

# Variación de la transición vítrea de sistemas azucarados con la composición y las condiciones de almacenamiento

Celeghin, Adelina G.<sup>1</sup>; Rubiolo, Amelia C.<sup>2</sup>

1- Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas – Paraje el Pozo – Santa Fe Tel 0342-4575206. E mail: celeghin@intec.unl.edu.ar  
2- Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química – Güemes 3450. Santa Fe – Tel 0342-4559174 – Fax 4550944.  
E mail: arubiolo@intec.unl.edu.ar

**RESUMEN:** Con el propósito de mejorar la estabilidad de sistemas azucarados, se estudió el efecto de la adición de dextrosa y maltodextrina a las mezclas con distintos contenidos de humedad. La dextrosa produjo la disminución de la Tg de las mismas, por lo cual más fácilmente puede variar el estado amorfo requerido. En cambio el agregado de maltodextrina aumentó la Tg de las mezclas, constituyendo sistemas más estables en el tiempo. En todos los casos el efecto plastificante del agua provocó una disminución de la Tg de cada mezcla estudiada.

Palabras claves: dextrosa, maltodextrina, temperatura de transición vítrea, actividad de agua

**SUMMARY:** Celeghin, Adelina G.<sup>1</sup>; Rubiolo, Amelia C.<sup>2</sup>. Addition of dextrose and maltodextrin to carbohydrate mixtures of different moisture content were studied to improve the stability of those systems. The addition of dextrose produced a decrease in Tg values, consequently the amorphous state can be easily changed. On the other hand, the addition of maltodextrin produced an increase in Tg values; therefore the storage stability of the amorphous state was improved. The plasticization effect of water that resulted in a decrease of Tg values for all mixtures was bigger in the sample with dextrose.

**Key words:** dextrose, maltodextrin, glass transition temperature, water activity.

## Introducción

La mayoría de los sistemas alimenticios azucarados existe en estado amorfo por debajo de la temperatura de fusión del sólido (Tf), el cual es un estado de no-equilibrio de un sólido, que con el tiempo se transforma en un sólido cristalino estable. El material amorfo cambia a líquido sobreenfriado con disminución de la viscosidad y aumento de la movilidad molecular al aumentar la temperatura y/o variar la composición, con la incorporación de agua o de compuestos de menor peso molecular considerados plastificantes.

El cambio de estado, vítreo (sólido) a gomoso (líquido) se observa a partir de una temperatura de transición (Tg) cuyo valor permite analizar no solo el estado de la sustancia en las condiciones de conservación, sino también la velocidad con la que se lleva a cabo la modificación, dado que este proceso está relacionado con la diferencia entre la temperatura de

almacenamiento (T) y la Tg. La Tg se observó por primera vez durante un trabajo experimental que estudiaba la dependencia de la temperatura con las propiedades termodinámicas y dieléctricas de polímeros (Roos, 1995) y aplicada en esta última década a sistemas alimenticios. Su conocimiento permite ajustar la temperatura y contenido de humedad para el almacenamiento y predecir la estabilidad de los alimentos a lo largo de dicho período (Chuy y Labuza, 1994; Roos y col., 1996; Gabarra y Hartel, 1998; Khalloufi y col., 2000).

La transición vítrea es un cambio físico que ocurre en un material en estado sólido amorfo para alcanzar el estado líquido, por efecto del calor y de la humedad (Roos y Karel, 1991a; Slade y col., 1993), ó también de otras sustancias que actúan al igual que el agua (Roos Y., 1998) como plastificantes. Debajo de Tg, un material está en estado vítreo rígido, el cual presenta una alta viscosidad (Ferry 1980; Sperling 1986; Noel y col. 1990, citado por Burin, 2001) en el

cual la movilidad molecular y la difusión prácticamente no existen (Slade y col.; 1993; Brake y Fennema, 1999). Por encima de la  $T_g$  los materiales vítreos se ablandan y como líquidos sobreenfriados tienen una disminución de la viscosidad y un aumento de la movilidad molecular.

El cambio en el estado vítreo constituye un indicador del comienzo de los mecanismos de deterioro (Chirife y Buera 1994; Roos 1995; Khalloufi y col., 2000).

Estos cambios fisicoquímicos presentan un corrimiento endotérmico en la línea de base cuando se mide el flujo de calor en función de la temperatura (Roos 1987; Roos y Karel, 1991a). Debido a que son transiciones de fase de segundo orden no se encuentra presente un calor latente pero muestran una discontinuidad en la derivada segunda de la energía de Gibbs con respecto a la temperatura, por lo que ocurre una discontinuidad en un rango de temperatura aproximadamente de  $10^\circ\text{C}$  en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ).

Por consiguiente, la  $T_g$  se considera como la temperatura de comienzo de la variación de la capacidad calorífica, lo que permite que sea determinada a través de una técnica calorimétrica: calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Lovric y col., 1987; Ablett y col., 1993; Roos, 1995; Bell y Touma, 1996; Sereno y col., 2000). De esta forma la transición vítrea representa el cambio en la capacidad calorífica que se observa en los termogramas de las muestras al graficar el flujo de calor en función de la temperatura.

La  $T_g$  es función de la composición, peso molecular y naturaleza de la materia seca que compone la sustancia dada (Roos, 1995; Randonus y col., 2000). El agregado de algunos compuestos produce cambio de la  $T_g$  de la sustancia principal de la mezcla y aquellos componentes con incremento de la masa molar, en una serie homóloga de sustancias (Nelson, 1993, citado por Burín, 2001), aumentan la  $T_g$  (Roos y Karel, 1991b y c; Tjuradi y Hartel, 1995; Gabarra y Hartel, 1998). Esto quiere decir que el agregado de oligosacáridos o polisacáridos a una mezcla de monosacáridos, aumenta la  $T_g$  de la misma. (Roos, 1995).

Un material amorfo cambia y se transforma en un líquido gomoso más rápidamente, cuando la diferencia entre ( $T - T_g$ ) es positiva ya sea por aumento de ( $T$ ) ó por disminución de  $T_g$  (Roos y Karel, 1991a), lo que provoca la pérdida de la estabilidad durante el

procesamiento y almacenamiento de los sistemas alimenticios.

Autores como Peleg, 1993 (citado por Burín, 2001), sugieren que la determinación de la  $T_g$  para conocer la estabilidad del producto es útil en sistemas con predominio de componentes azucarados, ya que en otros casos se obtienen valores que no siempre son razonables para determinar el comportamiento observado experimentalmente.

Dentro de los sistemas alimenticios, las confecciones de caramelos representan uno de los productos más versátiles de la industria de dulces, (Ruan y col., 1999; Chung y Col., 1999). Su elaboración requiere, además de la aceptabilidad del consumidor, la estabilidad del producto mediante la variación de la relación entre los componentes o agregado de otras sustancias azucaradas para establecer la  $T_g$  adecuada y lograr una ( $T - T_g$ )  $< 0$ .

Como compuestos básicos de los caramelos (Código Alimentario Argentino, 1982), además de sacarosa se utiliza jarabe de glucosa que son preparados obtenidos por hidrólisis incompleta del almidón de maíz. El jarabe consiste en una mezcla de dextrosa, maltosa y polímeros de dextrosa, siendo la dextrosa la D-glucosa cristalizada.

El objetivo de este estudio es conocer el efecto de la presencia de dextrosa y maltodextrina, con diferentes contenidos de humedad, en distintas mezclas de sacarosa y jarabe de glucosa. También se analizaron los valores con distintos porcentajes de humedad y temperatura a lo largo de 10 y 20 días de almacenamiento, en formulaciones de sistemas azucarados similares a los empleados en la fabricación de caramelos duros

## Materiales y Métodos

Las formulaciones de sistemas azucarados se prepararon empleando los siguientes hidratos de carbono: jarabe de maíz (Proin Alimentos S.A., 44 grados Baume, Argentina); Maltrina 15 (maltodextrina 15% de conversión incompleta) (Glutal S.A., Argentina) sacarosa (Mallinckrodt Chemical Works, analytical reagent, U.S.A.); Dextrogl 90 (monohidrato de dextrosa) (Glutal S.A., 99% b.s., Argentina), agua destilada.

Las muestras en estado vítreo de los componentes puros, se obtuvieron para cada uno de los mismos, preparando por duplicado, soluciones al 20%

con agua destilada. Una alícuota de 1 ml se colocó en un tubo Eppendorf y se la sumergió por 30-45 segundos en aire líquido para luego liofilizarla durante 72 horas en un liofilizador HETO, FD 2.5 con un sistema de enfriamiento a  $-40^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 0.07 mbar (Vacuumbrand RZ 2).

Posteriormente se colocaron en un desecador con desecante, sulfato de calcio DRIERITE<sup>MI</sup> (W.A. Hammond Drierite Company LTD., U.S.A.) durante 7 días, para asegurar que la sustancia se mantenga seca y constante.

Las formulaciones se realizaron mezclando a temperatura ambiente los ingredientes al 90% en peso con agua destilada, que luego son calentados a  $130^{\circ}\text{C}$  durante 10-12 minutos con agitación vigorosa hasta conseguir un color ligeramente marrón claro (CHUNG M. y col., 1999; FORMOSO PERMUY A., 1995). Esta preparación se volvió inmediatamente sobre un papel de aluminio y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra se pulverizó en mortero y se determinó el contenido de humedad gravimétricamente. Luego para asegurar la homogeneidad de cada muestra, se colocó en tubos Eppendorf y se procedió como en el caso anterior a colocarlas en el desecador donde se mantuvieron durante 10 y 20 días a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  y a  $37^{\circ}\text{C}$ , y en atmósfera saturada de actividad de agua 0.23 (solución saturada de acetato de potasio) y 0.72 (solución saturada de cloruro de sodio) durante 7 días, lo que asegura la constancia de la humedad de las muestras obtenidas hasta su análisis.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó del termograma obtenido con un DSC 821e METTLER TOLEDO. Las muestras fueron calentadas a velocidad constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . en cápsulas de aluminio herméticamente cerradas de 40  $\mu\text{l}$ . usando una cápsula de aluminio vacía como referencia.

Las determinaciones se hicieron por duplicado en algunos casos, de 0 a  $120^{\circ}\text{C}$  y de  $-20$  a  $50^{\circ}\text{C}$ . Una vez colocadas las muestras en el equipo, fueron purgadas con flujo de nitrógeno seco (20 ml/min) para evitar la condensación de humedad del aire.

## Resultados y Discusión

Se presentan en la Tabla 1 los valores de humedad resultantes de la determinación gravimétrica de las muestras 1, 2, 6, 8, 11 y 12, con los cuales se obtiene un valor promedio de  $0.23 \pm 0.06\%$ , totalmente reproducibles.

En la Tabla 2 se registraron los valores obtenidos de los componentes puros y las mezclas binarias preparadas al 50% de cada uno, con las variaciones en la capacidad calorífica correspondiente, en donde se observa el aumento de la  $T_g$  a medida que aumenta el peso molecular de las sustancias que constituyen la mezcla.

Los valores de  $T_g$  de las muestras 1, 2 y 3 en la Tabla 3, que sólo contienen jarabe de maíz y sacarosa en diferentes proporciones, muestran que los valores de  $T_g$  se aproximan al correspondiente valor de la sacarosa, aumentando muy poco a medida que se incrementó el jarabe de maíz en la composición.

Ese efecto también se observa en las muestras 4 y 5, en las cuales el jarabe de maíz es sustituido parcialmente por la dextrosa, manteniendo constante la cantidad de sacarosa.

En las muestras 6, 7 y 8, confeccionadas con jarabe de maíz, sacarosa y dextrosa se observa una disminución de la  $T_g$ , a medida que la sacarosa es sustituida por la dextrosa. En cambio, la maltodextrina (polímero de dextrosa obtenido a partir de la hidrólisis enzimática del almidón) aumentó la  $T_g$  de los sistemas azucarados.

De acuerdo a los valores obtenidos de  $T_g$ , la sustitución de los azúcares por dextrosa no resultó adecuada para la estabilidad del producto. El valor por debajo del de la sacarosa pura, puede ser debido a la mayor retención de agua por la mezcla sacarosa-dextrosa.

Las experiencias citadas por Slade y col., 1993, donde empleando maltosa, maltotriosa y malto-oligosacáridos mayores, observaron el aumento de la  $T_g$  con el aumento del peso molecular del soluto y la presentada por Chung y col. 1999, sustituyendo el jarabe de maíz, por polidextrosa (polímero de la glucosa) muestran el aumento de la  $T_g$  de las muestras a medida que los mono o disacáridos son sustituidos por polisacáridos amorfos de mayor peso molecular.

Las muestras estudiadas a los 10 días y 20 días de almacenamiento a temperatura ambiente y en desecador muestran un aumento de la  $T_g$  atribuido a la pérdida progresiva del contenido de agua, excepto en las muestras 1, 2 y 10. Estas muestras presentan una disminución de la  $T_g$  a los 20 días de almacenamiento a temperatura ambiente causado por el envejecimiento del sistema formulado, que con el tiempo tienden al estado de equilibrio.

En la Tabla 4, la proporción de maltodextrina y jarabe de maíz en la muestra 11, ejercerían un mayor efecto estabilizante en comparación con las muestras 10 y 12 que contienen más sacarosa.

El efecto plastificante del agua se observa en los valores de Tg obtenidos para las muestras expuestas a diferentes actividades de agua, las que presentaron una caída de la Tg, siendo la muestra 9 que contiene la misma cantidad de sacarosa y maltodextrina la que presentó la menor disminución. Esta muestra tuvo un comportamiento estable ante la influencia del tiempo y la temperatura. La velocidad de incorporación del agua varió con los componentes y la cantidad de los mismos.

En consecuencia, la maltodextrina produjo un aumento de Tg en las muestras lo que implicaría retardar la cristalización de la sacarosa, haciendo un producto más estable y menos higroscópico en el tiempo.

Es necesario tener en cuenta en la preparación de las formulaciones la palatabilidad de las mismas, es decir lograr un equilibrio entre la estabilidad y lo que resulta agradable al ser consumido. La muestra con mayor predominio de maltodextrina se presenta más tiesa, por lo que es necesario aumentar el contenido de agua y agitación durante la cocción para el mejor procesamiento de la misma, pero además el producto no alcanza la dulzura deseada.

**Tabla 1:** Composición de las muestras luego de la cocción

Muestra	Jarabe de maíz	Sacarosa	Dextrosa	Malto dextrina	Humedad
1	51.10	48.62	0.00	0.00	0.28
2	57.40	42.43	0.00	0.00	0.17
6	51.10	24.31	24.31	0.00	0.28
8	51.17	0.00	48.69	0.00	0.14
11	50.98	24.37	0.00	24.37	0.28
12	25.51	48.77	0.00	25.51	0.21

**Tabla 2:** Valores de Tg de los componentes puros y mezclas binarias

Muestra	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
sacarosa	50.72	0.3608
jarabe de maíz	76.90	0.7590
maltodextrina	118.03	0.3238
dextrosa	65.91	0.8506
jarabe de maíz/sacarosa (1:1)	52.44	0.2790
sacarosa/maltodextrina (1:1)	69.34	0.6490
jarabe de maíz/maltodextrina (1:1)	92.53	0.4165

**Tabla 3:** Temperatura de transición vitrea y variación de la capacidad calorífica

Muestra	Composición en base seca				T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	Jarabe de maíz	Sacarosa	Dextrosa	Malto dextrina		
1	51.24	48.76	0.00	0.00	54.02	0.4731
2	57.50	42.50	0.00	0.00	54.94	0.5353
3	68.22	31.78	0.00	0.00	55.36	0.4667
4	56.56	31.78	11.66	0.00	47.88	0.5896
5	44.90	31.78	23.32	0.00	41.59	0.5409
6	51.24	24.38	24.38	0.00	49.34	0.7693
7	21.57	31.78	46.65	0.00	32.50	0.6043
8	51.24	0.00	48.76	0.00	41.23	0.6138
9	57.50	21.25	0.00	21.25	58.55	0.2839
10	22.50	55.00	0.00	22.50	57.66	0.6146
11	51.12	24.44	0.00	24.44	54.44	0.2550
12	25.56	48.88	0.00	25.56	57.78	0.4252

**Tabla 4:** T<sub>g</sub> de las muestras almacenadas durante distintos periodos a distintas temperaturas

Muestra	T <sub>g</sub> a los 10 días de almacenamiento		T <sub>g</sub> a los 20 días de almacenamiento	
	25°C ± 1°C	37°C	25°C ± 1°C	37°C
1	55.41	56.25	50.64	44.08
2	57.67	61.11	50.93	54.42
9	58.46	68.30	58.94	68.92
10	ND	ND	48.09	67.70
11	60.93	71.00	57.87	71.09
12	58.61	62.93	67.68	36.69

ND: no determinado

**Tabla 5:** Efecto de dos actividades de agua sobre la variación de la Tg durante 7 días de almacenamiento

Muestra	Actividad de agua	
	0.23	0.72
1	9.63	-0.04
2	11.47	ND
9	35.01	ND
11	19.88	7.84
12	10.40	2.08

ND: no determinado

## Conclusiones

La importancia que tiene conocer la transición vítrea de materiales amorfos y su T característica, se debe a la utilización tecnológica para determinar las mejores formulaciones que permitan conseguir un adecuado procesamiento, calidad, seguridad y estabilidad física de los sistemas alimenticios. El agregado de polímeros de alto peso molecular, y la variación en el contenido de agua durante la formulación de la mezcla, puede conseguir indicar la velocidad de variación y por lo tanto, señalar la vida útil de la misma sin que se produzcan efectos indeseables. Las determinaciones calorimétricas realizadas mostraron el efecto plastificante, del agua y de azúcares de bajo peso molecular, en los sistemas azucarados vítreos, como así también el efecto estabilizante de un polímero aditivo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Ablett S.; Izzard M.J. and Lillford P.J., 1993. Calorimetric Study of the Glass Transition Occurring in Aqueous Glucose: Fructose Solutions. *Journal Science Agric.*, **63**: 177-187.
- 2- Bell L. and Touma D., 1996. Glass Transition Temperatures Determined using a Temperature-Cycling Differential Scanning Calorimeter. *Journal of Food Science*, **61**: 807-810.
- 3- Brake N.C. and Fennema O.R., 1999. Glass Transition Values of Muscle Tissue. *Journal of Food Science*, **64**: 10-15.
- 4- Burin, L., 2001. Reacciones químicas en sistemas lácteos de humedad reducida y su relación con transformaciones físicas del medio. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- 5- Código Alimentario Argentino, 1982: Productos de Confeitería. Art. 789, Ed. de la Canal, J.J., pp: 125, Buenos Aires, Argentina.
- 6- Chirife J. and Buera M. del P, 1994. Water Activity, Glass Transition and Microbial Stability in Concentrated/Semimoist Food Systems. *Journal of Food Science*, **59**: 921-927.
- 7- Chung M., Ruan R. R., Chen P. L., Wang X., 1999. Physical and Chemical Properties of Caramel Systems, *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, **32**: 162-166.
- 8- Chuy L.E. and Labuza T.P, 1994. Caking and Stickiness of Dairy-Bases Food Powders as Related to Glass Transition. *Journal of Food Science*, **59**: 43-46.
- 9- Formoso Permuy A., 1995. 2000 Procedimientos Industriales al Alcance de Todos, pp. 1157, México, D.F., México.
- 10- Gabarra P and Hartel W., 1998. Corn Syrup Solids and Their Saccharide Fractions Affect Crystallization of Amorphous Sucrose. *Journal of Food Science*, **63**: 523-528.
- 11- Khalloufi S.; EL-Maslouhi Y. and RATTI C., 2000. Mathematical Model for Prediction of Glass Transition Temperature of Fruit Powders. *Journal of Food Science*, **65**: 842-848.
- 12- Lovric T.; Pilizota V. and Janekovic A., 1987. DSC Study of the Thermophysical Properties of Aqueous Liquid and Semi-Liquid Foodstuffs at Freezing Temperatures. *Journal of Food Science*, **52**: 772-776.
- 13- Roos, Y., 1987. Effect of Moisture on the Thermal Behavior of Strawberries Studied using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Science*, **52**: 146-149.
- 14- Roos Y., 1995. Phase Transitions in foods. Manuscript prepared for Academic Press, Inc. San Diego, Ca, U.S.A..

- 15- Roos Y., 1998. Cap 2: Role of Water in Phase-Transition Phenomena in Foods. Phase/State Transitions in Foods: Chemical, Structural and Rheological Changes. Rao, M. y Hartel R.(Eds.), Marcel Dekker, New York, U.S.A., pp: 57-86.
- 16- Roos Y. and Karel M., 1991a. Plasticizing Effect of Water on Thermal Behavior and Crystallization of Amorphous Food Models. *Journal of Food Science*, **56**: 38-43.
- 17- Roos Y. and Karel M., 1991b. Sugars (Paper 7<sup>a</sup>. AIChE. Summer Meeting. San Diego,CA, August 19-22,1990). American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, 49-53.
- 18- Roos Y. and Karel M.,1991c. Water and Molecular Weight Effects on Glass Transitions in Amorphous Carbohydrates and Carbohydrate Solutions. *Journal of Food Science*, **56**: 1676-1681.
- 19- Roos Y.; Karel M. and Kokini R., 1996. Glass Transitions in Low Moisture and Frozen Foods: Effects on Shelf Life and Quality. *Food Technology*, **50**: 95-108.
- 20- Ruan R.; Long, Z.; Chen P; Almaer S. and TAUB I.,1999. Pulse NMR Study of Glass Transition in Maltodextrin. *Journal of Food Science*, **64**: 6-9.
- 21- Sereno, A.M., 2000. Cap. 7. Thermal Properties and State Diagrams of Fruits and Vegetables by DSC. Trends in Food Engineering, Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., pp. 77-88.
- 22- Slade L.; Levine H.; Ievolella J. and WANG M., 1993. The Glassy State Phenomenon in Applications for the Food Industry: Application of the Food Polymer Science Approach to Structure-Function Relationships of Sucrose in Cookie and Cracker Systems. *Journal Science Food Agric.*, **63**: 133-162.
- 23- Tjuradi P. and HARTEL R.W., 1995. Corn Syrup Oligosaccharide Effects on Sucrose Crystallization. *Journal of Food Science*, **60**: 1353-1356.