

**DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE GLUCOSA,
FRUCTOSA Y MALTODEXTRINA.**

ELISA MARGARITA RODRÍGUEZ MORENO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE GLUCOSA,
FRUCTOSA Y MALTODEXTRINA.**

ELISA MARGARITA RODRÍGUEZ MORENO

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de ingeniera
química.**

DIRECTOR

CRISOSTOMO BARAJAS FERREIRA

TUTOR

JOHAN PEÑUELA

PROMITEC SANTANDER



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

*A mi padre, por la sabiduría de sus palabras, de sus enseñanzas, por su perseverancia,
por su creencia en mí,*

*A mi madre por ser el motor principal de mi vida, por su consistente vida, por su
intachable ser, porque me enseñó a ser una gran mujer como ella,*

A mi hermanito por su comprensión, nobleza y ternura,

*Al amor de mi vida, por su compañía, su amor, su apoyo incondicional, por ser el motivo
de mi sonrisa todos los días, por compartir su sabiduría y sus abrazos, porque siempre
estuviste a mi lado,*

*Ya ti mi Juan P, porque dejaste una huella imborrable en mi vida, porque desde donde
estes siempre me acompañas y me recuerdas que la vida es lo más valioso que tenemos, te
amo y esto es para tí.*

AGRADECIMIENTOS

A la familia Promitec, por ser la escuela que reforzó mis conocimientos y por la confianza en el aprendizaje.

Al Dr.daniel molina por su interés y conocimiento, al Dr. Gallegos infante por su colaboración y seguimiento.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	14
1.1. OBTENCIÓN POR VÍA ENZIMÁTICA.	14
1.2. JARABE DE MALTODEXTRINA	15
1.3. JARABE DE GLUCOSA.	15
1.4. FRUCTOSA.....	16
1.5. CRISTALIZACIÓN.....	16
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1. METODOLOGÍA.....	18
2.2. MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS.	18
2.3. TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN (TC).....	22
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	23
3.1. PROPIEDADES ORGANOLÉTICAS.	23
3.2. LECTURAS TC.....	23
3.2.1. Influencia de variables en mezclas binarias con glucosa 2.	25
3.2.2. Influencia de variables en mezclas binarias con glucosa 1.	26
3.2.3. Influencia de variables en mezclas ternarias con glucosa 2.....	28
3.2.4. Influencia de variables en mezclas ternarias con glucosa 1.....	30
3.3. VALIDACIÓN.....	31
4. CONCLUSIONES.....	34
5. RECOMENDACIONES	35
6. BIBLIOGRAFÍA	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización típica de jarabe de maltodextrina Nat-Bio.	15
Tabla 2. Caracterización típica de Jarabes de glucosa 0840 Nat-Bio Mix.	15
Tabla 3. Concentración en porcentajes de mezclas Binarias con glucosa 1,2/ fructosa usadas en este experimento.	19
Tabla 4. Concentración en porcentajes de mezclas ternarias con glucosa 1,2/ fructosa/maltodextrina usadas en este experimento.....	19
Tabla 5. Preparación de mezclas binarias.	20
Tabla 6. Preparación de mezclas ternarias.....	21
Tabla 7. Temperaturas de cristalización leídas para mezclas binarias.	23
Tabla 8. Temperaturas de cristalización leídas para mezclas ternarias.....	24
Tabla 9. Análisis de varianza para Tc, en mezclas binarias con glucosa 2.	26
Tabla 10. Análisis de varianza para Tc, en mezclas binarias con glucosa 1.	27
Tabla 11. Análisis de varianza para Tc, en mezclas ternarias con glucosa 2.	29
Tabla 12. Análisis de varianza para Tc, en mezclas ternarias con glucosa 1.	30
Tabla 13. Porcentaje de error en mezclas binarias con glucosa 2.....	31
Tabla 14. Porcentaje de error en mezclas binarias con glucosa 1.....	32
Tabla 15. Porcentaje de error en mezclas ternarias con glucosa 2.	32
Tabla 16. Porcentaje de error en mezclas ternarias con glucosa 1.	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de proceso experimental.	18
Figura 2. Diagrama de Pareto para mezclas binarias con glucosa 2.	25
Figura 3. Diagrama de Pareto para mezclas binarias con glucosa 1.	27
Figura 4. Gráfica de regresión lineal múltiple para mezclas ternarias con glucosa 2.	29
Figura 5. Gráfica de regresión lineal múltiple para mezclas ternarias con glucosa 1.	30

RESUMEN

TÍTULO:

DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE GLUCOSA, FRUCTOSA Y MALTODEXTRINA*

Rodríguez Moreno Elisa Margarita, Barajas Crisóstomo **2

Palabras claves: Temperatura de cristalización, glucosa, fructosa, maltodextrina.

En este trabajo, se evaluó la influencia de 3 carbohidratos (glucosa, fructosa y maltodextrina que es una mezcla de carbohidratos) en la temperatura de cristalización de soluciones acuosas desarrolladas por PROMITEC S.A (productos Mix) utilizando un diseño experimental multinivel factorial para mezclas binarias de glucosa, fructosa y un diseño de experimentos aplicando un método de regresión lineal múltiple para mezclas ternarias de glucosa, fructosa y maltodextrina.

Inicialmente se determinó que dentro de los rangos de concentraciones manejados; el porcentaje de sólidos, la cantidad de azúcares reductores y la temperatura, están relacionados de manera significativa con la cristalización de los productos MIX en las combinaciones de concentración manejadas por la empresa.

Al evaluar estas medidas se logró como resultado cuatro ecuaciones que relacionan las variables estudiadas y predicen el punto crítico de temperatura a la cual no se debe llevar el producto, con el fin de no afectar el estado en que se encuentra evitando la formación de cristales, de tal manera que se puede establecer antes de crear una mezcla el comportamiento que tendrá de acuerdo a las concentraciones que se quieran manejar y la relación ligada con respecto a su temperatura de almacenamiento así como también a sus grados Brix.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, programa de Ingeniería Química, Director: Crisóstomo Barajas Ferreira, Ingeniero Químico, Codirector Johan Peñuela.

ABSTRACT

TÍTULO*:

SETTLING OF SOLUBILITY MIXTURES OF GLUCOSE, FRUCTOSE AND MALTODEXTRINA

Rodríguez Moreno Elisa Margarita, Barajas Crisóstomo **

Keywords: Crystallization temperature, glucose, fructose, maltodextrin.

This research evaluated the influence of three carbohydrates (glucose, fructose and maltodextrin which is a mixture of carbohydrate) on the crystallization temperature in aqueous solutions. developed by PROMITEC S.A (Mix products) using a multi-factorial experimental design for binary mixtures glucose, fructose and design of experiments using a multiple linear regression method for ternary mixtures of glucose, fructose and maltodextrin.

Initially, within the ranges of the used concentrations: the temperature, the amount of reductive sugars and the percentage of solids are related, in a significant way, with the MIX products crystallization in the combinations of concentration managed by the company.

The evaluations of these measurements left as a result four equations relating these variables and predict critical point in temperature. This critical point is a limit that the product's temperature shouldn't reach if the purpose isn't affecting the product's onset state. Thus, this critical point in temperature can be established before creating a mixture, the future behavior according to the wished concentrations and the relationship between the storage temperature and the Brix degrees.

*Degree Project

** Physicochemical Faculty of Engineering, chemical Engineering Program, Principal: Crisóstomo Barajas, Chemical Engineering, Codirector Johan Peñuela.

INTRODUCCIÓN

La industria de los azúcares en el mundo ha aumentado en los últimos años de una manera considerable a pesar de las restricciones impuestas de tipo gubernamental. Es por esto que varios mecanismos de obtención de endulzantes han sido reevaluados y han abierto las puertas a procesos naturales con el fin de obtener productos con valor agregado que brinden bienestar y salud.

Promitec Santander S.A. es una empresa santandereana que produce jarabes derivados del almidón de yuca por procesos enzimáticos. Estos productos tienen un diferencial significativo para la industria colombiana, ya que son endulzantes naturales y sin efectos nocivos para la salud debida precisamente a su proceso de obtención que excluye el ácido y permite la elaboración de productos con estructuras asimilables completamente por el organismo.

Debido a las tendencias en salud alimentaria y a las legislaciones vigentes (ley antiobesidad), Promitec vió la necesidad de crear mezclas de productos endulzantes que además de los beneficios citados anteriormente, aporten a los alimentos unas mejoras trascendentes en las propiedades (color, textura, brillo, sabor, etc.).

Estas mezclas o como son llamados actualmente Nat-Bio MIX, son el resultado de 3 endulzantes, glucosa, fructosa y maltodextrina (MD), los cuales se han desarrollado de manera binaria y ternaria teniendo en cuenta la sinergia, y el fin de su utilidad, pero presentan algunos impases con respecto a las propiedades de mezclado y a las variables que las afectan de manera directa, creando un ambiente benéfico para la creación progresiva de cristales.

Durante la práctica se realizó un diseño experimental con las variables que afectaban el proceso de cristalización: concentraciones, temperatura y grados Brix.

Se pudo determinar que el equivalente de dextrosa (ED) al cual se maneja la glucosa tiene influencia significativa en este proceso, por ello se tomaron como referencia dos clases de glucosa con ED A y B. La MD lleva un rango estándar de ED, y con respecto a estas especificaciones se hicieron las mezclas dentro de los intereses de producción de PROMITEC SANTANDER S.A, Finalmente se obtuvieron las ecuaciones que permiten deducir el comportamiento de las mezclas en función de la temperatura de cristalización.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Para desarrollar mezclas de productos edulcorantes de glucosa, fructosa y maltodextrina Nat-Bio Mix, se deben manejar conocimientos acerca de los procesos de producción que dentro de PROMITEC SANTANDER se efectúan. Por lo tanto es conveniente estudiar los protocolos de producción, las fichas técnicas de los productos finales y las mezclas que se desarrollan actualmente.

1.1 OBTENCIÓN POR VÍA ENZIMÁTICA.

Las enzimas son proteínas conocidas como catalizadores biológicos; poseen la capacidad de acelerar ciertas reacciones químicas y su poder catalítico depende de la integridad de las proporciones proteínicas procedentes, cuando ocurre la desnaturalización de la enzima su actividad catalítica cesa⁵.

La enzima α -amilasa actúa sobre la molécula del almidón específicamente en los enlaces glucosídicos α -(1,4) y β -(1,6) de los polisacáridos. De esta manera degradan los enlaces del almidón hidrolizándolos a enlaces más cortos llamados dextrinas. La utilizada en PROMITEC se denominará ENZIMA 1.

La enzima glucoamilasa forma parte de la obtención de glucosa, esta enzima causa inversión en la configuración produciendo β -glucosa. Las glucoamilasas son inactivas en el almidón nativo y la tasa de reacción cae rápidamente a medida que se reduce el tamaño de la molécula de sustrato, siendo máximo sobre almidones preliminarmente sometidos a licuefacción⁵. La utilizada en PROMITEC se denominará ENZIMA 2.

1.2 JARABE DE MALTODEXTRINA

La maltodextrina Nat-Bio es una mezcla de polisacáridos obtenida a partir de almidón de yuca mediante hidrólisis enzimática.

Su ficha técnica se muestra en la tabla 1.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS					
FISICOQUIMICAS			MICROBIOLÓGICAS		
PROPIEDAD	RANGO		PROPIEDAD	RANGO	
	Min.	Máx.		Min.	Máx.
Sólidos Brix (a 20°C)	35	40	Aerobios mesófilos (UFC/mL)	0	5000
Grados Baumé (°Be)	19,4	22,2	Coliformes fecales (NMP)	0	3
Equivalente de dextrosa (ED)	10	20	Mohos y levaduras (UFC/mL)	0	500
pH	4,0	6,0	Salmonella /25mL	0	0
Dióxido de azufre (ppm)		40			
PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS					
Color Opaco	Olor Característicos		Sabor Característico		

Fuente: Promitec Santander S.A.

Tabla 1. Caracterización típica de jarabe de maltodextrina Nat-Bio.

1.3 JARABE DE GLUCOSA.

El jarabe de glucosa Nat-Bio es un producto obtenido mediante hidrólisis enzimática del almidón de yuca, es una solución acuosa de glucosa, maltosa y otros oligosacáridos llamados dextrinas. Su ficha técnica se muestra en la tabla 2.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS						
FISICOQUIMICAS			MICROBIOLÓGICAS			
PROPIEDAD	RANGO		PROPIEDAD	RANGO		LIMITE PERMITIDO (NIC 610)
	Min.	Máx.		Min.	Máx.	
Sólidos brix (a 20°C)	75	85	Aerobios Mesó los (UFC/ml)	0	1000	1000
Grados Baumé (°Be)	41,7	47,2	Coliformes Fecales (NMP)	0	0	3
Equivalente de dextrosa (ED)	50	60	Mohos y Levaduras (UFC/ml)	0	500	1000
pH	4,0	6,0	Salmonella/25g.	0	0	0
Dióxido de Azufre (ppm)	0	40				
PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS						
Color Ambar	Olor Característico		Sabor Dulce			

Fuente: Promitec Santander S.A.

Tabla 2. Caracterización típica de Jarabes de glucosa 0840 Nat-Bio Mix.

1.4 FRUCTOSA.

La levulosa o fructosa es la unidad más simple de los hidratos de carbono y por lo tanto sólo aporta 4 calorías por gramo. Este endulzante natural se localiza entre los de más alto poder endulzante^{9,10}. Conserva diversas ventajas con respecto a los demás edulcorantes, como la forma en que lo asimila el organismo, pues lo metaboliza directamente por el hígado, sin utilizar la vía dependiente de insulina contrarrestando de esta manera el nivel de glucosa en la sangre⁵.

La fructosa dispuesta en PROMITEC S.A, se presenta en forma sólida y se maneja con las características propias descritas por el proveedor.

1.5 CRISTALIZACIÓN.

La cristalización se presenta cuando existe una separación de un componente de una solución líquida, es decir, se transfiere a la fase sólida en forma de cristales que se aglomeran y finalmente precipitan^{1,11}. La cristalización es importante como proceso industrial por la diversidad de productos en esta fase y porque se logra alta pureza cuando se encuentran sólido³. En términos de los requerimientos de energía, la cristalización requiere mucho menos para la separación que lo que requiere la destilación y otros métodos de purificación utilizados comúnmente. Este proceso se puede realizar a temperaturas relativamente bajas y a una escala que varía desde unos cuantos gramos hasta miles de toneladas diarias^{6,8,22,23}. La cristalización se puede realizar a partir de un vapor, una fusión o una solución. La mayor parte de las aplicaciones industriales de la operación incluyen la cristalización a partir de soluciones⁷.

La cristalización se divide en varios subconjuntos, uno de ellos se puede ver en la preparación de cristales individuales (monocristales) y otros como la producción de capas delgadas, cristalización en masa, cristalización de azúcares, solidificación de metales, biomineralización; los cuales se rigen por

los mismos principios como el crecimiento cristalino o cambios secundarios, procesos que desarrollan resultados similares^{12,14,21}.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

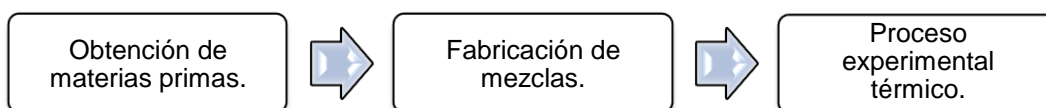
Para llevar a cabo las pruebas de solubilidad en los productos Nat-Bio Mix, se realizó la producción a nivel de laboratorio de la glucosa y MD (maltodextrina). Bajo las mismas condiciones establecidas por la empresa, se llevó a cabo la producción de MD Nat-Bio 035 Y Jarabe de glucosa Nat-Bio 08040 y 08060 mediante hidrólisis enzimática de almidón de yuca, utilizando la enzima 1 en la etapa de licuefacción y la enzima 2 en la reacción de sacarificación.

Se prepararon volúmenes de control de 750 g de solución de almidón de yuca.

2.1 METODOLOGÍA.

En el desarrollo acerca de la solubilidad en relación con la temperatura de cristalización en los productos Nat-Bio Mix, se estableció un plan de trabajo de seis meses. La investigación se basó en tres fases específicas como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Diagrama de proceso experimental.



Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

2.2 MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS.

De acuerdo con las necesidades de PROMITEC S.A.S , se realizó un diseño de experimentos multinivel factorial para las mezclas binarias y un método MLR (regresión múltiple) para evaluar las mezclas ternarias.

Se manejaron 2 clases de glucosas nombradas glucosa 1 y glucosa 2, diferenciadas por el porcentaje de azúcares reductores presentes en ellas. La glucosa 1, con un contenido de azúcares reductores ED (A) menor, y la glucosa 2 con un ED (B) mayor.

La matriz de diseño para mezclas binarias se presenta en la tabla 3 con las variables y sus niveles, y la matriz de diseño para las mezclas ternarias se presenta en la tabla 4 con sus variables y niveles, los resultados se reportan en las tablas 7 y 8 respectivamente. Los carbohidratos fueron preparados,mezclados y expuestos a calentamiento por baño maria con el propósito de lograr homogeneidad en las mezclas y eliminar la memoria térmica^{2,4}.

Se utilizaron muestras entre 5,5 y 6ml, que fueron ubicadas en tubos de ensayo de 1 cm de diámetro y 6 cm de alto, para poder ser leídas en el equipo punto de nube ECOTEK.

Tabla 3. Concentración en porcentajes de mezclas binarias con glucosa 1,2/ fructosa usadas en este experimento.

VARIABLES	CONCENTRACIONES			
Glucosa 1,2	50	60	70	-
Fructosa	30	40	50	-
Brix	50	60	70	80

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Tabla 4. Concentración en porcentajes de mezclas ternarias con glucosa 1,2/ fructosa/maltodextrina usadas en este experimento.

VARIABLES	CONCENTRACIONES		
Glucosa 1,2	45	55	-
Fructosa	15	30	-
Maltodextrina	15	25	30
Brix	60	70	80

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para el cálculo de concentración de productos, se tuvo en cuenta un dato en común que fué la cantidad a producir de cada mezcla debido al tipo de experimento a nivel de laboratorio, esta masa total fue de 30g para cada muestra, se tuvieron en cuenta los grados Brix para mezclas binarias de la siguiente manera:

Masa de la solución (g) * Concentración de sólidos (°Brix) = Masa total seca (g)

Masa total seca(g) * Concentración de glucosa (%p/p) = Masa de glucosa seca(g).

Masa total seca(g) * Concentración de Fructosa (%p/p) = Masa de Fructosa seca(g).

En concordancia con los productos Nat-Bio que se manejan en forma líquida se realizó la corrección de humedad:

Masa de glucosa húmeda(g) = Masa de glucosa seca(g) / Concentración de sólidos de glucosa (°Brix)

Masa de agua(g) = 100 - (Masa de glucosa húmeda(g) + Masa de fructosa (g))

Tabla 5. Preparación de mezclas binarias.

Experimento	W total seca(g)	W glucosa húmeda(g)	W fructosa(g)	W agua (g)
1	15	13	4,5	12,5
2	18	15,6	5,4	9
3	21	18,2	6,3	5,5
4	24	20,8	7,2	2
5	15	11,15	6	12,85
6	18	13,38	7,2	9,42
7	21	15,61	8,4	5,99
8	24	17,84	9,6	2,56
9	15	9,3	7,5	13,2
10	18	11,15	9	9,85
11	21	13	10,5	6,5
12	24	14,87	12	3,13
13	15	13	4,5	12,5
14	18	15,6	5,4	9
15	21	18,2	6,3	5,5
16	24	20,8	7,2	2
17	15	11,15	6	12,85
18	18	13,38	7,2	9,42
19	21	15,61	8,4	5,99
20	24	17,84	9,6	2,56
21	15	9,3	7,5	13,2
22	18	11,15	9	9,85
23	21	13	10,5	6,5
24	24	14,87	12	3,13

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para las mezclas ternarias se tuvo en cuenta las mismas ecuaciones que las binarias, adicionando el cálculo de la maltodextrina y la corrección por humedad de la siguiente manera:

Masa total seca(g) * Concentración de Maltodextrina (%p/p) = Masa de Maltodextrina seca(g)

Masa de maltodextrina húmeda(g) = Masa de maltodextrina seca(g) / Concentración de sólidos de maltodextrina (°Brix).

Tabla 6. Preparación de mezclas ternarias.

Experimento	W total seca(g)	W glucosa húmeda(g)	W fructosa(g)	W maltodextrina húmeda(g)	W agua (g)
1	18	12,26	2,7	14,6	0,44
2	21	14,31	3,15	17,03	-
3	24	16,35	3,6	19,46	-
4	18	10,04	5,4	12,16	-
5	21	11,71	6,3	14,2	-
6	24	13,4	7,2	16,2	-
7	18	12,3	5,4	7,3	5
8	21	14,3	6,3	8,5	0,9
9	24	16,3	7,2	9,7	-
10	18	12,26	2,7	14,6	0,44
11	21	14,31	3,15	17,03	-
12	24	16,35	3,6	19,46	-
13	18	10,04	5,4	12,16	-
14	21	11,71	6,3	14,2	-
15	24	13,4	7,2	16,2	-
16	18	12,3	5,4	7,3	5
17	21	14,3	6,3	8,5	0,9
18	24	16,3	7,2	9,7	-

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

2.3 TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN (T_c).

Los valores de T_c fueron obtenidos por medio de un equipo llamado PUNTO DE NUBE ECOTEK, equipado con un sistema de refrigeración interno, el cual permite de una manera controlada el aumento y la disminución de la temperatura en rangos establecidos.

El funcionamiento del equipo “punto de nube” se basó en dos variables importantes para este estudio, la temperatura y la intensidad de luz. Los datos introducidos al equipo se basaron en: temperatura máxima, temperatura mínima y rampa de calentamiento.

El instrumento fué calibrado en el rango de temperaturas entre 60°C para la fase de calentamiento y 2°C en la fase de enfriamiento , con una velocidad de calentamiento de 8°C por minuto, la temperatura de cristalización inicial fué medida en dos clases de mezclas binarias y ternarias, para un total de 42 mezclas que fueron hechas en triplicado¹³, de esta manera inicialmente las muestras se calentaron para destruir cualquier indicio de cristal que estuviera presente con el fin de reducir el error, y posteriormente se daba inicio a la etapa de enfriamiento en la cual la intensidad de luz al disminuir el paso del haz de luz sobre la muestra, permitía ver el cambio en ésta, y se reflejaba el inicio de cristalización del producto¹⁶.

La temperatura a la cual se encontraban las muestras es reportada en grados centígrados (°C) por medio de un sensor térmico, la intensidad de luz se reportaba en porcentaje(%) y en el inicio de la totalidad de las muestras osciló entre 96% y 97%. El cambio en la intensidad cercano a tres unidades era significativo para determinar el punto inicial en la cristalización.

Los resultados fueron analizados por la prueba ANOVA utilizando el software STATGRAPHICS.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se obtuvieron las deducciones requeridas con respecto a la influencia de las variables evaluadas y la relación en la temperatura de cristalización. Estas curvas determinaran el comportamiento de las mezclas Nat-Bio, facilitando la evaluación de la conducta de los productos.

3.1 PROPIEDADES ORGANOLÉTICAS.

De acuerdo a la experiencia de Promitec y sus productos, se estudiaron las muestras resultantes en sus propiedades organolépticas (sabor, olor, color), las derivaciones de estas características físicas se mostraron de manera aceptable para todas las muestras tomando como punto comparativo los productos desarrollados en planta y los descritos en la ficha técnica (tablas 1 y 2)²⁵.

3.2 LECTURAS T_c.

Las lecturas de la temperatura inicial de cristalización se encuentran reportadas en las tablas 7 para las mezclas binarias con glucosa 1 y 2, y en la tabla 8 para mezclas ternarias con glucosa 1 y 2.

Tabla 7. Temperaturas de cristalización leídas para mezclas binarias.

Experimentos	MEZCLA	glucosa % p/p	fructosa %p/p	°Brix	T _c (°C)
1		70	30	50	6,4
2		70	30	60	7,1
3		70	30	70	7,7
4		70	30	80	8,4
5		60	40	50	7
6	Glucosa	60	40	60	7,8
7	2/ Fructosa.	60	40	70	8,6
8		60	40	80	9,1
9		50	50	50	8
10		50	50	60	9,2
11		50	50	70	9,7
12		50	50	80	10

Continúa en la página 24.

Continuación tabla 7.

13		70	30	50	4,3
14		70	30	60	5,3
15		70	30	70	6
16		70	30	80	6,7
17	Glucosa 1/ Fructosa.	60	40	50	5,1
18		60	40	60	5,8
19		60	40	70	6,6
20		60	40	80	7,1
21		50	50	50	5,6
22		50	50	60	6,7
23		50	50	70	7,5
24		50	50	80	8,6

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Tabla 8. Temperaturas de cristalización leídas para mezclas ternarias.

Experimentos	MEZCLA	glucosa% p/p	fructosa %p/p	maltodextrina %p/p	°Brix	Tc (°C)
1		55	15	30	60	11
2		55	15	30	70	12
3		55	15	30	80	13
4	Glucosa 2 / Fructosa / Maltodextrina	45	30	25	60	14
5		45	30	25	70	15
6		45	30	25	80	15
7		55	30	15	60	12
8		55	30	15	70	13
9		55	30	15	80	14
10		55	15	30	60	7,4
11		55	15	30	70	8,3
12		55	15	30	80	9,1
13	Glucosa 1 /Fructosa/ Maltodextrina	45	30	25	60	9,5
14		45	30	25	70	10
15		45	30	25	80	11
16		55	30	15	60	8,8
17		55	30	15	70	9,5
18		55	30	15	80	10

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

3.2.1 Influencia de variables en mezclas binarias con glucosa 2.

En el diagrama de Pareto Figura 2 se muestra el efecto estimado de las variables Brix, glucosa2 y fructosa con respecto a la temperatura de cristalización, en las mezclas que corresponden a la glucosa 2 con ED B.

Podemos definir que las interacciones entre las variables BB, AB, AA, son insignificantes en comparación con las variables A y B, sin embargo las interacciones de AB son las más bajas con respecto a la variación en la temperatura de cristalización. En cuanto a la variable B tiene una influencia positiva con respecto al resultado Tc y la variable A afectará de manera negativa en el resultado de Tc.

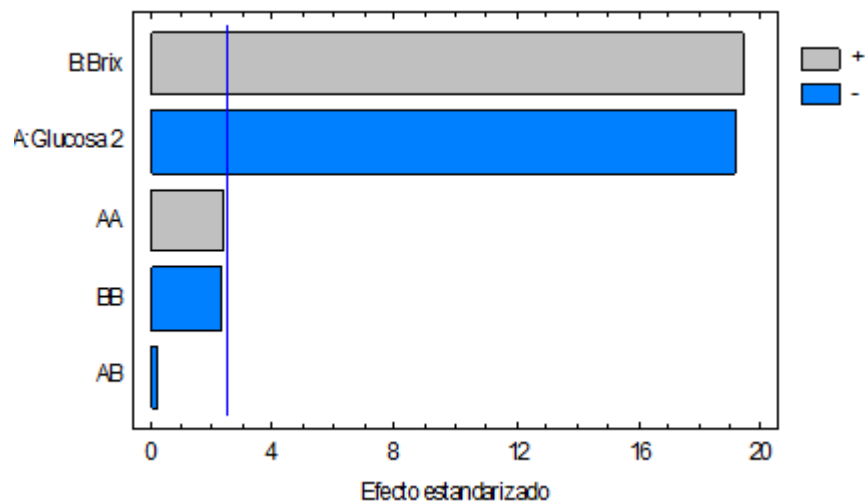


Figura 2. Diagrama de Pareto para mezclas binarias con glucosa 2.

Las columnas de la tabla 9 muestran la variabilidad de Tc en segmentos separados para cada uno de los efectos, y se observa la significación estadística de cada efecto comparando el medio cuadrado frente a la estimación del error experimental. En este caso, dos efectos tienen P-valores inferiores a 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95,0%.

El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuales es de 0,136321 y el error absoluto medio (MAE) de 0,0805556 es el valor promedio de los residuales.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_c = 8,25833 - 0,925 * \text{glucosa2} + 1,03517 * \text{Brix} \quad (1)$$

Tabla 9. Análisis de varianza para T_c, en mezclas binarias con glucosa 2.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F-Varianza	P-Valores
A:Glucosa 2	6,845	1	6,845	368,34	0,0000
B:Brix	7,00417	1	7,00417	376,91	0,0000
AA	0,106667	1	0,106667	5,74	0,0536
AB	0,001	1	0,001	0,05	0,8243
BB	0,100833	1	0,100833	5,43	0,0587
Total error	0,1115	6	0,0185833		
Total (corr.)	14,1692	11			

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

3.2.2 Influencia de variables en mezclas binarias con glucosa 1.

En el diagrama de Pareto Figura 3. Se muestra el efecto estimado de las variables Brix, glucosa1, fructosa con respecto a la temperatura de cristalización, en las mezclas que corresponden a la glucosa 1 con ED A.

Podemos definir que las interacciones entre las variables BB, AB, AA, son insignificantes en comparación con las variables A y B. En cuanto a la variable B tiene una influencia positiva con respecto al resultado T_c y la variable A afectará de manera negativa en el resultado de T_c.

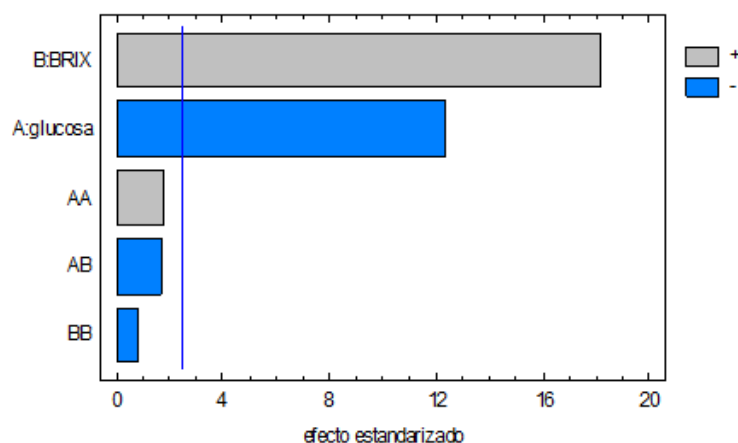


Figura 3. Diagrama de Pareto para mezclas binarias con glucosa 1.

Las columnas de la tabla 10 muestran la variabilidad de T_c en segmentos separados para cada uno de los efectos, y se observa la significación estadística de cada efecto comparando el medio cuadrado frente a la estimación del error experimental. En este caso, dos efectos tienen P-valores inferiores a 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95,0%. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuales es de 0,174284 y el error absoluto medio (MAE) de 0,0954166 es el valor promedio de los residuales.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_c = 6,275 - 0,7625 * glucosa + 1,237 * Brix. \quad (2)$$

Tabla 10. Análisis de varianza para T_c , en mezclas binarias con glucosa 1.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F-Varianza	P-Valores
A:glucosa	4,65125	1	4,65125	153,13	0,0000
B:BRIX	10,0042	1	10,0042	329,36	0,0000
AA	0,09375	1	0,09375	3,09	0,1295
AB	0,09025	1	0,09025	2,97	0,1355
BB	0,0208333	1	0,0208333	0,69	0,4393
Total error	0,18225	6	0,030375		
Total (corr.)	15,0425	11			

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Mediante los resultados obtenidos de temperatura de cristalización, se muestra claramente que los productos Mix que contienen glucosa 1(ED-A), su punto crítico inicial tiende a ser menor en comparación con la glucosa 2(ED-B). Las mezclas que presentan menores temperaturas de cristalización son las mezclas con glucosa 1, experimento 13 (tabla 7), en los Mix binarios, por tal razón podemos deducir una relación aprobada en otros tipos de endulzantes, a mayor conversión habrá mayor cantidad de glucósidos, aportando de esta manera un ambiente favorecedor para la formación de cristales.

Si se evalúa la variable °Brix respecto a la temperatura se encuentra un comportamiento regular en forma ascendente. Si miramos las mezclas binarias (experimentos 1, 2, 3,4), tienen iguales proporciones de glucosa2 y fructosa, la relación se ve claramente a mayor °Brix mayor temperatura de cristalización. Esta relación permite deducir la lógica en el orden de concentración de sólidos, ya que las impurezas que existan en la mezclas participan en la ligereza de cristalización.

3.2.3 Influencia de variables en mezclas ternarias con glucosa 2.

En la Figura 4. Se muestran las variables ajustadas a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Brix, glucosa2, fructosa, maltodextrina, variables independientes con respecto a la temperatura de cristalización, en las mezclas que corresponden a la glucosa 2 con ED B.

Este análisis se desarrollo por medio de un modelo MLR (Regresión Múltiple), debido a la cantidad significativa de combinaciones no necesarias para los requerimientos de PROMITEC S.A.S.

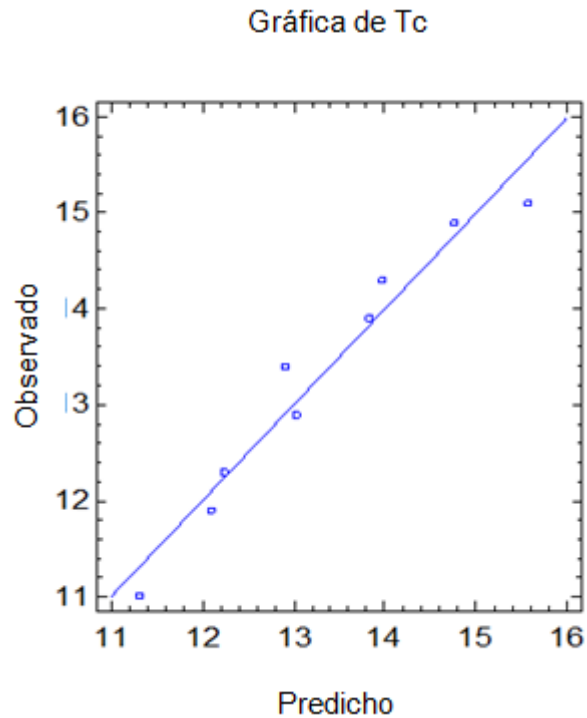


Figura 4. Gráfica de regresión lineal múltiple para mezclas ternarias con glucosa 2.

En la tabla 11 se muestra el análisis de varianza y podemos afirmar que siendo el P-valor inferior a 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables en el nivel de confianza del 95%.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Tc = 13,4333 - 0,866667 * glucosa2 + 0,466667 * fructosa + 0,8 * Brix. \quad (1)$$

Tabla 11. Análisis de varianza para Tc, en mezclas ternarias con glucosa 2.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F-Varianza	P-Valores
Modelo	14,8267	3	4,94222	32,80	0,0010
Residuo	0,753333	5	0,150667		
Total (Corr.)	15,58	8			

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

3.2.4 Influencia de variables en mezclas ternarias con glucosa 1.

En la Figura 5. Se muestran las variables ajustadas a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Brix, glucosa1, fructosa, maltodextrina, variables independientes con respecto a la temperatura de cristalización, en las mezclas que corresponden a la glucosa 1 con ED A.

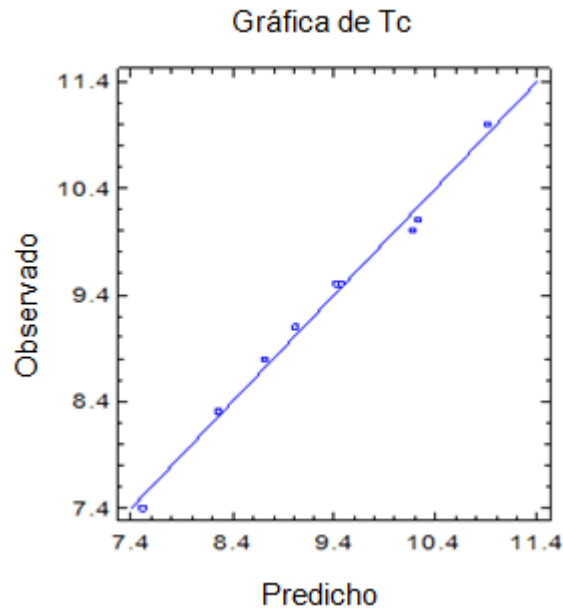


Figura 5. Gráfica de regresión lineal múltiple para mezclas ternarias con glucosa 1.

En la tabla 12 se muestra el análisis de varianza y podemos afirmar que debido a que el P-valor es inferior a 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables en el nivel de confianza del 95%.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Tc = 9,21667 - 0,35 * glucosa1 + 0,6 * fructosa + 0,75 * Brix. \quad (2)$$

Tabla 12. Análisis de varianza para Tc, en mezclas ternarias con glucosa 1.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F-Varianza	P-Valores
Modelo	8,915	3	2,97167	174,80	0,0000
Residual	0,085	5	0,017		
Total (Corr.)	9,0	8			

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para las mezclas ternarias la temperatura de cristalización se encuentra aproximadamente entre 3 y 4°C por encima con respecto a las mezclas binarias, se puede ver claramente que las mezclas que contienen glucosa 1(ED A), su temperatura de cristalización tiende a ser menor en comparación con la glucosa 2(ED B). Las mezcla que presenta menor temperatura de cristalización con glucosa 1, experimento 10 (tabla 8), en los Mix ternarios.

Al comparar la influencia en las mezclas binarias y ternarias, la glucosa tiene gran influencia en las dos clases de mezclas y el comportamiento es similar en cualquier combinación en las que fueron estudiadas en estos experimentos. El porcentaje de glucósidos afecta directamente con las lecturas de temperatura de cristalización, permitiendo ver que la glucosa 1, daría una ventaja significativa en cuanto a la aceleración en el proceso de cristalización en condiciones de temperaturas bajas.

3.3 VALIDACIÓN.

Se desarrollaron algunas pruebas adicionales con el fin de validar las ecuaciones obtenidas.

Los resultados de las validaciones para mezclas binarias se encuentran en las tablas 13 y 14.

Tabla 13. Porcentaje de error en mezclas binarias con glucosa 2.

Tc	Tc	%
EXPERIMENTAL	TEÓRICA	ERROR
6,5	6,8	4,4
7	7,2	2,8
7,9	7,7	2,6
8	8,1	1,2

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

De acuerdo a los reportes obtenidos en la tabla 13 para las mezclas binarias con glucosa 2, el porcentaje de error promedio entre el valor teórico y el experimental aleatorio en las mezclas es 2,75% se encuentra por debajo del 10% una predicción aceptable en química analítica que me valida la ecuación 1, y me permite predecir con confianza la Tc de nuevas mezclas^{17,18}.

Tabla 14. Porcentaje de error en mezclas binarias con glucosa 1.

Tc EXPERIMENTAL	Tc TEÓRICA	%ERROR
4,5	5	10,0
5,2	5	4,0
5,6	5,4	3,7
5,7	6	5,0

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para las mezclas binarias con glucosa 1, el porcentaje de error promedio entre el valor teórico y el experimental aleatorio en las mezclas presentadas en la tabla 14 es 5,68% es < 10%, esto me valida la ecuación 2, y me permite predecir con confianza la Tc de nuevas mezclas.

Tabla 15. Porcentaje de error en mezclas ternarias con glucosa 2.

Tc EXPERIMENTAL	Tc TEÓRICO	% ERROR
11	11,3	2,7
12,4	12,8	3,1
14,3	14	2,1
15	14,8	1,4

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para las mezclas ternarias con glucosa 2, el porcentaje de error promedio entre el valor teórico y el experimental aleatorio en las mezclas presentadas en la tabla 15 es 2,33% < 10%, esto me valida la ecuación 3, y me permite predecir con confianza la Tc de nuevas mezclas.

Tabla 16. Porcentaje de error en mezclas ternarias con glucosa 1.

GLUCOSA 1		
Tc	Tc	%
EXPERIMENTAL	TEÓRICA	ERROR
7	7,5	6,7
8,6	8,7	1,1
9,1	9,4	3,2
9,7	9,8	1,0

Fuente: Elisa Margarita Rodríguez Moreno.

Para las mezclas ternarias con glucosa 1, el porcentaje de error promedio entre el valor teórico y el experimental aleatorio en las mezclas presentadas en la tabla 16 es 3,0% < 10%, esto me valida la ecuación 4, y me permite predecir con confianza la Tc de nuevas mezclas.

4. CONCLUSIONES

Las bajas temperaturas a las que se exponen las mezclas Nat-Bio, propician medios que aceleran la cristalización de los productos. La temperatura de cristalización de las mezclas binarias se halló por debajo de los 10°C y de las mezclas ternarias por debajo de los 15°C.

Los parámetros estadísticos determinaron la influencia de las variables estudiadas en este trabajo, la glucosa 1, y 2, la maltodextrina, la fructosa y los grados Brix, que de acuerdo a los resultados la variable con mayor influencia es la glucosa, la cual intrínsecamente lleva porcentajes de equivalente de dextrosa que al ser más altos influirán en que la cristalización se inicie a temperaturas más altas.

Las ecuaciones halladas para relacionar los porcentajes de glucosa, fructosa y maltodextrina, permitirán deducir teóricamente el comportamiento de las mezclas a bajas temperaturas, y encontrar las temperaturas de almacenamiento adecuadas para que no existan puntos críticos en los cuales se hagan posibles la formación de cristales.

5. RECOMENDACIONES

- Dentro de las combinaciones utilizadas para el desarrollo de las pruebas, se manejaron parámetros deducidos de acuerdo a las necesidades de PROMITEC S.A.S. Estos productos requieren de un gran cuidado al momento de almacenamiento y esto debe ir especificado en las fichas técnicas de los productos, la temperatura a la cual se deben preservar los productos es a temperatura ambiente.
- A pesar de los resultados obtenidos como punto crítico de temperatura de cristalización, los productos no deben acercarse a bajas temperaturas, así no sean las reportadas en este trabajo, ya que al exponerse a temperaturas no adecuadas tenderá a la formación de cristales en tiempos más cortos al tiempo real que se podría mantener sin cristalizar en condiciones óptimas.
- En los reportes se pudo observar que la glucosa 2 presenta mayor punto inicial de cristalización, y con lleva a que las mezclas a las que se someta adquieran la misma tendencia en el caso de las combinaciones estudiadas en este documento, por lo tanto no es recomendable trabajar con glucosa 2(ED B), si se requiere de un producto que cristalice a menor temperatura.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. A.S. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, London, 1992 (Chapter 1).
2. ACREE, W.E., Jr. and Rytting, J.H., Solubility in binary solvent systems III. Predictive expressions based on molecular surface area. *J. Pharm. Sei.*72 (1983) 292-298.
3. AMARO, D. et al (2000). GAS antisolvent crystallization from aqueous solutions. *Journal of Supercritical Fluid*, 17(3), p249-258.
4. BIEGLER, L.T. et al. (1999). Systematic Methods of Chemical Process Design. Prentice Hall PRT. (USA). 2th Edition.
5. CARRASCAL. D. A. Tesis de grado: obtención de dextrinas de alta solubilidad y mínima retrogradación a partir de almidón industrial de yuca. Bucaramanga, Colombia 2002. P 12-34.
6. CHIRINO, T y R. ZAGUEYE (1992). Estudio Cinético del proceso de cristalización por enfriamiento a escala de laboratorio. Trabajo de Diploma. Universidad de Matanzas (Cuba).
7. DOMÍNGUEZ, F.J. (1997). Modelación y simulación del proceso de cristalización por enfriamiento. Tesis de Maestría en Análisis de Procesos, Universidad de Matanzas.
8. DOMÍNGUEZ, F.J. (1999). Estudio Simulado del proceso de cristalización por enfriamiento. Informe de Investigación Universidad de Matanzas (Cuba), 43 p.
9. DREWNOWSKI, A., Fats and Food Texture: Sensory and Hedonic Evaluations, in *Food Texture*, edited by H.R. Moskowitz, Marcel Dekker, New York, 1987, pp. 251-253.
10. FINEGOLD, L; Franks, F; Hatley, R.H.M.1989. Glass/ rubber transitions and heat capacities of binary sugar blends. *Journal of the Chemical Society. Faraday Trans* 85, 2945-2975.

11. FOUBERT I; Van Rolleghe, P.; Dewettinck, K. 2003. Modelling of the crystallization Kinetics of fats. *Trends in Food Science and Technology* 14, 79-92.
12. HARTEL, R.W., Solid-Liquid Equilibrium: Crystallization in Foods, in *Physical Chemistry of Foods*, edited by H.G. Schwartzber and R.W. Hartel, Marcel Dekker, Inc. New York, 1992, pp. 47-81.
13. HUUSKONEN, J. Estimation of Aqueous Solubility for a Diverse Set of Organic Compounds Based on Molecular Topology. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, 40, 773-777.
14. J.W. Mullin, Crystallization, third ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997 (Chapter 3).
15. JAIN, N.; Yalkowsky, S. H. J. Estimation of the Aqueous Solubility I: Application to Organic Nonelectrolytes. *Pharm. Sci.* **2001**, 90, 234- 252.
16. JIANG F; ANGELL, C.A. 1995. Relaxation transitions and ergodicity breaking within the fluid state: the sugars fructose and galactose. *Thermo chemical acta* 266. 9-30.
17. KLOPMAN, G.; Wang, S.; Balthasar, D. M. Estimation of Aqueous Solubility of Organic Molecules by the Group Contribution Approach. Application to the study of Biodegradation. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, 32, 474-482.
18. KLOPMAN, G.; Zhu, H. J. Estimation of the Aqueous Solubility of Organic Molecules by the Group Contribution Approach. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 439-445.
19. KUHNE, R.; Ebert, R.-U.; Kleint, F.; Schmidt, G.; Schuurmann, G. Group Contribution Methods to Estimate Water Solubility of Organic Chemicals. *Chemosphere* **1996**, 33, 2129-2144.
20. LIU, R.; So, S.-S. Development of Quantitative-Property Relationship Models for Early ADME Evaluation in Drug Discovery. 1. Aqueous Solubility. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 1633-1639.
21. N.S. TAVARE, Industrial crystallization—process simulation, in: *Analysis and Design*, Plenum Press, New York, 1995 (Chapter 2).

- 22.** ROHANI, S. et al. (1999b). Modeling and control of continuous crystallization process. Part 2. Model predictive control. *Computers and Chemical Engineering*, 23(6), p 279-286.
- 23.** SANCHEZ, S y A. DECORO, (1995). Evaluación de la etapa de cristalización por enfriamiento del área de recobrado de la refinería. Trabajo de Diploma. Universidad de Matanzas (Cuba).
- 24.** SEIDER, W.D. et al. (1998). *Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation*. John Wiley & Sons, Inc. (USA).1th Edition.
- 25.** SMIDOVA, I; COPIKOVA, J; MARYSKA, M; CUIMBRA, M.A. 2003. Crystals in hard cambies. *Czechoslovak Journal of food science*. 21, 185-191.
- 26.** VREEKER, R., L.L. Hoekstra, D.C. den Boer, and W.G.M. Agterof, The Fractal Nature of Fat Crystals Networks, in *Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties*, edited by E. Dickinson and P. Walstra, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, pp. 16-22.
- 27.** YAFFE, D.; Cohen, Y.; Espinosa, G.; Arenas, A.; Giralt, F. A Fuzzy ARTMAP Base on Quantitative Structure-Property Relationships (QSPRs) for predicting Aqueous Solubility of Organic Compounds. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 1177-1207.

