



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**MODELIZACIÓN DEL MEJOR AJUSTE DE ISOTERMA DE  
SORCIÓN, PARA LA MIEL Y EL CARAMELO DURO,  
ELABORADO EN INDUSTRIA PROCESADORA DE  
GUATEMALA, S.A. (NIASA)**

**Luis Estuardo Paniagua Lurssen**  
Asesorado por el Ing. Mario Mazariegos Barrios

Guatemala, noviembre de 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**MODELIZACIÓN DEL MEJOR AJUSTE DE ISOTERMA DE  
SORCIÓN, PARA LA MIEL Y EL CAMELO DURO,  
ELABORADO EN INDUSTRIA PROCESADORA DE  
GUATEMALA, S.A. (NIASA)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**LUIS ESTUARDO PANIAGUA LURSEN**  
ASESORADO POR EL INGENIERO MARIO MAZARIEGOS BARRIOS

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Miguel Angel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

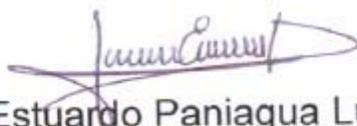
DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
EXAMINADOR	Ing. José Eduardo Calderón García
EXAMINADOR	Ing. Carlos Salvador Wong Davi
SECRETARIO	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

## HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

### **MODELIZACIÓN DEL MEJOR AJUSTE DE ISOTERMA DE SORCIÓN, PARA LA MIEL Y EL CARAMELO DURO, ELABORADO EN INDUSTRIA PROCESADORA DE GUATEMALA, S.A. (NIASA),**

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, en agosto de 2006.

  
Luis Estuardo Paniagua Lurssen

...Cuando miro el azul horizonte perderse a lo lejos,  
A través de una gasa de polvo dorado e inquieto,  
Me parece posible arrancarme del mísero suelo,  
Y flotar con la niebla dorada en átomos leves cual ella deshecho...

***Gustavo Adolfo Bécquer***

...Me celebro y me canto,  
y lo que es mío debe ser vuestro,  
Pues cada átomo me pertenece  
Tanto como os pertenece a vosotros...

***Walt Whitman***

...Hay un momento en la educación de cada hombre en que éste adquiere la convicción de que la envidia es ignorancia; que la imitación es suicidio; que debe atenerse, para bien o para mal, a lo que le toca; que aunque el inteligente universo esté lleno de bienes, no conseguirá ni un grano del alimenticio maíz sino a fuerza de los sudores con los que riega la tierra que le toca cultivar. La fuerza que en él reside es de una naturaleza nueva, y nadie sino él sabe qué es lo que puede hacer, ni lo sabe siquiera hasta que lo intenta...

***Ralph Waldo Emerson***

## **AGRADECIMIENTO A:**

### **DIOS**

Quien desde el vientre de mi madre me formó y sabía que este momento ocurriría, fuente de sabiduría y entendimiento, que durante toda mi vida ha luchado conmigo y no ha quitado su mano sobre mí.

### **LA VIRGEN MARÍA**

Quien ha sido mi refugio en los momentos de angustia por un examen y de alegría por un curso aprobado.

### **MIS PADRES**

Que siendo sencillos, se hicieron los más grandes, al brindarme la educación. Porque junto a mis planas y tareas pusieron su confianza en mí, y hoy sé que son los padres más felices del mundo. Papá y Mamá, los amo. Gracias por hacer de aquella pequeña semilla, un árbol fructífero que hoy les presento, con todo mi esfuerzo y dedicación.

### **MI HERMANA**

Quien me enseñó que la vida es dura y que no hay nada más importante, que la Familia. Gracias Nena, por tu apoyo y motivación.

**MI NOVIA**

Por ayudarme y enseñarme cosas nuevas cada día. Gracias por ser la razón de mi vivir. Te amo Lilly.

**MIS COMPAÑEROS**

Por las experiencias de aprendizaje que aún siguen vivas en mi mente.

**MI COMUNIDAD**

Por el apoyo y deseo de enseñarme a ser el último, y no el primero.

**NIASA**

Por la oportunidad de demostrar que lo que se aprende, no se olvida si se practica. En especial al Ing. Cerezo y a Carlos García por la confianza mostrada en las decisiones tomadas.

**MIS FAMILIARES Y AMIGOS**

Por intervenir a lo largo de mi vida.

**A USTED**

Por ser participe de palpar la investigación culminante de este momento.

## **ACTO QUE DEDICO A:**

**EL ING. MARIO MAZARIEGOS** Por sus consejos para la realización de éste trabajo de graduación.

**EL ING. FEDERICO SALAZAR** Por el apoyo en la revisión de esta investigación.

**EL ING. JORGE CEREZO** Por el interés mostrado en los resultados de éste trabajo de graduación.

**CARLOS GARCIA** Por el deseo de verme completar una etapa más en mi vida.

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA** Por preocuparse en apoyar el conocimiento de todos los estudiantes.

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</b>	V
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	IX
<b>GLOSARIO</b>	XI
<b>RESUMEN</b>	XIX
<b>HIPÓTESIS</b>	XXI
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	XXV
<b>OBJETIVOS</b>	XXVII
<b>INTRODUCCIÓN</b>	XXIX
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Sacarosa	4
1.3. Glucosa	5
1.4. Fructosa	6
1.5. Hidróximetilfurfural	8
<b>2. PROCESO CLÁSICO Y PROPIEDADES DE LA ELABORACIÓN DE LA MIEL Y DEL CAMELO DURO</b>	11
2.1. Proceso clásico	11
2.2. Efecto de la humedad en el proceso	13
2.3. Familias de mieles o jarabes	15
2.4. Propiedades funcionales de la miel y el caramelo duro	16
2.4.1. Control de solubilidad y cristalización	16
2.4.2. Edulcoración	17
2.4.3. Viscosidad	19

2.4.4. Higroscopicidad y actividad acuosa	19
2.4.5. Presión osmótica y humedad relativa de equilibrio	19
2.4.6. Humedad relativa de equilibrio	20
2.4.7. Temperatura de tránsito de cristal o temperatura de cristalización	22
2.4.8. Pardeamiento	22
2.4.9. Impacto en el punto de congelación y en el punto de ebullición	23
2.4.10. Fermentabilidad	23
<b>3. ISOTERMAS DE SORCIÓN</b>	<b>25</b>
3.1. Tipos de adsorción	26
3.2. Formas de obtención y aplicaciones	27
3.3. Modelos de Isotermas	30
3.3.1. Isoterma de Oswin	31
3.3.2. Isoterma de Smith	31
3.3.3. Isoterma de Iglesias y Chirife	31
3.3.4. Isoterma de BET	32
3.3.5. Isoterma de GAB	32
3.3.6. Isoterma de Henderson	33
3.3.7. Isoterma de Caurie	33
3.3.8. Modelo de Curva de Equilibrio de Ross	32
<b>4. DISEÑO DE LA PRÁCTICA EXPERIMENTAL</b>	<b>37</b>
4.1. Metodología del análisis en laboratorio	37
4.2. Análisis de laboratorio	38
4.2.1. Deshidratación de la miel y el caramelo duro	38
4.2.2. Determinación de humedad utilizando equipo OHAUSS	39

4.2.3. Determinación actividad acuosa por Money & Born	40
4.2.4. Determinación azúcares reductores y totales por FCB	42
4.2.5. Determinación hidróximetilfurfural por Método de White	45
4.3. Análisis de costo de la investigación	47
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>51</b>
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>55</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>59</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>63</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>67</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>69</b>



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1	Curva de cristalización de azúcares puros	17
2	Edulcoración relativa y DS	18
3	Perfil de la intensidad edulcorante de azúcares puros	18
4	Relación entre la duración del producto terminado y el % de HRE	21
5	Curva TC para distintas clases de jarabes	22
6	Curvas de sorción de ingredientes y caramelo de miel y desviación del modelo según Ross	34
7	Regresión lineal del modelo de Iglesias y Chirife para la miel (N=7)	52
8	Regresión lineal del modelo de Smith para el caramelo (N=5)	53
9	Variación relativa de los componentes de la miel: (HMF, AT y AR) en función del factor de concentración	56
10	Modelización de la Isoterma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel para nueve regresiones lineales (n=9)	72
11	Modelización de la Isoterma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel para ocho regresiones lineales (n=8)	73
12	Modelización Final de la Isoterma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel para siete regresiones lineales (n=7)	74
13	Modelización Final de la Isoterma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos del caramelo duro para cinco regresiones lineales (n=5)	75
14	Desviación de la Isoterma modelada con respecto a la actividad acuosa de Ross en la miel analizada	76
15	Regresión lineal del modelo de Oswin para la miel analizada	81
16	Regresión lineal del modelo de Smith para la miel analizada	81

17	Regresión lineal del modelo de Iglesias-Chirife para la miel	82
18	Regresión lineal del modelo de BET para la miel analizada	82
19	Regresión lineal del modelo de GAB para la miel analizada	83
20	Regresión lineal del modelo de Oswin para la miel analizada	83
21	Regresión lineal del modelo de Caurie para la miel analizada	84

## TABLAS

I.	Datos analíticos promedio de la miel	51
II.	Ecuaciones obtenidas con datos experimentales para la miel	51
III.	Datos analíticos promedio del caramelo duro	52
IV.	Ecuaciones obtenidas con datos experimentales para el caramelo duro	53
V.	Variación relativa de los componentes de la miel durante la concentración: HMF, AT y AR	55
VI.	Variación relativa de los componentes del caramelo durante la concentración: HMF, y AR	57
VII.	Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel para nueve regresiones lineales (n=9)	71
VIII.	Ajuste de los datos obtenidos de la miel para nueve regresiones lineales (n=9)	71
IX.	Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel para ocho regresiones lineales (n=8)	72
X.	Ajuste de los datos obtenidos de la miel para ocho regresiones lineales (n=8)	73
XI.	Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel para siete regresiones lineales (n=7)	74

XII. Ajuste de los datos obtenidos de la miel para siete regresiones lineales (n=7)	74
XIII. Cálculos realizados de la obtención de datos del Caramelo duro para cinco regresiones lineales (n=5)	75
XIV. Ajuste de los datos obtenidos del Caramelo duro para cinco regresiones lineales (n=5)	75
XV. Modelización conjunta de ingredientes de miel y caramelo	76
XVI. Ajuste del Modelo de Ross en conjunto con los ingredientes de miel y caramelo	77
XVII. Costo de deshidratación de la miel y caramelo duro	85
XVIII. Costo de la determinación de la humedad de la miel y del caramelo deshidratado utilizando el equipo Rotronic Hygroskop OHAUSS	86
XIX. Costo de la determinación de la actividad acuosa de la miel y del caramelo deshidratado utilizando el Método de Money & Born	87
XX. Costo de la determinación de los azúcares reductores y totales de la miel y del caramelo deshidratado utilizando el Método de Fehling Causee Bonnans Modificado (FCB)	88
XXI. Costo de la determinación del contenido de Hidróximetilfurfural de la miel y caramelo deshidratado utilizando el método espectrofotométrico de White	89



## LISTA DE SÍMBOLOS

$[\alpha ]_D^{25}$	Rotación óptica específica a 25 grados centígrados. En la línea D, del sodio, ausencia de los corchetes, significa rotación óptica de un líquido en una celda decimétrica.
<b>AR</b>	Cantidad de Azucares Reductores
<b>AT</b>	Cantidad de Azucares Totales
<b><math>a_w</math></b>	Actividad Acuosa
<b><math>B_0</math></b>	Ordenada en el Origen.
<b><math>B_1</math></b>	Pendiente entre la sumatoria de los cuadrados corregidos de $x_i$ en relación con la sumatoria de los cuadrados corregidos de productos cruzados de $x_i$ y $y_i$ .
<b><math>B_2</math></b>	Pendiente entre la sumatoria de los cuadrados corregidos de $y_i$ en relación con la sumatoria de los cuadrados corregidos de productos cruzados de $x_i$ y $y_i$ .
<b>C</b>	Cantidad de Solute fuertemente adsorbido.
<b>DE</b>	Cantidad de Dextrosa Equivalente.
<b>f</b>	Número de Fases.

<b>F.C.</b>	Factor de Concentración
<b>HMF</b>	Cantidad de Hidróximetilfurfural
<b>HRE</b>	Humedad relativa de equilibrio.
<b>K</b>	Factor de Corrección, Constante de GAB
<b>n</b>	Número de Etapas.
<b>P</b>	Presión de vapor de la miel o del caramelo, según corresponda.
<b>Po</b>	Presión de vapor del agua.
<b>r</b>	Coeficiente de Pearson.
<b>T</b>	Temperatura
<b>W<sub>1</sub></b>	Cantidad adsorbida en el sólido fijo, (M/L <sup>2</sup> ).
<b>x<sub>i</sub></b>	Humedad Relativa de Equilibrio (y <sub>i</sub> ) del componente i.

## GLOSARIO

<b>Acido clorhídrico</b>	Gas incoloro, compuesto de cloro e hidrógeno, algo más pesado que el aire, muy corrosivo, que se extrae de la sal común y se emplea generalmente disuelto en el agua.
<b>Actividad acuosa</b>	Relación que existe entre la presión de vapor del Alimento, en relación con la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.
<b>Adsorción (Sorción)</b>	Acción de atraer y/o retener en la superficie de un cuerpo, moléculas o iones de otro cuerpo.
<b>Agua</b>	Sustancia cuyas moléculas están formadas por la combinación de un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno, líquida, inodora, insípida e incolora. Es el componente más abundante de la superficie terrestre y más o menos puro, forma la lluvia, las fuentes, los ríos y los mares; es parte constituyente de todos los organismos vivos y aparece en compuestos naturales.
<b>Azúcar (Sacarosa)</b>	Cuerpo sólido cristalizado, perteneciente al grupo químico de los hidratos de carbono, de color blanco en estado puro, soluble en el agua y en el alcohol y de sabor muy dulce. Se obtiene de la caña dulce, de la remolacha y de otros vegetales.

<b>Bureta</b>	Tubo de vidrio graduado, con una llave en su extremo inferior, utilizado para análisis químicos volumétricos.
<b>Caramelo</b>	Pastas de azúcares comestibles, concentradas al calor, endurecidas al enfriarse, quebradizas y, generalmente, aromatizadas y coloreadas.
<b>Carbohidratos</b>	Compuesto formado primordialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, cuya fórmula molecular sea $C_x(H_2O)_y$ .
<b>Cocedor</b>	Maestro, operario o equipo, que en ciertas industrias se ocupa en la cocción o concentración de un producto.
<b>Concentrado</b>	Sustancia a la que se ha retirado parte del líquido para disminuir su volumen.
<b>Confitería</b>	Establecimiento donde los confiteros hacen y venden los dulces. Arte de elaborar dulces y confituras.
<b>Confites</b>	Pasta hecha de azúcar y algún otro ingrediente, ordinariamente en forma de bolillas de varios tamaños.
<b>Cristalización</b>	Hacer tomar la forma cristalina, mediante operaciones adecuadas, a ciertas sustancias.

<b>Densidad</b>	Magnitud que expresa la relación entre la masa y el Volumen de un cuerpo. Su unidad en el Sistema Internacional es el kilogramo por metro cúbico (kg/m <sup>3</sup> ).
<b>Deshidratación</b>	Perder parte del agua que entra en su composición.
<b>Disacárido</b>	Hidrato de carbono formado por dos monosacáridos; p. ej., la sacarosa y la lactosa.
<b>Edulcoración</b>	Endulzar cualquier producto de sabor desagradable o amargo con sustancias naturales, como el azúcar, la miel, etc., o sintéticas, como la sacarina.
<b>Enlace</b>	Unión de dos átomos de un compuesto químico, debida a la existencia de fuerzas de atracción entre ellos. Entre algunos enlaces se encuentra el Enlace iónico (el que tiene lugar entre átomos por cesión y captura de electrones), Múltiple (el que tiene lugar entre átomos cuando comparten dos o tres pares de electrones) y Sencillo (el que tiene lugar entre átomos cuando comparten un solo par de electrones)
<b>Enzima</b>	Proteína que cataliza específicamente cada una de las reacciones bioquímicas del metabolismo.
<b>Equilibrio</b>	Estado de un cuerpo cuando fuerzas encontradas que obran en él, se compensan destruyéndose mutuamente.

<b>Espectrofotometría</b>	Procedimiento analítico fundado en el uso del espectrofotómetro.
<b>Espectrofotómetro</b>	Aparato que mide la cantidad de luz absorbida por una sustancia en disolución, y compara intensidades espectrales con respecto a una longitud de onda.
<b>Fermentabilidad</b>	Dicho de los hidratos de carbono: Degradarse por acción enzimática, dando lugar a productos sencillos, como el alcohol etílico.
<b>Fructosa (Levulosa)</b>	Azúcar de la fruta; monosacárido que, unido a la glucosa, constituye la sacarosa.
<b>Glucosa (Dextrosa)</b>	Aldohexosa de seis átomos de carbono. Sólido blanco, muy soluble en agua, de sabor muy dulce, que se encuentra en muchos frutos maduros.
<b>Grados Baumé (°Bé)</b>	Porcentaje de sólidos que contiene un compuesto o producto.
<b>Grados Brix (°Brix)</b>	Porcentaje de sacarosa que contiene un compuesto o producto.
<b>Hidratación</b>	Combinar un cuerpo con el agua.
<b>Hidrólisis</b>	Desdoblamiento de la molécula de ciertos compuestos orgánicos por acción del agua.

<b>Hidróxido de sodio</b>	Compuesto formado por la unión de un elemento, sodio, con el anión OH-.
<b>Hidróximetilfurfural</b>	Producto de alta toxicidad, generado por la degradación de los azúcares, en particular por deshidratación de la fructosa.
<b>Higroscopicidad</b>	Propiedad de algunas sustancias de absorber y exhalar la humedad, según el medio en que se encuentran.
<b>Humedad</b>	Agua de que está impregnado un cuerpo o que, vaporizada, se mezcla con el aire.
<b>Humedad relativa de equilibrio</b>	Humedad a la cual se iguala la humedad de un producto con la humedad del aire ambiente.
<b>Isoterma</b>	Curva que mantiene la temperatura constante. Representación de la humedad de un producto (x) en función de la actividad de agua, es decir, en función de la humedad relativa del aire que envuelve al producto, cuando se ha alcanzado el equilibrio, a una temperatura constante. Variación de la presión y el volumen a temperatura constante.
<b>Jarabe</b>	Bebida que se hace cociendo azúcar en agua hasta que se espesa, añadiéndole zumos refrescantes o sustancias medicinales.

<b>Longitud de onda</b>	Distancia entre dos puntos correspondientes a una misma fase en dos ondas consecutivas.
<b>Marmita</b>	Olla de metal, con tapadera ajustada y una o dos asas.
<b>Matraz</b>	Vaso de vidrio o de cristal, de forma generalmente esférica y terminada en un tubo estrecho y recto, que se emplea en los laboratorios químicos.
<b>Miel</b>	Jarabe saturado obtenido entre dos cristalizaciones o cocciones sucesivas en la fabricación del dulce o caramelo.
<b>Modelización</b>	Arquetipo o punto de referencia para imitarlo o reproducirlo. En las obras de ingenio y en las acciones morales, ejemplar que por su perfección se debe seguir e imitar.
<b>Monosacárido</b>	Polialcohol con un grupo adicional aldehídico o cetónico. Puede constar de tres, cuatro, cinco, seis o siete átomos de carbono. Existen monosacáridos libres, p. ej., la glucosa, o como unidades constituyentes de oligosacáridos y polisacáridos, p. ej., la celulosa.
<b>Mortero</b>	Utensilio de madera, piedra o metal, a manera de vaso, que sirve para machacar en él especias, semillas, drogas, etc.

<b>Parámetro</b>	Variable que, en una familia de elementos, sirve para identificar cada uno de ellos mediante su valor numérico.
<b>Pipeta</b>	Tubo de cristal ensanchado en su parte media, que sirve para trasladar pequeñas porciones de líquido de un vaso a otro.
<b>Polisacáridos</b>	Hidrato de carbono formado por una larga cadena de monosacáridos; p. ej., el almidón, la celulosa y el glucógeno.
<b>Precipitado</b>	Materia sólida que por efecto de ciertas reacciones Químicas, se forma en el seno de una disolución y se deposita más o menos rápidamente.
<b>Presión</b>	Magnitud física que expresa la fuerza ejercida por un cuerpo sobre la unidad de superficie. Su unidad en el Sistema Internacional es el Pascal.
<b>Presión Osmótica</b>	Presión que ejercen las partículas del disolvente en una disolución, sobre la membrana semipermeable que la separa de otra de mayor concentración.
<b>Reactivos</b>	Sustancia empleada para descubrir y valorar la presencia de otra, con la que reacciona de forma peculiar.

<b>Refracción</b>	Propiedad que tienen ciertos cristales de duplicar las imágenes de los objetos.
<b>Refractómetro</b>	Aparato empleado para determinar el índice de refracción.
<b>Sirope</b>	Líquido espeso azucarado que se emplea en repostería y para elaborar refrescos.
<b>Solubilidad</b>	Que se puede disolver o desleír.
<b>Temperatura</b>	Magnitud física que expresa el grado o nivel de calor de los cuerpos o del ambiente. Su unidad en el Sistema Internacional es el Kelvin (K).
<b>Viscosidad</b>	Propiedad de los fluidos que caracteriza su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas.

## RESUMEN

El contenido de humedad de los alimentos determina gran parte de su comportamiento. Mientras mayor sea la cantidad de agua en un alimento, mayor será la susceptibilidad de favorecer el crecimiento de bacterias, hongos y levaduras, y desde luego a producir reacciones químicas y reacciones enzimáticas en forma indeseable. En la industria alimenticia, y específicamente en la industria productora de confites, no existe una aplicación práctica de las isoterms de sorción, es decir, no se realizan pruebas necesarias para el análisis de la influencia humidificadora de la miel, sirope o jarabe, como ingrediente en un caramelo duro, ni mucho menos, de un análisis espectrofotométrico de la miel, como base del caramelo duro, para observar si esta cumple con los requisitos de calidad.

Para esto, se realizaron las siguientes determinaciones físicas y fisicoquímicas en la miel y en el caramelo duro: actividad acuosa ( $a_w$ ), humedad, azúcares reductores y totales y contenido de Hidróximetilfurfural (H.M.F.), con el fin de obtener las correspondientes curvas de sorción y de ajustar los datos según diversos modelos por medio de regresiones lineales. Para esto se deshidrató miel y una formulación de caramelo a distintas temperaturas (desde 70 °C hasta 112 °C), bajo vacío y durante cinco horas, y se utilizó este concentrado, para la realización de los análisis en laboratorio. La concentración implicó un incremento en la cantidad de HMF y azúcares reductores por la hidrólisis de sacarosa, tanto en la miel como en la mezcla de caramelo, y se representa en los resultados de los análisis realizados en el laboratorio de Industria Procesadora de Guatemala, y en el laboratorio de Fisicoquímica de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad de San Carlos de Guatemala.



## HIPÓTESIS

Para la modelización, del mejor ajuste de isoterma de sorción en la miel y el caramelo duro, es necesaria la determinación de las actividades acuosas y humedades relativas de equilibrio, a diferentes temperaturas, de productos deshidratados elaborados en la Industria de Confitería.

### **Análisis de Hipótesis:**

Establecer una correlación entre la humedad y la actividad acuosa de la miel y del caramelo duro (variables) puede ser útil para predecir los valores de una variable, conociendo los valores de la otra variable. La técnica que se utilizará para realizar tal predicción se conoce como análisis de regresión.

El descubrimiento de la existencia de una relación entre estas variables no dice mucho acerca del grado de asociación o correlación entre las dos variables. Muchas relaciones son estadísticamente significativas; algunas expresan una correlación perfecta o exacta, pero de igual forma, hay excepciones a esta regla, ya que no todas son del todo perfectas o exactas. Para esto, la hipótesis se basará en el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ), el cual medirá la relación entre la humedad y la actividad acuosa por regresión lineal y satisface a las desigualdades:  $-1 \leq r \leq 1$ .

El coeficiente de correlación se interpretará de acuerdo a los siguientes casos:

1. Si  $r$  es positivo, la correlación entre la humedad relativa de equilibrio y la actividad acuosa es positiva.

2. Si  $r$  es negativo, la correlación entre la humedad relativa de equilibrio y la actividad acuosa es negativa.
3. Si  $r = 0$ , no existe ninguna relación en la humedad y la actividad acuosa, por lo tanto, para la modelización del mejor ajuste de isoterma de sorción en la miel y el caramelo duro, no es necesaria la determinación de actividades acuosas y humedades relativas de equilibrio. Entonces, en este caso, no sería necesario realizar los análisis de laboratorio para determinar estas isotermas, únicamente mediciones de presión y volumen de la miel y caramelos duros, a temperatura constante.
4. Si  $r = 1$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es positiva perfecta y directa, lo cual implica, que para la determinación de isotermas de sorción en la miel y el caramelo duro, es necesario realizar los análisis de laboratorio para la obtención de humedades relativas de equilibrio y sus respectivas actividades acuosas. La hipótesis será completamente verdadera, y la investigación se podrá llevar a cabo en cualquier tipo de caramelo duro de empresas de confitería. A mayor humedad relativa de equilibrio, mayor actividad Acuosa.
5. Si  $r = -1$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es negativa, perfecta e inversa, lo cual implica, que para la determinación de isotermas de sorción en la miel y el caramelo duro, es necesario realizar los análisis de laboratorio para la obtención de humedades relativas de equilibrio y su respectivas actividades acuosas. La hipótesis será completamente verdadera, pero, primero se debe tomar una de las dos variables, en sentido inverso a la isoterma utilizada. La investigación se podrá llevar a cabo en cualquier tipo de caramelo duro de empresas de

confitería. A mayor humedad relativa de equilibrio, menor actividad Acuosa.

6. Si  $r = -0.95$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es negativa, inversamente proporcional y fuerte. Es necesaria la determinación de las variables por medio de los análisis de laboratorio, pero al utilizar las isotermas de sorción, una de las variables debe utilizarse en sentido inverso a lo normalmente utilizado.
7. Si  $r = -0.50$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es negativa, inversamente proporcional y moderada. Esto quiere decir, que si se afecta alguna de las variables implicada, la relación entre la humedad relativa de equilibrio y la actividad acuosa puede ser fuerte, pero así mismo, también puede ser débil, es decir, que no haya ninguna relación entre las variables. Por lo cual, la investigación se podría aplicar a la industria confitera únicamente para algunos casos específicos, y utilizando las variables, temperatura, presión, volúmen, humedad, etc. En las condiciones que se mencionan.
8. Si  $r = -0.1$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es negativa, inversamente proporcional y débil. Prácticamente, no existe ninguna relación entre la humedad y la actividad acuosa, es decir, la obtención de la isoterma de sorción de la miel y el Carmelo duro no depende de los análisis de laboratorio mencionados, sino de tomas de presión y volúmen a temperatura constante.
9. Si  $r = 0.1$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es positiva, directamente proporcional y débil. Prácticamente, no existe ninguna relación entre la humedad y la actividad acuosa, es decir, la

obtención de la isoterma de sorción de la miel y el caramelo duro no depende de los análisis de laboratorio mencionados, sino de tomas de presión y volúmen a temperatura constante.

10. Si  $r = 0.50$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es positiva, directamente proporcional y moderada. Esto quiere decir, que si se afecta alguna de las variables implicada, la relación entre la humedad relativa de equilibrio y la actividad acuosa puede ser fuerte, pero así mismo, también puede ser débil, es decir, que no haya ninguna relación entre las variables. Por lo cual, la investigación se podría aplicar a la industria confitera únicamente para algunos casos específicos, y utilizando las variables, temperatura, presión, volúmen, humedad, etc. En las condiciones que se mencionan.

11. Si  $r = 0.95$ , la correlación entre la humedad y la actividad acuosa es positiva, directamente proporcional y fuerte. Es necesaria la determinación de las variables por medio de los análisis de laboratorio, utilizando las variables, tal y como lo muestran las isotermas de sorción. La modelización de isotermas de sorción, en función de humedades relativas de equilibrio y actividades acuosas de la miel y el caramelo es posible realizando regresiones lineales entre los valores obtenidos de los análisis de laboratorio.

Este análisis, previo a obtenerse los resultados, es necesario, para adecuar cada una de las isotermas, en el rango de aceptabilidad, para determinar si la hipótesis es verdadera o falsa, las acciones que se deben tomar y las conclusiones a las que se llegarán, con los resultados obtenidos.

## JUSTIFICACIÓN

Debido a que para cada alimento existe un contenido de humedad óptimo, en el que la estabilidad ante la pérdida o la ganancia de humedad es máxima, es necesario conocer el grado de disponibilidad del agua en el producto, definido por la actividad acuosa. Tanto la miel como el caramelo duro, producto final del proceso, se ponen en contacto con una atmósfera de humedad relativa y temperatura constantes, en donde la isoterma de humedad de equilibrio, que se determinará experimentalmente en este trabajo, será la representación de la humedad del caramelo en función de la actividad de agua.

El conocimiento del equilibrio higroscópico, a través de isotermas de sorción, es de gran utilidad y de alta rentabilidad para la Industria Procesadora de Guatemala y para el proceso de elaboración de confites, ya que contribuye a predecir la evolución de la humedad del caramelo duro, bajo las diferentes condiciones del aire que se dan a lo largo del tiempo, y permite obtener conclusiones sobre la humedad en el secado. Esto ayudará a determinar, en un momento dado, la vida útil del caramelo, conociendo todas y cada una de las características necesarias para la modelización de las isotermas de sorción de la miel y del caramelo, respectivamente.



## **OBJETIVOS**

### **GENERAL**

Determinar un modelo de curva de sorción para la miel (jarabe o sirope) y el caramelo duro dentro de Industria Procesadora de Guatemala, S.A., ajustando los datos experimentales en modelos de regresión lineal.

### **ESPECÍFICOS**

1. Realizar cada una de las pruebas de las propiedades analizadas (humedad, actividad acuosa, azúcares reductores y totales y cantidad de Hidróximetilfurfural), con los métodos específicos para los concentrados de miel y caramelo duro a las temperaturas evaluadas y compararlas con el modelo de mezclas de Ross.
2. Evaluar el aumento o disminución de Hidróximetilfurfural, así como la hidrólisis de sacarosa durante la etapa de concentración.
3. Implementar un modelo de Isoterma de sorción para la miel y el caramelo duro que ayude, en estudios posteriores, a la determinación del tiempo de vida útil del producto terminado utilizando, para su efecto, el comportamiento de la miel y el caramelo a las temperaturas analizadas en esta investigación.



## INTRODUCCIÓN

Los caramelos se definen como pastas de azúcares comestibles concentradas al calor, endurecidas al enfriarse, quebradizas y, generalmente, aromatizadas y coloreadas.

El caramelo duro tiene como ingredientes a la sacarosa, jarabe de glucosa y agua, los que en su etapa de mezclado se conoce como miel o jarabe. Se puede elaborar a presión atmosférica, lo que requiere una temperatura final de 150 °C, para lograr la concentración final deseada y el contenido de humedad mínimo para su almacenamiento [Referencia 26]. Este tipo de deshidratación conduce a productos oscuros debido a la formación de compuestos melanoidínicos al calentar azúcares a elevadas temperaturas [Referencia 9].

La elaboración de caramelos mediante evaporación a presión reducida acorta tiempos de proceso y requiere una menor temperatura final (120 °C), con la consecuente disminución del desarrollo de color oscuro en el producto [Referencia 12], manteniendo el comportamiento adecuado para predecir la humedad del caramelo duro a partir de isotermas de sorción, ya que las relaciones de equilibrio sólido-agua-aire permiten, en un momento dado, la estabilidad de las características higroscópicas del producto.

Una de las aplicaciones prácticas de las isotermas de sorción es predecir la  $a_w$  (Actividad Acuosa) de un producto, en función del contenido en humedad y puede deducirse para una mezcla de componentes en función de la isoterma de cada uno de ellos [Referencia 14].

Este trabajo tiene como objetivo analizar la influencia de la miel, como ingrediente de un caramelo duro, en la composición y variación relativa de componentes durante la elaboración del caramelo, así como también analizar las isotermas de sorción con la miel y el caramelo. Para ambos casos, se realizaron las siguientes determinaciones físicas y fisicoquímicas: actividad acuosa ( $a_w$ ), humedad, azúcares reductores y totales y contenido de Hidróximetilfurfural (H.M.F.), utilizando, en cada caso, los reactivos necesarios para determinar el mejor ajuste de modelo de isoterma, analizado en el Laboratorio de la Empresa Industria Procesadora de Guatemala (NIASA) y en el Laboratorio de Química General en la Escuela de Ingeniería Química, de La Universidad de San Carlos de Guatemala.

# 1. MARCO TEÓRICO

Industria Procesadora de Guatemala es una industria alimenticia Guatemalteca, dedicada a la producción y venta de productos de confitería, buscando la satisfacción del cliente en cuanto a la calidad requerida del producto. Los departamentos de producción en que se divide la empresa son: Área de Chicle, Dulce, Galleta y Bombón. Cada área busca la mejora del proceso optimizando los recursos requeridos por las Normas ISO 9001-2000 buscando la calidad total del producto específico.

El proceso en el cual se enfoca esta investigación es en la Elaboración de Dulce o Caramelo Duro, y alcanza desde la disolución de azúcar-agua-glucosa, hasta la producción final del caramelo duro, tomando en cuenta todos y cada uno de los parámetros y recursos necesarios para la producción y materia prima necesaria para la elaboración del mismo.

## 1.1. Antecedentes

Se han realizado análisis microscópicos de los jarabes o siropes de productos de confitería, para determinar la actividad acuosa y la influencia de la humedad en el caramelo duro, elaboradas durante la temporada 2001-2002, en la IV Región de Chile. A través de isoterma de equilibrio se pudo identificar cuales fueron las mieles que contaban con los requerimientos especificados de calidad y el porcentaje de degradación del azúcar en cada muestra analizada. Se cuantificó también, el contenido de proteínas, humedad, azúcares reductores y de hidróximetilfurfural (HMF) con el fin de comprobar su calidad. El contenido de proteínas (0,073-0,67%) y de azúcares reductores (72,36-78,68%)

varió dentro de los rangos tolerables. El bajo contenido de HMF encontrado, inferior a 15,9 mg/Kg en todas las mieles, permitió comprobar la buena calidad de las mismas para la elaboración del caramelo duro.

Además, se ha evaluado el contenido de Hidróximetilfurfural, la cantidad de azúcares reductores y totales, la actividad acuosa y la humedad de diferentes siropes o mieles en confitería, seleccionando, al azar, 25 muestras envasadas de productos dulceros de la región del NEA (Nordeste Argentino). Las determinaciones se realizaron por el método cuantitativo Calorimétrico de White (1955), con los reactivos utilizados para dichos análisis. Los resultados obtenidos de las muestras analizadas corresponden a mieles frescas, utilizables y permitidas para la elaboración de caramelos duros ya que los valores de HMF están dentro del valor permitido (40 mg/Kg) y solamente una miel presentó un valor de 30 mg de HMF/Kg de miel, tomando en consideración que esta miel fue expuesta cierto tiempo al aire libre, al tipo de envase y el análisis organoléptico mostró indicios de fermentación. Aun así, la miel no mostró gran diferencia en cuanto a las condiciones requeridas para la elaboración de caramelos duros.

El conocimiento de la isoterma de equilibrio en los productos alimenticios, específicamente en los jarabes o siropes y en los caramelos duros, ha venido siendo una aplicación normalmente utilizado en la industria de confitería, en donde la humedad del producto es uno de los factores por medir.

En España y el resto del mundo, el método convencional utilizado en el diseño de nuevos secaderos o de mejoras de secaderos existentes de malta verde, producción agrícola de cebada para la obtención de cerveza, ha sido a través de isotermas de sorción, realizando toda una serie de experimentos para establecer los límites de actuación y la curva que mejor se adapte a las condiciones del producto.

La mayoría de los datos experimentales analizados con anterioridad, con respecto a la adsorción, representan mediciones de equilibrio. Muchos se obtienen en un esfuerzo por corroborar una u otra teoría de las muchas presentadas para tratar de explicar el fenómeno que se produce. En muchos aspectos, las características de la adsorción se muestran en las isothermas, en donde la concentración de producto adsorbido (adsorbato) sobre el sólido, se grafica contra la presión parcial en el equilibrio del vapor o gas (actividad acuosa o humedad relativa de equilibrio) a temperatura constante.

Puesto que la adsorción es un proceso exotérmico, la concentración de la humedad decrece al aumentar la temperatura a una presión dada en el equilibrio y al disminuir la presión se reducirá la cantidad de humedad sobre el caramelo o la miel. Debido a la frecuente y favorable distribución en el equilibrio del caramelo hacia la humedad, la isoterma de adsorción se vuelve una herramienta poderosa para aplicaciones industriales de técnicas por etapas. El ejemplo típico es la adsorción de sustancias a partir de soluciones acuosas de azúcar, con el fin de obtener un producto puro o evitar la cristalización.

Los sólidos que son solubles en un líquido específico, generalmente muestran contenidos insignificantes de humedad en el equilibrio, cuando se exponen a gases cuya presión parcial de vapor (actividad acuosa) es menor que la de la solución saturada del sólido. Esto quiere decir, que los sólidos de solubilidad muy baja, cuando se exponen al aire atmosférico ordinario, no presentan deliquesencia puesto que la presión parcial en el equilibrio de sus soluciones saturadas es mayor que la generalmente se encuentra en el aire.

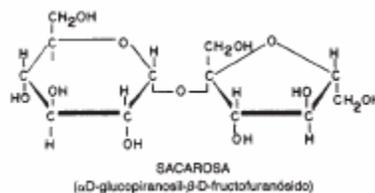
En el caso de la miel o jarabe (sirope) y en el caramelo duro, los cristales de azúcar hidratados pueden mostrar relaciones más complicadas. Si se expone alguna de estas muestras al aire que tenga una presión parcial de agua

menor de 7.8 y mayor de 5.6mm Hg., el azúcar tomará el agua suficiente para formar un nuevo hidrato y los cristales tendrán una cantidad despreciable de agua adsorbida diferente al agua de cristalización. La cantidad de hidratos nuevos será mayor en la medida en que la presión parcial de agua en el aire se encuentre incrementándose hasta llegar a estabilizarse en el equilibrio.

No se ha elaborado aun una teoría o isoterma que explique satisfactoriamente cuando menos la mayoría de las observaciones, por lo tanto, el análisis que se propone se limita a describir las características de adsorción y representar la isoterma que más se adapte ya que no existe un único modelo matemático para expresar la relación  $x=f(a_w)$ , partiendo que en la interpretación de los datos experimentales se utilicen diferentes modelos, siendo seleccionada aquella isoterma que permite conseguir el mejor ajuste.

## 1.2. Sacarosa

La sacarosa es el azúcar de uso doméstico e industrial y es el azúcar más común en el reino vegetal. La sacarosa se encuentra en todas las partes de la planta de caña de azúcar, pero abunda más en el tallo, donde se encuentra en las vacuolas de almacenamiento de la célula. La sacarosa es menos abundante en las regiones que se encuentran en crecimiento activo, especialmente las porciones blandas del extremo del tallo y las hojas enrolladas [Referencia 17].



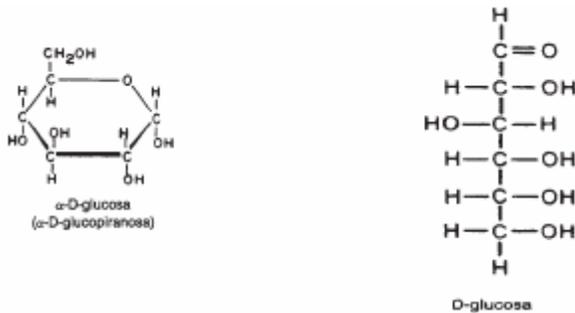
Los azúcares monosacáridos, glucosa y fructosa, se condensan para formar sacarosa y agua. Por lo tanto, la sacarosa tiene la fórmula empírica  $C_{12}H_{22}O_{11}$  y un peso molecular de 342.3. Los cristales de sacarosa son prismas monoclinicos que tienen una densidad de 1.588; una solución al 26% (p/p) tiene una densidad de 1.18175 a 20 °C. La sacarosa es ópticamente activa con rotación específica  $[\alpha]_D^{20}+66.53$  cuando se utiliza un peso normal. Su punto de fusión es de 188 °C y se descompone al fundirse. El índice de refracción es de 1.3740 para una solución de 26% (p/p). La sacarosa es soluble tanto en agua como en etanol; es solo ligeramente soluble en metanol e insoluble en éter o cloroformo. Cuando se hidroliza, ya sea mediante ácido o invertasa, la sacarosa produce cantidades equimolares de glucosa y fructosa, y la mezcla se conoce como invertida. Sin embargo, estos azúcares no se presentan siempre en cantidades iguales en el guarapo crudo. A pesar de que la sacarosa es dextrógira, y esta característica se utiliza para medir la cantidad de sacarosa en solución, la rotación específica de la invertida es  $[\alpha]_D^{20}-39.7$  debido a que la actividad levógira de la fructosa es mayor que la actividad dextrógira de la glucosa.

El azúcar o sacarosa, es el elemento en mayor proporción, regularmente, en la elaboración de jarabe o sirope, en donde se satura para producir el efecto edulcorante y la estructura vítrea en el caramelo duro [Referencia 17].

### **1.3. Glucosa (Dextrosa)**

La glucosa es metabólicamente el azúcar más importante en las plantas y los animales, y su amplia distribución tanto en el reino vegetal como en el animal está indicada por sinónimos como azúcar de maíz, azúcar de uva y azúcar de la sangre.

Solo en la porción en crecimiento activo de la planta el contenido de glucosa del guarapo es alto y disminuye con la madurez. A pesar de que cantidades iguales de glucosa y fructosa (levulosa) están implicadas en la hidrólisis y condensación de la sacarosa, la relación dextrosa-levulosa (D/L) raras veces es igual a la del guarapo crudo [Referencia 17].



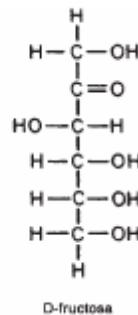
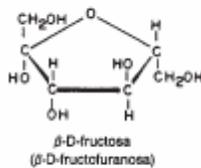
La fórmula empírica de la glucosa es  $C_6H_{12}O_6$  y el peso molecular es 180.2. Los cristales anhidros de glucosa son rómbicos, se funden a  $146^\circ C$  y tienen una densidad de 1.544; en una solución a 26% tiene una densidad de 1.10643. El monohidrato de glucosa produce un cristal monoclinico esfenoidal, un extremo del cual se disuelve con mucha rapidez que el otro; se funde a  $83^\circ C$ . La glucosa es menos soluble en agua que la sacarosa. Es soluble en etanol e insoluble en éter. Las moléculas de glucosa se condensan en diferentes maneras para formar almidón, dextrana y celulosa.

La glucosa produce, en la elaboración de caramelo duro, el efecto de cristalinidad y ayuda a retardar el efecto de cristalización de la sacarosa, actuando como inhibidor y retardante de las reacciones de inversión [Referencia 17].

#### 1.4. Fructosa (Levulosa)

Llamada también azúcar de frutas, la fructosa es más dulce que la sacarosa y la glucosa; de las tres es la menos abundante en la caña. A

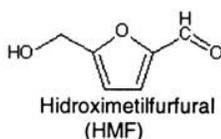
semejanza de la glucosa, es más abundante en las partes en crecimiento de la planta y menos abundante en la parte inferior del tallo y las raíces. La fructosa disminuye con la maduración y puede ser imposible de detectar en algunas variedades de alta pureza en la madurez. Las moléculas de fructosa se polimerizan (se condensan) para formar levan e inulina, un producto de almacenamiento de ciertas plantas.



La fórmula empírica de la fructosa es la misma que la de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) y el peso molecular el mismo. Los cristales ortorrómbicos de fructuosa tienen una densidad de 1.598 y una solución al 26% (p/p) tiene una densidad de 1.1088. Los cristales se funden a  $105^\circ C$ . La fructosa es muy soluble en agua y ligeramente soluble en etanol.

La deshidratación de la fructuosa, en la degradación de azúcares en el momento de cocer la miel para la formación de caramelos duros, produce Hidróximetilfurfural, alterando el color y produciendo olores y sabores extraños. Por lo cual, es necesario su evaluación, en el proceso de confitería, como parte formadora de la sacarosa, y por tanto, de la miel (jarabe o sirope) y del caramelo duro [Referencia 17].

## 1.5. Hidróximetilfurfural (HMF)



El 5-Hidroximetil-2-Furaldehído o Hidróximetilfurfural más conocido como HMF es un producto, de alta toxicidad, generado por la degradación de los azúcares.

El jarabe o miel recién producida contiene muy poca cantidad de HMF y si es almacenada a una temperatura media de 12° C a 15 ° C el aumento anual del contenido de HMF es mínimo. Los niveles de HMF aumentan significativamente cuando la miel es sometida a tratamientos térmicos inadecuados.

Si la miel es almacenada por largos períodos de tiempo a temperaturas superiores a la media descrita anteriormente o es calentada se favorece la caramelización de los azúcares, especialmente la fructosa, que al degradarse forman HMF por deshidratación. Además de la temperatura, el pH de la miel tiene influencia en la velocidad de formación de HMF que según el Código Alimentario Internacional (CAI) la cantidad permitida de HMF en la miel o sirope es de hasta 40 mg/kg, pero la resolución MERCOSUR eleva la concentración permitida a 60 mg/kg., valores superiores indican jarabes viejos de baja calidad y/o excesivamente calentadas o adulteradas [Referencia 18].

Las cualidades innatas de los productos azucarados son muy sensibles al calor y pueden deteriorarse durante el almacenamiento. La miel como producto azucarado es también susceptible a estas transformaciones, siendo afectadas

sus propiedades organolépticas, propiedades terapéuticas, contenido en enzimas y vitaminas, las que son necesarias conservar.

El Hidróximetilfurfural (HMF) es uno de los compuestos formado por la degradación de los productos azucarados, en particular por deshidratación de la fructosa. Su aparición en la miel está directamente relacionada con alteraciones de color [Referencia 2] y el desarrollo de sabores y olores extraños. Esta conjunción de factores hace que el contenido de dicho aldehído sea considerado uno de los parámetros de calidad más a tener en cuenta, concretamente en la miel para una eficiente alimentación.

Este compuesto aparece en forma espontánea y natural en la miel debido al pH ácido, agua y a la composición rica en monosacáridos (fructosa y glucosa), aumentando su concentración con el tiempo y otros factores. Entre éstos, los que influyen en la velocidad de formación del HMF, se encuentran: aumento de la temperatura, siendo el factor que más influye [Referencia 3]. Estudios realizados en mieles o jarabes para caramelos elaborados de zonas más cálidas, han demostrado que las mismas poseen un mayor contenido de HMF.; también hay que considerar la acidez del material: las mieles más ácidas experimentan un aumento de HMF en función del tiempo [Referencia 2].

Otros factores que repercuten en menor grado son: humedad, presencia de algunos minerales (K, Ca, Mg) y contenido en aminoácidos (alanina, ácido aspártico, etc.). El contenido de HMF en la miel es un indicativo de las condiciones en que la misma fue almacenada, tratamiento recibido y edad [Referencia 10].



## **2. PROCESO CLÁSICO Y PROPIEDADES DE LA ELABORACIÓN DE LA MIEL Y EL CAMELO DURO**

### **2.1. Proceso Clásico**

Los caramelos son soluciones de azúcares transformados por una viscosidad muy fuerte, en una estructura vítrea. Son productos de una masa de azúcar cristalizada de alta concentración, compuesta principalmente de azúcar (sacarosa), glucosa, sabores y colores.

La capacidad del azúcar en disolverse depende de la temperatura de la marmita donde se mezclará con el resto de ingredientes, de la granulometría del azúcar, de la velocidad de agitación y de los minerales que contenga. Se ha comprobado que a mayor aumento de temperatura, el azúcar se disolverá con mayor facilidad hasta llegar al punto de saturación. La Presencia de glucosa en la mezcla (agua-azúcar) disminuye la solubilidad. Los jarabes o mieles de baja DE (Dextrosa Equivalente) permiten obtener y mantener esta estructura aumentado e impidiendo la cristalización de la sacarosa (inhibidor de la cristalización). Aumentan igualmente el tiempo de conservación de los productos limitando que se humedezcan gracias a su débil higroscopicidad.

Para mantener el estado vítreo del dulce es necesario elaborar el jarabe a temperaturas inferiores a 110° C, pero de igual forma, para evitar la caramelización del jarabe, que comienza a 140° C – 145° C, se utiliza la ebullición al vacío. La temperatura de ebullición de la miel depende de la presión que ejerce el aire, esto quiere decir, que a mayor altura de elaboración, menor será la temperatura requerida [Referencia 24].

El proceso de elaboración del caramelo duro comienza con vapor a 75 a 100 psi, utilizado para la preparación del jarabe en una marmita a velocidad promedio de 60 rpm y 110° C. Este jarabe, o miel, cuenta con una formulación específica entre la relación azúcar-agua-glucosa. Poco a poco la miel se irá concentrando y cocinando hasta que el jarabe se encuentre en el estándar de °Brix (normalmente entre 69° a 72°) y que no se encuentren grumos de azúcar dentro de la miel. Este jarabe se coloca dentro de la cocedora hasta que llegue al rango de 136° - 140° C, en donde automáticamente comienza el efecto de Vacío (aproximadamente de 18 a 22 in. Hg. controlado en el vacuometro) con el fin de evaporar toda el agua posible sin que la mezcla pierda las características de color y sabor. La mezcla concentrada empieza a descender por un cono, manejado por una llave de paso entre la cámara de vacío y la cocinadora, que lentamente va dejando caer la miel concentrada por las paredes de la cocedora. En el momento en que ya no hay mas mezcla que descienda, ni agua que pueda evaporarse, se pierde el vacío, por lo que se vierte la mezcla en el carrito transportador, para luego ser trasladada hacia la mesa de amasado con el fin de enfriarla gradualmente y de agregarle el resto de ingredientes propios de cada mezcla (ácido, sabor, color, suavizantes, preservantes, etc.). Cuando la mezcla haya sido lo suficientemente manipulada y homogénea, manteniendo una consistencia vítrea, maleable pero dura, puede ser trasladada hacia las bastoneras, las cuales deben estar a una temperatura de 80° a 90° C, para ser troquelada y empacada en la presentación correspondiente.

Es preciso, controlar, durante todo el proceso, los parámetros de temperatura, presión y humedad, para obtener una mezcla ideal, y mantener estas variables lo mas constantes posibles, de manera que todos los lotes salgan lo mas semejantes posibles. Al finalizar la producción, es necesario medir la humedad del producto y hacer un análisis de procesos, verificando la eficiencia de la producción.

## **2.2. Efecto de la Humedad en el proceso**

El contenido de humedad del caramelo duro, y en general de todos los alimentos, determina gran parte de su comportamiento. En efecto, desde tiempos remotos el hombre primitivo observa cómo los granos como el frijol, las habas, los garbanzos o el arroz se conservan por sí mismos guardados en costales [Referencia 10].

Desde el punto de vista de la conservación de alimentos, se corrobora el dicho “el agua es vida”! Mayor cantidad de agua en un alimento es susceptible de favorecer el crecimiento de bacterias, hongos y levaduras y desde luego a producir reacciones químicas y reacciones enzimáticas en forma indeseable [Referencia 15].

En el caso de los dulces, el problema se agrava cuando la naturaleza higroscópica de los azúcares tiende a absorber agua del ambiente, durante y después de la cocción.

En condiciones barométricas de una atmósfera, es decir 760 mm Hg., al nivel del mar, el agua hierve a 100°C, mientras, en la Ciudad de Guatemala la presión de 640 mm de Hg. determina el punto de ebullición a 94.2°C. A mayor altura, menor presión atmosférica y menor temperatura de ebullición. Con base en las propiedades coligativas de las sustancias puras, cuando se adicionan azúcares como solutos al agua, aumenta el punto de ebullición.

Como los jarabes de azúcar son soluciones saturadas, constantemente incrementan su concentración durante el cocimiento y como consecuencia, aumenta progresivamente el punto de ebullición.

Conforme avanza la temperatura los jarabes se espesan, las burbujas que producen son cada vez más chicas y como consecuencia, se modifican las

propiedades reológicas. La viscosidad se transforma en consistencia y la consistencia en textura. La forma estable la determina el punto de cocción del jarabe. Así por ejemplo, con la misma formulación de un jarabe se puede hacer un refresco, un jarabe como los que usan en la cocina para decoración, un dulce que se puede comer con cucharita, un caramelo estirable como los de antaño o un caramelo macizo como los tradicionales. La forma de cristalización de los azúcares depende del contenido de humedad y éste de la cantidad de agua que se evapore durante la cocción. Por ello el ingrediente más importante de un dulce es el agua [Referencia 6].

En la antigüedad y hasta la fecha los puntos de cocción de un producto de confitería se asociaron con la forma estable cuando enfría. Usualmente el dulcero observa las burbujas durante el cocimiento. Entre más grandes estén, el caramelo es más suave y el punto más bajo. A esto se le llama medir "a ojo de buen cubero". Sin embargo es más común tomar una pequeña porción de mezcla caliente, colocarla en un recipiente con agua y observar o sentir en los dedos la textura: hebra o listón, bola suave, bola firme, bola dura, lámina suave, lámina dura.

Sin embargo, el dulcero tecnificado a pesar de su gran dominio de los puntos, usa el termómetro como herramienta fundamental para ser preciso y obtener siempre la misma calidad. Entre un punto y otro existen rangos más o menos grandes de temperaturas, por lo que la precisión obliga a trabajar por instrumentos [Referencia 1].

En ollas abiertas, se recomienda balancear el contenido de azúcar y glucosa de 70/30 % para evitar la formación de cristales indeseables y proteger a la sacarosa que como disacárido ofrece alta capacidad de cristalización con un monosacárido como la glucosa que es higroscópico. Esta mezcla previene la cristalización indeseable y permite cristales más transparentes y brillantes. No

obstante, en cocedores de película o al vacío, se recomienda modificar esa relación: Un cocedor de película maneja relaciones de 60/40 %, mientras los cocedores al vacío 65/35 %.

### 2.3. Familias de Mieles o Jarabes

La miel es una sustancia dulce, espesa y viscosa que preparan ciertos insectos, principalmente las abejas, con las materias que recogen en las flores, y que luego depositan en las celdillas de sus panales [Referencia 16]. Para fines de Confitería la miel, es el concentrado que fluye de las formas de cuajar el azúcar con agua, o con otros ingredientes como la glucosa [Referencia 16]. Entre los sinónimos utilizados para nombrar a una miel se encuentran los siguientes: *Jarabe y/o Sirope*. El *jarabe* es la bebida que se hace con azúcar cocida y zumos refrescantes o, inclusive, medicinales. Sirope, es el resultado de manipular la miel agregando clarificantes y filtros, proporcionando a la miel, una menor viscosidad y mayor claridad, tal como la miel de maple. Estos tres términos, en la industria confitera, son comúnmente utilizados para denominar a la combinación azúcar, agua y glucosa, en la formulación adecuada, aunque para fines de definición, existe una leve diferencia entre cada uno de los términos. Miel es el principio de la reacción de combinación de los 3 ingredientes, jarabe al momento de cocerse la miel y sirope al resultado de clarificar esa miel. Los jarabes, mieles o siropes, se han clasificado con anterioridad en siete tipos, basados en el equivalente en dextrosa (DE) y la composición de azúcares. Son, de acuerdo con el incremento del DE [Referencia 11]:

1. **Mylose 100-300** – son jarabes con bajo DE (20 a 37).
2. **Mylose 400-600** – son jarabes de conversión regular con un DE de 38 a 50.
3. **Glucomalt** son jarabes ricos en maltosa con un DE de 38 a 55.
4. La línea de jarabes de alto DE **Glucoplus** se caracteriza por un DE 55-80.

5. **Glucosweet** es donde la fructosa está presente en un 9%.
6. Los jarabes **Sirodex** son los hidrolizados de mayor conversión, con un DE por encima de 80 y contenidos de dextrosa que alcanzan el 100%.
7. Los jarabes **Isosweet** pertenecen a la familia isoglucosa y contienen jarabes isomerizados ricos en fructosa, con contenidos de fructosa que varían del 10 al 55%.

Las características y propiedades funcionales de los jarabes o mieles varían según su composición. Para evaluar adecuadamente una miel, se debe conocer su composición en carbohidratos [Referencia 16].

#### **2.4. Propiedades Funcionales de la miel y del Caramelo Duro**

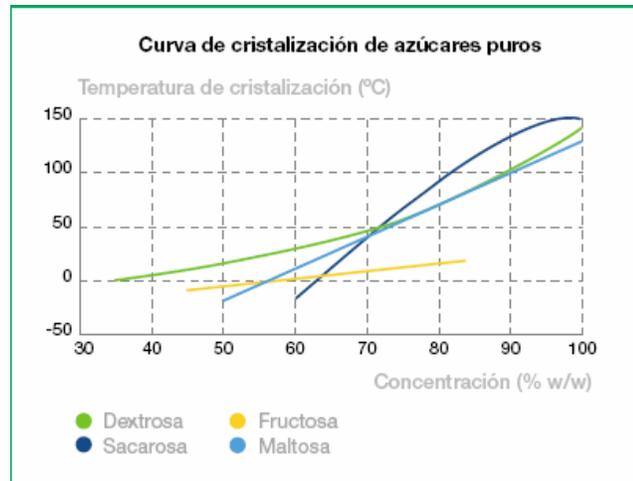
Las propiedades funcionales más importantes de los jarabes y de los caramelos duros, actualmente investigados y con mayor información, son la edulcoración, viscosidad, higroscopicidad, actividad acuosa, presión osmótica y regulación de la actividad del agua, humedad relativa de equilibrio, temperatura de tránsito del cristal o control Tc de cristalización, pardeamiento, impacto en el punto de congelación o ebullición, fermentación, y el efecto del Hidróximetilfurfural (HMF) en las mieles y caramelos duros. Estas propiedades se analizan más detalladamente en las páginas siguientes.

##### **2.4.1. Control de Solubilidad y Cristalización**

Generalmente los jarabes, mieles o sirope no son cristalizables a temperatura ambiente si los contenidos de dextrosa son inferiores al 40% (en DS). En la Figura 1 se brinda una idea sobre la sensibilidad a la cristalización de algunos azúcares [Referencia 13]. La miel controla la cristalización del azúcar, dextrosa y demás sólidos dentro del caramelo duro, mediante los efectos de

solubilidad sinérgica y el incremento de la viscosidad, debido al mayor nivel de polisacáridos.

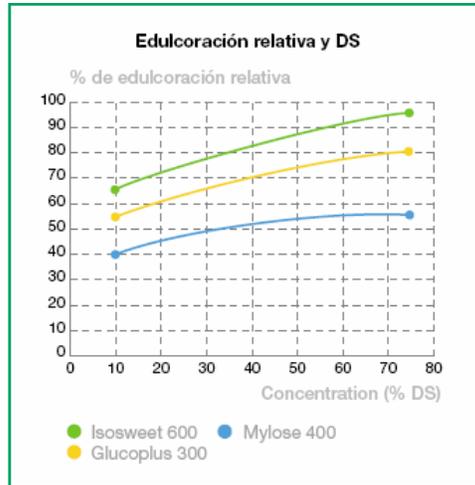
**Figura 1.** Curva de Cristalización de Azúcares puros



### 2.4.2. Edulcoración

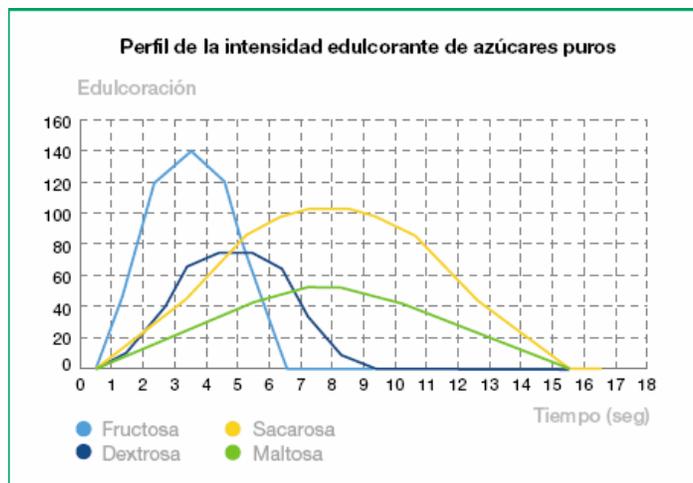
El nivel de dulzor de la miel se obtiene mediante test comparativos con la sacarosa líquida a 10% DS (materia seca) y 15°C. La edulcoración relativa aumenta a medida que aumenta el DE y el contenido de fructosa. El poder edulcorante de la miel no es, sin embargo, un valor fijo. Depende de la concentración (sustancia sólida) y de la combinación de los azúcares. Según aumenta la concentración, la diferencia de dulzor con la sacarosa disminuye, como se ilustra en la Figura 2. Por lo tanto, cuando los jarabes se usan con sacarosa en productos ricos en concentración de edulcorantes totales, hay una menor pérdida aparente de edulcoración, en comparación con productos menos dulces y/o productos en los que se utiliza un solo edulcorante [Referencia 25].

**Figura 2.** Edulcoración relativa y DS



La edulcoración también está influenciada por la temperatura. Aumenta a mayores temperaturas y ante la presencia de otros componentes alimenticios como las sales. Junto con la intensidad de la edulcoración, también los diferentes tipos de azúcares se perciben de distintas formas, según se indica en la Figura 3. La fructosa proporciona una sensación de dulzor casi instantánea. El efecto edulcorante de la sacarosa y la maltosa permanecen en el caramelo, lo que puede producir otros sabores. En cuanto a la dextrosa, está en un término medio en cuanto a la duración del efecto edulcorante.

**Figura 3.** Perfil de la intensidad edulcorante de azúcares puros



### **2.4.3. Viscosidad**

La viscosidad de la miel depende del grado de hidrólisis (o DE), materia sólida, y temperatura. La viscosidad disminuye a medida que aumenta el DE y la temperatura, y aumenta cuando se incrementa la sustancia sólida. Esto se muestra en las Tablas globales para la mayoría de las distintas clases de jarabes. Sin embargo, los productos con igual DE pueden tener una viscosidad diferente, como resultado de diferentes combinaciones de azúcares. La mayor fracción de polisacáridos tiene un impacto especialmente significativo en la viscosidad final. Esto es de vital importancia en el procesamiento, en el control de cristalización y en la estabilidad del flujo en frío de la mayor parte de los productos de Confitería con alto DS [Referencia 27].

### **2.4.4. Higroscopicidad y Actividad Acuosa**

Esta propiedad evidencia la capacidad de absorber el agua y está íntimamente ligada con la actividad del agua ( $a_w$ ) y la  $H_{re}$  (humedad relativa del equilibrio). La absorción de la humedad tiene lugar cuando la  $H_{re}$  del producto es inferior a la humedad relativa del aire. Como consecuencia, los productos alimenticios que se caracterizan por una baja  $a_w$  deben usar preferentemente las mieles o jarabes con una mayor  $a_w$ .

### **2.4.5. Presión osmótica, $a_w$ y $H_{re}$**

La actividad acuosa o  $a_w$  se define como la relación que existe entre la presión de vapor del alimento en relación con la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. La actividad del agua depende de la presencia del agua retenida o liberada en el producto; a más agua retenida, menor la actividad de ésta y mayor presión osmótica.

La  $a_w$  también puede expresarse como  $H_{re}/100$ . La menor actividad del agua es de particular interés para retener la humedad y/o evitar el resecado y mejorar la estabilidad microbiológica. La actividad acuosa es una variable estrechamente ligada a la humedad del alimento, que para fines de microbiología se estudia actualmente como uno de los factores importantes del desarrollo microbiano.

La actividad acuosa se define como el cociente que existe entre la presión de vapor del alimento y la presión de vapor del agua a la misma temperatura [Referencia 20].

$$a_w = P/P_o$$

La actividad acuosa se puede expresar como la Humedad Relativa de Equilibrio (HRE) cuando se divide entre 100:

$$a_w = H_{re}/100$$

Donde:

$a_w$  = actividad acuosa

P = presión de vapor de la miel o del caramelo, según corresponda.

Po = presión de vapor del agua

HRE = Humedad relativa de equilibrio.

#### **2.4.6. Humedad Relativa de Equilibrio**

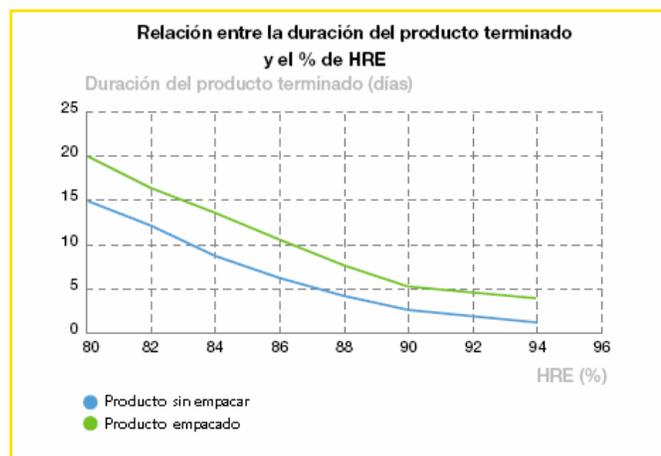
La humedad relativa de equilibrio es la humedad a la cual se igualan: la humedad de la miel o del caramelo duro con la humedad del aire ambiente.

$$H_{re} = P_{\text{agua}}/P_{\text{aire}}$$

La evaluación de la Humedad relativa de equilibrio es de primordial importancia para la formulación de productos de confitería, ya que a través de ella se puede predecir el comportamiento del producto elaborado y su vida útil.

Cuando un caramelo tiene una humedad relativa de equilibrio superior a la humedad relativa del aire ambiente, el producto tiende a ceder su humedad y después a cristalizarse. Por lo contrario, cuando la Humedad relativa de equilibrio es inferior a la humedad del aire ambiente, el producto tenderá a hidratarse. A continuación se presenta una grafica en donde se puede observar la duración de un producto empacado y sin empacar y el efecto de la humedad en el mismo:

**Figura 4.** Relación entre la duración del producto terminado y el porcentaje de humedad relativa de equilibrio.



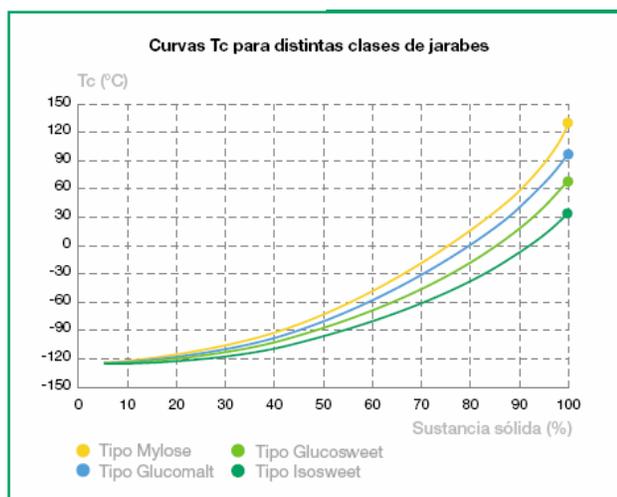
Generalmente en los lugares donde es elevada la humedad como en las costas, no es fácil elaborar dulces de calidad, porque el aire está saturado. Lo mismo sucede cuando llueve. Más aun, un proceso tecnificado debe modificar la formulación de los productos en función de su destino o consumo final.

### 2.4.7. Temperatura de Transito de Cristal o Temperatura de Cristalización TC

Tc es la temperatura en la cual se detiene todo el movimiento molecular dentro de la miel o jarabe. La Tc es una función de la composición del azúcar o el peso numérico molecular promedio de la glucosa. La Tc es, junto con la  $H_{re}$ , un importante parámetro para calcular la estabilidad de almacenamiento de algunos productos de confitería [Referencia 23].

Para la determinación de la temperatura de transición de Cristal, para diferentes tipos de mieles, se presenta la siguiente Figura:

**Figura 5.** Curva Tc para distintas clases de jarabes.



### 2.4.8. Pardeamiento

El pardeamiento es con frecuencia el resultado de la reacción a baja temperatura de los azúcares reductores con componentes nitrogenados. Se le llama reacción de Maillard. El pardeamiento también se produce por la degradación térmica de azúcares a alta temperatura. Otros parámetros físicos como el pH y la  $a_w$  también tienen su efecto.

Las reacciones de Maillard, que se producen entre las proteínas de la miel y algunos azúcares (lactosa, glucosa y galactosa), son las responsables del color y sabor característico del caramelo duro. El calentamiento y el aumento del pH (por agregado de bicarbonato de sodio u otro neutralizante) favorecen y aceleran estas reacciones.

El pardeamiento se intensifica en la miel o sirope con un mayor DE y especialmente con más altos contenidos de fructosa. El pardeamiento puede reducirse agregando  $\text{SO}_2$ , mediante la reducción de monosacáridos, y eliminando las impurezas durante la purificación [Referencia 5].

#### **2.4.9. Impacto en el Punto de congelación y en el Punto de ebullición**

Las mieles también afectan al punto de congelación y cocción, dependiendo de su peso promedio molecular. Este impacto es comparable con el efecto de la presión osmótica y la  $a_w$ , el punto de congelación disminuye al aumentar la concentración y disminuir el peso molecular. Las mieles o jarabes con un DE 55 son comparables a la sacarosa en la disminución del punto de congelación. El punto de ebullición también se afecta. Su elevación es inversamente proporcional al peso molecular de los azúcares.

#### **2.4.10. Fermentabilidad**

La fermentabilidad es una propiedad importante en las industrias panadera, cervecera, cárnica y confitera. Los monosacáridos fructosa y dextrosa se fermentan rápidamente con la levadura en la mayoría de las aplicaciones.

Los disacáridos tales como la maltosa y la sacarosa se fermentan completamente en los procesos de fabricación de cerveza. Sin embargo, solo son parcialmente fermentables en los procesos cárnicos, panadería y confitería.

Triosa fermenta solo hasta un 80% en los procesos de fabricación de cerveza. Como muestra la experiencia, la capacidad de fermentación de los jarabes es aproximadamente proporcional a su DE [Referencia 21].

### 3. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las relaciones de equilibrio sólido-agua-aire que se dan en sólidos higroscópicos en general, y en la miel o jarabe en particular, influyen en los procesos de intercambio de agua sólido-aire que tienen lugar durante el secado del caramelo duro.

Las operaciones de sorción explotan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma. De esta forma, pueden separarse unos de otros los componentes de soluciones gaseosas o líquidas. En el campo de las separaciones gaseosas, la adsorción se utiliza para deshumidificar aire y otros gases, para eliminar olores e impurezas desagradables de gases industriales como dióxido de carbono, para recuperar vapores valiosos de disolvente a partir de mezclas diluidas con aire y otros gases y para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos que contienen sustancias como metano, etileno, etano, propileno, y propano. Las separaciones típicas de líquidos incluyen la eliminación de humedad disuelta en gasolina, decoloración de productos de petróleo y soluciones acuosas de azúcar, eliminación de sabor y olor desagradables del agua y el fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.

Todas estas operaciones son similares en que la mezcla por separar se pone en contacto con otra fase insoluble, el sólido adsorbente, y en que la distinta distribución de los componentes originales entre la fase adsorbida en la superficie sólida y el fluido permite que se lleve a cabo una separación. Todas

las técnicas que previamente se consideraron valiosas para el contacto entre fluidos insolubles, también son útiles en la adsorción.

### **3.1. Tipos de Adsorción**

Se debe distinguir para principiar entre dos tipos de fenómenos de adsorción: Físicos y Químicos [Referencia 26].

La adsorción Física, o adsorción de “Van der Waals”, fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Por ejemplo, cuando las fuerzas atractivas intermoleculares entre un sólido y un gas son mayores que las existentes entre moléculas del gas mismo, el gas se condensará sobre la superficie del sólido, aunque su presión sea menor que la presión de vapor que corresponde a la temperatura predominante. Cuando ocurra esta condensación, se desprenderá cierta cantidad de calor, que generalmente será algo mayor que el calor latente de evaporación y parecida al calor de sublimación del gas. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. Sin embargo, si el sólido es muy poroso y contiene muchos pequeños capilares, la sustancia adsorbida penetrará en estos intersticios si es que la sustancia humedece al sólido, tal y como ocurre en el caso del caramelo duro. La presión de vapor en el equilibrio de una superficie líquida, cóncava y de radio de curvatura muy pequeño, es menor que la presión de una gran superficie plana; la extensión de la adsorción aumenta por consecuencia. En cualquier caso, la presión parcial de la sustancia adsorbida es igual en el equilibrio, a la presión de la fase gaseosa en contacto; disminuyendo la presión de la fase gaseosa o aumentando la temperatura, el gas adsorbido se elimina fácilmente o se resorbe en forma invariable.

Quemisorción, o adsorción activada, es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia activada. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; empero, la fuerza de adhesión es generalmente mayor que la observada en la adsorción física. El calor liberado durante la quemisorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química. El proceso frecuentemente es irreversible; en la desorción, de ordinario se descubre que la sustancia original ha sufrido un cambio químico.

En el caso de la miel y del caramelo duro, el tipo de adsorción que ocurre es netamente físico, ya que la atracción entre las moléculas de azúcar y la humedad del ambiente son mayores que las existentes entre las moléculas del aire húmedo por sí mismo.

Si un sólido higroscópico se pone en contacto con una atmósfera de humedad relativa y temperatura constantes, ganará o perderá agua hasta alcanzar un determinado contenido de humedad que se denomina humedad de equilibrio. La adsorción comprende el contacto de sólidos con líquidos o gases y la transferencia de masa en la dirección fluido a sólido. Para términos de esta investigación se definirá la isoterma de equilibrio de un alimento higroscópico como la representación de la humedad de este alimento ( $x$ ) en función de la actividad de agua, es decir, en función de la humedad relativa del aire que envuelve al alimento, cuando se ha alcanzado el equilibrio, a una temperatura constante [Referencia 8].

### **3.2. Formas de Obtención de las Isotermas de Equilibrio y Aplicaciones**

Se pueden obtener de dos formas, principalmente:

1. Sometiendo a la miel y al caramelo completamente seco a diferentes ambientes de humedad relativa creciente, midiendo el aumento de peso debido al agua (obteniendo las curvas de adsorción).
2. Partiendo el sólido húmedo, y para diferentes humedades relativas decrecientes se mide, en este caso, la pérdida de agua (obteniendo las curvas de desorción).

También se pueden calcular las isothermas de equilibrio de forma dinámica. Consiste en colocar una capa delgada de producto de humedad conocida en una bandeja de secado, a través del cual se hace circular una corriente de aire, con una temperatura y una humedad relativa fija. Se mide la pérdida de agua hasta que se alcanza el equilibrio. La humedad obtenida por este método se denomina humedad de equilibrio dinámico, en contraposición de la anterior, es de equilibrio estático [Referencia 19].

En general, para un producto y una temperatura determinada, la isoterma de desorción no se superpone a la de adsorción. Esta no coincidencia de las curvas se denomina histéresis, y se da especialmente en la zona intermedia de las isothermas de equilibrio. La condensación de agua en los poros de los tejidos, así como el fenómeno de sobresaturación de azúcares en solución, son algunas de las razones que se dan para explicar el fenómeno de la histéresis [Referencia 28].

Se ha observado que hay una interdependencia de estas isothermas con las características físicas, químicas y termodinámicas del producto. En cuanto a la composición, se ha visto que los productos protéicos poseen una capacidad de retención de agua menor que los alimentos amiláceos.

Estudios realizados en arroz [Referencia 1] han puesto de manifiesto la influencia del contenido inicial de humedad del producto (IMC) respecto del contenido de humedad en el equilibrio (EMC), de manera que aun aumento del IMC le corresponde un aumento del EMC. Además, también se ha encontrado una dependencia del EMC respecto a la temperatura, siendo menor el contenido de humedad en el equilibrio a mayor temperatura. No se ha hallado, en cambio, que el factor variedad tenga una influencia significativa sobre la capacidad de retención de agua [Referencia 22]

El conocimiento del equilibrio higroscópico es de gran utilidad ya que contribuye a predecir la evolución de la humedad del caramelo duro bajo las diferentes condiciones del aire que se dan a lo largo del tiempo, y permite obtener conclusiones sobre la humedad en el secado.

El agua esta presente en los alimentos, especialmente en el caramelo duro, de dos formas básicamente [Referencia 14]:

- Agua ligada: es la fracción de agua retenida por un alimento, que no puede ser congelada por muy baja que sea la temperatura.
- Agua libre: es la fracción congelable, que esta presente en el producto.

Según Stechina, el agua ligada puede encontrarse de las siguientes maneras:

- Capa Monomolecular: fuertemente asociada a grupos polares del sustrato (proteínas, polisacáridos, etc.) mediante puentes de hidrógeno.
- Capas Multimoleculares: unidas a la capa monomolecular por puentes de hidrógeno.

- Agua Condensada: se halla en el interior de poros y capilares tan estrechos que impiden la cristalización del agua (la presión de vapor de esta agua es menor que la presión de vapor del hielo a la misma temperatura).

Se han propuesto diferentes modelos matemáticos que permiten, además de reproducir en mayor o menor grado de aproximación la relación  $x=f(a_w)$ , calcular los valores de algunos parámetros que nos dan información sobre las condiciones de equilibrio durante el secado. Ninguno de los modelos matemáticos han resultado ser modelos adecuados para todo el intervalo de actividades de agua y para diferentes tipos de alimentos.

Las isotermas de equilibrio representan las propiedades higroscópicas integradas de numerosos constituyentes, por lo tanto la disminución de  $a_w$  se debe a una combinación de fenómenos. Además, los tratamientos aplicados a los alimentos durante su elaboración pueden alterar las propiedades de sorción de sus componentes. Y finalmente, en el proceso de retención de agua, los alimentos experimentan cambios en sus dimensiones, estructura, constitución, etc.

Por esto, no existe un único modelo matemático para expresar la relación  $x=f(a_w)$ , comportando que en la interpretación de los datos experimentales se utilicen diferentes modelos, siendo seleccionado aquel que permite conseguir el mejor ajuste.

### **3.3. Modelos de Isotermas**

Algunos de los modelos de Isotermas de Humedad de Equilibrio aplicables para fines de esta investigación se encuentran las siguientes:

### 3.3.1. Isoterma de Oswin

Oswin (1946) propuso una ecuación empírica que, en un principio, pretendía calcular la vida útil de los productos sensibles al agua guardados dentro de embalajes no permeables al vapor de agua. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$\text{Log } X = \log B(2) + B(1) * \log a_w / (1 - a_w)$$

La ecuación de Oswin describe muy bien las isotermas de los alimentos que tienen un alto contenido en proteínas y en almidón, y es un buen modelo para carnes y vegetales [Referencia 4]. La ecuación de Oswin se ajusta bien a las isotermas de equilibrio para maíz, cacahuete, etc. [Referencia 7]

### 3.3.2. Isoterma de Smith

Smith (1947) estudiando el mecanismo de adsorción de agua en los polímeros de alto peso molecular, propuso la siguiente ecuación empírica:

$$X = B(2) - B(1) * \ln (1 - a_w)$$

Esta ecuación se ajusta a los datos experimentales de las isotermas de adsorción para valores de  $a_w$  superiores a 0.30 [Referencia 4].

### 3.3.3. Isoterma de Iglesias-Chirife

Iglesias y Chirife (1978), debido a que la dependencia de los parámetros A y B respecto de la temperatura no se elimina, modificaron la ecuación de

Halsey, basado en la condensación en capas sucesivas, a distancias relativamente grandes desde la superficie. La ecuación es la siguiente:

$$X = B(1) * (a_w) / (1 - a_w) + B(2)$$

La ecuación de Iglesias-Chirife se ajusta bien para valores de  $a_w$  entre 0.10 y 0.80 [Referencia 4] y es un buen modelo para productos con un alto contenido en grasas y proteínas.

### 3.3.4. Isoterma de B.E.T.

Una alternativa ya mencionada por Langmuir en 1918 fue concretada en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Se supone que sobre el complejo de sorción SO, monomolecular en el sorbato, se pueden sorber otras moléculas de gas formando 'pilas' o complejos multimoléculas o multicapa. El modelo se conoce como *modelo multicapa de BET*. El planteo original de Brunauer et al. Así como el de Langmuir es cinético y el utilizado generalmente en la literatura posterior es termodinámico-estadístico. La ecuación propuesta es:

$$a_w / (1 - a_w) * X = 1/X_0 * C + a_w * (C-1) / X_0 * C$$

La consecuencia es que esta isoterma solo es aplicable en general en el rango limitado de  $0,05 < p = p_0 < 0,35 - 0,40$  [Referencia 4].

### 3.3.5. Isoterma de G.A.B.

El modelo de adsorción de Guggenheim, Anderson y de Boer [Referencia 14] viene expresado por la siguiente ecuación de tres parámetros:

$$a_w / X = 1 / (w_1 * C * K) + ((C-2) / (w_1 * C)) * a_w + (K * (1-C) / w_1 * C) * a_w^2$$

En algunos estudios se ha detectado cierta dependencia de los parámetros de la ecuación de G.A.B. respecto a la temperatura. Teóricamente estos parámetros están relacionados con la entalpía de adsorción y la temperatura. La ecuación de G.A.B. se ajusta bien a los puntos experimentales para  $a_w$  entre 0 y 0.90 [Referencia 15].

### **3.3.6. Isoterma de Henderson**

La ecuación de Henderson (1952) es también una de las características de gran difusión en el campo de la tecnología de alimentos. Esta ecuación empírica, con una base termodinámica y que fue propuesta para todo el intervalo de humedades relativas, tiene la expresión:

$$\text{Log}\{\log[1/(1-a_w)]\} = f + n \cdot \log(100-X)$$

La ecuación de Henderson reproduce bastante bien las isotermas de equilibrio para valores de  $a_w$  entre 0.10 y 0.75 [Referencia 14].

### **3.3.7. Isoterma de Caurie**

Caurie (1970,1971) estudio los alimentos deshidratados como si se tratara de soluciones de elevada concentración, y considerando que el máximo contenido de humedad en relación con la estabilidad de los alimentos deshidratados es aproximadamente el 22%, logró establecer un modelo matemático que relacionaba  $a_w$  con el contenido de humedad de equilibrio (x):

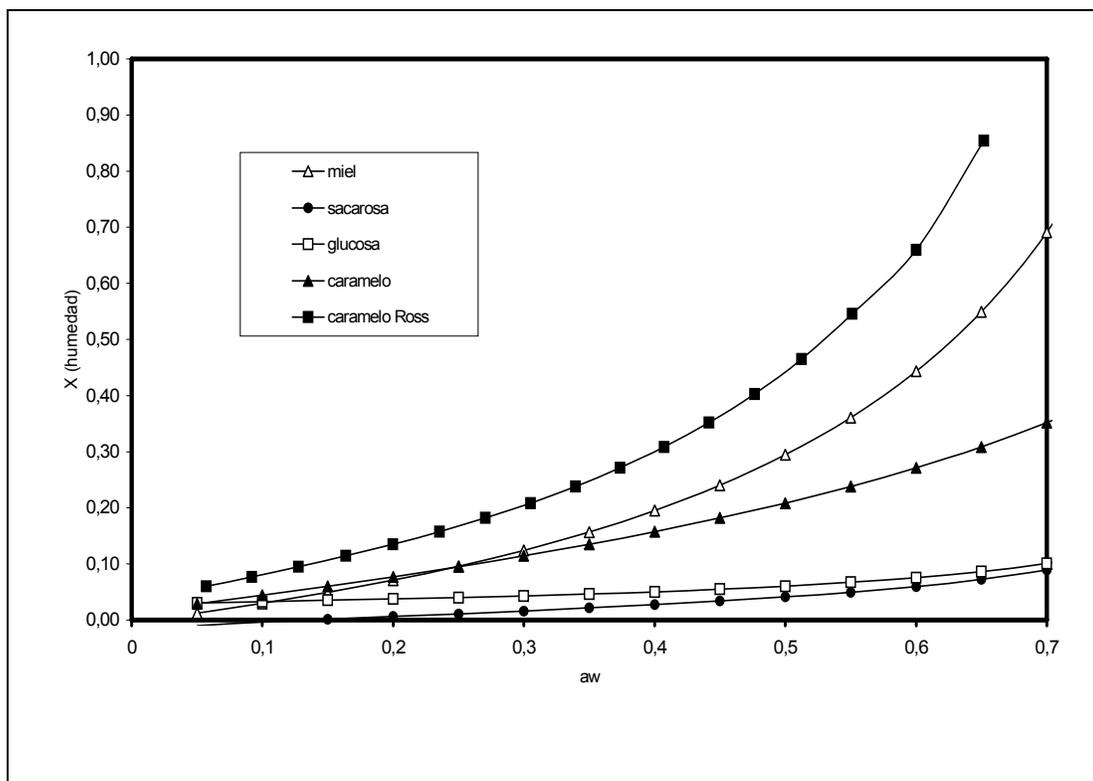
$$\text{Ln}(1/X) = 1 / (4.5 \cdot W_s) - a_w \cdot \text{Ln}(r)$$

La ecuación de Caurie se adapta bastante bien a las isotermas de humedad de equilibrio de numerosos alimentos, para valores de  $a_w$  entre 0 y 0.85 [Referencia 14].

### 3.3.8. Modelo de Curva de Sorción para la miel y el caramelo duro según Ross

Los dos ingredientes utilizados en la elaboración de caramelos de miel son glucosa y Sacarosa. Maffioly Ross modelizó las curvas de sorción de estos ingredientes:

**Figura 6.** Curvas de sorción de ingredientes y caramelo de miel y Desviación del modelo según Ross.



El modelo de Ross, indica las siguientes ecuaciones:

Para Sacarosa: Según Ross:  $\ln(a_w) = -1,8936 \cdot x_s^2 - 0,096$  con  $R^2 = 0,9140$

Para Glucosa: Según Ross:  $(a_w/(1-a_w))^x = 37,643 \cdot a_w - 2,635$  con  $R^2 = 0,6389$

En la Figura 6 se aprecian las isotermas de sorción calculadas según los modelos que mejor ajustaban los datos experimentales de los ingredientes y del caramelo.



## 4. DISEÑO DE LA PRÁCTICA EXPERIMENTAL

### 4.1. Metodología del Análisis en Laboratorio

Se inició el proceso tomando muestras de miel y de caramelo duro. Se procedió con la deshidratación de la miel o jarabe, así como del dulce duro, durante 5 horas a 260 mm. de Hg. a diferentes temperaturas dentro de 70° C y 112° C.

El procedimiento experimental para la obtención de las isotermas de sorción, se realizó, haciendo regresiones lineales para cada una de las isotermas analizadas. Para esto previamente se obtuvo la humedad y por ende, la actividad acuosa de cada muestra de concentrados utilizando el equipo higroscópico OHAUSS y el método de Money & Born, respectivamente.

Con los datos de humedad y de actividad acuosa de la miel y de la formulación del caramelo duro se obtuvieron las correspondientes isotermas de sorción. A los datos experimentales se les ajustan los modelos de Oswin, Smith, Iglesias y Chirife, BET, GAB, Henderson, Caurie, utilizando regresión lineal, eligiendo el modelo que presente el mejor coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para un intervalo de confianza del 95%.

El análisis de los azúcares reductores y totales, así como del contenido de Hidróximetilfurfural, se realizó para cada muestra de concentrados tanto de la miel como del caramelo duro, y es un indicativo de la hidrólisis de la sacarosa y de la calidad del producto.

## 4.2. Análisis de Laboratorio

### 4.2.1. Deshidratación de la miel (o sirope) y de la formulación de caramelo duro:

- *Equipo a utilizar:*

- 1 Marmita de Cocción (homogenizador) (operable a 200° C)
- 1 Cocedor (evaporador) al vacío (operable hasta 26 inch. Hg)
- 1 Termómetro (escala de 0 a 200° C)
- 1 Refractómetro (escala de 58 a 90° Brix)

- *Reactivos (Materia Prima) a utilizar para cada deshidratación:*

- 37 Kg. Azúcar Estándar (humedad 0.1%)
- 15 Kg. Glucosa 45° Bé (84.5° Brix)
- 7 Kg. Agua Potable

- *Procedimiento:*

1. Se Colocó en la marmita de Cocción (homogenizador) el agua, azúcar y glucosa en sus cantidades respectivas, y calentar a 90° C, con movimiento continuo de 60 rpm. Hasta que la miel se encuentre a 80° Brix.
2. Al tener la miel en las condiciones anteriores, se colocó en el cocedor y evaporar el agua utilizando una presión de 260 mm. de Hg (10 pulgadas de Hg) durante 5 horas, cuidando que la temperatura se mantuviera entre 70° C y 112° C, tomando muestras de miel, cada vez que la temperatura aumentó 3° C.
3. Se Realizó el mismo paso anterior, pero deshidratando la mezcla de caramelo duro, realizado con la miel anterior, utilizando el mismo cocedor y evaporando el agua retenida a una presión de 260 mm. de Hg. (10

pulgadas de Hg) durante 5 horas, cuidando que la temperatura se mantuviera entre 70° C y 112° C, tomando muestras del caramelo, cada vez que la temperatura aumentó 14° C.

#### 4.2.2. Determinación de la humedad en los Concentrados de miel y Caramelo Duro utilizando el Equipo Rotronic Hygrokorp OHAUSS:

- *Equipo a utilizar:*



- 1 Balanza-Deshumidificador Rotronic Hygrokorp OHAUSS

- *Reactivos (Miel y/o Caramelo Deshidratado) a utilizar para cada deshidratación:*

10 g Muestra de Concentrado a cada temperatura analizada.

- *Procedimiento:*

1. Se tomó la muestra pesada y se colocó dentro del equipo deshumidificador.
2. Se verificó que la temperatura al calentar fuera de 120° C y que el tiempo fuera de 15 minutos [Referencia 15].

3. Se tomó el dato de la humedad para cada corrida, tanto de la miel como del caramelo duro, a las temperaturas de deshidratación.

#### **4.2.3. Determinación de la actividad acuosa ( $a_w$ ) en los concentrados de miel y caramelo Duro por el Método de Money & Born**

Para calcular la humedad relativa de equilibrio de cada concentrado de miel y caramelo duro, se utilizó la ecuación siguiente, partiendo de la cantidad de moles obtenida de la humedad calculada por el equipo higroscópico [Referencia 4]:

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

Donde:

$H_{re}$  = humedad relativa de equilibrio

N = Número de moles por 100 g de agua.

- *Equipo a utilizar:*

No Aplica

- *Reactivos (Materia Prima) a utilizar para cada deshidratación:*

Análisis Matemático

- *Procedimiento:*

1. Se determinó el porcentaje (%) en base seca, de los ingredientes de la miel y del caramelo duro.
2. Se colocó la humedad obtenida en el Análisis Anterior.

- Se Determinaron los gramos de cada ingrediente en 100 g de agua, y luego se Calculó, por estequiometría, el número de moles de cada ingrediente en la miel y el caramelo duro.
- Se sumó el número de Moles totales y se aplicó la fórmula de Humedad Relativa. Para un fácil manejo se llenó la Tabla a continuación para cada muestra de miel y caramelo deshidratado:

Ingrediente	Base Seca (%)	Humedad (%)	g/100 g. agua	Peso Molecular	MOLES
Sacarosa	71.15			342	
Glucosa	28.85			180	
Agua	---				
<b>Total</b>	100	100			<b>N</b>

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

- Finalmente, la actividad acuosa, de cada muestra de miel y de caramelo duro a la temperatura analizada, se expresa por la humedad relativa, anteriormente obtenida, y se aplicó la fórmula siguiente:

$$a_w = H_{re}/100$$

- Se obtuvieron los registros de los datos de actividad acuosa obtenidos para cada muestra de miel y de caramelo duro a la temperatura analizada.

#### 4.2.4. Determinación de los azúcares reductores y totales por el Método de Fehling Causee Bonnans modificado (FCB) en los concentrados de miel y Caramelo Duro

- *Equipo a utilizar para cada Muestra analizada:*

- 1 Estufa de calentamiento
- 2 Buretas de 100 o 50 ml.
- 1 Pipeta Volumétrica de 25 ml
- 1 Pipeta Volumétrica de 5 ml
- 2 Pipetas de 10 ml
- 2 Balones aforados de 250 ml
- 3 Matraz Earlenmeyer de 250 ml
- 1 Beacker de 400 ml
- 2 Agitadores Magnéticos
- 1 Perilla de Succión
- 1 Embudo
- 4 Goteros
- 1 Mortero
- 1 Balanza
- 1 Cronómetro

- *Reactivos a utilizar:*

- 20 g. Concentrado de miel/Caramelo a la Temperatura analizada
- 10 l. Agua desmineralizada (destilada)
- 1 l. Solución de Fehling A (preparada previamente con 69.3 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  más 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, disueltos en un litro de agua desmineralizada)

- 1 l. Solución de Fehling B (preparado con 346.0 g de tartrato sódico potásico y 100 g de NaOH, disueltos en un litro de agua desmineralizada)
- 1 l. Hidróxido de Sodio 1 M (NaOH 1M)
- 1 l. Acido Clorhídrico 1 M (HCl 1M)
- 20 ml. Solución Azul de Metileno
- 20 ml Fenolftaleina

- *Procedimiento:*

1. Para cuantificar el contenido de azúcares reductores y totales se utiliza la valoración por el método de Fehling-Causse-Bonnans modificado [Referencia 14]. Se preparó una solución madre de concentrado de miel, o de caramelo duro, con 20 g de concentrado diluidos en 100 ml de agua estéril o desmineralizada (destilada).
2. En un matraz Earlenmeyer se pipetearon cantidades iguales (50 ml) de solución de Fehling A (preparada previamente con 69.3 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  más 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, disueltos en un litro de agua desmineralizada) y de solución de Fehling B (preparado con 346.0 g de tartrato sódico potásico y 100 g de NaOH, disueltos en un litro de agua desmineralizada), y se agitó para mezclar.
3. Se diluyeron 10 ml de la solución madre de miel con agua desmineralizada, hasta un volúmen final de 500 ml. Se colocó esta solución en una bureta de 100 ó 50 ml adaptada para que el vertido fuera rápido.
4. Se pipetearon 10 ml de solución de Fehling AB en un Earlenmeyer. Se agregaron 7 ml de agua destilada, y, desde la bureta, 15 ml de la solución diluida de miel. Se calentó hasta ebullición, y se mantuvo hirviendo de manera moderada durante 2 min. Mientras hervía, se añadió 1 ml de solución de azul de metileno al 0,2%, como indicador.

5. Se completó la titulación dentro de un tiempo total de ebullición de aproximadamente 3 minutos, mediante la adición repetida de pequeñas alícuotas (0,1 a 0,5 ml) de solución diluida de miel, hasta que el indicador se encontró decolorado (observando el color rojizo del sobrenadante).
6. Se anotó el volúmen total de solución diluida de miel añadida (suma de alícuotas), el que es X ml. Se repitió la titulación, usando los mismos 10 ml de solución de Fehling mezcla AB, pero agregando (25 – X) ml de agua destilada, y (X – 1,5) ml de solución diluida de miel desde la bureta. Se añadieron alícuotas de solución diluida de miel hasta la decoloración dentro del tiempo de ebullición aproximado de 3 min., y se anotó el volúmen de solución usado (Y ml). Para calcular el porcentaje de azúcar reductor se utilizó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ azúcar reductor} = 2000 \cdot (\text{g de miel usados para solución madre} \cdot Y)^{-1}$$

7. A 20 ml de la solución madre de miel se le agregaron 5 ml de HCl 1 M. y se adicionó agua desmineralizada, hasta un volúmen final de 100 ml. Se dejó calentar por 30 minutos para uniformizar la solución.
8. Luego del tiempo estipulado, se colocaron 5 gotas de indicador fenolftaleina, y se comenzó a neutralizar la solución agregando gotas de NaOH 1 N. hasta el punto de viraje. Cuando la solución se encontró de un color rojizo, se devolvió a su color original agregando una gota de la solución de HCl 1 M. Se agregó, a esta solución, agua desmineralizada, hasta un volúmen final de 500 ml. Se colocó esta solución en una bureta de 100 o 50 ml adaptada para que el vertido fuera rápido.
9. Se pipetearon 10 ml de solución de Fehling AB en un Earlenmeyer. Se agregaron 7 ml de agua destilada, y, desde la bureta, 15 ml de la solución neutralizada y diluida de miel. Se calentó hasta ebullición, y se

mantuvo hirviendo de manera moderada durante 2 min. Mientras hervía, se añadió 1 ml de solución de azul de metileno al 0,2%, como indicador.

10. Se completó la titulación dentro de un tiempo total de ebullición de aproximadamente 3 minutos, mediante la adición repetida de pequeñas alícuotas (0,1 a 0,5 ml) de solución diluida de miel, hasta que el indicador se encontró decolorado (observando el color rojizo del sobrenadante).
11. Se anotó el volúmen total de solución diluida de miel añadida (suma de alícuotas), el que es  $\alpha$  ml. Se repitió la titulación, usando los mismos 10 ml de solución de Fehling mezcla AB, pero agregando  $(25 - \alpha)$  ml de agua destilada, y  $(\alpha - 15,0)$  ml de solución diluida de miel desde la bureta. Se añadieron alícuotas de solución diluida de miel hasta la decoloración dentro del tiempo de ebullición aproximado de 3 min., y se anotó el volúmen de solución usado ( $\beta$  ml). Para calcular el porcentaje de azúcar total se utilizó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ azúcar total} = 40000 \cdot (\text{g de miel usados para solución madre} \cdot \beta)^{-1}$$

#### **4.2.5. Determinación del contenido de hidróximetilfurfural (HMF) por el Método Espectrofotométrico de White (1979) Modificado en los concentrados de miel y Caramelo Duro**

- *Equipo a utilizar para cada Muestra analizada:*
  - 3 Matraz Earlenmeyer de 50 o 75 ml
  - 1 Papel Whatman N° 2.
  - 2 Tubos de Ensayo
  - 1 Pipeta 10 ml
  - 1 Probeta 50 ml
  - 1 Espectrofotómetro

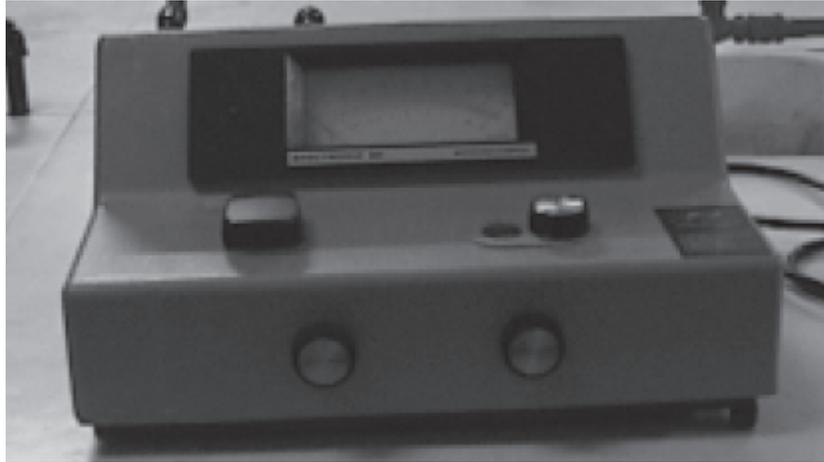
- *Reactivos a utilizar:*

- 5 g. Concentrado de miel/Caramelo a la Temperatura analizada
- 1 l. Agua desmineralizada (destilada)
- 1 l. Solución de Carrez I ( $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$ , 15% p/v)
- 1 l. Solución de Carrez II ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \times 2H_2O$ , 30% p/v)
- 1 l.  $NaHSO_3$  0.2% w/v

*Procedimiento:*

1. Se transfirieron 5 g de miel concentrada, a la temperatura específica, a un vaso de precipitado de 50 ml junto con 25 ml de agua destilada, y se agitó continuamente. Se agregaron 0,5 ml de solución Carrez I ( $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$ , 15% p/v), se añadieron 1,25 ml de solución Carrez II ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \times 2H_2O$ , 30% p/v).
2. Se mezcló y se llevó a volumen final de 50 ml con agua destilada. La solución se filtró con papel Whatman N° 2, eliminando los primeros 10 ml del filtrado. Se tomaron dos tubos de ensayo y se colocaron 4 ml de filtrado en cada uno. Se agregaron 4 ml de agua destilada en uno (muestra) y 4 ml de solución de  $NaHSO_3$  0,2% w/v en el otro (blanco de referencia).
3. Se mezcló bien y se midió la densidad óptica de la muestra contra la referencia a 284 nm y 336 nm, respectivamente. La concentración de HMF, en mg/Kg miel, se calculó con la siguiente fórmula, donde A es la absorbancia de la miel a la longitud indicada:

$\text{Cantidad de Hidróximetilfurfural} = (A_{284} - A_{336}) \cdot 149,7.$
--



4. De la misma forma se realizó para 5 g. de caramelo duro concentrado para cada una de las muestras a las temperaturas analizadas [Referencia 14].

#### **4.3. Análisis de Costo de la Investigación**

La prueba # 1 se realizó en el laboratorio de Industria Procesadora de Guatemala, debido a que el equipo, materia prima y recurso humano, se encuentran disponibles. El costo de realización total de esta prueba fue de Q 3,612.36, los cuales fueron utilizados para fines de investigación. El producto que se obtenga fue utilizado para la producción de caramelo duro y para las pruebas de laboratorio a continuación. Los cálculos del análisis de Costo por prueba, se encuentran en el anexo de esta investigación, detallando el costo por materia prima, equipo y recurso humano necesario para el desarrollo de cada prueba.

La determinación de la humedad de los productos deshidratados, se realizó en el laboratorio de Aseguramiento de Calidad de la empresa Industria Procesadora de Guatemala, ya que era más económico que lo realizara el investigador (Inspector de Aseguramiento de Calidad) a que lo realizara un

proveedor de Servicios de análisis de Laboratorio. El equipo necesario se encontró en dicho laboratorio. El costo Total de realización de esta prueba fue de Q 313.83.

La Determinación de la Actividad Acuosa por el método de Money & Born, fue un análisis matemático por medición de moles de los ingredientes de la miel y caramelo, por lo cual no fue necesario algún tipo de materia prima o equipo. Únicamente fue necesario la hora/hombre desempeñada por el investigador (Inspector de Aseguramiento de Calidad) quien realizó los análisis necesarios, para la determinación de la actividad acuosa. El costo total de realización de esta prueba analítica fue de Q 227.27, para fines de esta investigación.

Los Azúcares Reductores y Totales se realizaron en el Laboratorio de Aseguramiento de Calidad de la Industria Procesadora de Guatemala, ya que era más rentable que el investigador (Inspector de Aseguramiento de Calidad) realizara las corridas de cada producto deshidratado, a que un proveedor de análisis de laboratorio las llevara a cabo. Además, en dicho laboratorio se contaba con el equipo y los reactivos necesarios para poder llevar a cabo las pruebas. Como se puede observar en el análisis, si las pruebas las hubiera lleva a cabo un proveedor de servicios, el costo total hubiera sido de Q 3,500.00, mientras que si se realizaban en el laboratorio de NIASA, el costo era de Q 3,238.27. Cabe resaltar que este costo final, asume cristalería nueva y reactivos nuevos, lo cual no es así, ya que el equipo se compró solamente una vez y los reactivos no se acabaron del todo, por lo cual, para las pruebas restantes se utilizaron los mismos materiales y equipo. Esto concluye que los análisis de azúcares reductores y totales se realizaron, por rentabilidad, en el laboratorio de NIASA. La prueba # 5, es la única prueba que se realizó en el laboratorio de Fisicoquímica de la Escuela de Química de la Universidad de San Carlos, ya que requiere dentro del equipo, un espectrofotómetro, el cual, no fue disponible en el laboratorio de Aseguramiento de Calidad de Industria Procesadora de Guatemala. Cabe resaltar que no se realizaron las corridas por

un proveedor de Servicios de laboratorio, debido a que aumentaba el costo total. Las pruebas fueron realizadas por el Investigador (Inspector de Aseguramiento de Calidad), según la metodología mencionada con anterioridad.

Finalmente, el costo total de la investigación, tomando en cuenta todo el equipo, materia prima, recurso humano, recurso administrativo y logística de la investigación se muestra a continuación:

<b>NÚMERO DE PRUEBA</b>	<b>COSTO/ PRUEBA</b>
PRUEBA # 1	3,612.36 Q
PRUEBA # 2	313.83 Q
PRUEBA # 3	227.27 Q
PRUEBA # 4	3,238.27 Q
PRUEBA # 5	1,037.66 Q
<b>COSTO TOTAL DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>8,429.39 Q</b>

Esto indica, que la investigación total, tuvo un costo de Q 8,429.39. El costo de esta investigación será recuperable, en la medida de proporcionar a la industria de Confitería una base que demuestre, la determinación de la humedad de una forma analítica y confiable, por medio de isothermas de sorción, en función de la actividad acuosa dentro de los productos de miel y caramelo duro.



## 5. RESULTADOS

En Tabla I se presentan los datos analíticos de miel expresados en base seca, correspondientes a las distintas temperaturas de deshidratación (entre 70 °C y 91 °C).

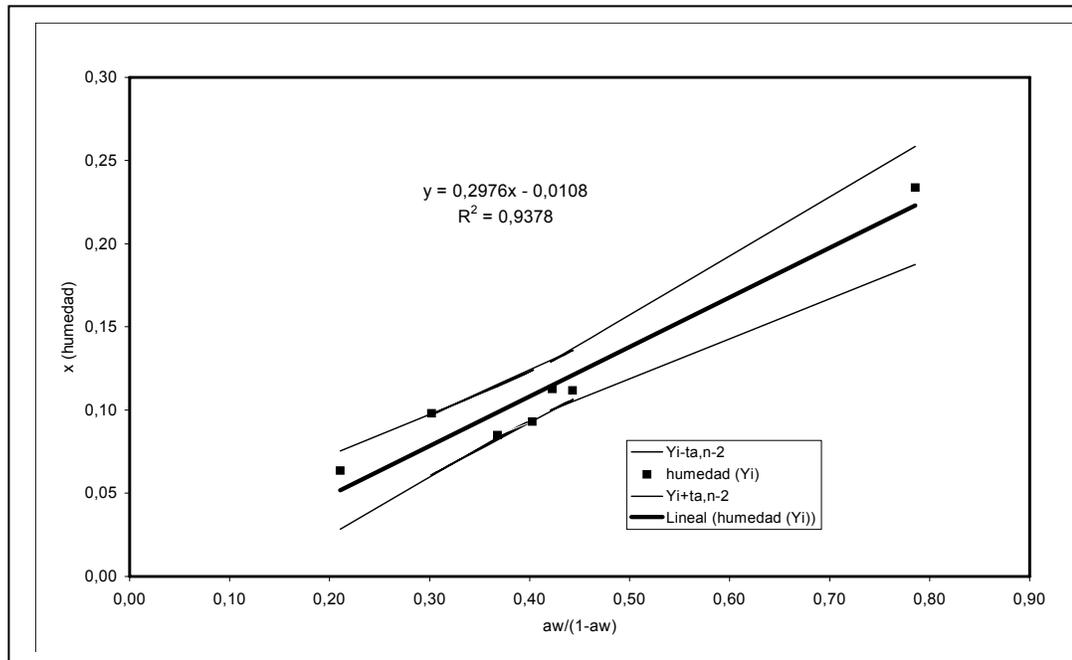
**Tabla I.** Datos analíticos promedio de la miel.

Temperatura de Deshidratación	F.C.	Humedad (gr. / gr. S.S.)	H.M.F. (gr. / gr. S.S.)	Azúcares Totales (gr. / gr. S.S.)	Azúcares Reductores (gr. / gr. S.S.)	a <sub>w</sub>
Valor Inicial	1.000	0.233	0.00005	0.857	0.737	0.440
T = 70 °C	1.098	0.095	0.00005	0.935	0.841	0.335
T = 73 °C	1.101	0.112	0.00007	0.931	0.661	0.307
T = 76 °C	1.139	0.098	0.00011	0.857	0.833	0.320
T = 79 °C	1.108	0.113	0.00010	1.026	0.697	0.297
T = 82 °C	1.120	0.085	0.00023	0.882	0.500	0.269
T = 85 °C	1.127	0.093	0.00033	0.847	0.694	0.287
T = 88 °C	1.142	0.064	0.00024	0.775	0.919	0.174
T = 91 °C	1.129	0.098	0.00019	1.525	0.961	0.232

**Tabla II.** Ecuaciones obtenidas con datos experimentales para la miel

MODELO	ECUACIÓN	R <sup>2</sup>
OSWIN	$y = 0.8414x - 0.6599$	0.7542
SMITH	$y = -0.4003x - 0.0322$	0.7757
IGLESIAS - CHIRIFE	$y = 0.2767x - 0.0101$	0.8209
BET	$y = 2.5739x + 3.2663$	0.0643
GAB	$y = -44.009x^2 + 25.446x - 0.6429$	0.4783
HENDERSON	$y = 0.7478x - 1.5875$	0.7347
CAURIE	$y = -4.2662x + 3.5308$	0.7968

**Figura 7.** Regresión lineal del modelo de Iglesias y Chirife de la miel (N=7)



En Tabla III se presentan los datos analíticos del caramelo duro expresados en base seca, correspondientes a las distintas temperaturas de deshidratación (entre 70 °C y 112 °C).

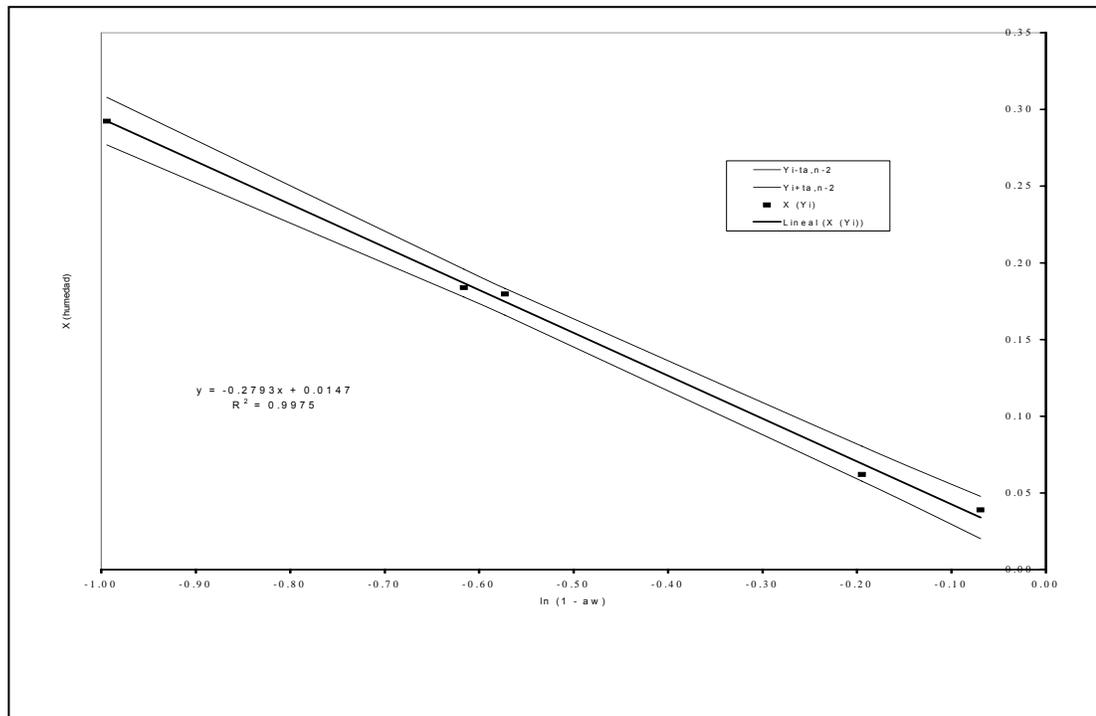
**Tabla III.** Datos analíticos Promedio del caramelo duro.

Temperatura de Deshidratación	F.C.	Humedad (gr. / gr. S.S.)	H.M.F. (gr. / gr. S.S.)	Azúcares Reductores (gr. / gr. S.S.)	$a_w$
Valor Inicial	1.000	0.292	0.000035	0.518	0.630
T = 70 °C	1.088	0.184	0.000025	0.511	0.460
T = 84 °C	1.208	0.180	0.000041	0.592	0.436
T = 98 °C	1.174	0.062	0.000051	0.788	0.177
T = 112 °C	1.220	0.039	0.000250	0.754	0.067

**Tabla IV.** Ecuaciones obtenidas con datos experimentales para el caramelo.

MODELO	ECUACIÓN	R <sup>2</sup>
OSWIN	$y = 0.6633x - 0.6926$	0.9824
SMITH	$y = -0.2802x + 0.0144$	0.9975
IGLESIAS - CHIRIFE	$y = 0.1584x + 0.037$	0.8789
BET	$y = 6.2748x + 1.7897$	0.9420
GAB	$y = -8.8168x^2 + 6.2517x + 1.5886$	0.5584
HENDERSON	$y = 1.2587x - 2.1786$	0.9768
CAURIE	$y = -3.6796x + 3.4353$	0.9892

**Figura 8.** Regresión lineal del modelo de Smith para el caramelo (N=5).





## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con los datos de humedad y  $a_w$  de la miel y de la formulación se obtuvieron las correspondientes isotermas de sorción. A los datos experimentales se les ajustaron los modelos de Oswin, Smith, Iglesias y Chirife, B.E.T, G.A.B, Henderson, Caurie, utilizando regresión lineal (Troller y Christian,1978). Para la predicción de la isoterma, se eligió el modelo que presentó el mejor coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para un intervalo de confianza del 95 %. Cabe aclarar que el método de deshidratación empleado para la miel no fue el mismo que para la formulación de caramelos de miel. Este último fue el más eficaz debido a la circulación de aire seco externo.

**Tabla V.** Variación relativa de los componentes de la miel durante la concentración: HMF, Azúcares totales y azúcares reductores.

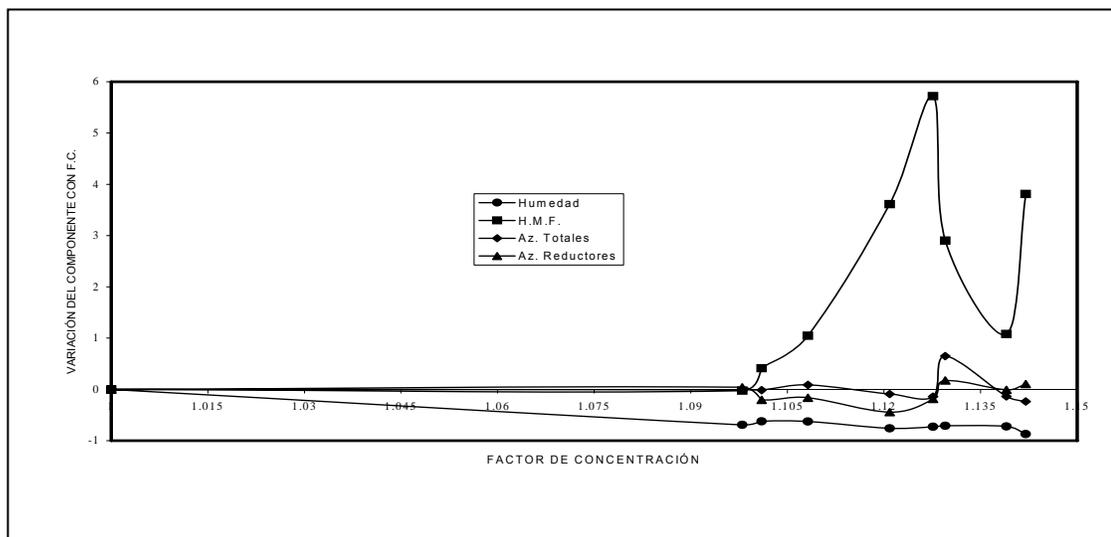
F.C.	H.M.F.	A T	A R
1	0	0	0
1,098	-0,089	-0,006	0,039
1,101	0,272	-0,013	-0,185
1,108	0,805	0,081	-0,146
1,12	3,107	-0,081	-0,394
1,127	4,856	-0,123	-0,164
1,129	2,366	0,576	0,155
1,139	0,932	-0,122	-0,008
1,142	3,203	-0,208	0,092

La Tabla II muestra la Variación Relativa (VR) de los componentes (j) de la miel calculada con la siguiente ecuación:.

$$VR_j (\text{ kg j/kg inicial } ) = ((X_j^t / FC) - X_j^0) / X_j^0$$

Donde  $X_j^t$  es la fracción másica del componente j a la temperatura de deshidratación t, en gr. de j / gr. de muestra, FC es el factor de concentración (estimado del cociente entre la masa inicial y la masa a tiempo t:  $m^0 / m^t$ ) y  $X_j^0$  es la fracción másica inicial del componente j.

**Figura 9.** Variación Relativa de los componentes de la miel: (Hidróximetilfurfural: HMF, azúcares totales: AT y azúcares reductores: AR ) en función del factor de concentración.



En primer lugar, fue necesario representar la variación relativa de los componentes de la miel en función del factor de concentración (FC), ya que se debió tener una base de la cual se debe partir, para luego, determinar si la miel, con el aumento de temperatura, tiene cambios notables en los componentes principales de la misma. Como lo muestra la Figura 9, se puede observar la esperada constancia en los azúcares totales y un incremento en la concentración de HMF y en los azúcares reductores, debido respectivamente al progreso de los procesos de caramelización e hidrólisis de la sacarosa presente en la miel.

En la Tabla II se dan las ecuaciones obtenidas del ajuste de cada modelo a los datos experimentales y los factores de correlación para la miel. De la misma se concluye que el modelo que explica el mayor porcentaje de variabilidad de los datos experimentales de miel (para 7 regresiones lineales) es el de Iglesias-Chirife, con un  $R^2$  de 0.8209, obteniéndose una pendiente positiva, de lo cual se concluyó que es necesario determinar la humedad y la actividad acuosa para la determinación de la isoterma de sorción. Esto quiere decir, que la modelización de isotermas de sorción, en función de humedades relativas de equilibrio y actividades acuosas de la miel, utilizando la isoterma de Iglesias-Chirife, por medio de regresiones lineales, es directamente proporcional y existe una fuerte atracción entre las variables mencionadas.

En la Figura 7 se da la regresión lineal simple para ajuste de los datos experimentales con el modelo de Iglesias-Chirife, con el intervalo de confianza del 95 % para 7 regresiones lineales.

Las operaciones de transferencia de masa sólido-fluido, comprende el contacto de sólidos con líquidos o gases, y la transferencia de masa ocurre en la dirección fluido a sólido. Esto se observó representado en el aumento del Factor de concentración al aumentar la temperatura para la miel, como para el caramelo.

**Tabla VI.** Variación Relativa de los componentes del caramelo durante la concentración: HMF, y azúcares reductores.

F.C.	H.M.F.	A R
1	0.00	0.00
1,088	- 0,343	- 0,093
1,174	0,241	0,296
1,208	- 0,03	- 0,054
1,22	4,855	0,193

En la Tabla IV se dan las ecuaciones obtenidas con los datos experimentales humedad-aw del caramelo y los coeficientes de correlación correspondientes. De la misma se concluye que el modelo de sorción que mejor ajusta los datos experimentales del caramelo es el de Smith con un  $R^2$  de 0.9975. La Figura 8 muestra la regresión lineal simple con el intervalo de confianza del 95 % y los puntos experimentales para el modelo de Smith. En este caso, la correlación entre la humedad y la actividad acuosa, para el caramelo, es aun mayor, aunque la pendiente es negativa. La atracción es inversamente proporcional y fuerte, por lo que la determinación de la isoterma de sorción, utilizando el modelo de Smith, se adecua perfectamente, en el caso del caramelo. Cabe también mencionar, que a mayor temperatura, tanto en la miel como en el caramelo, mayor fue la cantidad de Hidróximetilfurfural que se produce. Esto debido, a que el azúcar se va degradando y caramelizando, aumentando la cantidad de azúcares reductores y por tanto el factor de concentración. Mientras mayor fue la cantidad de Hidróximetilfurfural, menor cantidad de agua existió en la miel y en el caramelo, ya que el aumento de temperatura, se evaporó el agua que se encontraba en el producto, por tanto, la proporción de degradación de los azúcares fue mayor. Es importante recalcar, que la miel, cuando se trabajó por debajo de los 90° C, proporcionó un límite aceptable de Hidróximetilfurfural (33 mg/Kg), ya que el Código Alimentario propone el límite de 40 mg/Kg. La miel o jarabe que se elaboró, contaba con los requerimientos y criterios mínimos de aceptabilidad y tolerancia. La miel era de buena calidad y contaba con los nutrientes adecuados para su comercialización y operación para el caramelo. De igual forma, ocurre en el caramelo. Cuando aumentó la temperatura, disminuyó la humedad y la actividad acuosa, pero al mismo tiempo, aumentó la cantidad de Hidróximetilfurfural, únicamente que en menor proporción. El desarrollo de 25 mg/Kg de Hidróximetilfurfural a 112° C, fue un buen indicador, de que el desarrollo de este compuesto, en los parámetros utilizados, aumentó lentamente, por lo que tardó en desarrollarse.

## CONCLUSIONES

1. Del análisis de la variación relativa de los componentes de la miel y del caramelo, se desprendió la formación de HMF así como la hidrólisis de sacarosa durante la etapa de concentración, tanto más cuanto más avanza el proceso.
2. Las isothermas de sorción del caramelo no pudieron obtenerse a partir de la de los ingredientes utilizando un modelo de mezclas como el de Ross, debido a la fuerte interacción entre componentes a los niveles de concentración considerados. En el caso de la miel, se utilizó el modelo de Iglesias y Chirife, y en el caso del caramelo, se empleó el modelo de Smith, debido a la fuerte atracción de las variables humedad relativa de equilibrio y actividad acuosa del producto.
3. A mayor aumento de temperatura, tanto para la miel y el caramelo, mayor aumento de Hidróximetilfurfural, por lo que el control de temperatura fue esencial para la buena calidad del producto.



## RECOMENDACIONES

1. Con el propósito de avanzar en el análisis de calidad y estabilidad en el almacenamiento del producto elaborado, es aconsejable determinar la temperatura de transición vítrea.
2. Como parte importante de este trabajo, se recomienda aplicar en Industria Procesadora de Guatemala S.A., las isotermas de sorción obtenidas en la miel y en el caramelo duro, para la determinación de la vida útil del producto final, haciendo uso de las variables investigadas en este informe.
3. Aplicar, en la industria alimenticia, la investigación y desarrollo de isotermas de sorción, para la determinación de humedades y actividades acuosas del producto, manteniendo un control de la cantidad de agua en el alimento.
4. Es importante recomendar la investigación, en relación a la cantidad de Hidróximetilfurfural que se desarrolla, a todas las industrias azucareras, que manejan la temperatura como variable principal, ya que a partir de este informe, se determinó la producción de HMF por degradación de azúcares.



## BIBLIOGRAFÍA

1. BADUI D.S., **Química de los Alimentos**. España: Ed. Alhambra, 1986.
2. BENAVENT,A. Y P.Serrano Santos. **Influencia del grado de Madurez en el Contenido de Hidróximetilfurfural en Zumo de Manzana. Alim. Equipos y Tecnología**. México: Harla, 1989.
3. BOSCH, Callis.J.yJ. Serra Bonvehi **.Evolución del contenido de Hidróximetilfurfural en las mieles procesadas y situadas en el mercado española alimentaria**. España: Editorial Somosa, 1986.
4. COULTATE, T. P. **Alimentos, Química y sus Componentes**. Zaragoza: Editorial Acribia. 1996.
5. CRANE, Eva, **El libro de la miel**. México. Editorial Breviarios del Fondo de Cultura Económica, 1985.
6. DETROY, B.F., **Elaboración, envase y distribución de la miel**. Argentina: Editorial McGregor, 1979.
7. ESKIN, Michael, **Biochemistry of Food**. Inglaterra: Editorial Academic Press, 1990.
8. FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1985.

9. GIANOLA, C.. La **Industria del Chocolate, Bombones, Caramelos y Confitería**. México: Editorial Paraninfo, 1986.
10. IBARZ.A.; T.Casero; R.Miguelsanz y JPagan.. **Cinéticas de formación de Hidróximetilfurfural en concentrado de zumo de pera almacenado a diferentes temperaturas Alimentarias**. México: Editorial Harla, 1989.
11. IMÁN, Morales C., **Evaluación de las principales características del envase ideal para la miel y la influencia del material de éste sobre sus propiedades durante su conservación**. Tesis. México: UADY, 1990.
12. JAMES, C. P. Chen. **Manual del azúcar de caña**. México: Editorial Limusa, 1991.
13. JUÁREZ-SALOMO, A., Valle-Vega P., **Termo generación de Hidróximetilfurfural (HMF) en miel de abeja como parámetro de calidad**. **Tecnología de Alimentos**. Chile: Ed. Limusa, 1995.
14. MAFFIOLY, Ross, Lesa C., Stechina D. y Alvarez J.. **Modelización de la isoterma de sorción de glucosa y sacarosa**. **Series de Ciencia e Ingeniería de Alimentos**. España: Editorial Universitaria Politécnica de Valencia, Servicio de Publicaciones. 2000.
15. MARTÍNEZ, Navarrete, N.; Andrés Grau, A.; Chiralt Boix, A. y Fito Maupoey, **Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno**. España: Editorial Universitaria Politécnica de Valencia, Servicio de Publicaciones, 2000.

16. MATEU, Andrés I., Burgaz Moreno M.E., Rosello Caselles J., **La apicultura valenciana. Tradición y aprovechamiento.** España: Editorial Generalitat Valenciana, 1993.
17. MILLO, L., **Legislación Alimentaria Española.** Madrid: Editorial Revista de Derecho Privado, 1976.
18. **NORMAS Técnicas y Regulaciones de Centroamérica y MERCOSUR**  
Art. 13. E.T.Nº 3. 1995.
19. OKOS, M. R.; Narsimhan, G.; Singh, R. K. and Weitnauer, A. C.. **Food Dehydration.** Handbook of Food Engineering. Marcel Dekker. Londres: Editorial McGraw, 1992.
20. PAREDES, O., **Efectos de la temperatura y tiempos en la calidad de la miel de abeja.** Rev. Tecnología de Alimentos. México: Editorial Única, 1983.
21. POTTER, N., **La Ciencia de los Alimentos.** México: Editorial E.D.U.T.E.X.S.A., 1970.
22. ROOT, A.I., **ABC y XYZ de la Apicultura.** Argentina: Editorial Librería Hachette S.A., 1976.
23. STECHINA, D.; Lesa, C.; Maffioly, R. y Visciglio, S.. **Influencia de las Variables de Proceso sobre el Grado de Inversión de Azúcares y Formación de H.M.F. de Caramelos duros de Fruta Cítrica. III Jornadas de Investigación de la Universidad Nacional de Cuyo.** Chile: Editorial Universitaria Nacional, 1998.

24. STECHINA, D.; Lesa, C.; Coutaz, V.; Maffioly, R.; Alvarez, J. y Mulet A. **Elaboración de caramelos duros de limón. Optimización de un método de deshidratación y formulación de ingredientes. Series de Ciencia e Ingeniería de Alimentos.** España: Editorial Universitaria Politécnica de Valencia, Servicio de Publicaciones, 2000.
25. SUBOVSKY M., Sosa López A., Rolla R., Castillo A., Alemán M., **Cambios en la formación del Hidróximetilfurfural en mieles sometidas a calentamiento XXI Congreso Argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura. Universidad Nacional del Nordeste Corrientes,** Argentina. Editorial Tecnología Química, 2000.
26. TREYBAL, Robert E., **Operaciones de Transferencia de Masa.** México: Editorial McGraw-Hill, 1999.
27. TROLLER, J.; Christian, J. H. **Control of  $a_w$  and Moisture. Food Science and Technology.** Londres: Editorial Academic Press, 1978.
28. VENTURA. F.; Guerrero y J. Serra **.Influencia de la Temperatura de Almacenamiento en la Estabilidad del Zumo de naranja envasado en Tetra-Brik .Alim .Equipos y Tecnología XII.** Chile: Editorial Universitaria Nacional, 1990.

## **APÉNDICE**

### **BENEFICIOS DE LA MODELIZACIÓN DEL MEJOR AJUSTE DE ISOTERMA DE SORCIÓN, DE LA MIEL Y EL CAMELO DURO, PARA INDUSTRIA PROCESADORA DE GUATEMALA, S.A. (NIASA)**

Debido a que la mayoría de los datos experimentales con respecto a la sorción representan mediciones de equilibrio, este análisis, es un esfuerzo por corroborar una u otra teoría, de las muchas presentadas, para tratar de explicar el fenómeno de la sorción en alimentos, especialmente en la miel y en el caramelo duro. No se ha elaborado aún una teoría que explique satisfactoriamente la mayoría de las explicaciones; por lo tanto, este informe se limita a describir las características de sorción observadas más comúnmente, las cuales, para fines de este estudio, se limitan a las anteriormente explicadas.

Con este análisis se puede determinar, inicialmente, si la forma de secado para el producto terminado, es el adecuado, ya que es necesario restringir la cantidad de agua por la actividad y humedad que proporcionan al producto.

La finalidad de determinar un isoterma de sorción es necesaria en el momento de realizar un estudio cinético de las reacciones de la humedad, azúcares reductores y totales, determinando de esta forma el tiempo de cristalización y vida útil del producto de una forma matemática, utilizando para su efecto únicamente las reacciones que se están llevando a cabo y no realizar análisis de laboratorio en tiempo específico, este análisis aceleraría el resultado del tiempo de vida y hace más exacta la determinación de la misma. Un aspecto

que brindará este informe, es la cantidad de Hidróximetilfurfural (HMF), o degradante de azúcar que se obtiene en la miel y en el caramelo duro a distintas temperaturas. La conclusión que se obtiene con este análisis favorece, en toda medida, la descripción del producto en cuanto al punto de caramelización y en un análisis posterior, el tiempo en el cual el producto llega a tener la cantidad permitida de HMF por el Código Alimentario Internacional, para lo cual, el producto sea declarado de buena calidad.

Las cualidades innatas de los productos azucarados son muy sensibles al calor y pueden deteriorarse durante el almacenamiento. La miel o sirope, como producto azucarado, es también susceptible a estas transformaciones, siendo afectadas sus propiedades organolépticas, propiedades terapéuticas, contenido en enzimas y vitaminas, las que son necesarias conservar. De la misma manera, el dulce, a mayor temperatura, acelera el tiempo de vida y de creación de azúcares reductores, por lo que la determinación del isoterma de sorción dará un enfoque del efecto de la temperatura y actividad del agua en la miel y el caramelo duro como productos azucarados.

Existen varios isotermas de sorción propuestos, la finalidad de los mismos es proporcionar un análisis de la humedad y actividad acuosa del producto alimenticio en su propio equilibrio a la temperatura indicada. Esto es esencial debido que el agua, como medio de vida, puede llegar a degradar el producto terminado, y es necesario seguir analizando el producto elaborado en Industria Procesadora de Guatemala, S.A. (NIASA), en la medida en que la formulación o temperatura de elaboración de la miel y del caramelo cambien.

## **ANEXOS**



## DATOS CALCULADOS

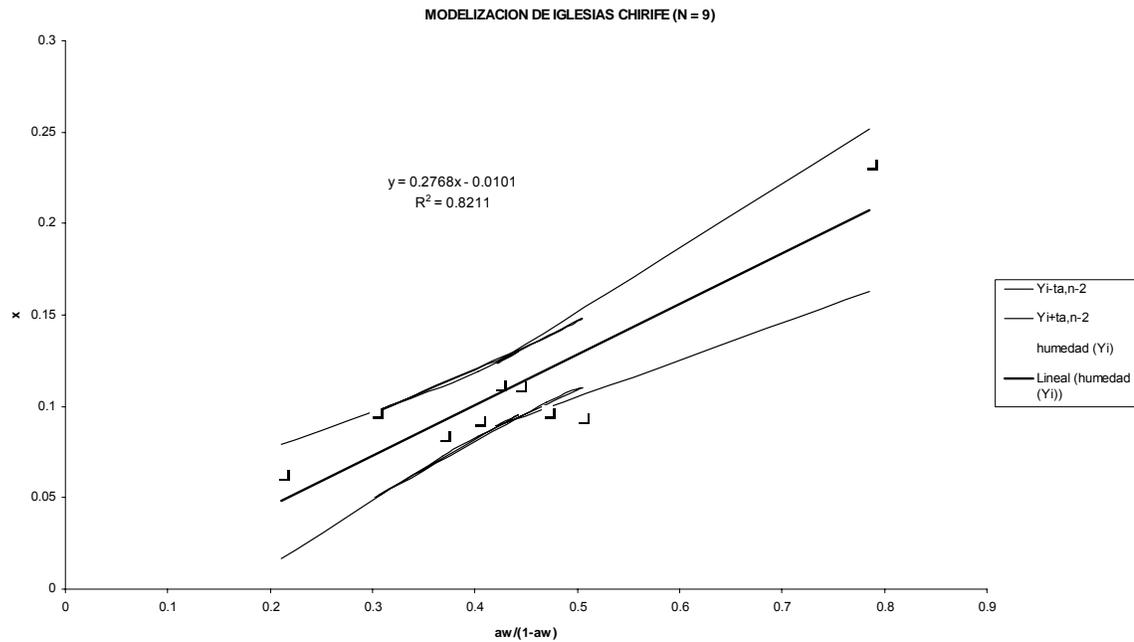
**Tabla VII.** Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para nueve regresiones lineales (n=9)

aw	n	aw/(1-aw) (Xi)	Humedad (Yi)	Xi <sup>2</sup>	Yi <sup>2</sup>	Xi*Yi
0.44	1	0.78571	0.23381	0.61735	0.05467	0.18371
0.297	2	0.42248	0.11263	0.17849	0.01269	0.04758
0.307	3	0.44300	0.11173	0.19625	0.01248	0.04950
0.232	4	0.30208	0.09800	0.09125	0.00960	0.02960
0.32	5	0.47059	0.09782	0.22145	0.00957	0.04603
0.335	6	0.50376	0.09469	0.25377	0.00897	0.04770
0.287	7	0.40252	0.09311	0.16203	0.00867	0.03748
0.269	8	0.36799	0.08501	0.13542	0.00723	0.03128
0.174	9	0.21065	0.06372	0.04438	0.00406	0.01342

**Tabla VIII.** Ajuste de los datos obtenidos de la miel, para nueve regresiones lineales

aw	N	Yi(ajustado)	Yi-Yi(ajustado)	Yi+ta,n-2	Yi-ta,n-2
0.44	1	0.2073	0.0265	0.2515	0.1632
0.297	2	0.1068	0.0058	0.1242	0.0894
0.307	3	0.1125	-0.0007	0.1298	0.0951
0.232	4	0.0735	0.0245	0.0966	0.0504
0.32	5	0.1201	-0.0223	0.1379	0.1023
0.335	6	0.1293	-0.0346	0.1484	0.1102
0.287	7	0.1013	-0.0082	0.1190	0.0835
0.269	8	0.0917	-0.0067	0.1107	0.0727
0.174	9	0.0482	0.0156	0.0793	0.0170

**Figura 10.** Modelización de la Isotherma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel, para nueve regresiones lineales (n=9)



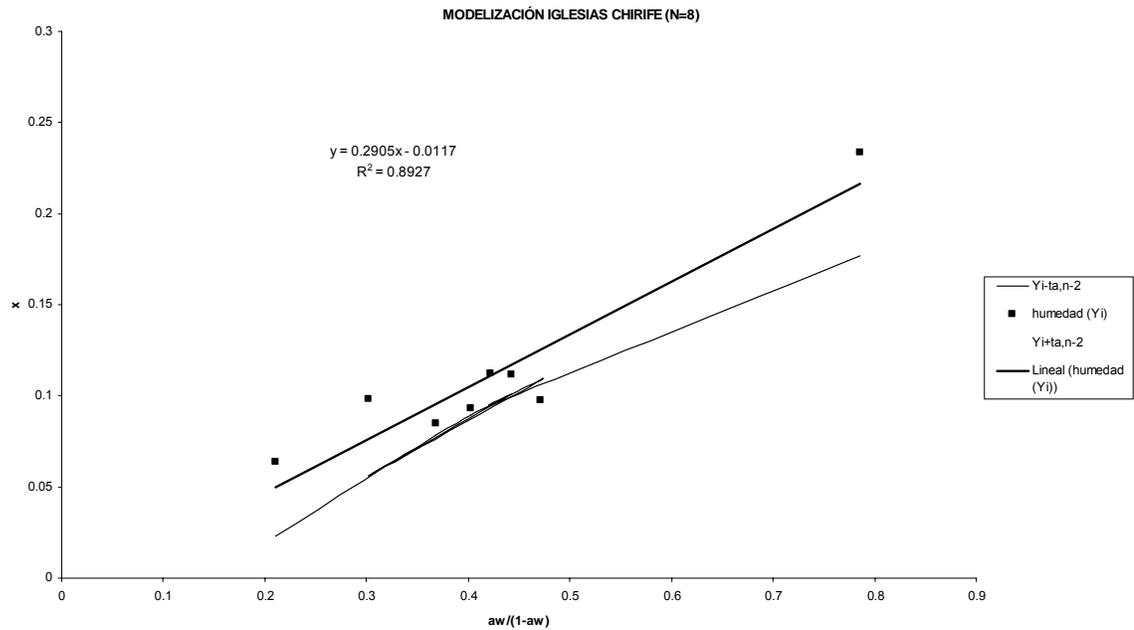
**Tabla IX.** Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para ocho regresiones lineales (n=8)

aw	n	aw/(1-aw) (Xi)	Humedad (Yi)	Xi <sup>2</sup>	Yi <sup>2</sup>	Xi*Yi
0.44	1	0.78571	0.23381	0.61735	0.05467	0.18371
0.297	2	0.42248	0.11263	0.17849	0.01269	0.04758
0.307	3	0.44300	0.11173	0.19625	0.01248	0.04950
0.232	4	0.30208	0.098	0.09125	0.00960	0.02960
0.32	5	0.47059	0.09782	0.22145	0.00957	0.04603
0.287	6	0.40252	0.09311	0.16203	0.00867	0.03748
0.269	7	0.36799	0.08501	0.13542	0.00723	0.03128
0.174	8	0.21065	0.06372	0.04438	0.00406	0.01342

**Tabla X.** Ajuste de los datos obtenidos de la miel, para ocho regresiones lineales

aw	n	Yi(ajustado)	Yi-Yi(ajustado)	Yi+ta,n-2	Yi-ta,n-2
0.44	1	0.2166	0.0172	0.2561	0.1770
0.297	2	0.1111	0.0016	0.1269	0.0953
0.307	3	0.1170	-0.0053	0.1329	0.1011
0.232	4	0.0761	0.0219	0.0962	0.0560
0.32	5	0.1250	-0.0272	0.1415	0.1086
0.287	6	0.1053	-0.0122	0.1212	0.0893
0.269	7	0.0952	-0.0102	0.1121	0.0784
0.174	8	0.0495	0.0142	0.0763	0.0227

**Figura 11.** Modelización de la Isoterma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel, para ocho regresiones lineales (n=8)



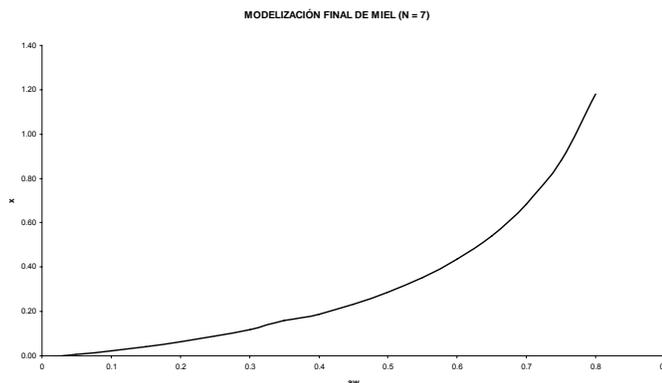
**Tabla XI.** Cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para siete regresiones lineales (n=7)

aw	n	aw/(1-aw) (Xi)	Humedad (Yi)	Xi^2	Yi^2	Xi*Yi
0.44	1	0.78571	0.23381	0.61735	0.05467	0.18371
0.297	2	0.42248	0.11263	0.17849	0.01269	0.04758
0.307	3	0.44300	0.11173	0.19625	0.01248	0.04950
0.232	4	0.30208	0.098	0.09125	0.00960	0.02960
0.287	5	0.40252	0.09311	0.16203	0.00867	0.03748
0.269	6	0.36799	0.08501	0.13542	0.00723	0.03128
0.174	7	0.21065	0.06372	0.04438	0.00406	0.01342

**Tabla XII.** Ajuste de los datos obtenidos de la miel, para siete regresiones lineales (n=7)

aw	N	Yi(ajustado)	Yi-Yi(ajustado)	Yi+ta,n-2	Yi-ta,n-2
0.44	1	0.2231	0.0107	0.2586	0.1876
0.297	2	0.1150	-0.0023	0.1297	0.1003
0.307	3	0.1211	-0.0094	0.1359	0.1062
0.232	4	0.0791	0.0189	0.0971	0.0612
0.287	5	0.1090	-0.0159	0.1238	0.0943
0.269	6	0.0988	-0.0137	0.1141	0.0834
0.174	7	0.0519	0.0118	0.0755	0.0284

**Figura 12.** Modelización Final de la Isotherma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos de la miel, para siete regresiones lineales (n=7)



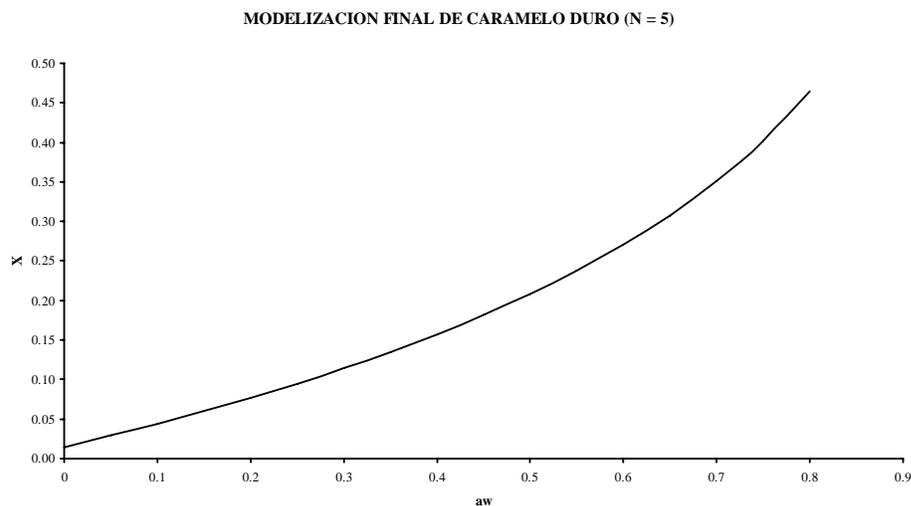
**Tabla XIII.** Cálculos realizados de la obtención de datos del caramelo duro, para cinco regresiones lineales (n=5)

Aw	n	Ln (1-aw) (Xi)	X (Yi)	Xi^2	Yi^2	Xi*Yi
0.63	1	-0.99425	0.29232	0.98854	0.08545	-0.29064
0.46	2	-0.61619	0.18385	0.37969	0.03380	-0.11329
0.436	3	-0.57270	0.17966	0.32799	0.03228	-0.10289
0.177	4	-0.19480	0.06213	0.03795	0.00386	-0.01210
0.067	5	-0.06935	0.03896	0.00481	0.00152	-0.00270

**Tabla XIV.** Ajuste de los datos obtenidos del caramelo duro, para cinco regresiones lineales (n=5)

aw	n	Yi(ajustado)	Yi-Yi(ajustado)	Yi+ta,n-2	Yi-ta,n-2	(Yi-Yi(ajustado))^2
0.63	1	0.2924	-0.0001	0.3079	0.2769	0.000000
0.46	2	0.1868	-0.0029	0.1959	0.1777	0.000009
0.436	3	0.1746	0.0050	0.1834	0.1659	0.000025
0.177	4	0.0691	-0.0070	0.0805	0.0577	0.000048
0.067	5	0.0340	0.0049	0.0478	0.0203	0.000024

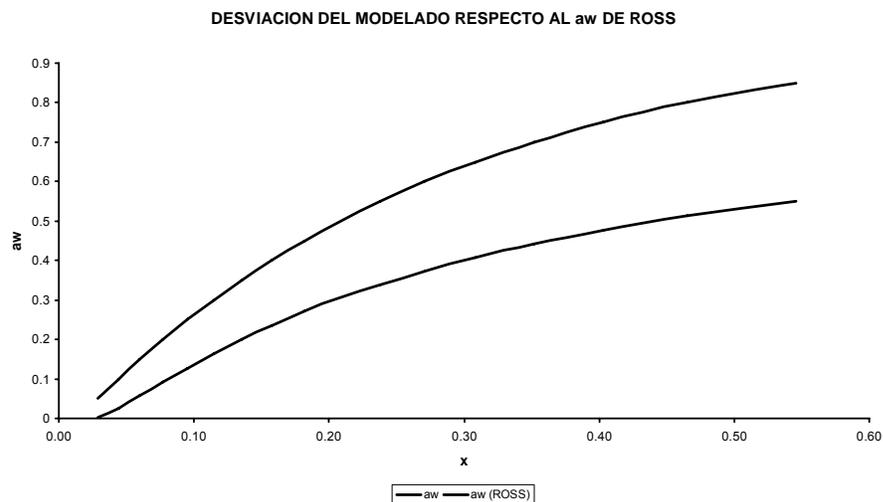
**Figura 13.** Modelización Final de la Isotherma de Iglesias & Chirife en el ajuste de datos del caramelo duro, para cinco regresiones lineales (n=5)



**Tabla XV.** Modelización conjunta de ingredientes de miel y caramelo.

aw	X (miel)	X (sacarosa)	X (glucosa)	X (caramelo)
0.85	1.6832	0.2282	0.2021	0.5460
0.8	1.1872	0.1505	0.1515	0.4654
0.75	0.8896	0.1128	0.1212	0.4028
0.7	0.6912	0.0892	0.1010	0.3518
0.65	0.5495	0.0725	0.0865	0.3086
0.6	0.4432	0.0598	0.0757	0.2711
0.55	0.3605	0.0496	0.0673	0.2381
0.5	0.2944	0.0411	0.0605	0.2086
0.45	0.2403	0.0338	0.0550	0.1819
0.4	0.1952	0.0273	0.0504	0.1575
0.35	0.1570	0.0215	0.0464	0.1351
0.3	0.1243	0.0162	0.0431	0.1143
0.25	0.0960	0.0111	0.0402	0.0950
0.2	0.0712	0.0062	0.0376	0.0769
0.15	0.0493	0.0013	0.0352	0.0599
0.1	0.0299	-0.0039	0.0330	0.0439
0.05	0.0124	-0.0101	0.0306	0.0288

**Figura 14.** Desviación de la Isoterma Modelada con respecto a la actividad acuosa de Ross, en la miel analizada.



**Tabla XVI.** Ajuste del Modelo de Ross en conjunto con los ingredientes de miel y caramelo

X (caramelo)	aw	aw (ROSS)	aw(miel)	aw(glucosa)	aw(sacarosa)	aw+ (glucosa)	Xs^2 (sacarosa)
0.8538	0.95	0.6518	0.74393	0.9644899	0.908464016		
0.6596	0.9	0.6002	0.69256	0.9540349	0.908464016		
0.5460	0.85	0.5510	0.65167	0.9444714	0.895264272	0.944471423	0.007730591
0.4654	0.8	0.5125	0.61539	0.9348546	0.890879535	0.934854632	0.010323806
0.4028	0.75	0.4764	0.58158	0.9247454	0.885785224	0.92474544	0.013352754
0.3518	0.7	0.4415	0.5492	0.9138185	0.879790251	0.913818498	0.016939604
0.3086	0.65	0.4073	0.51763	0.9017579	0.872667228	0.901757917	0.021233285
0.2711	0.6	0.3734	0.48649	0.8882058	0.864132598	0.888205773	0.02642426
0.2381	0.55	0.3394	0.45549	0.8727187	0.853824045	0.872718683	0.032762976
0.2086	0.5	0.3052	0.42439	0.8547151	0.841271082	0.854715067	0.040585928
0.1819	0.45	0.2705	0.39304	0.833398	0.82585486	0.833397997	0.050354532
0.1575	0.4	0.2354	0.36128	0.8076309	0.806752328	0.807630908	0.062715133
0.1351	0.35	0.1998	0.32898	0.7757233	0.782858472	0.77572334	0.078594702
0.1143	0.3	0.1638	0.29602	0.7350367	0.752679417	0.735036682	0.099358729
0.0950	0.25	0.1276	0.26229	0.6812026	0.714191305	0.681202553	0.127082035
0.0769	0.2	0.0918	0.22766	0.6064232	0.664673036	0.606423229	0.165034614
0.0599	0.15	0.0571	0.19205	0.49531	0.600569233	0.495310047	0.218601041
0.0439	0.1	0.0252	0.15532	0.3131388	0.51759179	0.313138756	0.297136427
0.0288	0.05	0.0013	0.11737	0.0270442	0.411705998	0.027044163	0.418024497



## ANÁLISIS DE ERROR

1. Análisis de error para los cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para nueve regresiones lineales (n=9).

	$aw/(1-aw) (X_i)$	Humedad ( $Y_i$ )	$X_i^2$	$Y_i^2$	$X_i \cdot Y_i$
Sumatoria	3.90879	0.99052	1.90038	0.12793	0.48631
Valor medio	0.43431	0.11			
Sxx	0.20275	suma de cuadrados corregidos de xi			
Sxy	0.05612	suma de cuadrados corregidos de productos cruzados x e y			
$B_1 = S_{xy}/S_{xx}$	0.2768	Pendiente			
$B'_0 = Y_{mdio}$	0.1101				
$B_0$	-0.0101	Ordenada al origen			
$S_{yy}$	0.02	suma de cuadrados corregidos de yi			
$SSr = MSr$	0.015532	Regresión			
$SSe$	0.00	error residual			
$MSe$	0.0004836	media de cuadrados del error residual			
$F_0$	32.120	distribución F			
para $t_{\alpha, n-2}(95\%, 6)$	2.365	Calculo del intervalo de confianza			
$R^2$	0.821				

2. Análisis de error para los cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para ocho regresiones lineales (n=8).

	$aw/(1-aw) (X_i)$	Humedad ( $Y_i$ )	$X_i^2$	$Y_i^2$	$X_i \cdot Y_i$
Sumatoria	3.40503	0.89583	1.64661	0.11897	0.43861
Valor medio	0.42563	0.11			
Sxx	0.19733	suma de cuadrados corregidos de xi			
Sxy	0.05732	suma de cuadrados corregidos de productos cruzados x e y			
$B_1 = S_{xy}/S_{xx}$	0.2905	Pendiente			
$B'_0 = Y_{mdio}$	0.1120				
$B_0$	-0.0117	Ordenada al origen			
$S_{yy}$	0.01865	suma de cuadrados corregidos de yi			
$SSr = MSr$	0.016649	Regresión			
$SSe$	0.002002	error residual			
$MSe$	0.0003337	media de cuadrados del error residual			
$F_0$	49.899	distribución F			
para $t_{\alpha, n-2}(95\%, 6)$	2.447	Calculo del intervalo de confianza			
$R^2$	0.893				

3. Análisis de error para los cálculos realizados de la obtención de datos de la miel, para siete regresiones lineales (n=7).

	aw/(1-aw) (Xi)	Humedad (Yi)	Xi <sup>2</sup>	Yi <sup>2</sup>	Xi*Yi
Sumatoria	2.93444	0.79801	1.42515	0.10940	0.39258
Valor medio	0.41921	0.11			
Sxx	0.19502	suma de cuadrados corregidos de xi			
Sxy	0.05805	suma de cuadrados corregidos de productos cruzados x e y			
B1=Sxy/Sxx	0.2976	Pendiente			
B' 0 = Ymdio	0.1140				
B0	-0.0108	ordenada al origen			
Syy	0.01842	suma de cuadrados corregidos de yi			
SSr = MSr	0.017277	regresión error			
SSe	0.001145	residual			
MSe	0.0002291	media de cuadrados del error residual			
F0	75.427	distribución F			
para ta,n-2(95%,6)	2.571	Calculo del intervalo de confianza			
R <sup>2</sup>	0.938				

4. Análisis de error para los cálculos realizados de la obtención de datos del caramelo duro, para cinco regresiones lineales (n=5).

	aw/(1-aw) (Xi)	Humedad (Yi)	Xi <sup>2</sup>	Yi <sup>2</sup>	Xi*Yi
Sumatoria	-2.4473	0.75692	1.73897	0.15691	-0.52162
Valor medio	-0.4895	0.15			
Sxx	0.5411	suma de cuadrados corregidos de xi			
Sxy	-0.1511	suma de cuadrados corregidos de productos cruzados x e y			
B1=Sxy/Sxx	-0.2793	Pendiente			
B' 0 = Ymdio	0.1514				
B0	0.0147	ordenada al origen			
Syy	0.0423	suma de cuadrados corregidos de yi			
SSr = MSr	0.0422	regresión error			
SSe	0.0001	error residual			
MSe	0.0000	media de cuadrados del error residual			
F0	1190.7656	distribución F			
para ta,n-2(95%,10)	3.1820	Calculo del intervalo de confianza			
R <sup>2</sup>	0.9975				

## MODELIZACIÓN DE ISOTERMAS DE SORCIÓN

Figura 15. Regresión lineal del modelo de Oswin para la miel analizada.

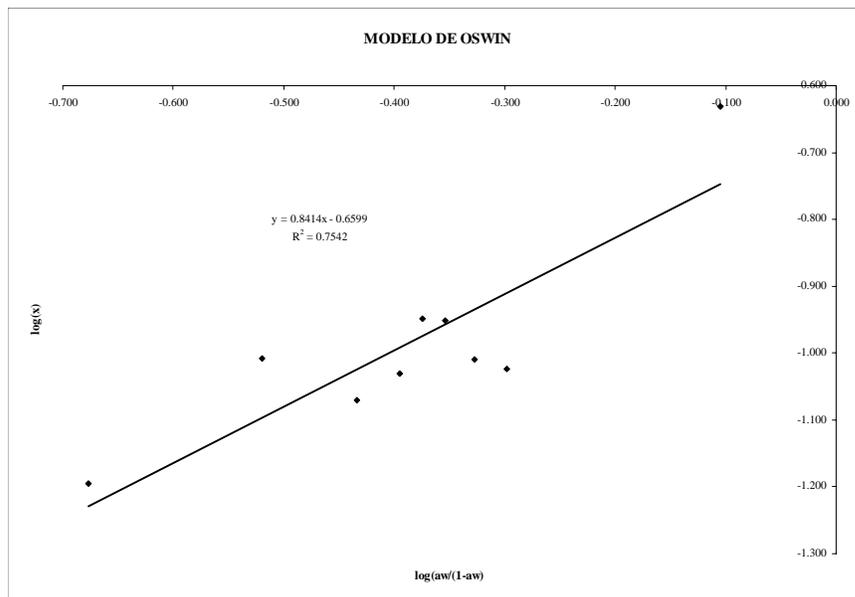
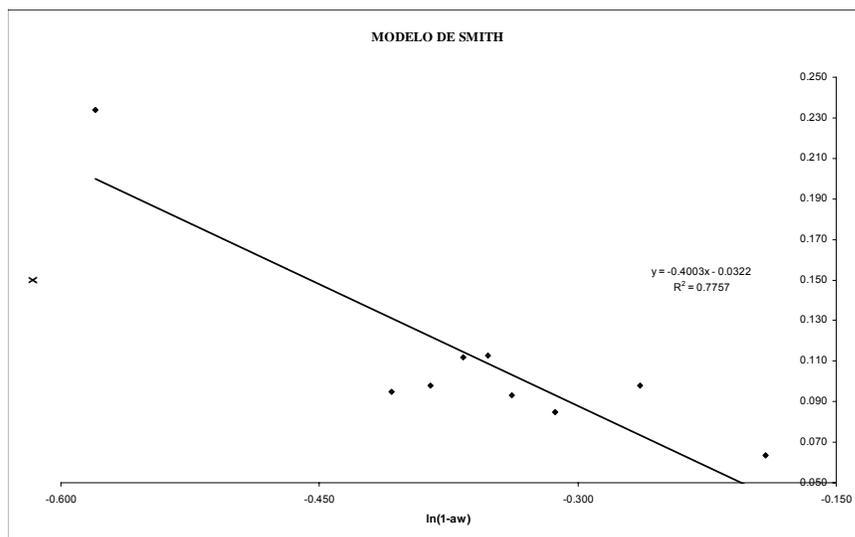
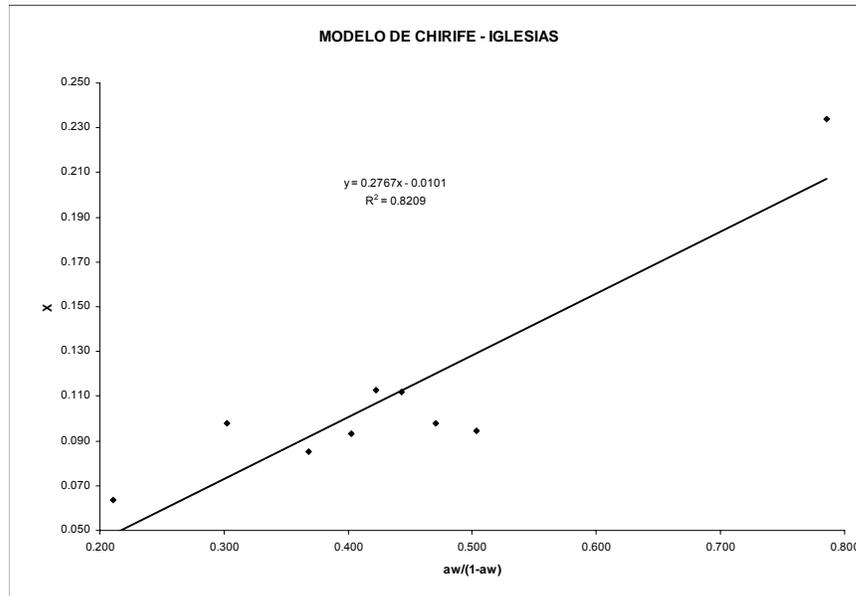


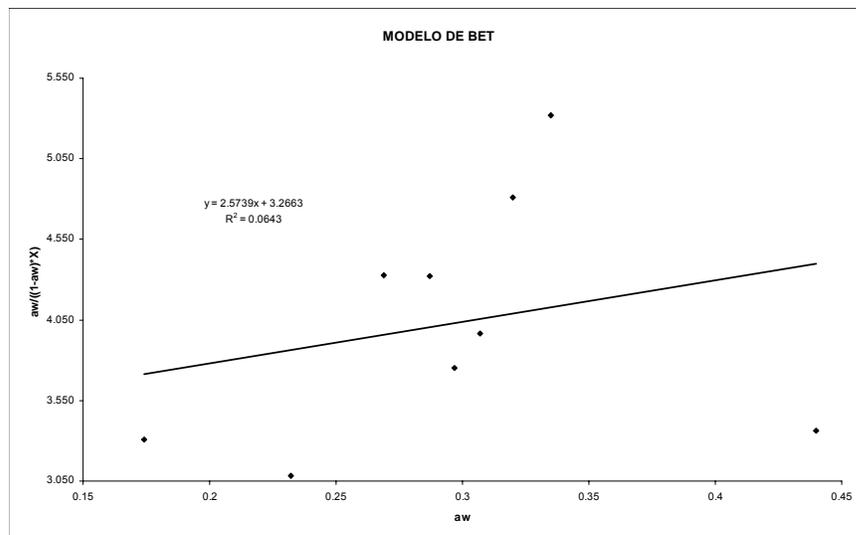
Figura 16. Regresión lineal del modelo de Smith para la miel analizada.



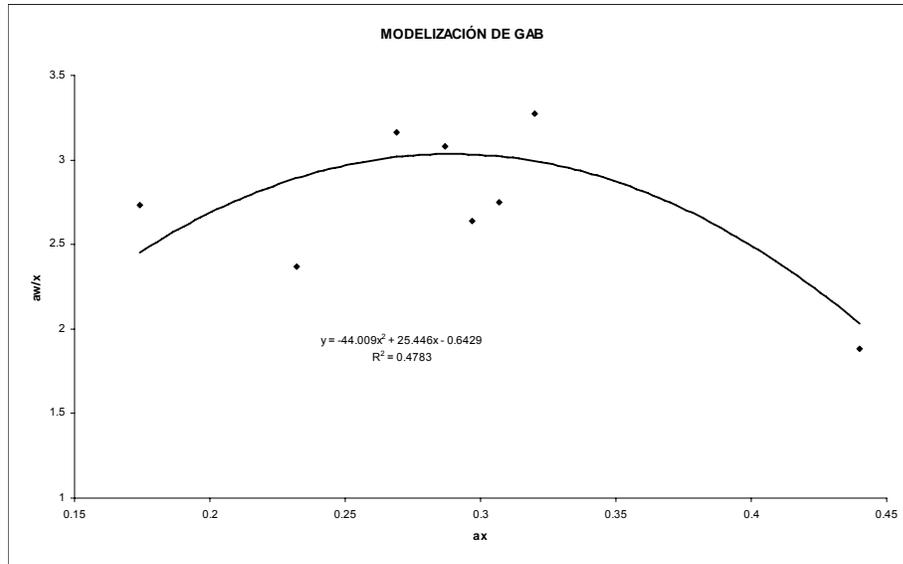
**Figura 17.** Regresión lineal del modelo de Iglesias-Chirife para la miel analizada.



**Figura 18.** Regresión lineal del modelo de BET para la miel analizada.



**Figura 19.** Regresión lineal del modelo de GAB para la miel analizada.



**Figura 20.** Regresión lineal del modelo de Oswin para la miel analizada.

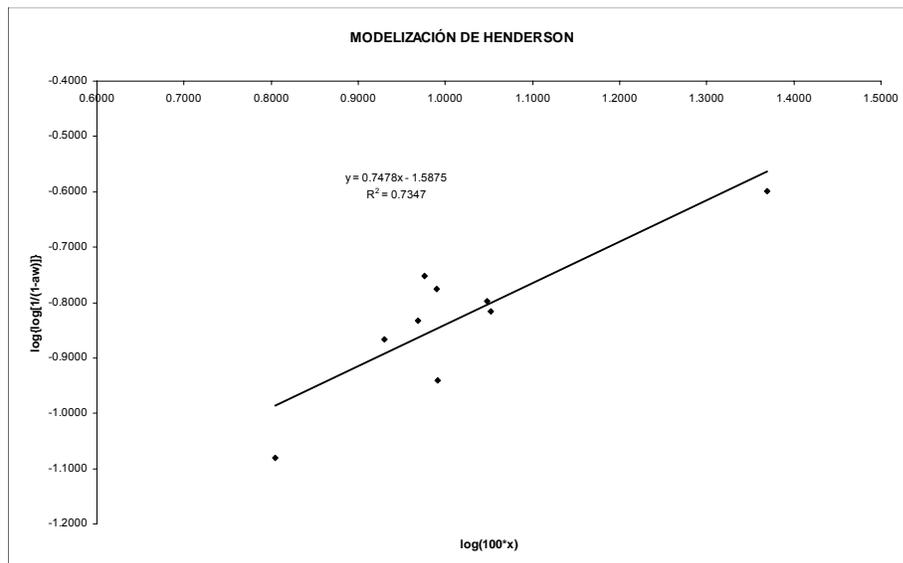
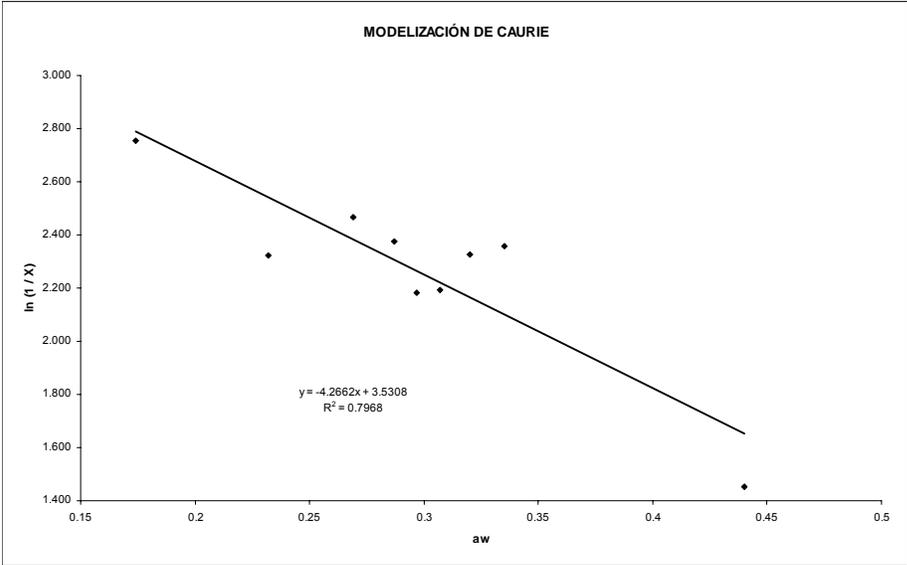


Figura 21. Regresión lineal del modelo de Caurie para la miel analizada.



## ANÁLISIS DE COSTO DE LA INVESTIGACIÓN

**Tabla XVII.** Costo de deshidratación de la miel y caramelo duro

Materia Prima	Kg. Base Húmeda	Costo/Kg. (Q)	Costo Total (Q)
Azúcar	37	3.67 Q	<b>135.79 Q</b>
Glucosa	15	4.13 Q	<b>61.95 Q</b>
Agua	7	1.65 Q	<b>11.55 Q</b>
<b>Total Materia Prima</b>	59		<b>209.29 Q</b>

Equipo	Potencia KW	Horas-Maquina	Costo Kwatt/h (Q)	Costo Total (Q)	Costo Equipo
Marmita (60rpm)	25	2	3.50 Q	<b>175.00 Q</b>	8,750.00 Q
Cocedor (evap) (20 in Hg)	35	10	3.50 Q	<b>1,225.00 Q</b>	24,500.00 Q
Termómetro				<b>140.00 Q</b>	
Refractómetro				<b>750.00 Q</b>	
Carrito Transportador				<b>150.00 Q</b>	250.00 Q
Mesa de Enfriamiento				<b>750.00 Q</b>	3,500.00 Q
<b>Total Equipo</b>				<b>3,190.00 Q</b>	37,000.00 Q

Recurso Humano	Cantidad de Personal	Horas-Hombre	Costo Operc/h (Q)	Costo Total (Q)
Operador de Equipo	1	15	14.20 Q	<b>213.07 Q</b>

<b>COSTO PRUEBA # 1:</b>	<b>3,612.36 Q</b>	A realizar en Empresa Industria Procesadora de Guatemala
--------------------------	-------------------	--

**Fuente:** Área de Logística, Mantenimiento y Administración. Empresa Industria Procesadora de Guatemala S.A. (NIASA)

**Tabla XVIII.** Costo de la determinación de la humedad de la miel y del caramelo deshidratado, utilizando el equipo Rotronic Hygroskop OHAUSS

<b>Materia Prima</b>	<b># de Corridas</b>	<b>gramos útil/corrida</b>	<b>Costo/g (Q)</b>	<b>Costo Total (Q)</b>
Concentrado de Miel Deshidratada	5	10	0.06 Q	<b>2.88 Q</b>
Concentrado de Caramelo Deshidratado	5	10	0.06 Q	<b>2.88 Q</b>
<b>Total Materia Prima</b>	10	20		<b>5.76 Q</b>

<b>Equipo</b>	<b>Potencia KW</b>	<b>Horas Trabajadas</b>	<b>Costo Kwatt/h (Q)</b>	<b>Costo Total (Q)</b>
Balanza Deshumidificadora OHAUSS	25	2.5	3.50 Q	<b>218.75 Q</b>
Platos de Aluminio				<b>10.00 Q</b>
Aluminio				<b>22.50 Q</b>
<b>Total Equipo</b>				<b>251.25 Q</b>

<b>Recurso Humano</b>	<b>Cantidad de Personal</b>	<b>Horas-Hombre</b>	<b>Costo Operc/h (Q)</b>	<b>Costo Total (Q)</b>
Investigador	1	2.5	22.73 Q	<b>56.82 Q</b>

\* Si la prueba la realiza un proveedor de servicios de laboratorio:

<b>Análisis de Laboratorio</b>	<b># de Corridas</b>	<b>Costo Análisis/corrida (Q)</b>	<b>Costo Total (Q)</b>
Análisis por proveedor de Servicio	10	125.00 Q	1,250.00 Q

<b>COSTO PRUEBA # 2:</b>	<b>313.83 Q</b>	A realizar en Empresa Industria Procesadora de Guatemala
--------------------------	-----------------	--

**Fuente:** Área de Logística, Mantenimiento y Administración. Empresa Industria Procesadora de Guatemala S.A. (NIASA)

**Tabla XIX.** Costo de la determinación de la actividad acuosa de la miel y del caramelo deshidratado, utilizando el Método de Money & Born

Materia Prima	# de Corridas	gramos útil/corrida	Costo/g (Q)	Costo Total (Q)
Ninguna	0	0	0.00 Q	0.00 Q
<b>Total Materia Prima</b>	0	0		0.00 Q

Equipo	Potencia KW	Horas Trabajadas	Costo Kwatt/h (Q)	Costo Total (Q)
Ninguno	0	0	3.50 Q	0.00 Q
<b>Total Equipo</b>				0.00 Q

Recurso Humano	Cantidad de Personal	Horas-Hombre	Costo Operc/h (Q)	Costo Total (Q)
Investigador	1	10	22.73 Q	227.27 Q

* Si la prueba la realiza un proveedor de servicios de laboratorio:			
Análisis de Laboratorio	# de Corridas	Costo Análisis/corrida (Q)	Costo Total (Q)
Análisis por proveedor de Servicio	10	175.00 Q	1,750.00 Q

<b>COSTO PRUEBA # 3:</b>	<b>227.27 Q</b>	A realizar en Empresa Industria Procesadora de Guatemala
--------------------------	-----------------	--

**Fuente:** Área de Administración. Empresa Industria Procesadora de Guatemala S.A. (NIASA)

**Tabla XX.** Costo de la determinación de los azúcares reductores y totales de la miel y del caramelo deshidratado, utilizando el Método de Fehling Causse Bonnans Modificado (FCB)

Materia Prima	# de Corridas	cantidad utilizada/corrida (g)	Costo/l (Q)	Costo Tot (Q)
Solución de Fehling A	10	0.100	225.00 Q	225.00 Q
Solución de Fehling B	10	0.100	225.00 Q	225.00 Q
Acido Clorhídrico	10	0.050	300.00 Q	150.00 Q
Hidróxido de Sodio	10	0.050	250.00 Q	125.00 Q
Fenoltaleina	10	0.001	170.00 Q	1.70 Q
Solución de Azul de Metileno	10	0.002	150.00 Q	3.00 Q
Concentrado de Miel Deshidratada	10	6.000	0.06 Q	3.46 Q
Concentrado de Caramelo Deshidratado	10	6.000	0.06 Q	3.46 Q
Agua Desmineralizada	10	0.700	24.00 Q	168.00 Q
<b>Total Materia Prima</b>	10	13.003		904.61 Q

Equipo	Cantidad	Horas Trabajadas	Costo KW/h (Q)	Costo Uni	Costo Tot (Q)
Estufa de Calentamiento	1	2.00	3.50 Q	175.00 Q	175.00 Q
Balanza Deshumidificadora OHAUSS	1	0.10	3.50 Q	8.75 Q	8.75 Q
Bureta de 100 o 50 ml	2			250.00 Q	500.00 Q
Pipeta Volumétrica 25ml	1			35.00 Q	35.00 Q
Pipeta Volumétrica 5ml	1			25.00 Q	25.00 Q
Pipetas de 10 ml	2			20.00 Q	40.00 Q
Balones aforados de 250ml	2			125.00 Q	250.00 Q
Matraz Earlenmeyer de 250ml	3			75.00 Q	225.00 Q
Beacker de 400ml	1			65.00 Q	65.00 Q
Agitadores Magnéticos	2			12.00 Q	24.00 Q
Perilla de Succión	1			25.00 Q	25.00 Q
Embudo	1			55.00 Q	55.00 Q
Goterros	4			2.50 Q	10.00 Q
Soporte de Bureta	1			350.00 Q	350.00 Q
Mortero	1			175.00 Q	175.00 Q
Cronometro	1			30.00 Q	30.00 Q
<b>Total Equipo</b>	25				1,992.75 Q

Recurso Humano	Cantidad de Personal	Horas-Hombre	Costo Operc/h (Q)	Costo Total (Q)
Investigador	1	15	22.73 Q	340.91 Q
<b>COSTO PRUEBA # 4:</b>	<b>3,238.27 Q</b>	A realizar en Empresa Industria Procesadora de Guatemala		

Fuente: Área de Logística y Mantenimiento. Empresa Industria Procesadora de Guatemala S.A. (NIASA). Laboratorio LASER.

**Tabla XXI.** Costo de la determinación del contenido de hidróximetilfurfural de la miel y del caramelo deshidratado, utilizando el Método Espectrofotométrico de White.

Materia Prima	# de Corridas	cantidad utilizada/corrida (g)	Costo/l (Q)	Costo Tot (Q)
Solución de Carrez I	10	0.00050	1,550.00 Q	7.75 Q
Solución de Carrez II	10	0.00125	1,550.00 Q	19.38 Q
Solución de NaHSO <sub>3</sub>	10	0.00400	1,150.00 Q	46.00 Q
Concentrado de Miel Deshidratada	10	5.00000	0.06 Q	2.88 Q
Concentrado de Caramelo Deshidratado	10	5.00000	0.06 Q	2.88 Q
Agua Desmineralizada	10	0.10000	24.00 Q	24.00 Q
<b>Total Materia Prima</b>	10	10.10575		102.89 Q

Equipo	Cantidad	Horas Trabajadas	Costo KW/h (Q)	Costo Uni	Costo Tot (Q)
Espectrofotómetro	1	5.00	3.50 Q	437.50 Q	437.50 Q
Matraz Erlenmeyer de 50ml o 75ml	3			50.00 Q	150.00 Q
Tubos de Ensayo	2			10.00 Q	20.00 Q
Papel Whitman No. 2	1			5.00 Q	5.00 Q
Pipetas de 10 ml	1			20.00 Q	20.00 Q
Probeta 50 ml.	1			75.00 Q	75.00 Q
<b>Total Equipo</b>	9				707.50 Q

Recurso Humano	Cantidad de Personal	Costo Operc/h (Q)	Costo Total (Q)
Investigador	1	22.73 Q	227.27 Q

* Si la prueba la realiza un proveedor de servicios de laboratorio:			
Análisis de Laboratorio	# de Corridas	Costo Análisis/corrida (Q)	Costo Total (Q)
Análisis por proveedor de Servicio	10	485.00 Q	4,850.00 Q

<b>COSTO PRUEBA # 5:</b>	<b>1,037.66 Q</b>	A realizar en Laboratorio de Físicoquímica Escuela de Química USAC
--------------------------	-------------------	--

Fuente: Área de Logística y Mantenimiento. Empresa Industria Procesadora de Guatemala S.A. (NIASA). Laboratorio LASER.