



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

**PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE
HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata* Thunb) POR MEDIO DE
DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE
EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS**

William Alexander Villegas Herrera

Asesorado por la Inga. Telma Maricela Cano Morales
e Ing. Mario José Mérida Meré

Guatemala, enero de 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE
HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata* Thunb) POR MEDIO DE
DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE
EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

WILLIAM ALEXANDER VILLEGAS HERRERA
ASESORADO POR LA INGA. TELMA MARICELA CANO MORALES
E ING. MARIO JOSÉ MÉRIDA MERÉ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, ENERO DE 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
VOCAL V	Br. Sergio Alejandro Donis Soto
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Casta Petrona Zeceña Zeceña
EXAMINADOR	Ing. Víctor Manuel Monzón Valdéz
EXAMINADOR	Ing. César Alfonso García Guerra
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

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

PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata* Thunb) POR MEDIO DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha mayo de 2013.



William Alexander Villegas Herrera



Guatemala, 04 de Octubre de 2013

Ingeniero
Victor Manuel Monzón Valdez
Director Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Presente.

Ingeniero Monzón:

Por medio de la presente HACEMOS CONSTAR que hemos revisado y dado nuestra aprobación al Informe Final del trabajo de graduación titulado **“PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata* Thunb) POR MEDIO DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS”**, del estudiante de Ingeniería Química William Alexander Villegas Herrera quien se identifica con el carné número 2005-16304.

Sin otro particular nos suscribimos de usted.

Atentamente,

INGENIERO QUÍMICO
Mario José Mérida Meré
Colegiado 1411

Ing. Qco. Mario José Mérida Meré
Coordinador
Laboratorio de Investigación
de Extractos Vegetales –LIEXVE–
Asesor



INGENIERA QUÍMICA
Telma Maricela Cano M.
Colegiada 433

Inga. Qca. Telma Maricela Cano Morales
Directora
Centro de Investigaciones de Ingeniería / CII
Asesora





Guatemala, 24 de octubre de 2013
Ref. EI.Q.TG-IF.068.2013

Ingeniero
Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el Acta TG-049-2013-IF le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **William Alexander Villegas Herrera.**

Identificado con número de carné: **2005-16304.**

Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO.**

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata Thunb*) POR MEDIO DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por los Ingenieros Químicos: **Telma Maricela Cano Morales y Mario José Mérida Meré.**

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

“ID Y ENSEÑAD A TODOS”

Ing. Otto Raúl de León de Paz
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ACREDITADO POR
Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería
Período 2009 - 2015





El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **WILLIAM ALEXANDER VILLEGAS HERRERA** titulado: "**PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*EUGENIA CARYOPHYLLATA THUNB*) POR MEDIO DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS**". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, noviembre 2013

Cc: Archivo
VMMV/ale



DTG. 007.2014

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DEL CLAVO DE OLOR (*Eugenia caryophyllata* Thunb) POR MEDIO DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA, VARIANDO TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISOLVENTE EN UNA EMPRESA COMERCIALIZADORA DE ESPECIAS**, presentado por el estudiante universitario **William Alexander Villegas Herrera**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:

Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 14 de enero de 2014

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

Dios padre	Por ser el centro de todo y por derramar su amor incondicional en mi vida.
Jesucristo	Por estar dispuesto a dar su vida por mí.
Espíritu Santo	Por guiarme y consolarme en cada decisión y situación.
Mis padres	Rolando Villegas y Blanca Herrera. Por el esfuerzo, ejemplo y amor brindados.
Mi hermano	Erik Villegas. Por ser ejemplo en su vida profesional y personal.
Mis abuelas	María Corona y Casimira Moreira. Por ser ejemplo de lucha y por el cariño brindados.
Mi tío	Guillermo Villegas. Por el apoyo brindado a mi familia cuando lo necesitamos.
Mis asesores	Ing. Telma Cano e Ing. Mario Mérida. Por su apoyo y guía para la realización de mi trabajo de graduación.

AGRADECIMIENTOS A:

La Universidad de San Carlos de Guatemala	Por el orgullo de pertenecer a tan prestigiosa casa de estudios.
Facultad de Ingeniería	Por brindarme las herramientas para desarrollarme como profesional.
LIEXVE	Laboratorio de Investigación de Extractos Vegetales. Por facilitar sus instalaciones y equipos para la realización de mi trabajo de graduación.
Mis amigos	Alejandro Santa Cruz y Gerson Velásquez. Por su apoyo durante la etapa de formación profesional.
Mis compañeras de trabajo	Luisa Fernanda y Claudia Polanco. Por su apoyo durante la realización de mi trabajo de graduación.
Inga. Brenda González	Por su apoyo incondicional y por ayudarme en mi formación profesional.
Ing. Víctor Monzón	Por su apoyo como director de la Escuela de Ingeniería Química

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN.....	XI
OBJETIVOS.....	XIII
Hipótesis.....	XIV
INTRODUCCIÓN	XV
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Determinación del contenido de humedad	1
1.2. Métodos comúnmente utilizados	1
1.2.1. Método de secado al horno	2
1.2.2. Método de secado en termobalanza.....	2
1.3. Trabajos de graduación elaborados sobre el tema.....	2
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Las especias.....	3
2.2. Aceites esenciales	4
2.3. Control de calidad de las especias	4
2.3.1. Preparación de la muestra.....	4
2.3.2. Examen microscópico.....	4
2.3.3. Determinación de humedad.....	5
2.3.4. Determinación de cenizas totales	5
2.3.5. Extracto etéreo o de cloruro de metileno, no volátiles.....	6

2.3.6.	Determinación de la esencia	7
2.3.7.	Identificación de las esencias de las especias	7
2.3.8.	Análisis sensorial de la esencia.....	8
2.3.9.	Aspectos toxicológicos	8
2.4.	Clavo de olor	9
2.4.1.	Origen.....	9
2.4.2.	Componentes	10
2.4.3.	Presencia de elementos trazas	10
2.4.4.	Usos	10
2.5.	Humedad y microbiología en alimentos	11
2.6.	Determinación de humedad	14
2.6.1.	Definición de humedad.....	15
2.6.2.	Métodos de secado	16
2.6.3.	Método por secado de estufa	16
2.6.4.	Método por secado en estufa de vacío	18
2.6.5.	Método de secado en termobalanza	19
2.6.6.	Método de destilación azeotrópica	19
2.6.7.	Método de Karl Fischer	20
2.7.	Destilación.....	21
2.7.1.	Teoría de la destilación	22
2.7.2.	Destilación fraccionada	22
2.7.3.	Destilación por vapor.....	24
2.7.4.	Destilación al vacío	25
2.7.5.	Destilación azeotrópica	25
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	29
3.1.	Variables	29
3.2.	Delimitación del campo de estudio.....	29
3.3.	Recursos humanos disponibles	30

3.4.	Recursos materiales disponibles	30
3.4.1.	Infraestructura.....	31
3.5.	Técnica Cuantitativa	31
3.5.1.	Procedimiento para la determinación del porcentaje de humedad del clavo de olor utilizando el método de destilación azeotrópica.....	32
3.6.	Análisis estadístico	33
3.6.1.	Diseño experimental	33
3.6.2.	Sumatorias y medias para cada tratamiento y análisis de varianza	35
3.6.3.	Análisis de hipótesis	36
4.	RESULTADOS	39
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
	CONCLUSIONES	49
	RECOMENDACIONES	51
	BIBLIOGRAFÍA.....	53
	APÉNDICES	55
	ANEXOS	73

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) en función del disolvente a diferentes tamaños de partícula ..	40
2.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) en función del tamaño de partícula utilizando diferentes disolvente	41
3.	Porcentaje de humedad del clavo de olor en función del tamaño de partícula por método de termobalanza.....	42
4.	Comparación de métodos para determinar porcentaje de humedad en el clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb)	43

TABLAS

I.	Arreglo rectangular para tratamientos con tres réplicas	34
II.	Experimento general factorial de dos factores con r observaciones	35
III.	Análisis de varianza para un diseño de bloques aleatorizado	36
IV.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) por destilación azeotrópica para tamaño de partícula entre mesh 10 y 40.....	39
V.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) por destilación azeotrópica para tamaño de partícula entre mesh 50 y 80.....	39
VI.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) por destilación azeotrópica con tolueno como disolvente	40

VII.	Porcentaje de humedad del clavo de olor (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb) por destilación azeotrópica con xileno como disolvente41
VIII.	Porcentaje de humedad del clavo de olor por termobalanza a distintos tamaños de partícula42

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
a_w	Actividad de agua
atm	Atmósfera
°C	Grados Celsius
K	Grados Kelvin
g	Gramo
Ha	Hipótesis alternativa
Ho	Hipótesis nula
μ	Media aritmética
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mm Hg	Milímetro de mercurio
min	Minuto
nm	Nanómetro
α	Nivel de confianza
ppm	Partes por millón
p	Presión de vapor del agua
po	Presión de vapor del agua a cierta temperatura

GLOSARIO

Aceite esencial	Son mezclas de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas, que dan el aroma característico a algunas flores, árboles, frutos, hierbas, especias y semillas.
Azeótropo	Es una mezcla líquida de dos o más compuestos químicos que hierven a temperatura constante y que se comportan como si estuviesen formadas por un solo componente.
Destilación	Es la operación de separar mediante vaporización y condensación en los diferentes componentes líquidos, sólidos disueltos en líquidos o gases licuados de una mezcla, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de las sustancias.
Disolvente orgánico	Es una sustancia que permiten la dispersión de otra sustancia en esta a nivel molecular o iónico.
Granulometría	Es la distribución de los tamaños de las partículas y se determina por análisis de tamices.
Inmiscible	Que no se puede mezclar sin existir separación de fases.

Mesh	Número de orificios por pulgada lineal en un filtro o malla.
Moler	Reducir un cuerpo sólido a polvo o pequeñas partículas por presión o fricción.
Termobalanza	Aparato utilizado para determinar el porcentaje de humedad en muestras orgánicas.
Volátil	Sustancia que se evapora fácilmente.

RESUMEN

Con el objetivo de proponer una metodología alterna para la obtención del porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb), se realizaron análisis de contenido de humedad aplicando el método de destilación azeotrópica, utilizando diferentes solventes orgánicos y distintas granulometrías. Dentro del estudio se realizó la comparación del método de destilación con el de termobalanza utilizado actualmente.

Para realizar la extracción del agua contenida en el clavo de olor molido se sumergió por completo la muestra en el solvente de arrastre y se procedió a destilar, recolectando el agua condensada en la parte inferior cerrada del recipiente o trampa graduada, finalizando el análisis hasta tener un volumen constante de agua.

Se eligieron tolueno ($C_6H_5CH_3$) y xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$) para la destilación, por su inmiscibilidad con el agua y punto de ebullición cercano al de esta, así como partículas de clavo de olor entre mesh 10 al 40 y 50 al 80 por ser las granulometrías más comunes obtenidas al moler el clavo a nivel industrial.

Se realizaron tres repeticiones del método de destilación para cada combinación disolvente-tamaño de partícula y por medio del análisis de varianza se determinó que no existió diferencia significativa en el porcentaje de humedad por la influencia de las variables mencionadas, como efecto conjunto.

Por último se comparó el método de termobalanza con el de destilación azeotrópica y se determinó que con el método de termobalanza se puede reportar hasta 3,4 veces más de porcentaje de humedad que el contenido real que posee el clavo de olor.

OBJETIVOS

General

Proponer una metodología alterna por medio de destilación azeotrópica para determinar el porcentaje de humedad del clavo de olor y analizar si existe diferencia en los resultados al variar disolvente y tamaño de partícula

Específicos

1. Determinar el porcentaje de humedad obtenido por destilación azeotrópica al utilizar dos granulometrías diferentes para el clavo de olor (partículas entre mesh 10-40 y 50-80).
2. Determinar el porcentaje de humedad por destilación azeotrópica al utilizar tolueno y xileno como disolventes para el clavo de olor con base a la normativa técnica COGUANOR NGO 34 153 h2 (determinación del contenido de humedad en especias y condimentos).
3. Comparar el método de termobalanza con respecto al método de destilación azeotrópica.

Hipótesis

El porcentaje de humedad del clavo de olor al ser determinado por medio del método de destilación azeotrópica, puede ser afectado significativamente por el disolvente y el tamaño de partícula.

Hipótesis nula

Ho: El porcentaje de humedad del clavo de olor al ser determinado por medio del método de destilación azeotrópica, no se ve afectado significativamente por el disolvente y por el tamaño de partícula.

$$\mu_1 = \mu_2$$

Hipótesis alternativa

Ha: El porcentaje de humedad del clavo de olor al ser determinado por medio del método de destilación azeotrópica, se ve afectado significativamente por el disolvente y tamaño de partícula.

$$\mu_1 \neq \mu_2$$

INTRODUCCIÓN

Una de las responsabilidades más importantes del Departamento de Aseguramiento de Calidad en cualquier empresa de alimentos es obtener resultados reales y exactos, tanto fisicoquímicos como microbiológicos de cualquier producto que se está proporcionando a un cliente, ya que estos resultados permiten confirmar que se ofrece un producto que cumple con las especificaciones acordadas por ambas partes y que el producto mantendrá sus propiedades organolépticas y de inocuidad a lo largo de su vida útil.

Uno de los parámetros fisicoquímicos de importancia en las especias es la cantidad de agua que estas poseen o el porcentaje de humedad, ya que este determina si existe agua libre en el producto por medio de la cual los microorganismos puedan crecer, desarrollarse y reproducirse, causando deterioro y descomposición del producto. Existen varios métodos para determinar el contenido de humedad, entre estos se puede mencionar método con estufa, termobalanza, destilación azeotrópica, Karl Fischer, entre otros. La elección del método depende del tipo de muestra a analizar y sus propiedades, la exactitud requerida y la rapidez para la obtención de resultados.

Actualmente en La Empresa Comercializadora de Especias se utiliza un método con termobalanza para la determinación del porcentaje de humedad, el cual se basa en la evaporación del agua de una muestra por medio la aplicación de calor, midiendo la pérdida de peso hasta que este permanece constante, obteniendo resultados en un tiempo corto y con el empleo de una pequeña cantidad de muestra.

Al ser el clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) una de las especias con mayor cantidad de aceite esencial (por lo menos 13 %), no solamente se evapora el agua de la muestra sino también los componentes volátiles del aceite, lo que resulta en la obtención de porcentajes altos que no reflejan únicamente el contenido de humedad.

Para productos como las especias y condimentos tanto la American Spices Trade Association como Official Methods of Analysis of AOAC International, recomiendan el método de destilación azeotrópica para la determinación de la humedad. A nivel nacional la Comisión Guatemalteca de Normas en su norma COGUANOR NGO 34 153 h2 (determinación del contenido de humedad en especias y condimentos), establece la destilación para determinación del porcentaje de humedad en especias y condimentos.

Para lo anterior expuesto se propuso un método alternativo para la determinación del porcentaje de humedad por medio de destilación azeotrópica para obtener resultados más reales del contenido de humedad para el clavo de olor. Se realizó un análisis de varianza bifactorial para determinar si el disolvente y tamaño de partícula afectan el porcentaje de humedad obtenido por destilación y además se compararon los resultados entre el método de destilación azeotrópica y el de termobalanza.

1. ANTECEDENTES

1.1. Determinación del contenido de humedad

Para la industria alimenticia, la determinación del porcentaje de humedad ha sido uno de los análisis más importantes y a la vez más complicados debido a la dificultad de obtener datos confiables y precisos.

La importancia de este parámetro surgió con la necesidad de determinar la estabilidad de los alimentos durante su vida de anaquel, tener un mejor manejo y procesamiento óptimo en actividades industriales como la molienda de cereales y la imposición de estándares legales por parte de los gobiernos para garantizar al consumidor la adquisición de alimentos de calidad, no productos con exceso de agua entre otras.

1.2. Métodos comúnmente utilizados

Debido a la facilidad y conveniencia con la que se obtienen resultados, el método de secado al horno y el método con termobalanza han sido los métodos más comunes, utilizados para la determinación del porcentaje de humedad.

1.2.1. Método de secado al horno

Uno de los primeros métodos utilizados para la medición de humedad ha sido el método de secado al horno, donde la muestra se colocaba en condiciones específicas y se calculaba la pérdida de humedad de manera indirecta a través del peso de la muestra. El valor obtenido dependía en gran manera del tipo de horno utilizado, sus condiciones, tiempo y temperatura de secado.

Entre los inconvenientes de este método estaban: la descomposición de otros constituyentes del alimento, pérdida de constituyentes volátiles como ácidos butírico, propiónico, alcoholes, esterres, aldehídos y tiempos largos para la obtención de resultados.

1.2.2. Método de secado en termobalanza

Similar al término de secado en horno la determinación se hace de manera indirecta, calentando la muestra y monitoreando la pérdida de peso hasta obtener un peso constante. A pesar de un método mucho más rápido que el de secado en horno, presenta inconvenientes similares ya que se utilizan temperaturas elevadas.

1.3. Trabajos de graduación elaborados sobre el tema

En 1999 se realizó un estudio comparativo de dos métodos de análisis para obtener un mejor resultado de humedad por medio del agua por destilación con respecto al método peso-peso en resina. Por medio del análisis estadístico se llegó a la conclusión que el método de destilación reportó valores más exactos que el método de secado en horno.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Las especias

Son sustancias de origen vegetal aromáticas, cuyos sabores y olores, sirven para sazonar los platillos de todas las cocinas a nivel internacional. Su nombre proviene del latín *species* y desde tiempos antiguos, se usaron en varias partes del mundo para condimentar comidas y bebidas.

La canela es la especia más antigua de la que se tiene referencia debido a que se menciona en la biblia; y se tiene la idea que en Oriente fue donde se originaron las especias de mayor valor, como el jengibre y el clavo.

Las especias deben sus aromas y sabores a los aceites esenciales que contienen. Estos componentes fueron desarrollados por las plantas a lo largo de su evolución como un medio para combatir el ataque de los herbívoros y resultan de gran funcionalidad para el hombre.

Se puede tomar como ejemplo el anís. Los frutos de esta planta contienen hasta veinticinco compuestos aromáticos (anetol, linalol, timol, eugenol, limoneno, etc). El anetol se encuentra en una proporción más elevada en el anís y este componente resulta muy agradable al paladar humano porque es muy dulce. Se sabe que posee trece veces más de dulzura que el azúcar y es uno de los antibacterianos, fungicidas e insecticidas más reconocidos el cual puede resultar tóxico para el ser humano cuando se toma en cantidades elevadas.

2.2. Aceites esenciales

Son mezclas de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas que dan el aroma característico a algunas flores, árboles, frutos, hierbas, especias, semillas y a ciertos extractos de origen animal (almizcle, civeta, ámbar gris).

Se trata de productos químicos intensamente aromáticos, no grasos (por lo que no se enrancian), volátiles por naturaleza (se evaporan rápidamente) y livianos (poco densos). Son insolubles en agua, levemente solubles en vinagre, y solubles en alcohol, grasas, ceras y aceites vegetales.

2.3. Control de calidad de las especias

Es de gran importancia poder garantizar que las especias, como productos agrícolas, han sido cultivadas, recolectadas y tratadas de forma que se asegure que los productos cumplen estos requisitos mínimos de calidad.

2.3.1. Preparación de la muestra

Por lo general en la industria se comercializan productos molidos los cuales se puedan analizar de forma directa, si la especia es entera se tritura por un molino adecuado o con mortero.

2.3.2. Examen microscópico

El análisis al microscopio continúa siendo una de las mejores técnicas para la identificación de la autenticidad de las especias así como su grado de contaminación por materias extrañas.

Los métodos químicos permiten reconocer si una especia está agotada en sus componentes volátiles o aceites esenciales (esencia) e identificar si una especia ha sido alterada o insuficientemente purificada (por ejemplo que contenga tierra, arena, etc) y por ende contiene partes de la planta que no aportan las características de aroma o sabor esperadas.

2.3.3. Determinación de humedad

Debido a los componentes volátiles de las especias se recomiendan dos métodos para la determinación del contenido de humedad. Uno es el método volumétrico de destilación azeotrópica donde se utiliza un disolvente como el tolueno para evaporar el agua de la muestra y medir el volumen de agua recolectado.

Para especias como ají, pimentón, ajo y cebolla, la determinación de humedad se puede realizar en una estufa al vacío, a 70 °C y 25 mm de presión, durante 6 horas aproximadamente.

2.3.4. Determinación de cenizas totales

Las cenizas de un alimento son un término analítico equivalente al residuo inorgánico que queda después de calcinar la materia orgánica. Las cenizas normalmente, no son las mismas sustancias inorgánicas presentes en el alimento original, debido a las pérdidas por volatilización o a las interacciones químicas entre los constituyentes.

El valor principal de la determinación de cenizas (y también de las cenizas solubles en agua, la alcalinidad de las cenizas y las cenizas insolubles en ácido) es que supone un método sencillo para determinar la calidad de ciertos alimentos, por ejemplo en las especias y en la gelatina es un inconveniente un alto contenido en cenizas. Las cenizas de los alimentos deberán estar comprendidas entre ciertos valores, lo cual facilitará en parte su identificación.

En los vegetales predominan los derivados de potasio y en las cenizas animales los del sodio. El carbonato potásico se volatiliza apreciablemente a 700 °C y se pierde casi por completo a 900 °C. El carbonato sódico permanece inalterado a 700 °C, pero sufre pérdidas considerables a 900 °C. Los fosfatos y carbonatos reaccionan además entre sí.

2.3.5. Extracto etéreo o de cloruro de metileno, no volátiles

Se hace la extracción en forma habitual con el respectivo solvente y se practica una primera pesada del residuo de la evaporación a temperatura ambiente (extracto total). Después de desecar a 110 % hasta peso constante se obtiene el extracto no volátil y por diferencia, el extracto volátil.

2.3.6. Determinación de la esencia

Se aplica una destilación al vapor dentro de un aparato cerrado al esmeril y conectado con una trampa según Clevenger o según Lee y Ogg por la cual el agua condensada, ubicada debajo de la esencia, vuelve al matraz de destilación. Una cantidad de la especia en polvo grosero o cortada que permita recoger 1,5 a 2 ml de esencia se mantiene en ebullición en el matraz de fondo redondo con unos 300 ml de agua o de solución de NaCl al 10 %, junto con un agitador magnético y, en caso necesario, con un antiespumante no volátil. Se prosigue la destilación (con manto de calefacción) a un ritmo de 1 a 1,5 gotas por segundo hasta que en 2 lecturas sucesivas el volumen de la esencia destilada en el tubo graduado ya no aumenta.

Si se trata de esencias más densas que el agua (clavos, canela, ligústico) se coloca en el tubo graduado, antes de la destilación, 1 o 2 ml de xileno, el cual extrae la esencia del destilado, formando también una capa superior, por ser menos densa que el agua. Al volumen leído se le resta, en este caso, 0,93, respectivamente, 1,95 ml del xileno agregado.

2.3.7. Identificación de las esencias de las especias

Como se describe detalladamente en las diferentes especias, los componentes específicos de sus esencias se identifican en la esencia, separada por la destilación recién descrita o a partir de la especia misma, por la técnica de la cromatografía en capa fina, generalmente, sobre cromatoplas de Silicagel G. (con o sin indicador fluorescente), ya sea preparadas en el laboratorio o listas para su uso.

2.3.8. Análisis sensorial de la esencia

Debido al intenso poder aromatizante, fuera de su análisis olfativo, es imposible examinar su sabor en su estado original. Para practicar un análisis de perfil del sabor se hace necesario trabajar por dilución, siendo lo más apropiado diluir la esencia al 0,1 % en crema líquida y batiéndola en seguida con un agitador eléctrico hasta consistencia espesa. Así se logra obtener una masa apropiada con una distribución óptima y estable de la esencia (de anís, clavos etc.) para su examen sensorial, destinado a controlar las condiciones aromáticas de la esencia, por ejemplo durante el almacenamiento de la especia.

2.3.9. Aspectos toxicológicos

Recientemente se ha investigado una posible contaminación química secundaria de los alimentos a través de las especias con las cuales se han condimentado. Fuera del aporte nutritivo en elementos trazas esenciales que pueden presentar algunas especias se ha comprobado que las cantidades de elementos trazas tóxicos que pueden llegar a los alimentos por las especias agregadas son, en general, escasas y prácticamente despreciables, tomando en cuenta las reducidas proporciones en que se aplican las especias.

Alcanzan los siguientes promedios: 1 - 1,2 ppm (hasta 5 ppm) de plomo; 0,1 - 0,5 ppm de cadmio; y aproximadamente 13 ppm de cobre y de zinc. Cantidades algo mayores de plomo y cadmio se han encontrado en jengibre y estragón y especialmente en especias constituidas por hojas (mejorana, tomillo), por quedar más expuestas a la contaminación por su superficie.

En la pimienta blanca se detectó menos hierro, cobre, zinc, manganeso y cromo que en la negra, lo que señala su mayor contenido en la cubierta del fruto y por lo tanto, la influencia del descascarado, mientras que los elementos trazas tóxicos: plomo y cadmio parecen tener una distribución homogénea en todo el fruto pues ambas clases de pimienta no se diferencian en su contenido.

2.4. Clavo de olor

Está constituido por los botones florales desecados de la mirtácea, conocida por 4 nombres científicos distintos: que en orden de actualidad son los siguientes: *Syzygium aromaticum L.*, *Caryophyllus aromaticus L.*, *Eugenia caryophyllus* o *Jambosa caryophyllus*. Los botones florales se cosechan poco antes de la floración porque entonces su contenido en esencia llega al máximo.

2.4.1. Origen

Como el árbol se desarrolla en un clima marítimo tropical, proviene principalmente de islas, como las Molucas, Madagascar, Indonesia, Filipinas, islas del Caribe y costa de Guyana.

Mientras en la cocina se usan preferentemente los botones enteros, la industria los usa molidos. Se aplican para sazonar productos cárneos y marinos, pero también en confitería y bebidas alcohólicas.

2.4.2. Componentes

Los clavos de olor no deben incluir más de 5 % de pedúnculos y frutos de clavo. Además, no deben contener más de 15 % de humedad, de 8 % de cenizas totales, de 2 % de cenizas insolubles en HCl al 10 % y de 10 % de fibra. Por otra parte, los clavos deben contener por lo menos 13 % de esencia, la cual está constituida por 70-90 % de eugenol, acetil-eugenol que es el acetato de su grupo fenólico y cariofileno, fuera de indicios de furfural y vainillina.

2.4.3. Presencia de elementos trazas

Investigaciones recientes han demostrado el alto contenido de manganeso en los clavos de olor y en menor grado en el cardomomo y jengibre que supera aún su contenido de hierro, de lo que se puede deducir un posible poder acumulativo de estas 3 especias frente a este elemento traza esencial.

2.4.4. Usos

Los clavos (en cocina) son usados enteros o molidos pero, como son extremadamente fuertes, se usan en poca cantidad. La especia es usada a través de toda Europa y Asia, es fumada en un tipo de cigarrillo local de Indonesia llamado *kretek*, y en algunos cafés del oeste, es mezclado con marihuana para elaborar carrujos. Los clavos de olor son un material para elaborar incienso en la cultura china y japonesa.

Una receta casera común para aliviar el dolor de muelas es colocar un clavo de olor junto al diente que duele, o hacerse buches de agua tibia que ha sido previamente hervida con los mismos. La explicación científica del porqué es esto efectivamente útil, es que el clavo de olor posee una proporción alta de una sustancia llamada eugenol, que es utilizado en aromaterapia y ampliamente usado como tratamiento anestésico en dolor de dientes, y mezclado con óxido de zinc en polvo como cemento dental, pues tiene propiedades analgésicas, antiinflamatorias, antibacterianas y sobre todo anestésicas.

Históricamente los clavos han sido usados en la cocina hindú. En el norte de India hay salsas que lo llevan añadido, y en el sur se encuentra principalmente en el plato llamado biryani, y en el arroz para darle sabor. También tiene atribuidas propiedades antihelmínticas.

2.5. Humedad y microbiología en alimentos

La humedad es un requisito que parece tener en común todos los seres vivos. Sin agua no hay organismo que pueda desarrollarse. Los microorganismos requieren la presencia de agua, en una forma disponible, para que puedan crecer y llevar a cabo sus funciones metabólicas.

La mejor forma de medir la disponibilidad de agua es mediante la actividad de agua (a_w). La a_w de un alimento puede reducirse aumentando la concentración de solutos en la fase acuosa de los alimentos mediante la extracción del agua o mediante la adición de solutos. Algunas moléculas del agua se orientan en torno a las moléculas del soluto y otras quedan absorbidas por los componentes insolubles de los alimentos. En ambos casos, el agua queda en una forma que es menos reactiva.

Las necesidades de agua de los microorganismos se deben definir en términos de actividad de agua (a_w) en el medio. Este parámetro se define mediante la relación de la presión de vapor del agua (p) del alimento con respecto a la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (p_0).

Las bacterias pueden alterar los alimentos con a_w superiores a 0,99. Todos los microorganismos conocidos causantes de toxiinfecciones alimentarias pueden multiplicarse al menos a los valores más altos de a_w comprendidos en el intervalo superior a 0,93. Por su parte, las levaduras $> 0,88$; hongos $> 0,90$; halófilas $> 0,75$; mohos xerófitos $> 0,61$; levaduras osmófilas $> 0,61$.

Existen relaciones entre a_w , temperatura y nutrición, definidas en los siguientes puntos:

- En primer lugar, a cualquier temperatura, la capacidad de los microorganismos para crecer se reduce cuando se rebaja la a_w .
- En segundo lugar, el intervalo de a_w en el crecimiento que existe es máximo a la temperatura óptima de crecimiento.
- En tercer lugar, la presencia de nutrientes aumenta el intervalo de a_w en el que los microorganismos son capaces de sobrevivir.

La letalidad de los microorganismos se reduce, a temperatura ambiente y bajo refrigeración, al descender la a_w o al aumentar la concentración de solutos. Esta protección que proporciona una a_w baja puede disminuirse bajo condiciones de acidez. La supervivencia a altas temperaturas es generalmente menor a altas a_w . Uno de los métodos más antiguos para conservar alimentos es la desecación o secado; no se sabe exactamente como se llegó a la utilización de este método. La conservación de los alimentos por desecación es una consecuencia directa de la extracción o de la ligazón de la humedad, sin la cual los microorganismos no crecen.

La deshidratación es un método de conservación de los alimentos basado en la reducción de la humedad, lo que se consigue eliminando el agua de los productos. Durante el curado y salazonado, así como el almíbar y otros alimentos azucarados son los solutos los que, al ser añadidos, descienden la a_w . Un pequeño descenso de la a_w es a menudo suficiente para evitar la alteración de los alimentos siempre que esta reducción sea potenciada por otros agentes tal como ocurre con los nitritos en muchas carnes curadas y con los componentes del humo en los alimentos ahumados, salazonados y desecados.

La mayoría de los microorganismos, incluyendo las bacterias patógenas, crecen más rápidamente a niveles de a_w de 0,995 - 0,980 (la a_w de la mayoría de los medios de cultivo utilizados en el laboratorio es de 0,999 - 0,990). A valores de a_w inferiores a estos, la velocidad de crecimiento y la población estacionaria o la masa celular final disminuye y la fase de latencia aumenta. A una a_w suficientemente baja, la cual es difícil de definir con precisión, la fase de latencia se hace infinita, es decir, el crecimiento cesa.

El crecimiento de la mayoría de bacterias y hongos ocurre a a_w superiores a 0,90. Sin embargo, entre los microorganismos que tienen una importancia en la conservación de los alimentos existen muchos que pueden multiplicarse a valores de a_w mucho más bajos. Dichos microorganismos se denominan de forma variada: halófilos, xerófilos y osmófilos.

Halófilos. No pueden crecer en ausencia de sal, con frecuencia, requieren cantidades sustanciales de cloruro sódico para su proliferación. Este grupo está comprendido principalmente por bacterias y habitualmente son microorganismos muy tolerantes a la sal que los no halófilos.

Xerófilos. Son organismos que se definen como aquellos que crecen más rápidamente bajo condiciones de relativa sequedad o capaces de multiplicarse a a_w inferiores a 0,85. Todos los microorganismos xerófilos conocidos son mohos o levaduras.

Osmófilos. Son aquellos que crecen en hábitats con altas presiones osmóticas. Este término se aplica habitualmente a las levaduras tolerantes al azúcar y es sinónimo de xerófilo.

2.6. Determinación de humedad

Existen varios métodos para la determinación del contenido de humedad en productos de diferentes clases, dependiendo de la cantidad de muestra disponible, el rango de humedad a determinar, la sensibilidad de la muestra al calor, etc. Entre los distintos métodos para la determinación de humedad están: secado de estufa, secado de estufa al vacío, termobalanza, destilación azeotrópica y método de Karl Fischer.

2.6.1. Definición de humedad

Todos los alimentos, cualquiera que sea el método de industrialización a que hayan sido sometidos, contienen agua en mayor o menor proporción. Las cifras de contenido en agua varían entre un 60 y un 95 % en los alimentos naturales. En los tejidos vegetales y animales, puede decirse que existe en dos formas generales: “agua libre” y “agua ligada”. El agua libre o absorbida, que es la forma predominante, se libera con gran facilidad. El agua ligada se halla combinada o absorbida. Se encuentra en los alimentos como agua de cristalización (en los hidratos) o ligada a las proteínas y a las moléculas de sacáridos y absorbida sobre la superficie de las partículas coloidales.

Existen varias razones por las cuales, la mayoría de las industrias de alimentos determinan la humedad, las principales son las siguientes:

- El comprador de materias primas no desea adquirir agua en exceso.
- El agua, si está presente por encima de ciertos niveles, facilita el desarrollo de los microorganismos.
- Para la mantequilla, margarina, leche en polvo y queso está señalado el máximo legal.
- Los materiales pulverulentos se aglomeran en presencia de agua, por ejemplo azúcar y sal.
- La humedad de trigo debe ajustarse adecuadamente para facilitar la molienda.

- La cantidad de agua presente puede afectar la textura.
- La determinación del contenido en agua representa una vía sencilla para el control de la concentración en las distintas etapas de la fabricación de alimentos.

2.6.2. Métodos de secado

Los métodos de secado son los más comunes para valorar el contenido de humedad en los alimentos; se calcula el porcentaje en agua por la pérdida en peso debida a su eliminación por calentamiento bajo condiciones normalizadas. Aunque estos métodos dan buenos resultados que pueden interpretarse sobre bases de comparación, es preciso tener presente que a) algunas veces es difícil eliminar por secado toda la humedad presente; b) a cierta temperatura el alimento es susceptible de descomponerse, con lo que se volatilizan otras sustancias además de agua, y c) también pueden perderse otras materias volátiles aparte de agua.

2.6.3. Método por secado de estufa

La determinación de secado en estufa se basa en la pérdida de peso de la muestra por evaporación del agua. Para esto se requiere que la muestra sea térmicamente estable y que no contenga una cantidad significativa de compuestos volátiles.

El principio operacional del método de determinación de humedad utilizando estufa y balanza analítica, incluye la preparación de la muestra, pesado, secado, enfriado y pesado nuevamente de la muestra.

Para las determinaciones de humedad en estufa debe tomarse en cuenta lo siguiente:

- Los productos con un elevado contenido en azúcares y las carnes con un contenido alto de grasa deben deshidratarse en estufa de vacío a temperaturas que no excedan de 70 °C.
- Los métodos de deshidratación en estufa son inadecuados para productos, como las especias, ricas en sustancias volátiles distintas del agua.
- La eliminación del agua de una muestra requiere que la presión parcial de agua en la fase de vapor sea inferior a la que alcanza en la muestra; de ahí que sea necesario cierto movimiento del aire; en una estufa de aire se logra abriendo parcialmente la ventilación y en las estufas de vacío dando entrada a una lenta corriente de aire seco.
- La temperatura no es igual en los distintos puntos de la estufa, de ahí la conveniencia de colocar el bulbo del termómetro en las proximidades de la muestra. Las variaciones pueden alcanzar hasta más de tres grados en los tipos antiguos, en los que el aire se mueve por convección. Las estufas más modernas de este tipo están equipadas con eficaces sistemas, que la temperatura no varía un grado en las distintas zonas.

- Muchos productos son, tras su deshidratación, bastante higroscópicos; es preciso por ello colocar la tapa de manera que ajuste tanto como sea posible inmediatamente después de abrir la estufa y es necesario también pesar la cápsula tan pronto como alcance la temperatura ambiente; para esto puede precisarse hasta una hora si se utiliza un desecador de vidrio.
- La reacción de pardeamiento que se produce por interacción entre los aminoácidos y los azúcares reductores libera agua durante la deshidratación y se acelera a temperaturas elevadas. Los alimentos ricos en proteínas y azúcares reductores deben, por ello, desecarse con precaución, de preferencia en una estufa de vacío a 60 °C.

2.6.4. Método por secado en estufa de vacío

Se basa en el principio fisicoquímico que relaciona la presión de vapor con la presión del sistema a una temperatura dada. Si se abate la presión del sistema, se abate la presión de vapor y necesariamente se reduce su punto de ebullición. Si se sustrae aire de una estufa por medio de vacío se incrementa la velocidad del secado.

Es necesario que la estufa tenga una salida de aire constante y que la presión no exceda los 100 mm Hg. y 70 °C, de manera que la muestra no se descomponga y que no se evaporen los compuestos volátiles de la muestra, cuya presión de vapor también ha sido modificada.

2.6.5. Método de secado en termobalanza

Este método se basa en evaporar de manera continua la humedad de la muestra y el registro continuo de la pérdida de peso, hasta que la muestra se sitúe a peso constante. El error de pesada en este método se minimiza cuando la muestra no se expone constantemente al ambiente.

2.6.6. Método de destilación azeotrópica

El método se basa en la destilación simultánea del agua con un líquido inmisible en proporciones constantes. El agua es destilada en un líquido inmisible de alto punto de ebullición. El agua destilada y condensada se recolecta en una trampa Bidwell para medir el volumen. Se debe tomar en cuenta los siguientes aspectos:

- Se recomienda emplear los siguientes disolventes: tetracloruro de carbono, benceno, metil ciclohexano, tolueno, tetracloroetileno, xileno.
- La Asociación Americana de Comercio Especies, en sus métodos oficiales analíticos, recomienda el uso de benceno en lugar de tolueno, con productos tales como pimientos rojos, cebollas deshidratadas, ajos deshidratados, etc., que son ricos en azúcares y otras sustancias que pueden descomponerse, liberando agua, a la temperatura de ebullición de tolueno.
- Es preciso limpiar la totalidad del aparato, cada vez que se utilice, con ácido sulfúrico-dicromato, enjuagarlo primero con agua y luego con alcohol y, finalmente, secarlo.

- Debe calibrarse el colector por sucesivas destilaciones con tolueno de cantidades de agua medidas con precisión. Las lecturas deben aproximarse en centésimas de mililitro.
- La elección del colector depende del volumen de agua que se espera recoger, del grado de precisión requerido y de la facilidad con que el disolvente refluya.

2.6.7. Método de Karl Fischer

Es el único método químico comúnmente usado para la determinación de agua en alimentos que precisamente se basa en su reactivo. Este reactivo fue descubierto en 1936 y consta de yodo, dióxido de azufre, una amina (originalmente se empleaba piridina sin embargo por cuestiones de seguridad y toxicidad se está reemplazando por imidazol) en un alcohol (ejemplo metanol).

Inicialmente, el dióxido de azufre reacciona con el metanol para formar el éster el cual es neutralizado por la base. El éster es oxidado por el yodo a metil sulfato en una reacción que involucra al agua.

Habitualmente se utiliza un exceso de dióxido de azufre, piridina y metanol de manera que la fuerza del reactivo venga determinada por la concentración de yodo. Este reactivo es un poderoso deshidratante, por lo que tanto la muestra como el reactivo deben protegerse contra la humedad del aire, cualquiera que sea la técnica usada. Se hace por titulación y estas pueden ser visuales o potenciométricas. En su forma más simple el mismo reactivo funciona como indicadores. La disolución muestra mantiene un color amarillo canario mientras haya agua, que cambia luego a amarillo cromato y después a pardo en el momento del vire.

En su forma más simple el método potenciométrico consta de una fuente de corriente directa, un reóstato, un galvanómetro o microamperímetro y electrodos de platino, dos cosas son necesarias para la determinación: una diferencia de potencial que de una corriente y el contacto del titulante con el analito.

Este método se aplica a alimentos con bajo contenido de humedad por ejemplo frutas y vegetales deshidratados, aceite y café tostado, no es recomendable para alimentos con alto contenido de humedad.

2.7. Destilación

Destilación, proceso que consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación. El objetivo principal de la destilación es separar una mezcla de varios componentes aprovechando sus distintas volatilidades, o bien separar los materiales volátiles de los no volátiles.

En la evaporación y en el secado, normalmente el objetivo es obtener el componente menos volátil; el componente más volátil, casi siempre agua, se desecha. Sin embargo, la finalidad principal de la destilación es obtener el componente más volátil en forma pura. Por ejemplo, la eliminación del agua de la glicerina evaporando el agua, se llama evaporación, pero la eliminación del agua del alcohol evaporando el alcohol se llama destilación, aunque se usan mecanismos similares en ambos casos.

2.7.1. Teoría de la destilación

En la mezcla simple de dos líquidos solubles entre sí, la volatilidad de cada uno es perturbada por la presencia del otro. En este caso, el punto de ebullición de una mezcla al 50 %, por ejemplo, estaría a mitad de camino entre los puntos de ebullición de las sustancias puras, y el grado de separación producido por una destilación individual dependería solamente de la presión de vapor, o volatilidad de los componentes separados a esa temperatura. Esta sencilla relación fue anunciada por vez primera por el químico francés François Marie Raoult (1830-1901) y se llama ley de Raoult. Esta ley sólo se aplica a mezclas de líquidos muy similares en su estructura química, como el benceno y el tolueno.

En el ejemplo anterior, la volatilidad del alcohol en disolución acuosa diluida es varias veces mayor que la predicha por la ley de Raoult. En disoluciones de alcohol muy concentradas, la desviación es aún mayor: la destilación de alcohol de 99 % produce un vapor de menos de 99 % de alcohol. Por esta razón el alcohol no puede ser concentrado por destilación más de un 97 %, aunque se realice un número infinito de destilaciones.

2.7.2. Destilación fraccionada

En el ejemplo anterior, si se consigue que una parte del destilado vuelva del condensador y gotee por una larga columna a una serie de placas, y que al mismo tiempo el vapor que se dirige al condensador burbujee en el líquido de esas placas, el vapor y el líquido interaccionarán de forma que parte del agua del vapor se condensará y parte del alcohol del líquido se evaporará.

Cada placa es equivalente a una redestilación, y construyendo una columna con el suficiente número de placas, se puede obtener alcohol de 95 % en una operación individual. Además, introduciendo gradualmente la disolución original de 10 % de alcohol en un punto en mitad de la columna, se podrá extraer prácticamente todo el alcohol del agua mientras desciende hasta la placa inferior, de forma que no se desperdicie nada de alcohol.

Este proceso, conocido como rectificación o destilación fraccionada, se utiliza mucho en la industria, no sólo para mezclas simples de dos componentes (como alcohol y agua en los productos de fermentación, u oxígeno y nitrógeno en el aire líquido), sino también para mezclas más complejas como las que se encuentran en el alquitrán de hulla y en el petróleo.

La columna fraccionadora que se usa con más frecuencia es la llamada torre de burbujeo, en la que las placas están dispuestas horizontalmente, separadas unos centímetros, y los vapores ascendentes suben por unas cápsulas de burbujeo a cada placa, donde burbujan a través del líquido. Las placas están escalonadas de forma que el líquido fluye de izquierda a derecha en una placa, luego cae a la placa de abajo y allí fluye de derecha a izquierda.

La interacción entre el líquido y el vapor puede ser incompleta debido a que puede producirse espuma y arrastre de forma que parte del líquido sea transportado por el vapor a la placa superior. En este caso, pueden ser necesarias cinco placas para hacer el trabajo de cuatro placas teóricas, que realizan cuatro destilaciones. Un equivalente barato de la torre de burbujeo es la llamada columna apilada, en la que el líquido fluye hacia abajo sobre una pila de anillos de barro o trocitos de tuberías de vidrio.

La única desventaja de la destilación fraccionada es que una gran fracción (más o menos la mitad) del destilado condensado debe volver a la parte superior de la torre y eventualmente debe hervirse otra vez, con lo cual hay que suministrar más calor. Por otra parte, el funcionamiento continuo permite grandes ahorros de calor, porque el destilado que sale puede ser utilizado para precalentar el material que entra.

Cuando la mezcla está formada por varios componentes, estos se extraen en distintos puntos a lo largo de la torre. Las torres de destilación industrial para petróleo tienen a menudo 100 placas, con al menos diez fracciones diferentes que son extraídas en los puntos adecuados. Se han utilizado torres de más de 500 placas para separar isótopos por destilación.

2.7.3. Destilación por vapor

Si dos líquidos insolubles se calientan, ninguno de los dos es afectado por la presencia del otro (mientras se les remueva para que el líquido más ligero no forme una capa impenetrable sobre el más pesado) y se evaporan en un grado determinado solamente por su propia volatilidad. Por lo tanto, dicha mezcla siempre hierve a una temperatura menor que la de cada componente por separado. El porcentaje de cada componente en el vapor sólo depende de su presión de vapor a esa temperatura. Este principio puede aplicarse a sustancias que podrían verse perjudicadas por el exceso de calor si fueran destiladas en la forma habitual.

2.7.4. Destilación al vacío

Otro método para destilar sustancias a temperaturas por debajo de su punto normal de ebullición es evacuar parcialmente el alambique. Por ejemplo, la anilina puede ser destilada a 100 °C extrayendo el 93 % del aire del alambique. Este método es tan efectivo como la destilación por vapor, pero más caro. Cuanto mayor es el grado de vacío, menor es la temperatura de destilación. Si la destilación se efectúa en un vacío prácticamente perfecto, el proceso se llama destilación molecular.

Este proceso se usa normalmente en la industria para purificar vitaminas y otros productos inestables. Se coloca la sustancia en una placa dentro de un espacio evacuado y se calienta. El condensador es una placa fría, colocada tan cerca de la primera como sea posible. La mayoría del material pasa por el espacio entre las dos placas, y por lo tanto se pierde muy poco.

2.7.5. Destilación azeotrópica

Un azeótropo (o mezcla azeotrópica) es una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, y que al pasar al estado vapor (gaseoso) se comporta como un compuesto puro, o sea como si fuese un solo componente. Un azeótropo, puede hervir a una temperatura superior, intermedia o inferior a la de los constituyentes de la mezcla, permaneciendo el líquido con la misma composición inicial, al igual que el vapor, por lo que no es posible separarlos por destilación simple.

El azeótropo que hierve a una temperatura máxima se llama azeótropo de ebullición máxima y el que lo hace a una temperatura mínima se llama azeótropo de ebullición mínima, los sistemas azeotrópicos de ebullición mínima son más frecuentes que los de ebullición máxima.

Un ejemplo es la mezcla de etanol y agua, que forma un azeótropo para una concentración del 95 % en peso de alcohol, que hierve a una temperatura de 78,2 °C. Con una destilación simple se obtiene un alcohol con esta concentración (título), pero para conseguir un compuesto más puro se necesita utilizar recursos especiales como una destilación azeotrópica.

En química, la destilación azeotrópica es una de las técnicas usadas para romper un azeótropo en la destilación. Una de las destilaciones más comunes con un azeótropo es la de la mezcla etanol-agua. Usando técnicas normales de destilación, el etanol solo puede ser purificado a aproximadamente el 95 %.

Una vez que se encuentra en una concentración de 95:5 % etanol/agua, los coeficientes de actividad del agua y del etanol son iguales, entonces la concentración del vapor de la mezcla también es de 95:5 % etanol/agua, por lo tanto las destilaciones posteriores son inefectivas. Algunos usos requieren concentraciones de alcohol mayores, por ejemplo cuando se usa como aditivo para la gasolina. Por lo tanto el azeótropo 95:5 % debe romperse para lograr una mayor concentración.

En uno de los métodos se adiciona un material agente de separación. Por ejemplo, la adición de benceno a la mezcla cambia la interacción molecular y elimina el azeótropo. La desventaja, es la necesidad de otra separación para retirar el benceno. Otro método, la variación de presión en la destilación, se basa en el hecho de que un azeótropo depende de la presión y también que no es un rango de concentraciones que no pueden ser destiladas, sino el punto en el que los coeficientes de actividad se cruzan. Si el azeótropo se salta, la destilación puede continuar.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

A continuación se nombran las variables dependientes e independientes que tuvieron influencia en el análisis del contenido de humedad por medio de destilación azeotrópica:

- Independientes: las variables independientes fueron el tamaño de partícula o granulometría del clavo de olor y el disolvente orgánico utilizado para la destilación.
- Dependientes: la variable dependiente o de respuesta fue el porcentaje de humedad, el cual se obtuvo de manera indirecta relacionando el volumen de agua recolectado en la destilación, la densidad del agua y el peso de la muestra del clavo de olor.

3.2. Delimitación del campo de estudio

El estudio se limitó a la separación del contenido de agua de clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) proveniente de Brasil, en el que se determinó el porcentaje de humedad a dos diferentes tamaños de partícula (partículas de 2,000 mm a 0,420 mm y de 0,297 mm a 0,177 mm) y utilizando dos disolventes orgánicos (tolueno y xileno) realizando la separación por medio de destilación azeotrópica basado en la Norma COGUANOR NGO 34 153 h2 (determinación del contenido de humedad en especias y condimentos).

Los resultados de los análisis por la destilación se compararon con los porcentajes de humedad obtenidos por el método de termobalanza utilizando los mismos tamaños de partícula.

3.3. Recursos humanos disponibles

Las personas que participaron en la ejecución, elaboración, supervisión y revisión del estudio fueron:

- Tesista William Alexander Villegas Herrera
- Asesor Inga.Qca. Telma Maricela Cano Morales
- Coasesor Ing. Qco. Mario José Mérida Meré

3.4. Recursos materiales disponibles

Las materias primas utilizados para la determinación del contenido de humedad del clavo de olor fueron:

- Clavo de olor molido
- Tolueno grado reactivo
- Xileno grado reactivo
- Alcohol etílico 95 % para limpieza de equipo

Cristalería y equipos utilizados para la realización de los análisis de humedad:

- Balanza analítica
- Condensador de 40 centímetros de largo
- Bomba para recirculación de agua
- Balón de 500 mL
- Perlas de ebullición
- Plancha de calentamiento
- Soporte universal
- Trampa de destilación Bidwell-Sterling de 5 mL
- Tamices Mesh No. 10, 40, 50 y 80
- Campana de extracción
- Termobalanza Mettler Toledo HB43

3.4.1. Infraestructura

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de Extractos Vegetales (LIEXVE), sección Química Industrial, Centro de Investigaciones de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala y en Empresa Comercializadora de Especies.

3.5. Técnica Cuantitativa

Se utilizó una técnica volumétrica para poder determinar el porcentaje de humedad del clavo de olor, para ello se contó con un equipo de destilación formado por un balón de 500 mL, un condensador de reflujo y una trampa con escala graduada de 5 mL con divisiones de 0,1 mL.

Debido a que el agua tiene una densidad mayor a la de los disolventes utilizados, al momento de condensarse esta se alojó en la parte baja y graduada de la trampa desplazando al disolvente y permitiendo realizar una lectura directa del volumen de agua recolectado.

Relacionando el volumen de agua recolectado, la densidad del agua y la masa de muestra de clavo de olor se calculó el porcentaje de humedad para cada corrida.

3.5.1. Procedimiento para la determinación del porcentaje de humedad del clavo de olor utilizando el método de destilación azeotrópica

Se utilizó el siguiente procedimiento para la destilación del agua de la muestra:

- A. Se colocaron 30 g de clavo de olor en el balón de 500 mL.
- B. Se añadieron 80 mL de disolvente (tolueno o xileno) al balón, cubriendo por completo la muestra y agitando para mezclar. Se agregaron perlas de ebullición.
- C. Se conectó la trampa colectora, el refrigerante y la bomba de recirculación.
- D. Se llenó la parte graduada de la trampa con disolvente a través del refrigerante hasta que rebalsó al balón de destilación.

- E. Se colocó el dispositivo sobre la plancha de calentamiento y se elevó lentamente la temperatura del disolvente hasta llevar a ebullición
- F. Cuando aparentemente se eliminó toda el agua (lo que se manifestó por la aparición de una capa clara de disolvente en la parte superior de la trampa) se lavó el condensador vertiendo disolvente por el extremo superior.
- G. Se continuó la destilación durante otros 15 minutos y luego se sumergió la porción graduada de la trampa en agua a aproximadamente 25 °C, hasta que la capa de disolvente se pudo observar claramente y luego se leyó el volumen de agua.

3.6. Análisis estadístico

Para poder determinar si existía diferencia significativa en el porcentaje de humedad del clavo de olor al utilizar diferente granulometría y diferente solvente se aplicó un análisis de varianza a cierto nivel de confianza establecido (0,05).

3.6.1. Diseño experimental

Se eligió un experimento bifactorial en un diseño completamente aleatorizado, de esta manera se obtuvieron resultados para cada combinación posible de niveles con cada uno de los factores involucrados en un número establecido de repeticiones para cada tratamiento.

El diseño experimental se dividió en dos factores y dos niveles para cada factor, es decir, un arreglo cuadrado. Como factores se eligió disolvente y tamaño de partícula, tolueno y xileno como niveles del disolvente y partículas entre 2,000 y 0,420 mm (Mesh No. 10 - 40) y partículas entre 0,297 mm y 0,177 mm (Mesh No. 50 - 80) como niveles para el tamaño de partícula.

Se realizaron tres repeticiones para cada tratamiento (la Norma COGUANOR NGO 34 153 h2 establece dos repeticiones como mínimo) y por lo tanto se llevaron a cabo doce corridas u observaciones. En la tabla siguiente se muestra el arreglo elaborado para los distintos tratamientos.

Tabla I. **Arreglo rectangular para tratamientos con tres réplicas**

		Factor A: Tamaño de partícula	
		Partículas entre mesh No. 10 y 40	Partículas entre mesh No. 50 y 80
Factor B: Disolvente			
Tolueno		T_{111}	T_{121}
		T_{112}	T_{122}
		T_{113}	T_{123}
Xileno		T_{211}	T_{221}
		T_{212}	T_{222}
		T_{213}	T_{223}

Fuente: elaboración propia.

3.6.2. Sumatorias y medias para cada tratamiento y análisis de varianza

Los resultados de los porcentajes de humedad se agruparon a manera de facilitar el cálculo de sumatorias de los factores A y B, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla II. Experimento general factorial de dos factores con r observaciones

		Factor A				
		1	2	...		Totales
Factor B	1	T_{11}	T_{12}	...	T_{1a}	B_1
	2	T_{21}	T_{22}	...	T_{2a}	B_2
	⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮
	b	T_{b1}	T_{b2}	...	T_{bk}	B_b
Totales		A_1	A_2	...	A_A	Σy

T_{ij} = Total de observaciones en el renglón i y columna j

Fuente: SCHEAFFER, Richard. Probabilidad y estadística para ingeniería. p. 519.

Luego ordenar los resultados se realizó un análisis de varianza al diseño de bloques, ya que por medio de este tipo de análisis estadístico es posible separar y estimar las diferentes causas de variación, permitiendo asignar parte de las causas de variación a cada una de las variables de operación.

El resumen del análisis de varianza se presenta en la siguiente:

Tabla III. **Análisis de varianza para un diseño de bloques aleatorizado**

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio (varianzas)	Relación F
Tratamientos	$ab - 1$	SST	MST	
Factor A	$a - 1$	SS(A)	MS(A)	MS(A)/MSE
Factor B	$b - 1$	SS(B)	MS(B)	MS(B)/MSE
Interacción A x B	$(a - 1)(b - 1)$	SS(A x B)	MS(A x B)	MS(A x B)/MSE
Error	$ab(r - 1)$	SEC	MSE	
Total	$n - 1$	TSS		

Fuente: SCHEAFFER, Richard. Probabilidad y estadística para ingeniería. p. 520.

3.6.3. Análisis de hipótesis

Para poder aceptar o rechazar la hipótesis nula y la hipótesis alternativa se partió de los siguientes supuestos:

- Cada población (combinación de factores) tiene una distribución de probabilidades normal e independiente.
- Son iguales las varianzas de las distribuciones de probabilidad.

Tomando en cuenta los enunciados anteriores se calculó la medida estadística de prueba F para la interacción A x B.

El criterio utilizado para rechazar o aceptar la hipótesis fue:

$$F > F_{\alpha}[(a - 1)(b - 1), (ab(r - 1))]$$

Se utilizó $\alpha = 0,05$ de manera que se tiene un intervalo de confianza del 95 %.

4. RESULTADOS

Tabla IV. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) por destilación azeotrópica para tamaño de partícula entre mesh 10 y 40**

Solvente	Porcentaje de humedad (%)			X	σ
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3		
Tolueno	7,33	7,00	7,00	7,11	0,19
Xileno	8,00	8,33	8,00	8,11	0,19

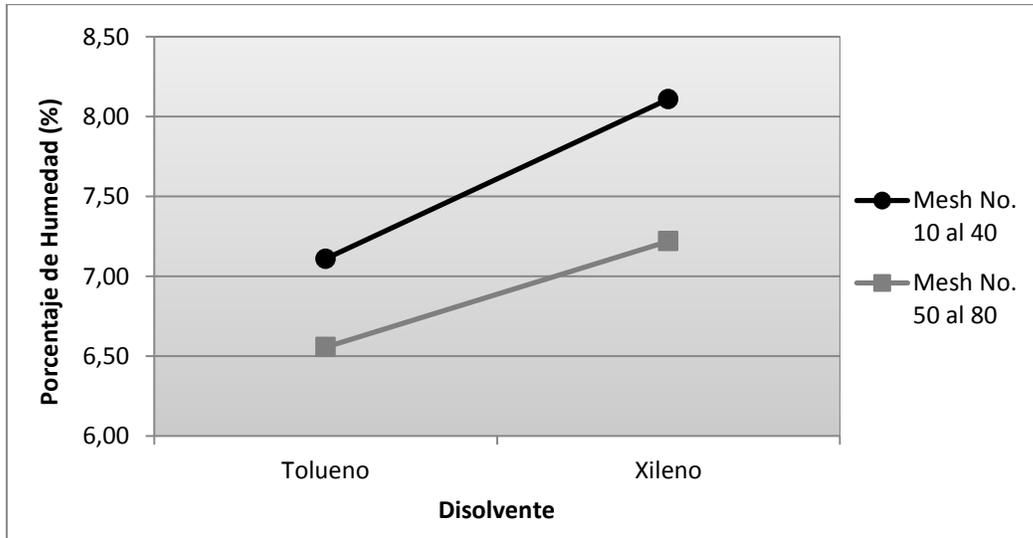
Fuente: elaboración propia, datos de apéndice 2.

Tabla V. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) por destilación azeotrópica para tamaño de partícula entre mesh 50 y 80**

Solvente	Porcentaje de humedad (%)			X	σ
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3		
Tolueno	6,67	6,33	6,67	6,56	0,20
Xileno	7,00	7,33	7,33	7,22	0,19

Fuente: elaboración propia, datos de apéndice 2.

Figura 1. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) en función del disolvente a diferentes tamaños de partícula**



Fuente: elaboración propia, basado en tablas V y VI.

Tabla VI. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) por destilación azeotrópica con tolueno como disolvente**

Tamaño de partícula	Porcentaje de humedad (%)			X	σ
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3		
Mesh 10 al 40	7,33	7,00	7,00	7,11	0,19
Mesh 50 al 80	6,67	6,33	6,67	6,56	0,20

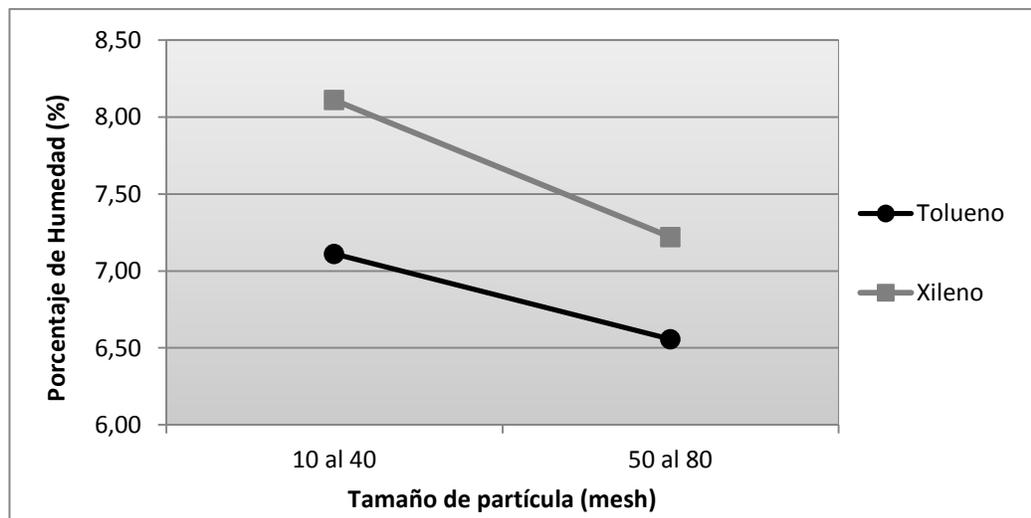
Fuente: elaboración propia, datos de apéndice 2.

Tabla VII. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) por destilación azeotrópica con xileno como disolvente**

Tamaño de partícula	Porcentaje de humedad (%)			X	σ
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3		
Mesh 10 al 40	8,00	8,33	8,00	8,11	0,19
Mesh 50 al 80	7,00	7,33	7,33	7,22	0,19

Fuente: elaboración propia, datos de apéndice 2.

Figura 2. **Porcentaje de humedad del clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb) en función del tamaño de partícula utilizando diferentes disolvente**



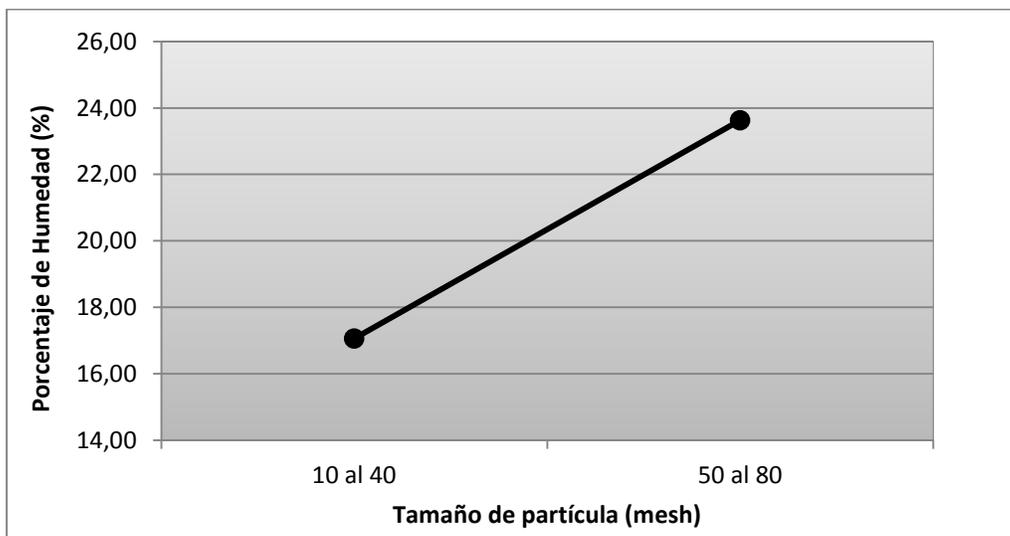
Fuente: elaboración propia, basado en tablas VII y VIII.

Tabla VIII. **Porcentaje de humedad del clavo de olor por termobalanza a distintos tamaños de partícula**

Tamaño de partícula	Porcentaje de humedad (%)			X	σ
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3		
Mesh 10 al 40	16,25	17,55	17,38	17,06	0,71
Mesh 50 al 80	22,26	24,95	23,68	23,63	1,35

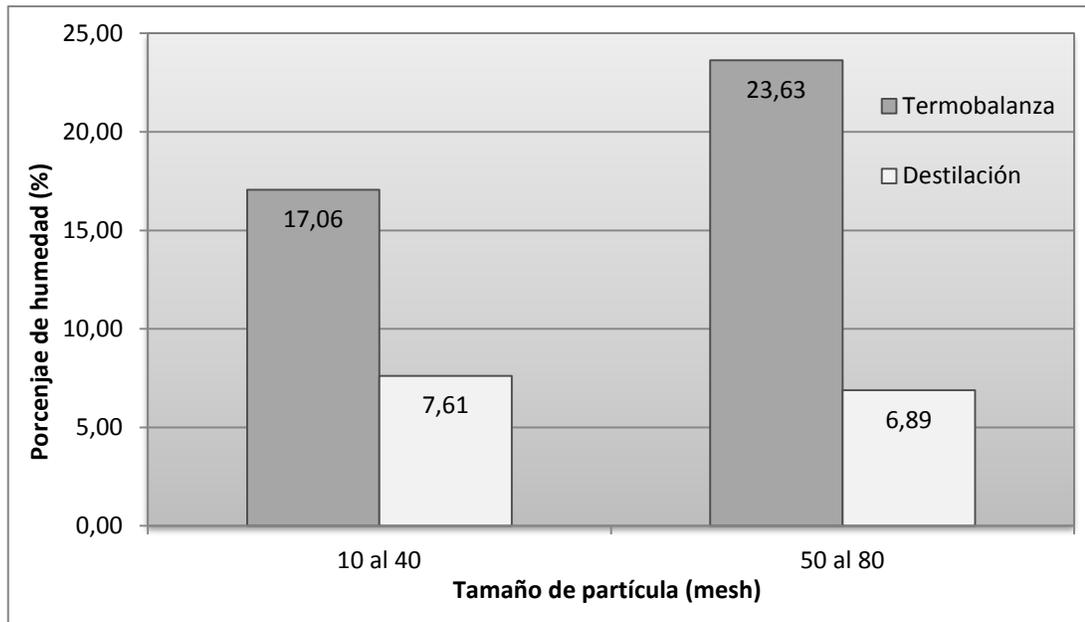
Fuente: elaboración propia, datos de apéndice 2.

Figura 3. **Porcentaje de humedad del clavo de olor en función del tamaño de partícula por método de termobalanza**



Fuente: elaboración propia, basado en tabla IX.

Figura 4. **Comparación de métodos para determinar porcentaje de humedad en el clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb)**



Fuente: elaboración propia, basado en tabla IX y datos de apéndice 2.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los clientes a nivel industrial fijan especificaciones para los productos que adquieren, para asegurar que las materias primas que utilicen no afectarán su proceso productivo y su producto final. En muchas ocasiones al determinar el porcentaje de humedad para el clavo de olor por medio del método con termobalanza (el cual se reporta al cliente en un certificado de análisis) se obtuvieron valores por arriba del límite máximo establecido, dando lugar esta situación a un posible reclamo o rechazo del producto por parte del cliente debido al contenido de humedad fuera de especificación, por lo tanto se propuso el método de destilación azeotrópica para la obtención de porcentajes reales y dentro de especificación.

Para la aplicación del método de destilación primero se obtuvo el producto molido en un molino industrial y luego se realizó la separación de tamaños de partícula por medio de un set de tamices colocados en el orden 10, 40, 50 y 80 de modo que el producto molido retenido sobre el tamiz 40 y 80 se utilizó para la realización de los análisis.

Para cada corrida se colocaron 30 gramos del clavo de olor molido dentro de un balón de 500 mililitros y 80 mililitros de solvente para cubrir por completo la muestra, se armó el equipo de destilación colocando primero la trampa de destilación Bidwell-Stearling y luego el condensador en la parte superior. Luego se agregó solvente por la parte de arriba del condensador hasta llenar la trampa y rebalsar un poco hacia el balón.

Aplicando calor se procedió con la destilación hasta obtener un volumen constante de agua en la parte graduada de la trampa. Se realizó la lectura del volumen y luego se calculó el porcentaje.

El método de destilación azeotrópica se basa en principio de la inmiscibilidad entre un solvente orgánico y el agua contenida en la muestra a analizar. El agua contiene moléculas muy polares y se unen unas a otras fuertemente por puentes de hidrógeno, además posee una constante dieléctrica elevada (80,1) a diferencia del tolueno y el xileno que son hidrocarburos cíclicos no polares y con constantes dieléctricas bajas (2,38 y 2,57 respectivamente), de esta manera el agua condensada desciende a través de la trampa de destilación llena con solvente sin mezclarse o disolverse en este.

El caso contrario se da si parte del aceite esencial del clavo de olor llega a ser arrastrado por el solvente y condensado hacia la trampa, ya que el aceite esencial de clavo de olor está compuesto en aproximadamente de un 70 % a un 90% de Eugenol el cual es un compuesto de la clase alilbencenos, difícilmente soluble en agua y soluble en solventes orgánicos.

Al analizar los resultados obtenidos, con respecto a la granulometría se obtuvieron porcentajes de humedad mayores para las partículas más gruesas (mesh 10 al 40) con ambos disolventes, como se puede ver en la figura 1, esto se debe a que mientras más grande es el tamaño del fragmento clavo de olor se necesita un menor tiempo de molienda, y por lo tanto se genera menos calor por fricción en la criba del molino, en consecuencia hay menor aumento de la temperatura y se pierde una menor cantidad de agua por evaporación en el proceso, para obtener un producto más fino, muchas veces se requiere moler varias veces el producto y si se toca el molino es evidente las altas temperaturas generadas.

Es por esto que algunos molinos tienen un sistema de refrigeración incorporado, el cual ayuda a mantener una temperatura adecuada de manera que se evita la pérdida no solo de agua, sino de aceites esenciales y componentes que confieren el olor y sabor característico de una especia.

Al comparar los resultados de humedad para los disolventes a diferentes tamaños de partícula como se puede observar en la figura 2, el xileno presenta los porcentajes más altos para ambas granulometrías.

Los dos disolventes a pesar de ser compuestos químicos similares en su naturaleza presentan distintos puntos de ebullición, el tolueno posee en punto de ebullición de 383,8 K (111 °C) en comparación con el xileno cuyo punto de ebullición es 417,1 K (144 °C). Tomando en cuenta que el punto de ebullición del agua en la ciudad de Guatemala es de 367,3 K (94,2 °C) hay una diferencia de 49,8 y 16,8 grados para el xileno y el tolueno respectivamente, lo cual permite que la evaporación del agua contenida en las partículas de clavo de olor molido sea más rápida y más eficiente al utilizar xileno debido al requerimiento del método de llevar al solvente a su punto de ebullición.

Por medio del análisis de varianza se aceptó la hipótesis nula y se rechazó la hipótesis alternativa para la interacción entre el disolvente y el tamaño de partícula (interacción A x B) como efecto conjunto. Al analizar los efectos por separado del disolvente (factor A) y el tamaño de partícula (factor B) si existió diferencia significativa en los resultados de humedad en un nivel de significancia del 5 % ($\alpha=0,05$). Por lo tanto el porcentaje de humedad si es afectado por el efecto independiente del solvente o tamaño de partícula utilizado.

Para el método de termobalanza se obtuvieron los porcentajes de humedad más altos con la granulometría más fina y los más bajos para el tamaño de partícula más grande (ver tabla IX y figura 3). Debido a que este método aplica el análisis gravimétrico volatilizando el analito de interés y determinando la diferencia entre el peso inicial y el peso final y además se aplican temperaturas arriba de 150 °C, existe evaporación de agua y de aceites esenciales o componentes volátiles, lo cual incide en el resultado final.

Se ha demostrado que para tamaños de partícula más pequeños hay mayor extracción o rendimiento de aceite esencial, consecuencia de dejar expuesto una mayor área con contenido de aceite esencial (mayor área de contacto, solvente-partícula), lo cual facilita su extracción o evaporación, es por esto que se obtuvieron porcentajes más altos para el tamaño de partícula más fina en este método.

En la figura 4 se presenta la comparación entre el método con termobalanza y el método de destilación azeotrópica para la determinación del porcentaje humedad. Se ha establecido que los clavos de olor no deben contener más de 15 % de humedad, lo cual se cumple en los porcentajes obtenidos por medio de destilación azeotrópica, siendo el valor promedio más alto 7,61 % en contraste con la termobalanza donde se obtuvo 17,06% como el valor medio más bajo. También se puede observar que el método de destilación azeotrópica presenta porcentajes cercanos en los dos tamaños de partículas a diferencia de los resultados con termobalanza donde hay mayor variación.

Para partículas entre mesh 10 y 40 el porcentaje con termobalanza es 2,2 veces mayor que el porcentaje obtenido por destilación y en partículas entre mesh 50 y 80 el porcentaje con termobalanza es 3,4 veces mayor.

CONCLUSIONES

1. La interacción entre el disolvente y el tamaño de partícula no afecta significativamente el porcentaje de humedad al ser determinado por el método de destilación azeotrópica.
2. Existe diferencia significativa en el porcentaje de humedad por destilación al variar el tamaño de partícula entre mesh 10 al 40 y mesh 50 al 80.
3. El disolvente utilizado para el análisis por destilación si afecta el resultado de porcentaje de humedad. Con el xileno se obtuvieron los porcentajes más altos en ambas granulometrías 8,11 y 7,22 %.
4. Para productos alimenticios que poseen componentes volátiles orgánicos el método por destilación azeotrópica es el método más adecuado para determinar el contenido de agua.
5. Con el análisis por termobalanza pueden llegar a reportarse porcentajes de humedad para el clavo de olor del doble de magnitud o más que con el método de destilación. Para partículas entre mesh 10 al 40 se obtuvo con termobalanza 17,06 % y por destilación 7,61% para partículas entre mesh 50 y 80, 23,63 % con termobalanza y 6,89 % por destilación.

RECOMENDACIONES

1. Al realizar el análisis de humedad por destilación se debe de contar con una muestra representativa del lote de producto molido que se va analizar, ya que los resultados si se ven afectados por el tamaño de partícula de la muestra.
2. Para evitar que la humedad del ambiente se condense dentro del equipo de destilación se debe colocar un tapón de algodón en la parte superior del condensador.
3. Es adecuado realizar como mínimo dos repeticiones para cada análisis de humedad por destilación y los resultados no deben de diferir en más de 0,2 mL en la lectura del volumen de agua recolectado.
4. Realizar un análisis de los componentes volátiles distintos al agua que contribuyen a obtener porcentajes altos de humedad con el método por termobalanza.

BIBLIOGRAFÍA

1. Comisión Guatemalteca de Normas. *Determinación del contenido de humedad*. 34 153 h2. Guatemala: COGUANOR, Ministerio de Economía, 1985. 3 p.
2. Comisión Venezolana de Normas Industriales. *Espicias condimentos y afines, requisitos*. 1539-83. Venezuela: Fondonorma, 1983. 32 p.
3. MORRISON, Robert T.; BOY, Robert N. *Química orgánica*. Zugazagoitia Herranz, Rosa (trad.). 5a ed. México: Addison Wesley Longman de México, 1998. 1474 p. ISBN 968-444-340-4.
4. SCHEAFFER, Richard. L.; MCCLAVE, James T. *Probabilidad y estadística para ingeniería*. González Pozo, Virgilio (trad.). 3a ed. México: Iberoamérica, 1993. 690 p. ISBN 970-625-022-0.
5. SCHMIDT, Hermann. *Las especias (condimentos vegetales)*. Ramírez, Victor Hugo (diagramación). Santiago, Chile: Editorial Universitaria. 1980. 108 p.
6. Universidad Autónoma de México. Facultad de Química. *Análisis de alimentos, fundamentos y técnicas*. [en línea]. <http://dspace.universia.net/bitstream/2024/1067/1/manualdefundamentosytecnicasdeanalisidealimentos_6501.pdf>. [Consulta: 4 de julio de 2013].

APÉNDICES

APÉNDICE 1: Muestra de cálculo

1. Ecuación para calcular el porcentaje de humedad:

$$C = \frac{V \rho}{m} \times 100$$

Donde:

- C = porcentaje de humedad (%)
- V = volúmen de agua recolectado (mL)
- ρ = densidad absoluta del agua a 25 °C igual a 0.997 g/ mL, la cual puede redondearse a 1 g/mL, sin que para el caso se introduzca un error apreciable.

Ejemplo:

$$C = \frac{2.0\text{mL} \left(1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) \rho}{30 \text{ g}} \times 100 = 6.66\%$$

Nota: De la misma forma se calcularon los porcentajes de humedad para todas las corridas realizadas. Véase apéndice 2.

2. Determinación del valor medio:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Donde:

- x = media para una muestra
- n = tamaño de la muestra
- x_i = i ésimo valor posible de x

Ejemplo:

$$x_i = \frac{6.67\% + 6.33\% + 6.67\%}{3} = 6.56 \%$$

Nota: de la misma forma se calcularon las medias de los porcentajes de humedad para todas las corridas realizadas. Véase apéndice 2.

3. Ecuaciones para calcular grados de libertad:

$$GLT = ab - 1$$

$$GLA = a - 1$$

$$GLB = b - 1$$

$$GL A \times B = a - 1 (b - 1)$$

$$GLE = ab(r - 1)$$

Donde:

- GLT = grados de libertad para tratamientos
- GLA = grados de libertad para factor A
- GLB = grados de libertad para factor B
- GL(A x B) = grados de libertad para interacción entre factores
- GLE = grados de libertad para errores
- a = número de niveles para factor A
- b = número de niveles para factor B
- r = número de réplicas

Ejemplo:

$$GLT = 4 - 1 = 3$$

Nota: de la misma forma se calcularon los demás grados de libertad.
Véase apéndice 2.

4. Determinación de la suma total de cuadrados:

$$TSS = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$$

Donde:

- TSS = suma total de cuadrados
- $\sum y$ = medias de tratamientos
- n = tamaño total de la muestra

Ejemplo:

$$TSS = 634.78 - \frac{(87)^2}{4} = 4.03$$

Nota: véase apéndice 2.

5. Determinación de la suma de cuadrados de tratamientos:

$$SST = \sum_{ij} \frac{T_{ij}^2}{r} - \frac{(\sum y)^2}{n}$$

Donde:

- SST = suma de cuadrados de tratamientos
- T_{ij} = total de observaciones en el renglón i y columna j
- r = número de réplicas
- y = medias de tratamientos
- n = tamaño total de la muestra

Ejemplo:

$$SST = \frac{1}{3} 21.33^2 + 19.67^2 + 24.33^2 + 21.67^2 + - \frac{87^2}{4} = 3.73$$

Nota: véase apéndice 2.

6. Ecuaciones para calcular suma de cuadrados para los factores A

y B:

$$SS(A) = \sum_{i=1}^a \frac{A_i^2}{br} - \frac{(\sum y)^2}{n}$$
$$SS(B) = \sum_{j=1}^b \frac{B_j^2}{ar} - \frac{(\sum y)^2}{n}$$

Donde:

- $SS(A)$ = suma de cuadrados para factor A
- $SS(B)$ = suma de cuadrados para factor B
- A_i = sumatoria de totales del nivel A
- B_j = sumatoria de totales del nivel B
- a = número de niveles para factor A
- b = número de niveles para factor B
- r = número de réplicas
- y = medias de tratamientos
- n = tamaño total de la muestra

Ejemplo:

$$SS A = \frac{1}{6} (45.67^2 + 41.33^2) - \frac{87^2}{12} = 1.56$$

Nota: véase apéndice 2.

7. Determinación de la suma de cuadrados para la interacción A y B

$$SS(A \times B) = SST - SS(A) - SS(B)$$

Donde:

- $SS(A \times B)$ = suma de cuadrados para la interacción entre A y B
- SST = suma de cuadrados de tratamientos
- $SS(A)$ = suma de cuadrados para factor A
- $SS(B)$ = suma de cuadrados para factor A

Ejemplo:

$$SS(A \times B) = 3.73 - 1.56 - 2.08 = 0.08$$

Nota: véase apéndice 2.

8. Determinación de la suma del error al cuadrado:

$$SEC = TSS - SST$$

Donde:

- SEC = suma del error al cuadrado
- TSS = suma total de cuadrados
- SST = suma de cuadrados de tratamientos

Ejemplo:

$$SEC = 4.03 - 3.73 = 0.03$$

Nota: véase apéndice 2.

9. Ecuaciones para el cálculo de cuadrados promedio:

$$MST = \frac{SST}{ab - 1}$$

$$MS(A) = \frac{SS(A)}{a - 1}$$

$$MS(B) = \frac{SS(B)}{b - 1}$$

$$MS(A \times B) = \frac{SS(A \times B)}{a - 1 (b - 1)}$$

$$MSE = \frac{SEC}{ab(r - 1)}$$

Donde:

- MST = cuadrado promedio para los tratamientos
- MS(A) = cuadrado promedio para el factor A
- MS(B) = cuadrado promedio para el factor B
- MS(A x B) = cuadrado promedio para la interacción entre A y B
- MSE = cuadrado promedio del error
- SST = suma de cuadrados de tratamientos
- SS(A) = suma de cuadrados para factor A
- SS(B) = suma de cuadrados para factor A
- SS(A x B) = suma de cuadrados para la interacción entre A y B
- SEC = suma del error al cuadrado
- a = número de niveles para factor A
- b = número de niveles para factor B
- r = número de réplicas

Ejemplo:

$$MST = \frac{3.73}{3} = 1.24$$

$$MSE = \frac{0.30}{2 * 2(3 - 1)} = 0.04$$

Nota: véase apéndice 2.

10. Ecuaciones para calcular medidas estadísticas de prueba:

$$F(A) = \frac{MS(A)}{MSE}$$

$$F(B) = \frac{MS(B)}{MSE}$$

$$F(A \times B) = \frac{MS(A \times B)}{MSE}$$

Donde:

- $F(A)$ = medida estadística de prueba para factor A
- $F(B)$ = medida estadística de prueba para factor B
- $F(A \times B)$ = medida estadística de prueba para interacción entre factor A y B
- $MS(A)$ = cuadrado promedio para el factor A
- $MS(B)$ = cuadrado promedio para el factor B
- $MS(A \times B)$ = cuadrado promedio para la interacción entre A y B
- MSE = cuadrado promedio del error

Ejemplo:

$$F A = \frac{1.56}{0.04} = 42.25$$

Nota: véase apéndice 2.

APÉNDICE 2: Datos recolectados y calculados

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la parte experimental:

Volumen de agua recolectado con tolueno y tamaño de partículas entre Mesh No. 10 y 40

Repetición	Volumen de agua recolectada (mL)
1	2,2
2	2,1
3	2,1

Fuente: elaboración propia.

Volumen de agua recolectado con tolueno y tamaño de partículas entre Mesh No. 50 y 80

Repetición	Volumen de agua recolectada (mL)
1	2,0
2	1,9
3	2,0

Fuente: elaboración propia.

**Volumen de agua recolectado con xileno y tamaño de partículas entre
Mesh No. 10 y 40**

Repetición	Volumen de agua recolectada (mL)
1	2,4
2	2,5
3	2,4

Fuente: elaboración propia.

**Volumen de agua recolectado con xileno y tamaño de partículas entre
Mesh No. 50 y 80**

Repetición	Volúmen de agua recolectada (mL)
1	2,1
2	2,2
3	2,2

Fuente: elaboración propia.

Porcentaje de humedad utilizando el método de termobalanza (mesh 10 al 40)

Repetición	Contenido de Humedad (%)
1	16,25
2	17,55
3	17,38

Fuente: elaboración propia.

Porcentaje de humedad utilizando el método de termobalanza (mesh 50 al 80)

Repetición	Contenido de Humedad (%)
1	22,26
2	24,95
3	23,68

Fuente: elaboración propia.

A continuación se presentan los resultados calculados en base a la muestra de cálculo:

Porcentajes de humedad obtenidos para las diferentes corridas por destilación

Corrida	Solvente	Granulometría (entre Mesh No.)	Porcentaje de Humedad (%)
1	Tolueno	50 - 80	6,67
2	Tolueno	50 - 80	6,33
3	Tolueno	50 - 80	7,33
4	Tolueno	10 - 40	7,00
5	Tolueno	10 - 40	6,67
6	Tolueno	10 - 40	7,00
7	Xileno	10 - 40	8,00
8	Xileno	10 - 40	7,00
9	Xileno	10 - 40	8,33
10	Xileno	50 - 80	7,33
11	Xileno	50 - 80	8,00
12	Xileno	50 - 80	7,33

Fuente: Muestra de cálculo, inciso 1.

Valores medios de porcentaje de humedad para tres repeticiones

Solvente	Granulometría (entre Mesh No.)	Porcentaje de Humedad (%)
Tolueno	10 - 40	7,11
Tolueno	50 - 80	6,56
Xileno	10 - 40	8,11
Xileno	50 - 80	7,22

Fuente: Muestra de cálculo, inciso 2.

Porcentajes de humedad para cada corrida realizada

	Mesh 10 a 40	Mesh 50 a 80	Totales
Tolueno	7,33	6,67	41,00
	7,00	6,33	
	7,00	6,67	
	Media = 7,11	Media = 6,56	
	$\Sigma = 21,33$	$\Sigma = 19,67$	
Xileno	8,00	7,00	46,00
	8,33	7,33	
	8,00	7,33	
	Media = 8,11	Media = 7,22	
	$\Sigma = 24,33$	$\Sigma = 21,67$	
Totales	45,67	41,33	87,00

Fuente: Muestra de cálculo, inciso 2 y tabla II.

El ordenamiento de los datos permitió visualizar de mejor manera el comportamiento de los resultados y también obtener las sumatorias de las observaciones, para luego realizar los cálculos del análisis de varianza.

Análisis de varianza para diseño de bloques aleatorizado obtenido para porcentajes de humedad

Fuente	Grados de libertad	SS	MS	Relación F	F_{α=0.05}
Tratamientos	3	3,73	1,24		
Factor A	1	1,56	1,56	42,25	5,32
Factor B	1	2,08	2,08	56,25	5,32
Interacción A x B	1	0,08	0,08	2,25	5,32
Error	8	0,30	0,04		
Totales	11	4,03			

Fuente: Muestra de cálculo, inciso 3 a 10 y tabla III.

Porcentaje de humedad en exceso reportado al realizar el análisis con termobalanza

Granulometría (entre Mesh)	Humedad promedio por destilación (%)	Humedad promedio con termobalanza (%)
10 - 40	7,61	17,06
50 - 80	6,89	23,63

Fuente: Muestra de cálculo, inciso 2.

ANEXOS

Clavo de olor (*Eugenia caryophyllata* Thunb)



Descripción: 1. Botones de clavo de olor utilizados como materia prima. 2. Clavo de olor molido por proceso industrial.

Fuente: Laboratorio de empresa comercializadora de especias.

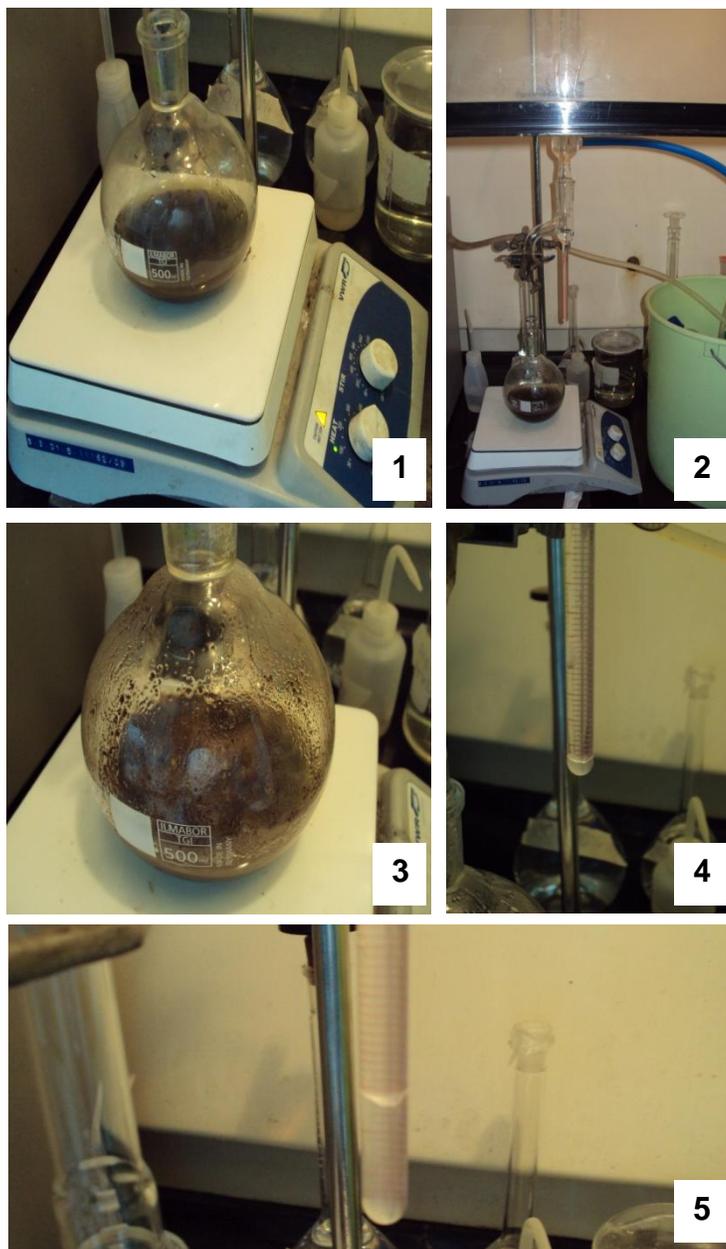
Equipo utilizado para la determinación del porcentaje de humedad por método de destilación y termobalanza



Descripción: 1. Tamices para separar diferentes tamaños de partícula. 2. Termobalanza Mettler Toledo HB43 3. Trampa de destilación Bidwell-Stearling 4. Condensador de 40 cm de largo.

Fuente: Laboratorio de Investigación de Extractos vegetales, ciudad universitaria, zona 12 y laboratorio de empresa comercializadora de especias

Etapas del análisis del contenido de humedad por destilación azeotrópica



Descripción: 1. Clavo de olor con solvente en balón de 500 mL 2. Equipo de destilación en campana de extracción 3. Contenido de balón en ebullición. 4. y 5. Parte graduada de trampa Bidwell Stearling con volumen de agua apreciable en el fondo.

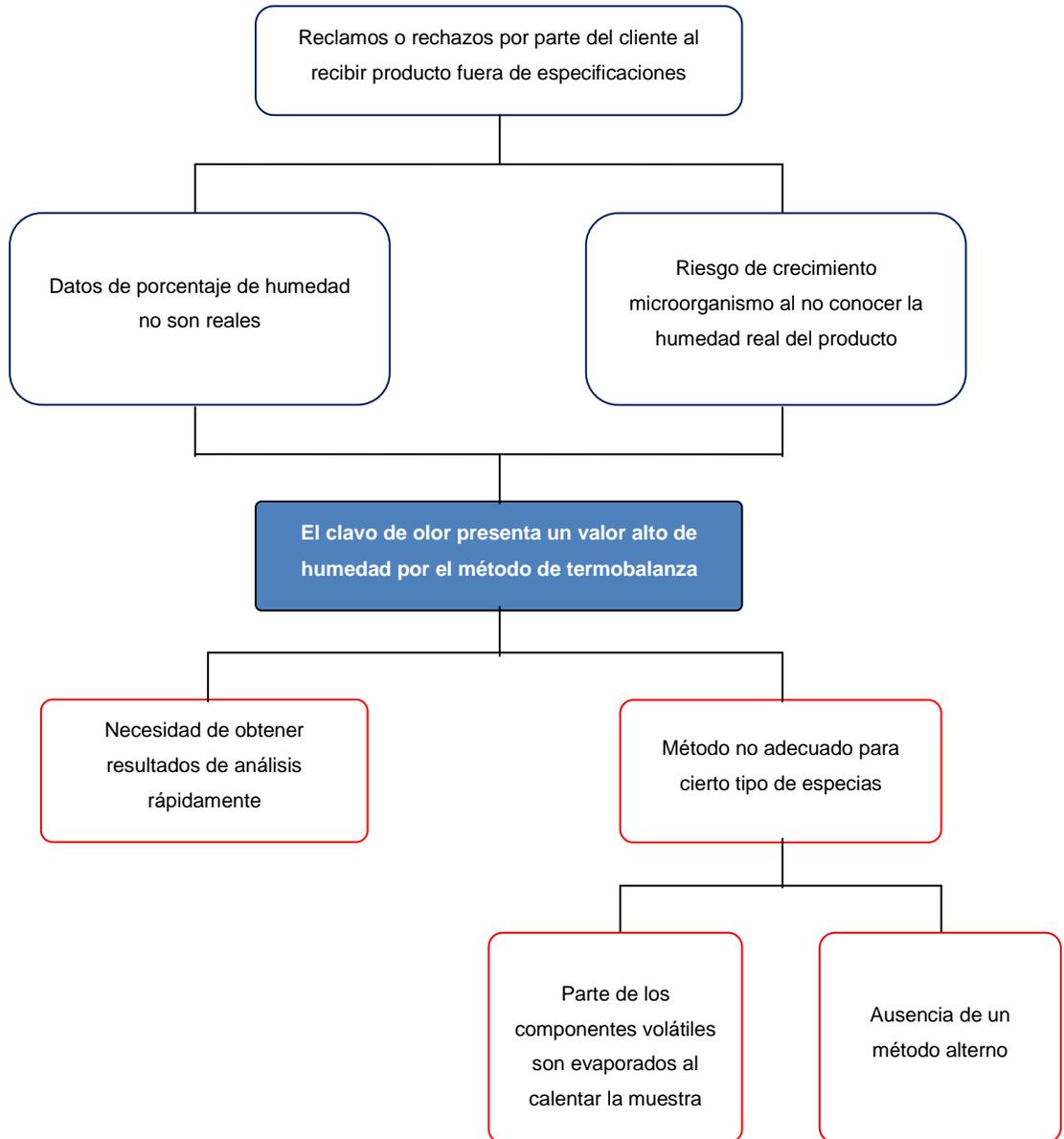
Fuente: Laboratorio de Investigación de Extractos vegetales, ciudad universitaria, zona 12

Tabla de requisitos académicos

1er. paso	2do. paso	3er. paso	4to. paso	5to. paso	6to. Paso	7mo. paso
Carrera	Área	Tema genérico	Tema específico	Especificación	Problema a resolver	Hipótesis
Licenciatura en Ingeniería Química	Área de Química	Química Orgánica	Hidrocarburos	Compuestos Aromáticos	El clavo de olor presenta un valor alto de humedad por el método de termobalanza	El porcentaje de humedad del clavo de olor al ser determinado por medio del método de destilación azeotrópica, puede ser afectado significativamente por el disolvente y el tamaño de partícula.
		Análisis Cuantitativo	Métodos Analíticos	Volumetría		
	Área de Operaciones Unitarias	Transferencia de Masa (IQ-4 e IQ 5)	Destilación	Azeótropos		
	Área de Fisicoquímica	Fisicoquímica	Propiedades Fisicoquímicas	Porcentaje de humedad		

Fuente: elaboración propia.

Árbol del problema



Fuente: elaboración propia.