco.

Sacarosa. La sacarosa usada principalmente como edulcorante presenta adicionalmente otras propiedades:

- Efecto preservativo: soluciones a altas densidades actúan como preservativos contra la mayoría de los microorganismos. Una excepción son las levaduras osmófilicas que se pueden multiplicar en altas concentraciones de azúcar.

- La sacarosa se puede usar como carbohidrato fermentable, esto es en el pan horneado; la caramelización que da el color de la costra deseado.

- Sirve como agente de mejoramiento de sabor, cuando es usado en concentración en la cual el endulzamiento no anula los sabores los cuales se acentúan con la presencia de sacarosa.

- Agente de volumen es otra propiedad, da cuerpo y sensación en la boca reduciendo en alimentos líquidos la sensación ligera de agua.

- Sirve como fuente de energía en el metabolismo.

La sacarosa imparte dulzura al gusto, una textura más corta y algún poder de batido; tiene una muy baja habilidad de retención de humedad y granula a menos que sea usada con suficiente glucosa y azúcar invertido.

El tamaño de cristal de la sacarosa usado depende del proceso de fabricación del malvavisco. Con un proceso en frío la mayoría de la gente prefiere usar azúcar pulverizada; con un proceso caliente el azúcar granulada. Sin embargo, se ha sugerido que el uso de azúcar granulada en el proceso en frío puede ayudar a hacer pe-

dazos la estructura de la proteína e incrementar la gravedad específica, pero el factor importante es que toda debe disolverse perfectamente.

Un malvavisco con alto contenido de sacarosa estimula la pérdida rápida de humedad aún en atmósferas húmedas, por lo tanto, aunque el azúcar confiere acortamiento en la textura, la cantidad usada deberá justificarse por otros factores.

Agua. El primer propósito del agua en el malvavisco es disolver los ingredientes. Imparte dentro de los límites algún poder de batido al lote. Esto es, en algunos casos un incremento ligero en agua produce un lote más ligero en densidad. Por la misma razón, una reducción del agua en la fórmula para el propósito de la obtención de una más baja humedad en el producto final puede necesitar un incremento en grenetina. El agua (humedad) es la responsable de una mayor extensión del esponjamiento en el producto final.

A un porcentaje de humedad de 17 % o más alto, el malvavisco es ordinariamente bastante esponjado pero conforme la humedad decrece este valor empieza a incrementar su dureza y pierde elasticidad. Por esta razón es necesario retener la humedad a un nivel deseado con empaques resistentes a pérdida de humedad o por un ajuste de la fórmula. Por otra parte es importante conservar la humedad del malvavisco, después de llegar al equilibrio en la galleta (cuando se fabrica para galleta) y la atmósfera a un valor abajo de 15 %. Esto es particularmente importante durante los meses más calurosos del año en relación a prevenir la fermentación.

El agua apropiada es la potable. Se ha sugerido que la dureza del agua debido al contenido mineral disuelto, el cual puede alterar su alcalinidad (pH) o la cloración afectan al malvavisco. En muchas pruebas, sin embargo, con aguas de suministro público y también aguas con agentes químicos que imparten dureza fueron deliberadamente adicionadas y no se encontró un efecto perjudicial.

La mayoría de los expertos parecen estar de acuerdo en que cuando se consume la porción de malvavisco ésta debería contener alrededor de 20 % de agua.

En el momento de depositar el malvavisco el contenido de humedad es de 25-30 % de agua. Luego comienzan a darse cambios de contenido de humedad según comienza a entrar en equilibrio con la atmósfera.

Saborizantes y colorantes. Estos materiales son adicionados ordinariamente al lote cerca de 2 minutos antes de terminar el tiempo de batido.

La disminución del color durante la vida de anaquel es inevitable; particularmente cuando se trata de una coloración rosa en malvavisco.

Ambos agentes favorecen a la obtención de un producto más aceptable al gusto y más atractivo.

Almidón. El almidón ha tenido principalmente dos usos:

- Ha servido como un medio de moldeado, se hacen impresiones para el relleno en recipientes profundos.

- El almidón se ha usado como un ingrediente gélificante o como una sustancia para dar espesamiento o contribuir a dar cuerpo al producto.

El almidón más usado en confitería es el de maíz.

El conocimiento de contenido de humedad del almidón en equilibrio a diferentes temperaturas y condiciones de humedad relativa se aplica, particularmente cuando los productos de confitería tales como gomas, malvaviscos o fondants son secados en almidón en cuartos calientes. La humedad relativa del almidón variará un poco debido a la presencia de pequeñas cantidades de residuos de confitura las cuales se acumulan en el almidón, cuando éste ha sido usado por un período largo.

En los cuartos de secado cerrados la circulación del aire y ventilación son a menudo pobres y las condiciones del local alrededor de la pilas de recipientes con almidón no pueden ser las mismas como aquellos que el aire no toca. Secado errático es frecuente - mente debido a esto.

La adición de 0.5 % de aceite mineral o vegetal al almidón para mejorar las propiedades de moldeado no presenta un efecto significativo en los valores de humedad.

La presencia de azúcares en el almidón afecta el contenido de humedad en equilibrio a mayores humedades ambientales.

La Tabla No. 9 muestra el contenido de humedad a una determinada temperatura cuando se encuentra a cierta humedad relativa.

(pag. 45)

3.5.3. Métodos de fabricación de malvaviscos

La formulación del malvavisco depende de diversos factores, ésta varía de fabricante a fabricante, área a área, estación a estación (del año) y del método de fabricación.

Los diferentes métodos de fabricación de malvavisco son:

I) Por el tipo de pieza producida existen tres métodos:

- Malvavisco cortado
- Malvavisco de depósito
- Malvavisco por extrusión

II) Según el método de incorporación de aire:

- Proceso de un paso
- Proceso de dos pasos

III) Por los diferentes sistemas de procesamiento para el uso de presión:

- Operación tipo "batch" (lote)
- Operación proceso continuo

Malvavisco cortado. El lote tibio de malvavisco se extiende y se corta al tamaño después de enfriado y se deja reposar. Las mesas o cajones deberán estar bien engrasadas para poder hacer una fácil descarga. Para una escala pequeña de producción el uso de papel encerado o similar es recomendado. Después del enfriado de la "lonja de malvavisco" es cortado al tamaño mediante un cortador metálico o similar. Estos artículos de malvavisco cortado son finalmente espolvoreados con una mezcla de azúcar glass-almidón o con coco rayado.

Malvavisco de depósito. El lote tibio de malvavisco se deposita en almidón y se limpia después del reposo. En este caso el lote de malvavisco es depositado mientras todavía esta caliente en los moldes de almidón. El almidón usado deberá estar seco (con una humedad debajo de 6 %) para prevenir que se forme una costra. Durante el reposo del malvavisco deberá guardarse en un medio tibio.

El almidón usado para imprimir los moldes puede ser de maíz o trigo o una mezcla de ambos.

El almidón durante la producción deberá ser guardado en buenas condiciones por un re-secado a intervalos regulares para conservar el nivel de contenido de humedad, (usualmente 6-7 %, pero para malvaviscos es mejor 4-5 %). El re-secado puede hacerse también poniendo el almidón en los cajones en una estufa de secado o por un secador especial para almidón que algunos fabricantes de máquinas de depósito pueden ofrecer a la planta. El uso de almidón con un alto contenido de humedad provoca dificultad para limpiar los artículos.

Después de que los artículos han reposado lo suficiente (generalmente se deja en el transcurso de la noche a temperatura ambiente) se sacan de los moldes de almidón, se limpian y se espolvorean con una mezcla de azúcar glass-almidón y pueden ser cubierto con chocolate.

Malvavisco por extrusión. El lote tibio es extruido inmediatamente en la forma deseada o continuamente en hilera, las cuales después de reposar son cortadas al tamaño. Finalmente los artículos son también espolvoreados con una mezcla de azúcar glass-almi-

dón o con coco rayado.

Proceso de un paso. Este método es el que más se utiliza, es apropiado para líneas de alto contenido de humedad, generalmente 15-25 %. Consiste en que todos o casi todos los ingredientes son puestos en solución y se baten juntos, a la densidad deseada, usualmente a un incremento a un incremento de temperatura.

Proceso de dos pasos. Este método es usado cuando se requiere de baja densidad combinada con un alto contenido de sólidos solubles. Los materiales aereantes son mezclados para formar la espuma y el resto de ingredientes es adicionado en la forma de un lote cocinado. La espuma o batido con materiales aereantes puede ser muy ligera y tiene bajo contenido de sólidos, consecuentemente no es estable, por lo que debe ser usada inmediatamente después de producirse. También, la fase aereante ya preparada que se añade al jarabe puede fabricarse para dar el frappé, éste es más pesado, tiene un más alto contenido de sólidos y es más estable y puede ser fabricado por adelantado y almacenarse. En cambio la espuma obtenida por batido diferente al frappé debido a su baja humedad y baja densidad es usada para líneas como nougat, centros de barra, etc.

Proceso en frío. El jarabe de maíz puede ser adicionado directamente a la mezcladora o a la batidora; la sacarosa, azúcar invertido y agua deberán ser calentados a aproximadamente 77 °C para asegurar la completa solución. El jarabe de azúcar deberá ser añadido al jarabe de maíz y mezclarse completamente. La grenetina en

solución por separado y a 38-54 oC es adicionada y todo se bate a alta velocidad a la consistencia y densidad deseada.

Proceso en caliente. El azúcar, jarabe de maíz y agua son cocinados a temperaturas entre 111 oC y 116 oC dependiendo de la cantidad de humedad deseada en el producto final; se puede necesitar adicionar agua para compensar la pérdida por evaporación. La greda es pre-remojada en agua o disuelta y puede ser añadida cuando la temperatura del jarabe de azúcar se reduce a aproximadamente 63 oC. El jarabe puede ser batido a una temperatura de aproximadamente 38-43 oC y el depositado de malvavisco entre 35-38 oC dependiendo de las condiciones del almidón.

Normalmente es usado este método para el proceso continuo.

Mezclado a presión. Para un procesamiento a larga escala, donde hay que buscar bajo costo, un sistema de aereación más eficiente es preferido. Importantes ahorros en tiempo y costo laboral pueden liberarse fabricando por el proceso de batido a presión, en el cual la incorporación del aire es hecha en un recipiente cerrado, bajo presión.

En una espuma formada bajo presión las burbujas del aire contienen aire a presión. Cuando la presión es liberada gradualmente las burbujas de aire se expanden, luego el volumen se incrementa y se reduce la densidad; estos dos factores están determinados por el cambio en presión por lo que se tendrá que controlar durante el proceso para obtener el producto deseado.

El uso de presión durante la aereación da los siguientes re-

ultados:

- Reducción considerable del tiempo de batido.
- Transportación más fácil del lote aereado
- Posibilidad de aereado en lotes con contenido alto de sólidos en un paso.

Para la aplicación práctica de este principio dos diferentes sistemas de procesamiento son disponibles. Uno, operación tipo "batch" (lote) esencialmente basado en un batidor a presión y el otro, una operación continua usando un mezclador continuo.

Para el proceso tipo batch, la batidora a presión Morton (Morton Pressure Whish) es apropiada. Esta máquina consiste en un tanque que puede ser cerrado herméticamente, la espuma es producida por un batidor horizontal. La descarga se hace a través de una válvula que opera usando la presión residual de la cámara. En el uso de esta máquina, una pre-determinada cantidad del lote a ser aereada es llevada al recipiente, la presión se eleva al valor indicado y el batidor frotador es puesto en movimiento durante un determinado tiempo. Cuando se termina el batido, el lote se descarga accionando un botón que opera una válvula de transporte al mismo tiempo a través de una apropiada pipa o tubo. La válvula es cerrada y todo el ciclo se repite.

Para el proceso continuo, se usa una máquina más elaborada, consiste de una cámara a presión cerrada en el cual un aparato rotatorio. El lote aereado es llevado a la temperatura deseada y es bombeado continuamente a una velocidad deseada, y el aire se comienza

a introducir al mismo tiempo. El lote aereado deja la cámara debido a una válvula y una apropiada pipa o tubo. La densidad obtenida puede ser controlada por el ajuste de la cantidad de aire metido y la presión en la cámara de mezclado.

Tanto en la operación tipo batch (lote) y el proceso continuo algunos ingredientes (azúcar glass, fondant, grasa) pueden por alguna razón ser adicionados después que la aereación ha sido terminada.

Como una regla: "En formulaciones apropiadas para batidoras abiertas no pueden ser usadas para ninguno de los dos sistemas de batido a presión sino se ha hecho una adaptación a la formulación ya sea si es por el proceso de un sólo paso o proceso de dos pasos."

Ejemplos de máquinas utilizadas que trabajan por proceso continuo son: el mezclador batidor automático Oakes, el equipo Whizolator, la máquina Turbomat 1100. (33)

CAPITULO IV.

Desarrollo experimental.

4.1. Desarrollo de la fórmula de malvavisco.

4.1.1. Materias primas.

El producto seleccionado para este estudio fue malvavisco no-graneado.

Se utilizaron las siguientes materias primas:

	HUMEDAD	SCL. SOLUB.	AZ. REDUC.
	%	%	%
Gelatina (275 Bloom)	11.0		
Caseinato de sodio	5.0		
Sacarosa	max. 0.1	99.90	00.00
J. de glucosa 36 D.E.	19.99	80.0035	30.06
J. de glucosa 41 D.E.	19.70	80.30	33.59
J. de glucosa 63 D.E.	19.41	80.59	51.09
J. de az. invertido 90 D.E.	22.90	77.10	69.37

Se determinó a los jarabes de glucosa y azúcar invertido el porcentaje de azúcares reductores por el método de Lane & Eynon (49) y el índice de refracción (43). para obtener el porcentaje de sustancia seca (11)(12) y se calculó el valor de equivalente de dextrosa:

$$\text{Equivalente de dextrosa} = \frac{\% \text{ Az. reductores} \times 100}{\% \text{ sustancia seca}}$$

Conociendo el porcentaje de sustancia seca se calculó también el contenido de humedad de tales sustancias.

Las especificaciones de la grenetina y caseinato de sodio fueron proporcionadas por el proveedor.

4.1.2. Métodos

Los métodos seleccionados para su fabricación fueron:

- a) Proceso en frío
- b) Proceso de un paso
- c) Operación tipo batch (utilizando una batidora abierta Hobart Mod. N-50 de 725 r.p.m. con batidor múltiple en forma de globo.
- d) Método de depósito para el malvavisco.

Formulación: Con objeto de reconocer objetivamente los efectos desfavorables que producen las materias primas fuera de los rangos aconsejables para la elaboración del malvavisco, se realizaron algunas pruebas a partir de la creación de fórmulas al azar. En la Fórmula No. 1 no se consideró un cierto porcentaje de agua perdida por evaporación durante el proceso abierto y se presentaba desequilibrio en la estabilidad del producto así como una textura inadecuada. (Ver pag. 78)

	Fórmula No.1	Fórmula No.2
Primera fase:	%	%
Sacarosa	32.49	30.0
Jarabe de glucosa 41 DE	39.0	40.6
Jarabe de azúcares invertido	16.8	14.2
Agua	2.6	2.3
Segunda fase:		
Grenetina	3.0	2.0
Caseinato de sodio	0.3	0.2
Agua	5.0	10.6

En la Fórmula No. 2 se demostró que aún cuando los ingredientes que aportan los azúcares reductores requeridos reúnen la proporción adecuada también es importante su peso molecular para conferir textura y otras cualidades organolépticas, en este caso la glucosa aporta además de cierta cantidad de azúcares reductores, una buena proporción de azúcares de peso molecular alto. Por el contrario, el azúcar invertido además de aportar azúcares reductores está constituido por azúcares de bajo P.M. También el contenido de humedad fue bajo y en consecuencia el producto presentó las siguientes características:

- Consistencia muy firme
- No esponjado
- Muy poco elástico
- Muy pesado
- Gomoso
- Pegajoso
- Densidades muy altas del jarabe de malvavisco batido desde 0.56 - 0.71 a diferentes tiempos de batido desde 5 a 35 minutos

(muy alto).

A continuación se presentan las estimaciones consideradas para la obtención de la fórmula prototipo de malvavisco utilizada; el cálculo teórico de humedad dió confiabilidad.

Cálculo teórico de humedad:

	%	Base seca
Fase aereante:		
Agua	10.72	-
Grenetina	3.49	3.11
Caseinato de sodio	0.22	0.21
Fase jarabe:		
Sacarosa	29.20	29.20
Agua	10.72	-
Jarabe de glucosa	28.56	23.42
Total fase jarabe:	<u>68.48</u>	

Adición del último ingrediente:		
Jarabe azúcar invertido	17.07	13.16

Si la fase jarabe antes de agregar el azúcar invertido se cocina a una temperatura tal que se obtengan 86 °C tenemos que la cantidad de sólidos son:

Rendimiento jarabe:	% Sólidos
Sólidos solubles	58.90
Sólidos de grenetina	3.11
Sólidos de caseinato de sodio	0.21
Sólidos de azúcar invertido	13.16
	<u>75.38</u>

Por lo tanto:

75.38 % Sólidos totales

24.62 Humedad

Fórmula definitiva utilizada en la Parte Experimental A y B:

Gelatina	3.49
Caseinato de sodio	0.22
Sacarosa	29.20
Jarabe de glucosa**	28.56
Azúcar invertido	17.07
Agua	21.45

** Se varió únicamente el tipo de jarabe de glucosa (36,41 y

63) DE ~~DE~~ para obtener tres formulaciones distintas.

4.1.3. Preparación de las muestras.

Para la fabricación de las muestras por el "método de un sólo paso" se prepararon dos fases:

Fase aereante: compuesta por gelatina y caseinato de sodio dispersos en agua (el 50 % del agua de la formulación) calentada a 60-63 °C.

Fase jarabe: formada por sacarosa, el restante 50 % de agua y el jarabe de glucosa (DE), adicionados en este orden.

La fase jarabe se cocina hasta alcanzar 86 °C para luego agregar el azúcar invertido seguida de la fase aereante preparada como se indicó arriba. Se incorporan las dos fases a baja veloci -

dad (30 seg) y se bate por 10 min a alta velocidad.

Por el "método de depósito" se moldea el malvavisco, los cajones de madera se construyeron con las medidas 60x35x6 cm los cuales son llenados de fécula de maíz incrustando un molde cilíndrico sobre tal superficie para obtener los moldes para depositar el malvavisco recién preparado por medio de una dulla a una temperatura de 38-42 °C se cubre la superficie descubierta espolvoreando fécula y se dejan reposar 12 horas a temperatura ambiente, luego se sacan del molde, se limpian.

Los tres productos obtenidos se guardaron separadamente en bolsas de "celopoliol" selladas.

A las muestras obtenidas se les determinó:

- Contenido de humedad (método de destilación por tolueno) (18)
- Contenido de azúcares reductores. (46)

4.2. Parte experimental *

4.2.1. Determinación de efecto de higroscopicidad.

Las muestras fueron sometidas durante 12 días a cuatro diferentes condiciones:

- a) Temperatura ambiente (T.A.) y 36 % HR
- b) 40 °C y 30 % HR
- c) 35 °C y 85 % HR
- d) Refrigeración como testigo.

Se utilizaron 30 malvaviscos de peso parecido para cada for-

mulación los cuales se repartieron cinco por cada condición citada (30+45) se colocaron en platos de porcelana previamente identificados a excepción de los testigos que fueron colocados en frascos con un volumen correspondiente al de los malvaviscos los cuales fueron cerrados con tapadera hermética. Las muestras fueron removidas cada día para ser pesadas. Se obtuvieron las curvas de comportamiento graficando contenido de humedad de las muestras contra tiempo transcurrido para cada condición. El contenido de humedad se obtuvo mediante:

$$\% \text{ Humedad (perdida o ganada)} = \frac{(A - (P_i - P_f)) \times 100}{P_o}$$

donde: A es humedad inicial de la muestra (determinada por el método de destilación por tolueno), P_i es el peso anterior a la siguiente pesada, P_f es el peso final que corresponde a la siguiente pesada y, P_o es el peso inicial de la muestra.

4.2.2. Análisis sensorial.

La evaluación del análisis sensorial fue subjetiva bajo los siguientes aspectos:

- Elasticidad
- Textura
- Color
- Otras características.

4.3. Parte experimental B.

Se fabricaron dos lotes de igual forma: uno con jarabe de glu - cosa de 41 DE y otro de 63 DE, se les realizaron los mismos aná - lisis y además el valor de H.R.E. por el método de higrómetro eléc - trico y la densidad.

4.3.1. Determinación de HRE por el método de higrómetro eléc - trico.

Se utilizó un aparato Rotonic-Hygroscoy D.T. que mide un an - plio rango de humedad relativa de equilibrio (0...95 %HR y 0.... 100 %HR según el sensor correspondiente DMS100 y DMS 100H) Las es - pecificaciones del aparato son:

Humedad:

- Exactitud a 25 °C $\leq \pm 2 \%$
- Reproducibilidad: $\leq 0.2 \%$
- Tiempo de respuesta a humedades intermedias
10 seg/25 °C
- Voltaje 0-1 V
- Corriente (max. carga 500 ohm) de cero a 20
mA
- Ajuste 2-98 % (histeresis aprox. 0.5 %HR)

Temperatura:

- Sensor Pt100
- Intervalo -100 a 100 °C

- Exactitud ≤ 0.5 °C
- Tolerancia 1/3 Dia
- Voltaje -1 a 1 V
- Corriente de 0 a 20 mA

Indicadores: (%HR)

- Rojo = aumenta (+ Trend)
- Verde = disminuye (- Trend)

Fusible:

- 200 mA

"Input":

- Sensor 1 (presionando rojo)
- Sensor 2 (presionando verde)

Procedimiento para la medición de HRE en el aparato Rotonic-Hygroscop, DT.:

• Para medir la HRE se deja "calentar" el aparato por unos 30 minutos. Poner el switch en "ON".

- La muestra de malvavisco se coloca en la cámara hermética, para esto la cámara debe estar lo más llena posible con el producto.

- Se cierra la cámara hermética con la palanca.

- El aparato se prende para la determinación de HRE (botón rojo I, seleccionando "1" o "2" según sea conectado el cable del sensor a la espalda del aparato)

La temperatura y HR se registran de inmediato (luz roja = aumenta (+), verde = disminuye (-), cuando se apagan los sensores

implica el EQUILIBRIO; alcanzando tal estado se toma la lectura tanto de temperatura como de la Humedad Relativa de Equilibrio detectada.

No hubo necesidad de calibrar el aparato ya que las determinaciones realizadas fueron efectuadas en un aparato recién adquirido del fabricante, dicho aparato está calibrado desde la fábrica y se puede usar directamente. Después de un año de uso en forma constante (diaria) se debe calibrar.

Los controles de temperatura no se calibran.

Todas las determinaciones se hicieron a la misma temperatura, una fue seguida de la otra por lo que no hubo necesidad de utilizar la "chaqueta de agua".

4.3.2. Determinación de la densidad del malvavisco.

Se utilizó un vaso de precipitados de un volumen exacto de 59.7 ml y ayudándose con una aguja fina para sumergir el malvavisco en una cantidad medible de tolueno, se obtuvo el volumen por diferencia. Previamente se pesa el malvavisco en la balanza; este método es reproducible y se hizo por triplicado la determinación para promediar.

$$D = \frac{M_m}{V_m}$$

donde: D es densidad del malvavisco, M_m es masa del malvavisco, y V_m es el volumen del vaso de precipitados menos el volumen de tolueno ocupado.

CAPITULO V.

Resultados.

5.1. Resultados. Parte Experimental A.

Las determinaciones de humedad de las muestras de malvaviscos preparadas con los diferentes jarabes de glucosa dieron los siguientes resultados:

- Malvavisco con j. de glucosa de 36 DE = 15.50 %
- Malvavisco con j. de glucosa de 41 DE = 16.15 %
- Malvavisco con j. de glucosa de 63 DE = 16.48 %

Se calculó de la fórmula utilizada para fabricar el malvavisco sus valores correspondientes en base seca y se obtuvo el Cuadro I. que representa los sólidos de sustancia y el contenido de humedad residual de las muestras de malvavisco fabricado con j. de glucosa de 36, 41 y 63 DE y, en el Cuadro II se calculó su contenido de azúcares reductores, valores que son comparados con los experimentales.

5.1.1. Propiedades de higroscopicidad.

Los malvaviscos expuestos a las diferentes condiciones de H.R. dieron resultados que se aprecian en la Fig. 11. A 40°C y 30 %HR como a Temperatura Ambiente y 36 %HR las muestras de malvaviscos perdieron más humedad en el sentido de menor a mayor grado de conversión del jarabe, siendo más pronunciada en la primera condición consiguen su estabilidad con el medio ambiente cuando presentan porcentajes de humedad muy bajos.

A 35 °C y 85 %HR los malvaviscos ganaron humedad; a mayor grado de conversión mayor la absorción de humedad y el porcentaje es tan alto que se suspendió la determinación al tercer día.

Cuadro I. Formulación-producto. (% en peso)

	36DE	41DE	63DE
Gelatina	3.84	3.80	4.79
Caseinato de sodio	0.26	0.26	0.25
Sacarosa	36.00	35.69	35.50
Sol. de glucosa	28.17	28.02	27.98
Az. invertido	16.23	16.08	16.00
.....			
Sólidos Totales	84.50	83.85	83.52
Humedad	15.50	16.15	16.48

Cuadro II. Contenido de azúcares reductores. (% en peso)

	36DE	41DE	63DE
AZ. RED. Sólidos glucosa	10.14	11.48	17.62
TEORICOS Sólidos az. inver.	14.60	14.46	14.39
.....			
TOTAL DE AZ. RED. TEORICOS	24.74	25.94	32.01
.....			
AZ. RED. EXPERIMENTALES	24.49	25.74	31.23

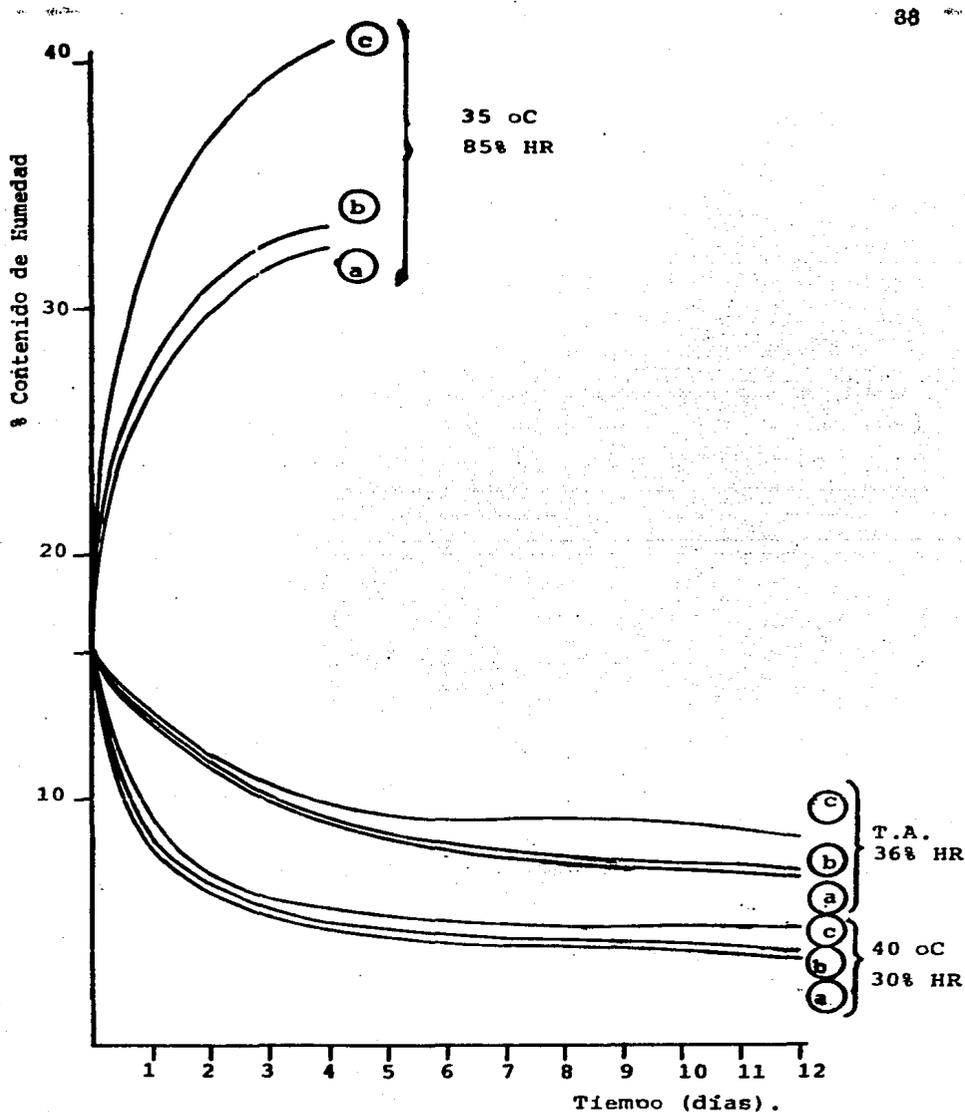


Fig. 11 Gráfica de contenido de humedad Vs tiempo transcurrido en los malva viscosos con j. de glucosa con diferente DE: a=36 DE, b=41 DE, c=63 DE sometidas a tres diferentes condiciones.

5.1.2. Evaluación sensorial.

Se detectaron diferencias que se evaluaron subjetivamente.

(Cuadro III).

Cuadro III.

	36 D.E.	41 D.E.	63 D.E.
ELASTICIDAD	Poco elásticos	Características muy similares a los de 36 D.E.	Más elásticos
TEXTURA	Menos masticables! Interior un poco duro, menos blandos.		Más masticables Muy blandos, suaves.
COLOR	Blanco		Menos blanco, levemente amarillentos.
OTRAS CARACTS.	Tardan más en disolverse en la boca.		Se disuelven rápidamente en la boca.

5.2. Resultados Parte B.

Los resultados de las determinaciones de humedad aparecen a continuación:

- Malvavisco con j. de glucosa de 41 DE = 17.18 %

- Malvavisco con j. de glucosa de 63 DE = 15.74 %

de donde se derivó el cálculo para conocer la fórmula del producto

Cuadro IV.

Cuadro IV. Formulación-producto. (% en peso)

	41 DE	63 DE
Gelatina	3.75	3.81
Caseinato de sodio	0.25	0.26
Sacarosa	35.25	35.32
Sólidos de glucosa	27.68	28.22
Sólidos de azúcar invertido	15.89	16.14
Sólidos totales	82.82	84.26
Humedad	17.18	15.74

5.2.1. Resultado de la HRE experimental. (*)

	41 DE	63 DE
HRE experimental	68.6	64.6

(*) Aparato: Rotonic-Hygroskop, DT

Temperatura ambiente: 23.9 °C

Humedad ambiente: 0.558

5.2.2. Resultados de densidad.

	41 DE	63 DE
Densidad (g/ml) :		
Primera determinación.....	0.3251	0.2932
Segunda determinación.....	0.3280	0.2918
Tercera determinación.....	0.3200	0.2883
.....		
Promedio	0.3247	0.2913

3.2.3. Aplicación de las metodologías de Grover y Money-Born para determinar la HRE.

En la aplicación de las dos metodologías se probaron cuatro casos a considerar para encontrar el valor más exacto:

A. Sin considerar el agua de retención de los coloides.

- Caso No. 1. Participación de los coloides en el cálculo.

- Caso No. 2. Los coloides no participan en el cálculo.

B. Considerando el agua de retención de los coloides.

- Caso No. 3. Participación de los coloides en el cálculo.

- Caso No. 4. Los coloides no participan en el cálculo.

Las siguientes fórmulas representan la composición de los malvaviscos con jarabe de glucosa de 41 y 63 D.E., en un caso considerando el agua de retención y en otro sin considerar tal efecto, mismas serán utilizadas según el tratamiento que se vaya a aplicar para las diferentes metodologías.

MAIVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 41 D.E.

Composición (% en peso)

"A". Sin considerar el agua de retención

Gelatina	3.75
Caseinato de sodio	0.25
Sacarosa	35.25
Sol. glucosa 41 DE	27.68
Sol. az. invertido	15.89
Humedad	17.18

Composición (% en peso)

"B". Considerando el agua de retención.

$$\begin{aligned} \text{Agua libre} &= 17.18 - (3.75 \times 0.14) + (0.25 \times 0.14) \\ &= 16.62 \end{aligned}$$

Gelatina	3.75
Caseinato de sodio	0.25
Sacarosa	35.25
Sol. glucosa 41 DE	27.68
Sol. az. invertido	15.89
Humedad	16.62

MALVA VISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 63 DIE.

Composición (% en peso)

"A". Sin considerar el agua de retención

Gelatina	3.81
Caseinato de sodio	0.26
Sacarosa	35.82
Sol. glucosa 63 DE	28.22
Sol. az. invertido	16.14
Humedad	15.74

Composición (% en peso)

"B". Considerando el agua de retención

$$\begin{aligned} \text{Agua libre} &= 15.74 - (3.81 \times 0.14 + 0.26 \times 0.14) \\ &= 15.17 \end{aligned}$$

Gelatina	3.81
Caseinato de sodio	0.26
Sacarosa	35.82
Sol. glucosa 63 DE	28.22
Sol. az. invertido	16.14
Agua libre	15.17

5.23.1. Metodología de Grover.

M E T O D O L O G I A D E G R O V E R *

MALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 41 DE "A" SIN CONSIDERAR EL AGUA DE RETENCION

Es = $\sum c \cdot f$

	Conc. g/g H ₂ O	x	factor de conversión	=	Caso 1	Caso 2
Gelatina	0.2182	x	1.3	=	0.2836	-
Caseinato de sodio	0.0145	x	1.3	=	0.0188	-
Sacarosa	2.0518	x	1.0	=	2.0518	2.0518
Sol. Glucosa 41 DE	1.6112	x	0.8	=	1.2889	1.2889
Sol. az. invertido	0.9249	x	1.3	=	1.2023	1.2023
				Es =	4.8454	4.5430
				HRE =	65.93 %	67.74 %

* Todos los valores de HRE se obtuvieron interpolando en la tabla No 4 de Grover.

M E T O D O L O G I A D E G R O V E R

MALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA 41 DE

"B" CONSIDERANDO EL AGUA DE RETENCION.

Es = \sum c . f

	Conc. g/g H ₂ O	x	factor de conversión		Caso 3	Caso 4
Gelatina	0.22563	x	1.3	=	0.2933	-
Caseinato de sodio	0.01504	x	1.3	=	0.0195	-
Sacarosa	2.12093	x	1.0	=	2.1209	2.1209
Sol. glucosa 41 DE	1.66546	x	0.8	=	1.3323	1.3323
Sol. az. invertido	0.95607	x	1.3	=	1.2428	1.2428
				Es =	5.0090	4.6961
				HRE =	<u>65.05 %</u>	<u>66.82 %</u>

M E T O D O L O G I A D E G R O V E R

MALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA 63 DE

"A" SIN CONSIDERAR EL AGUA DE RETENCION.

$$E_s = \sum c \cdot f$$

	Conc. g/g H ₂ O	x	factor de conversión	=	Caso 1	Caso 2
Gelatina	0.24205	x	1.3	=	0.3146	-
Caseinato de sodio	0.01651	x	1.3	=	0.0214	-
Sacarosa	2.27573	x	1.0	=	2.2757	2.2757
Sol. glucosa 63 DE	1.79288	x	1.0	=	1.7928	1.7928
Sol. az invertido	1.02541	x	1.3	=	1.3330	1.3330
				E _s =	5.7375	5.4015
				HRE =	<u>62.16 %</u>	<u>63.09 %</u>

METODOLOGIA DE GROVER

ALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 63 DE " B " CONSIDERANDO EL AGUA DE RETENCION.

$$Es = \sum c . f$$

	Jonc. g/g H ₂ O	x	factor de conversión		Caso 3	Caso 4
gelatina	0.25115	x	1.3	=	0.32649	-
Caseinato de sodio	0.01713	x	1.3	=	0.2226	-
Sacarosa	2.36123	x	1.0	=	2.36123	2.36123
Sol. glucosa 63 DE	1.86025	x	1.0	=	1.86025	1.86025
Sol. az. invertido	1.06394	x	1.3	=	<u>1.38312</u>	<u>1.38312</u>
				Es =	5.9533	5.6046
				MRE =	<u>60.89 %</u>	<u>62.28 %</u>

5.2.3.2 Metodología de Money-Born

METODOLOGIA DE MONEY-BORN

Esta metodología fue ejecutada de dos formas con respecto a los coloides:

- I) Utilizando para los dos diferentes coloides el P.M. equivalente que menciona Ca -
kebread.(7)
- II) aplicando el P.M. real actualmente conocido.

PESO MOLECULAR EQUIVALENTE PARA JARABE DE
GLUCOSA DE 41 D.E.

$$\begin{aligned} \text{P.M.} &= \frac{1,000}{0.057 (41 \text{ D.E.}) - 0.036} \\ &= \underline{434.59} \end{aligned}$$

PESO MOLECULAR EQUIVALENTE PARA JARABE
DE GLUCOSA DE 63 D.E.

$$\begin{aligned} \text{P.M.} &= \frac{1,000}{0.057 (63 \text{ D.E.}) - 0.036} \\ &= \underline{381.29} \end{aligned}$$

PESOS MOLECULARES PARA LOS COLOIDES

PESO MOLECULAR EQUIVALENTE SEGUN CASEY-READ (7)

PESO MOLECULAR REAL ACTUALMENTE CONOCIDO

Gelatina 180

Gelatina * 4,960

Caseinato de sodio 180

Caseinato de sodio* 75,500

* Proporcionados por el proveedor

M E T O D O L O G I A D E H O N E Y - B O R N

$$\text{HRE} = \frac{100}{1 + 0.27(N)}$$

MALVAISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 41 DE

"A" SIN CONSIDERAR EL AGUA DE RETENCION

	g en 100 g H ₂ O	P.M.	Caso 1		Caso 2
			I	II	
Gelatina	21.8277	÷ I)	180	= 0.12128	-
	21.8277	÷ II)	4,960	= -	0.0044
Caseinato de sodio	1.4551	+ I)	180	= 0.00808	-
	1.4551	+ II)	75,500	= -	0.00001
Sacarosa	205.1804	+	342	= 0.59994	0.59994
Sol. Glucosa 41 D3	161.1175	+	434	= 0.37123	0.37123
Sol. az. invertido	92.4912	+	180	= <u>0.51384</u>	<u>0.51384</u>
			N =	1.6143	1.48942
					1.48501
			HRE =	<u>69.64 %</u>	<u>71.32 %</u>
					<u>71.38 %</u>

M E T O D O L O G I A D E M O N E Y - B O R I

$$HRE = \frac{100}{1 + 0.27(H)}$$

MALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 41 DE

"B" CONSIDERANDO EL AGUA DE RETENCION

	g en 100 g H ₂ O	-	P.M.	=	Caso 3		Caso 4	
					I	II		
Gelatina	22.5631	-	I) 180	=	0.1253	-		
	22.5631	-	II) 4,960	=	-	0.0045		
Caseinato de sodio	1.5042	-	I) 190	=	0.0083	-		
	1.5042	-	II) 75,500	=	-	0.00001		
Sacrososa	212.0938	-	342	=	0.68015	0.68015	0.68015	
Sol. glucosa 41 DE	166.5463	-	434	=	0.38374	0.38374	0.38374	
Sol. az. invertido	95.6077	-	180	=	<u>0.53115</u>	<u>0.53115</u>	<u>0.53115</u>	
			N	=	1.6686	1.5350	1.5395	
			HRE =		<u>68.93 %</u>	<u>70.69 %</u>	<u>70.63 %</u>	

M E T O D O L O G I A D E M O R E Y - B O R N

$$\text{HRE} = \frac{100}{1 + 0.27(N)}$$

ALVAVISGOS CON JARAME DE GLUCOSA DE 63 DE "A" SIN CONSIDERAR EL AGUA DE RETENCION

	g en 100 g.		P.H.	Caso 1		Caso 2
	H ₂ O			I	II	
Gelatina	24.2058	÷	I) 180	=	0.13447	-
	24.2058	÷	II) 4,960	=	-	0.00488
Casinate de sodio	1.6518	÷	I) 180	=	0.00917	-
	1.6518	÷	II) 75,500	=	-	0.00002
Sacarosa	227.5730	÷	342	=	0.66541	0.66541
Sol. glucosa 63 DE	179.2884	÷	281	=	0.63803	0.63803
Sol. az. invertido	102.5412	÷	180	=	<u>0.56967</u>	<u>0.56967</u>
				N =	2.0167	1.8780
				HRE =	<u>64.74 %</u>	<u>66.35 %</u>
						<u>66.41 %</u>

M E T O D O L O G I A D E M O N E Y - B O R N

$$HRE = \frac{100}{1 + 0.27(N)}$$

SALVAVISCOLS CON JARABE DE GLUCOSA DE 63 DE "B" CONSIDERANDO EL AGUA DE RETENCION

	g en 100 g		P.P.	Caso 3		Caso 4	
	H ₂ O			I	II		
Relatina	25.1153	- I)	180	=	0.13952	-	
	25.1153	- II)	4,960	=	-	0.00506	
Caseinato de sodio	1.7139	- I)	180	=	0.00952	-	
	1.7139	- II)	75,500	=	-	0.00002	
Sacarosa	236.1239	-	342	=	0.69042	0.69042	0.69042
Sol. glucosa 63 DE	186.02504	-	231	=	0.66201	0.66201	0.66201
Sol. az. invertido	106.30419	-	180	=	<u>0.59107</u>	<u>0.59107</u>	<u>0.59107</u>
				H =	2.0925	1.9485	1.9435
				HRE =	<u>63.89 %</u>	<u>65.53 %</u>	<u>65.58 %</u>

5.2.4. Cuadro comparativo de resultados teóricos y experimentales.

HALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 41 D.E.

H.R.E. experimental = 66.6 %						
Metodología de Grover	Caso 1		Caso 2	Caso 3		Caso 4
	65.93		67.74	65.05		66.82
Metodología de Money-Born	(I)	(II)		(I)	(II)	
	69.64	71.32	71.38	68.93	70.63	70.69

HALVAVISCOS CON JARABE DE GLUCOSA DE 63 D.E.

H.R.E. experimental = 64.6 %						
Metodología de Grover	Caso 1		Caso 2	Caso 3		Caso 4
	62.16		63.09	60.89		62.28
Metodología de Money-Born	(I)	(II)		(I)	(II)	
	64.74	66.35	66.41	63.89	65.53	65.58

CAPITULO VI

Discusión de resultados.

Los valores obtenidos de contenido de humedad de las muestras de malvaviscos de la Parte Experimental A fueron muy parecidos entre sí y considerando que el proceso se llevó a cabo en una batidora abierta el rango de desviación de humedad final de las muestras es aceptado.

Se encontró que cuando la HR del ambiente es menor que la HRE de los malvaviscos, las muestras pierden humedad en busca de alcanzar el equilibrio, de ésta forma se observa que para las tres diferentes muestras tanto a 40 oC y 30 %HR como a T.A. y 36 %HR hay un decremento apreciable del contenido de humedad siendo más drástico a 40 oC y 30 %HR. La retención de humedad se favoreció en las muestras que contenían jarabe de glucosa de 63 DE ayudando a conservarlos más aceptablemente. En los tres casos consiguen su estabilidad cuando por sus características están ya fuera de vida útil.

A 35 oC y 85 %HR las muestras con jarabe de glucosa de 63 DE mostraron una estimable capacidad de absorción de humedad siendo las muestras con jarabe de glucosa de mayor peso molecular no tan hábiles para la atracción de humedad, en consecuencia el jarabe de glucosa de bajo DE podría ser utilizado en formulaciones cuyo producto esté destinado a regiones de trópico alargando la vida de anaquel, de tal forma que el valor de contenido de azúcares reductores se encuentre entre 24 % y 26 %.

El contenido de azúcares reductores puede ser calculado teóri

camente a partir de la formulación, tales valores obtenidos se verificaron en la determinación experimental encontrándose diferencias insignificantes entre los dos, de tal forma que se puede sugerir el rango de azúcares reductores de 30-32 % para un malvavisco propio para regiones cálidas secas o templadas.

El uso de los diferentes tipos de jarabes de glucosa influyen en las características físicas del producto, tal como lo demuestran los resultados de evaluación sensorial; aunque dicha evaluación fue realizada subjetivamente y por lo tanto no existió una escala de comparación de los atributos calificados, fue posible detectar diferencias por medio de los sentidos. El jarabe de glucosa de 63 DE favorece la obtención de un producto más aceptable.

Para la Parte Experimental B sólo se fabricaron los lotes que contenían jarabe de glucosa de 41 DE y 63 DE ya que los elaborados con jarabe de glucosa de 36 y 41 DE dieron características similares.

El análisis de resultados de la aplicación de la metodología de Grover y Money-Born muestra lo siguiente:

En relación al método de Grover se encontró que el Caso No. 2 (es decir, sin estimar el agua que retienen los coloides y despreciando a éstos en el cálculo) fue el único que proporciona valores que se ubican cercanos al obtenido experimentalmente considerando que la especificación del aparato reporta una exactitud de $\pm 2\%$.

Grover recomendó que cuando los porcentajes de coloides fueran bajos se despreciara el agua de retención y se aplicara el factor de conversión del material, sin embargo puede ser que debido a que

se utilizaron porcentajes de coloides muy pequeños no se provocó un efecto significativo en la presión de vapor relativa y por lo tanto el cálculo más aproximada corresponde al Caso No. 2 y no al Caso No. 1.

En la metodología de Money-Born es preciso considerar a los coloides y, el uso de su P.M. equivalente proporciona valores más exactos que su P.M. real.

El considerar o no el agua de retención en las formulaciones es indiferente debido a que en ambos casos los valores obtenidos son parecidos al determinado por el método experimental, sin embargo se recomienda, debido a que el contenido de coloides es pequeño y con el fin de uniformar la metodología, calcular sin estimar el agua de retención de la misma forma que sería utilizando el método de Grover.

Las metodologías de Grover y Money-Born para el cálculo de HRE de los confites cuya composición base sea soluciones de jarabes de azúcares, resulta ser de fácil manejo, la de Grover tiende a dar valores abajo del experimental mientras que la de Money-Born arriba de éste, sin ser significativas sus desviaciones.

La obtención del valor de la HRE por el método de Money-Born es más directo.

El jarabe de glucosa de alta conversión es más higroscópico y da un valor de HRE menor que aquel producto que contenga jarabe de glucosa de mayor P.M.

CAPITULO VII

Conclusiones.

1. El uso apropiado de los diferentes tipos de jarabes de glu cosa puede proporcionar el valor de HRE buscado para alargar la vi da de anaquel.

2. Se comprobó que la metodología de Grover y de Money-Born son una herramienta útil para el cálculo de HRE en las formulaciones de malvaviscos como ejemplo de uno de los diferentes tipos de confites.

3. Entre la metodología de Grover y la de Money-Born es más recomendable usar la segunda debido a que su aplicación es más sen cilla y como según dice la teoría abarca un rango más amplio de concentraciones de azúcares (p. ej. para caramelos).

4. Uno de los factores importantes para el desarrollo de una formulación es la vida de anaquel; la cual en buena medida depende de la cercanía entre los valores de HRE del producto y la HR de la zona de consumo.

El aprovechamiento de cualquiera de estos dos métodos teóri - cos para determinar la HRE repercutirá en la minimización de tiempo y costos al evitar trabajar a base de prueba-error.

CAPITULO VIII

Bibliografía.

1. Anónimo. 1977. La Industria del Chocolate, Bombones, Caramelos y Confitería. p. 15,103,107. Editorial Piraninfo, S.A. Madrid, España.
2. A.O.A.C. 1980. Official Analytical Chemists. p. 940. 13th. ed. Washington, D.C.
3. Bourne, G. Malcolm. 1982. Food Texture and Viscosity. p. 1-6, 15-18. Concept and Measurement. Academic Press. USA.
4. Brauchat, L.R. 1981. Microbial Stability as Affected by Water Activity. Cereal Food World 26(7) 345-349.
5. Castelló, T. 1980. El arte de azúcar. Caminos del Aire. Compañía Mexicana de Aviación. (VII-VIII) 33,35 y 37. México.
6. Cauris. 1985. A corrected Ross Equation. Journal of Food Science. 50.1445-1447.
7. Cakebread, S.H. 1969. Product and Process Problems. Conf. Production. (10)651-655.
8. Cakebread, S.H. 1970. Chemistry of Candy IV. Manufacturing Confectioner. 51(6)86,88,90,92,94 y 96.
9. Cakebread, S.H. 1971. Chemistry of Candy. V. Mainly arithmetic. Manufacturing Confectioner. 51(6)86,88,90,92,94,96.
10. Cakebread, S.H. 1972. How to control migration in composite products I. Candy and Snack Industry. 137(4)24-26,70.
11. Critical Data Tables. Corn Refiners Association Inc. 1001

- Connecticut Avenue, N.W. Washington, D.C. 20036.
12. Corn Starch. Corn Products a Unit of CPC International Inc. P.D. Box 8000. International Plaza Englewood Cliffs NJ07632.
 13. Croce, P.C. 1984. ERH Studies-Status report. Memorandum. Warner Lambert.
 14. d'Alton, G. 1969. A grafical interpolation method. Confectionary Market. 3, 184-186.
 15. Desrosier, N.W. 1983. Elementos de Tecnología de Alimentos. p. 573-575. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México.
 16. Duckworth. 1975. Physico-Chemical Modification of the State of Water in Foods - A Speculative Survey por Karel, M. p. 639-655. Water Relation of Food. (Proceeding of the International Symposium held in Glosgow, Sept. (1974) Academic Press. London.
 17. Dziezad. 1986. Sweeteners and Product Development Food Technology. Vol. 40(I)Num.12.
 18. F.C.C. Food Chemical Codex. 1981. Committee on Codex Specifications. Food and Nutrition Board Division of Biological Sciences Assembly of Life Sciences National Research Council. p.553-554. National Academy Press. Washington, DC.
 19. Pennema, Owen R. 1985. Food Chemistry. p.36-65, 105-108. Marcel Dekker, Inc. USA.
 20. Ferro Fontan, C. Chirifie, J.(Fac. Cienc. Exactas Nal., Univ. Buenos Aires, 1428, Buenos Aires, Argent) 1981.

- Technical note: a refinement of Ross' equation for predicting the water activity of no-electrolyte mixture. J. Food Technol. 16(2), 219-221 (Eng).
21. Grosso, A.L. 1972. Técnica de Elaboración Moderna de confituras. p. 122-145, 229-239. Editado por refinerías de Maíz, S.A. Buenos Aires.
 22. Grover, D.W. 1974. The keeping properties of confectionery as influenced by its water vapour pressure. J.S.C.I. 66(7) 201-205.
 23. Hougen Watson y Ragatz. 1978. Principios de los Procesos Químicos. Parte II. Termodinámica. p. 95, 343. 3er ed. Editorial Reverté, S.A. Barcelona.
 24. Hyfoama Manual. p. 53-55, 126-127 by Lenderink & Co. N.V. Schiedam, Holland. Printed in the Netherland.
 25. Iglesias Hector a y Chirife J. 1982. Handbook of Food Isotherms. Water Sorption Parameters for Food and Food Components. p. 1-11. 1st. ed. Academic Press, Inc. USA.
 26. International Sugar Journal 1934, 36:192.
 27. Karel M. y Nickerson, J. 1964. Effects of relative humidity air and vacuum on browning of dehydrated orange juice. Food Technol. 18, 1214-1218.
 28. Kraale O. y Dalhoff E. 1963. Determination of the Equilibrium Relative Humidity of Food. Food Technology. (5) 151-153.
 29. Lang, K.W., Steinberg, M.P. (Dep. Food Sci., Univ. Illinois, Urbana, IL. 61801 USA). 1980. Calculation of a for-

- ulated food system to any gives water activity. J. Food Sci. 45(5),1228-1230(eng)
30. Labuza, T.P., Acott, K., Tatini, S.R. y Lee R. Y. 1976. Water activity determination: A collaborative study of different methods. Journal of Food Science. (41) 910-917.
 31. Labuza, P. Theodore. 1982. Shelf-Life Dating of Foods. p. 65-68. 1st. ed. Food & Nutrition Press, Inc. USA.
 32. Landrock, H. y Proctor, B.E. 1951. Measuring humidity e - equilibria. Mod. Packag. 24, 123-130,186.
 33. Lees, R. y Jackson, E.B. 1973. Sugar Confectionery and Chocolate Manufacture. p. 349-350,357-359. Leonard Hill Book. Great Britain.
 34. Lewick, P.P., Busk, C.G., Peterson, L.P. y Labuza, P.T, 1978. Determination of factors controlling accurate measurement of a_w by the vapor pressure technique. J. Food Sci. 43:244-246.
 35. Makower, B. y Meyers. 1943. A new method for the determination of moisture in dehydrated vegetable. Proc. Annual Meeting. Inst. Food Technol.156-164.
 36. Maron y Pruton. 1973. Fundamentos de Fisicoquímica.p. 209 -211. Quinta reimpression. Editorial Limusa. México.
 37. Minifie, B.W. 1980. Chocolate, Cocoa and Confectionery. p.675-677. AVI Publishing Company, Inc. Westpot, Connec - ticut, USA.
 38. Money, R.W. y Born, R. 1951. Equilibrium humidity of sugar solutions. J. Sci. Food Agric., 2(4)180-185.

39. NCFSEF. Short Course in Candy Technology University of Agricultural and Life Sciences. July 6-23, 1971.
40. Ogunmoyela, O.A. y Birch, G.G. 1984. Effect of Sweetener Type and Lecithin on Higrosopicity and Mold Growth in Dark Chocolate. Journal of Food Science Vol. 49, p. 1088, 1089,1142.
41. Pancoast, Harry y Junk, Ray. 1980. Handbook of Sugar. p. 81-112, 171-233, 383-415, 520-539. AVI Publishing Company, Inc. USA.
42. Pierce B. J. 1973. Química de la materia. p. 265,266,478-479. Publicaciones Cultura, S.A. México.
43. Prior, S.A. 1970. Measurement of water activity in foods. A review. J. Food Technol. 156-164.
44. Smith, P.R. 1965. A new apparatus for the study of moisture sorption by starches and other foodstuff in humidified atmospheres. In "Humidity and Moisture". (A. Wexler y W.A. Wildhack, eds.) Vol. III p. 487-497. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey.
45. Speck L. Marvin. 1984. Compendium of Methods for the microbiological examination of foods. p. 124-133. Tercera edición. American Public Health Association. Washington, DC.
46. Standard Analytical Methods of the Member Companies of Corn Industries Research Foundation Corn Syrup Analysis. E-26. 6 th. ed. Corn Refiners Association, Inc. Washington, D.C.
47. Stokes, R.H. 1947. The measurements of vapor pressures of

- MCESF. Short Course in Candy Technology University of Agricultural and Life Sciences. July 6-23, 1971.
40. Ogunmoyela, O.A. y Birch, G.G. 1984. Effect of Sweetener Type and Lecithin on Higrossopicity and Mold Growth in Dark Chocolate. Journal of Food Science Vol. 49, p. 1088, 1089,1142.
 41. Pancoast, Harry y Junk, Ray. 1980. Handbook of Sugar. p. 81-112,171-233,383-415,520-539. AVI Publishing Company, Inc. USA.
 42. Pierce B. J. 1973. Química de la materia. p. 265,266,478-479. Publicaciones Cultura, S.A. México.
 43. Prior, S.A. 1970. Measurement of water activity in foods. A review. J. Food Technol. 156-164.
 44. Smith, P.R. 1965. A new apparatus for the study of moisture sorption by starches and other foodstuff in humidified atmospheres. In "Humidity and Moisture". (A. Wexler y W.A. Wildhack, eds.) Vol. III p. 487-497. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey.
 45. Speck L. Marvin. 1984. Compendium of Methods for the microbiological examination of foods. p. 124-133. Tercera edición. American Public Health Association. Washington,DC.
 46. Standard Analytical Methods of the Member Companies of Corn Industries Research Foundation Corn Syrup Analysis. E-26. 6 th. ed. Corn Refiners Association, Inc. Washington, D.C.
 47. Stokes, R.H. 1947. The measurements of vapor pressures of

- aqueous solutions by bithermal equilibration through the vapor phase. J. Am. Chem. Soc. 69:1291-1296.
48. Taylor, A.A. 1961. Determination of moisture equilibria in dehydrated foods. Food Technol. 15, 536-540.
 49. Tiemstra, P.J. 1964. Marshmallow. I. Overrun. Food Technology. Vol. 18. No. 6 p. 125-137.
 50. Tiemstra, P.J. 1964. Marshmallow III. Moisture. Food Technology. Vol. 18. No. 7 p. 140-152.
 51. Trevor, Williams. 1964. Chocolate and Confectionery. p. 131-135. Leonard Hill. London.
 52. Troller, J. y Christian, J. 1978. Water Activity and Food. p. 1-44. Academic Press, Inc. USA.
 53. Troller, John. 1983. Methods to measure water activity. J. Food Protection. 46(2)129-134.
 54. Young Sven y Cheadle, A.E., Research and Technical Division, Canada Bakers, Ltd. 1954. Gelatin for the biscuit and confection manufacturer (I). The Biscuit and Cracker Baker. (XI) 34-36.
 55. Young Sven y Cheadle, A.E., Research and Technical Division, Canada Bakers, Ltd. 1954. Gelatin for the biscuit and confection manufacturer (II). The Biscuit and Cracker Baker (XII) 38-40.
 56. Washburn, E.W. 1926. "International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology," 1st ed. Mc. Graw-Hill, New York.
 57. Willetts, E. 1964. Modern Glucosas. Confect. Prodn. (12) 941,943,945,947,949.