

Humedad crítica, transición vítrea, y propiedades cromáticas de confites duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto y tintura de *Hibiscus sabdariffa* L.

Critical humidity, glass transition, and chromatic properties of hard candies enriched with eucalyptus essential oil and *Hibiscus sabdariffa* L. tincture

Guillermo Salamanca-Grosso^{a*}  gsalamanc@ut.edu.co

José Libardo Tapiero-Cuellar^b  jtapiero@sena.edu.co

^aGrupo de Investigaciones Mellitopolinológicas y Propiedades Físicoquímicas de Alimento [GIMELLIFISTO], Laboratorio de Investigaciones Propiedades Físicoquímicas de Alimentos [LIPFA], Universidad del Tolima, 730006299. Ibagué, Tolima, Colombia.

^bGrupo de Investigaciones en Ciencias & Tecnologías Agroindustriales [GITACAB], Centro Agropecuario de Buga, Servicio Nacional de Aprendizaje. Guadalajara de Buga, Valle del Cauca, Colombia.

Recibido: 18/10/2022 Aceptado: 25/10/2022

Citar, APA: Salamanca-Grosso, G., y Tapiero-Cuellar, J. L. (2023). Humedad crítica, transición vítrea, y propiedades cromáticas de confites duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto y tintura de *Hibiscus sabdariffa* L. *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, 10 (1), 13–25. <https://doi.org/10.23850/24220582.5212>

Resumen El objetivo de este trabajo se centró en el desarrollo de caramelos duros coloreados con sacarosa cristalizada, glucosa y ácido cítrico, adicionando aromas de fresa, cereza y uva. Se usó como colorante natural el extracto de *Hibiscus sabdariffa* L. (Malvaceae: *Hybiscus*) y aceite esencial de eucalipto, manteniendo el contenido de humedad en 13,6 g/100 g y los azúcares en 41,5 g/100 g, con un nivel de ácido cítrico de 0,80 g/100 g. Los aromas fueron incorporados a tres niveles distintos (0,1; 0,2 y 0,3), el colorante natural de *H. sabdariffa* (0,8; 1,6 y 2,5) g /100 g, y el aceite esencial de eucalipto en 300 mg/kg. En la evaluación de las formulaciones resultantes se consideraron los parámetros de humedad, humedad en el equilibrio e isoterma de sorción a 15, 25 y 35 °C que fueron a su vez proyectados a través del modelo de Gordon y Taylor, que a la postre se evidenció como una relación lineal. Se evalúan de forma general las relaciones entre humedad crítica, temperatura de transición vítrea y actividad de agua y los parámetros de cromaticidad (CIELab) en función de los componentes adicionados.

Palabras clave: caramelos, isotermas, cromaticidad, transición vítrea.

Abstract The aim of this work was focused on the development of colored hard candies using crystallized sucrose, glucose and citric acid, adding strawberry, cherry and grape flavors that were incorporated at three different levels. Extracts of *Hibiscus sabdariffa* L. (Malvaceae: *Hybiscus*) were used as natural colorants and essential oil of *Eucalyptus* sp (Myrtaceae: *Eucalyptus*), keeping the moisture content at 13,6 g/100 g and the sugars at 41,5 g/100 g with a citric acid level of 0,80 g/100 g. Flavorings were incorporated at three different levels (0,1; 0,2 and 0,3) and natural coloring of *H. sabdariffa* (0,8; 1,6 and 2,5) g/100 g and eucalyptus essential oil at 300 mg/kg. In the evaluation of the resulting formulations, the parameters of moisture and sorption isotherm at 15, 25 and 35 °C were considered, which in turn were projected through the Gordon and Taylor model, which in the end was shown to be a linear relationship. The relationships between critical humidity, glass transition temperature and water activity and the chromaticity parameters (CIELab) as a function of the added components are evaluated in general.

Keywords: candies, isotherms, chromaticity, glass transition.

Introducción

Los caramelos forman parte de la dieta humana desde siempre, y hoy día hacen parte de la gastronomía popular, son productos de confitería elaborados a partir de la cristalización de azúcares, y se clasifican en cristalinos y blandos. La producción de azúcar en la actualidad y los aumentos en su comercio y consumo, en relación con estándares de calidad y desarrollo tecnológico, han permitido la evaluación de productos de confitería (Archaina *et al.*, 2018; Edwards, 2003). En los países desarrollados, el consumo de azúcar es cercano a los 7 kg persona/año.

Los caramelos duros poseen una estructura amorfa, donde las moléculas permanecen en la matriz en condiciones aleatorias. Los productos con estructura amorfa tienen formación diversa; una de ellas es la disminución de temperatura por debajo del punto de fusión, y otra a partir de la evaporación del agua que contienen. La preparación de los productos de confitería se basa en la elaboración de jarabes concentrados de azúcar, que se someten a una operación de cocción hasta concentrar la mezcla (Campo *et al.*, 2018; Lesme, 2013; Hartel *et al.*, 2010; Ergun y Hartel, 2009).

Hay muchos factores que afectan la calidad en la producción de confitería. La formulación, la temperatura, el tiempo del proceso, y el contenido de humedad del producto final; son los factores más importantes. El uso de las soluciones azucaradas en la elaboración de caramelos duros genera que estos sean sólidos, brillantes, sobresaturados, superenfriados, y de consistencia vítrea (Cardoso y Abreu, 2004; Chung *et al.*, 1999).

En la formulación de los azúcares duros se pueden incluir sacarosa, glucosa, fructosa, sorbitol y maltosa. Se añaden ácidos orgánicos como el ácido cítrico, málico, y láctico para proporcionar inversión hacia el final de la etapa de cocción en calderas abiertas o al vacío. Preferiblemente, se añade sabor; se obtiene el

producto al amasarlo, doblarlo, darle forma y enfriarlo (Sánchez-Orozco *et al.*, 2022).

El contenido de humedad de los caramelos duros usualmente es al 2 %. Las mezclas usadas en la preparación se someten a elevadas temperaturas para su concentración y eliminación de agua. Una vez concentrada la mezcla se agregan los colorantes, saborizantes y ácidos, para finalmente troquelar, enfriar, y envolver el producto. Mientras que los caramelos blandos son elaborados básicamente de azúcar, glucosa, leche condensada, y grasa. A estos caramelos se les conocen como frutales, *toffees* y fudge cuya principal característica es la de ser cristalizados, y no necesitan refrigeración durante el almacenamiento (Ergun *et al.*, 2010).

El color es un parámetro de calidad en la elaboración y presentación de los alimentos (Zellner *et al.*, 2018). Encuanto al uso de pigmentos naturales, las antocianinas son preferentes en relación con otros colorantes de fuentes vegetales, por presentar mayor estabilidad a los cambios térmicos y de pH, debido a la acilación de estas antocianinas. El consumo de alimentos nutraceuticos, como los extractos de cálices de jamaica (*H. sabdariffa* L.), mejoran la salud y previenen varias enfermedades, esto atribuido en parte a la actividad de sus antocianinas. Como fuente importante de antocianinas destacan los cálices de la flor de jamaica (*H. sabdariffa* L.), que se consumen principalmente como bebidas refrescantes.

En los estudios de estabilidad de caramelos duros, el punto de inflexión de la curva de sorción se utiliza en la determinación de la humedad relativa crítica que induce la transición vítrea, considerada como un cambio reversible de un material que pasa del estado sólido vítreo al estado líquido gomoso al cambiar su temperatura o su contenido de humedad (Ergun y Hartel, 2009). La temperatura de transición vítrea (T_g) de carbohidratos de bajo peso molecular como glucosa, fructosa, y sacarosa ha sido estudiada como factor crítico para predecir la estabilidad de confites y caramelos (Saavedra-Leos *et al.*, 2012). En los productos de confitería con bajo contenido

de humedad, los azúcares presentan estructura vítrea y amorfa, que aseguran las condiciones de (T_g) para que tengan un aspecto transparente y claro (Tan y Kerr, 2017).

Caramelos duros almacenados por debajo de la (T_g), generalmente, presentan estabilidad durante mucho tiempo a lo largo del almacenamiento. No obstante, cuando la temperatura de almacenamiento es superior a la (T_g), se pierde la estructura vítrea, adoptando caracteres pegajosos, que afectan negativamente su calidad fisicoquímica y sensorial (Carpenter *et al.*, 2012). La (T_g) es una propiedad única de la porción amorfa del sólido. Las estructuras amorfas cuya (T_g) es baja, se encuentran en un estado estable, por encima de esta condición, están en un estado cauchoso.

Si el producto se encuentra por encima de la (T_g), las propiedades de movilidad del agua se verán incrementadas, la viscosidad se reducirá, y con ello, desarrollará pegajosidad no característica. Cuando ocurren cambios del estado vítreo a estado cauchoso, hay una transición de fases que provocan cambios en las propiedades fisicoquímicas del material. Los factores que se debe controlar en procesos de formulación y elaboración de confites; redundan en la temperatura del proceso, dureza del agua utilizada, y porcentaje de sólidos (Khaddour *et al.*, 2010; Hartel *et al.*, 2010).

Los caramelos duros también pueden mostrar propiedades higroscópicas altas o bajas, en función de la formulación, pueden ganar rápidamente humedad del medio, y cambiar las propiedades de transición vítrea de los azúcares. Para la elaboración de productos de confitería, es importante considerar el parámetro de humedad relativa de equilibrio (X_{eq}), que permite predecir el comportamiento del producto y su estabilidad. Cuando la (X_{eq}) del caramelo es superior a la del medio ambiente, el producto cederá su humedad, para finalmente, cristalizarse. Por el contrario, si la (X_{eq}) es inferior a la humedad relativa del aire, entonces, la tendencia es a la hidratación (Ergun *et al.*, 2010). Los caramelos duros son en general productos estables por tener un bajo contenido de agua.

Una condición específica de (T_g) permite evaluar la vida útil de los productos, evitando la pegajosidad de los caramelos terminados. Este parámetro se puede determinar haciendo uso de distintos métodos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico termo-mecánico (DMTA) y técnicas de expansión térmica (TGA). El método teórico para la determinación de (T_g) procede mediante la aplicación de la ecuación de Gordon Taylor, para lo cual se tienen en cuenta los pesos de la fracción de azúcares y sus correspondientes temperaturas de transición vítrea (Ergun *et al.*, 2010).

El contenido de humedad es un parámetro crítico en la manufactura de confites duros y amorfos; su disponibilidad y estado físico influye en las propiedades físicas, la estabilidad química, las características sensoriales de los alimentos, y está ligado a la actividad de agua (a_w) (Salamanca, 2012; Ouazzane *et al.*, 2008). La movilidad molecular en estado vítreo es baja, debido a la alta viscosidad de la matriz, por lo que no se esperan reacciones difusionales. La (T_g) puede tomarse como parámetro de referencia para caracterizar propiedades, calidad, estabilidad, y seguridad de sistemas de alimentos. En virtud de lo expuesto, el objetivo de este trabajo se ha orientado a la generación de caramelos duros, enriquecidos con aceite esencial de eucalipto (AEE), y extracto de tintura de flor de jamaica; evaluando el efecto de la composición en los parámetros de humedad relativa crítica, isoterms de sorción, transición vítrea, y propiedades cromáticas.

Materiales y métodos

Materias primas

En la elaboración de los caramelos duros enriquecidos con (AEE) se usó sacarosa purificada y cristalizada de alta calidad (densidad de 1,588 g/cm³, pH 6,95 ± 0,15 y punto de fusión 160 – 186 °C), glucosa (Globe 43 °Be), y ácido cítrico grado alimenticio. La extracción del (AEE) se obtuvo mediante operaciones de hidrodestilación asistida por microondas con arrastre con vapor (MWHHD), en un equipo clewenger modificado con capacidad para 500 g, operando el sistema durante 45 min. con 3 pulsos de 15 min. a 600 – 700 y 800 Watts, sobre una masa de 100 g de

hojas frescas. El (AEE) se almacenó en viales ámbar a 4 °C.

En cuanto al color, se utilizó un concentrado del 80 % del colorante natural de flor de Jamaica (*H. saldarifa*) obtenido por hidroddestilación en un sistema soxhlet e incorporado en tres concentraciones (8 - 16 - 25 %) a la mezcla de proceso. Las determinaciones finales se hicieron evaluando lecturas espectrales a 520 y 700 nm, en un espectrofotómetro UV-Visible Genesys 180 Thermo Scientific. El contenido de antocianinas monoméricas se estimó como cianidina-3-glucósido usando las relaciones que se indican en la Ecuación 1.

Ecuación 1

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH\ 1.0} - (A_{520} - A_{700})_{pH\ 4.5}$$
$$AT(mg/kg) = \frac{A * PM * FD * 1000}{\epsilon * l}$$

Dónde: A es el cambio en la absorbancia, AT corresponde al contenido de antocianinas (mg/L), para cianidina-3-glucósido (PM masa molecular de 449,2 g/mol), y ϵ coeficiente de extinción molar para (26900 l/mol.cm) en celda de 10 mm, con factor de dilución (FD).

Formulaciones

En la formulación de los confites duros se mantuvo constante el contenido de agua, 13,6 % g/100 g de mezcla y la fracción de 41,5 g/100 g para cada uno de los azúcares de glucosa y sacarosa. Mientras que el ácido cítrico se mantuvo en 0,8 g/100 g. Las concentraciones de aromas de fresa (C_F), cereza (C_C), y uva (C_U) fueron incorporadas a tres niveles distintos para cada uno de los componentes nivel uno (0,1), segundo nivel (0,2), y tercero en (0,3) g/100 g. El colorante natural de flor de *H. sabdariffa* L., se adicionó a 0,8; 1,6 y 2,5 g/100 g, y el aceite esencial de hojas de *Eucalyptus* sp en 300 mg/kg.

Proceso

Los caramelos fueron elaborados en el laboratorio de procesos de la Escuela Nacional de Confitería del Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA),

en el Centro Agropecuario de Buga. La fracción de glúcidos en cada una de las formulaciones se disolvieron en agua, se sometieron a cocción lenta hasta alcanzar 130 °C y un porcentaje de humedad de 2 a 3 %. La mezcla resultante, inmediatamente, se dispuso en mesa de enfriamiento hasta 90 °C, y se le adicionó ácido cítrico, lo que permite la iniciación de la transición vítrea del producto.

Los colorantes naturales fueron adicionados con el AEE, se propicia la microencapsulación en la masa que fue procesada en una abastonadora a 65 °C, y se facilita la formación de hilos de caramelo a través del legalizador, en dirección a la troqueladora y el túnel de secado a 35 °C, donde se completó la transición vítrea del confite.

Parámetros fisicoquímicos

Humedad. Una fracción de 30 g de muestra de cada una de las formulaciones de caramelos fueron sometidos a desecación permitiendo estimar el contenido de humedad, por pérdida de peso en un horno al vacío a 60 °C y 30 milibares, por 24 h siguiendo el método de la AOAC 934.01 (AOAC, 2006). El contenido de humedad se determinó por triplicado para cada muestra y corresponde a la cantidad de agua perdida por la evaporación. Las determinaciones permitieron estimar el contenido de humedad inicial de las muestras, que luego fueron evaluadas en la determinación de isotermas de sorción.

Color. Las evaluaciones de color de los confites elaborados se realizaron en la unidad Color Flex EZ M - 45/0 en relación con los parámetros del sistema CIELab (1976) sobre la cromaticidad rojo/verde (a^*), amarillo/azul (b^*), el croma (C) y el ángulo de tono (h).

Isoterma de sorción. La humedad crítica de cada una de las formulaciones se evaluó a partir de las isotermas de sorción a 15, 25 y 35 °C con el uso de sistemas herméticos de desecación; dispuestos con sales saturadas de cloruro de litio (LiCl), acetato de potasio (AcK), carbonato de potasio (K_2CO_3), cloruro de magnesio ($MgCl_2$), cloruro de sodio (NaCl), nitrato de potasio

(KNO₃), y sulfato de potasio (K₂SO₄). Las sales empleadas fueron grado reactivo (Merck). En el interior de las unidades de desecado se dispusieron cinco unidades de caramelo seco, estimando el peso de agua retenida (P_o), (Wolf, 1985). Las isotermas de sorción, relacionan el contenido de humedad de equilibrio alcanzado en relación con la actividad termodinámica del agua, en el producto a temperatura constante en el intervalo (a_w) de 0,700 a 0,906.

Humedad relativa crítica (HRC). Este parámetro se determinó mediante operaciones matemáticas de extrapolación a través de relaciones lineales e intersección de las porciones lineales extrapoladas, antes y después del punto crítico. Teniendo en cuenta la temperatura de transición vítrea que se considera como la transición entre adsorción en la superficie, y la absorción en la matriz para el contenido de humedad marginal, que en consecuencia, permite dividir la isoterma en dos porciones: antes y después del punto crítico.

Calor isostérico. Se estimó el calor isostérico neto de sorción (q_{st}) a partir del calor de vaporización del agua como función del calor total de sorción (Q_{st}), con los datos experimentales de a_w y la temperatura mediante la Ecuación 2 de Clausius-Clayperon, suponiendo que el calor isostérico neto de sorción (q_{st}) sea independiente de la temperatura (Ecuación 2).

Ecuacion 2

$$\ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + K$$

Aquí q_{st} = Q_{st} - λ (kJ/kg), (a_w) es la actividad de agua. λ Calor latente de vaporización de agua pura (kJ/kg), T la temperatura absoluta, K es una constante y R constante de los gases (0,4618 kJ/kg). El calor de vaporización del agua pura (λ) se estimó de la relación λ = [6887 - 5,31 T], (Silva *et al.*, 2002).

Transición vítrea (Tg): El modelo propuesto por Gordon y Taylor (GT) forma lineal permite estimar la temperatura de transición vítrea asumiendo un enfoque de disolución entre los

azúcares y la fracción de agua en los caramelos enriquecidos con aceite esencial de eucalipto. En la temperatura de transición vítrea de los componentes agua (Tgw) y glucosa (Tg) en °Kson (138) y 311,8 °K, respectivamente, y de 315,5 °K para la sacarosa. (Yilmaz y Gökmen, 2019). Xw representa a fracción húmeda en las muestras. En la variación de (Tg) con la humedad, los valores estimados usando el modelo, (GT), corresponden a 5,0886 para k y 49,375 (T_{gs}) de los sólidos anhidros (Tan y Kerr, 2017; Hartel *et al.*, 2010).

Ecuacion 3

$$Tg = \frac{((1-X_w)Tg_s) + (kX_w - Tgw)}{(1-X_w) + (kX_w)}$$

La humedad en el equilibrio (X_{eq}) tras las mediciones de ganancia de peso al finalizar las evaluaciones de isotermas de sorción se estimó a partir de la relación que se indica en la Ecuación 4, donde P_o y W_o, representan el peso y fracción de humedad inicial del confite y ΔP es la ganancia de peso al finalizar la evaluación de las isotermas de sorción.

Ecuacion 4

$$X_{eq} = \frac{P_o W_o + \Delta P}{P_o (1 - W_o)}$$

Análisis estadístico

La evaluación estadística de los datos se llevó a cabo con el programa SPSS (SPSS Inc., Chicago, IL, EE.UU.). En los datos obtenidos, el efecto de los parámetros sobre los resultados se determinó mediante el análisis de la varianza y las diferencias entre las medias (p < 0,05) se determinaron mediante la prueba de comparación múltiple de Duncan.

Resultados y discusión

Las isotermas del equilibrio en jarabes o siropes usados en la elaboración de caramelos duros permiten evaluar el efecto del agua sobre la matriz que la contiene. La composición de los caramelos duros y la retención de agua, tienen un efecto crucial sobre las propiedades

de adsorción y velocidad de difusión de los componentes añadidos. La cantidad de ingredientes en el material de partida de los caramelos duros tiene una influencia importante en la higroscopicidad del producto. La humedad en el equilibrio y el contenido de agua de los confites duros, luego de permanecer expuestos al ambiente (temperatura y humedad relativa), presentan valores significativamente diferentes en las isothermas evaluadas (0,041 a 0,314 a 15 °C), (0,037 a 0,321 a 25 °C) y (0,032 a 0,341 a 35 °C), que a la poste se consolidan como valores equivalentes a la humedad relativa crítica, representan el efecto de los jarabes usados en las formulaciones de glucosa y sacarosa evaluadas, y presentan puntos de inflexión en las isothermas de sorción en ambientes de humedad relativa (54,9 % ; 52,7 a 50,7 %).

La forma de la curva de sorción es indicativa de la forma como el agua permanece ligada o adherida. En las isothermas de los caramelos duros se presenta agua de monocapa (zona I), con elevada estabilidad, y se le puede considerar como parte constituyente del alimento, ya que no es congelable a ninguna

temperatura. El agua de la zona II permanece débilmente ligada, actuando como una agente plastificante que promueve el hinchamiento de la matriz sólida; y en la zona III se presenta como agua libre contenida en los microporos, disponible para las reacciones metabólicas, y de crecimiento microbiano. La sacarosa en estado cristalino exhibe una isoterma tipo III, mientras que en el estado amorfo tiene un comportamiento tipo II. De otra parte, el jarabe de glucosa se presenta con efectos plastificantes que permiten la retención de agua, además de su leve efecto anticristalización.

Las relaciones distan de la linealidad y se presentan de forma exponencial (Tabla 1, Figura 1). La humedad en el equilibrio (X_{eq}) en relación a la actividad de agua (a_w) como límite de transición entre las zonas I y II a 15 °C; se presenta a 0,130 g de agua/g de sólidos secos y 0,6069 de (a_w), a 25 y 35 °C, con valores ligeramente más bajos (0,100 g de agua/g de sólidos secos y 0,5456 (a_w); 0,07950 g de agua/g de sólidos secos y 0,5456 (a_w), respectivamente) como se evidencia en la (Tabla 2, Figura 2).

Tabla 1

Relaciones generalizadas para las isothermas de sorción de caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto y colorante de H. sabdariffa

Temperatura °C	Expresiones	R ²
15	$X_{eq} = 10,392(a_w)^6 - 28,114(a_w)^5 + 29,5(a_w)^4 - 14,48(a_w)^3 + 3,36(a_w)^2 - 0,193(a_w) + 0,043$	0,999
25	$X_{eq} = -4,360(a_w)^6 + 12,2(a_w)^5 - 13,3(a_w)^4 + 8,091(a_w)^3 - 2,749(a_w)^2 + 0,5651(a_w) + 0,0085$	0,999
35	$X_{eq} = 4,915(a_w)^6 - 16,0(a_w)^5 + 19,7(a_w)^4 - 10,35(a_w)^3 + 2,276(a_w)^2 - 0,0460(a_w) + 0,028$	0,998

Nota. X_{eq} : humedad en el equilibrio; a_w : actividad de agua. Elaboración propia.

Generalmente, las confituras se presentan como estructuras amorfas donde los azúcares, inicialmente presentes como soluciones viscosas, se deshidratan hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea (T_g). Los colorantes naturales,

que fueron adicionados con el aceite esencial de eucalipto, propician la microencapsulación en la masa, también, ejercen un efecto plastificante. El contenido en *H. sabdariffa* como cianidina-3-glucósido es del orden de 1250 ± 25 mg/kg.

Tabla 2

Actividad de agua y humedad en el equilibrio de caramelos duros enriquecidos con aceite enriquecidos con aceite esencial de eucalipto y colorante de H. sabdariffa

Sales	Temperatura					
	15°C		25°C		35°C	
	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}
LiCl	0,071	0,041	0,070	0,037	0,067	0,032
CH ₃ CO ₂ K	0,115	0,049	0,113	0,047	0,112	0,041
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,244	0,065	0,224	0,061	0,208	0,055
K ₂ CO ₃	0,332	0,081	0,322	0,069	0,321	0,062
NaBr	0,445	0,092	0,441	0,087	0,433	0,082
CoCl ₂	0,549	0,112	0,527	0,098	0,507	0,084
NaCl	0,655	0,152	0,634	0,139	0,614	0,122
KCl	0,753	0,187	0,758	0,202	0,752	0,213
KNO ₃	0,852	0,257	0,835	0,264	0,821	0,262
K ₂ SO ₄	0,906	0,314	0,901	0,321	0,894	0,341

Nota. a_w : Actividad de agua. X_{eq} : Humedad en el equilibrio. Elaboración propia.

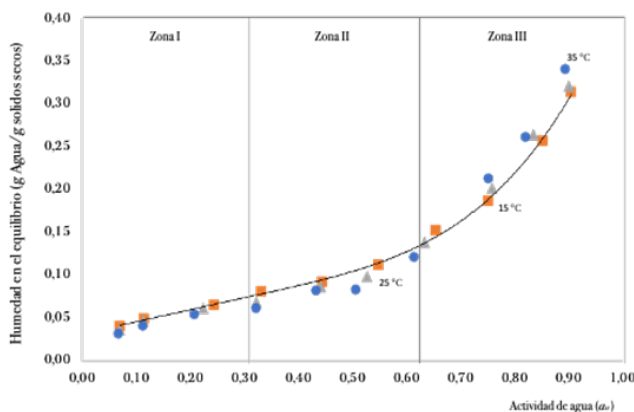


Figura 1

Isotermas de sorción de caramelos duros a 15, 25 y 35 °C

Nota. Elaboración propia.

Los jarabes de azúcar son soluciones saturadas que incrementan la concentración durante el proceso de elaboración de los caramelos, con el incremento del punto de ebullición de la solución. El efecto térmico se traduce en espesamiento, reducción del tamaño de burbujas, y modificación de las propiedades reológicas; donde la viscosidad se transforma

en consistencia, luego en textura, y los azúcares adicionados están en función del contenido de humedad. La adición de fructosa y sacarosa propician las sensaciones de dulzor y un efecto estabilizante. Los valores estimados para (T_g) son del orden de 23 y 30 °C a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C, que son consistentes con (a_w) de 0,40, y (X_{eq}) de 0,08 y 0,10.

La evaluación del calor isostérico de sorción (Q_{st}), como propiedad del sistema, es un indicativo de la magnitud y del estado del agua adsorbida; por tanto, es una medida de la estabilidad fisicoquímica de las matrices alimentarias, que indica la fuerza de enlace entre las moléculas de agua y la superficie de los caramelos. Para el caso de los caramelos duros, el (Q_{st}) disminuye con el incremento de la humedad en equilibrio. Al aumentar la fracción húmeda, se reduce el valor del parámetro, debido a que el

agua ocupa menos sitios activos (Figura 3). Las humedades de equilibrio se mantienen hasta los 21 días de almacenamiento. El valor estimado para (Q_{st}) es del orden de 4915 kJ/kg, el calor isostérico neto de sorción (q_{st}) de 76 a 327 kJ/kg, y las relaciones entre $\ln(a_w)$ y $1/T$ son lineales (r^2 0,995). Las relaciones entre (X_{eq}), (a_w) y (T_g) de cada una de las temperaturas evaluadas en este trabajo para los caramelos enriquecidos con aceite esencial y colorante natural se recogen en la Figura 4.

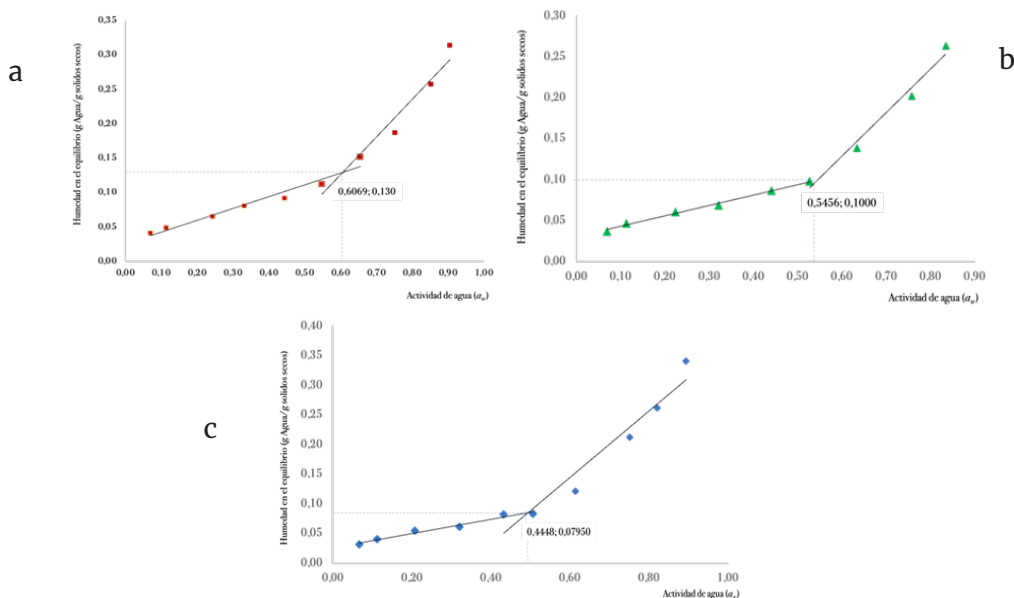


Figura 2

Perfil de las isotermas de sorción y humedad crítica de caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto colorante de y tintura de H. sabdariffa a tres temperaturas.

Nota. a) 15 °C; b) 25 °C; c) 35 °C. Elaboración propia.

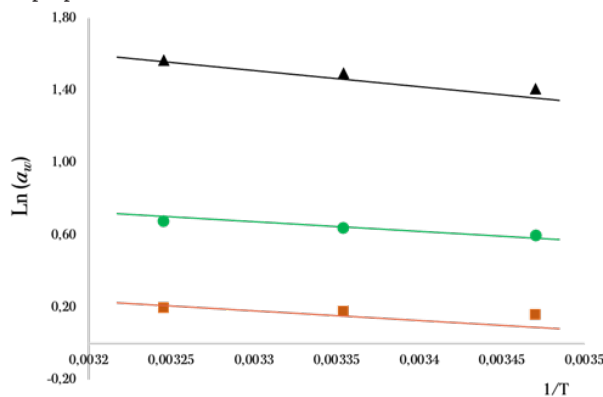


Figura 3

Representación lineal de $\ln(a_w)$ frente a $1/T$ de la ecuación de Clausius-Clayperon para la estimación de calor esotérico de sorción

Nota. Elaboración propia.

El efecto de (X_{eq}) sobre (Tg) , considerando el modelo de Gordon y Taylor, se presenta como

una relación lineal de la forma $Tg = [-145,98(aw) + 64,8]$ con $r^2 (0,987)$.

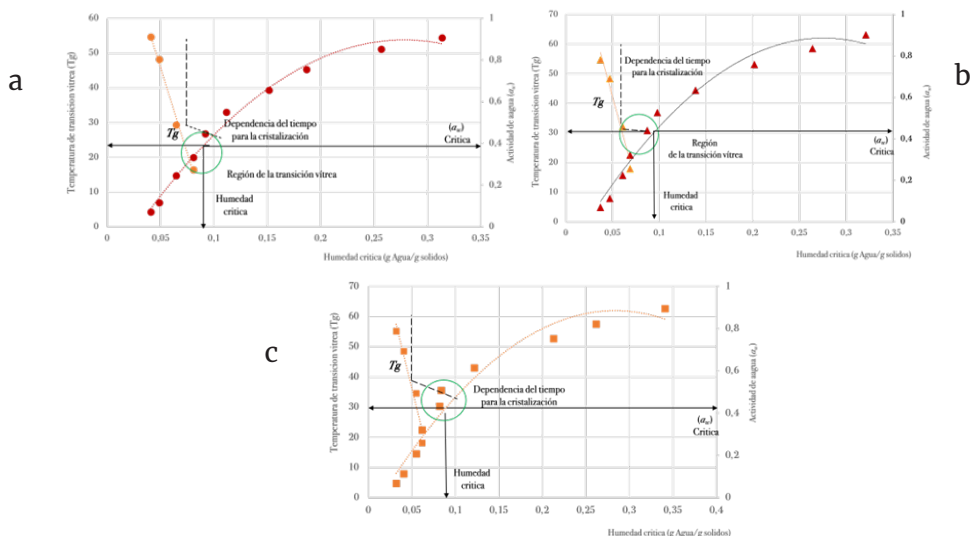


Figura 4

Efecto de la actividad de agua la humedad en el equilibrio y la temperatura de transición vítrea de caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto

Nota. a) 15 °C; b) 25 °C; c) 35 °C. Elaboración propia.

La temperatura de transición vítrea (Tg) queda definida por el contenido de sólidos y la humedad retenida al final del proceso de preparación, y se consolida como un parámetro determinante de la estabilidad para almacenamiento, por estar relacionada con las transiciones de fase. En un sistema de componentes (agua/solutos) ocurre una transición de fase cuando se reduce la temperatura del entorno. El punto de congelación de la mezcla se retrasa en relación con el solvente puro. El agua es el plastificante principal de carbohidratos amorfos y de otros sistemas biológicos, a baja concentración disminuye significativamente los valores de (Tg) . También, interactúa con los grupos hidrofílicos en la matriz y su efecto plastificante se traduce en el incremento del volumen libre y del movimiento molecular. Entonces, entre más agua presente, los valores de (Tg) del sistema se acercan al valor (Tgw) del agua.

En el descenso térmico se va generando una fase sólida cuyo punto de fusión depende de la proporción y tipo de componentes inmersos en la matriz. Cuando la fracción total de solutos es

mayoritaria, y el agua es el segundo componente, se genera la reducción del punto de congelación. Las curvas para (Tg) en un diagrama de estado están en función de la fracción másica sólida del contenido de humedad, la cual principalmente, delimita los dos posibles estados físicos que puede tener un material amorfo con bajo contenido de humedad. Por encima de la (Tg) se encontrará en estado cauchoso y por debajo de esta, en estado vítreo. Las curvas para (Tg) adquieren valores bajos cuando la matriz tiene un elevado contenido de agua; lo que representa la vitrificación de una solución, a causa del efecto de la disminución instantánea de la temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del agua pura (Tgw) a -135 °K (Salamanca, 2012).

En relación a los parámetros de cromaticidad y teniendo en cuenta los componentes adicionados como aroma de fresa (C_F), cereza (C_C) y uva (C_U) y que fueron incorporados a tres niveles (0,1; 0,2 y 0,3) g/100 g; junto al aceite de eucalipto y el colorante natural de flor de *Hibiscus* se recogen en la Tabla 3. La formulación proyectada con aroma de

fresa C1F1 a 0,1 g/100 g presentó valores más elevados para el parámetro de luminancia (L), seguida de la formulación de cereza (C1C2) a 0,2 g/100 g y uva (C1U3) con 0,3 g/100 g. En las demás formulaciones los valores de (L) se distribuyeron

entre $21,7 \pm 0,20$ y $28,5 \pm 3,20$. Los valores de cromaticidad rojo/verde (a^*) fueron más bajos en las formulaciones con mayores valores de (L) y más elevados en las formulaciones restantes.

Tabla 3

Parámetros de cromaticidad de caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto y colorante natural de flor de Jamaica

Formulaciones	Parámetros de cromaticidad				
	L	a^*	b^*	C_{ab}	h_{ab}
C1F1	$42,3 \pm 3,40^a$	$3,60 \pm 0,30^a$	$8,55 \pm 0,90$	$9,30 \pm 1,00$	$67,3 \pm 0,1$
C1C2	$31,7 \pm 4,00^b$	$3,50 \pm 0,20^a$	$8,40 \pm 0,90$	$9,06 \pm 0,80$	$67,2 \pm 3,3$
C1U3	$30,7 \pm 3,30^b$	$3,65 \pm 0,20^a$	$8,34 \pm 0,60$	$9,10 \pm 0,60$	$66,3 \pm 0,60$
C2F	$26,7 \pm 4,40^b$	$6,34 \pm 2,20^b$	$8,00 \pm 2,20$	$10,2 \pm 3,10$	$52,3 \pm 2,90$
C2C	$25,7 \pm 1,70^b$	$7,25 \pm 0,90^b$	$8,98 \pm 0,40$	$11,6 \pm 0,91$	$51,2 \pm 3,10$
C2U	$28,5 \pm 3,20^b$	$7,60 \pm 0,70^b$	$9,80 \pm 0,30$	$12,4 \pm 0,10$	$52,2 \pm 3,60$
C3F	$21,7 \pm 0,20^d$	$8,10 \pm 1,30^b$	$6,60 \pm 1,10$	$10,4 \pm 1,71$	$38,9 \pm 0,80$
C3C	$24,3 \pm 1,^b$	$8,18 \pm 0,41^b$	$6,85 \pm 0,70$	$10,7 \pm 0,70$	$39,8 \pm 1,40$
C3EU	$26,2 \pm 0,3^b$	$8,85 \pm 0,10^a$	$6,90 \pm 0,10$	$9,78 \pm 2,60$	$37,9 \pm 0,50$

Nota. ^{a,b,c,d}: niveles de significancia. L: luminancia; a^* : cromaticidad rojo/verde; b^* : cromaticidad amarillo/azul. Elaboración propia.

El perfil de la relación (a^* , b^*) permite discriminar los valores de cromaticidad de los caramelos elaborado en función del colorante añadido entre grupos: Caramelos con fresa (C1F1) añadida a 0,1 g/100 g, cereza (C1C2) a 0,20

y uva (C1U3) 0,30 (Figura 5). El segundo para caramelos de formulación (C3F), (C3C) y (C2F), con un tercer grupo heterogéneo (C2F), (C2C) y (C2U), estas diferencias se pueden explicar teniendo en cuenta las adiciones a 0,8; 1,6 y 2,5 g de Hibiscus.

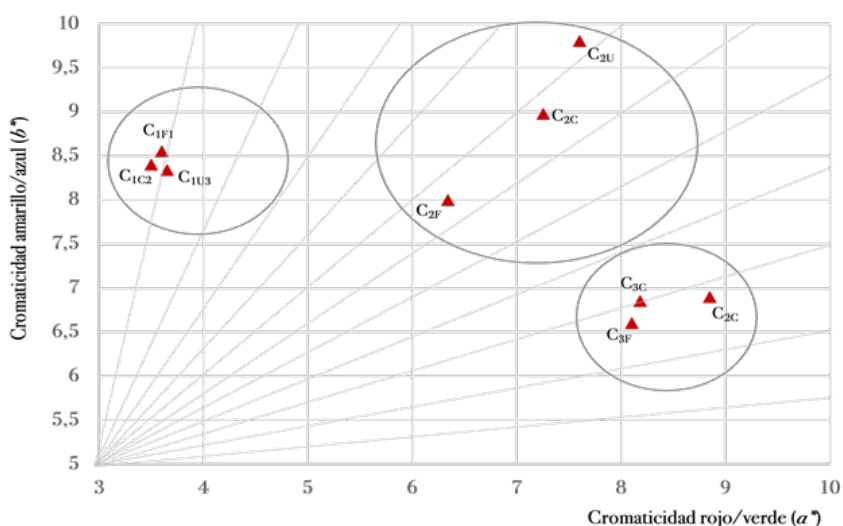


Figura 5

Distribución de los valores de cromaticidad de caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto, colorante natural y aromas añadidos

Nota. Elaboración propia.

Conclusiones

El trabajo que se relaciona permitió elaborar caramelos duros a base de sacarosa, glucosa y ácido cítrico, adicionando un colorante natural de *H. sabdariffa* y aromas de fresa, cereza y uva, evaluando y proyectando las relaciones generalizadas entre la humedad crítica y la actividad de agua a través de isotermas de sorción y que se estimaron como funcionales polinómicas.

El uso de colorantes naturales y aceites esenciales en el sector confitero permite incorporar metabolitos secundarios que además presentan como una tendencia de consumo como alimentos funcionales. Los caramelos con mayor concentración de colorante mostraron una mayor intensidad en el color rojo, y los elaborados a menor concentración presentaron valores más elevados en luminosidad y tonalidad.

En las isotermas de sorción se evaluó el efecto del agua ligada y libre presente en los caramelos funcionalizados, en virtud del contenido de agua y el efecto plastificante junto a los aromas y colorante adicionado, identificando tres zonas definidas.

Adicionalmente, se hicieron estimativos para el calor isostérico neto de sorción y calor total de sorción considerando los parámetros de actividad de agua y la temperatura a través de la ecuación de Clausius-Clayperon.

Se evaluó la dependencia entre el contenido de humedad crítica, la actividad de agua, y la temperatura de transición vítrea; estimadas a partir de la relación lineal del modelo de Gordon y Taylor para los caramelos duros enriquecidos con aceite esencial de eucalipto, en una aproximación que se hace válida, que se constituye como herramienta de diagnóstico

para estimar temperaturas de transición vítrea cuando no se dispone de otras técnicas de medición de este parámetro de estabilidad.

Los datos de la literatura sobre las isotermas de sorción y transiciones vítreas de diferentes productos se presentan como brecha que plantea la forma en que los dos procesos moleculares perciben la estabilidad a nivel molecular. Se percibe una relación inversa entre la temperatura de transición vítrea y la humedad retenida, cuanto mayor es la humedad menores valores de la transición.

El estudio de la temperatura de transición vítrea planteado define regiones de estabilidad de caramelos duros, elaborados a partir de los componentes agua-carbohidratos que revisten gran interés para optimizar el procesamiento y el almacenamiento que permitan mantengan características texturales aceptadas por el consumidor.

Los parámetros de cromaticidad en virtud a los componentes adicionados como aromas junto al colorante natural presentan valores significativamente diferentes en relación a todos los grupos evaluados y los valores de cromaticidad rojo/verde, fueron más bajos en las formulaciones con mayor luminancia.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses con respecto al trabajo realizado. El apoyo financiero para la investigación se reconoció apropiadamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen ala Escuela Nacional de Confitería y al Grupo de Investigaciones en Ciencias & Tecnologías Agroindustriales (GITACAB)del Servicio Nacional de Aprendizaje

(SENA), en el Centro Agropecuario de Buga (Colombia), por el apoyo el apoyo técnico durante la fase de elaboración de los productos de confitería.

Al Departamento de Química por el habitual apoyo y al grupo de Investigaciones Mellitológicas y Propiedades Fisicoquímicas de Alimentos de la Universidad del Tolima, por el acompañamiento en el proceso de preparación del manuscrito.

Referencias

- AOAC. (2006). Official Method 934.01. AOAC INTERNATIONAL. <https://www.aoac.org/official-methods-of-analysis-21st-edition-2019/>
- Archaina, D., Sosa, N., Rivero, R., Schebor, C. (2018). Freeze-dried candies from blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) and yoghurt. Physicochemical and sensorial characterization. *LWT - Food Science and Technology*, 100, 444-449. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.049>
- Campo, V. Y., Gélvez, O. V. M., y Restrepo, J. L. (2018). Elaboración y estandarización de un confite (caramelo duro) a base de panela. *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, 5 (2), 74-79. <https://doi.org/10.23850/24220582.1414>
- Cardoso, A.V., y Abreu, W.M. (2004). Water and the glass transition temperature of organic(caramel) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.125>
- Carpenter, R.P., Lyon, D.H., y Hasdell, T.A. (2012). *Guidelines for sensory analysis in food product development and quality control*. 2nd Edition, Springer Science & Business Media, 201 p. ISBN: 0-8342-1642-6. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-4447-0>
- Chung, M-S., Ruan, R. R., Chen, P. L, y Xiaolan W. (1999). Physical and chemical properties of caramel systems. *LWT - Food Science and Technology*, 32 (3), 162-6. <https://doi.org/10.1006/food.1998.0521>
- Edwards, W. P. (2003). Sweets and Candies-Sugar Confectionery. En Caballero, B. (Ed.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition B*, 5703-5710. Academic Press: Oxford. p.
- Ergun, R., y Hartel, R.W. (2009). Phase transitions in confections: the graining factor approach. *Manufacturing Confectioner*, 89 (10), 51-5. <https://gomc.com/index.php/manufacturing-confectioner-subscriptions/>
- Ergun, R., Lietha, R., y Hartel, R.W. (2010). Moisture and shelf life in sugar confections. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50 (2): 162-192. <https://doi.org/10.1080/10408390802248833>
- Hartel, R. W., Ergun, R., y Vogel, S. (2010). Phase/ State Transitions of Confectionery Sweeteners: Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10 (1), 17-32. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00136.x>
- Khaddour, I.A., Bento, L.S.M., Ferreira, A.M.A., y Rocha, F.A.N. (2010). Kinetics and thermodynamics of sucrose crystallization from pure solution at different initial supersaturations. *Surface Science*, 604 (13-14), 1208-1214. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.04.005>
- Lesme, C. (2013). *Creación de una confitería "Dulce Sabor"* [Tesis de pregrado, Universidad Tecnológica Intercontinental, Asunción, Paraguay]. Repositorio institucional.
- Ouiazane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., y Bounahmidi, T. (2008). Modeling of sucrose crystallization kinetics: the influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*, 310 (15), 3498-3503.
- Saavedra-Leos, M. Z., Alvarez-Salas, C., Esneider-Alcalá, M. A., Toxqui-Terán, A., Pérez-García, S. A., y Ruiz-Cabrera, M. A. (2012). Towards an improved calorimetric methodology for glass transition temperature determination in amorphous sugars. *CyTA - Journal of Food*, 10 (4), 258-267. <https://doi.org/10.1080/19476337.2011.639960>
- Salamanca, G. G. (2012). *Estudo analítico das propriedades térmicas e reológicas do mel floral e monofloral da Colômbia*. [Trabalho de pós-doutoramen., Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo].
- Sánchez-Orozco, M. D., Gomez-Daza, J. C., Giraldo, C. J. (2022). Efecto de la incorporación de polialcoholes, fructooligosacáridos y péptidos antihiperlipemias en un mermelo depositado. *Revista Colombiana De Investigaciones Agroindustriales*, 9 (2), 1-14. <https://doi.org/10.23850/24220582.4174>
- Silva, F., Carvajal, M., Eslava, T., y Abugaber, F. (2002). Diseño térmico y mecánico de un intercambio de calor en base a tubos termosifones bifásicos. *Información Tecnológica*, 12, 63-70. <https://www.citrevistas.cl/revista/volumenes.htm>
- Tan, J., y Kerr, W. L. (2017). Determination of glass transitions in boiled candies by capacitance based thermal analysis (CTA) and genetic algorithm (GA). *Journal of Food Engineering*, 193, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.010>
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., y Jung, G. (1985). Standardization of Isotherm Measurements (Cost-Project 90 and 90 BIS). En: Simatos, D., y Multon, J. L. (Eds), *Properties of Water in Foods*, p 661 - 679. NATO ASI Series, vol 90. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5103-7_40
- Yilmaz, C., y Gökmen, V. (2019). Neuroactive Compounds in Foods: Occurrence, Mechanism and Potential Health Effects. *Food Research International*, 128, 108744. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108744>
- Zellner, D., Greene, N., Jimenez, M., Calderon, A., Diaz, Y., y Sheraton, M. (2018). The effect of wrapper

color on candy flavor expectations and perceptions.
Food Quality and Preference, 68, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2018.02.011>