

ABSORCIÓN DE HUMEDAD EN CAMELO DURO

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

ABSORCION DE HUMEDAD EN CAMELO DURO

JORGE A. MARROQUIN RIVERA

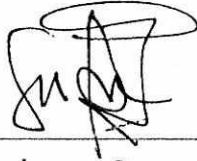
Trabajo presentado para optar el grado académico de  
Licenciatura en Ingeniería Química

BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Guatemala

1991

Vo. Bo. :



(f)

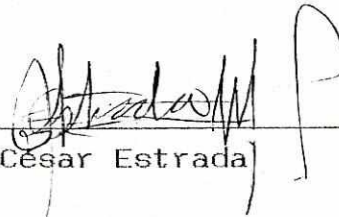
Ingeniero Oscar Gil  
Asesor

Tribunal:



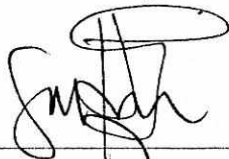
(f)

Ingeniero Eduardo Calderón



(f)

Ingeniero César Estrada



(f)

Ingeniero Oscar Gil

Fecha de aprobación: 19 de octubre de 1991

A mis queridos Abuelos  
Amalia, Ariel, Irma y  
Mario.

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento de humidificación de varias formulaciones de caramelo duro sometidas a diferentes humedades relativas. Se calcularon coeficientes de absorción y se escogió los que expresaban en forma más clara el tipo de absorción que se estaba dando. A la vez, se observó el fenómeno de recristalización que se dio en algunas muestras.

Se pudo comprobar que el peso molecular promedio de los sacáridos tenía una relación inversa con la velocidad de la humidificación. A la vez, que la recristalización no depende del coeficiente de absorción, sino principalmente del contenido de sacarosa.

Combinando los resultados se definió un criterio de formulación para poder predecir qué formulaciones serán más higroscópicas, cuáles recristalizarán y en qué forma lo harán.

## CONTENIDO

	Páginas
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. GENERALIDADES	3
A. Azúcar, mono, di y polisacáridos	3
B. Presión de vapor	5
C. Humedad relativa y humedad relativa en equilibrio	6
III. METODOLOGÍA	9
A. Cálculo de la humedad residual y de la humedad de superficie en el dulce	9
B. Cálculo del coeficiente de transferencia de masa	12
C. Cálculo de la difusividad	13
IV. RESULTADOS	17
A. Formulación y condiciones de humedad relativa, humedad residual y humedad de superficie en equilibrio	17
B. Coeficientes calculados para las cuatro formulaciones en las tres series	19
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
VI. CONCLUSIONES	41
VII. RECOMENDACIONES	43
VIII. BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS	
A. Datos brutos y resultados generales	
B. Programa en lenguaje Pascal utilizado en el cálculo de la Difusividad	

## LISTA DE TABLAS Y GRAFICAS

Tabla	Página
4.1 Composición y peso molecular promedio de las formulaciones	17
4.2 Humedad relativa del ambiente, humedad residual y humedad de superficie en el caramelo para las tres series	18
4.3 Resultados resumidos serie A	21
4.4 Resultados resumidos serie B	25
4.5 Resultados resumidos serie C	29
4.6 Valor del coeficiente $K_x$ encontrado para cada formulación en las diferentes series y su valor promedio	33
Gráfica	
3.1 Curva típica de equilibrio de un sólido soluble con el ambiente	11
3.2 Curva típica de la operación de humidificación desde el ambiente hacia una superficie donde el coeficiente de transferencia es muy bajo.	13
4.1 Velocidad neta de transferencia de masa en relación al tiempo para la serie "A".	23
4.2 Velocidad neta de transferencia de masa en relación al tiempo para la serie "B"	27
4.3 Velocidad neta de transferencia de masa en relación al tiempo para la serie "C"	31

## I. INTRODUCCION

El caramelo duro es una preparación hecha a base de azúcar y otros sacáridos, comúnmente del jarabe de maíz hidrolizado o del azúcar invertido. La mezcla se somete a evaporación hasta alcanzar una humedad residual del 1 ó 4% quedando así un dulce endurecido.

Debido a la baja presión de vapor de la humedad residual en el caramelo, se da un gradiente de difusión desde el ambiente hacia la superficie del mismo. El dulce se humedecerá. Un dulce humedecido, dependiendo de su composición tiende a recristalizar, perdiendo transparencia y dureza, o bien a formar pegajosidad en la superficie, que incluso provoca goteo. Ambos fenómenos afectan seriamente la vida de anaquel del producto.

Se cuenta con manuales que tratan los problemas de manufactura en lenguaje no científico. Ya que en estos no se cuenta con valores de coeficientes de humidificación puede ser de gran utilidad generarlos. En esta forma se podrá diseñar un método para predecir la vida de anaquel del producto y se estará en posibilidad de efectuar decisiones más acertadas de formulación.

En este trabajo se estará calculando la variación de humedad en función del tiempo, para diferentes formulaciones y humedades de ambiente. Con base en esto se calculará la difusividad del agua en el medio, así como los coeficientes de transferencia de masa. Combinando los resultados con la observación de las muestras, se analizará efectividad de formulación. Se tratará al mismo tiempo de comprobar si, empleando sacáridos de bajo peso molecular, se favorece la transferencia de masa. En los medios donde se empleó una mayor proporción de azúcares superiores del jarabe de maíz se observará si estos ofrecieron mayor resistencia a la difusión, y si actúan en forma diferente en contra de la recristalización.



## II. GENERALIDADES

### A. Azúcar, mono, di y polisacáridos

El azúcar de consumo común y otras sustancias dulces son normalmente carbohidratos. Las formas más sencillas de carbohidratos se dan en núcleos de 3 a 6 átomos de carbono y conforman el grupo de los azúcares simples o monosacáridos.

Los dos monosacáridos más comunes se encuentran en las plantas, verduras y frutas; uno es la glucosa, que es una aldohexosa, y el otro, la fructosa, una cetopentosa.

Debido a la forma en que desvían la luz, la glucosa en forma dextrorrotativa y en forma levorrotativa, la fructosa, en muchos textos se cita a estos monosacáridos como dextrosa y levulosa, respectivamente.

Una propiedad de los monosacáridos es que tienden a formar condensaciones. En esta forma se pueden crear compuestos que, por unir dos monosacáridos, se denominan "disacáridos".

Entre los disacáridos más comunes se encuentran la lactosa y la maltosa. Sin embargo, el disacárido de mayor extracción industrial lo es la sacarosa (unión del grupo oxhidrilo del carbono 2 de la Beta-D-Fructosa y del carbón 1 de la Alfa-D-Glucosa).

La sacarosa es el nombre común del azúcar de caña y, hasta ahora, es el edulcorante (agente endulzante) más utilizado en el mundo. Su rotación específica es de  $+66.5^\circ$ , y es por lo tanto dextrorrotativa.

Una propiedad importante de los disacáridos es que pueden sufrir una hidrólisis en el enlace que une ambos anillos, pudiendo esto conducir a la reformación de los monosacáridos originales.

En la sacarosa se puede provocar esta hidrólisis por:

- Altas temperaturas en solución acuosa
- Valores bajos de pH.

Mientras más fuerte sea la combinación de las dos variables citadas, más rápido se va a provocar la hidrólisis.

La hidrólisis conduce a una mezcla equimolar de fructosa y glucosa. Esta mezcla es levorrotativa y, por lo tanto, al hidrolizarse la sacarosa, se invierte el sentido de rotación de la luz. De lo anterior se deriva que una solución de sacarosa hidrolizada se denomine comúnmente como "Azúcar invertido".

Así como pueden unirse dos moléculas de monosacáridos, la condensación puede continuar, llegándose a formar moléculas de varios cientos de unidades de monosacáridos. Estas se denominan polisacáridos.

El polisacárido más importante en la dieta de los humanos es el almidón que está conformado principalmente de la unión sucesiva de unidades de glucosa. En este polisacárido pueden distinguirse dos tipos de cadenas: lineales o denominadas amilosas (un 20%), o ramificadas que se llaman también amilopectinas (un 80%).

La hidrólisis de la amilosa conduce al disacárido maltosa y, después, a unidades de glucosa.

La hidrólisis de la amilopectina resulta en maltosa e iso-maltosa como disacáridos, para dar después la glucosa. Sin embargo, una hidrólisis parcial da una mezcla de azúcares superiores, lo que equivale a polisacáridos de alto número de condensación, los cuales se denominan comúnmente "Dextrinas".

Las dextrinas tienen como propiedades, la habilidad para formar geles y agentes adhesivos.

De esto puede comprenderse por qué un jarabe de maíz hidrolizado puede ser también un edulcorante importante ; puede resultar, en su totalidad , conformado por glucosa . Lo normal, sin embargo, es obtener jarabes parcialmente hidrolizados, los cuales tendrán una mezcla de monosacáridos (glucosa), disacáridos (maltosa e isomaltosa) y azúcares superiores (dextrinas). Estos jarabes, según el grado de conversión, tendrán valores variables de poder edulcorante, de peso molecular promedio y de poder gelificante o adhesivo.

En la práctica industrial, hablar de glucosa equivale a hablar de estos jarabes, sin embargo es necesario aclarar que no están conformados, como se explicó anteriormente, totalmente de glucosa.

Se explicó que la glucosa, así como los otros monosacáridos, tiene grupos reductores (aldehídico y cetónico). Un análisis estandarizado de estos jarabes consiste en medir el poder reductor , tras lo cual éste se expresa en equivalentes de glucosa o más comúnmente como el " Dextrose Equivalent, D.E ". En esta forma, mientras más alto sea el D.E , mayor será el grado de conversión, mayor el poder edulcorante, menor el peso molecular promedio.

En el experimento llevado a cabo se empleó una glucosa cuyo D.E es 44, el peso molecular promedio de la misma, según la bibliografía, es de 334 g/mol.

## B. Presión de vapor

Mientras el ambiente no esté equilibrado con una solución acuosa, moléculas de agua de la fase acuosa tienden a difundirse hacia el aire, o bien , desde el aire. Si se permite que el sistema aire-líquido se equilibre, el agua presente en el ambiente, en forma de vapor, llegará a

tener una presión parcial igual a "Pa"; éste valor Pa se define también como la presión de vapor que ejerce la fase líquida.

Definida lo que es la presión de vapor, el desequilibrio se explica porque la presión parcial de vapor en el ambiente, que se puede notar "P\*" no es igual a Pa.

En todo momento que la presión P\* es inferior a Pa, el agua tiende a transferirse del líquido hacia el ambiente. Lo contrario sucede si la presión P\* es superior a Pa.

La presión de vapor del agua se ve modificada por la adición de compuestos solubles. Una buena aproximación indica que se da una disminución de la presión de vapor dependiente de la concentración molal del soluto, no importando cual sea éste. La concentración molal se expresa en mol de soluto/ Kg de solvente. Sin embargo, una forma más precisa de analizar el descenso de la presión de vapor reside en relacionarla con la relación molar mol soluto/ mol solvente.

### C. Humedad relativa y humedad en equilibrio

La humedad en el ambiente varía con relación a la temperatura y, por lo tanto, a diferentes temperaturas la presión parcial de vapor del ambiente varía. Si la humedad se expresara siempre en valores absolutos de presión parcial de vapor, tendría que tenerse cerca una tabla de presiones de vapor de las soluciones para saber si el ambiente está cerca o lejos de la saturación. Por esta razón se emplea una relación que describe en términos más directos el grado de saturación del ambiente. Esta relación se llama humedad relativa, que se puede simplificar a "H.R".

La humedad relativa es la relación, a una presión y temperatura dadas, de la presión parcial del agua en el ambiente y de la presión de vapor del agua pura en las condiciones dadas, expresada en porcentajes, se tiene

$$H.R = P^*/P_a * 100$$

En un ambiente saturado se verifica

$$P^* = P_a$$

Por lo tanto, en un ambiente saturado la humedad relativa es igual a

$$\text{H.R. saturación} = P^*/P_a * 100 = P_a/P_a * 100 = 100\%$$

Se tiene entonces un 100% de humedad relativa.

Si la fase líquida es agua pura, el equilibrio con el ambiente sólo se da a un H.R. de 100%. Al igual que en términos de presiones, con una menor humedad relativa el agua tiende a transferirse hacia el ambiente, mientras que a una mayor H.R. el vapor se condensa hacia la fase líquida.

Cuando se disuelve algún soluto en el agua, el resultado es un descenso en la presión de vapor, de  $P_a$  a  $P_a'$ ; el equilibrio en el ambiente se logra entonces para

$$P^* = P_a' < P_a \quad \text{H.R.} = P_a'/P_a * 100 < 100$$

Esto significa que el ambiente no tiene que estar saturado para que alcance el equilibrio entre la fase líquida y el aire. La humedad relativa para la cual se logró el equilibrio se denomina humedad relativa en equilibrio, que notamos aquí H.R.E.



### III. METODOLOGIA

#### A. Cálculo de la humedad residual y de la humedad de superficie en el dulce

Debido a que al aumentar la concentración de solutos la presión de vapor disminuye, es necesario incrementar la temperatura de la solución para que la presión de vapor iguale a la atmosférica. Por lo tanto, el aumento de la concentración está relacionado con la elevación del punto de ebullición. Por eso, controlar el punto de ebullición permite tener un parámetro exacto en lo que respecta a la concentración de la muestra.

Existen fórmulas que describen la variación del punto de ebullición de soluciones de sacarosa, como la siguiente:

Elevación del punto de ebullición

$$\text{EPE} = \frac{\text{Brix} * (30 + \text{Brix})}{40 * (103.6 - \text{Brix})}$$

Como esta es una fórmula orientada, por comodidad, para soluciones de azúcar, está calculada no en relaciones molares sino que directamente en peso de sacarosa por cada cien gramos de solución. Pero, siguiendo el razonamiento anterior, puede transformarse a relaciones molares, por lo que puede aplicarse a otros sacáridos que tienen diferente peso molecular.

Se sabe que en esta fórmula

$$^{\circ}\text{Brix} = \text{g sacarosa} / 100 \text{ g solución}$$

Si tomamos que

$$M = \text{moles soluto} / \text{moles agua}$$

Entonces,  $M = (\text{Brix} / 342) / ((100 - \text{Brix}) / 18)$  Lo que

equivale a  $M = \text{Brix} / (100 - \text{Brix}) / 19$

Teniendo entonces la temperatura de cocción, se puede encontrar cuál fue el EPE, y por iteración, encontrar el equivalente a Brix de sacarosa y, finalmente, despejar la humedad residual con base en la relación molar.

Fracción peso del agua

$$P_o = \frac{\text{mol agua}}{M \text{ mol sólidos}} * \frac{\text{mol sólidos}}{P.M \text{ promedio sólidos}} * \frac{18 \text{ g agua}}{\text{mol de agua}}$$

Humedad residual

$$X_o = (P_o * 100) / (P_o + 1) \text{ g agua} / 100 \text{ g totales}$$

Conforme la solución va haciéndose más concentrada, la H.R.E va disminuyendo, desde un 100% para el agua pura, hasta un 20% para un confite con un 1% de humedad (Ver gráficas No 1 y No 2).

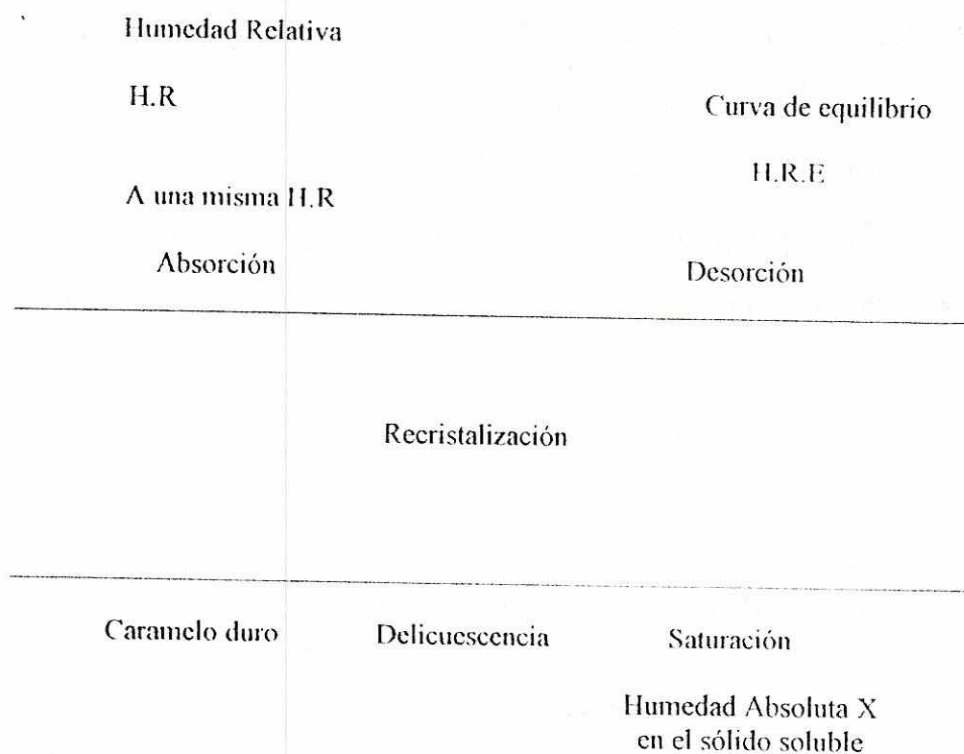
A continuación se presentan las H.R.E de algunos productos

Solución saturada de NaCl	75%
Gomitas almidonadas	66%
Caramelo duro normal	20%

## Gráfica No. 3.1

Curva típica de equilibrio de un sólido soluble con el ambiente.

Comportamiento de absorción y desorción.



En el caramelo, la superficie aumentará su relación molar de agua hasta que ésta tenga un H.R.E igual a la del ambiente que lo rodea. Existen fórmulas que describen, para diferentes concentraciones molales, la humedad relativa en equilibrio de las soluciones de sacáridos. Con esto, si se conoce la humedad del ambiente, puede conocerse la concentración molal de la solución en la superficie del caramelo. Puede citarse la fórmula Money and Born expresada por

$$\text{H.R.E} = 100 / (1 + 0.27 \cdot N)$$

donde  $N = \text{moles sólidos} / 100 \text{ g agua}$

a través de la cual se podrá obtener la humedad desuperficie, sustituyendo el término H.R.E por el de la H.R del ambiente a la que está expuesta, ya que éstas se igualarán en el equilibrio.

### B. Cálculo del coeficiente de transferencia de masa

Si el dulce fuera una capa infinitamente delgada, el equilibrio podría verificarse inmediatamente. Sin embargo, desde la superficie hasta el centro del dulce existe una diferencia de concentraciones que obligará a la superficie a perder humedad.

En la interfase, la primera capa de aire, por haber transferido humedad, se encontrará en equilibrio con el ambiente; se crea en esta forma un flujo continuo que se puede esquematizar según:

Ambiente	Interfase	Caramelo
$Y$	$Y_i$ equilibrio	$X_i$
	$>$	$>$
		$X_o$

Humedad Relativa                      Humedad residual

El flux de masa es  $N_a = K_y (Y - Y_i) = K_x (X_i - X_o)$

donde

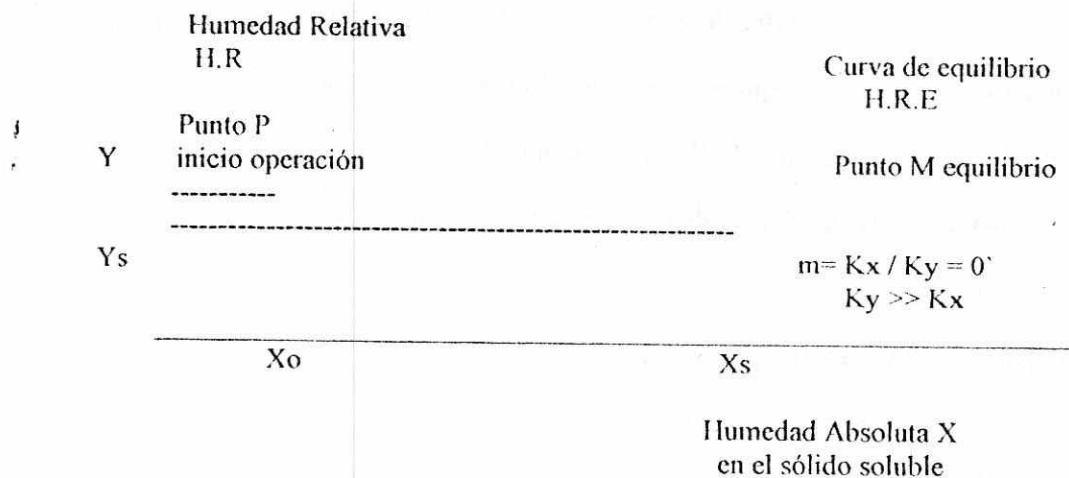
$K_y$  = Coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa.

$K_x$  = Coeficiente de transferencia de masa en la fase acuosa.

Las concentraciones en el equilibrio, como lo muestra la gráfica, se encuentran en el punto M. El caramelo duro, por poseer una viscosidad muy elevada, puede tener un  $K_x$  muy bajo, en comparación al  $K_y$ , el resultado es una línea de operación horizontal, como se observa

Gráfica 3.2

Curva típica de la operación de humidificación desde el ambiente hacia una superficie donde el coeficiente de transferencia es muy bajo.



### C. Cálculo de difusividad

Una forma de transferencia de humedad puede darse por difusión, según la segunda ley de Fick, la cual indica que la diferencia de concentración  $X$  en un punto respecto al tiempo depende de la segunda derivada de la variación de concentración respecto del espacio. Si se trabaja en una sola dimensión, difundiéndose la humedad sobre el eje de las  $z$ , se tiene

$$\frac{dX}{dt} = -D \frac{d^2X}{dz^2}$$

donde  $D$  es la difusividad en  $m^2/s$  y  $t$  = tiempo (s)

$z$  = distancia (m)

$X$  = concentración

La solución de esta ecuación conduce a

$$Xz = Xs - (Xs - Xo) * \text{Erf} (z / (2*(Dt)^{1/2}))$$

$Xz$  es el valor de la concentración del compuesto que se difunde, en el tiempo  $t$  y a la distancia  $z$  de la superficie. Con la fórmula anterior, si la humedad sigue el mismo patrón de difusión, el perfil de concentraciones a todo lo largo del eje  $z$  puede calcularse, para un mismo tiempo  $t$ , sustituyendo los diferentes valores de  $z$  en la fórmula anterior.

El análisis es válido siempre y cuando en el fondo de la muestra, la concentración  $X$  no haya variado más de un 0.05%. Si se quiere conocer cuál es la concentración promedio en la muestra puede efectuarse una integración de  $Xz$  versus  $z$  en el intervalo  $0 < z < L$  donde  $z$  es la profundidad total de la muestra analizada, dividiendo el resultado por la amplitud  $(L-0)$ .

Esto se traduce a lo siguiente:

$$X \text{ promedio}_t = (1/L) * \int_0^L Xz_t dz$$

$$\text{donde } f(z) = Xz_t = Xs - (Xs - X_0) * \text{Erf}(z/2(Dt)^{1/2})$$

Esta integral no puede resolverse matemáticamente, debido a que de la función Erf solamente se tienen datos numéricos. Por lo tanto, para resolver la integral se utiliza un procedimiento numérico.

Un método exacto lo es el procedimiento de Simpson. Para integrar, según Simpson, el intervalo debe dividirse en  $N$  divisiones, siendo  $N$  siempre un número par.

Se tiene entonces:

$$\text{amplitud del intervalo } \Lambda = (L-0)/N$$

La función  $f(z)$  se calcula en los puntos  $z_0, z_1, z_2, \dots, z_N$

$$\text{donde } z_m = z_0 + \Lambda * m \quad \text{para } m = 0, 1, 2, \dots, N$$

El valor de la integral será

$$[\text{integral}]_0^L f(z) = (\Lambda/3) * ( f(z_0) + 4f(z_1) + 2f(z_2) + 4f(z_3) + 2f(z_4) + \dots + 4f(z_{N-1}) + f(z_N) )$$

Si se crea un programa en lenguaje Pascal, para efectuar esta integración numérica, el número  $N$  puede escogerse muy alto, con lo que se conseguirá una mayor exactitud en la resolución. Dentro del mismo programa se puede utilizar un polinomio interpolante de Newton para calcular numéricamente la función Erf.

Si se conoce la humedad promedio  $X_{prom}$ , el tiempo  $t$  y el largo  $L$  del cilindro esta integración servirá para verificar si el valor de difusividad que se tiene es el correcto.

Si no se tiene dato alguno de la difusividad, se efectúa entonces una iteración, donde se supone un valor al azar de  $D$  y se calcula el valor de la integral. Si la humedad promedio encontrada es mayor a la que se calculó, se aumenta en un margen Epsilon el valor de  $D$  hasta que la Humedad promedio así calculada se iguala por una diferencia mínima con la humedad promedio encontrada por otro método. Se puede retomar la iteración reduciendo el margen hasta reducir la diferencia a un error mínimo.

Si se cuenta con un programa que calcula por interpolación la función Erf y con otro que efectúa una integración por el método de Simpson, ambos se pueden integrar en uno solo para que se calcule la humedad promedio esperada con un valor de  $D$  al azar.

Esta combinación de programas puede, a su vez, conjugarse con un programa que efectúe iteraciones. Así, ingresando el valor real de la humedad promedio en el tiempo indicado y un valor al azar de  $D$ , este convergerá hacia el valor más aproximado de la difusividad.



Tabla 4.2

Humedad relativa del ambiente, humedad residual y humedad de superficie en el caramelo para las tres series.

Serie	Formula	Temperatura cocción ° Celsius	Humedad relativa ambiente	Humedad residual caramelo	Humedad superficie equilibrio
A	I	150	100	1.885	100
	II			2.065	100
	IV			2.412	100
	V			2.423	100
B	I	150	75	1.885	19.26
	II			2.065	19.33
	IV			2.412	21.87
	V			2.423	21.94
C	I	140	100	3.200	100
	II			3.216	100
	IV			3.751	100
	V			3.778	100

B. Coeficientes calculados para la cuatro formulaciones en las tres series.

Para toda formulación dentro de cada una de las series se calculó, con base en la diferencia de pesos, la humedad absorbida en relación al tiempo (véase anexo 1).

El objetivo residía en calcular coeficientes de difusión que pudieran indicarnos la magnitud de la incorporación de humedad en las muestras.

Primero, se aplicó un análisis de difusión en estado no estable, con lo que se obtuvo el valor de las difusividades para cada caso.

#### IV. RESULTADOS

##### A. Formulación y condiciones de humedad relativa, humedad residual y humedad de superficie en equilibrio.

En el presente experimento se trabajó con cuatro formulaciones y se les identifica por I, II, IV y V. A continuación se presenta una tabla que describe la composición de ellas, así como el peso molecular promediocalculado.

Tabla 4.1  
Composición y peso molecular promedio de las formulaciones

Formulación	Azúcar	Glucosa	Azúcar invertido	Peso molecular promedio
I	70	30	0	340
II	50	50	0	338
IV	80	0	20	290
V	50	30	20	288

Cada formulación se cocinó a determinada temperatura y se colocó en una cámara de humedad estable. Con base en eso se calculó, tanto su humedad residual como de superficie en equilibrio.

Se corrieron tres series diferentes, cuyas condiciones se detallan en el siguiente cuadro.

Por otra parte, se analizó la velocidad neta de transferencia de masa en el tiempo  $dp/dt$ , la cual dividida por el gradiente  $(X_s - X_o)$ , humedad de superficie menos humedad residual, nos da el coeficiente  $K_x$ .

Se presenta a continuación, en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 los resultados resumidos para cada serie. Ya que se efectuaron tres repeticiones para cada formulación, se presenta el valor promedio de los coeficientes encontrados en cada una de ellas. El etalle se puede encontrar en el anexo I.

Las gráficas 4.1, 4.2 y 4.3 permite una visualización clara del cambio de la velocidad neta de transferencia de masa  $dp/dt$  en las series A, B y C, respectivamente.



Tabla 4.3  
Resultados resumidos serie A

Formulación promedio	tiempo promedio s	Difusividad $dp / dt / (X_s - X_o)$ $m^2 / s$	$dp / dt$ g / s	$K_x$ g / s / gradiente
I	185400	1.02	11.03	11.24
	367320	1.35	7.46	7.61
	593820	1.75	7.02	7.15
	1137420	2.06	4.71	4.80
	2003520	2.49	4.11	4.19
	2693580	2.82	3.89	3.97
II	189000	1.15	11.59	11.83
	370800	1.60	8.47	8.65
	597240	2.16	8.09	8.26
	1140840	2.60	5.37	5.48
	2006940	3.14	4.61	4.71
	2697000	3.67	4.75	4.85
IV	545400	1.32	7.58	7.76
	1411500	2.11	5.06	5.18
	2101560	2.67	4.73	4.85
V	250020	1.25	10.85	11.12
	1116120	2.51	6.56	6.73
	1806180	3.20	5.45	5.59

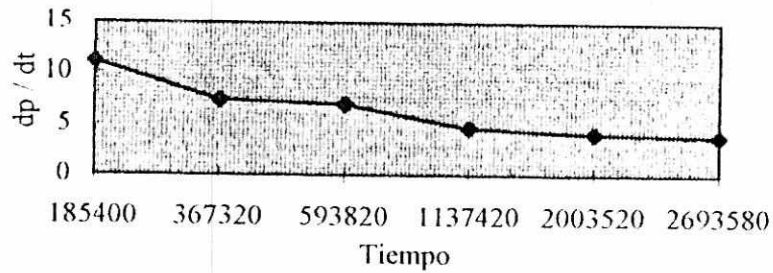
THE HISTORY OF THE  
CITY OF BOSTON

From the first settlement of the city in 1630 to the present time.

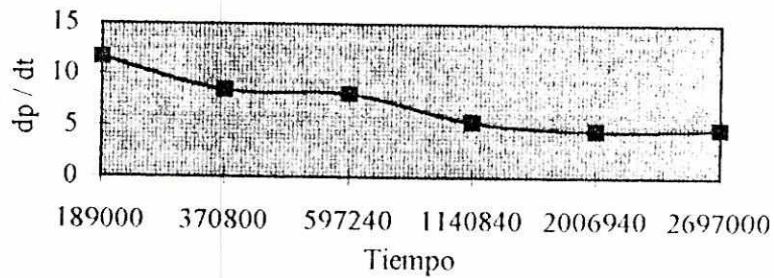
Year	Event	Year	Event
1630	First settlement of the city	1670	...
1631	...	1671	...
1632	...	1672	...
1633	...	1673	...
1634	...	1674	...
1635	...	1675	...
1636	...	1676	...
1637	...	1677	...
1638	...	1678	...
1639	...	1679	...
1640	...	1680	...
1641	...	1681	...
1642	...	1682	...
1643	...	1683	...
1644	...	1684	...
1645	...	1685	...
1646	...	1686	...
1647	...	1687	...
1648	...	1688	...
1649	...	1689	...
1650	...	1690	...
1651	...	1691	...
1652	...	1692	...
1653	...	1693	...
1654	...	1694	...
1655	...	1695	...
1656	...	1696	...
1657	...	1697	...
1658	...	1698	...
1659	...	1699	...
1660	...	1700	...
1661	...	1701	...
1662	...	1702	...
1663	...	1703	...
1664	...	1704	...
1665	...	1705	...
1666	...	1706	...
1667	...	1707	...
1668	...	1708	...
1669	...	1709	...
1670	...	1710	...
1671	...	1711	...
1672	...	1712	...
1673	...	1713	...
1674	...	1714	...
1675	...	1715	...
1676	...	1716	...
1677	...	1717	...
1678	...	1718	...
1679	...	1719	...
1680	...	1720	...
1681	...	1721	...
1682	...	1722	...
1683	...	1723	...
1684	...	1724	...
1685	...	1725	...
1686	...	1726	...
1687	...	1727	...
1688	...	1728	...
1689	...	1729	...
1690	...	1730	...
1691	...	1731	...
1692	...	1732	...
1693	...	1733	...
1694	...	1734	...
1695	...	1735	...
1696	...	1736	...
1697	...	1737	...
1698	...	1738	...
1699	...	1739	...
1700	...	1740	...
1701	...	1741	...
1702	...	1742	...
1703	...	1743	...
1704	...	1744	...
1705	...	1745	...
1706	...	1746	...
1707	...	1747	...
1708	...	1748	...
1709	...	1749	...
1710	...	1750	...
1711	...	1751	...
1712	...	1752	...
1713	...	1753	...
1714	...	1754	...
1715	...	1755	...
1716	...	1756	...
1717	...	1757	...
1718	...	1758	...
1719	...	1759	...
1720	...	1760	...
1721	...	1761	...
1722	...	1762	...
1723	...	1763	...
1724	...	1764	...
1725	...	1765	...
1726	...	1766	...
1727	...	1767	...
1728	...	1768	...
1729	...	1769	...
1730	...	1770	...
1731	...	1771	...
1732	...	1772	...
1733	...	1773	...
1734	...	1774	...
1735	...	1775	...
1736	...	1776	...
1737	...	1777	...
1738	...	1778	...
1739	...	1779	...
1740	...	1780	...
1741	...	1781	...
1742	...	1782	...
1743	...	1783	...
1744	...	1784	...
1745	...	1785	...
1746	...	1786	...
1747	...	1787	...
1748	...	1788	...
1749	...	1789	...
1750	...	1790	...
1751	...	1791	...
1752	...	1792	...
1753	...	1793	...
1754	...	1794	...
1755	...	1795	...
1756	...	1796	...
1757	...	1797	...
1758	...	1798	...
1759	...	1799	...
1760	...	1800	...

GRÁFICA 4.1  
 Velocidad neta de transferencia de masas  $dp/dt$  en  
 relación al tiempo para la serie "g"  
 Datos tomados de la tabla 4.3

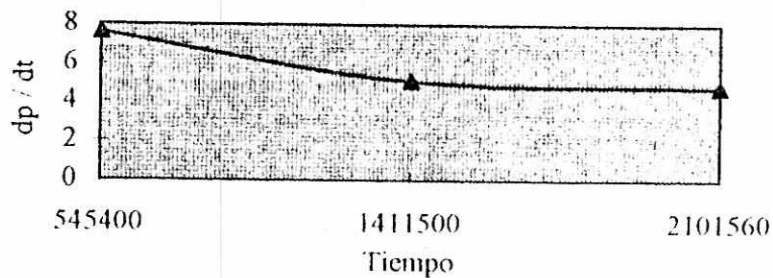
Formulación I



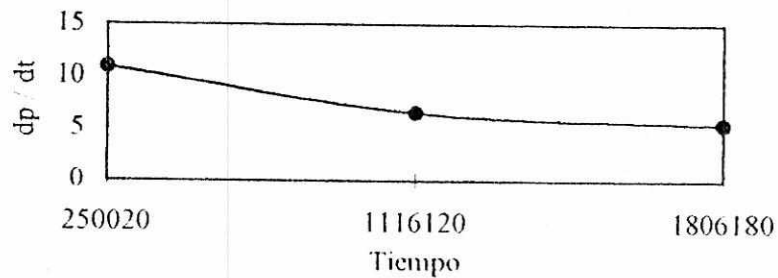
Formulación II



Formulación IV



Formulación V



Eje Y :  $dp/dt$  gramos / segundos /  $10^7$   
 Eje X : tiempo en segundos /  $10^5$



Tabla 4.4  
Resultados resumidos serie B

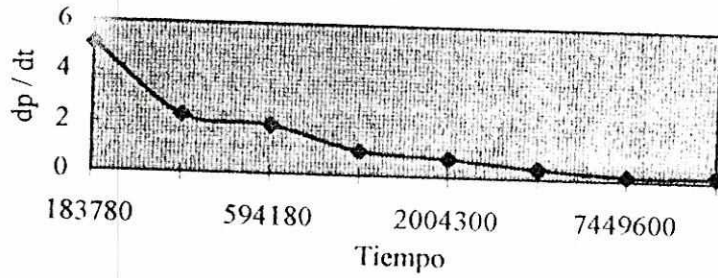
Formulación	tiempo s	Difusividad promedio $m^2/s$	$dp/dt$ promedio g/s	$Kx$ $dp/dt/(X_s - X_o)$ g/s/gradiente
I	183780	6.72	5.12	29.77
	367620	6.99	2.30	13.58
	594180	7.56	1.96	11.39
	1138380	6.59	0.98	5.68
	2004300	5.97	0.71	4.11
	4770900	4.77	0.39	2.25
	7449600	3.79	0.18	1.02
	8360700	3.64	0.20	1.13
II	183780	7.68	5.59	32.35
	367620	7.59	2.31	13.40
	594180	8.38	2.09	12.12
	1138380	8.10	1.27	7.35
	2004300	8.08	0.97	5.60
	4770900	8.38	0.74	4.30
	7449600	8.17	0.49	2.86
	8360700	8.54	0.59	3.44
IV	546480	2.66	2.66	13.66
	1412400	3.90	1.58	8.11
	4178400	5.26	1.04	5.33
	6857700	5.38	0.62	3.19
	7768800	5.45	0.56	2.89
V	251100	251100.00	4.76	24.37
	1117020	1117020.00	1.93	9.87
	3883020	3883020.00	1.15	5.90
	6562320	6562320.00	0.75	3.84
	7473420	7473420.00	0.75	3.85

Faint, illegible text covering the majority of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

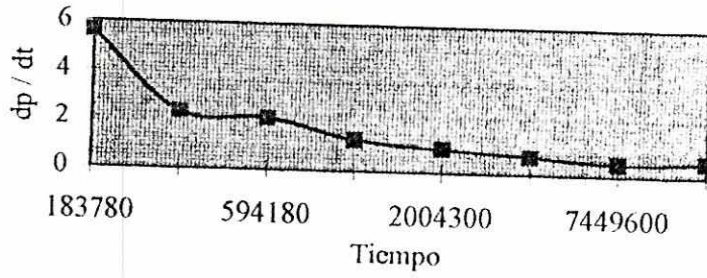
1910  
1911  
1912

GRÁFICA 4.2  
 Velocidad neta de transferencia de masa  $dp/dt$   
 en relación al tiempo para la serie "B"  
 Datos tomados de la tabla 4.4

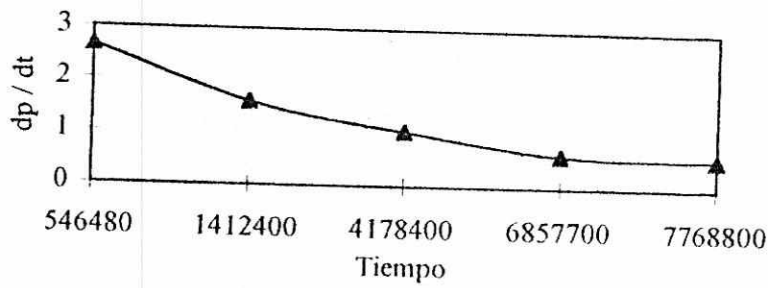
Formulación I



Formulación II



Formulación IV



Formulación V

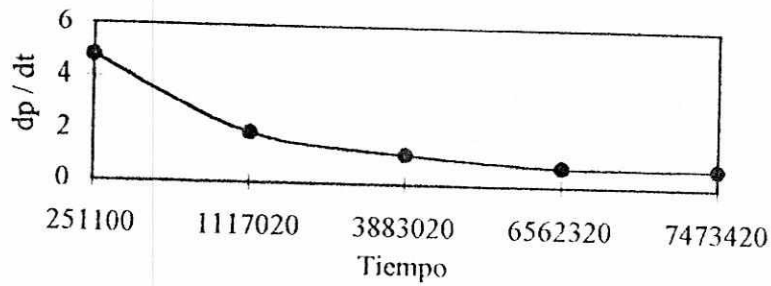


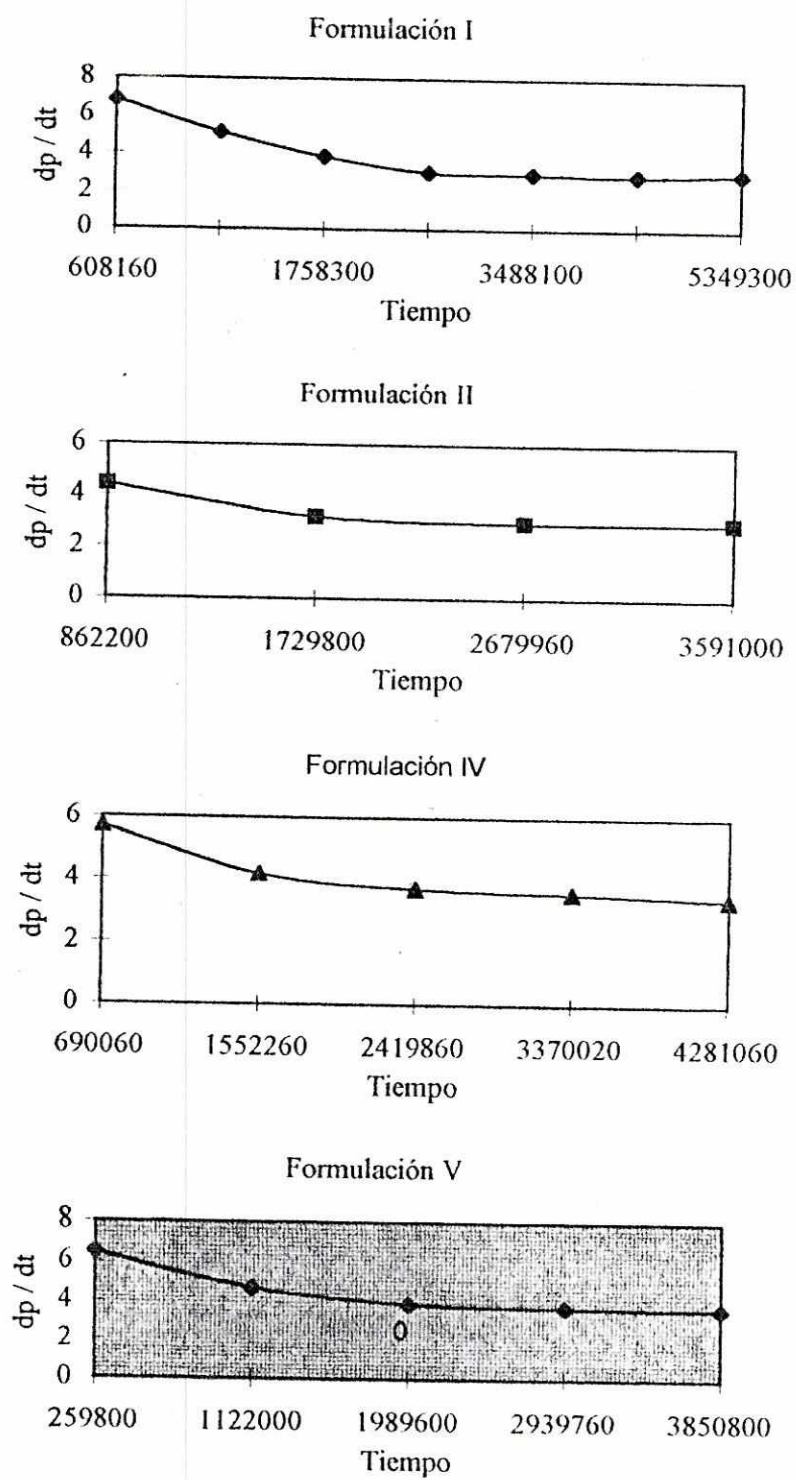


Tabla 4.5  
Resultados resumidos serie C

Formulación	tiempo s	Difusividad promedio $m^2/s$	dp / dt promedio g / s	Kx dp / dt / (X <sub>s</sub> - X <sub>0</sub> ) g / s / gradiente
I	608160	0.71	6.82	7.05
	1068720	1.71	5.12	5.29
	1758300	2.03	3.85	3.98
	2620500	2.24	3.07	3.17
	3488100	2.46	2.98	3.08
	4438260	2.71	2.90	3.00
	5349300	2.99	3.05	3.15
II	862200	0.68	4.42	4.57
	1729800	0.99	3.21	3.32
	2679960	1.28	2.98	3.08
	3591000	1.55	2.98	3.08
IV	690060	0.96	5.71	5.93
	1552260	1.51	4.16	4.32
	2419860	1.93	3.71	3.86
	3370020	2.36	3.58	3.72
	4281060	2.72	3.39	3.52
V	259800	0.45	6.48	6.73
	1122000	1.20	4.68	4.86
	1989600	1.67	3.89	4.05
	2939760	2.13	3.74	3.89
	3850800	2.55	3.66	3.80



GRÁFICA 4.3  
 Velocidad neta de transferencia de masa  $dp/dt$   
 con relación al tiempo para la serie " C ".  
 Datos tomados de la serie 4.5





Es importante observar que después de un largo lapso, las curvas tienden a dar una horizontal. El valor sobre el cual se estabilizan se tomará como el parámetro para comparar las diferentes formulaciones. Transformándolo a la expresión  $Kx$ , puede efectuarse una comparación directa entre las tres series, con lo que se obtiene un valor promedio de  $Kx$  para cada formulación.

Estos coeficientes se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6

Valor del coeficiente encontrado para cada formulación en la diferentes series y valor promedio.

Formulación	Serie A	Serie B	Serie C	Promedio
I	4.08	1.06	3.07	2.74
II	4.78	3.09	3.08	3.65
IV	5.02	3.04	3.62	3.89
V	6.16	3.84	3.85	4.62



## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo residía en calcular los coeficientes de difusión que pudieran indicarnos la magnitud de la incorporación de humedad en las muestras. En esta forma se tendría un parámetro de comparación para las diferentes formulaciones.

Primero se aplicó un análisis de difusividad en estado no estable, que parte de la segunda ley de Fick, ya que se previó que se iban a dar las condiciones de frontera.

La primera condición de que exista una concentración uniforme a lo largo de la muestra, se cumple implícitamente debido a que los cilindros se llenaban con una misma muestra de caramelo. La segunda condición, la superficie está en equilibrio con el ambiente, y que pudo comprobarse visualmente, dado que la formación de una capa acuosa en la superficie hacía notar claramente que la concentración en la interfase se estaba acercando a los valores calculados para el equilibrio. El último parámetro a verificar, un largo de muestra  $L$  tal que en el fondo la concentración no varíe con el tiempo en más de un 0.5% en relación al gradiente, se pudo comprobar ya que los cilindros tenían una altura de 10 cm y según los cálculos efectuados, el aumento de peso se explicaba por una penetración no mayor de 4 cm.

Se comprobó, entonces, que las condiciones de frontera se cumplían. Debido a que se está estudiando la difusión en estado no estable, se supone que las fórmulas aplicadas toman en cuenta los cambios del gradiente de concentración. Por lo tanto, el parámetro que debió mantenerse constante es la difusividad. Sin embargo, aplicando el análisis se obtuvo un cambio con el tiempo de las difusividades calculadas.

Esto puede explicarse porque al ganar humedad la muestra, la superficie humedificada pasa a ser una solución de baja viscosidad. La difusividad en esa región tiende a aumentar y cambia el perfil de concentraciones. La capa acuosa tiende a uniformizar su concentración al valor de equilibrio con la superficie, por lo que la humedad no se difunde con el mismo gradiente de concentraciones.

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se buscaba un parámetro de comparación que marcara un valor constante en el tiempo. Se analizó entonces la velocidad neta de transferencia de masa en el tiempo ( $dp/dt$ ).

Los valores de  $dp/dt$  muestran altos coeficientes en el inicio de la operación. Estos van decreciendo y se estabilizan después de un lapso. Al mantener un patrón constante de absorción, las curvas se separan dejando ver en qué muestras se da una mayor absorción.

Puede observarse que la tendencia es siempre la misma en las tres series corridas.

	Formulación	Peso Molecular	$K_x$
Mayor absorción	V	288	4.62
	IV	290	3.88
	II	338	3.65
Menor absorción	I	340	2.63

Se puede notar una relación inversa entre peso molecular y absorción. Así, cuando se mezclan compuestos de bajo peso molecular se promueve la absorción de humedad. Por esta razón el efecto es más acentuado con el azúcar invertido (P.M. 180) que con el jarabe de maíz hidrolizado (P.M. 334), sin que esto signifique que este último no contribuya a una mayor higroscopicidad.

En lo que respecta valor absoluto de  $dp/dt$ , este es mayor en las muestras de la serie A y C (muestras corridas con H.R. 100%) que de la serie B (H.R. al 75%). Sin embargo, si éste se divide

por el gradiente ( $X_s - X_o$ ) (diferencia entre la humedad de superficie en equilibrio y la humedad residual del dulce duro), se encuentran coeficientes de magnitud similar. Esto permite explicar la forma de penetración de la humedad.

Si la transferencia depende del gradiente general, esto significa que la región humedecida tiene una concentración uniforme en equilibrio con el ambiente. La transferencia está controlada por la velocidad de absorción desde la superficie humedecida hacia el caramelo duro, donde se da un gradiente constante ( $X_s - X_o$ ).

Lo anterior supone una velocidad de transferencia superior desde el ambiente hacia la superficie, lo que se puede deducir de las gráficas. Se observa que al principio, la velocidad de absorción es sumamente alta y esto es porque, al inicio, aunque la humedad avanza lentamente hacia el caramelo, en la superficie se está ganando rápidamente humedad para formar la capa acuosa. Cuando esta ya se ha formado, el proceso de absorción sólo estará controlado por la fase del caramelo duro.

Entender la humedificación del dulce es importante, ya que es muy sabido que un dulce comienza a deteriorarse desde el momento que le penetra humedad.

Se dan dos tipos de envejecimiento: uno acompañado de recristalización y otro de pegajosidad. En el experimento llevado a cabo, la recristalización se dio en los dulces de las formulaciones I y IV. En el dulce del tipo II no se dio recristalización. Como la II tenía menor coeficiente de absorción que la IV, pero mayor que la I, se puede pensar que la recristalización no es un fenómeno que se da en un rango determinado de higroscopicidad. En algunos casos, la recristalización se da después de la absorción de humedad, no importando si ésta es rápida o lenta, mientras que en otros la absorción continuará sin recristalización.

Esta depende entonces, principalmente, de la relación de sacarosa hacia los otros sacaridos, ya que únicamente se dio en formulaciones con más de 70% de azúcar. La explicación reside en que estas últimas se encuentran en estado de líquido sobresaturado y sobreenfriado. Al disolverse el caramelo

últimas se encuentran en estado de líquido sobresaturado y sobreenfriado. Al disolverse el caramelo en una baja cantidad de agua, se reduce la viscosidad. En este medio las moléculas se movilizan con menos problema y se forman los cristales de sacarosa. Por otra parte, en las formulaciones de alto contenido de jarabe, donde normalmente recrystalizaría la sacarosa, ésta se encuentra suspendida entre otros sacáridos, y no logra recrystalizar. El caramelo duro en estos casos se comporta siempre como un líquido, no importando a qué humedad residual se encuentre.

Un caramelo deseable es el que no recrystaliza y no muestra pegajosidad. Para que no recrystalice es necesario aumentarle el nivel de jarabe. Pero, según los resultados obtenidos, no importando qué tipo de jarabe se emplee, la higroscopicidad aumentará. A la vez, si se quiere disminuir la higroscopicidad, se debe reducir el contenido de jarabe, pero se arriesga una precipitada recrystalización.

Bajo los dos criterios expuestos, el caramelo debe contener la más baja cantidad posible de agentes como el azúcar invertido o el almidón hidrolizado para evitar una alta higroscopicidad. El límite se fija en el punto donde se comienza a dar la recrystalización. En esta forma, se tolera cierto grado de higroscopicidad para evitar recrystalizaciones posteriores que provoquen pérdida de cuerpo en el dulce duro.

En dulces que siempre van a estar expuestos al ambiente, como las paletas que siempre tienen contacto al ambiente por la región del palillo, es indispensable encontrar el punto de equilibrio anteriormente mencionado.

En otro tipo de productos, como caramelos entorchados o empacados herméticamente, con materiales de alta barrera a la humedad, el efecto de la higroscopicidad puede ser mejor controlado. Por lo tanto, el punto de formulación podrá fijarse con un alto nivel de jarabe, por encima de la región de recrystalización.

Respecto de esto habrá de realizarse un análisis de costo. En regiones azucareras el precio en base sólida del jarabe de maíz puede ser mucho más alto que el del azúcar de caña, por lo tanto el interés

estará en utilizar un máximo de esta última. El inverso podrá darse en algunos lugares donde con empaques de alta barrera se podrá producir dulces con alta concentración de jarabe de maíz.

Si el costo del azúcar invertido es muy favorable, este podrá emplearse con la desventaja que, para crear un dulce que no recristalice, se tendrá que usar una concentración mayor del 20%. Esto equivale a producir un dulce altamente higroscópico. En este caso, aún a un costo mayor, resulta recomendable combinar ambos jarabes. Esto debido a que es mejor utilizar cierto porcentaje de jarabe de maíz en la medida que provocará menos absorción que la adición de un mismo porcentaje de azúcar invertido. Dicho de otra forma, para evitar recristalización en una fórmula de 20% de azúcar invertido habrá que agregar más jarabe. Esto hará que el dulce absorba mayor humedad pero en menor grado si se le aplica jarabe de maíz hidrolizado.

Debe recordarse que de la hidrólisis del almidón se puede obtener jarabes de bajo grado de conversión, es decir que pocas cadenas se hidrolizan completamente, con lo que se obtiene una bajo equivalente de dextrosa, muchas dextrinas y un alto peso molecular promedio. Al fabricante de caramelo duro le conviene adquirir estos grados de jarabe de maíz. Estos contribuyen a producir un dulce mejor estabilizado, tanto en la absorción de humedad como en el control de recristalización, debido a las dextrinas que contienen.

De lo anterior no se obtuvieron mediciones, pero de la observación de las muestras corridas se puede diferenciar el tipo de recristalización dado en los dulces que contenían azúcar invertido y en los que contenían jarabe de maíz. En los primeros, la recristalización se da en forma de cristales pequeños, separados unos de otros. Esto provoca en el consumidor una notable sensación de azucaramiento. Cuando se emplea jarabe de maíz, la recristalización se da por grupos de cristales adheridos unos a otros, lo que en el dulce se observa como una capa superficial suave adherida al dulce duro, que no provoca la misma sensación en el consumidor.



## VI. CONCLUSIONES

- A.- El método más efectivo para obtener un parámetro de comparación entre las diferentes formulaciones es el de medición de coeficientes de transferencia de masa.
- B.- Con base en estos se determinó que la absorción de humedad guarda una relación inversa con el peso molecular promedio de las formulaciones.
- C.- En lo que concierne a absorción de humedad la mejor opción para la formulación lo constituyen los jarabes de maíz de bajo grado de conversión, seguido de los de alta conversión y por último los de azúcar invertido.
- D.- La recristalización no depende de la velocidad de absorción de humedad.
- E.- La única opción para evitar la recristalización es aumentar el porcentaje de jarabes de azúcar invertido o de almidón de maíz hidrolizado, lo que provoca un incremento de higroscopicidad cuando se emplea azúcar invertido o glucosa D.E 44.
- F.- El tipo de recristalización será más pronunciado en las formulaciones de azúcar invertida, donde la pérdida de cuerpo del dulce duro será más notable, debido a la separación de los cristales. El último efecto no se observa en las formulaciones que contienen jarabe de maíz, ya que los cristales formados tienden pegarse unos con otros.

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

The first part of the history of the United States is the period of discovery and settlement. It begins with the arrival of Christopher Columbus in 1492 and continues through the early years of the 17th century.

The second part of the history is the period of the American Revolution. It begins with the signing of the Declaration of Independence in 1776 and ends with the signing of the Constitution in 1787.

The third part of the history is the period of the 19th century. It begins with the signing of the Constitution and ends with the beginning of the 20th century.

The fourth part of the history is the period of the 20th century. It begins with the beginning of the 20th century and ends with the present time.

The fifth part of the history is the period of the 21st century. It begins with the beginning of the 21st century and ends with the present time.

The sixth part of the history is the period of the 22nd century. It begins with the beginning of the 22nd century and ends with the present time.

The seventh part of the history is the period of the 23rd century. It begins with the beginning of the 23rd century and ends with the present time.

## VII. RECOMENDACIONES

- 1.- Debido a que las materias primas más comunes en Guatemala son los jarabes de azúcar invertido y de maíz hidrolizado D.E 44 , la concentración de estos deberá limitarse para que logren un efecto recristalizante y no provoquen una mayor higroscopicidad.
- 2.- Según se observó, un mayor peso molecular promedio en la formulación tiende a tener un menor coeficiente de humidificación. Es conveniente entonces efectuar nuevas pruebas de formulación con jarabes de maíz de bajo grado de conversión ( glucosas de bajo D.E).
- 3.- Si la elección es utilizar una mayor cantidad de azúcar y azúcar invertido, para evitar recristalizaciones, deberá tolerarse una alta higroscopicidad. Una opción constituye sustituir una parte del azúcar invertido por jarabe de maíz y en esta forma reducir la higroscopicidad, y ayudar a una recristalización menos pronunciada.
- 4.- La humidificación depende del gradiente de concentración de la superficie del caramelo hacia la masa principal. Si se pueden crear sistemas de empaque de alta barrera a la humedad, la consideración más importante será evitar la recristalización. Ya que puede así aumentarse la concentración de jarabes sin arriesgar que el dulce adquiera pegajosidad por humidificación.



## VIII. BIBLIOGRAFIA

- Burden, R., Faires, D. Análisis Numérico. Grupo Editorial Iberoamérica. México D.F. 1985 México. 721 pp.
- Fessenden, R., Fessenden, J. Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamérica. 1983 México D.F., México. 1078 pp.
- Fuentes Fumagalli, Juan Luis. Diseño de un Sistema para la Producción de Caramelos Duros de Azúcar. Tesis, Universidad de San Carlos de Guatemala. 41 pp. 1982
- Godoy Gutierrez, Carlos Enrique. Diseño de una Pequeña Industria Dulcera. Tesis, Universidad de San Carlos de Guatemala. 80 pp. 1988
- Grosso, L. Técnica de Elaboración Moderna de Confituras. Segunda Edición. ICF. 1972 Buenos Aires, Argentina. 251 pp.
- Jost, W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press. New York, EEUU. 1960 546 pp.
- Silesia, Manual de Confitería.
- Treyball, R. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda Edición. Editorial McGraw Hill. 1980 México D.F., México. 858 pp.
- Twiner, S. Diffusion and Membrane Technology. Reinhold Publishing Corp. New York, EEUU. 421 pp. 1962
- Welty, J., Wicks, C., Wilson, R. Fundamentos de Transferencia de Momento Calor y, Masa. 1988 Editorial Limusa, México D.F., México. 887 pp.



## ANEXO 1

DATOS BRUTOS DE:	Formulación Pesos Tiempos
CALCULOS:	Concentración expresada en porcentaje de pesos de azúcar, glucosa y azúcar invertido.  Peso molecular promedio (P. mol pro)  Humedad residual ( $X_0$ )  Humedad de superficie en equilibrio ( $X_s$ )  Gradiente ( $X_s - X_0$ )  Humedad en el tiempo para cada repetición ( $X$ )  $dp/dt$ para cada repetición  Difusividad para cada repetición
TOTAL:	12 páginas  4 formulaciones ( I,II,IV y V )  3 series ( A,B y C )

1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

1895

1896

1897

1898

1899

1900

## ANEXO 2

### PROGRAMA EN PASCAL

FUNCTION POLINOMIO: Calcula, por medio de un polinomio interpolante de Newton, la función Erf.

PROCEDURE INTEGRACION: Calcula, por el método de Simpson, el valor de la integral en el rango especificado de la función  $f(z)$ .

PROGRAMA PRINCIPAL: Alimentándose de datos como

- Largo del cilindro L
- Humedad residual  $X_0$
- Humedad superficie  $X_s$
- Humedad calculada en el tiempo X

calcula, por iteración, la difusividad de la muestra empleando una integración

$$X_{\text{prom}} = 1/L \int_{\text{integración}} f(t,z)$$

la cual utiliza la función FUNCTION POLINOMIO y el procedimiento PROCEDURE INTEGRACION.

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875